

动力学光度法测定啤酒中痕量甲醛

宋兴良 袁兆岭 朱化雨

(临沂师范学院化学系,山东 临沂 276005)

摘要: 建立了动力学催化光度法测定痕量甲醛的新方法。在磷酸介质中,痕量甲醛对 KBrO_3 -氨基黑 10 B 体系的褪色反应具有强烈催化作用,以此指示反应探索出测定痕量甲醛的最佳试验条件,并研究了该指示反应的动力学参数。方法的线性范围在 0~0.12 mg/mL,检出限为 1.23×10^{-8} g/mL。

关键词: 动力学;光度法;啤酒;甲醛

中图分类号:O657.3;TS262.5 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2005)07-0079-02

Measurement of Trace Formaldehyde in Beer by Dynamics Photometric Method

SONG Xing-liang, YUAN Zhao-ling and ZHU Hua-yu

(Chemistry Department of Linyi Normal College, Linyi, Shandong 276005, China)

Abstract: A new method-dynamics photometric method was developed to measure trace formaldehyde in beer. In phosphoric acid medium, trace formaldehyde had strong catalysis actions on the discoloration of 10B system of KBrO_3 -amino black. And the optimal experimental conditions were obtained through such indicating action and the dynamics parameters of such indicating action were studied. The linear range of the method was 0~0.12 mg/mL and the detection limit was 1.23×10^{-8} g/mL (Tran. by YUE Yang)

Key words: dynamics; photometric method; beer; formaldehyde

在啤酒工业生产过程中,糖化时加入甲醛可有效地减少麦汁中多酚和花色苷含量,使啤酒非生物稳定性大为改善。随着科学技术的发展,人们对食品安全的认识也在不断深化,啤酒中甲醛的含量一直是啤酒行业乃至社会都非常关注的问题。目前测定微量甲醛的方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法、荧光法和毛细管电泳法等^[1-5],均需专门昂贵的仪器,且灵敏度不高。催化动力学光度法灵敏度高,选择性好,操作简便,但是用于测定甲醛的很少。 H_3PO_4 - KBrO_3 -氨基黑 10 B 褪色反应体系用于甲醛含量测定的研究工作未见报道。本法用于啤酒中痕量甲醛的测定,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

V7528PC 紫外可见分光光度计:上海光谱仪器有限公司;电热恒温水浴箱:北京医疗设备厂。

氨基黑溶液 0.025%(质量分数);溴酸钾溶液 0.1

mol/L;磷酸溶液 2 mol/L。

甲醛标准溶液:甲醛溶液按文献[5]标定后,取一定量标定过的甲醛水溶液,用水稀释成 1.0 mg/mL 的甲醛储备液溶液,使用时再逐级稀释成 1.0 mg/L 的甲醛工作液(遮光保存,可用 1 周)。

所用试剂皆为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

在 2 只具塞的 25 mL 比色管中,分别加入 0.025% 氨基黑溶液 1.0 mL, 2 mol/L 磷酸溶液 0.5 mL, 0.1 mol/L 溴酸钾溶液 1.0 mL, 甲醛标准溶液(非催化不加入)1.0 mL,用水稀释至 10 mL,摇匀。置于 70 °C 恒温水浴中,加热 7 min 后取出比色管,在流水中冷却 5.0 min,用 1 cm 比色皿,以二次蒸馏水作参比,在波长 612 nm 处测量非催化吸光度值 A_0 和催化吸光度值 A_T , 计算催化褪色反应速率 $\log(A_0/A_T)$ 值。

2 结果与讨论

收稿日期 2005-01-19

作者简介:宋兴良(1968-),山东临沂人,理学硕士,主要从事环境科学方面的研究。

2.1 吸收光谱曲线

按实验方法,分别扫描催化和非催化溶液的吸收光谱(见图1)。从图1可得出,催化溶液的吸收度值明显低于非催化的吸收度值,说明甲醛起了催化作用。又因在612 nm处 ΔA 值最大,故选择612 nm为工作波长。

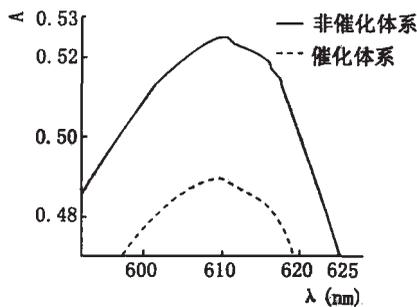


图1 吸收光谱曲线

2.2 实验条件探索

2.2.1 氧化剂的选择

分别考察了以 H_2O_2 、 $KClO_3$ 、 $KBrO_3$ 作氧化剂时催化反应进行的情况,实验表明, H_2O_2 作氧化剂反应进行得太快, $KClO_3$ 作氧化剂催化反应进行得太慢,二者均不能作为反应的氧化剂,以 $KBrO_3$ 作为氧化剂时反应速度适中,反应比较灵敏,选择性好。因此本实验选用 $KBrO_3$ 作为氧化剂。

2.2.2 酸及酸度的选择

分别考察在 H_2SO_4 、 HCl 、 H_3PO_4 介质中褪色反应进行的情况,结果表明,在硫酸介质中反应速度太快,在盐酸中反应不稳定,在磷酸中反应速度适中且比较稳定。因此本实验选用磷酸控制酸度。实验表明,2 mol/L的磷酸溶液在0.3~0.7 mL之间 ΔA 最大且恒定,故本文选用磷酸溶液作为介质。

2.2.3 试剂用量条件实验

固定反应温度60℃,反应时间为5 min,水冷5 min,测定波长为612 nm,结果发现氨基黑在0.6~1.0 mL,磷酸溶液在0.3~0.7 mL,溴酸钾溶液在0.5~1.5 mL值之间 $\log(A_0/A_T)$ 值变化明显,改变试剂用量进一步做3因素3水平正交实验(见表1)。

从表1可知,主因素顺序依次是氨基黑、磷酸、溴酸钾,得出较优水平为氨基黑1.0 mL,溴酸钾1.0 mL,磷酸0.5 mL。

2.2.4 温度影响及反应时间的选择

实验表明,反应速度受反应温度的影响很大,在50~90℃之间,随着反应温度的上升,反应速率增大, $\log(A_0/A_T)$ 值随之增大,70℃之后,随着温度的增加,反应速率也增加,但 $\log(A_0/A_T)$ 值却明显下降,所以选择反应温度为70℃。另外,考察反应时间对反应速率的影

表1 正交实验结果

编号	$V_{\text{溴酸钾}}(\text{mL})$	$V_{\text{磷酸}}(\text{mL})$	$V_{\text{氨基黑10B}}(\text{mL})$
1	0.5	0.3	0.6
2	0.5	0.5	0.8
3	0.5	0.7	1.0
4	1.0	0.5	0.6
5	1.0	0.7	0.8
6	1.0	0.3	1.0
7	1.5	0.7	0.6
8	1.5	0.3	0.8
9	1.5	0.5	1.0
K_1	0.10343	0.0724	0.0836
K_2	0.1179	0.1412	0.0744
K_3	0.0909	0.0986	0.1542
R	0.027	0.0688	0.0798

响,发现反应速率受时间的影响也较大,在7 min时, $\log(A_0/A_T)$ 值达到最大,因此,选择反应时间为7 min。

2.3 表观活化能的测定

实验表明,加热时间对催化褪色反应有较大影响,温度为70℃时, $\log(A_0/A_T)$ 值在0~7 min内与时间t呈良好的线性关系,说明该反应为拟一级反应。在反应物浓度及催化剂的量和反应时间均为固定值时,其反应速率为反应温度的函数,其速率方程为:

$$-dA/A = k dt$$

将上式从 t_0 至 t 积分,取 $t_0=0$ 时, $t-t_0=t$ 则有 $\log(A_0/A_T) = kt$,根据 $k = \exp(-E_a/RT)$,在55~65℃范围内,由 $-\log[\log(A_0/A_T)]$ 对 $1/T$ 作图即可求得表观活化能为142.2 kJ/mol。

2.4 工作曲线

分别移取甲醛标准液0,0.2 mL,0.6 mL,0.8 mL,1.2 mL于5支25 mL具塞比色管中按实验方法操作,绘制工作曲线。结果表明,甲醛含量在0~0.12 g/mL范围内有良好的线性关系,它的线性回归方程为 $\log(A_0/A_T) = -0.00396 + 2.00981C_{\text{甲醛}}(\mu\text{g/mL})$,相关系数 $r=0.9952$ 。

2.5 精密度与检出限

按实验方法对1.0 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛平行测定11次,考察工作曲线的精密度,由测定结果可以看出,该工作曲线的精密度较好、可靠,可用于样品的定量分析。根据催化的标准偏差 $S=8.344 \times 10^{-4}$ 和 $C_T=3 S/K$,算出本法的检测限为 1.23×10^{-8} g/mL。

2.6 共存离子的影响

按实验方法考察了18种常见离子对本体系的影响,结果表明,当甲醛浓度为0.1 mg/L,相对误差小于 $\pm 5\%$ 时,共存离子的允许存在量为:1000倍的 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} (300)、 Zn^{2+} (200)、 Mn^{2+} (100)、 Fe^{3+} (1/20)、 Mg^{2+} (40)、乙醛(1)、乙酸(1/40)、乙醇(1/10)不干

(下转第83页)

表 7 回归方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性	相关系数
回归方差	2.532	9	0.281	51.655	0.000	$r^2=0.989$
残差	0.027	5	0.005			
总方差	2.559	14				

从表 7 可以看出,用上述回归方程描述各因子与响应面之间的关系时,其因变量与全体子变量之间的关系是显著的。方程的失拟性很小,因此可以用该方程代替实验进行分析。

表 8 回归系数取值

名称	系数	显著性	名称	系数	显著性
a_0	2.360	0.000	a_{22}	-0.54	0.000
a_1	-0.334	0.000	a_{33}	-0.373	0.000
a_2	-0.08607	0.04	a_{12}	0.07964	0.174
a_3	-0.0525	0.100	a_{23}	0.0225	0.569
a_{11}	-0.27	0.01	a_{13}	0.0175	0.655

分别对 x_1, x_2, x_3 求偏导得:

$$-0.54 x_1 + 0.07964 x_2 + 0.0225 x_3 - 0.334 = 0 \quad (1)$$

$$0.07964 x_1 - 1.08 x_2 + 0.0175 x_3 - 0.08607 = 0 \quad (2)$$

$$0.0225 x_1 - 0.746 x_3 + 0.0175 x_2 - 0.0525 = 0 \quad (3)$$

由以上 3 个方程可以解得 $x_1 = -0.58973, x_2 = 0.21878, x_3 = -0.08303$ 。

根据表 1 的对应关系可以求得 3 种元素的最佳配比浓度:分别是 $Mg^{2+}0.022 \text{ g/L}, Mn^{2+}0.00076 \text{ g/L}, Zn^{2+}0.00296 \text{ g/L}$ 。

2.4 验证实验

分别以优化微量元素的单因子、多因子和空白进行

发酵实验,结果见表 9。

表 9 验证实验

项目	空白	单因子			多因子
		镁	锰	锌	
酶活(u/mL)	0.060	0.183	0.189	0.124	0.251
激活率(%)		205.00	215.00	106.97	318.33

3 小结

进行微量元素单因子实验,确定出影响显著的元素及合适的浓度,并用回归方法确定出其理论浓度分别为 $Mg^{2+}0.026 \text{ g/L}, Mn^{2+}0.00074 \text{ g/L}, Zn^{2+}0.0323 \text{ g/L}$;之后利用响应面法算出 3 种离子的配比及最佳浓度分别为 $Mg^{2+}0.022 \text{ g/L}, Mn^{2+}0.00076 \text{ g/L}, Zn^{2+}0.00296 \text{ g/L}$,通过实验表明优化的理论数值合理。

参考文献:

- [1] 张博润,刁爱坡,何秀萍. α -乙酰乳酸脱羧酶的研究进展及其应用前景[J]. 微生物学通报,1997,24(4):214-243.
- [2] 蒙健宗,李晓明,王青艳,等. 高密度培养基工程大肠杆菌生产 α -乙酰乳酸脱羧酶[J]. 广西科学,2001,8(4):284-286.
- [3] 阚振荣,张元亮. α -乙酰乳酸脱羧酶产生菌的分离和筛选[J]. 河北大学学报(自然科学版),1997,17(1):47-50.
- [4] 阚振荣,田新生. α -乙酰乳酸脱羧酶稳定性的初步研究[J]. 食品与发酵,2002,28(9):23-25.
- [5] 永红,沈树宝,欧阳平凯. 响应面分析法用于微生物培养基浓度的优化[J]. 工业微生物,2002,32(1):9-12.
- [6] 欧宏宇,贾士儒. SAS 软件在微生物培养条件优化中的应用[J]. 天津轻工业学院学报,2001(1):14-17.

(上接第 80 页)

扰。

3 样品分析

从超市购得 4 瓶山东某厂生产的啤酒,采用标准加入法^[5]测定了啤酒中甲醛的含量及其回收率。实验方法:分别移取 10 mL 啤酒于 5 支 50 mL 容量瓶中,分别加入甲醛标准液 0.8 mL,10 mL,12 mL,14 mL 后稀释至刻度,以此作为待测样品液。实验时分别加入样品液 1 mL,用空白液作参比,在 612 nm 处测吸光度 A_0, A_T ,以 $\log(A_0/A_T)$ 对 $C_{\text{甲醛}}$ 进行线性回归计算,即可求得甲醛含量(见表 2)。

从表 2 看出,本法可以消除基体物质(如乙醇)干扰,提高测定方法的准确度。

参考文献:

- [1] 宫菁,刘敏. 甲醛污染对人体健康影响及控制[J]. 环境与健康,2001,18(6):414-415.

表 2 样品中甲醛的测定结果 ($\mu\text{g/mL}$)

样品	结果平均值 ($n=3$)	相对标准偏差 (RSD, %)	加入量	实测量	回收率 (%)
1	0.60	2.61	0.48	0.493	102.7
2	0.67	3.73	0.48	0.468	97.5
3	0.75	2.81	0.48	0.485	101.0
4	0.72	3.73	0.48	0.475	98.9

- [2] MEDVEDORICI A, DAVID V, DAVID F et al. Optimization in the formaldehyde determination at sub-ppm level from acetals by HPLC-DAD[J]. Anal Lett, 1999, 32(3):581-592.
- [3] 樊静,唐尧基,冯素玲. 催化荧光动力学法测定织物中痕量甲醛[J]. 分析化学,2002,30(8):942-946.
- [4] FELGE K, REID T. Determination of Formaldehyde by capillary electrophoresis in the presence of a dihydroxyacetone matrix[J]. J Chromatogr A, 1996, 730(1/2):333-336.
- [5] 化工企业空气中有害物质测定方法编写组. 化工企业空气中有害物质测定方法[M]. 北京:化学工业出版社,1983.296.