

四-(4-三甲铵苯基)吡啶 测定食品中的痕量铜

沈若荃 余晓雷 刘克洲 王若燕

(食工系)

摘 要

以水溶性 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(4-三甲铵苯基)吡啶[T-(4-TAP)P]作显色剂, 测定了食品中的痕量铜。对实验条件及共存离子的干扰进行了探讨。在乙醇介质及强酸条件下测定时, 其选择性及灵敏度均有显著提高。摩尔吸收系数为 $4.5 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 最小检验量为: 0.14 ng/cm^2 , 回收率为96.2~106%, 变异系数为: 0.46~3.6%。操作简便, 结果满意。

主题词: 吸收曲线; 工作曲线; 回收率; 灵敏度。

前 言

吡啶化合物应用于分析化学是70年代开始的。近年来, 吡啶化合物作为光度显色剂, 因其灵敏度高及稳定性好, 已引起分析化学家的重视。目前已有报道用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四苯吡啶(简称TPP)测定痕量锌^[2], 四-苯基吡啶三磺酸(简称TPPS₃)及四-(4-N-甲基吡啶)吡啶(简称[T(3-MPY)P])测定痕量铜^[1,2], 四-(4-三甲铵苯基)吡啶[简称T-4(TAP)P]测定高纯稀土及水中痕量铜^[4,5], 吡啶试剂在日常分析中的应用报道尚不多见。本文试图用[T-(4-TAP)P]测定食品中的痕量铜。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

721型分光光度计; 上海第三分析仪器厂。

四-(4-三甲铵苯基)吡啶[T-(4-TAP)P]: (华东师范大学化学系)配成 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 溶液备用。

铜的标准溶液: 称取纯铜(光谱纯)0.1000克溶于少量 $\text{HNO}_3(1:1)$ 中煮沸去除黄烟后冷却, 移入100ml容量瓶中, 加水至刻度摇匀, 即为 1.00 mg/ml 的贮备液

醋酸缓冲溶液(pH=4.5): 称取醋酸钠3g, 加4MolHAc10ml, 加水溶解定容成500ml
 盐酸羟胺溶液: 2.5%

1.2 操作方法

分别精确吸取含铜(II)0~2.5μg标准溶液于25ml比色管中, 加入1.00ml醋酸缓冲液, 0.5ml2.5%盐酸羟胺溶液及1.00ml 1.0×10^{-4} mol T-(4-TAP)P显色剂, 室温下放置5分钟, 用5.0ml硫酸(1:2)溶液酸化, 然后加入10ml95%乙醇, 加水至刻度, 用1cm比色皿, 于波长为415nm处, 以试剂作参比, 分别测定其吸光度。

1.3 条件试验

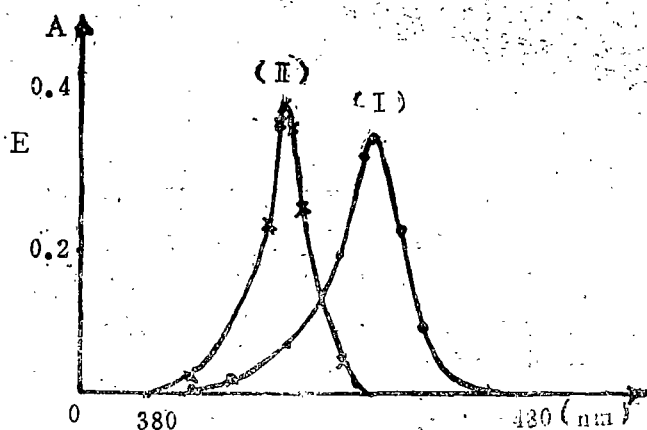
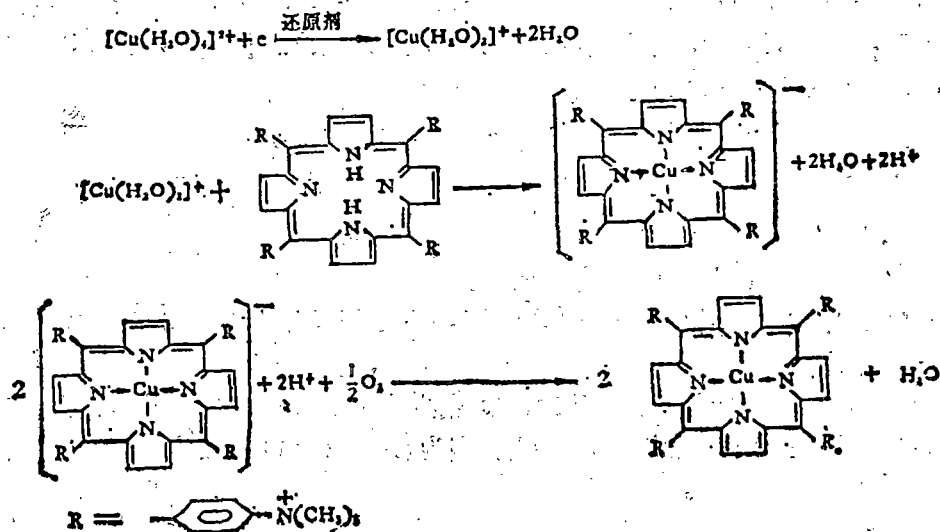


图1 吸收曲线

(I)为试剂吸收曲线; (II)为络合物吸收曲线

1.3.1 吸收曲线 按操作方法, 以水为参比, 分别测定T-(4-TAP)P试剂及Cu(II)与T-(4-TAP)P络合物的吸收曲线, 见图1, 从图1可看出试剂(I)及络合物(II)的最大吸收波长分别为438、415nm。



1.3.2 还原剂的选择 根据 Cu(II) 与 T-(4-TAP)P 反应机理^[5]: 铜(II)与 T-(4-TAP)P 试剂的络合反应, 其中 R 代表 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 在室温下 pH4.5, 时, 络合反应完全需 20 分钟以上, 反应速度与铜(II)还原成铜(I)有关, 在水溶液中, 金属离子均以水合离子的形式存在。二水合铜(I)络合离子是外规型的, 四水合铜(II)络离子则是内规型的。根据配位键理论, 外规型络合物活性较高。此外, 铜(II)离子极化能力大于铜(I), 与水分结合也就更为有力。且配位数也较高。这些都是铜(II)在络合反应中活性低于铜(I)。因此, 加入一定量还原剂, 使铜(II)还原成铜(I)能使反应加速。

本文比较了四种试剂对铜(II)与 T-(4-TAP)P 试剂反应速度的影响, 见图 2。还原剂盐酸羟胺和抗坏血酸都能加速反应, 反应在 5 分钟内完成, 氨基乙酸可使反应在 15 分钟内完成, 8-羟基喹啉对此反应无明显影响, 盐酸羟胺和抗坏血酸都为还原剂, 能催化反应加速, 盐酸羟胺溶液较稳定, 使用方便, 故本文选用盐酸羟胺。

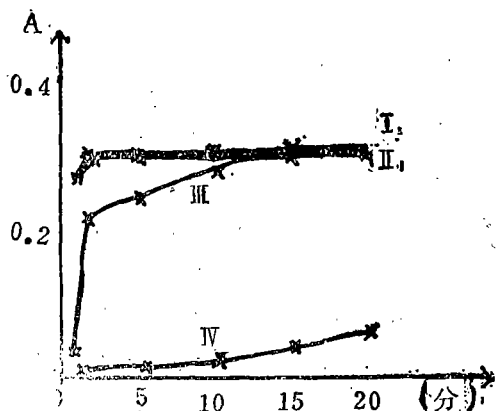


图 2 四种试剂对反应速度影响

I 为盐酸羟胺; II 为抗坏血酸; III 为氨基乙酸; IV 为 8-羟基喹啉

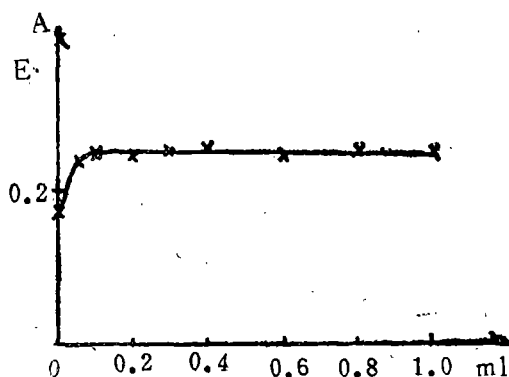


图 3 盐酸羟胺的用量与吸光度关系

1.3.3 盐酸羟胺的用量 如图 3 所示, 2.5% 盐酸羟胺的用量在 0.1ml 以上时, 吸光度最高, 且稳定, 故本文采用 0.5ml。

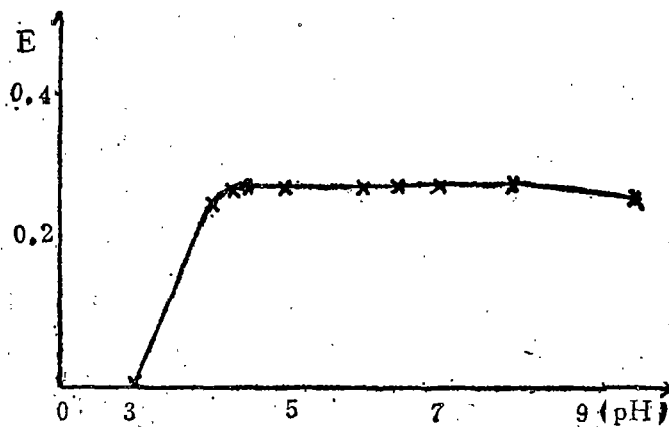


图 4 pH 值对吸光度的影响

1.3.4 pH值对吸光度的影响 用NaAc—HAc配成不同pH值的缓冲溶液,在15℃时使铜(Ⅱ)与T-(4-TAP)P反应10分钟,酸化后所测得的吸光度,见图4。图4说明pH4.3以下时吸光度不稳定,pH4.3~8之间吸光度稳定,故选用pH4.5,可最大程度地减少共存离子的干扰。

1.3.5 温度的影响 在盐酸羟胺存在下,测定5℃,10℃,15℃时反应完全所需的时间,如图5所示,反应完全的时间分别为20分钟,10分钟,3分钟,当室温较低时,应适当延长反应时间。

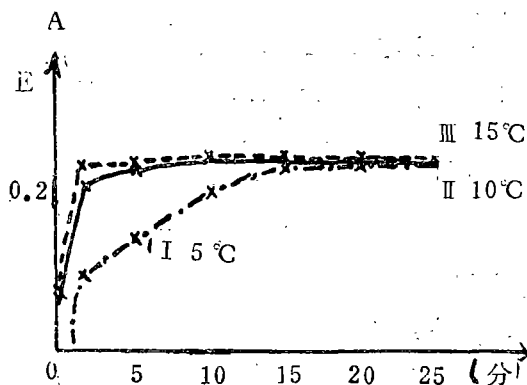


图5 温度的影响

I 为5℃; II 为10℃; III 为15℃

1.3.6 有机溶剂对吸光度的影响 张传铄等人^[5]发现某些与水相溶的有机溶剂,能增大吸光度,本文比较了不同量的甲醇、乙醇、异丙醇对吸光度的影响,如图6所示。图6表明有机溶剂对吸光度影响依次为异丙醇>乙醇>甲醇。溶剂分子的介电常数直接对吸光度有影响,介电常数愈小,影响愈大^[3]。另外,介质的改变,对络合物的溶剂化状态也有很大影响,可能也是增大吸光度的原因。从图7可以看出,当用95%乙醇10.0ml时,吸光度能增大50%,摩尔吸收系数从 $\epsilon_{415} = 2.4 \times 10^5$ 增加为 $\epsilon_{415} = 4.5 \times 10^5$,且此络合物波长不变。

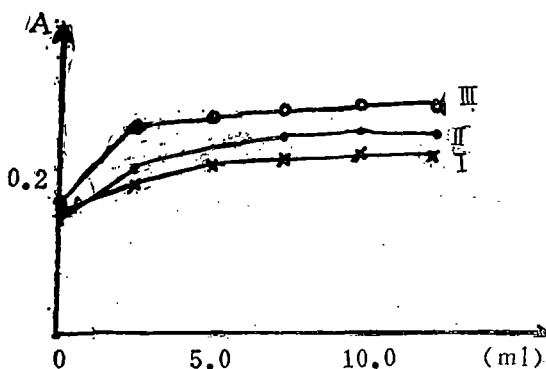


图6 有机溶剂对吸光度的影响

I 为甲醇; II 为乙醇; III 为异丙醇

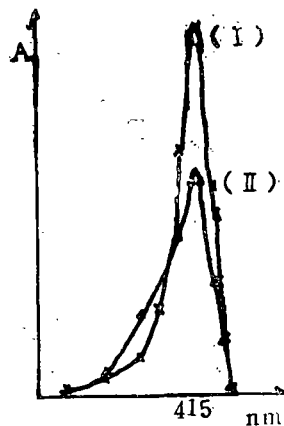


图7 乙醇对吸光度的影响

I 为加乙醇10ml后的吸收曲线; II 为不加乙醇的吸收曲线

1.3.7 硫酸的用量 图8说明在水介质中,当硫酸浓度大于0.15mol时,吸光度随着硫酸浓度增大而降低,当加入10ml95%乙醇后,硫酸浓度在2.5mol以内,吸光度无明显变化,铜

(II)与T-(4-TAP)P络合物在0.15~2.5mol硫酸介质中稳定,而使一定的共存金属离子与T-(4-TAP)P络合物在此酸性介质中分解。本文采用硫酸(1:2)5.0ml,酸度约为1.25mol。

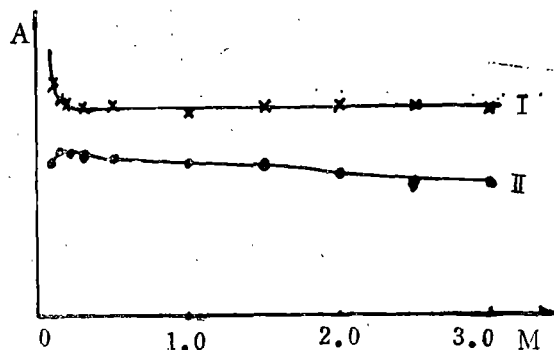


图8 硫酸浓度的影响

I 为95%乙醇10ml; II 为不加乙醇

1.3.8 稳定性 经实验证明络合物在72小时以内吸光度不变,说明络合物很稳定。

1.3.9 共存金属离子的影响

表1 共存金属离子的影响

共存离子	加入形式	加入量(μg)	铜: 干扰离子
Fe^{+3}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	500	1:500
Zn^{+2}	$\text{Zn}(\text{SO}_4)$	800	1:800
Sn^{+4}	SnCl_4	500	1:500
Cr^{+3}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	500	1:500
Cd^{+2}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1000	1:1000
Co^{+2}	CoSO_4	1000	1:1000
Hg^{+2}	HgBr_2	100	1:100
Ni^{+2}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	100	1:100
Mo^{+6}	Na_2MoO_4	100	1:100
Pb^{+2}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	50	1:50
Mn^{+2}	MnSO_4	1000	1:1000
As^{+3}	Na_3AsO_3	100	1:100
Al^{+3}	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	300	1:300
Ca^{+2}	CaCl_2	4000	1:4000
Ba^{+2}	BaCl_2	100	1:100

将食品中常见的15种金属离子作干扰试验,它们的允许限量见表1。

锌与T-(4-TAP)P络合物,在未加入硫酸前的最大吸收波长为416nm,干扰铜的测定,当加入酸后,锌络合物即分解并不干扰铜的测定。

1.4 校正曲线及精密度

分别吸取标准铜(II)溶液0~4.0 μg ,按上述操作方法测得结果如图9,线性范围

0~3.5 μg 铜(II)/25ml $A=0.283$ $B=4.87\times 10^{-3}$ $\gamma=0.9997$
 $\varepsilon=4.5\times 10^{-5}\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

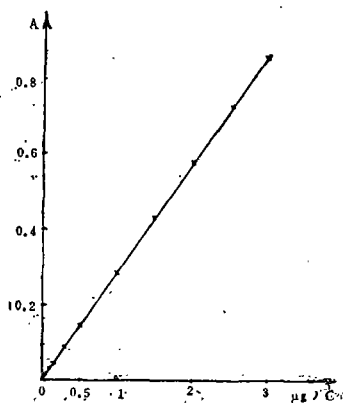


图9 标准校正曲线

按上述操作方法, 取含铜(II)为1.0 μg 的标准溶液重复测定17次, 其平均吸光度值为0.258, 吸光度标准偏差为0.0035, 变异系数1.4%。

1.5 样品测定和回收率试验

表2 样品的测定和回收率结果

样 品 名	测 定 数		铜含量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) ($\mu\text{g}/\text{g}$)	标准 偏差 S	变异 系数 (%)	加入标样 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) ($\mu\text{g}/\text{g}$)	实际测 得 量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) ($\mu\text{g}/\text{g}$)	回收率 (%)	标准 偏差 S	变异 系数 (%)
	样 品	回 收								
鲜草菇片*	6	4	0.927	0.0031	0.96	1.0	1.93	100	0.0055	0.83
整蘑菇* ₁	6	4	0.991	0.0070	2.1	0.90	1.93	104	0.0021	0.32
整蘑菇* ₂	6	4	0.906	0.0042	1.3	0.90	1.82	102	0.0043	0.69
番茄酱*	4	4	3.46	0.016	0.46	3.0	6.67	107	0.00	0.00
糖水淮山药*	4	4	0.659	0.020	3.0	0.50	1.14	96.2	0.03	2.6
鲜鱼*	6	4	1.55	0.0042	1.2	1.0	2.57	102	0.0039	0.67
虾 米	6	4	16.4	0.0032	1.1	16.7	32.9	98.8	0.011	1.9
白雅白葡萄酒	6	4	0.240	0.0070	3.4	0.20	0.451	106	0.0055	1.4
长白山红葡萄酒	4	4	0.235	0.0058	2.5	0.20	0.430	97.5	0.002	0.47
贵人香红葡萄酒	4	4	0.248	0.0090	3.6	0.20	0.452	103	0.024	5.3

1. 为精选级无汤汁

2. 为整汤汁

注: *代表罐头食品

1.6 本法与原子吸收分光光度法测定结果比较

表 3 T-(4-TAP)P法与AAS法结果比较

样 品	T-(4-TAP)P法 $\mu\text{g/g}$	AAS法 $\mu\text{g/g}$
鲭鱼罐头	1.55	1.50
虾 米	16.4	16.3
整磨菇罐头(梅林)1	0.991	0.985
整磨菇罐头(宝月)2	0.906	0.916
白雅葡萄酒	0.240	0.238
贵人香红葡萄酒	0.248	0.250
糖水淮山药罐头	0.659	0.648

2 小结

水溶性 T-(4-TAP)P 卟啉试剂在乙醇介质中测定痕量铜, 选择性好, 灵敏度高, 稳定, 操作简便, 测定结果较为满意。本法与部颁标准 DDTC-铜法比较, 灵敏度高, DDTC-铜法为 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 本法为 $4.5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。DDTC-铜法测定时须用四氯化碳萃取, 本法不须用有机溶剂萃取, 简化了操作步骤, 提高了精密度。本法测得的结果与 AAS 法测得的结果相吻合。本文对食品中可能存在的 15 种离子作了干扰试验, 其中锌离子干扰铜的测定, 但锌络合物在 1.25 mol 硫酸中迅速分解, 不干扰铜的测定, 其他金属离子都有一定的允许限量。目前用卟啉试剂测定食品中金属离子尚未见报道。

参 考 文 献

- [1] 童沈阳等. 化学试剂. 1987; 6(1): 29~38;
- [2] H Ishii, Tanta 1977, 24: 417,
- [3] K Aurora, Anal, Chem, Acta 1955, 74: 53
- [4] 张克让等. 高等学校化学学报, 1982; 3(2)
- [5] 张传铄等. 化学通报, 1983; 1

Spectrophotometric Determination of Ultramicro
Amount of Copper in Food with $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis
(-4-trimethylammonium phenyl)-T-(4-TAP)P

Shen Ruoquan She Xiaolei Lu Kezuo Wang Ruoyan

Abstract

A new soluble porphyrin T-(4-TAP)P was used as spectrophotometric reagent for determination of ultramicro amount of copper in food. The experimental conditions and interference of 15 kinds of ions were studied. The specificity and sensitivity were both increased in alcoholic media and strong acid solution. $E = 4.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The detection limit was 0.14 ng/cm^2 , the recovery was 96.2–106%, and the coefficient of variation was 0.46–3.6%. The procedure was simple and the results were satisfactory.

Subject words: Absorption spectra, Calibration curve, Recovery, Sensitivity