

表2 样品的分析结果

元素	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Se
测定结果 $\mu\text{g/g}$	1.830	1.865	0.124	0.116	0.069	0.979
RSD %	1.6	2.6	2.1	1.8	2.3	1.4

表3 样品回收率试验

元素	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Se
加标量 μg	20.0	20.0	5.00	5.00	5.00	5.00
测得量 μg^*	19.6	18.9	5.04	5.21	4.93	4.87
回收率 %	98.0	94.5	100.8	104.2	98.6	97.4

* 五次测定平均值,已扣除样品中的含量

表3。

参考文献

- 李述信主编. 分析样品的预处理. 北京, 中国光学学会光谱专业委员会, 1985, 503.
- Casey CE, Nevill MC, Hambidge K et al. Am J Clin Nutr, 1989, 49 (5): 773.
- Arnaud J, Bouillet M C, Alary J Food Chem, 1992, 44 (3): 213.
- Abu - Samra A, Morris J S, Koirtiyohann S R. Anal Chem, 1975, 47: 1475.
- 曾宪津, 李秋莹. 分析化学, 1991, 19 (5): 605.
- 朱利中, 戚文彬. 冶金分析, 1995, 15 (1): 25.
- Aysola P. Anal chem, 1987, 59: 1586.
- Matusiewicz H, Sturgeon R E. Prog Anal Spectrosc, 1989, 12: 21.
- 陈天裕, 单芳. 分析试验室, 1998, 17 (2): 47.
- 郭伊苻, 刘春明, 赵晓亮. 分析测试学报, 1997, 16 (1): 54.
- 杨元, 谯斌宗, 高玲等. 理化检验 - 化学分册, 2000, 36 (9): 404.
- 张小林, 曹槐, 杨丽霞等. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (3): 364.

对乙酰基偶氮胂动力学光度法测定铜的研究

罗川南 周长利 魏琴 耿永强 山东建材学院应用化学系 济南 250022

065 A

摘要 在弱酸性介质中, 活性剂 α, α -联吡啶存在下, 痕量铜(II)对抗坏血酸还原对乙酰基偶氮胂褪色的反应有强烈的催化作用。本文研究了这一催化褪色反应的最佳条件和动力学参数, 建立了灵敏地测定痕量铜的新方法。该方法的最低检测限为 $3.15 \times 10^{-10} \text{g/ml}$, 测定的线性范围 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{g}/25 \text{ml}$, 用于食品中痕量铜的测定, 结果满意。

关键词 动力学光度法 铜 对乙酰基偶氮胂

Abstract A new Kinetic Spectrophotometry method for the determination of copper has been established, in which p-acethylarsenazo was reduced to discolour by ascorbic acid in HAc - NaAc, with copper used as the catalyst and α, α -bipyridine as the activator. The kinetic conditions have been studied. The detection limit of the method was $3.15 \times 10^{-10} \text{g/ml}$. The linear range of determination was $0.3 \sim 1.0 \mu\text{g}/25 \text{ml}$ for copper. Satisfactory results were obtained for the determination of copper in food and water.

Key words Kinetic spectrophotometry Copper P-acethylarsenazo

铜是人体必需的微量元素之一, 铜参与酶催化功能, 也是人体血液、肝脏和脑组织等铜蛋白的组成部分。缺铜也会引起贫血。成年人每日最低铜摄取量为 $2 \sim 3 \text{mg}$ 。但摄取过量会引起肝脏损害, 出现慢性和活动性肝炎症状。所以食品中铜的允许限量一般不超过 $5 \sim 20 \text{mg/Kg}^{[1]}$ 。测定食品中铜的含量是食品检验中的一项重要工作。对乙酰基偶氮胂是我国学者合成的一

种优良显色剂, 多用于稀土、铬和镍^[2-3]等元素的光度分析。我们在研究中发现, 在弱酸性介质中, 活化剂 α, α -联吡啶存在下, 痕量铜(II)对抗坏血酸还原对乙酰基偶氮胂褪色的反应有强烈的催化作用。据此, 本文对该反应做了系统的研究, 探讨了各种反应条件, 测定了反应在一定温度下的速率常数及反应的表现活化能。建立了催化还原褪色光度法测定痕量铜的新方

法。方法灵敏度高,检测限为 $3.15 \times 10^{-10} \text{g/ml}$,测定的线性范围 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{g}/25\text{ml}$,操作简单,测定速度快,用于食品中痕量铜的测定,获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

721 型分光光度计(上海分析仪器厂) PHS-2 型酸度计(上海雷磁仪器厂)

501 型超级电热恒温器(重庆仪器设备厂)

铜标准溶液:准确称取高纯铜片 0.1000g ,用稀硝酸溶解,以水定容于 1000ml 容量瓶中。此为 0.1mg/ml 的铜储备液,使用时稀释为 $1\mu\text{g/ml}$ 的工作液。

对乙酰基偶氮胂溶液: 0.8g/L 水溶液; α, α -联吡啶溶液: 1.6g/L 的 38% 乙醇溶液;抗坏血酸溶液: 10g/L 的水溶液; $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液: $\text{pH}=4.0$ 。

以上所用试剂均为分析纯以上,水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

于两支刻度一致的 25ml 比色管中,分别加入对乙酰基偶氮胂溶液 0.6ml , $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液 4.0ml , α, α -联吡啶溶液 1.2ml , 抗坏血酸溶液 2.0ml , 再向其中一支比色管中加入一定量的铜标准溶液(此为催化体系),另一支不加(非催化体系)。两者均用水稀释至刻度,摇匀,同时放入 100°C 沸水浴中,加热 4min 迅速取出,流水冷却 5min ,终止反应。在 721 型分光光度计上,用 1cm 比色皿,以蒸馏水为参比,于 550nm 波长处分别测定催化体系与非催化体系的吸光度 A 及 A_0 ,并计算 $1\text{g}(A_0/A)$ 值。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法,固定其它条件,在不同波长下测定催化褪色反应和非催化反应的吸收光谱。如图 1。结果表明,在弱酸性介质中,抗坏血酸还原对乙酰基偶氮胂反应缓慢,而当有痕量铜(II)存在时,反应速度迅速提高,所以铜(II)在此反应中起催化作用。在波长 550nm 处催化反应和非催化反应均有最大吸收峰值且二者吸光度差值最大。所以,本文选择 550nm 为工作波长。

2.2 溶液酸度的影响

实验表明: Cu(II) 催化抗坏血酸还原对乙酰基偶氮胂反应在 $\text{pH}=3.6 \sim 4.5$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中有强烈的作用。并能以简便的流水冷却方式终止

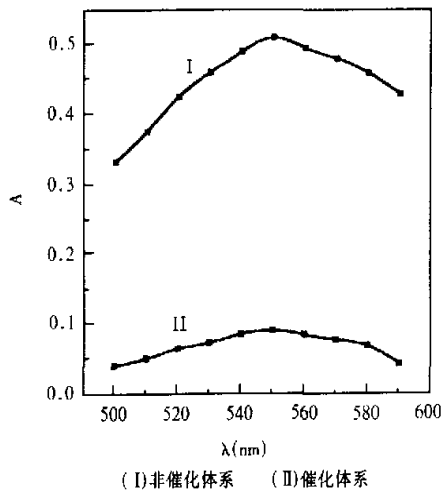


图1 吸收曲线

反应。当缓冲溶液用量在 4.0ml 以上,可获得较高的灵敏度,体系也比较稳定。所以本文选择 $\text{pH}=4.0$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液 4.0ml 。

2.3 试剂用量的影响

按实验方法,分别改变试剂用量,进行试验。结果表明: 0.8g/L 对乙酰基偶氮胂溶液在 $0.2 \sim 0.6\text{ml}$ 之间, 10g/L 抗坏血酸溶液在 $2.0 \sim 2.5\text{ml}$ 之间, 1.6g/L α, α -联吡啶溶液在 $1.0 \sim 1.5\text{ml}$ 之间催化作用最强烈, $1\text{g}A_0/A$ 有最大值,且基本不变。所以,本文选择对乙酰基偶氮胂溶液 0.6ml , 抗坏血酸溶液 2.0ml , α, α -联吡啶溶液 1.2ml 。

2.4 反应温度的选择和表观活化能的测定

实验表明:催化反应与非催化反应均随温度升高而加快,当温度低于 60°C 时反应基本不发生。在 $60^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 之间反应速度较慢, 85°C 以上反应速度明显加快。为了使测定既有较高灵敏度又便于控制,反应选择在沸水浴中加热。实验分别测定了催化反应与非催化反应在反应开始前和反应 4min 时的吸光度 $A_{t=0}$ 、 $A_{\text{催}}$ 、 $A_{\text{非催}}$ 。根据温度曲线的直线部分及 Arrhenius 公式,以 $-\lg[\lg(A_{t=0}/A_{\text{催}})]$ 和 $-\lg[\lg(A_{t=0}/A_{\text{非催}})]$ 分别对 $1/T$ 作图得两直线其回归方程分别为: $-\lg[\lg(A_{t=0}/A_{\text{非催}})] = 2.080 \times 10^3/T - 5.489$ 相关系数 $R=0.9987$, $-\lg[\lg(A_{t=0}/A_{\text{催}})] = 6.916 \times 10^3/T - 17.31$ 相关系数 $R=0.9995$ 。以此计算催化反应与非催化反应的表观活化能分别为 39.83kJ/mol , 132.42kJ/mol , 催化反应的表观活化能比非催化反应的表观活化能下降了 69.92% 。同时实验还表明:该反应在流水冷却 3min 后即停止反应。并且至少可稳定 5h 。

表1 食品中铜的测定结果

样品名称	测定值($\mu\text{g/g}$)	平均值($\mu\text{g/g}$)	RSD(%)	文献方法 ^[1] ($\mu\text{g/g}$)	相对误差(%)	加入量($\mu\text{g/g}$)	回收率(%)
菠菜	12.45, 12.30, 12.29 12.22, 11.95, 12.07	12.20	1.36	12.25	-0.41	8	97.5
芹菜	6.85, 7.28, 7.32 7.14, 6.94, 7.10	7.11	2.60	7.05	0.85	6	102.4
面粉	4.45, 4.94, 4.83 4.57, 4.68, 4.80	4.73	3.32	4.60	2.83	4	106.2
大米	7.03, 7.21, 7.12 7.17, 7.32, 7.40	7.21	1.86	7.23	-0.28	4	96.8
绿豆	14.24, 13.80, 13.68 13.32, 13.15, 12.93	13.52	3.54	13.38	1.05	3	103.4
豆奶粉	7.89, 7.58, 7.84 7.06, 7.32, 7.58	7.54	4.17	7.34	2.72	6	97.7

2.5 加热时间和反应速率常数

实验表明:反应在沸水浴中进行。加热 1min 后, $\lg(A_0/A)$ 值随时间增加而呈线性增长, 超过 5min 后由于非催化体系吸光度下降的多, 致使 $\lg(A_0/A)$ 值下降。所以本文选定加热时间为 4min。根据加热时间曲线中直线部分的数据, 计算其线性回归方程为: $\lg(A_0/A) = 0.2721t - 0.3115$ 相关系数 $R = 0.9935$ 。由此计算出此反应速率常数 $K = 7.46 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

2.6 共存离子的影响

对于 25ml 溶液中 $1\mu\text{g Cu(II)}$ 的测定, 使相对误差小于 $\pm 10\%$, 那么, 1000 倍 Mg^{2+} 、 Hg^{2+} , 800 倍 Zn^{2+} , 400 倍 Pb^{2+} , 200 倍 Ca^{2+} , 100 倍 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 WO_4^{2-} , 30 倍 Mn^{2+} 、 Ti(IV) , 20 倍 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} , 10 倍 Bi^{3+} 、 Co^{3+} 、 V(V) , 5 倍 Mo(VI) 、 Sb^{3+} 、 Zr^{4+} 共存不干扰测定。 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 可大量存在。同量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 干扰测定。加入氟化钾及酒石酸钾钠可使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 共存量大大提高。即 400 倍 Al^{3+} 、30 倍 Fe^{3+} 共存不干扰测定。

2.7 工作曲线

在确定的最佳实验条件下, 于 25ml 比色管中分别加入不同量的铜标准溶液, 按实验方法进行测定。

结果表明铜量在 $0.3 \sim 1.0\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内与 $\lg(A_0/A)$ 值呈良好线性关系, 其回归方程为: $\lg(A_0/A) = 0.7495C + 1.219 \times 10^{-2}$ ($C = \mu\text{g}/25\text{ml}$), 相关系数 $R = 0.9998$ 。根据 11 次试验的空白测定值的标准偏差的三倍计算, 本方法的检出限量为 $3.15 \times 10^{-10} \text{ g/ml}$ 。

3 样品分析

称取样品 10g 于 500ml 凯氏烧瓶中, 加入浓 H_2SO_4 5ml, 浓 HNO_3 10ml, 先以小火加热, 待剧烈作用停止后, 加大火并不断滴加浓 HNO_3 至溶液澄清透明, 继续加热至冒 SO_3 白烟, 冷却, 转移至 100ml 容量瓶中。以水定容、摇匀。吸取适量试液, 按实验方法测定, 同时做回收率实验。结果列于表 1。

从样品分析结果可以看出: 本方法的相对标准偏差在 4.17% 以下, 标准加入回收率在 96.8% ~ 106.2% 之间, 并且其平均值与文献法结果接近, 说明本方法的精密度和准确度均令人满意。

参考文献

- 1 黄伟坤. 食品检验与分析. 中国轻工业出版社, 1989, 203.
- 2 刘汉芳. 应用化学, 1987, 14(1): 75.
- 3 赵书林, 夏心泉. 化学试剂, 1995, 17(5): 297.

中国人世元年最大的国际食品和饮料展 5 月开幕

全球食品界著名品牌展会 - 法国爱博 (EXPOSIUM) 展览集团的 SIAL (国际食品展) 又一次来到中国, 和中方合作伙伴共同举办第三届中国国际食品和饮料展览会 (SIAL CHINA 2002)。

这次展会将继续在上海光大会展中心举行, 时间是 5 月 22 日至 24 日。据展会组织者介绍, 依托法国母展的国际影响力, 该展会现已成为中国最大的食品和饮料展会之一。上两届的参展商均在 300 多家, 60% 以上是国际参展商; 而参观观众有 12000 人之多, 主要是来自国内外的制造商, 经销商, 贸易代理和企业采购人员。