第 6 卷第 2 期
2016 年 6 月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 6, No. 2
54～57

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2016.02.015

溴酸钾体系十二烷基苯磺酸钠动力学分光光度法测定食品中痕量铜(Ⅱ)

沈淑君　李术艳

(漳州职业技术学院,福建 漳州 363000)

摘　要　研究了在表面活性剂十二烷基苯磺酸钠存在下,在 pH=9.00 的氨性缓冲溶液中,铜(Ⅱ)对溴酸钾氧化中性红褪色有明显的催化作用。通过测定 595 nm 下吸光度值的变化及其与铜(Ⅱ)浓度的线性关系,建立了分光光度法测定铜(Ⅱ)的新方法。方法的线性范围为 0.012～0.12 μg/mL,线性方程为:$\Delta A=6.995c-0.0977$,相关系数 $r=0.9992$,检出限为 7.74×10^{-10} g/mL。用于食品及水样中痕量铜的测定,结果令人满意,相对标准偏差(RSD,$n=6$)为 1.8%～2.3%。

关键词　催化动力学分光光度法;中性红;溴酸钾;铜;食品

中图分类号:O657.32;TH744.12^{+}1　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2016)02-0054-04

Determination of Trace Cu(Ⅱ) in Foods by Kinetic Spectrophotometry with Potassium Bromate-Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate System

SHEN Shujun, LI Shuyan

(*Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou, Fujian* 363000, *China*)

Abstract　Based on the catalytic effect of Cu(Ⅱ) on the oxidative fading neutral red by potassium bromated ($KBrO_3$) with the surfactant of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) in NH_3-NH_4 buffer solution (pH=9.0), a new catalytic spectrophotometry was presented for the determination of trace Cu(Ⅱ). A good linear relationship between the absorbance and the content of Cu (Ⅱ) was obtained at 595 nm. Under the optimum conditions, the linear range of Cu (Ⅱ) was 0.012～0.12 μg/mL. The regression equation was $\Delta A=6.995c-0.0977$ with correlation coefficient of 0.9992. The detection limit was 7.74×10^{-10} g/mL. The method has been successfully applied to the determination of copper in water and food samples with satisfactory results. The relative standard deviation (RSD, $n=6$) was 1.8%～2.3%.

Keywords　catalytic kinetic spectrophotometry; neutral red; $KBrO_3$; Cu(Ⅱ); food

0　引言

铜是人体及动植物必需的微量元素之一[1],能调节机体的新陈代谢,铜缺乏可使人体出现生理紊乱[2],但过量也会引起铜中毒[3]。因此,环境中痕量铜准确测定具有重要意义[4]。目前食品、环境样品、药物中痕量铜的测定方法有萃取分光光度法[5]和原子吸收光谱法[6]。萃取分光光度法虽然仪器要求简单,但操作繁杂,灵敏度低,而且分离富集样品时的萃取剂通常是对人体健康有毒有害的有机溶剂[7];

收稿日期:2015-12-24　　**修回日期**:2016-02-29

基金项目:福建省教育厅 A 类科技项目(JA13388);漳州市职业技术学院科研项目(ZZY1308)资助

作者简介:沈淑君,女,讲师。主要从事分析化学研究。E-mail:ssjun8008@126.com

原子吸收光谱法仪器昂贵，操作繁琐、分析成本较高[8]，不利于方法的推广与应用。催化动力学分光光度法由于设备简单[9]、操作简便[10]、灵敏度高、分析成本低[11]等优点，备受关注，而且不用有机萃取剂，弥补了原子吸收光谱法和萃取分光光度法的缺陷，具有较好的发展前景，已成为检测痕量元素的重要方法之一。近年来，催化动力学分光光度法对痕量铜的检测已有不少报道。在催化动力学分光光度法中加入适当的表面活性剂，可起到增敏、增稳、增溶的作用[12]，因此是分光光度分析中优良分析试剂。

本研究发现，由于表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的加入，铜(Ⅱ)能催化溴酸钾氧化中性红褪色，且灵敏度大大提高。对水样及食品样品中痕量铜的检测，取得令人满意的结果。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

UV2800 型分光光度计(日本岛津公司)；恒温水浴；ECPH51001S 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)；电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司)。

铜标准储备溶液(1.0 g/L)：准确称取 0.106 0 g 高纯铜粉(99.999%)，用 HNO_3(1+2)溶解后，转移到 100 mL 容量瓶中，用二次蒸馏水定容，摇匀，使用时再逐级稀释至 1.00 μg/mL 的标准溶液。

$KBrO_3$ 溶液(0.4 mol/L)；中性红溶液(5.0×10^{-4} mol/L)；十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液(10 g/L)；NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液(pH=8.0～10.0)。所用试剂均为分析纯，实验用水为二次去离子水。

1.2　实验方法

取两支 25 mL 具塞比色管，依次加入 3.0 mL 中性红，2.0 mL NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液(pH9.0)，其中一支比色管加入适量 Cu(Ⅱ)工作溶液(催化体系，吸光度 A)，另一支比色管不加(非催化体系，吸光度 A_0)，再分别加入 3.0 mL 溴酸钾，2.0 mL 十二烷基苯磺酸钠溶液，两支比色管均用二次去离子水定容至刻度，摇匀，同时放入沸水浴中加热 10 min，立即取出，用自来水冲淋、冷却 4 min，终止反应，用 1 cm 比色皿，以蒸馏水作参比，于 595 nm 波长处测定体系的吸光度差值 $\Delta A=A_0-A$。

2　结果与讨论

2.1　吸收光谱曲线

按实验方法分别测定催化及非催化反应(其中各一份不加 SDBS)的吸光度，并绘制吸收曲线，结果如图 1 所示。

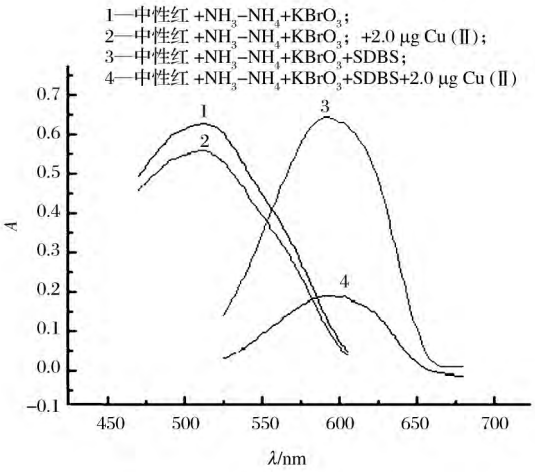

图 1　吸收曲线

Figure 1　Absorption curves

由图 1 中的曲线 1 和曲线 2 可知，在没有增敏剂 SDBS 作用下，Cu(Ⅱ)对 $KBrO_3$ 氧化中性红褪色的催化作用很小；由曲线 3 和曲线 4 可知，增敏剂 SDBS 加入后，Cu(Ⅱ)对该体系的催化作用明显增强，且最大吸收波长由 512 nm 红移到 595 nm，说明在增敏剂 SDBS 的存在下，Cu(Ⅱ)对 $KBrO_3$ 氧化中性红褪色的催化作用增强，且在波长 595 nm 处两体系的 ΔA 最大。故实验选择 595 nm 为测定波长。

2.2　酸介质及用量的选择

按实验方法，考察了 H_3PO_4、CH_3COOH、H_2SO_4、HNO_3、HCl、HAc-NaAc 及 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液对反应的影响。结果表明，在 NH_3-NH_4Cl 介质中，Cu(Ⅱ)对 $KBrO_3$ 氧化中性红褪色反应催化效果最明显。两体系褪色差异大，且稳定。故实验的反应介质选用 NH_3-NH_4Cl。

同时，考察了缓冲溶液 pH 在 8.0～10.0 范围内对体系 ΔA 的影响，结果表明，pH9.0 时，体系 ΔA 值达到最大且恒定，因此选用 pH9.0 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲溶液控制酸度。进一步考察其用量的影响，结果表明：当 NH_3-NH_4Cl 用量在 0.5～2.0 mL 时，体系的 ΔA 值随其用量增加而增大，其用量为 2.0 mL 时，体系 ΔA 值最大；继续增加时，ΔA 值开始下降，故本实验选择 pH9.0 的 NH_3-NH_4Cl 用量为 2.0 mL。

2.3　显色剂中性红用量的选择

按实验方法，考察了中性红用量在 1.0～6.0 mL 的影响，分别测定两体系的吸光度 A 和 A_0。结果如图 2 所示。

当中性红用量在 1.0～3.0 mL 之间，体系 ΔA 值不断增大，其用量为 3.0 mL 时，ΔA 值最大；增加用

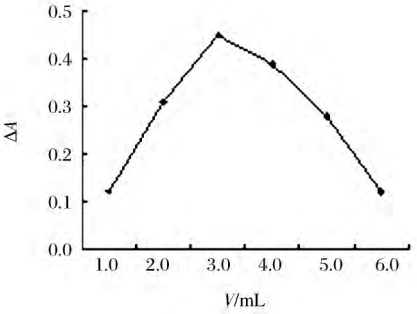

图 2 显色剂用量对 ΔA 的影响

Figure 2 Effect of amount of neutral red on absorbance

量，ΔA 值下降。因此中性红用量选择3.0 mL。

2.4 表面活性剂及用量的选择

按实验方法，考察了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、溴代十六烷基吡啶(CPB)；阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)；非离子表面活性剂吐温 80、聚氧乙烯烷基酚(TritonX-100)、聚乙烯醇(PVA)等对体系吸光度的影响，发现阴离子表面活性剂 SDBS 对反应具有明显的增敏作用。故选用 SDBS 作为本反应体系的表面活性剂。

同时考察 SDBS 用量的影响，如图 3 所示：当增敏剂用量小于 0.5 mL 时，两体系反应都较慢，ΔA 值较小；增加增敏剂用量，体系 ΔA 值不断增大；其用量在 1.5～3.0 mL 之间体系的 ΔA 值变化不明显。当其用量为 2.0 mL 时，体系的 ΔA 值最大。因此本实验选用增敏剂用量为 2.0 mL。

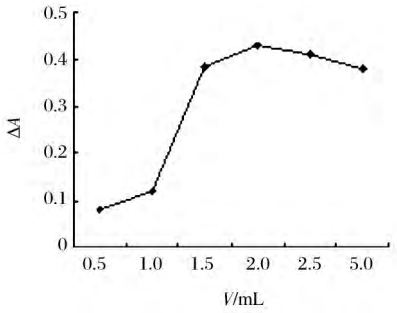

图 3 增敏剂用量对 ΔA 的影响

Figure 3 Effect of amount of SDBS on absorbance

2.5 溴酸钾用量的选择

按实验方法，考察了溴酸钾(0.1 mol/L)用量在 1.0～5.0 mL 的影响。发现随着溴酸钾溶液用量的增加，体系 ΔA 值不断增大，当其用量为 3.0 mL，ΔA 值最大，其用量继续增加，ΔA 值稍有下降，且当其用量太大时，反应速率加快，不易控制。故本实验选溴酸钾(0.1 mol/L)用量为 3.0 mL。

2.6 反应温度的选择

按实验方法，考察了不同温度(50～110 ℃)对体系 ΔA 值的影响，发现当温度低于 60 ℃时，催化与非催化体系几乎不反应，ΔA 值无明显差异；反应温度为 60～100 ℃时，随温度升高，体系 ΔA 值不断增大，100 ℃达到最大；温度继续升高，两体系 ΔA 值又迅速下降。故反应温度选择 100 ℃的沸水浴。

2.7 反应时间的选择

按实验方法，考察反应在 2～12 min 内对体系 ΔA 值的影响，结果表明，反应时间小于 4 min，两体系反应缓慢，ΔA 值很小；反应时间在 4～10 min，体系 ΔA 值不断增大，10 min 时，ΔA 值最大；反应超过 10 min，体系 ΔA 值又迅速下降。故实验选择反应时间为 10 min。

2.8 体系的稳定性

实验结果表明，该反应在低温下难以进行，反应完毕，只要用自来水冲淋、冷却 4 min 即可终止反应。故采用流水冷却终止反应。体系至少可以稳定 5 h。

2.9 工作曲线和检出限

在最佳实验条件下，按实验方法，取不同量(0.2、0.3、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mL)的 Cu(Ⅱ)标准溶液，绘制工作曲线，结果如图 4 所示。

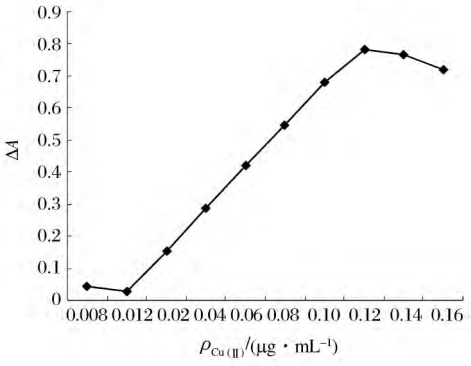

图 4 工作曲线

Figure 4 Calibration Curves

由图 4 可知，Cu(Ⅱ)的浓度(c)在 0.012～0.12 μg/mL之间时与吸光度(A)呈良好的线性关系，线性回归方程为：$\Delta A = 6.995c - 0.0977$，相关系数 $r = 0.9992$，同时进行 11 次平行空白实验，标准偏差 $\sigma = 1.80 \times 10^{-3}$。根据 3 倍标准偏差的方法得出方法的检出限为 7.74×10^{-10} g/mL。

2.10 共存离子的影响

在最佳实验条件下，考察了溶液中多种常见离子对 Cu(Ⅱ，2.0 μg/25mL)的影响，当相对误差不大于±5%时，共存离子的允许量(倍量)为：Na^+、

K^+、Ca^{2+}、PO_4^{3-}、Cl^- (2 000); Mg^{2+}、NH_4^+、CO_3^{2-}、SO_4^{2-} (1 500); Al^{3+}、Zn^{2+}、NO_3^- (1000); Ba^{2+}、Mn^{2+}、Co^{2+} (500); Ni^{2+}、Cd^{2+} (200); Pb^{2+}、V(Ⅴ)(100); Cr^{3+}、Ag^+ (50)。

3 样品分析

3.1 食品样品分析

称取 2.00 g(精确至 0.000 1 g)大米、小麦、薏米样品,于 50 mL 的小烧杯中,加入 10.00 mL 混合酸($VHNO_3$: $VHClO_4$ = 4 : 1)消解液,盖上表面皿,然后在电热板上缓慢加热消解至冒白烟,消解液澄清为止。若溶液不澄清,再加几滴混合酸,加热消解至溶液无色澄清为止,于 100 mL 容量瓶中定容。取5.00 mL样品溶液于 25 mL 比色管中,按最佳实验方法进行测定,同时做加标回收实验。结果见表 1。

表 1　食品中 Cu(Ⅱ)的分析结果

Table 1　Analytical results of Cu(Ⅱ) in food samples(n=6)　/($\mu g \cdot g^{-1}$)

样品 Samples	测定值 Found	加入铜量 Added	加标测定值 Added Found	相对标准偏差/% RSD	回收率/% Recovery
大米 Rice	6.05	0.05	6.12	1.8	100
小麦 Wheat	3.12	0.05	3.21	2.1	101
薏米 The seed of Job's tears	2.91	0.05	2.94	2.2	99.3

3.2 水样分析

移取新鲜的水样 5.0 mL 于 25 mL 比色管中,按最佳实验方法测定各水样中铜(Ⅱ)的含量,结果如表 2 所示。

表 2　水样中 Cu(Ⅱ)的分析结果及回收率

Table 2　Analytical results of Cu (Ⅱ) in water samples and recovery tests of the method(n=6)　/($\mu g \cdot mL^{-1}$)

样品 Samples	法测定值 Found	加入铜量 Added	加标测定值 Added Found	相对标准偏差/% RSD	回收率/% Recovery
自来水 Tap water	0.316	0.1	0.413	2.3	99.3
泉水 Spring water	0.453	0.1	0.554	2.1	100
井水 Well water	0.518	0.1	0.622	1.8	101

4 结论

当没有加入表面活性剂 SDBS 时,Cu(Ⅱ)不能催化溴酸钾氧化中性红褪色,加入表面活性剂SDBS后,Cu(Ⅱ)的催化作用明显,从而建立了催化动力学分光光度法测定痕量 Cu(Ⅱ)的新方法。且灵敏度大大提高,线性范围为 0.012～0.12 μg/mL,检出限为 7.74×10^{-10} g/mL。应用于食品样品及水样中痕量 Cu(Ⅱ)的测定,结果令人满意。

参考文献

[1] 东明. 微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定不同类型水样中的总铜[J]. 科技视界(*Science & Technology Vision*),2015,21(27):265-266.

[2] 耿明. 双波长双指示剂催化动力学光度法测定痕量铬和铜[D]. 淮北:淮北师范大学,2010.

[3] 葛笑兰,谢英剑. 双波长双指示剂催化光度法测定中药材中的痕量铜[J]. 淮北师范大学学报:自然科学版(*Journal of Huaibei Normal University: Natural Science*),2014,35(1):30-33.

[4] 徐鉴,邵阳,张翠玲. 分散液液微萃取-分光光度法测定水中痕量铜[J]. 应用化工(*Applied Chemical Industry*),2015,44(2):371-373.

[5] 沈友. 液膜富集碘-四氯化碳萃取光度法测定矿石中的痕量铜[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*), 2000, 7(4):18-22.

[6] 张武萍. 简析火焰原子吸收光谱法测定铜基中微量金属元素[J]. 中国化工贸易(*China Chemical Trade*), 2015,35(19):26-29.

[7] Rezaee Mohammad, Assadi Yaghoub, Hosseini Mohamm-ad-Reza Milani, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid micro-ext raction[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1116(122):1-9.

[8] 严小平. 催化动力学褪色分光光度法测定痕量铜(Ⅱ)及其在食品中的应用[J]. 光谱实验室(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*), 2010,27(6):2167-2170.

[9] 沈淑君,邹小勇. 茜素红-十六烷基三甲基溴化铵催化动力学光度法测定痕量铬(Ⅵ)[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2013,33(12):47-51.

[10] 沈淑君,邹小勇. 氯酸钾体系催化动力学光度法测定痕量钒(Ⅱ)[J]. 分析试验室(*Chinese Journal of Analysis Laboratory*),2012,31(7):87-89.

[11] 王书民,樊雪梅,张晓晶,等. 催化动力学光度法测定锌尾矿中痕量铅[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2013,33(6):42-46.

[12] 张羽,成杰民. 十二烷基苯磺酸钠在分光光度法测量土壤中痕量钒的应用[J]. 绿色科技(*Journal of Green Science and Technology*),2013,33(9):164-167.