

离心光度法测定酒中微量 $Zn(II)$ 的方法研究*

方文焕 林志勇 吴绍祖

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究一种高灵敏测定酒中微量 $Zn(II)$ 的新方法——离心光度法. 在 pH 为 1.30 的 $Zn-SCN-CV$ 三元离子缔合物体系中, λ_{max} 为 598 nm 的表观摩尔吸光系数 ϵ_{598} 为 $3.39 \times 10^5 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $Zn(II)$ 在 $1.5 \times 10^{-6} \sim 13.8 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 范围内呈线性关系.

关键词 离心, 光度法, $Zn(II)$, 酒

分类号 O 657.31

锌是生命的重要角色, 在人体内可形成 70 多种含锌酶^[1], 具有重要的生理功能. 又是维持核酸正常代谢的微量元素之一. 但人体内锌含量也仅有十万分之一, 过多摄入或累积, 都对人体有极大危害, 轻则出现头晕、呕吐、肠泻^[2~4], 重则可引发胃癌^[5]等, 经研究表明健康人每日摄取锌量为 10~15 mg^[6]. 因此国际上对食品中含锌量均有限制, 我国《食品卫生标准》也作了规定, 但目前尚无统一的标准检验方法, 只侧重于酒品的感官检查和理化检查. 为此, 研究酒中微量 $Zn(II)$ 的检验方法对于环境检测、医学、食品、临床实践都具有重要意义. 本文提出的离心光度法测定酒中微量 $Zn(II)$ 尚未见报道, 它具有灵敏度高、选择性好、可用普及型分光光度计进行测定等优点.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂 $Zn(II)$ 标准溶液为 $1.53 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ ^[7]; $1.0 mol \cdot L^{-1}$ 的 $KSCN$ 水溶液; $1.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ 结晶紫(CV)水溶液.

1.1.2 主要仪器 721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂); PHS-2C 型酸度计(上海雷磁仪器厂); 800 型离心机(上海手术器械厂); 毛细管真空抽滤装置(自装).

1.2 实验方法

取 $Zn(II)$ 0~9.00 μg 于 25 mL 小烧杯中, 加入 1.0 mL $1.0 mol \cdot L^{-1} KSCN$, 加水至水相总体积为 8.5 mL, 用盐酸调节 pH 1.30, 然后转入 10 mL 离心管中, 加入 1.0 mL $1.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} CV$, 以水调整使水相最终体积为 10.0 mL, 摇匀后将离心管置于离心机中(3 500 r ·

* 本文 1995-09-30 收到

min^{-1})离心 10 min,用玻璃毛细管真空装置将其清液抽吸除弃.粘附在离心管内壁的 $[\text{Zn-SCN-CV}] \cdot n[\text{SCN-CV}]$ 这一复杂离子缔合型加合物(简称有色型体^[7],下同)用 0.50 mL DMF(二甲基甲酰胺)溶解后并以水定容为 10.0 mL 摇匀、以试剂空白作参比,用 0.5 cm 比色皿于 λ_{max} 为 598 nm 处测其吸光度.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱曲线

取 $\text{Zn}(\text{I})$ 标准液 8.0 μg ,按实验方法进行沉淀、离心、光度测定并绘制 $[\text{Zn-SCN-CV}] \cdot n[\text{SCV-CV}]$ 复杂离子缔合型加合物试剂空白及染料 CV 的吸收曲线(图 1).图 1 中四条曲线所反映的光学特性及其变化规律相似,且最大吸收峰位置完全一致.由于 Zn^{2+} , SCN^- 及 $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 在此光区内无明显吸收,表明有色型体在 DMF 溶液中所产生的吸光值几乎全是由染料 CV 所贡献的.因为离子缔合物 $[\text{Zn-SCN-CV}]$ 具有吸附大量配位基(SCN^-)与染料 CV 组成的二元化合物(SCN-CV)而形成有色型体沉淀,而游离的 $[\text{SCN-CV}]$ 不沉淀仍在水相中,所以在选定的工作条件下离心分离除去,因此在 λ_{max} 为 598 nm 处以试剂空白作参比进行有色型体光度测定时具有极高的灵敏度^[8].

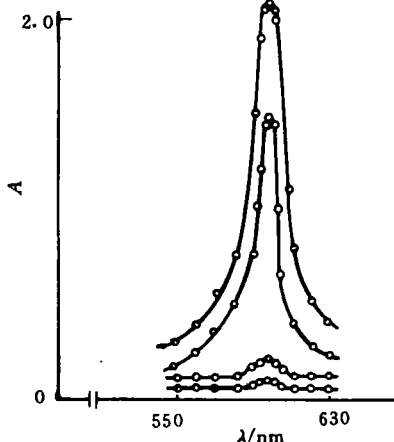


图 1 吸收曲线

1. 试剂空白/DMF; 2. CV/DMF;

2.2 $[\text{Zn-SCN-CV}] \cdot n[\text{SCN-CV}]$ 形成条件的选择

3. 有色型体/试剂空白; 4. 有色型体/DMF

2.2.1 水相介质和酸度选择 $[\text{Zn-SCN-CV}] \cdot n[\text{SCN-CV}]$ 在盐酸介质中沉淀完全,稳定的程度优于硝酸或硫酸介质,适宜的酸度范围 pH 值为 1.26~1.33. 本研究工作选用 pH 1.30,其有色型体在水相中沉淀、离心分离完全且稳定,并可获最大又恒定的吸光值和较低的空白值,以利于灵敏度的提高(图 2).

2.2.2 KSCN 和 CV 用量选择 实验结果表明,有色型体形成沉淀、分离的最佳 KSCN 浓度 0.090~0.110 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,最佳 CV 浓度 $9.0 \times 10^{-5} \sim 11.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,用量曲线见图 3. 水相总体积为 10 mL 时,选用 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CV 能满足要求.

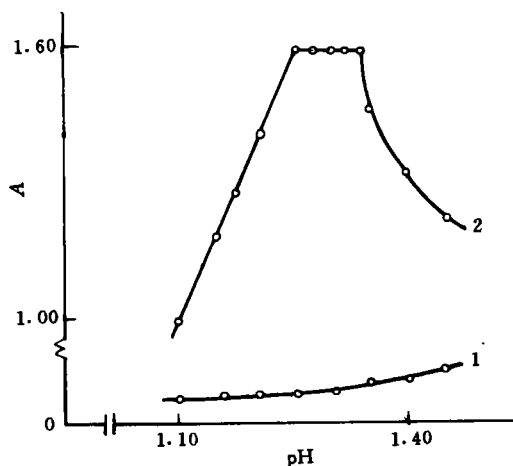


图 2 酸度的选择曲线

2.2.3 有色型体形成时间及稳定性

$[\text{Zn-SCN-CV}] \cdot n[\text{SCN-CV}]$ 有色型体是

1. 试剂空白(SCV)/DMF; 2. 有色型体/试剂空白(SCN);
3. 试剂空白(CV)/DMF; 4. 有色型体/试剂空白(CV)

一种复杂离子缔合型加合物,其分子是由众多简单离子微粒参与,逐步形成的疏水性化合物.其中 Zn(II) 与 SCN^- 先形成二元配阴离子——硫氰酸锌配位离子 $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, 再与 CV 形成三元离子缔合物 $[\text{Zn-SCN-CV}]$, 而后吸附一定量的 $[\text{SCN-CV}]$ 二元化合物而形成 $[\text{Zn-SCN-CV}] \cdot n(\text{SCN-CV})$ 有色型体沉淀,所以需要足够充分的反应时间,其反应时间曲线见图 4. 实验选用 10 min 已满足要求.

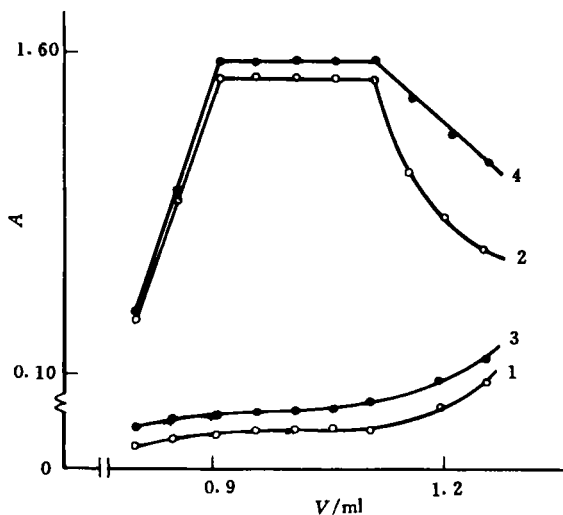


图3 KSCN 和 CV 用量曲线

1. 试剂空白/DMF, 2. 有色型体/试剂空白

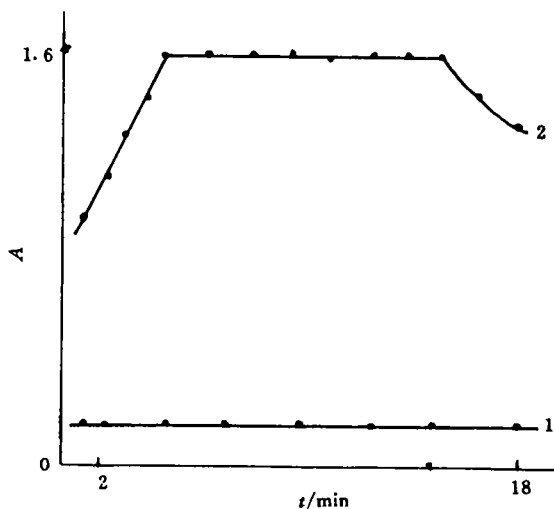


图4 时间曲线

2.2.4 离心分离时间和离心机速度的选择 实验结果,用上海手术器械厂产的 800 型离心机进行离心分离时,离心速度应大于 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 离心 8 min 以上就可使有色型体从水相中分离完全,本工作选用 $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min.

2.2.5 工作曲线的绘制(图略)和灵敏度 Zn(II) 含量在 $0.15 \times 10^{-7} \sim 1.40 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系. 表现摩尔吸光系数 $\bar{\epsilon}_{598}$ 为 $3.39 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.2.6 共同离子的影响 在含有 $5.00 \mu\text{g Zn}^{2+}$ 的 10 mL 溶液中,加入不同量的酒中常见的其它离子^[9],以产生 5% 误差的共同离子量作为允许极限,千倍量的 Na^+ , Cl^- ; 百倍量的 Pb^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} ; 十倍量的 Sn^{2+} ; 五倍量 Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} 均不干扰 Zn^{2+} 的离心光度法测定; SO_4^{2-} , NO_3^- 对 Zn^{2+} 分离有影响,原因待进一步研究. 工作中应尽量不用大量的 NO_3^- 或 SO_4^{2-} 介质. 五倍量以上的 Cu^{2+} 有影响,但可用硫脲掩蔽.

2.3 分析应用

离心光度法直接测定酒中微量 Zn(II) . 测定时,准确移取酒中样品 3.00 mL 于 25 mL 烧杯中^[9],在沸水浴上蒸至近干,加入 3 mL HNO_3 (1:1) 再蒸干,重复两次,最后用 3 mL HCl (1:1) 蒸干以赶走 NO_3^- . 冷却后用 2 mL 水溶解,加入 1.0 mL 饱和硫脲液掩蔽 Cu^{2+} ,以下按实验方法进行, Zn(II) 的分析结果平均值为 $5.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=7$),变异系数为 0.3%,回收率为 97.5%.

参 考 文 献

- 1 邓家祺,林义祥.溶出伏安法在环境、医学、食品上的应用.北京:人民卫生出版社,1986. 184~185
- 2 裘家奎,顾庆超.元素与人.镇江:江苏科学技术出版社,1979. 41~42
- 3 无锡轻工业学院.食品分析.北京:轻工业出版社,1983. 313~314,263~264
- 4 贡长生.微量元素化学与人体健康.大学化学,1989,4(1):36~37
- 5 翟永信.现代食品分析手册.北京:北京大学出版社,1988. 480,676~677
- 6 山果登.微量元素.柴之芳等译.北京:人民卫生出版社,1983. 104~105
- 7 马钦科.元素的分离和分光光度测定.郑用熙译.太原:山西高校联合出版社,1992. 34,558~559
- 8 方文焕,吴绍祖,张继红.金属氯化物浮选行为研究及其在金分析中应用.理化检验(化学分册),1993,29(1):18~20
- 9 方文焕.酒中微量锌的阳极溶出伏安法的测定.华侨大学学报(自然科学版),1987,8(4):401~404

Methodological Study on Centrifugal Spectrophotometric

Determination of Trace Zinc Ions in the Wine

Fang Wenhuan Lin Zhiyong Wu Shaozu

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study is made on centrifugal spectrophotometry as a sensitive new method for determining trace zinc in the wine. In the ternary ionic associate Zn-SCN-CV (pH=1.30) system, molar absorptivity ϵ_{598} appears to be $3.39 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at the point where $\lambda_{\text{max}}=598 \text{ nm}$. The amount of Zn(Ⅱ) shows a linear relation in the range of $1.50 \times 10^{-6} \sim 13.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The method has been applied to the determination of zinc in the wine with satisfactory result.

Keywords centrifugation, spectrophotometry, wine, zinc ions