

文章编号 :1009-038X(2000)02-0184-03

催化褪色光度法测定粮食中的痕量铜^①

龚仁敏, 黄永杰, 朱升学
(安徽师范大学生物系, 安徽芜湖 241000)

摘要 :基于 pH 6.5 的磷酸盐缓冲介质中铜对高碘酸钾氧化胭脂红褪色反应的催化作用,提出一种催化褪色光度法测定痕量铜的新方法,并研究了该方法的适宜反应条件.该方法的 Cu(Ⅱ)检出限为 1.1×10^{-7} g/L,线性范围为 10 mL 的比色管中 Cu(Ⅱ)含量 0~0.5 μ g.该方法用于粮食中痕量铜的测定时,结果较准确.

关键词 :催化褪色光度法;铜;胭脂红

中图分类号 :O655.11

文献标识码 :A

Determination of Trace Copper in Cereals by Catalytic Decolorant Spectrophotometry

GONG Ren-min, HUANG Yong-jie, ZHU Sheng-xue
(Department of Biology, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract :Based on catalytic effect of copper on oxidizing decolorization of ponceau 4R by potassium periodate in phosphatic buffer at pH 6.5, a new method has been developed for the determination of trace copper by catalytic decolorant spectrophotometry. The correct condition of the method has been studied. The detection limit and liner range are 1.1×10^{-7} g/L Cu(Ⅱ) and 0~0.5 μ g/10 mL respectively. The method has been applied to the determination of trace copper in cereals with satisfactory results.

Key words :catalytic decolorant spectrophotometry; copper; ponceau 4R

铜是人体所需的微量元素之一,食品中微量(痕)量铜的测定常用比色法和原子吸收光度法^[1],比色法因灵敏度低,难以用于食品中痕量铜的测定;原子吸收光度法则因仪器设备等条件限制,无法在基层实验室普及.高灵敏度的催化褪色光度法测定痕量铜近年已见报道^[2~5].研究发现在 pH 6.5 的磷酸盐缓冲介质中铜对高碘酸钾氧化胭脂红褪色反应

有明显的催化作用.当有 1,10-菲罗啉存在时,此催化作用大为增强.作者经过研究,确定了适宜的反应条件,并提出了一种催化褪色光度法测定痕量铜的新方法.由于采用了磷酸盐缓冲介质,Fe³⁺、Mn²⁺等离子对痕量铜测定的干扰被消除,因此该法有较好的选择性,适用于粮食中痕量铜的测定,所得结果较准确.

① 收稿日期:1999-01-18;修订日期:1999-10-22.

作者简介:龚仁敏(1958年3月生),男,安徽芜湖人,工学硕士,副教授.
万方数据

1 材料与方法

1.1 仪器

752 紫外光栅分光光度计 上海第三分析仪器厂制 ; pHs-3 酸度计 上海第二分析仪器厂制 ; WS-233-75 型水浴槽 江苏省医疗器械厂制 .

1.2 试剂

铜标准液 :用高纯铜按常规方法配成 $Cu(II)$ 质量浓度为 0.10 g/L 的储备液 ,使用时逐级稀释成 $Cu(II)$ 质量浓度为 0.50 mg/L 的溶液 .

$1.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的 KIO_4 溶液 0.05% 的胭脂红溶液 ; $1.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的 $1,10\text{-菲罗啉}$ 溶液 .

$\text{pH } 6.5$ 的 $Na_2HPO_4\text{-}NaH_2PO_4$ 缓冲液 :用 0.01 mol/L 的 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 溶液配成并在酸度计上校准 .

1.3 实验方法

两支 10 mL 比色管中 ,依次移入 $\text{pH } 6.5$ 的 $Na_2HPO_4\text{-}NaH_2PO_4$ 缓冲液 1.0 mL , KIO_4 溶液 1.0 mL ,胭脂红溶液 1.0 mL ,以及 $1,10\text{-菲罗啉}$ 溶液 1.5 mL ,并向其中一支比色管中移入 $0.30\text{ }\mu\text{g}$ 的 $Cu(II)$,另一管作试剂空白 .两管均用水稀释至刻度摇匀 ,同时置于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中反应 6 min ,取出 ,在流水中冷至室温 . 510 nm 波长下用 1 cm 比色皿 ,以水作参比 ,测定两管的吸光度 ,空白管为 A_0 ,含 $Cu(II)$ 管为 A ,计算 $\lg(A_0/A)$.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

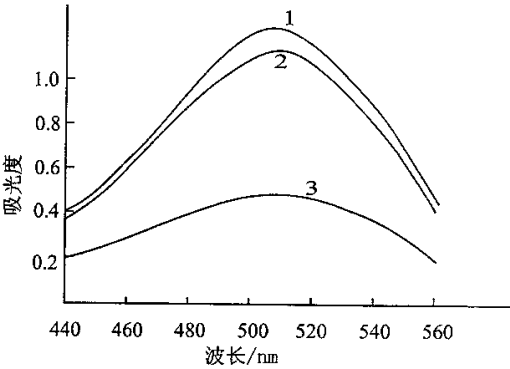
按 1.3 的实验方法 ,分别测定了非催化体系 (曲线 1) 、催化体系 (曲线 2) 及活化的催化体系 (曲线 3) 的吸收光谱 ,见图 1 .结果表明 ,3 个体系的最大吸收波长均在 510 nm 处 ,故本实验选定测定波长为 510 nm .

2.2 反应条件的确定

实验表明 , 1.0 mL $\text{pH } 6.5$ 的 $Na_2HPO_4\text{-}NaH_2PO_4$ 缓冲液中反应速度较快 ,分别改变试剂用量进行实验 .结果表明 ,当 KIO_4 溶液用量在 $0.7\sim 1.2\text{ mL}$,胭脂红溶液用量在 $0.8\sim 1.2\text{ mL}$,以及 $1,10\text{-菲罗啉}$ 溶液用量在 $1.0\sim 2.0\text{ mL}$ 时 , $\lg(A_0/A)$ 较大且稳定 ,故本实验选定上述 3 种试剂的用量分别是 : KIO_4 溶液 1.0 mL ;胭脂红溶液 1.0 mL , $1,10\text{-菲罗啉}$ 溶液 1.5 mL .

当温度低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时 ,无明显反应 ,而温度高于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时 ,反应速度增加较快 .为使反应温度易于控

制 ,本实验选定在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中反应 6 min ,可获得较大且稳定的 $\lg(A_0/A)$ 值 .



1 $Na_2HPO_4\text{-}NaH_2PO_4 + KIO_4 + \text{胭脂红}$
2 $Na_2HPO_4\text{-}NaH_2PO_4 + KIO_4 + \text{胭脂红} + Cu(II)$
3 $Na_2HPO_4\text{-}NaH_2PO_4 + KIO_4 + \text{胭脂红} + Cu(II) + 1,10\text{-菲罗啉}$

图 1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrum

2.3 工作曲线

按 1.3 实验方法改变 $Cu(II)$ 的量进行实验 .结果表明 , $Cu(II)$ 含量在 10 mL 的比色管中为 $0\sim 0.5\text{ }\mu\text{g}$ 范围时 , $\lg(A_0/A)$ 呈良好的线性关系 ,线性回归方程为 :

$$\lg(A_0/A) = 1.219\rho_{Cu(II)} - 0.038 \quad (r = 0.9992)$$

式中 ρ 是 10 mL 的比色管中 $Cu(II)$ 的质量浓度 .

对空白进行了 12 次平行测定 ,测定的标准偏差为 4.6×10^{-4} ,由此计算出 $Cu(II)$ 的检出限为 $1.1\times 10^{-7}\text{ g/L}$.

2.4 干扰实验

对 10 mL 的比色管所含 $0.30\text{ }\mu\text{g}$ $Cu(II)$ 进行测定 , $2\text{ }000$ 倍的 (未做上限) K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} , $1\text{ }000$ 倍的 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 NO_3^- , 500 倍的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} , 100 倍的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 和 50 倍的 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 所引起的误差均小于 5% .

2.5 样品测定

称取粉碎混匀的粮食样品 $1.000\sim 2.000\text{ g}$ (视样品中含铜量而定) ,置于凯氏烧瓶中 ,加浓 HNO_3 10 mL ,浸泡过夜 ,在电热板上缓缓加热消化 ,至硝酸近干时冷却 ,加一定量高氯酸继续加热分解 (可反复补加高氯酸) ,至样品透明时 ,高氯酸白烟冒尽 ,冷却至室温 .用适量的 0.1 mol/L H_2SO_4 加热溶解后 ,加水稀释并用 1% $NaOH$ 调节 pH 至近中性 ,定容至 50 mL 作为样品液 .取一定量样品液 ,按 1.3 方法测定 ,同时用原子吸收光度法 (AAS) 检测 ,结果见表 1 .

表 1 粮食中铜质量分数测定结果				
Tab.1 Determination results of copper content in cereals				
样品	测定值/ ($\mu\text{g/g}$)	AAS 法值/ ($\mu\text{g/g}$)	RSD/%	回收率/%
粳米	2.1	2.0	2.24	95
玉米	1.6	1.6	1.92	98
面粉	3.1	2.9	2.43	102
黄豆	11.5	11.3	2.38	104

3 结 论

催化褪色光度法是一种较简便的测定方法 ,该

法具有灵敏度高 ,选择性好 ,测定结果准确 ,仪器设备简单等特点 . 近年国内外有关该法的报道较多 ,但用偶氮类食用色素胭脂红作褪色还原剂测定痕量铜的催化褪色光度法尚未见报道 . 作者用该法测定了粮食中的痕量铜 ,结果令人满意 . 所发现的唯一不足是工作曲线的线性范围较窄 ,最终的比色液中 Cu(II) 质量浓度需控制在 $0 \sim 0.05 \mu\text{g/g}$ 范围内 . 为此应根据不同样品的含铜量制备适当质量浓度的样品液 ,样液中 Cu(II) 质量浓度应在 $0.5 \mu\text{g/mL}$,否则因测定时样液取用量太少而引起较大误差 ,这一点在实际应用时尤其要注意 .

参考文献

[1] 无锡轻工业学院 ,天津轻工业学院编 . 食品分析 [M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1983 .
[2] 陈恕华 ,曹永林 . 催化光度法测定痕量铜的研究—— Cu(II) -次甲基蓝- H_2O_2 体系 [J]. 分析化学 ,1990 ,18(5) :497~481
[3] 黄选忠 ,吕全勇 ,阮刚 . 一种测定痕量铜的新催化动力学光度法 [J]. 分析试验室 ,1992 ,11(2) :38~39
[4] 垂存智 ,董彦 ,瞿言勤 . 铜(II)-铬天青 S-过氧化氢体系催化光度法测定痕量铜 [J]. 分析试验室 ,1992 ,11(5) :46~47
[5] 张振新 . 新指示反应催化光度法测定痕量铜的研究 [J]. 理化检验-化学分册 ,1998 ,34(6) :254~255

(责任编辑 :李春丽)