

共振光散射法测定白酒中的微量铜

赵霞^{1,2}, 李珍贵¹, 丁中涛², 曹秋娥²

(1.大理学院生命科学与化学学院, 云南 大理 671000; 2.教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南大学化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

摘要: 在聚乙烯醇(PVA)存在下, Cu(II)与钨酸盐及丁基罗丹明 B (BRB)形成的离子缔合物在 602.4 nm 处产生强烈的共振瑞利散射现象, 且相对于试剂空白, 缔合物体系的散射光强度(I)与 Cu(II)质量浓度在 0.02 ~ 0.50 μg/25 mL 范围内具有良好的线性关系, 据此建立的测定 Cu(II)的共振光散射法的检出限可达 0.93 ng/mL, 且大量存在的常见离子对 Cu(II)的测定不产生干扰。本法用于白酒中铜的测定, 结果满意。

关键词: 白酒; 铜; 检测; 共振光散射技术

中图分类号: TS262.3; TS261.7

文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2007)10-0088-02

Determination of Trace Copper Ion in Liquor by Resonance Light - Scattering

ZHAO Xia^{1,2}, LI Zhen-gui¹, DING Zhong-tao² and CAO Qiu-e²

(1.Department of Life Science and Chemistry, Dali University, Dali, Yun'nan 671000; 2.Key Lab of Medicinal Chemistry for Nature Resource, Ministry of Education, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The intensive signal of the resonance light-scattering at 602.4 nm was observed when the ion-associated complex was formed among copper, tungstate and butyl rhodamine B (BRB) in the presence of polyvinyl alcohol. The enhancement in the scattering intensity (I) at 602.4 nm was linearly related to the concentration of Cu (II) in the range of 0.02 ~ 0.50 μg/25 mL with the detection limit of 0.93 ng/mL. The method developed based on this phenomenon was free from the interference of a lot of common ions. The method can be applied in the determination of micro amounts of Cu (II) in liquor with satisfactory determination results.

Key words: liquor; copper; determination; resonance light-scattering technique

铜是维持人体正常新陈代谢不可缺少的微量元素, 广泛存在于食品、海产品、茶及酒中, 对其含量的测定, 在食品检验、卫生保健工作中具有十分重要的意义。微量铜测定的常见方法主要有分光光度法^[1-2]、催化动力学光度法^[3-4]、原子吸收法^[5-6]、荧光法^[7]以及散射光谱法等^[8]。散射光谱法是近年来发展起来的新的分析测试技术, 它具有简便快速、灵敏度高的特点, 已广泛应用于蛋白质、核酸及一些金属离子的测定, 但未见利用此技术通过 Cu(II)与钨酸盐及丁基罗丹明 B 形成离子缔合物测定铜的报道。本文利用 Cu(II)与 WO₄²⁻及丁基罗丹明 B(BRB)在聚乙烯醇(PVA)的存在下, 生成离子缔合物的反应, 建立了测定 Cu(II)的共振光散射法。方法选择性好, 大多数常见元素的允许量为铜量的 5~100 倍, 可不经分离直接用于白酒样品中铜的测定, 结果满意。

1 材料与仪器

1.1 试剂与仪器

收稿日期: 2007-05-29

作者简介: 赵霞, 女, 云南大理人, 副教授, 主要从事光谱分析研究。

铜标准溶液: 准确称取 0.1000 g 铜 (纯度 99.99%) 于小烧杯中, 加入 10 mL 8.0 mol/L 硝酸, 加热溶解, 继续加热除去氮氧化物, 冷却, 移入 100 mL 容量瓶中定容, 此溶液含铜 1.000 mg/mL, 用时以 0.01 mol/L 硝酸溶液逐级稀释成工作溶液; 钨酸钠溶液 0.5 g/L; 丁基罗丹明 B (BRB) 溶液 0.2 g/L; 表面活性剂: 聚乙烯醇-124 (PVA)、吐温-80 (Tween-80)、吐温-20 (Tween-20)、乳化剂 OP、阿拉伯胶、Triton X-100 溶液, 20 g/L。所用试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

F-4500 荧光分光光度计: 日本岛津。

1.2 实验方法

取适量的铜标准溶液或样品溶液于 25 mL 的比色管中, 加入 1.0 mL 0.5 g/L 钨酸钠溶液, 再用水稀释至 12.5 mL, 放置 10 min, 依次加入 5.0 mL 6.0 mol/L 硫酸溶液, 1.0 mL 20 g/L PVA 溶液和 2.5 mL 0.2 g/L BRB 溶液, 稀释至刻度后混匀。将溶液置于 1.0 cm 吸收池中,

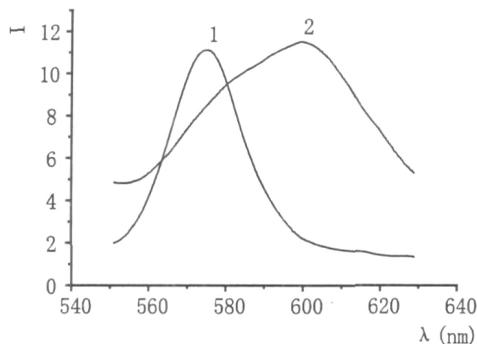
于激发和发射狭缝宽度均为 2.5 nm 处, 采用 $\alpha/\alpha_m = 602.4 \text{ nm}/602.4 \text{ nm}$ 条件, 测量其共振散射光强度 I 。不加铜, 按上述步骤做空白, 测其共振散射光强度 I_0 , 计算 $I = I - I_0$ 。

2 结果与分析

2.1 共振散射光谱与测定波长的选择

按照实验方法绘制的缔合物体系及试剂空白的共振瑞利散射光谱图见图 1。由图 1 可知, 试剂空白样在 574.8 nm 附近有一很大的共振散射峰, 而在试剂空白中加入 $\text{Cu}(\text{II})$ 后, 此共振散射峰红移至 602.4 nm, 同时, 体系在 602.4 nm 处的共振光散射信号随 $\text{Cu}(\text{II})$ 加入量的增加而增强。这一实验现象说明, $\text{Cu}(\text{II})$ 与钨酸盐及罗丹明 B 之间存在明显的缔合作用, 从而导致光散射信号的红移。实验选择 602.4 nm 作为散射光测定波长。

2.2 反应条件的选择



注: 1. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PVA} + \text{BRB}$; 2. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Cu}(\text{II}) + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PVA} + \text{BRB}$ ($\rho_{\text{Cu}(\text{II})} = 12.5 \text{ ng/mL}$)

2.2.1 无机酸及用量

试验了 6.0 mol/L H_2SO_4 、 HCl (1+1)、 HNO_3 (1+1) 及 HClO_4 (1+1) 对体系光散射信号的影响, 结果表明, 加入 6.0 mol/L H_2SO_4 体系的灵敏度和稳定性最好, 因此实验选用 6.0 mol/L H_2SO_4 为反应介质。其用量达到 5.0 mL 以上时, I 值较大且 I_0 值较小, 实验选用 6.0 mol/L H_2SO_4 用量为 5.0 mL。

2.2.2 钨酸钠用量

Na_2WO_4 溶液的浓度影响试剂空白样及缔合物体系的散射光强度。随体系中 Na_2WO_4 浓度的增加, 试剂空白样的散射光强度不断增大, 而缔合物体系的散射光强度先增加后减弱。当 0.5 g/L Na_2WO_4 溶液的用量在 1.0 ~ 1.5 mL 之间时, 缔合物体系与试剂空白样的散射光强度的差值达到最大且基本稳定。实验选用 0.5 g/L Na_2WO_4 溶液 1.0 mL。

2.2.3 BRB 用量

加入 2.5 ~ 4.0 mL 0.2 g/L BRB 溶液, 基本不影响缔合物体系与试剂空白样散射光强度的差值, 实验选用

0.2 g/L BRB 溶液 2.5 mL。

2.2.4 表面活性剂及用量

阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂使体系析出“色淀”, 非离子表面活性剂和水溶性高分子化合物使体系保持清亮。用 PVA、阿拉伯胶、Triton X-100、OP、Tween-80 及 Tween-20 作对照试验, 结果表明, 使用 PVA 为增效剂效果最好, 加入 0.5 ~ 2.0 mL 20 g/L PVA 散射光强度高且恒定, 实验采用 1.0 mL。

2.2.5 反应时间和稳定性

$\text{Cu}(\text{II})$ 与 WO_4^{2-} 形成杂多酸需 5 min 以上, 而杂多酸则能与 BRB 迅速形成缔合物。因此, 本实验在加入 Na_2WO_4 后, 选用放置 10 min。缔合物一旦形成, 在 PVA 存在下能稳定存在 24 h 以上。

2.2.6 线性范围、灵敏度、精密性

在最佳实验条件下, 铜量在每 25 mL 0.02 ~ 0.5 μg 范围内与散射光增强强度 (I) 成线性关系, 线性回归方程为 $I = 31.038 c (\mu\text{g}/25 \text{ mL}) - 0.467$, 相关系数 $r = 0.9987$, 检出限为 0.93 ng/mL, 对 0.016 $\mu\text{g/mL}$ 铜测定的相对标准偏差为 0.95% ($n = 9$)。

2.2.7 共存离子影响

对于 0.4 μg Cu^{2+} , 测定误差 $\pm 5\%$, 下列共存离子 (μg) 不干扰: Cl^- 、 Br^- 、 I^- (2000); Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (300); Zn^{2+} (200); Hg^{2+} (100); Co^{2+} (50); Te^{3+} (20); F^- (15); Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 $\text{B}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ (10); Fe^{3+} (8); Cd^{2+} 、 $\text{Ga}(\text{III})$ 、 Cr^{3+} 、 Sn^{4+} 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 Ni^{2+} (5); Al^{3+} 、 $\text{V}(\text{V})$ (4); $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Pt}(\text{II})$ (2); Au^{3+} 、 $\text{As}(\text{V})$ 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{P}(\text{V})$ (1); 等量的 Sb^{3+} 干扰测定。由此可见, 大多数常见离子不干扰。

2.3 样品的测定

移取市售白酒样 10.0 mL, 放于 50 mL 小烧杯中, 加入 1.0 mL 硝酸, 在电热板上缓慢加热至近干后, 用 0.01 mol/L 硝酸溶液定容至 25 mL 待用。

移取适量试液于 25 mL 比色管中, 按实验方法测定铜量, 并同时作标准加入回收实验, 测定结果见表 1。

表1 酒样分析结果

项目	白酒样1#	白酒样2#
单次测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	0.075, 0.078,	0.040, 0.038,
	0.074, 0.072,	0.042, 0.039,
	0.070	0.041
平均值 ($\mu\text{g/mL}$)	0.074	0.040
RSD (%)	4.1	3.9
标准加量 (μg)	0.16	0.16
测得值 (μg)	0.28	0.235
回收率 (%)	100.5	97.9

3 结论

实验发现, 在 PVA 存在下, $\text{Cu}(\text{II})$ 与钨酸盐及丁基罗丹明 B (BRB) 形成的离子缔合物较试剂空白的散射

(下转第 92 页)

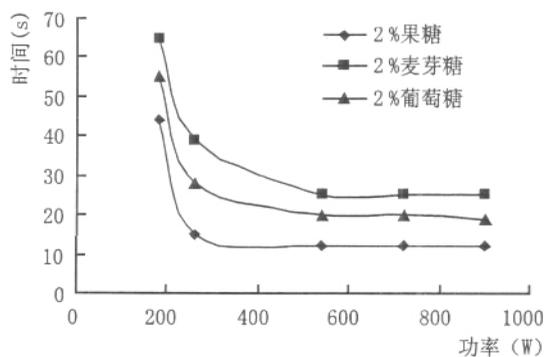


图2 还原糖出现砖红色时间与微波功率的关系

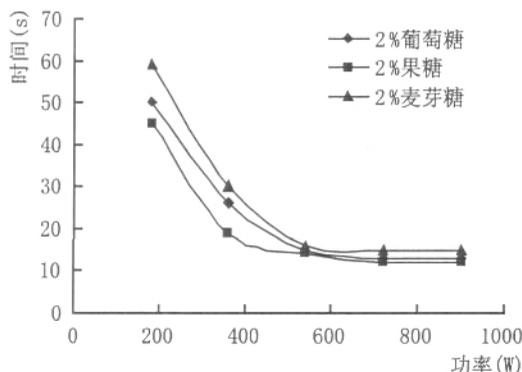


图3 还原糖出现砖红色时间与微波功率关系

质各自出现砖红色的时间基本不变; 但与 Tollens 反应不同的是麦芽糖所需时间较长, 约 25 s; 葡萄糖 20 s, 果糖最短, 仅需 12 s。微波功率超过 500 W 时, 与传统的水浴加热相比, 果糖、麦芽糖、葡萄糖出现银镜的时间分别缩短 5.3 倍、12 倍和 6.4 倍。

2.4 Fehling 反应

分别加入 1 mL 费林试剂甲、1 mL 费林试剂乙和 5 滴 2 %糖溶液, 放入微波炉中, 在不同功率下反应, 记录反应时间。结果见表 4。图 3 为还原糖出现砖红色时间与微波功率的关系。

表 4 5 种糖类物质与 Fehling 试剂反应所需时间

项目	微波功率(W)				
	180	360	540	720	900
2 %葡萄糖	50	26	15	13	13
2 %果糖	45	19	14	12	12
2 %麦芽糖	59	30	16	15	15
2 %蔗糖	/	/	/	/	/
2 %淀粉	/	/	/	/	/

由图 3 可知, 果糖、麦芽糖、葡萄糖出现砖红色的变化规律是随微波功率增大, 反应所需时间不断缩短。当微波功率超过 500 W 时, 随微波功率增大, 3 种糖类物质出现砖红色的时间非常接近, 13~15 s; 麦芽糖需

15 s, 葡萄糖 13 s, 果糖 12 s。微波功率超过 500 W 时, 与传统的水浴加热相比, 果糖、麦芽糖、葡萄糖出现银镜的时间分别缩短 5.1 倍、12 倍和 5.1 倍。

3 讨论

在微波辐射条件下各反应的反应时间均大幅缩短, 微波法比传统水浴加热法更加快速、简便; 对非还原性糖类物质蔗糖和淀粉, 在微波辐射条件下 Tollens 反应、Benedict 反应、Fehling 反应并未发生, 与传统法结果一致, 说明微波辐射并未改变上述糖类物质鉴定反应的性质。值得指出的是, 在微波辐射条件下, Benedict 反应和 Fehling 反应, 样品由部分变红到全部变红非常迅速, 在目测的情况下存在一定的误差。

参考文献:

[1] 万芳, 易灵, 柴岚岚, 等. 多元磷酸酯的微波合成[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(6): 715- 718.
 [2] 周金梅, 林敏, 徐炳渠, 等. 推荐一个基础有机化学新实验——微波辐射合成肉桂酸酯[J]. 大学化学, 2005, 20(3): 43- 44.
 [3] 兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研组.?????? [M], 北京: 人民教育出版社, 1978.75- 90.
 [4] 天津大学有机化学教研室、华东石油学院有机化学教研室. 有机化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1978.125- 127.

(II) [J]. 分析化学, 2001, 29(8): 907- 909.
 [4] 郑怀礼, 龙腾锐, 祝艳. 催化动力学褪色光度法测定痕量铜()的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(1): 114- 117.
 [5] 张秀香, 王旭珍, 金海英. 标准加入原子吸收法连续测定果酒中钙铁铜的含量[J]. 酿酒科技, 2000, (2): 75- 76.
 [6] 孙淑清, 曾铃, 代丽双, 等. 火焰原子吸收光谱法测定葡萄中的铜含量[J]. 辽宁工学院学报, 2005, 25(6): 418- 420.
 [7] 林福兰. 一种测定食品中痕量铜()的催化荧光新方法[J]. 食品科学, 2003, 24(9): 116- 119.
 [8] 曾晓燕, 黄婉莹, 吴雪群, 等. 散射光谱法测定微量铜的研究[J]. 江西化工, 2005, (4): 117- 119.

(上接第 89 页)

光强度明显增强, 且 $I = I_0$ 随 Cu(II) 浓度的增加而增大, 其 I 值与 Cu(II) 浓度成正比, 有良好的线性关系。方法选择性好, 对白酒样品无需分离, 可直接测定样品中 Cu(II) 的含量。

参考文献:

[1] 李祖碧, 王加林, 徐其亨. 丁基罗丹明 B- 铜钨杂多酸光度法测定微量铜[J]. 分析试验室, 1997, 16(6): 6-9.
 [2] 赵霞, 曹秋娥, 朱洪友, 等. 一个新的 8- 磺酰氨基喹啉衍生物与铜(II) 的显色反应及其应用[J]. 化学试剂, 2001, 23(5): 282- 283.
 [3] 王旭珍, 庞秀江, 朱启秀, 等. 催化动力学光度法测定痕量铜