

茴香醛席夫碱衍生物的极谱波行为及分析应用

Polarographic Wave of Schiff Base Derivative of Anisaldehyde and Its Application

海洪 李建平

Hai Hong Li Jianping

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Dept. of Materials and Chem. Engi., Guilin Institute of Tech.,
12 Jangnanlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 研究茴香醛的极谱波行为并建立了测定微量茴香醛的示波极谱分析方法。在硫酸介质中,对氨基苯磺酸与茴香醛反应生成席夫碱,该席夫碱在示波极谱仪上于 -1.07V (vs. SCE)产生一个灵敏极谱波,用于间接测定茴香醛,其浓度在 $2 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内与导数波高呈线性关系。极谱波性质被证明为吸附波。该方法具有灵敏、快速简便、结果准确等特点,用于食品中微量茴香醛的测定,结果满意。

关键词 茴香醛 极谱法 对氨基苯磺酸

中图法分类号 TQ655;O657.3

Abstract A method for determining the micro-anisaldehyde by polarography is proposed. In the situation of sulphuric acid, *p*-aminobenzene sulfonic acid could react with anisaldehyde and produce a Schiff base which creates a sensitive polarographic wave at -1.07V . The derivative wave height shows a linear relation with the concentration of anisaldehyde in the range of 2×10^{-6} to $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (0.272 to $20.40 \mu\text{g/ml}$). This polarographic wave is proved to be adsorptive one. The method is used to determining the anisaldehyde in snowberry and icecream with satisfactory results.

Key words anisaldehyde, polarography, *p*-aminobenzene sulfonic acid

茴香醛具有梔子香味,可配制成花香型香精^[1],作为香味食品添加剂用于糕点饮料行业以及化妆品等相关行业。茴香醛还是一种重要的化工原料,如作为合成药物的中间体。配制缓蚀剂和电镀添加剂的原料。因此建立微量茴香醛的简便、快速、灵敏测定方法很有意义。目前,微量茴香醛的测定方法极少,仅见气相色谱法^[2]和分光光度法^[3]。作者在研究中发现,在硫酸介质中茴香醛与对氨基苯磺酸反应生成席夫碱,该席夫碱在示波极谱仪上于 -1.07V (vs. SCE,下同)能产生一个灵敏极谱波,可用于间接测定茴香醛。作者在此基础上建立了一个测定微量茴香醛的极谱分析新方法,并测定了食品中的茴香醛。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

JP₃-1型示波极谱仪(山东电讯七厂)。三电极系统:滴汞电极为工作电极,SCE作参比电极,铂为对电极。

茴香醛溶液, 0.25 mol/L 吸取 8.00 ml 茴香醛于 250 ml 容量瓶中,加入 100 ml 乙醇,摇匀,用蒸馏水定容。使用时用水稀释至所需浓度。

对氨基苯磺酸溶液, 0.01 mol/L 称取 0.1730 g 对氨基苯磺酸于 100 ml 烧杯中,加蒸馏水溶解后,转入 100 ml 容量瓶中定容。

硫酸, 0.05 mol/L

1.2 实验方法

吸取适量茴香醛溶液于 10 ml 具塞比色管中,加入 0.05 mol/L 硫酸 1.0 ml ,再加入 0.01 mol/L 对氨基苯磺酸 0.8 ml ,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 5 min 后,在示波极谱仪上于 -0.80 V 起扫,记录导数极谱图,测量 -1.07 V 处的极谱波高(如图 1)。

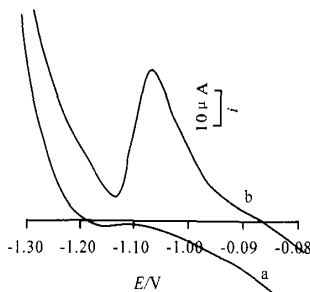


图 1 示波极谱图

Fig. 1 Oscillopolarographic graph

a 0.005 mol/L 硫酸 - 8×10^{-4} mol/L 对氨基苯磺酸; b at 1.0×10^{-4} mol/L 茴香醛;
a 0.005 mol/L sulphuric acid - 8×10^{-4} mol/L p-aminobenzenesulfonic acid; b at 1.0×10^{-4} mol/L anisaldehyde

2 结果与讨论

2.1 条件实验

2.1.1 酸度的影响

试验发现茴香醛与对氨基苯磺酸在酸性条件下可发生反应,生成有色席夫碱并可产生极谱波;而在中性和碱性条件下二者不反应,因此反应选择在酸性条件下进行。试验了用盐酸或硫酸作反应介质,所产生的极谱波波高基本相同。本文选择硫酸介质。同时进行硫酸用量实验,发现当硫酸浓度为 $2.0 \sim 8.0 \times 10^{-3}$ mol/L 时,峰高达最大值,本文选择 0.05 mol/L 硫酸 1.0 ml,对应酸度为 5.0×10^{-3} mol/L

2.1.2 对氨基苯磺酸用量的确定

改变 0.01 mol/L 对氨基苯磺酸用量,结果表明,当其加入量为 0.2~1.2 ml 时极谱波高均达最大值,本文选择 0.8 ml

2.1.3 反应时间与稳定性

试验表明,对氨基苯磺酸与茴香醛的反应在室温及在不同温度的水浴中均能进行,在室温下反应时,反应时间约 3 min,极谱波高即可达最大值,本文选择 5 min 反应完成后,体系的极谱波高至少在 6 h 内保持不变

2.2 工作曲线与检出限

如图 2 在上述的条件下,极谱波的导数波高与茴香醛的浓度在 $2 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ mol/L (即 0.272~20.40 μ g/ml) 范围内呈线性关系,线性回归方程为: $i_p = 4.700 + 4.779 \times C$ (μ g/ml), 相关系数 $r = 0.9986$ 对 1×10^{-6} mol/L 茴香醛进行平行 19 次测定,计算其标准偏差,由 $3S_x/K$ 法计算本法检出限为 0.086 μ g/ml 另取 16.32 μ g/ml 茴香醛进行 11 次测定,计算相对标准偏差为 2.22%。

2.3 共存物质的影响

对于浓度为 6.8 μ g/ml 茴香醛的测定,若允许误差为 5%,则下列物质分别存在时不干扰(括号内为

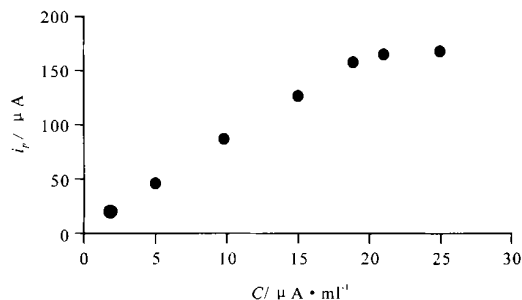


图 2 工作曲线

Fig. 2 Calibration curve

最大允许倍数): Al^{3+} (106), Ca^{2+} (140), Cu^{2+} (32), Fe^{3+} (14), Mg^{2+} (128), Mn^{2+} (56), $Se(IV)$ (9), Zn^{2+} (2), 蔗糖 (880), 葡萄糖 (132), 香草醛 (0.5)

2.4 极谱波性质

2.4.1 温度系数

在 15~55 $^{\circ}C$ 范围内进行试验,结果表明,随温度升高,极谱波高呈现缓慢下降的趋势,其中温度系数在 15~45 $^{\circ}C$ 时为 -0.016% / $^{\circ}C$,在 45~55 $^{\circ}C$ 时为 -0.008% / $^{\circ}C$ 。较高温度下,出现负的温度系数,说明电极上吸附的物质产生了脱附现象,表现出吸附波的特征

2.4.2 电毛细管曲线

在 -0.4~ -1.50 V 间做空白溶液和体系的电毛细管曲线,结果发现,后者的曲线要比前者的略低,且在 -1.10 V 附近出现向下凹,说明反应产物比反应物在电极上表现的吸附性更大。

2.4.3 扫前静止时间及起扫电位的影响

在 1~6 s,随扫前静止时间延长,波高线性增加;而随起扫电位正移,波高逐渐增大。这些都是吸附波的特征

2.4.4 扫描速度的影响

固定扫前静止时间为 5 s,扫描速度在 115~405 mV/s 范围内,峰电流 i_p 与 v 呈直线关系,线性回归方程为 $i_p = -77.76 + 0.6832v$ (mV/S) ($r = 0.9972$), 而 $i_p - v^{1/2}$ 曲线向下弯曲,表明极谱波具有吸附波特征。另外, E_p 随扫描速度增大而负移,且 $dE_p/d \ln v = -0.062$ ($T = 30^{\circ}C$),说明该极谱波的电极反应不可逆

2.4.5 循环伏安图

如图 3,在 -0.80~ -1.30 V 范围内做循环伏安

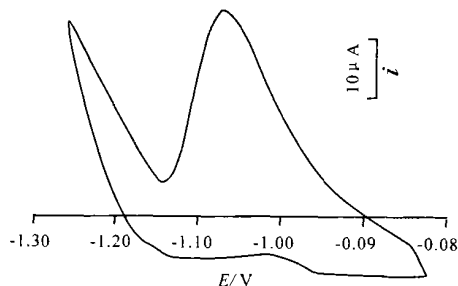


图 3 循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram
1.0 × 10⁻⁴ mol/L

法试验,阴极化扫描时可得到本文中的灵敏还原波,而阳极化回扫时未出现相应的氧化波,说明电极反应不可逆。

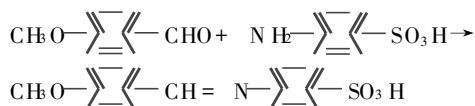
2.5 反应机理

2.5.1 电极反应电子转移数的确定

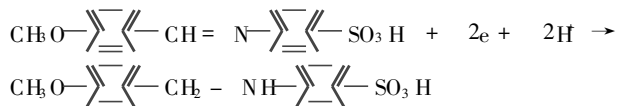
上述实验说明该极谱波为不可逆的吸附波,线性扫描极谱法中不可逆吸附波的半峰宽 $W_{1/2} = 2.236 RT / \Gamma_n F$,测得 $W_{1/2} \approx 0.065 \text{ V}$ (30°C),可求出 $\Gamma_n = 0.90$,若 $T = 0.5$,则电极反应中电子转移数 $n \approx 2$;再由 $dE_p / d \ln c = -2.303 RT / \Gamma_n F = -0.062$ ($T = 30^\circ\text{C}$),得到 $\Gamma_n = 0.97$ 计算得 $n \approx 2$ 可见两种方法所得结果基本吻合。

2.5.2 反应机理

在硫酸介质中,茴香醛与对氨基苯磺酸有如下反应:



生成的席夫碱具有较大的 π 电子共轭体系,可在汞电极表面吸附, $-\text{CH}=\text{N}-$ 基在电极上还原时产生灵敏极谱波。电极反应式如下:



3 样品分析

参照文献 [3]合成模拟雪糕样品,配制方法为:取淀粉 2.9 g 白糖 10.0 g 溶于约 90 ml 鲜牛奶中,转移至 100 ml 容量瓶,加入 0.1 mol/L 茴香醛 1 ml (即 13.6 mg),用水稀释至刻度。实际雪糕样品处理方法是:取二支雪糕,溶化后称重 (取重量为 90.0 g),转移

至 100 ml 容量瓶。冰淇淋样品的处理方法是:取一只冰淇淋,溶化后称重 (重量为 80.0 g),转移至 100 ml 容量瓶。对合成模拟雪糕及实际雪糕、冰淇淋样品进行了测试,结果见表 1 和表 2。

表 1 样品分析结果

Table 1 Analysis of samples

| 样品 Sample | 测定值 Observation | 平均值 Average | RSD (%) | 原含量 Content in sample | 参考值 Recommended value ($\mu\text{g/ml}$) |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|------------|-----------------------------|---|
| | ($\mu\text{g/ml}$) | ($\mu\text{g/ml}$) | (%) | | ($\mu\text{g/ml}$) |
| 模拟雪糕 Imitated snow berry | 138.4 132.8 | 132.8 138.4 | 2.28 | 136.1 $\mu\text{g/ml}$ | 136.1 |
| 雪糕 Snowberry | 3.71 3.78 | 3.85 3.64 | 2.13 | 4.17 $\mu\text{g/g}$ | |
| 冰淇淋 Icecream | 2.24 2.31 | 2.41 2.41 | 3.15 | 2.93 $\mu\text{g/g}$ | 2.46* |

* 光度法^[3]测定结果 Determined by photometric analysis^[3]

表 2 加标回收试验

Table 2 Recovery results

| 样品 Sample | 取样量 Sampling | 加入值 Addition | 测得总量 Total observation | 回收值 Observation | 回收率 Recovery |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------|--------------------|-----------------|
| | ($\mu\text{g}/10 \text{ ml}$) | (μg) | (μg) | (μg) | (%) |
| 模拟雪糕 Imitated snow berry | 40.84 | 40.84 54.46 | 81.67 93.04 | 40.82 52.17 | 100.0 95.9 |
| 冰淇淋 Icecream | 9.370 | 5.446 6.807 | 15.161 16.199 | 5.791 6.829 | 106.2 100.3 |

4 结论

极谱法测定茴香醛具有灵敏度高,准确性好,快速简便等特点。与文献 [3] 的光度法相比,测定时不受试样颜色干扰。这对于饮料、糕点等试样的分析测定尤其有利。

参考文献

- 凌关庭,王亦芸,唐述潮.食品添加剂手册.北京:化学工业出版社,1989.192.
- 李则林,谷文祥.茴香醛的气相色谱分析.化学世界,1991,32(4):173.
- 李建平,蓝小月.分光光度法测定微量茴香醛的研究.食品科学,2002,23(1):101.
- 李宝家,李冬梅,柳东等编.食品加工技术、工艺和配方大全.续集 2(下).北京:科学技术文献出版社,1995.428.

(责任编辑:蒋汉明)