

# 用离子选择电极测定葡萄酒中微量铜

## MEASUREMENT OF MICROCOPPER IN GRAPE WINE WITH ISE

黄 精

(上海水产大学食品科学技术系, 200090)

Huang Jing

(Department of Food Science and Technology, SFU, 200090)

王小敏

(青岛第二食品厂, 266001)

Wang Xiao-min

(Qingdao Second Food Stuffs Factory, 266001)

**关键词** 离子选择电极, 微量元素, 铜, 葡萄酒

**KEYWORDS** ISE, microelement, copper, grape wine

随着人们生活水平的提高,日常食谱逐渐变化,要求从各类食品中摄取必需的营养成分,以满足人体的需要。在这些营养成分中,有一类被称为微量元素的成分,体内需要量不多,但对于维持人体的正常生理活动和诱发人体的某些疾病起着重要的作用。铜就是这类微量元素之一。

铜在人体内不但是机体利用铁以合成血红蛋白过程必需的催化剂,而且是直接参与合成红细胞和血红素的重要物质。体内缺乏铜,易导致骨质疏松,牙齿脱落,并因步履不稳而易损伤筋骨。铜有调节正常心搏,降低胆固醇浓度和增强动脉管壁弹性,预防心血管疾病的作用;铜还有一定的抑菌、杀菌和防癌、抗癌的作用。但铜的含量如果过高,也会直接影响人体的健康。过量的铜积蓄在人体的肝脏部位,以游离态进入血液产生溶血现象,或出现黄疸,使血红蛋白减少,而发生慢性铜中毒<sup>[2]</sup>。

葡萄酒作为国内外主要饮料酒之一,分红白二种。随着人民生活水平的提高,葡萄酒的消费量也越来越大,从葡萄酒本身来讲,过量的铜会引起酒的质量的下降,使酒很快混浊,缩短了存放时间。因此,食品科研人员和生产者应对葡萄酒中铜的含量问题要高度重视。在工艺上必须加以控制,选用符合要求的水,以限制铜的含量,使其在规定范围内。

我国部颁标准对葡萄酒中铜的含量规定在 0.3~3.0ppm。

目前,常规用以测定铜的方法有铜试剂比色法和原子吸收光度法。前者操作繁琐,时间冗长,仪器昂贵,不适合中小型企业使用。为了克服上述方法的欠缺,我们对应用离子选择电极来测定葡萄酒中微量铜作了较系统的研究。此法也适用于测定其它各种饮料中铜的含量。

1993—01—11收到。

## 1 材料和方法

### 1.1 器材

326 型铜离子选择电极, 217 型饱和甘汞电极, pHs-2 型酸度计, 磁力搅拌器, 恒温水浴, 凯氏烧瓶, 容量瓶, 移液管, 聚乙烯瓶和聚乙烯小烧杯。

### 1.2 试剂(优级纯或分析纯)

0.1 mol·L<sup>-1</sup> 标准铜溶液的配制: 准确称取 0.6355 克纯铜, 用 HNO<sub>3</sub> 溶解, 用去离子水转入 100ml 容量瓶中定容到刻度。系列标准铜溶液的配制: 将上述 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 标准铜溶液逐级稀释配成 10<sup>-2</sup>、10<sup>-3</sup>、10<sup>-4</sup>、10<sup>-5</sup>、10<sup>-6</sup>、10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的系列标准铜溶液。pH=5.0 的六次甲基四胺-HNO<sub>3</sub> 溶液, 5 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 溶液, 1 mol·L<sup>-1</sup> NaF 溶液, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 溶液, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> 无机试剂, 高纯度去离子水。

### 1.3 电极性能的测试

#### 1.3.1 铜电极的活化

将铜电极在使用前先放在 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> 铜溶液中浸泡 1 小时以上, 并用去离子水反复清洗, 直达其空白电位值(约 75mV)左右。

#### 1.3.2 铜电极的线性范围

以 306 型铜离子选择电极为工作电极, 217 型甘汞电极作参比电极, 调节 pH=5.0, 加入 5 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 溶液 1.0 毫升为总离子强度调节剂, 测得标准系列的稀溶液的电位值如表 1。

表 1 铜电极的线性范围  
Table 1 The linear range of the copper electrode

浓度 (mol·L <sup>-1</sup> )	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>
电位 (mV)	71.8	84.2	114.2	144.6	174.4	204.0
极差 (mV)		12.4	30.0	30.4	20.8	29.6

理论上推得<sup>[1]</sup>在 25.0 °C, pH=5.0 时, 电极斜率  $S$  为:

$$S = \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \times 2.303 = 29.6 (\text{mV})$$

将浓度与测得的电位值作图可看出, 电极的线性范围在 10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> 之间。各极差均在 30.0mV 左右, 与理论的差值在允许范围(1.5mV)以内。

#### 1.3.3 铜离子选择电极重现性

通过对电极较长时间重现性的观察, 发现二周内电位值有 2~5mV 变化, 但极差基本不变, 重现性尚好。

#### 1.3.4 不同 pH 值对电极的影响

对不同浓度的铜离子标准溶液调节 pH 值, 加入总离子强度调节剂后, 测得的值如表 2。

以上试验表明了, 应用离子选择电极测定铜时, 有一个最佳的 pH 值范围, 从数据可见 pH 值在 4.0~6.0 之间时, 酸度对电极的影响甚小。所以本文以后的试验总是选择在 pH=5 时进行。

#### 1.3.5 不同掩蔽剂对电极的影响

为了寻找可能的无机干扰离子掩蔽剂, 或避免测定过程中带入对电极有影响的试剂, 分别进行了 NaF、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaClO<sub>4</sub> 对电极性能影响试测。表 3 表明, 所列各种中 NaF 和 NaClO<sub>4</sub> 对电极电位的极差均较为稳定。

表2 不同pH值对电极的影响  
Table 2 Different pH value effected on an electrode

电位(mV) pH值	浓度 (mol·L <sup>-1</sup> )	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>
		2	92.0	112.9	140.8
3	90.3	113.8	143.5	170.4	
4	87.9	114.2	144.4	174.8	
5	84.2	114.2	144.6	174.4	
6	83.6	113.9	144.8	175.6	
7	78.4	104.8	130.5	132.7	

表3 不同掩蔽剂对电极性能的影响  
Table 3 Different masking agent effected on the property of electrode

电位(mv) 掩蔽剂	浓度 (mol·L <sup>-1</sup> )	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>
		1.00 ml 1 mol·L <sup>-1</sup> NaF	电位 极差	78.8 29.8	108.6 29.4	188.0 29.8
2.00 ml 1 mol·L <sup>-1</sup> NaF	电位 极差	75.2 30.8	106.0 30.4	186.4 29.1	165.5 30.3	195.8
1.00 ml 1 mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	电位 极差	82.0 30.5	112.6 29.7	142.2 27.2	169.4 27.6	197.0
1.00 ml 5 mol·L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub>	电位 极差	90.2 29.8	120.0 20.6	149.6 28.8	178.4 29.0	207.4

### 1.3.6 缓冲剂的选择

为了简便操作手段,省去调节带来的麻烦,我们选用了NaAc—HAc, KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>—NaOH, NaHPO<sub>4</sub>—Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>及六次甲基四胺—HNO<sub>3</sub>四种pH=5.0的缓冲液,结果后者最佳。

通过以上条件试验后,以下的试验总是在加入1.0 ml 5 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>总离子强度,5.0 ml 1mol·L<sup>-1</sup> NaF掩蔽剂,10.0 ml六次甲基四胺—HNO<sub>3</sub>(pH=5.0)缓冲液的情况下进行。

## 1.4 离子选择性电极测定酒样

### 1.4.1 样品预处理(湿法消化)

移取酒样20.00毫升于250毫升凯氏烧瓶中,加HClO<sub>4</sub> 1.0ml,用小火加热回流,并不断慢慢加入浓HNO<sub>3</sub>,到消化完全后,放冷待测。

### 1.4.2 测定

本文采用标准加入法来测得葡萄酒中铜的含量。按下式计算<sup>[12]</sup>;

$$C = C_s \left[ \text{anti} \lg \frac{\Delta E}{S} - 1 \right]^{-1}$$

式中,  $\Delta E$ ——添加标准溶液后,电位的变化。

$C_d$ ——添加标准溶液后,溶液浓度的变化。

$S$ ——电极的实际响应斜率,实验得出等于 30.0。

$C$ ——试样浓度。

为了试验电极法的重视性,安排了一组平行试验,结果较为满意。见表 4。

表 4 中国长城白葡萄酒中铜含量平行实验结果

Table 4 Copper content blank experimental data in the Changcheng grape wine of China

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
结果(ppm)	0.534	0.547	0.536	0.534	0.551	0.547	0.543	0.531	0.547	0.556
变异系数	1.55%									

样品的回收率试验,做了红白二种葡萄酒试样的回收率试验,其结果为:吉林(白) 93.2~98.0%,通化(红) 90.6~95.2%。

## 2 结果与讨论

表 5 十种葡萄酒中铜含量测定结果

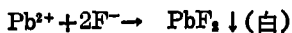
Table 5 Copper content test data of the ten grape wine

酒 名	产 地	结果(ppm)	酒 名	产 地	结果(ppm)
中国长城白葡萄酒(白)	河 北	0.552±0.055	法国白兰地(红)	烟 台	1.71±0.036
青岛雷司令(白)	青 岛	0.923±0.013	通化红葡萄酒(红)	河 南	0.391±0.086
中国吉林白葡萄酒(白)	吉 林	0.982±0.023	张裕红葡萄酒(红)	烟 台	1.02±0.043
宝塔白葡萄酒(白)	河 南	1.15±0.046	青岛红葡萄酒(红)	青 岛	0.938±0.058
兰考白葡萄酒(白)	河 南	2.52±0.077	新疆红葡萄酒(红)	新 疆	0.620±0.009

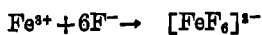
(1) 用离子选择电极法测定葡萄酒中的微量铜,操作简便,快速,不需剧毒药物,试剂用量少,结果较为准确,单个样品消化液 1 小时内即可完成测定。

(2) 乙醇在葡萄酒中约占 18% 左右。此外,葡萄酒中含有白砂糖,甲醇、异戊醇、乙酸乙酯,乙醛及酒石酸等有机物质。乙醇和酒石酸对电极性能影响特别大,大量的乙醇存在,改变了溶液体系性质,从而偏离了能斯特响应。而酒石酸可能与铜离子形成了非常稳定的配合物的缘故。所以测定前必须预先消化,以破坏有机物质。

(3) 经查阅大量资料,认为对于铜离子选择电极,重要干扰离子  $Ag^+$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  及  $Fe^{3+}$  等四种无机离子,由于  $Ag^+$  及  $Hg^{2+}$  一般总是极痕迹量的,故不予考虑掩蔽,其他两种采用同一种试剂  $NaF$  进行掩蔽,前者生成  $PbF_2$  沉淀,后者生成  $[PbF_6]^{2-}$  配离子。



$$K_{sp} = 2.7 \times 10^{-8}$$



$$\lg \beta_1 = 5.28, \lg \beta_2 = 9.30, \lg \beta_3 = 12.06$$

(4) 由于电位法测定的干扰因素较多,故操作条件相当苛刻。去离子水纯度要高,电导率需在  $10^{-6}$  以下,搅拌速度和时间要求很讲究。

(5) 本实验所测 10 种葡萄酒均为我国比较有名的酒,其铜离子含量范围在 0.391~2.52 ppm 之间(见表 5),都符合部颁标准。

### 参 考 文 献

- [1] 皮以凡, 1987. 氧化还原滴定法及电位分析法, 110. 高等教育出版社(京).
- [2] 黑格斯特, D. M. (侯祥川等译), 1983. 现代营养学知识, 208—209. 人民卫生出版社(京).
- [3] 穆迪, G. J. 和 J. D. R. 托马斯(中国科学院土壤研究所电极组译), 1975. 选择性离子敏感电极, 52. 科学出版社(京).

## 欢迎订阅 《海洋渔业》

《海洋渔业》杂志是中国水产学会的科技刊物, 由中国水产科学研究院东海水产研究所主办。

杂志主要刊登: 海洋渔业资源开发与利用、繁殖保护、捕捞技术、鱼、虾、贝、藻类的增养殖、海洋环境保护、水产品加工利用、保鲜技术、渔船渔港、渔业机械器等各类文章。实用性、资料性强是本刊特色。

本刊为 16 开本 48 页, 一年 6 期, 单月出版。定价每期 1 元, 全年 6 元, 国内读者可向各地邮局订阅或向本编辑部直接订阅。邮发代号: 4-265。期刊登记号: CN31-1341/S。国际编号 ISSN 1004-2490。国外由中国图书进出口公司、中国出版对外贸易公司上海分公司发行。

编辑部地址: 上海市军工路 300 号; 邮政编码: 200090