

Cu(II)-固绿 FCF-CPB 体系 瑞利光散射测定饮料中的 Cu

张淑琼, 孙燕, 吴征真, 冉纯民, 曾庆瑞, 程乙真, 江虹*

(长江师范学院化学化工学院, 武陵山片区绿色发展协同创新中心, 重庆 408100)

摘要:在 pH 为 3.87 的 Tris-盐酸介质中, Cu(II) 与固绿 FCF 在溴代十六烷基吡啶 (TPB) 存在下结合生成离子缔合物, 使体系的瑞利光散射 (RLS) 信号显著增强并产生新的瑞利散射光谱, 最大瑞利散射峰位于 366 nm 波长处, Cu(II) 的质量浓度在 0.01~0.22 mg/L 范围内与体系的瑞利散射增强程度 (ΔI_{RLS}) 呈线性关系, 检出限为 0.009 5 mg/L, 定量限为 0.013 mg/L。由此建立了高灵敏、快速准确测定 Cu(II) 的瑞利散射新方法, 还研究了体系的瑞利散射光谱特征及适宜反应条件。该方法的加标回收率为 98.0%~101%, 相对标准偏差 $RSD(n=5)$ 为 1.8%~2.4%, 适于市售饮料中 Cu 的测定。

关键词: Cu; 固绿 FCF; 溴代十六烷基吡啶; 饮料; 瑞利光散射

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0206-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.048

Determination of copper in beverage by Rayleigh light scattering method of Cu(II)-fast green FCF-CPB system

ZHANG Shu-qiong, SUN Yan, WU Zheng-zhen, RAN Chun-min, ZENG Qing-ru, CHENG Yi-zhen, JIANG Hong*

(Wuling Mountain Area Coordination Innovation Center for Green Development, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: In a tris-hydrochloric acid medium of pH 3.87 and in the presence of cetylpyridine bromide (CPB), Cu(II) combines with fast green FCF to form ionic association complexes, which distinctly enhances Rayleigh light scattering (RLS) signal of the system and generates a new Rayleigh light scattering spectrum. The maximum Rayleigh scattering peak is located at 366 nm. The mass concentration of copper(II) in the range of 0.01 to 0.22 mg·L⁻¹ has linear relationship to the Rayleigh scattering enhanced intensity (ΔI_{RLS}) of system with the detection limits at 0.009 5 mg·L⁻¹ and the quantitative limit at 0.013 mg·L⁻¹. Based on the results, a highly sensitive, rapid, accurate and new Rayleigh light scattering method for detecting Cu(II) is established. The spectrum characteristics of Rayleigh light scattering of the system and the suitable reaction conditions are discussed. The standard addition recovery rate and RSD ($n=5$) of this method are in the range of 98.0%-101% and 1.8%-2.4% respectively. This method is suitable for the determination of copper in beverages in the market.

Key words: copper; fast green FCF; cetylpyridine bromide; beverage; Rayleigh light scattering

Cu 对人体健康有着重要作用。Cu 是健康、灵活的大脑不可缺少的元素, 如果 Cu 摄取不足, 会导致神经系统失调, 脑功能发生障碍, 从而使记忆衰退、思维紊乱、反应迟钝, 甚至步态不稳、运动失常等。Cu 也是人体造血功能中不可缺少的元素, 如果缺少 Cu, 人体内的铁元素就不能合成血红蛋白, 造血机能就会受到影响, 人体就会出现缺 Cu 性贫血。Cu 也是人体骨骼发育及抗衰老不可缺少的元素。Cu 在人体中虽然起着不可缺少的重要作用, 但只能适量存在于人体中, 若人体内 Cu 过量, 会抑制酶的

活性, 使人体细胞膜受到严重损伤, 从而引起中毒现象。饮料是人们喜爱的食物之一, 在制作或运输过程中, 难免不被污染, 若人大量饮用被铜污染过的饮料就会出现胃肠道中毒症状、恶心、呕吐、上腹痛或腹泻, 重者可出现胃肠黏膜溃疡、溶血、肝坏死、肾损害, 甚至发生低血压、休克而死等^[1]。

目前测定 Cu 的方法主要有原子吸收法^[2-3]、分光光度法^[4-5]、电感耦合等离子体质谱法^[6-7]、荧光法^[8-10]和电化学法^[11-13]等。原子吸收法所用仪器价格较贵, 分析成本较高, 不易普及。分光光度法分

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 重庆市教委科技基金资助项目 (KJ1401226); 长江师范学院科技基金资助项目 (2016CXX088)

作者简介: 张淑琼 (1963-), 女, 理学学士, 副教授, 研究方向为分子光谱分析, zhangshuqiong2017@163.com; 江虹 (1956-), 女, 理学学士, 教授, 研究方向为分子光谱分析, 通讯联系人, jianghongch@163.com。

析成本低,操作简便,但灵敏度不高。其他方法条件要求较苛刻、分析成本高、灵敏度较低等。瑞利光散射技术是近年新发展起来的一种灵敏度很高的分析方法,其灵敏度可达纳克级,所用仪器只需普通的荧光光度计,易于普及。笔者在酸性介质中以固绿 FCF 作探针,采用瑞利光散射技术来研究饮料中 Cu 的检测方法,目前该方法尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F-2500 型荧光分光光度计,日本日立公司生产;pHS-3C 精密酸度计,上海虹益仪器仪表有限公司生产。

溴代十六烷基吡啶溶液(CPB),上海乙基化工有限公司生产,称取一定量的 CPB 于小烧杯中,加少量无水乙醇溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,配成质量浓度为 4.00×10^2 mg/L。固绿 FCF(FASG)溶液,上海如吉生物科技发展有限公司生产,浓度为 1.00×10^{-4} mol/L。Cu(II)标准溶液:准确称取一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%,天津市鼎盛鑫化工有限公司生产)于小烧杯中,用少量水溶解后转入 100 mL 容量瓶中,用水稀至刻度配成 6.355 mg/L Cu(II)标准贮备液,操作液质量浓度为 0.635 5 mg/L。Tris(三羟甲基氨基甲烷)-盐酸溶液:称取适量的 Tris(分析纯,齐一生物科技(上海)有限公司生产),配成 0.20 mol/L 溶液,取适量盐酸(分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司生产),配成 0.10 mol/L 溶液,将 Tris 溶液和盐酸溶液混合,用酸度计测定,配成 pH 3.0~8.7 的溶液。试验用水为超纯水。

饮料:柠檬汁、鲜橙多及尖叫(运动饮料),购自当地超市。

1.2 样品处理

用移液管准确移取购自超市的柠檬汁、鲜橙多和尖叫饮料各 200.0 mL,分别放入蒸发皿中(柠檬

汁和鲜橙多先过滤),在电炉上蒸发浓缩至 10 mL 左右,转入 25.0 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,即得各待测液。

1.3 实验方法

取 10 mL 具塞比色管,准确加入 pH 3.87 Tris 盐酸溶液 1.5 mL、 1.00×10^{-4} mol/L 固绿 FCF 溶液 2.5 mL、 4.00×10^2 mg/L 溴代十六烷基吡啶溶液 0.10 mL 及适量的 0.635 5 mg/L Cu(II)标准溶液(或样液),加入超纯水定容,摇匀,20 min 后,以 $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}} = 220$ nm,测定狭缝为 5.0 nm,在荧光光度计上同步扫描 RLS 光谱,求得最大散射波长处体系和试剂空白的瑞利散射强度 I_{RLS} 及 I_0 ,计算 $\Delta I_{\text{RLS}} = I_{\text{RLS}} - I_0$ 。

2 结果与讨论

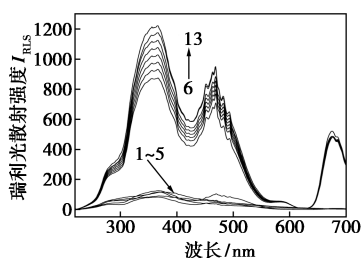
2.1 FASG-CPB-Cu(II)的 RLS 光谱特征

ASG-CPB-Cu(II)的 RLS 光谱如图 1 所示。从图 1 的曲线 1~5 可知,Cu(II)、FASG 及 CPB 溶液自身的瑞利散射强度十分微弱,FASG 的酸性溶液和 CPB 的酸性溶液的 RLS 也很微弱。从图 1 中曲线 6 可知,FASG 与 CPB 在酸性溶液中其 RLS 信号显著增强,光谱曲线上出现 3 个 RLS 峰,最大瑞利散射峰的波长位于 366 nm;瑞利散射增强的原因是 FASG 的分子结构上有 3 个磺酸根离子,CPB 分子结构上的 Br^- 在溶液中离解后使 CPB 带正电荷,在酸性条件下,带正电荷的 CPB 以预胶束聚集体存在,而带负电荷的 FASG 则聚集在其表面结合生成新物质,从而使瑞利光散射信号增强。从图 1 曲线 6~13 可知,在曲线 6 溶液的基础上加入不同质量浓度的 Cu(II)标准溶液后,其瑞利散射信号随着 Cu(II)质量浓度的增大随之增强,在 366 nm 波长处,Cu(II)在一定质量浓度范围内,其质量浓度与 FASG-CPB-Cu(II)体系的 RLS 增强程度 ΔI_{RLS} 呈线性关系。故该方法可用于 Cu(II)的定量分析。

(上接第 205 页)

- [24] Song Z, Kwok R T, Ding D, *et al.* An AIE-active fluorescence turn-on bioprobe mediated by hydrogen-bonding interaction for highly sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(65): 10076-10079.
- [25] Liu B, Sun Z, Huang P J, *et al.* Hydrogen peroxide displacing DNA from nanoceria; Mechanism and detection of glucose in serum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3): 1290-1295.

- [26] Zhang X, Xie X, Wang H, *et al.* Cheminform abstract: Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C_3N_4 nanosheets for bioimaging[J]. *Cheminform*, 2013, 44(20): no-no.
- [27] Zhang X, Wang H, Wang H, *et al.* Single-layered graphitic- C_3N_4 quantum dots for two-photon fluorescence imaging of cellular nucleus[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4438-4443.
- [28] Zhang X, Xie X, Wang H, *et al.* Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C_3N_4 nanosheets for bioimaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(1): 18-21. ■



1—0.063 6 mg/L Cu(II); 2— 2.50×10^{-5} mol/L FASG;
3—4.00 mg/L CPB; 4— 2.50×10^{-5} mol/L FASG, pH 3.87;
5—4.00 mg/L CPB, pH 3.87; 6~13—0.0, 0.0318, 0.0636,
0.0953, 0.127, 0.159, 0.191, 0.222 mg/L Cu(II)— $2.50 \times$
 10^{-5} mol/L FASG—4.00 mg/L CPB, pH: 3.87

图 1 FASG-CPB-Cu(II) 的 RLS 光谱

2.2 反应条件

2.2.1 溶液酸度的影响

考察了室温下不同 pH 的 Tris-盐酸溶液对 FASG-CPB-Cu(II) 体系 ΔI_{RLS} 的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 溶液的 pH 在 3.5~4.8 范围内, 体系的 ΔI_{RLS} 较大, 表明其灵敏度较高。实验用 pH 3.87 的 Tris-盐酸溶液作介质, 适宜用量为 1.5 mL。

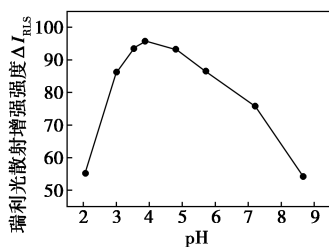


图 2 pH 的影响

2.2.2 FASG 溶液浓度的影响

考察了室温下不同浓度 FASG 溶液对 FASG-CPB-Cu(II) 体系 ΔI_{RLS} 的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, FASG 溶液浓度为 2.50×10^{-5} mol/L 时, 体系的 ΔI_{RLS} 最大, 表明其灵敏度最高; 当 FASG 溶液的浓度大于或小于 2.50×10^{-5} mol/L, 其体系的 ΔI_{RLS} 均有不同程度的降低, 灵敏度也随之降

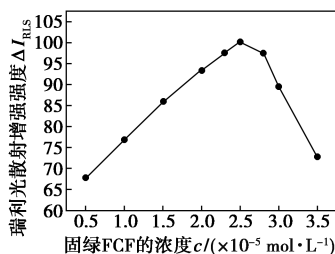


图 3 固绿 FCF 浓度的影响

低。故实验中用 2.50 mL 1.00×10^{-4} mol/L FASG 溶液。

2.2.3 表面活性剂及质量浓度的影响

考察了室温下 372 nm 波长处阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和溴代十六烷基吡啶、阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠和十二烷基硫酸钠、非离子表面活性剂 Triton X-100 及 Tween-20 等对体系 ΔI_{RLS} 的影响。结果表明: 阳离子表面活性剂对体系有增敏作用, 其中以溴代十六烷基吡啶为最佳。故选用 CPB 为增敏剂。随后考察了 CPB 溶液质量浓度对 FASG-CPB-Cu(II) 体系 ΔI_{RLS} 的影响, 结果表明, 当 CPB 溶液质量浓度为 4.00 mg/L 时, 体系的 ΔI_{RLS} 最大, 灵敏度最高, 故用 0.100 mL 4.00×10^2 mg/L CPB 溶液。

2.2.4 试剂加入顺序的影响

考察了室温下 Tris-盐酸溶液、Cu(II)、FASG 及 TPB 不同加入顺序对 FASG-CPB-Cu(II) 体系 ΔI_{RLS} 的影响。结果表明, 按实验方法中的加入顺序为最佳, 其体系的 ΔI_{RLS} 相对较大, 灵敏度较高。故实验按最佳加入顺序 Tris-盐酸、固绿 FCF、CPB、Cu(II) 加入各试剂溶液。

2.2.5 反应时间的影响

考察了室温下反应时间对 FASG-CPB-Cu(II) 体系 ΔI_{RLS} 的影响。结果表明, FASG、CPB 及 Cu(II) 之间的反应在 20 min 内即可完全, 稳定时间至少 1 h。因此, 实验选在 20 min 后进行。

2.3 Cu(II) 标准曲线的制作

按实验所述方法配制 Cu(II) 的标准系列溶液并设定仪器参数, 扫描 RLS 光谱, 以体系的 ΔI_{RLS} 为纵坐标, Cu(II) 的质量浓度 ρ 为横坐标作图得 $\Delta I_{RLS}-\rho$ 标准曲线, 结果图 4 所示。该方法的一元线性回归方程: $\Delta I_{RLS} = 5.961 + 1548\rho$; 相关系数 $r = 0.9996$; 线性范围为 0.01~0.22 mg/L; 检出限为 0.0095 mg/L; 定量限为 0.013 mg/L。

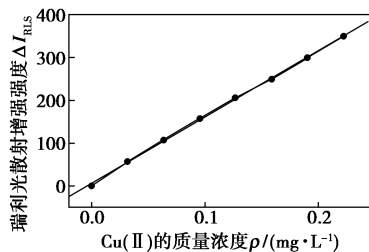


图 4 标准曲线

2.4 共存物质的影响

考察了室温下相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时, 某些常

见共存物质对测定 0.0636 mg/L Cu(II) 的影响。结果表明,1 000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、L-色氨酸;300 倍的 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cl^- 、 I^- 、甘氨酸、L-异亮氨酸、L-谷氨酸、L-白氨酸、L-亮氨酸、L-组氨酸、L-赖氨酸、柠檬酸三钠;50 倍的 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Sn^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、尿素;10 倍的 Fe^{3+} 等不干扰测定。可见,除 Fe^{3+} 允许量较小外,其他常见阴、阳离子及糖类、氨基酸均不干扰测定, Fe^{3+} 的干扰可加体积比为 1:2 的三乙醇胺溶液 1.0 mL 予以掩蔽。故该方法的选择性良好。

3 分析应用

用移液管准确移取待测溶液柠檬汁和尖叫各 3.0 mL,鲜橙多 1.0 mL,分别按所述实验方法配制溶液并测定各溶液中的 Cu(II) 质量浓度,再根据标准曲线或回归方程求得各原始样品中 Cu 的质量浓度,各平行测定 5 份。同时,按所述实验方法配制各待测物质的加标回收试验溶液,各平行测定 5 份,分别求出回收率和相对标准偏差,以判断方法的准确度和精密度。该法测定结果与 GB/T 5009.13—2003 中的原子吸收法(AAS)基本一致。结果如表 1 所示。

表 1 样品分析结果及回收试验 ($n=5$)

样品	测得值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		本底值/ (10^{-4} mg)	加标量/ (10^{-4} mg)	测得 平均值/ (10^{-4} mg)	回收 率/ %	RSD/ %
	RLS	AAS					
柠檬汁	0.0126	0.0130	3.02	2.54	5.51	98.0	2.4
				4.45	7.40	98.4	2.3
				5.72	8.67	98.8	2.4
尖叫	ND	ND	0.00	6.36	6.42	101	2.3
				8.26	8.35	101	2.2
				9.53	9.65	101	2.4
鲜橙汁	0.0658	0.0643	5.26	3.81	9.05	99.5	1.8
				5.08	10.3	99.2	2.0
				6.99	12.2	99.3	2.1

注:ND 为未检出。

4 结论

在酸性条件下,用溴代十六烷基吡啶作增敏剂测定 Cu(II) 的固绿 FCF 瑞利散射技术简便、快速,具有高的灵敏度和较好的选择性,回收率为 98.0%~101%,相对标准偏差为 1.8%~2.4%,准确

度和精密度完全能满足痕量分析要求,测定结果与国标法相近。该方法适于市售饮料中 Cu 的定量测定。

参考文献

- [1] 孔祥瑞.必需微量元素的营养、生理及临床意义[M].合肥:安徽科学技术出版社,1982:155-201.
- [2] Cennet K, Derya K. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, 220: 242-248.
- [3] 梁艺馨,刘康书,蔡秋,等.连续光源火焰原子吸收法同时测定苻苳中铜、铁、钙和锰的不确定度评价[J].食品科学,2016,37(12):134-138.
- [4] Zolaikha R, Zeinabe H, Raouf G. Application of a new version of GA-RBF neural network for simultaneous spectrophotometric determination of Zn(II), Fe(II), Co(II) and Cu(II) in real samples: An exploratory study of their complexation abilities toward MTB[J]. Talanta, 2016, 160: 86-98.
- [5] 罗梦婷,杨兰芳,万梦雪.水相分光光度法测定土壤中有效铜[J].分析试验室,2014,33(2):208-211.
- [6] 邢博,张霁,李杰庆,等.ICP-MS 法测定云南省 8 种野生牛肝菌中矿质元素含量[J].食品科学,2016,37(12):89-94.
- [7] 聂西度,符颀,唐莉娟,等.电感耦合等离子体质谱法测定黑小麦中多种元素[J].食品科学,2015,36(12):125-128.
- [8] Nan Q, Rong P, Jiang Y B, et al. New highly selective turn-on fluorescence receptor for the detection of copper(II) [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 174: 307-315.
- [9] Chen L F, Tian X K, Yang C, et al. Highly selective and sensitive determination of copper ion based on a visual fluorescence method [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 66-75.
- [10] 白延涛,高楼军,李环,等.Cu(II)-桑色素-十六烷基三甲基溴化铵荧光体系测定微量 Cu(II) 的研究[J].分析科学学报,2015,31(2):265-267.
- [11] Dominika J, Pawel P, Maja W. Determination of the total cadmium, copper, lead and zinc concentrations and their labile species fraction in apple beverages by flow-through anodic stripping chronopotentiometry[J]. Food Chemistry, 2017, 225: 220-229.
- [12] Yasser S, Farhad A, Farnoosh F. Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 1060-1067.
- [13] Guo Z, Li D D, Luo X K. Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 490: 11-22. ■