

# TNPP(四硝基卟啉)测定奶粉中锌的含量

杨会琴<sup>1,2</sup>, 李桂琴<sup>2</sup>, 韩士田<sup>1,\*</sup>

(1. 河北师范大学化学学院, 河北 石家庄

050061; 2. 河北经贸大学生物科学与工程学院, 河北 石家庄

050061)

**摘 要:** 本实验研究了锌与非水溶性试剂 TNPP(四硝基卟啉)的显色反应。采取分光光度法, 测定了酸碱度、放置时间等多个方面的因素对络合物的生成量及稳定性的影响, 确定了反应进行的最适条件, 建立测定食品中锌含量的分析方法。实验发现, 在盐酸羟胺存在的条件下, TNPP(四硝基卟啉)能与锌在微酸性介质(pH6)中生成淡紫色络合物, 该反应在 60℃下只需在加热 15min 即可生成完全, 经实验测得, 该络合物的最大吸收波长在 536nm 处, 络合比为 1:1, 且当锌含量在 0~10 μg/ml 范围内时, 测得的曲线呈线性关系, 服从比尔定律。并将其用于食品中痕量锌的测定, 结果令人满意。

**关键词:** 锌; TNPP(四硝基卟啉); 分光光度法

Study on System of Color Reaction of Zn with Meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)  
Porphyrin (TNPP) and Its Application in Some Food Analysis

YANG Hui-qin<sup>1,2</sup>, LI Gui-qin<sup>2</sup>, HAN Shi-tian<sup>1,\*</sup>

(1. College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050061, China

2. College of Biology Science and Engineering, Hebei Economy and Trade University, Shijiazhuang 050061, China)

**Abstract:** The color reaction of Zn and TNPP (meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin) was studied in this paper, with spectrophotometric method, to assay the effects on pH, standing time and stability of this complex. An excellent method to be used to determine Zn in foods has been ascertained. The experimental results indicated that in the presence of hydroxylamine hydrochloride, with ortho-dinitrogenous ptenanthrene, and Seignette salt as masking agents, TNPP and Zn present light purple in an alkaline solution of pH6, at room temperature. Beer's law is obeyed in the range of 0~10 μg/ml of Zn. This method has been used to determine micro amounts of Zn in foods with satisfactory results.

**Key words:** Zn; TNPP; spectrophotometric method

中图分类号: 0657.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)05-0278-03

卟啉化合物是由四个吡咯环构成的大环化合物的总称, 有很强的共轭体系。据研究报道, 卟啉在维持人体正常生理活动方面起着重要的作用。卟啉类化合物具有特殊的结构和功能, 在分析化学、生物化学、配位化学、光谱学、医学等领域的研究中发挥着重要的作用<sup>[1]</sup>。

卟啉类试剂是一种高灵敏显色剂, 凡是大小和几何构型合适的金属离子均可与氮原子结合, 形成稳定的络合物。卟啉的这一特性已被广泛应用于痕量组分的分析测定中, 在光度分析中占有重要的地位。TNPP(四硝基卟啉)为一种非水溶性卟啉。

锌是微量元素的一种, 在人体内的含量以及每天所需摄入量都很少, 但对机体的性发育, 生殖细胞的生

成却起到举足轻重的作用。锌是体内数十种酶的主要成分。本实验通过研究 TNPP(四硝基卟啉)与锌显色反应条件测定奶粉中锌的含量, 收到了很好的效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

SP-765型紫外可见分光光度计 上海光谱仪器有限公司; 恒温鼓风干燥箱 上海福玛实验设备公司; PHS-3C数字酸度计 杭州东星仪器设备厂; 马福炉 天津市华北实验电炉厂; FA1604电子天平 上海天平仪器厂; TNPP(四硝基卟啉)(0.02%): 称取卟啉 0.1g 于 500ml 容量瓶中用 N-N 二甲基甲酰胺(DMF)定容, 实验时根据需要稀释成 0.001% 的卟啉溶液。

收稿日期: 2006-06-30

\*通讯作者

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(203147)

作者简介: 杨会琴(1965-), 女, 副教授, 硕士, 主要从事有机化学和分析化学方面的研究。

盐酸(1:99)、锌标准溶液(1mg/ml)、盐酸羟胺溶液(5%)、邻菲罗啉、氢氧化钠溶液、盐酸溶液、浓硝酸、DMF(N-N-二甲基甲酰胺)。

所有试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

样品: 伊利加锌奶粉 伊利股份有限公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 实验条件的选择

#### 1.2.1.1 酸度的影响与选择

TNPP(四硝基吡啉)与锌的络合反应在中性条件下易进行。

吸取5μg/ml 锌标准液1ml于八支10ml比色管中, 加入TNPP(四硝基吡啉)溶液(0.02%)1ml, 分别加入NaOH溶液0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2ml, 用DMF稀释至刻度, 放置10min后, 以DMF为空白, 在紫外分光光度计上测得其在536nm处的吸光度值。见图1。

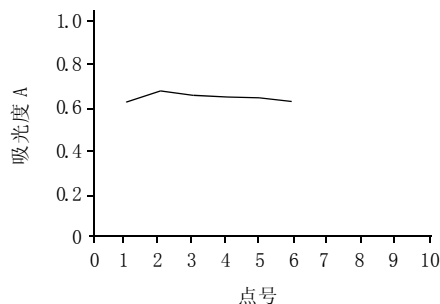


图1 碱的影响  
Fig.1 Effects of NaOH

吸取5μg/ml 锌标准液1ml于八支10ml比色管中, 加入TNPP(四硝基吡啉)溶液(0.02%)1ml, 分别加入HCl溶液0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6ml, 用DMF稀释至刻度, 以DMF为空白, 在紫外分光光度计上测得其在536nm处的吸光度值。结果见图2。

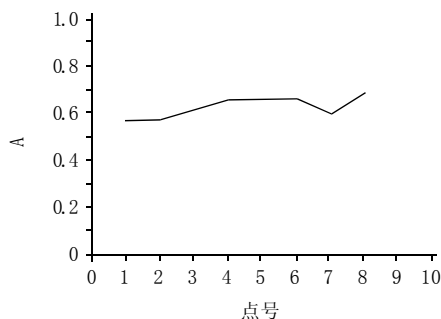


图2 酸的影响  
Fig.2 Effects of HCl

#### 1.2.1.2 吡啉用量的影响

吸取5μg/ml 锌标准液1ml于8支10ml比色管中, 加入盐酸羟胺0.8ml, 分别加入溶液TNPP(四硝基吡啉)

(0.02%)0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6ml, HCl 0.8ml, 用DMF稀释至刻度, 加热15min, 以DMF为空白, 在紫外分光光度计上测得其在536nm处的吸光度值<sup>[6]</sup>。结果见图3。

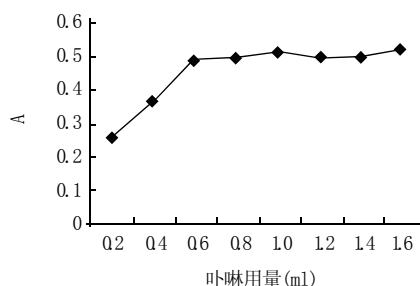


图3 吡啉用量的影响  
Fig.3 Effects of TNPP used

#### 1.2.1.3 加热对反应的影响

结果表明, 加热60℃、15min比较合适。

#### 1.2.1.4 辅助络合剂的影响

分别实验了邻菲罗啉、盐酸羟胺等附加络合剂, 加盐酸羟胺有机辅助络合剂达到增敏的效果。而邻菲罗啉的加入则抑制了反应向正方向的进行, 络合物生成减少。因此, 选用盐酸羟胺作为辅助络合剂。

## 1.2.2 样品检测

### 1.2.2.1 工作曲线的绘制

分别吸取不同量的锌标准溶液, 用稀氢氧化钠调溶液pH值为6~7, 加5%盐酸羟胺0.8ml, 加TNPP溶液(0.02%)1ml, 用DMF稀释至刻度, 摇匀。加热60℃、15min后, 在紫外分光光度计上测得其在536nm处的吸光度值, 并绘制曲线。

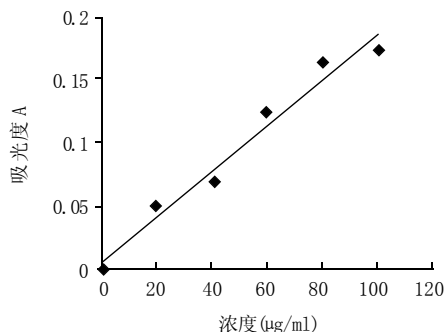


图4 工作曲线  
Fig.4 Geniposide standard curve

1.2.2.2 实验表明, 当锌含量在0~10μg/ml时, 标准曲线符合比耳定律。因此我们只对前六个点做回归分析, 由图4得到其回归方程:  $A=0.06132C+0.0134$ ,  $R=0.9836$ , 相关性显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品预处理

称取伊利奶粉 50g 两份, 置于坩埚中, 在恒温干燥箱充分烘干, 加热至炭化, 然后移入马弗炉中, 500℃灰化 3h, 放冷, 加 1ml 硝酸润湿灰分, 用小火蒸干, 在 500℃灼烧 1h, 放冷, 取出坩埚。加 1ml 硝酸(1:1), 加热, 使灰分溶解, 移入 50ml 容量瓶中, 用水洗坩埚, 洗液并入容量瓶中, 加水至刻度, 混匀备用。

### 2.2 吸光度检测

分别吸取上述备用液 10ml (相当于约 1g 样品) 和同量的试剂空白液, 分别置于容量瓶中, 用稀盐酸调溶液 pH 值为 6~7, 加 5% 盐酸羟胺 0.8ml、加 TNPP 溶液 (0.02%) 1ml, 用 DMF 稀释至刻度, 摇匀。加热 15min 后, 在紫外分光光度计上测得其在 536nm 处的吸光度值。由表 1 可以知道样品的含锌量为 4.9mg/100g。

表 1 据工作曲线计算结果  
Table 1 Results of standard curve

样品	吸光度	锌的含量	样品质量	平均值
伊利奶粉	0.075	2.502	50.08	2.4995
	0.069	2.489	49.78	

### 2.3 重现性实验

$$\text{标准偏差: } S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

相对标准偏差 = SD/X

式中,  $\bar{X}$  为平均值。

表 2 重复性实验测定结果  
Table 2 Precision of assay

	加入锌标准 20μg		加入锌标准 25μg	
	吸光度	锌含量 (μg)	吸光度	锌含量 (μg)
S <sub>1</sub>	0.634	19.85	0.57	24.36
S <sub>2</sub>	0.651	18.96	0.581	23.82
S <sub>3</sub>	0.61	19.43	0.595	24.56
S <sub>4</sub>	0.596	19.62	0.595	23.88
S <sub>5</sub>	0.582	19.67	0.595	23.53
S <sub>6</sub>	0.571	19.26	0.592	24.67

由上述数据计算出来起相对标准偏差分别为 3.05% 和 2.86% 均小于 5%, 保证了实验的准确性。

### 2.4 回收率实验

$$\text{回收率} = \frac{\text{测出值} - \text{本底值}}{\text{加入锌标准的量}}$$

分别取样品重复三次实验, 得到回收率在 97% ~

98%。应用样品进行回收率实验的结果如表 3 所示。

表 3 回收率测定结果  
Table 3 Recovery rate of method(n=3)

样品名称	伊利加锌奶粉I	伊利加锌奶粉II	伊利加锌奶粉III
本底值	4.98	4.98	4.98
加入锌标准的量(μg)	2.00	4.00	6.00
测量锌的含量(μg)	6.95	8.86	10.86
回收率(%)	98.5	97.00	98.06

## 3 讨论

3.1 卟啉的表现摩尔吸光系数都达到了  $10^5$  以上, 是高灵敏度的显色剂。

3.2 显色反应后, 锌卟啉络合物的吸光度值在 36h 内无大的变化, 表明此类显色剂稳定性能良好。

3.3 在测定金属离子锌时, 加入乙醇有增敏作用。卟啉水溶性差些, 因为硝基吸电子能力大于磺酸基。所以卟啉加了表面活性剂和辅助络合剂可增加其溶解度。

3.4 实验结果分析: 锌离子配合物抗干扰能力强, 共存离子的允许量大, 卟啉做显色剂时, 共存离子的允许量最大, 其表现摩尔吸光系数最大, 是一种高灵敏度的显色剂。

以上结论对于寻找抗干扰性强、测定方法简单、高灵敏度的卟啉类显色剂有一定促进作用。

### 参考文献:

- [1] 武汉大学. 分析化学[M]. 2版. 高等教育出版社, 1982: 453-502.
- [2] 童沈阳, 孙国斌. 卟啉在分析化学中的应用[J]. 化学试剂, 1987, 9(1): 29-31.
- [3] 吴平. 食品分析[M]. 中国轻工业出版社, 1983: 261-302.
- [4] 张华山, 肖玲, 王圣. 新显色剂四(邻氯对磺酸基苯基)卟啉导数分光光度法同时测定镉和铅的研究[J]. 分析化学, 1992, 20(1): 82-84.
- [5] 侯振雨, 朱冬梅. 汞(II)与meso-四(2-氯-4-磺酸苯基)卟啉显色反应的研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 1996, 11(3): 27-29.
- [6] 黄桂芳, 王晓燕. 四-(4-磺酸基苯基)卟啉与Au(III)显色反应研究及应用[J]. 分析实验室, 1994, 13(1): 42-44.
- [7] 王伟莉, 张常安, 樊杰, 等. meso-四(对-磺基苯基)卟啉的合成及其与铅反应的分光光度研究[J]. 分析化学, 1980, 8(4): 310-314.
- [8] 童沈阳, 王连友, 樊杰. meso-四-(3-N-甲基吡啶)卟啉与铅反应的分光光度研究[J]. 化学学报, 1981, 39(4): 327-334.
- [9] 曹连城. 4-甲氧基苯基卟啉与锰显色反应研究[J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2003, 26(1): 39-40.
- [10] 闫俊英, 霍广进, 刘彦钦, 等. meso-四-(4-磺酸苯基)卟啉与铅显色反应及其应用[J]. 理化检验: 化学分册, 1998, 34(11): 492-493.
- [11] 夏华, 王运宏, 夏兴平, 等. 痕量银与meso-四(对-磺酸基苯基)卟啉显色反应的研究[J]. 岩矿测试, 1995, 14(4): 241-243.
- [12] 周连文, 刘彦钦, 韩士田. meso-(4-甲氧基苯基)卟啉分光光度法测定痕量铅的研究[J]. 光谱实验室, 2004, 21(1): 24-26.
- [13] 倪其道, 张银汉. meso-四(4-磺酸苯基)卟啉与Co(II)的显色反应的研究[J]. 分析实验室, 1994, 13(6): 56-57.
- [14] 吴诚, 颜菊英. 紫外-可见分光光度法在药物分析中的应用[J]. 分析实验室, 1988, 7(11): 28.