

四-(4-三甲铵苯基)卟啉测定 食品中的超痕量锌

沈若荃 俞曙

(食品科学与工程系)

摘要 以水溶性 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四-(4-三甲铵苯基)卟啉[T-(4-TAP)P]作显色剂, 测定食品中的痕量锌。对实验条件及共存离子的干扰进行了探讨。室温下, 在弱酸性介质中, 经7-碘-8-羟基卟啉-5-磺酸催化, 反应生成1:1络合物。最大吸收波长为422nm, 摩尔吸收系数为 $4.0 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 桑德尔指数为 $0.16 \text{ ng} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{l}^{-1}$, 变异系数为1.6—3.7%, 回收率为90.8%。本方法适用于分析食品中的痕量锌。

主题词 四-(4-三甲铵苯基)卟啉; 超痕量; 锌

0 前言

锌是人体所必需的微量元素之一, 人体中至少有20种酶与锌有关。许多研究表明锌与RNA、DNA和蛋白质的生物合成有密切关系^[1], 人类从食品中摄入锌。目前常用测定食品中锌的方法有原子吸收分光光度法、双硫脲比色法。近年来卟啉化合物作为光度显色剂, 因其灵敏度高及稳定性好, 已被分析工作者重视。目前已有报道用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四苯卟啉(简称TPP)测定痕量锌^[2]、meso-四-(对羟基苯)卟啉(简称T-4-HPP)测定锌的研究^[3]以及四-(4-三甲铵苯基)卟啉[简称T-(4-TAP)P]测定高纯稀土及自来水中痕量锌^[4]。用T-(4-TAP)P测定食品中的痕量锌尚未见报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

722型分光光度计

上海第三分析仪器厂

层析法 $1 \times 11 \text{ cm}$

T-(4-TAP)P 0.015%溶液

华东师范大学化学系mg/ml

锌标准溶液 精称纯锌粒溶于 2 mol/l HCl 配成 1.0 mg/ml 贮备液, 每日新鲜配制成 $1 \mu\text{g/ml}$ 的工作液。

高铁试剂(7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸) $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$

717强碱性阴离子交换树脂 15—50目

1.2 操作方法

吸取含锌试液(0.0—2.5 μg)于25ml比色管中,加入pH5.0的醋酸缓冲液1.5ml, $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 高铁试剂0.5ml和0.015%T-(4-TAP)P溶液1.0ml,室温下避光放置20min,再加水至刻度,用1cm比色皿,以试剂为参比在422nm处测定其吸光度。

1.3 条件试验

1.3.1 吸收曲线

(1) 以水为参比,测得显色剂吸收曲线,见图1。最大吸收波长为412nm。

(2) 络合物吸收曲线 吸取1.5 μg 锌标准溶液,按1.2操作方式进行,以显色剂为参比,测得络合物的吸收曲线,见图2,最大吸收波长为422nm。

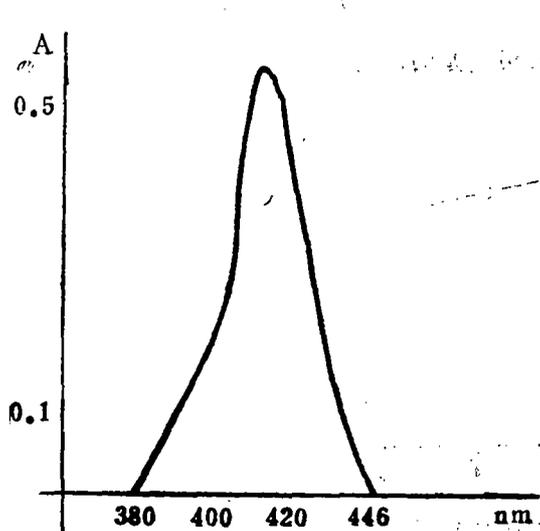


图1 试剂吸收曲线

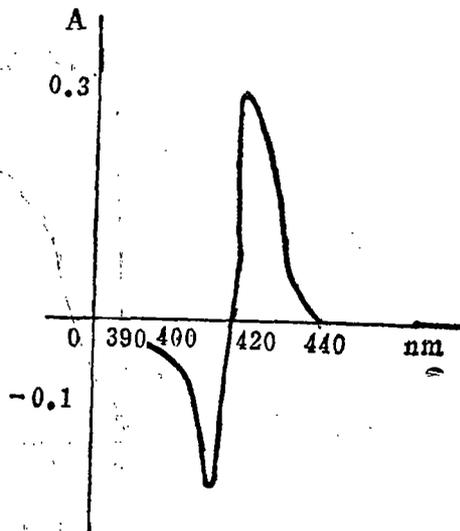


图2 络合物吸收曲线

1.3.2 反应时间的选择 吸取1.5 μg 锌标准溶液,按1.2操作方式进行,在室温避光放置不同时间。图3所示,锌络合物反应15min以后吸光度稳定,20min以后吸光度开始下降,本研究选择反应时间为20min。

1.3.3 pH的影响 吸取1.5 μg 锌标准溶液,按1.2操作方式进行,用醋酸钠—醋酸配成pH3.0—6.5的缓冲液,在不同的pH条件下测定Zn-T-(4-TAP)P的吸光度,见图4。pH小于4.0时吸光度很低,随着pH的增高,吸光度值增高。pH5.5以后吸光度又下降,因此选用pH5.0。

1.3.4 显色剂的用量 吸取1.5 μg 锌标准溶液,按1.2操作方式进行,采用不同量的显色剂,图5所示使用0.015%的T-(4-TAP)P的用量对吸光度有影响,用量在1.00—1.25ml之间较为适宜。本文选用1ml。

1.3.5 催化剂的用量 Zn(II)与T-(4-TAP)P在酸性介质中反应24h也难达到平衡,文献[4]报道,高铁试剂可催化Zn(II)与T-(4-TAP)P的反应生成1:1的络合物,在pH5.0和室温下5min内即可完成,图6所示催化剂用量在0.1—0.5ml时吸光度稳定并达到最大值。本

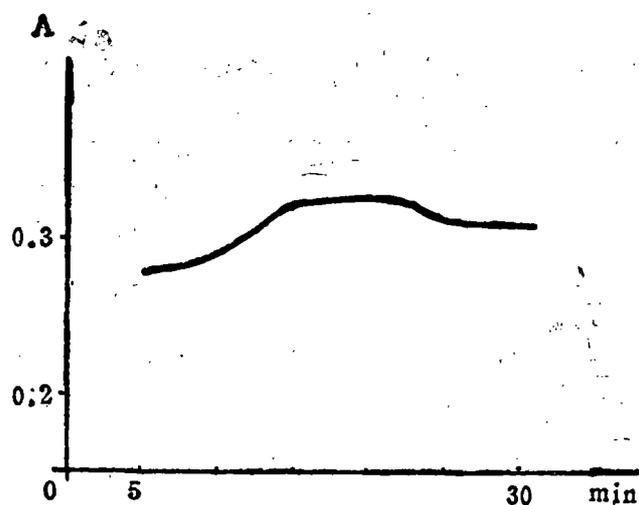


图3. 反应时间对吸光度的影响

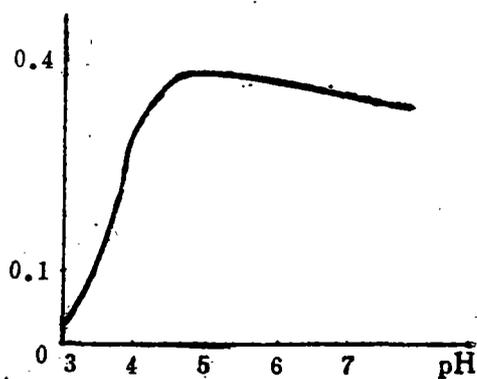


图4 pH对吸光度的影响

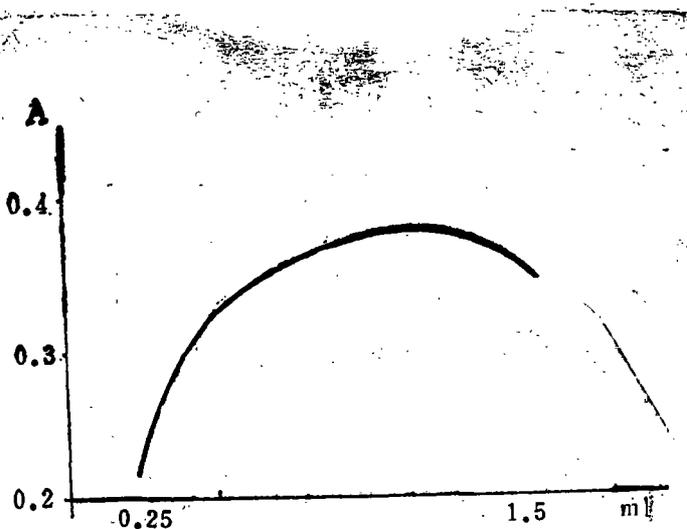


图5 显色剂用量对吸光度的影响

文选择 $0.1 \times 10^{-3} \text{M}$ 高铁试剂 0.5ml 。

1.3.6 缓冲液用量的选择 图7所示pH5.0的缓冲液用量在 $1.0-2.0 \text{ml}$ 之间对吸光度无影响，在低于 1.0ml 时对吸光度影响很大，用量大于 2.0ml 时，使整个反应体积增加，络合物反应不完全，因此本文选用醋酸钠-醋酸缓冲液 1.5ml 。

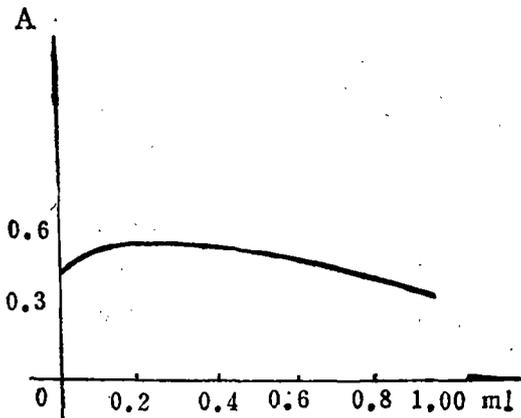


图6 催化剂用量对吸光度的影响

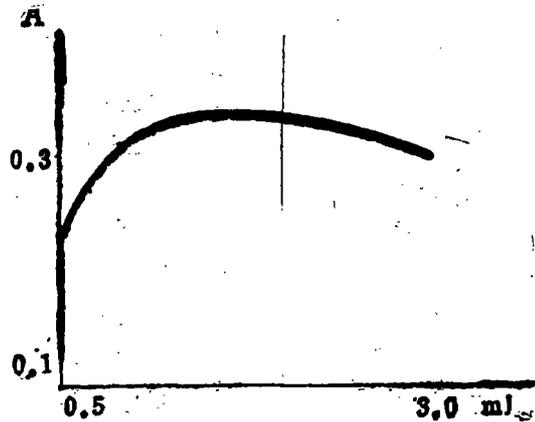


图7 缓冲液用量对吸光度的影响

1.4 校正曲线及重现性

分别吸取含锌 $0-3.0 \mu\text{g}$ 标准溶液，按1.2操作方法进行，测定其吸光度，以含锌量为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，制得校正曲线，见图8。锌含量在 $0-2.5 \mu\text{g} \cdot 25^{-1} \text{ml}$ 之间符合朗伯——比耳定律，校正曲线 $Y = 0.241x - 5.86 \times 10^{-3}$ ； $r = 0.9992$ ； $\epsilon = 4.0 \times 10^5 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ； $S = 0.16 \text{ng} \cdot \text{cm}^2^{-1}$

用含锌量为 $1.5 \mu\text{g}$ 的标准液按1.2操作方法进行10次测定，吸光度平均值为 0.368 ；极端

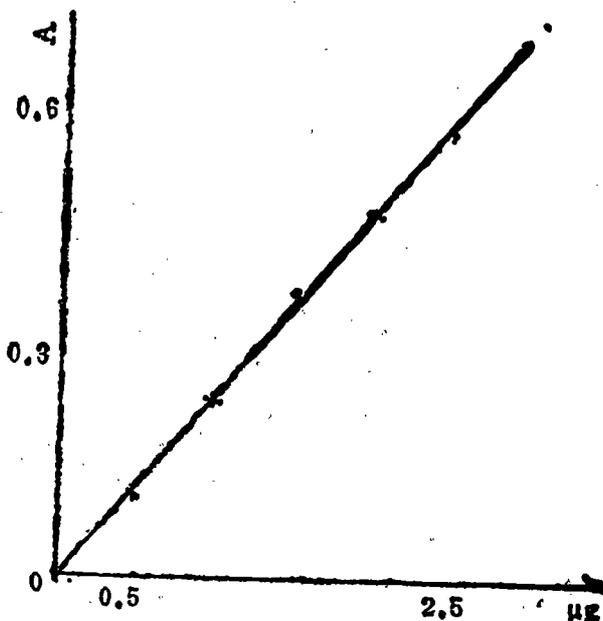


图8 校正曲线

值分别为0.360和0.374, 标准偏差为0.0044, 变异系数为1.2%。

1.5 共存金属离子的影响及消除

表1 共存金属离子的影响

共存离子	加入形式	加入量 (ug)	锌: 干扰离子
Mg ²⁺	MgSO ₄	700	1 : 467
Ca ²⁺	CaCl ₂	300	1 : 200
Mn ²⁺	MnSO ₄	800	1 : 533
Hg ²⁺	HgCl ₂	600	1 : 400
Cd ²⁺	CdSO ₄	420	1 : 280
Sn ²⁺	SnCl ₂	30	1 : 20
Pb ²⁺	Pb(Ac) ₂	150	1 : 100
Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃	15	1 : 10
Cr ³⁺	Cr ₂ (SO ₄) ₃	300	1 : 200
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2.0	1 : 1.3
Fe ²⁺	FeSO ₄	1.5	1 : 1
Cu ²⁺	CuSO ₄	2.0	1 : 1.3

表1说明Fe³⁺、Fe²⁺、Cu²⁺都干扰锌的测定, 由于本文采用的催化剂高铁试剂是测铁的高灵敏试剂, 铁的存在与高铁试剂发生反应而失去催化作用, 因此必须除去Fe³⁺、Fe²⁺及Cu²⁺的干扰, 文献[5]报道717型强碱性阴离子交换树脂可分离过滤金属的氯络合物, 在0.5mol/l HCl介质中只有ZnCl₃⁻有较好的吸附, 其他离子均不能吸附而分离, 当酸度降至0.005mol/l时, ZnCl₃⁻稳定性低从柱上洗脱下来。

1.6 样品测定和回收率试验

结果见表2。

表2 样品测定和回收率

样品名	测定次数		锌含量 (ppm)	标准偏差	变异系数 (%)	加入标 样量 (ppm)	实际测 得量 (ppm)	回收率 (%)
	样 品	回 收						
水蜜桃罐头	6	—	7.10	0.26	3.7	—	—	—
娃哈哈儿童营养液	6	6	63.1	1.0	1.6	50.0	108.5	90.8
紫云英蜂蜜	5	5	5.24	0.17	3.2	4.0	8.84	90.1
亨氏婴儿营养奶糊	6	6	174	6.0	3.5	13.3	295.7	91.5

2 小 结

水溶性 T-(4-TAP)P 卟啉测定食品中超痕量锌, 用 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸作催化剂, 在 pH5 酸性介质中, 室温条件放置 20 min 反应即可完成。与双硫脲法相比, 该方法灵敏度高, 摩尔吸收系数为 $4.0 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 不需有机溶剂, 并简化了操作步骤。食品中铜、铁对本方法有干扰, 可用 717 型强碱性阴离子交换树脂消除干扰。提高了选择性及准确度, 回收率可达 90%, 满足分析要求。

参 考 文 献

- 1 武汉医学院主编. 营养与食品卫生学. 人民卫生出版社, 1981, 33—34,
- 2 Bank, C V Anal Chem, 1957, 29, 252
- 3 童沈阳等. 化学试剂, 1987, 6(1)
- 4 张传铀等. 分析化学, 1983, 12(2)
- 5 Kraus KA, J Amer Cheme Soc, 1953, 75: 1461

Spectrophotometric Determination of Ultratrace Zinc in Food with $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-trimethylammonium phenyl)-porphyrin

Shen Ru^o quan Yu shu
(Dept. of Food Sci. and Eng.)

Abstract A new soluble T-(4-TAP)P porphyrin was used as spectrophotometric reagent for determination of ultratrace zinc in food. The experimental conditions and interference from coexisting ions were studied. At room temperature and in acidic media, the complex of zinc with T-(4-TAP)P is 1:1, with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid as a catalyst. The $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$, $\epsilon = 4.2 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $s = 0.16 \text{ ng cm}^{-2}$, $\text{cv}\% = 1.6-3.7$, and recovery was 90.8%. The procedure described can be used in the determination of zinc in food.

Subjectwords Mesh T-(4-TAP)P porphyrin; Ultratrace; Zinc