

N₂-苯浮选三元缔合物间接光度法测定食品中VC的研究

陈敏, 闫永胜*, 王言, 余龙, 李国芳
(江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 依据 I₃⁻与孔雀绿易发生等离子对缔合反应生成三元配位缔合物, 该缔合物具有在水中不稳定, 而在苯等有机溶剂中稳定且极易溶于有机溶剂的特性, 建立了 N₂-苯浮选三元缔合物间接光度法测定食品中 VC 的新方法。本法灵敏度高 ($\epsilon = 5.02 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$), 精密度好 ($n=10$, 测定 $10 \mu\text{g VC}$, $\text{RSD}\%=3.4\%$), 选择性强, 测定了食品(蔬菜)中 VC 含量, 结果令人满意。

关键词: 氮气; 苯; 浮选; 三元缔合物; 间接光度法; VC; 食品

Determination Study on VC in Food with Ternary Complexes by N₂-benzene
Floatation Indirect Spectrophotometry

CHEN Min, YAN Yong-sheng*, WANG Yan, YU Long, LI Guo-fang
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A new analytical method with nitrogen-benzene floatation ternary complex spectrophotometry for determination of VC was developed. Its principle is that I₃⁻ can react with malachite green to form ternary complex, which is insoluble and instable in water, but can be dissolved steadily in organic solvent. The method exhibits high sensitivity ($\epsilon = 5.02 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$) and good selectivity and excellent accuracy ($\text{RSD}=3.4\%$, $n=10$, $m=10 \mu\text{g}$). It can be used to determine of VC in food (vegetable) with satisfactory result.

Key words: N₂; benzene; floatation; ternary complex; indirect spectrophotometry; VC; food

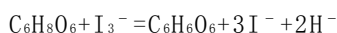
中图分类号: 0657.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)02-0284-03

传统的浮选分离技术是指通过萃取浮选惰性气体将难溶缔合物浮选到两相界面, 形成第三相, 洗涤、溶解后再行分析^[1-2]。溶剂浮选技术与分光光度法联用(溶剂浮选光度法), 是近年来发展起来的新型光度分析技术。由于其集增敏、富集、分离、测定于一体, 特别适用于环境水样、高纯物质中微量杂质及复杂样品分离、富集及分析, 所以受到了广大分析工作者的关注^[3-4]。

本研究测定的机理是在酸性介质中 VC 可被 I₃⁻氧化:



I₃⁻在 350nm 处具有最大吸收, 我们曾先后利用 I₃⁻间接光度法测定了 VC^[5]、Mn^[6]、Se^[7], 在此基础上研究发现 I₃⁻可与孔雀绿发生离子缔合反应, 缔合物在水中不稳定, 而在苯等有机溶剂中稳定且极易溶于苯, 加

之中性溶液中 VC 能还原 I₃⁻使 I⁻-I₂-孔雀绿(即 I₃⁻-孔雀绿)三元缔合体系退色, 据此建立了 N₂-苯浮选三元缔合物褪色光度法测定 VC 的新方法。

一般的化合物(特别是配合物和缔合物)都是由极性端(-S)和非极性端(-R)构成的具有两性端基的物质(一般称为表面活性物质), 特别容易在两相界面上定向排列而吸附, 当惰性气体(如 N₂)通过被测物质配合物或缔合物溶液时, N₂气泡和水溶液形成无数水-气两相界面, 气泡内为非极性端, 气泡外为极性端, 大量配合物分子在气泡表面定向排列(如图 1 所示), 极性端在水溶液中, 非极性端在气泡内, 借助于气泡本身动力和浮力将配合物携入有机溶液中, 根据相似相容原理使物质溶解到有机溶剂中。这样借助于气泡这种媒介使被测物质在两相中重新分配直到平衡为止, 然后通过光度法测定配合物

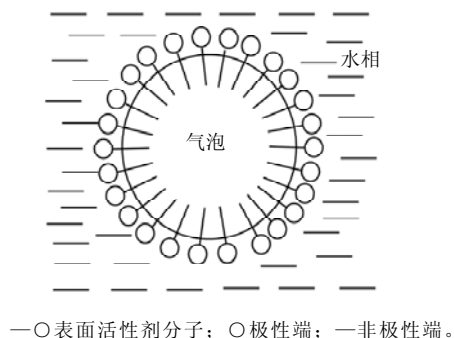
收稿日期: 2006-12-15

基金项目: 江苏大学高级人才基金项目(04JDG017)

作者简介: 陈敏(1963-), 女, 副教授, 博士, 主要从事生物无机化学和分析化学研究。E-mail: chenmin3226@sina.com

* 通讯作者: 闫永胜(1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事分析化学及环境科学研究。E-mail: yys@ujs.edu.cn

或缔合物吸光度。



—○表面活性剂分子；○极性端；—非极性端。

图1 气体浮选原理图

Fig.1 Diagram for gas flotation

气体溶剂浮选和液-液萃取有着本质的区别：液-液萃取是借助于振荡使两相充分混合，即在体系中形成无数两相界面，通过密度不同实现两相间重新分配。有机相参与相分配过程，所以有机相必须有足够的量，即有固定的相比，分离效果好坏与两相比比例有关，致使富集倍数受到限制；而气体浮选，有机相不参与分配过程，只是受体，只要本身足够溶解度，不受加入量限制。这样只要加大浮选池体积，减少有机溶剂用量，可获得较高的富集倍数，使检出限大大降低，适合于低含量成分分析；由于配位捕集和相转移，及气体吸附的选择性，使本方法选择性极佳；测定过程中主要生成不易溶于水的缔合物，由于缔合物分子较大，增加了光吸收截面积，加大了离域 π 电子运动空间，电子激发更容易，而有机溶剂的增溶、增敏使得本法具有较高灵敏度。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

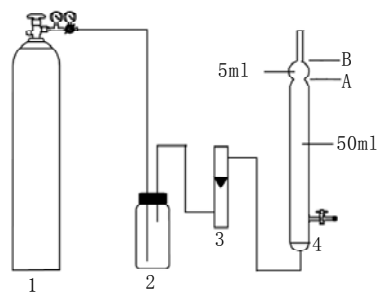
721分光光度计 四川分析仪器厂；UV-265紫外-可见分光光度计 日本岛津公司。

$5 \times 10^2 \text{ mol/L}$ VC标准溶液； I_3^- 溶液： KIO_3 ($1.67 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)- KI (0.87 mol/L)溶液 (含0.04% Na_2CO_3)； 2 mol/L HAc 溶液。

1.2 方法

取两只250ml烧杯，一只加一定量VC标准溶液，再分别加入 HAc 0.5ml、 KIO_3 - KI 混合溶液1.0ml，放置10min，加入孔雀绿1.0ml、水160ml，转移至浮选池中 (见图2)，用水清洗烧杯2~3次，洗液一并转至浮选池中 (如图2所示)，加水稀释至200ml (至刻度A)，加5ml苯 (至刻度B)，通入 N_2 浮选 (流量25ml/min) 5min，停止通气，用滴管移取苯溶液于1cm比色皿中，在642nm波长处，测定吸光度(A)；另一份不加VC，其余操作

同上，测定吸光度(A_0)，并计算吸光度差值 ΔA 。 ΔA 对VC浓度作校准曲线。



1. 氮气钢瓶；2. 缓冲瓶；3. 气体流量计；4. 浮选池。

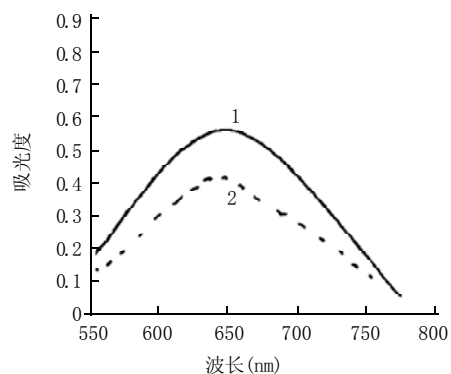
图2 浮选装置

Fig.2 Flotation device

2 结果与分析

2.1 吸收光谱

按实验方法扫描VC- I^- - I_2^- -孔雀绿体系，同时也扫描 I^- - I_2^- -孔雀绿体系，测定其吸光度，得到图3所示的吸收曲线。体系在642nm处具有最大吸收，所以本实验选择在642nm波长处测定。



1. I^- - I_2^- -孔雀绿体系 2. VC- I^- - I_2^- -孔雀绿体系。

图3 吸收曲线

Fig.3 Absorption curve

2.2 酸度影响

按实验方法选加不同量 HAc ，调节酸度。结果表明 HAc 用量不小于0.4~1.0ml时吸光度最大且恒定，所以本实验选加 HAc 0.5ml。

2.3 试剂用量影响

按实验方法测定 $10 \mu\text{g}$ VC，选加不同量 KIO_3 - KI 混合液及孔雀绿，实验表明 KIO_3 - KI 混合液加入量大于0.8ml，孔雀绿加入量大于0.6ml吸光度最大。综合考虑，本实验选加 KIO_3 - KI 混合液1.0ml，孔雀绿1.0ml。

2.4 浮选剂选择

分别选择苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳为浮选

剂。结果表明, 苯浮选效果最好, 所以本实验选择苯为浮选剂。

2.5 反应时间及浮选时间选择

按实验方法选择不同还原时间和浮选时间。结果表明, 反应时间不少于 9 min, 浮选时间不少于 4.5 min, 吸光度最大且恒定, 所以本实验选择反应时间 10 min, 浮选时间 5 min。

2.6 共存物质影响

按实验方法测定 88.1 μg VC, 下列共存物质加入量不影响测定(相对误差 ≤ ± 5%) (括号内以 μg 计): Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Cl⁻、Br⁻、I⁻(10000); 葡萄糖、果糖、半乳糖、蔗糖、乳糖、草酸、琥珀酸、酒石酸、柠檬酸、甘氨酸、咖啡因(10000)、淀粉、糊精(1000)、叶酸(100)。

2.7 校准曲线和精密度

按实验方法测定一系列 VC 标准液, 表明 VC 在 0~16 μg/200ml (5ml 苯), 符合 Beer 定律, 测定 10 μg VC 10 次, RSD=3.4%, 表观摩尔吸光系数 $5.02 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

2.8 样品测定

取市售四种蔬菜用果汁机打成汁浆, 加少量水在 1000 r/min 转速下离心 10 min, 取上清液稀释, 按实验方法测定 VC 含量并进行加标回收实验。结果见表 1。

3 结 论

3.1 本研究依据在中性介质中 VC 可被 I₃⁻氧化, I₃⁻在 350 nm 处具有最大吸收, 而 I₃⁻可与孔雀绿发生离子缔合反应, 缔合物在水中不稳定, 但在苯等有机溶剂中稳定且极易溶于苯, 据此建立了 N₂- 苯浮选三元缔合物褪色光度法测定 VC 的新方法。

表 1 几种蔬菜中 VC 含量的测定(n=6)
Table 1 Determination results of VC contents in vegetables (n=6)

样 品	本法测定含量(mg/g)	RSD (%)	加标量(mg)	回收率(%)
辣椒	1.81	1.6	2.0	98.1
萝卜	0.210	2.3	1.0	99.4
苦瓜	0.840	1.8	2.0	96.0
南瓜	0.064	3.2	1.0	95.0

3.2 确定了该法测定 VC 的最佳条件: 测定波长为 642 nm, HAc 用量 0.5 ml, KIO₃-KI 混合液 1.0 ml, 孔雀绿 1.0 ml, 苯为浮选剂, 反应时间 10 min, 浮选时间 5 min。

3.3 本法灵敏度高、精密度好、选择性强: VC 在 0~16 μg/200ml (5ml 苯) 符合 Beer 定律, 测定 10 μg VC 10 次, RSD=3.4%, 表观摩尔吸光系数 $5.02 \times 10^5 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。实测了食品(蔬菜)中的 VC 含量, 结果令人满意。

参考文献:

- [1] 李春香, 陈婷玉, 闫永胜. 三元离子配合物浮选光度法测定痕量镉的研究(II) [J]. 化学试剂, 2006, 28(9): 527-528.
- [2] 陈婷玉, 李春香, 闫永胜. 碘化钾-亚甲基蓝浮选光度法测定痕量 Pb 的研究(II) [J]. 化学试剂, 2006, 28(8): 485-486.
- [3] 闫永胜, 秦永超, 陆晓华. 溶剂浮选三元缔合物光度法测定痕量锰的研究 [J]. 分析科学学报, 2003, 19(1): 48-50.
- [4] 闫永胜, 陆晓华. 溶剂浮选三元配合物光度法测定痕量铅的研究 [J]. 分析科学学报, 2000, 16(3): 227-229.
- [5] 闫永胜. I₃⁻紫外光度法测定 VC [J]. 理化检验: 化学分册, 1993, 29(1): 57-58.
- [6] 闫永胜. I₃⁻间接光度法测定锰 [J]. 河北科技大学学报, 1993, 14(4): 19-21.
- [7] 闫永胜, 洪军, 于雅丽. TCP-I₃⁻体系间接光度法测定痕量 Se(IV) [J]. 理化检验: 化学分册, 1995, 31(6): 24-25.