

# 茜素应用于识别硼酸的研究

周炳江 朱红华 方克鸣 吴小华<sup>①</sup>

(浙江师范大学化学与生命科学学院 浙江省金华市迎宾大道 688 号 321004)

**摘要** 应用紫外-可见分光光度法研究了茜素与硼酸之间的识别行为, 结果表明, 在 pH 9.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲介质中, 茜素与硼酸形成 1:1 稳定络合物, 使茜素的吸收光谱发生明显蓝移, 溶液颜色由玫红色变为橙黄色, 阴离子  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  等均未引起茜素的吸收光谱及溶液颜色发生明显变化, 因此茜素可以选择性识别硼酸。初步探讨了茜素与硼酸之间的相互作用机理, 并对茜素识别硼酸与茜素识别阴离子的机理进行了比较。

**关键词** 紫外-可见分光光度法; 硼酸; 茜素; 识别

**中图分类号:** O657.32

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-8138(2011)02-0922-05

## 1 引言

硼酸为无色、无臭、透明的结晶粉末, 一般作为收敛剂、防腐剂用于日用化工产品。早期硼酸曾用作食品防腐剂和膨松剂, 但由于其毒性较强, 长期摄入会引起人体蓄积性中毒, 大量摄入引起急性中毒, 对健康危害较大, 因此我国《食品安全法》和《食品添加剂卫生管理办法》已明令禁止硼酸作为食品添加剂使用。但是一些不法商贩在利益的驱使下, 在粽子、豆腐皮、米粉、面条和腐竹等加工过程中添加硼酸, 以增加粮食制品的韧性、脆度、保水性及保存期<sup>1-3]</sup>。为了保障消费者的身体健康, 食品中硼酸的检测是一项非常重要的工作。

以分子识别为基础的主-客体化学已经成为当今研究的热点, 主要是通过筛选特异性识别物质的生色离子载体, 建立灵敏度高、选择性好的阴离子、阳离子及分子光化学传感体系, 实现裸眼检测<sup>4-6]</sup>。本文以茜素为主体分子研究主体与硼酸之间的相互作用, 并初步探讨了茜素与硼酸之间的相互作用机理, 同时比较了介质对主客体之间相互作用的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

UV1900PC 紫外-可见分光光度计(上海亚研科技有限公司); PB-10 型酸度计(北京赛多利斯仪器系统有限公司); 1cm 石英比色池(江苏省宜兴市晶科光学仪器有限公司)。

硼酸溶液:  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 茜素乙醇溶液:  $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH 9.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液:  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液和  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液在酸度计上调至所需酸度。

实验所用试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

<sup>①</sup> 联系人, 电话: (0579) 82287721; E-mail: fenxi\_324@yahoo.cn

作者简介: 吴小华(1961—), 女, 浙江省兰溪市人, 教授, 本科, 主要从事分子光谱分析工作。

周炳江(1985—), 女(壮族), 广西防城港市人, 硕士研究生, 主要从事分子光谱分析工作。

## 2.2 实验方法

在 pH 9.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液介质中, 考察硼酸及常见阴离子对茜素吸收光谱的影响。吸收光谱在 UV1900PC 型紫外-可见分光光度计上测绘, 1cm 石英比色池。

## 3 结果与讨论

### 3.1 茜素对硼酸的选择性识别

通过吸收光谱研究了茜素与硼酸及不同阴离子显色反应的差异。分别吸取 0.5mL 茜素溶液( $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 于一系列 10mL 比色管中, 加入 pH 9.0 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液 1mL, 再分别加入  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  溶液( $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 0.5mL, 用水稀释至刻度, 混合均匀后放置片刻, 考察茜素对硼酸及阴离子的响应。此时茜素的浓度为  $5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 硼酸及阴离子的浓度是茜素浓度的 100 倍。

茜素在 pH 9.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲介质中的最大吸收波长分别为 328nm 和 523nm, 加入硼酸及阴离子后, 其吸收光谱变化如图 1 所示。当加入 100 倍量硼酸时, 328nm 处吸收峰位置不变, 吸光度减小; 523nm 处吸收峰蓝移至 486nm 处, 溶液颜色由玫红色变为橙黄色。而 100 倍量的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  溶液加入后均未引起茜素吸收光谱和溶液颜色的变化, 仅使 328nm 和 523nm 处的吸光度发生微小变化。由此可见茜素对硼酸具有选择性识别作用, 并能够用于裸眼识别。

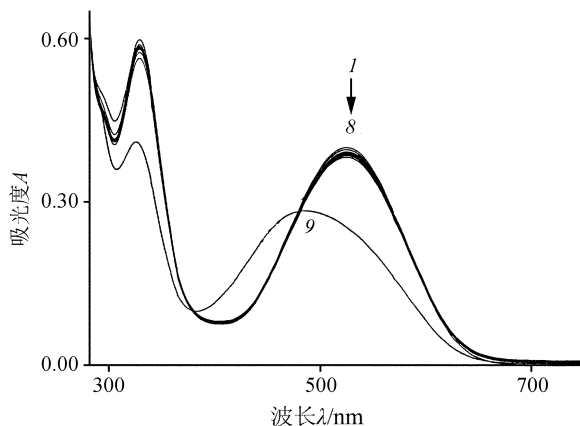


图 1 茜素与硼酸及不同阴离子相互作用时的吸收光谱

曲线 1—9 为: 空白,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  及阴离子浓度均为  $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 1 100 倍量干扰离子存在下茜素( $5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ ) 中加入 100 倍量硼酸的吸光度

$\text{H}_3\text{BO}_3$ + 离子	$\Delta A_{523\text{nm}}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.161
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{F}^-$	0.161
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{Cl}^-$	0.159
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{Br}^-$	0.165
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{I}^-$	0.163
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{Ac}^-$	0.161
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{NO}_3^-$	0.168
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.159
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{Na}^+$	0.159
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{K}^+$	0.165
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + EDTA+ $\text{Ca}^{2+}$	0.157
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + EDTA+ $\text{Mg}^{2+}$	0.168
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + EDTA+ $\text{Zn}^{2+}$	0.165
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + EDTA+ $\text{Cu}^{2+}$	0.163
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + EDTA+ $\text{Fe}^{3+}$	0.159
$\text{H}_3\text{BO}_3$ + EDTA+ $\text{Al}^{3+}$	0.164

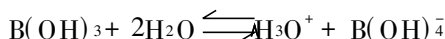
干扰试验 (见表 1) 表明, 在 100 倍量  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  及  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  存在下, 分别加入 100 倍量的硼酸, 吸收光谱与只加入硼酸的情况一样, 且在 523nm 处的吸光度变化在  $\pm 5\%$  以内,

这表明阴离子的存在不干扰茜素与硼酸的显色反应; 金属离子  $K^+$ 、 $Na^+$  的影响与阴离子相同,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  等加入 EDTA 掩蔽后 523nm 处的吸光度变化在  $\pm 5\%$  以内, 其中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  存在下的吸收光谱与只加入硼酸的情况一样, 但  $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  的吸收光谱发生了变化, 这是因为  $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  与 EDTA 形成了有色络合物。

### 3.2 茜素与硼酸的相互作用研究

由滴定曲线(图 2)可见, 随着硼酸浓度的增加, 523nm 处的吸收强度逐渐降低, 430—500nm 区间的吸收强度逐渐增加, 在 461nm 处出现一个新的吸收峰, 溶液颜色由玫红色逐渐变为橙黄色, 并于 292、380nm 及 480nm 处分别出现 3 个等吸收点, 说明茜素与硼酸形成了一种新物质。

硼酸是一元路易斯酸, 其酸性来源不是本身给质子, 而是由于硼的缺电子性, 能加合水分子的氢氧根离子释放出质子, 反应式如下:



$B(OH)_4^-$  具有比硼酸更强的络合能力, 因为硼酸本身为  $sp^2$  杂化的平面三角形, 但硼酸与多羟基化合物反应生成的络合物为  $sp^3$  杂化的四面体构型, 反应过程中需要改变键长、键角, 而  $B(OH)_4^-$  本身就是四面体构型, 反应时键角基本没有发生变化, 所以水溶液中硼酸先转化成  $B(OH)_4^-$  再与多羟基化合物进行反应<sup>[7]</sup>。

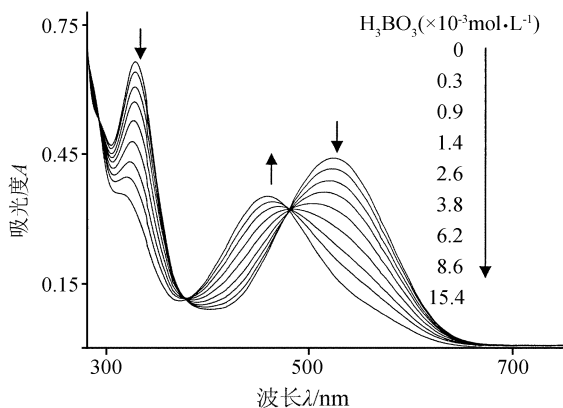


图 2 不同浓度硼酸存在时茜素 ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的吸收光谱

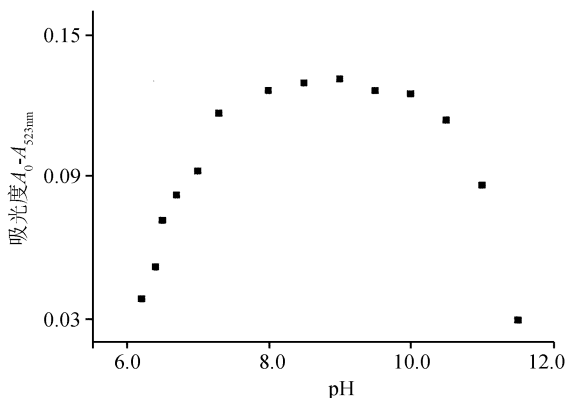


图 3 523nm 处吸光度差值随溶液 pH 的变化

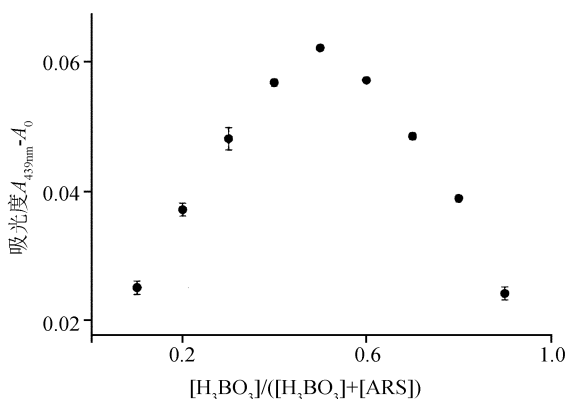


图 4 硼酸与茜素的 Job 曲线

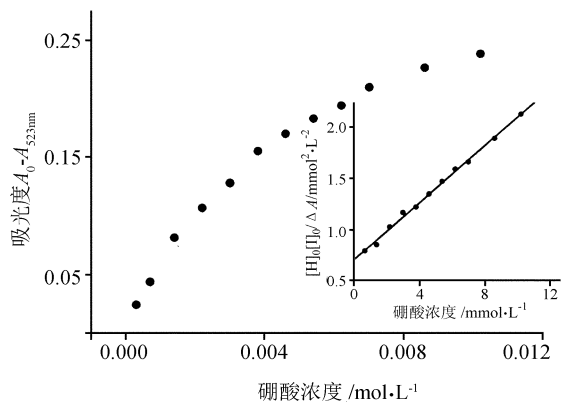


图 5 吸光度差值 ( $\Delta A = A_0 - A_{523\text{nm}}$ ) 与硼酸浓度的变化曲线, 内插图为本西-海德布兰曲线

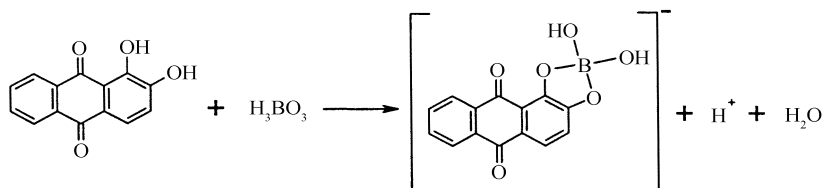
溶液酸度直接影响茜素与硼酸的反应, 酸度较低时有利于  $B(OH)_4^-$  的生成, 即有利于反应的进行。由图 3 可见, 显色反应在 pH 7.9—10.0 的范围内, 523nm 处的吸光度差值出现一个平台; pH > 10, 吸光度差值骤降, 这主要是因为酸度过低, 导致两者反应生成的络合物分解<sup>[8]</sup>。本实验在 pH 9.0 的条件下进行。

硼酸可与顺式邻羟基化合物反应, 生成 1:1 或 1:2 的络合物<sup>[9,10]</sup>。由 Job 曲线(图 4) 可以得出, 茜素与硼酸的络合比为 1:1。实验时加入的硼酸浓度大于 10 倍的茜素初始浓度, 即  $[H]_0/[I]_0 > 10$ , 因此可根据 Benesi-Hildebrand 公式计算出两者的结合常数  $K_s$ 。

$$\frac{[H]_0[I]_0}{\Delta A} = \frac{1}{K_s \cdot \Delta \epsilon} + \frac{[H]_0}{\Delta \epsilon}$$

式中  $[H]_0$  和  $[I]_0$ ——硼酸浓度和茜素浓度, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\Delta A$  和  $\Delta \epsilon$ ——523nm 处茜素与硼酸反应前后的吸光度差值和摩尔吸光系数差值,  $\Delta \epsilon$  的单位为  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $K_s$ ——结合常数, 单位为  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

以  $[H]_0/[I]_0/\Delta A$  ( $\text{mmol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ) 对  $[H]_0$  ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 作图得 Benesi-Hildebrand 曲线(图 5 内插图), 结果表明,  $[H]_0/[I]_0/\Delta A$  与  $[H]_0$  存在着良好的线性关系( $r = 0.9983$ ), 进一步说明茜素与硼酸反应形成 1:1 的络合物, 根据直线的斜率和截距得到结合常数  $K_s$  为  $147 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。据此推测茜素与硼酸的反应式如下:



文献[11]报道茜素在乙腈介质中可选择性识别  $F^-$  和  $Ac^-$ , 其识别机理是茜素与阴离子之间通过氢键作用形成主客体配合物。在 pH 9.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  的缓冲介质中, 茜素与阴离子之间的氢键作用几乎不存在, 但在该条件下, 茜素与硼酸之间通过配位键形成稳定络合物, 从而茜素可以在阴离子存在下选择性识别硼酸。因此介质对主客体之间的相互作用存在影响。

## 4 结论

在 pH 9.0  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$  的缓冲介质中, 茜素对硼酸具有选择性识别作用。该体系简单、环保, 可在水介质中进行, 反应速度快, 不足之处是灵敏度不太理想。目前裸眼识别硼酸还未见文献报道, 光度法测定硼酸的方法普遍存在反应条件苛刻, 操作复杂等不足之处, 如姜黄素法、甲亚胺-H酸法<sup>[12,13]</sup>, 所以研究具有高选择性, 高灵敏度的化学传感器用于硼酸的检测具有很大的发展空间。

## 参考文献

- [1] Krejcová A, Cernohorsky T. The Determination of Boron in Tea and Coffee by ICP-AES Method[J]. *Food Chem.*, 2003, **82**(2): 303—308.
- [2] 汪静玲, 钟汉鹏. ICP-AES 法测定腐竹中硼的研究[J]. *光谱实验室*, 1998, **15**(4): 79—83.
- [3] 池卫廷, 谢少斌, 杨贵彬. 45 种食品中硼含量的测定及分析[J]. *河南预防医学杂志*, 2010, **21**(3): 170—174.
- [4] Tsubaki K. Colorimetric Recognition Using Functional Phenolphthalein Derivatives[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2008, **61**(3—4): 217—225.

- [5] Sheng R L, Wang P F, Liu W M *et al.* A New Colorimetric Chemosensor for  $Hg^{2+}$  Based on Coumarin Azine Derivative[J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, **128**(2), 507—511.
- [6] 李来生, 葛小辉, 黄志兵等. 光谱法研究羟基葫芦[b] 脲与甲基橙的分子识别作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(7): 1393—1397.
- [7] 钱国强, 林雪, 何炳林. 硼酸与多羟基化合物的反应及硼选择性树脂[J]. 离子交换与吸附, 1994, **10**(4): 375—382.
- [8] Springsteen G, Wang B H. A Detailed Examination of Boronic Acid-Diol Complexation[J]. *Tetrahedron*, 2002, **58**(26): 5291—5300.
- [9] Sahin I, Nakiboglu N. Voltammetric Determination of Boron by Using Alizarin Red S[J]. *Analytica Chimica Acta.*, 2006, **572**(2): 253—258.
- [10] 谭晓明, 尚永华, 李焰. 硼酸根与甲基酚醛树脂中酚羟基和邻位羟甲基的整合反应[J]. 离子交换与吸附, 2002, **18**(1): 69—75.
- [11] 吴芳英, 胡美华, 刘松. 茜素应用于阴离子识别[J]. 南昌大学学报, 2006, **29**(1): 84—87.
- [12] 阚斌. 姜黄素光度法测定硼量国际标准的共同试验[J]. 冶金分析, 2002, **22**(1): 65—67.
- [13] Oxspring D A, McClean S, O' Kane E *et al.* Study of the Chelation of Boron with Azomethine H by Differential Pulse Polarography, Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis and Its Analytical Applications[J]. *Analytica Chimica Acta.*, 1995, **317**(1—3): 295—301.

## Recognition of Boric Acid by Alizarin

ZHOU Bing-Jiang ZHU Hong-Hua FANG Ke-Ming WU Xiao-Hua

(College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, P. R. China)

**Abstract** Recognition of boric acid by alizarin was studied by UV-Vis spectrophotometry. The alizarin could form a complex with boric acid at  $Na_2HPO_4-NaH_2PO_4$  buffer solution with pH of 9.0. The process induced an obvious blue shift, and the color of the solution turned from rose to orange, yet the addition of anions, such as  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Ac^-$ ,  $NO_3^-$  and  $C_2O_4^{2-}$ , almost did not course obvious changes for adsorption of alizarin and colour of solution, and alizarin can recognize boric acid. The mechanism of recognizing boric acid with alizarin was discussed preliminarily, and compared with the mechanism of recognizing anions with alizarin.

**Key words** UV-Vis Spectrophotometry; Boric Acid; Alizarin; Recognition

### 上网查阅核心期刊的方法

1. 在浏览器的地址栏上输入“核心期刊”。当出现菜单后, 点击“核心期刊目录”, 再点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请查第4编: 自然科学, 再查06/07—化学/晶体学, 第21号即是。

也可以在浏览器的地址栏上输入 [www.google.cn](http://www.google.cn) 或 [www.baidu.com](http://www.baidu.com), 再输入“核心期刊”后, 点击“中文核心期刊要目总览(2008版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。

2. 上中国期刊网, 点击“核心期刊导航”。

1) 在浏览器上输入 [www.cnki.net](http://www.cnki.net) 然后回车, 进入中国知网(即中国期刊网)首页。

2) 找到“学术文献总库特色导航”, 点击“期刊大全(9268种)”, 进入“中国学术文献网络出版总库”。

3) 点击左侧“核心期刊导航”, 首页出现后, 找到“第四编自然科学(351种期刊)”, 即可查阅自然科学各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请点击“化学/晶体学类”, 出现期刊的“图形方式”(即期刊的封面)后, 在第1页的第3排左起第2图即为《光谱实验室》。点击《光谱实验室》即可查阅有关内容。

论文一般在发表两个月之后, 上网才能检索到。