

动物脏器中微量硒的测定

栗智^{1,2}, 车云霞², 高学平², 申泮文²

(1. 新疆师范大学生命与环境科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830054

2. 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 研究了猪、牛、羊、鸡四类动物的心脏、肝脏、肺脏中微量硒的测定方法。试样在氧弹中以富氧来进行燃烧灰化, 使动物脏器中各种形式存在的硒化物被氧化或分解为硒的氧化物后, 用浓碱NaOH吸收燃烧产物和用导管导出装有浓NaOH溶液中予以充分吸收, 然后调节溶液的pH值至5~8, 再用硒-碘化钾-结晶紫-聚乙烯醇显色体系进行测定硒的含量。硒在盐酸介质中可与 I_3^- 离子形成三元络合物, 其络合物的最大吸收波长为580nm, 硒的含量在0~0.25 $\mu\text{g/ml}$ 范围内服从比耳定律, 运用硫脲作为还原剂, EDTA作为掩蔽剂, 线性回归方程为 $C=0.4676A-0.0055$, 相关系数 r 为0.9995。通过对方法进行回收率测定, 回收率在99.14%~100.79%, 方法可用于动物脏器内微量硒的测定。

关键词: 硒; 氧弹燃烧; 分光光度法; 动物脏器

Determination of Trace Selenium in Animal Viscera

SU Zhi^{1,2}, CHE Yun-xia², GAO Xue-ping², SHEN Pan-wen²

(1. Institute of Life and Environment Science, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

2. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The determining method of trace selenium in animal viscera was studied by combining of oxygen bomb ash test and spectrophotometry. The samples of animal viscera were decomposed by burning with abundant oxygen in oxygen bomb. Then the selenium compound in different forms of food was either oxidized or decomposed to oxides or free selenium vapor, the decomposed product were fully absorbed by thick base liquid NaOH and then the pH value of absorbed liquid set to 5~8. In HCl a ternary complex solution was formed among Se(IV) I_3^- and crystal violet in the presence of PAV. The absorption maximum is 580nm. The concentration range of 0~0.25 $\mu\text{g/ml}$ of selenium obeys beer's law. By separation on EDTA as shelter solvent and thiourea as reductive, the interference of most of the coexisting elements was eliminated. Equation of linear regression equation is $C=0.4676A-0.0055$, the related coefficient r is 0.9995 and the recovery rates were the range of 99.14%~100.79%. This method has been applied to the determination of trace selenium in animal internal organs with satisfactory results.

Key words selenium; oxygen bomb combustion; animal internal organs

中图分类号: 0657.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)04-0202-04

硒具有减少脂类的过氧化反应和延长细胞膜生命的作用, 不仅如此, 硒还具有独特的预防、治疗及保健功能。硒可使有毒性的过氧化物还原为无害的物质, 使过氧化物分解, 消除自由基, 保护细胞膜的结构和功能, 修复分子损伤部位, 增强机体免疫力, 可促使体内多种代谢活动。硒是肌肉的正常成分, 缺硒会使骨骼肌萎缩和呈灰白色条纹, 发生心肌受损、心肌细胞致密性变化、脂质增多、钙质沉积, 导致克山病, 硒还参与眼中感受器, 使光子转化为电信号的转化过

程, 从而增强视力, 防治眼病。硒在体内拮抗和降低多种重金属的毒性作用, 可与银、汞、铅等重金属形成不溶性的物质, 对人抵御环境中重金属的污染起一定的作用。

目前, 测定微量硒的方法有原子吸收光谱分析法、荧光分光光度法、等离子体发射光谱法、化学发光淬灭法、极谱法、中子活化分析、气相和液相色谱法等^[1~8], 这些测定方法在进行样品预处理时, 需用湿法消解或干法灼热灰化对样品进行破坏, 前者因使用氧化性酸而产

收稿日期: 2005-06-29

作者简介: 栗智(1968-), 男, 教授, 博士, 主要从事材料化学与分析化学教学与研究。

生氮的氧化物或硫的氧化物等有害气体,不但污染实验室环境而且对操作者健康也极为不利,后者则存在操作烦琐、费时,分析成分容易损失等缺陷,本文介绍用氧弹燃烧法对样品进行预处理,利用碘化钾-结晶紫-聚乙烯醇分光光度法测定动物脏器中的硒,结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

721 分光光度计;氧弹热量计;KI 溶液:200g/L;聚乙烯醇溶液:10g/L;邻苯二甲酸氢钾溶液:0.2mol/L;硫脲:50%;EDTA 溶液:1mol/L;结晶紫溶液:0.1g/L;试剂均为分析纯,并按常规方法配制。

硒标准溶液:称取纯硒粉 0.2500g 于小滤纸上,用滤纸将硒粉包住,缠上引燃专用铁丝装于氧弹瓶中放置氧弹热量计中灰化,将氧弹瓶中放入 20ml 4mol/L 的碱液用来吸收硒燃烧后产生的新物质。点燃后将氧弹瓶在冰水中冷却约 30min,倒出碱液,并过滤其中的一些固体残渣,将滤液至 250ml 的容量瓶定容得 1.0mg/ml 的硒的储备液。

1.2 实验原理

将已经干燥并研磨成粉的动物脏器用滤纸包裹置于氧弹中灰化,将动物脏器中的硒转化成酸性氧化物二氧化硒,并将二氧化硒用碱液吸收将此碱液定容至 250ml 容量瓶中,取 5ml 定量的溶液经过加显色剂结晶紫、增稳剂邻苯二甲酸氢钾、缓冲剂聚乙烯醇、掩蔽剂 EDTA,使体系达到最佳的测试条件。以空白的滤纸缠上引燃专用铁丝以碱液吸收,吸收后的溶液做参比溶液与样品加同样量的显色剂结晶紫、增稳剂邻苯二甲酸氢钾、缓冲剂聚乙烯醇、掩蔽剂 EDTA,将配制好的样品溶液和参比溶液分别放置 1cm 的比色皿中,在 721 型分光光度计上测定,读出 721 型分光光度计上的吸光度值,记下数据。根据测定出的吸光度值可在工作曲线上读出相应的浓度,根据浓度可算出样品中硒的含量。

1.3 实验步骤

1.3.1 灰化样品

称取 0.5g 的动物脏器,用小滤纸包住,并缠上引燃专用铁丝,拧开氧弹盖,将氧弹内壁擦干净。搁上金属小皿,小心将样品放置于小皿的中部,铁丝两端固定在电极上,用万用电表检查两电极间电阻值。旋紧氧弹盖,卸下进气管中的螺栓,换接上导气管接头。

导气管另一端与氧气钢瓶上的减压阀连接。打开钢瓶阀门,使氧弹充入 2 MPa 的氧气。旋下导管,关闭氧气阀门,放掉氧气表中的余气,将氧弹的进气螺栓旋上,再次用万用表检查两电极间的电阻。将氧弹放入水桶中央,装好搅拌马达,把氧弹两电极用导线与点火变压器连接,盖上盖子。开始搅动马达,如发现温度迅速上升,表明已经点燃了样品,再取出氧弹,将氧弹放置在冰水中 30min 后,打开出气口慢慢的放出余气。

1.3.2 制取样品溶液

待氧弹瓶中的余气放完后,旋开氧弹盖,将金属小皿用氧弹瓶中的碱液清洗后,将洗液倒入漏斗中过滤,将碱液转移至 250ml 的容量瓶中定容至刻度,用 5ml 的移液管吸取 5ml 溶液于 25ml 的比色管中,加入 50% 的硫脲 2ml,1mol/L 的 EDTA 1ml,4mol/L 的盐酸 2.5ml,两分钟后用蒸馏水稀释至 10ml,加碘化钾溶液 2.5ml、邻苯二甲酸氢钾溶液 3.5ml、聚乙烯醇 2.0ml,逐滴加入结晶紫溶液 2.0ml,用水稀释至刻度。

1.3.3 样品吸光度的测定

以试剂空白作参比,用 1cm 的比色皿测定溶液的吸光度。在已经预热 20min 的 721 型分光光度计上将参比溶液和待测溶液分别装入选定的吸收池中,然后将它们依次置于试样室中的吸收池架上,通常把盛放参比溶液的吸收池放入第一格内。将试样室盖轻轻的合上,即打开光闸,使参比溶液的吸收池放入第一格内。将试样室盖轻轻的合上,即打开光闸,使参比溶液位于光路上,光线通过参比溶液照射在光电管上,将待测溶液推入光路,即可在微安表上直接读出溶液的吸光度。

1.4 数据处理

1.4.1 工作曲线的绘制

按实验步骤绘制工作曲线,测定数据如表 1。通过最小二乘法进行曲线拟合得其回归方程为: $C=0.4676A-0.0055$, 相关系数 $R=0.9995$, 工作曲线见图 1。

1.4.2 样品分析

按实验步骤分别对鸡、羊、牛、猪四种动物脏器肝、心、肺中的硒进行测定,结果见表 2。

1.4.3 回收率的测定

称取 0.5g 的样品和 0.2mg 的高纯硒粉混合在一起放入氧弹灰化,用 20ml 4mol/L 的碱液吸收,按 1.3.2 实验方法测定两次溶液的吸光度,计算回收率,结果见表 3。

表 1 工作曲线测定数据
Table 1 Experimental data of work curve

吸光度 A	0.172	0.277	0.359	0.436	0.532	0.609	0.695	0.778
标准溶液浓度 (μg/ml)	0.0800	0.1200	0.1600	0.2000	0.2400	0.2800	0.3200	0.3600

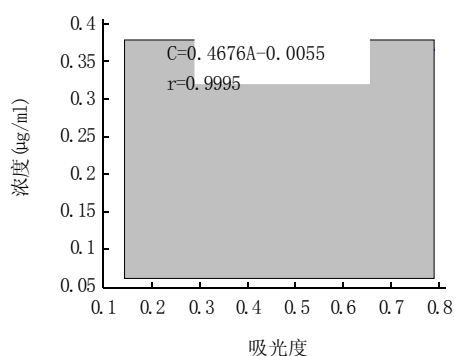


图1 Se测定的工作曲线
Fig.1 Work curve of selenium

表2 动物脏器肝、心、肺中硒测定数据

Table 2 Experimental data of liver, heart and lung in animal internal organs

样品名称	硒的含量(μg/g)					平均值(μg/g)		RSD(%)
鸡肝	437.5	440.2	432.8	434.6	435.6	437.7	436.4	0.59
羊肝	302.5	300.5	303.2	302.5	305.5	302.4	302.6	0.54
牛肝	307.6	310.2	305.3	306.2	311.2	302.5	307.2	1.05
猪肝	317.5	300.7	315.5	322.5	320.2	318.2	315.7	2.45
鸡心	460.0	451.8	467.9	469.5	456.8	465.2	461.9	1.49
羊心	332.5	330.8	338.9	331.5	330.5	336.4	333.4	1.03
牛心	325.2	330.5	316.9	319.2	336.5	324.3	325.4	2.22
猪心	387.6	380.5	393.6	396.4	379.5	380.6	386.4	1.89
鸡肺	352.5	362.5	356.9	350.6	355.4	360.2	356.3	1.27
羊肺	295.3	300.5	290.3	296.9	298.7	289.2	295.1	1.54
牛肺	335.2	330.2	341.6	342.6	329.6	332.1	335.2	1.69
猪肺	327.5	320.3	335.6	331.6	325.9	329.6	328.4	1.59

表3 方法回收率测定结果

Table 3 The recovery rates of the method

样品名称	本底值(μg/g)	加入纯硒粉后测得量(μg/g)	回收率(%)
鸡肝	433.05	632.50	99.91
羊肝	299.6	500.5	100.18
牛心	319.7	520.8	100.79
猪肺	325.0	520.5	99.14

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按试验方法测得吸收光谱曲线见图2, 从图中可知该显色体系最大吸收波长为580nm。

2.2 测定条件的选择

2.2.1 酸度条件

在25ml显色液中含4mol/L盐酸1.5~2.5ml时显色体系稳定, 继续增加盐酸量, 吸光度下降且不稳定, 选择加4mol/L盐酸2.5ml。

2.2.2 结晶紫的用量

试验表明, 结晶紫用量在2~3.5ml范围内, 吸光度最大且稳定, 试验选用2ml。

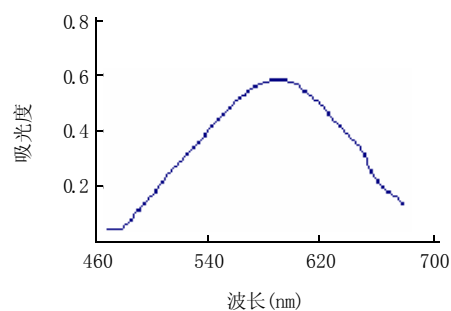


图2 Se测定的吸收曲线
Fig.2 The absorb curve of selenium

2.2.3 碘化钾用量

实验表明, 当200g/L的KI溶液加入量为2.0~3.5ml时, 体系的吸光度最大且稳定, 选择2.5ml。

2.2.4 邻苯二甲酸氢钾的加入量

当邻苯二甲酸氢钾溶液加入量为3.0~4.0ml时, 体系吸光度最大且稳定, 续加邻苯二甲酸氢钾溶液的量, 吸光度虽有增加但溶液浑浊。选用邻苯二甲酸氢钾加入量为3.5ml。

2.2.5 表面活性剂用量

聚乙烯醇的增敏和增稳作用明显, 加入表面活性剂后显色体系最大吸收波长未发生变化, 聚乙烯醇用量1.0~2.5ml吸光度最大且稳定, 选用2.0ml。

2.2.6 显色温度

反应在室温下即可进行, 2min后达最大值。

2.2.7 吸收时间的选择

准确称取试样19份, 各重0.5g, 分别按操作步骤, 点火燃烧后分别吸收10、15、20、25、...、90、95、100min, 采用同样的方法测定各自的吸光度, 测定结果如图3。从图上可以看出, 最佳吸收时间为30min。

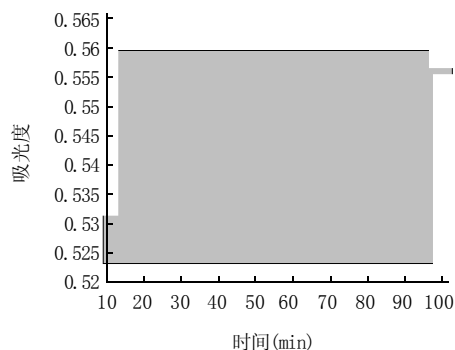


图3 氧弹燃烧法测定Se的吸收时间曲线
Fig.3 The absorb-time curve of the determining selenium by the method oxygen bomb combustion

3 结论

用反相高效液相色谱法测定香兰素含量

景丽洁¹, 韩 伟², 闫光烈²

(1. 吉林化工学院环境科学与工程系, 吉林 吉林 130222

2. 吉林化工学院化学工程系, 吉林 吉林 130222)

摘 要: 研究采用反相高效液相色谱法测定香兰素含量, 色谱柱为 C₁₈ 柱, 乙腈 / 水 (85/15, V/V) 为流动相, 等浓度洗脱, 测定波长为 279nm, 内标法定量。方法的相对标准偏差为 0.46%, 加标回收率为 98.17%~99.50%。适用于香兰素成品的分析, 也可用于中间产品的控制分析。

关键词: 香兰素; 高效液相色谱法; 测定

Assay of Vanillin by Reversed Phase-High Pressure Liquid Chromatography

JING Li-jie¹, HAN Wei², YAN Guang-lie²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 130222, China 2. Department of Chemical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 130222, China)

Abstract: A simple, rapid, accurate method is studied for assay of vanillin by Reversed Phase-High Pressure Liquid Chromatography. The chromatographic column is C₁₈ with acetonitrile/water (85/15, V/V) as the eluting phase, and elute in isoconcentration. The detected wavelength is 279nm. The RSD is 0.46% and the recovery 98.17%~99.50%. The method is satisfactory for assaying the finished vanillin product, and also for analyzing the semifinished product.

Key words vanillin; High Pressure Liquid Chromatography (HPLC); determination

中图分类号: 0658

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)04-0205-03

香兰素学名 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛, 是世界上产量最大的合成香料。中国是香兰素出口大国, 已有 50

多年的香兰素生产历史, 香兰素出口量年均增长率为 12%, 在北美、欧洲、东南亚等地市场有良好的信

收稿日期: 2005-05-24

作者简介: 景丽洁(1954-), 女, 教授, 研究方向为工业分析与环境化学。

3.1 采用氧弹燃烧灰化技术结合分光光度法可以测定动物脏器中的微量硒。本法所使用仪器设备并不复杂, 操作简便, 具有较高的灵敏度和精密度, 回收率测试试验符合分析测试要求。方法不仅能适用动物脏器中微量硒的测定, 还可以适用于能在氧弹中燃烧的动植物样品中硒的测定。

3.2 经试验测定, 对同一种动物的脏器来说, 心脏中硒的含量较高, 其次是肝脏的含量, 在肺中硒的含量相对较少。

参考文献:

[1] 陈俐娟, 李晖. 碘化钾-结晶紫-聚乙烯醇吸光度法测定海豚肝脏

中微量硒[J]. 理化检验(化学分册), 2000, 36(5): 195.

[2] 贾进铎. 氢化物发生原子荧光光谱法测定镍基高温合金中痕量硒和碲[J]. 理化检验(化学分册), 2001, 37(3): 104.

[3] 叶毓琼, 黄荣, 钱广生. 巯基棉富集-分光光度法测定食品及药物中的痕量硒[J]. 食品与发酵工业, 1994, (4): 16.

[4] 张明英, 袁兰珍, 田菊华. 单缝石英管火焰原子吸收法测定蒜头、茶叶、大米中的微量硒[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(8): 101.

[5] 单伟光, 陈正晓. 催化光度法测定痕量硒的研究[J]. 化学工程师, 2001, 83(2): 38.

[6] 鲁丹, 张文娟. 原子吸收氢化物法直接测定加硒碘盐中硒[J]. 理化检验(化学分册), 1999, 35(3): 135.

[7] 郭汉城, 钟梅芳. 焙烧富集分离-硒化氢发生原子荧光光谱法测定纯铈中微量硒[J]. 理化检验(化学分册), 2002, 38(12).

[8] 许卉, 贺萍. 催化动力学光度法测定海产品中的痕量硒[J]. 分析化学, 1997, 27(5): 540.