

单扫描示波极谱法连续测定榛蘑中的锌、铁、锰

李巧云, 陈爱英, 居红芳, 季海燕
(常熟理工学院化学系, 江苏 常熟 215500)

摘 要: 本文对单扫描示波极谱法同时测定榛蘑中的锌、铁、锰微量元素的含量进行了研究, 选用 0.4mol/L 乙二醇— $2.5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 三乙醇胺— 0.1mol/L 硫氰酸钾为底液。锌、铁、锰峰电位分别为 -1.46V 、 -1.69V 、 -1.78V ($v.s.SCE$), 线性范围: $0.2 \sim 1.2\mu\text{g/ml}$ Zn、 $0.2 \sim 1.6\mu\text{g/ml}$ Fe、 $0.04 \sim 0.5\mu\text{g/ml}$ Mn, 锌、铁、锰的检出限分别为 $0.015\mu\text{g/ml}$ 、 $0.024\mu\text{g/ml}$ 、 $0.018\mu\text{g/ml}$, 回收率为 $96.6\% \sim 103.3\%$ 。此方法准确、简便、快速、灵敏度高。
关键词: 示波极谱法; 锌; 铁; 锰; 榛蘑

Simultaneous Determination of Microamounts of Zn, Fe, Mn in Arimillaria Mellea by Single Sweep Polarography

LI Qiao-yun, CHEN Ai-ying, JÜ Hong-fang, JI Hai-yan
(Department of Chemistry, Changshu Science and Technology College, Changshu 215500, China)

Abstract: A method for the determination of Zn, Fe, Mn simultaneously in a supporting solution of 0.4mol/L ethylenediamine, $2.5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ triethanolamine and 0.1mol/L potassium thiocyanate by single sweep polarography has been established. The peak potentials were -1.46V Zn, -1.69V Fe, -1.78V Mn ($v.s.SCE$). The peak heights were linearly proportional to the concentration of iron over the range of $0.2 \sim 1.2\mu\text{g/ml}$ Zn, $0.2 \sim 1.6\mu\text{g/ml}$ Fe, $0.04 \sim 0.5\mu\text{g/ml}$ Mn respectively. The detection limits were $0.015\mu\text{g/ml}$ for Zn, $0.024\mu\text{g/ml}$ for Fe, $0.018\mu\text{g/ml}$ for Mn. This method was accurate, simple and fast with high selectivity.

Key words: single sweep polarography; zinc; iron; manganese; arimillaria mellea

中图分类号: TS207.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)08-0149-04

本文所选用的榛蘑是纯天然的野生食用菌, 它们生长在黑龙江省东经 137° 北纬 47° 地带, 被公认为是理想的医疗保健食品。榛蘑属于密环蘑, 被誉为蘑中“珍品”, 历来为席上珍肴。其 VB₁、VB₂、VB₁₂、尼古丁酸、VD、VC 含量都较高, 故有抗癌防癌和防治病毒性疾病的作用。现代医学研究表明, 榛蘑具有防止动脉硬化、降低血液胆固醇、增强循环、稳定血压等功能, 对植物神经有安定作用, 可预防伤风感冒, 对病毒产生抗体。

锌、铁、锰都是人体必需的微量元素, 具有重要的生理作用。对于生长在黑龙江省东经 137° 北纬 47° 地带的纯天然野生榛蘑中所含微量元素锌、铁、锰的研究还未报道。近年来, 对于植物中锌、铁、锰的

测定有很多方法: 如原子吸收分光光度法、紫外可见分光光度法、溶出伏安、示波极谱法等。在示波极谱法中, 有的底液太复杂, 测定方法较繁, 有的测定准确性较差。多组分同时测定是当前热门的研究领域之一, 国内外应用电化学方法测定微量元素锌、铁、锰已有报道, 但在 0.4mol/L 乙二醇— $2.5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 三乙醇胺— 0.1mol/L 硫氰酸钾底液中, 用单扫描示波极谱法同时测定榛蘑中锌、铁、锰的含量, 还未见报道。实验结果表明此法灵敏度高、操作简便、快速, 获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

收稿日期: 2003-08-15

作者简介: 李巧云(1961-), 女, 副教授, 从事化学教学和研究工作。

1.1.1 仪器

JP-303 型示波极谱仪 成都仪器厂;

三电极系统 滴汞电极(工作电极), 饱和甘汞电极(参比电极), 铂电极(辅助电极)。

1.1.2 试剂

锌标准溶液: 1mg/ml, 准确称取高纯锌粉(99.999%) 1g 于 100ml 小烧杯中, 加入适量硝酸(1:1)溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。使用时逐级稀释。

铁标准溶液: 1mg/ml, 准确称取高纯铁粉(99.999%) 1g 于 100ml 小烧杯中, 加入适量硝酸(1:1)溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。使用时逐级稀释。

锰标准溶液: 1mg/ml, 准确称取高纯锰粉(99.999%) 1g 于 100ml 小烧杯中, 加入适量硝酸(1:1)溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。使用时逐级稀释。

乙二胺(分析纯)、三乙醇胺(分析纯)、硫氰酸钾(分析纯)、双氧水(分析纯)浓硝酸(优级纯)。

1.2 实验方法

准确移取一定量锌、铁、锰标准溶液, 配成 0.4mol/L 乙二胺— 2.5×10^{-3} mol/L 三乙醇胺—0.1mol/L 硫氰酸钾底液, 用单扫描示波极谱法于 -0.90V 起扫, 分别于 -1.46、-1.69、-1.78V 处出现锌、铁、锰的二阶导数波, 波形如图 1。

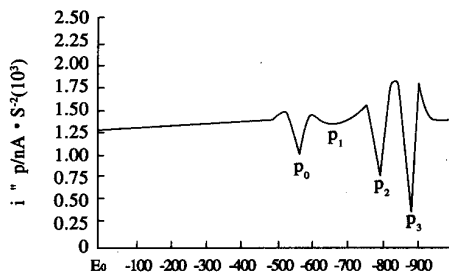


图1 锌、铁和锰的二阶导数波

Fig.1 The quadratic derivative waves of Zn, Fe and Mn

2 结果与讨论

2.1 底液各组分用量的选择

按实验方法, 固定锌、铁、锰的浓度, 采用单因素变量法, 考察底液各组分用量对测定的影响。

2.2.1 乙二胺用量的选择

乙二胺与锌、铁、锰形成配合物, 吸附在滴汞电极上产生配合吸附波。不加乙二胺时, 锌、铁、锰峰形极差, 峰电流很小, 随乙二胺浓度的增加, 影响

如图 2 所示, 从图中可以看出, 乙二胺的适宜浓度为 0.4mol/L。

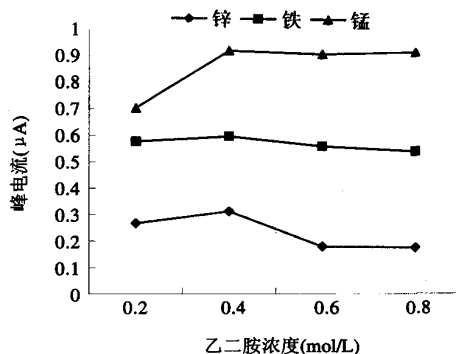


图2 乙二胺用量的影响

Fig.2 Effect of the concentration of ethylenediamine

2.2.2 三乙醇胺用量的选择

三乙醇胺的浓度对锌、铁、锰峰电流的影响如图 3 所示。随着三乙醇胺的加入, 锌的峰电流下降, 峰形变差, 铁、锰的峰电流先增大后下降, 综合考虑, 三乙醇胺的浓度选为 2.5×10^{-3} mol/L。

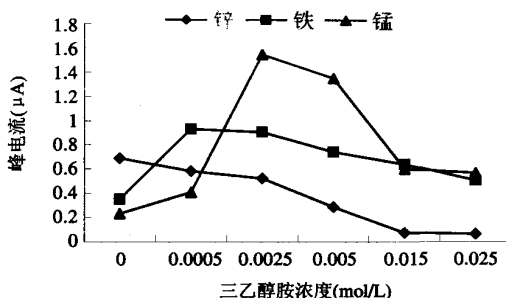


图3 三乙醇胺用量的影响

Fig.3 Effect of the concentration of triethanolamine

2.2.3 硫氰酸钾用量的选择

硫氰酸钾能够络合银、钴等金属离子起到掩蔽作用。没有硫氰酸钾存在, 锌、铁、锰的峰形差, 并且峰电位不稳定, 硫氰酸钾的存在使其波形尖锐对称, 波高稳定。本文试验了 0.01~0.20mol/L 的硫氰酸钾对锌、铁、锰的影响。实验显示, 硫氰酸钾的适宜浓度为 0.10mol/L。

2.3 溶液放置时间对测定的影响

按实验条件, 考察了系统的稳定性, 在不同的时间进行测定, 静置时间分别为 0.5、2、4、6、8、24h, 结果如表 1。

从表 1 可以看出, 在 24h 内, 铁、锰峰电位和峰电流以及峰的形状基本不发生变化, 体系的稳定性较好。

2.4 共存离子的影响

按实验方法, 在测定相对误差小于 5% 时, 试验了

表1 放置时间对测定的影响
Table 1 Effect of staying time

电位和电流		30min	2h	4h	6h	8h	24h
Zn	Ep(V)	-1.462	-1.463	-1.464	-1.462	-1.462	-1.461
	Ip(μA)	0.4461	0.4466	0.4464	0.4454	0.4457	0.4451
Fe	Ep(V)	-1.694	-1.693	-1.694	-1.694	-1.692	-1.692
	Ip(μA)	0.8235	0.8223	0.8233	0.8230	0.8228	0.8226
Mn	Ep(V)	-1.780	-1.783	-1.782	-1.781	-1.782	-1.783
	Ip(μA)	1.543	1.541	1.545	1.539	1.547	1.541

表2 样品中锌、铁、锰的测定结果及精密度(n=6)
Table 2 Determination results of Zn、Fe、Mn in samples

元素	测得量(μg/ml)						平均值(μg/ml)	SD(μg/ml)	RSD(%)	含量(mg/kg)
锌	0.597	0.601	0.596	0.602	0.593	0.590	0.597	0.00463	0.78	148.7
铁	1.221	1.223	1.219	1.215	1.217	1.218	1.219	0.00303	2.48	304.8
锰	0.223	0.227	0.224	0.224	0.221	0.230	0.225	0.00363	1.61	56.3

Ca²⁺、Al³⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺等阳离子及F⁻、Br⁻、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、ClO₄⁻等阴离子对测定的影响。实验结果表明,该法的选择性较好,除了大量的Co²⁺对锌、锰的测定、Cr³⁺对锰的测定有一定的干扰外,其余的阳离子不干扰这三种离子的测定,阴离子中大量的Cl⁻、NO₃⁻对锰的测定有一定的干扰。而实际样品中这几种干扰离子的含量低,实验显示不会对测定产生影响。

2.5 工作曲线

锌、铁、锰的标准工作曲线如图4所示。
锌的线性范围为0.2~1.2μg/ml,相关系数r=0.9992,线性回归方程为I_v=K·C_x+I₀(K=3.068e2, I₀=-4.805e-1)(C_x为锌离子的浓度)。检出限为0.015μg/ml。
铁的线性范围为0.2~1.6μg/ml,相关系数r=0.9994,线性回归方程为I_v=K·C_x+I₀(K=1.059e3, I₀=1.136e2)(C_x为铁离子的浓度)。检出限为0.024μg/ml。
锰的线性范围为0.04~0.5μg/ml,相关系数r=0.9996,线性回归方程为I_v=K·C_x+I₀(K=2.664e3, I₀=3.608e2)(C_x为锰离子的浓度)。检出限为0.018μg/ml。

2.6 样品分析

2.6.1 样品的预处理
将榛蘑样品粉碎并烘干,准确称取一定量烘干后的样品于烧杯中,分别加入一定量的浓HNO₃浸泡24h,置于电热板上低温加热溶解样品,中途加入浓HNO₃直至样品消化完全,棕色烟雾变淡,然后冷却加入适量H₂O₂,继续低温加热。当消化液呈无色透明时,表明已消化完全,加热至呈糊状,不要蒸干,取下烧杯,用适量的3mol/L HCl和水溶解残留物,再加热5min,趁热用快速滤纸滤入容量瓶中,用热水洗涤残渣和烧杯数次,一并加入容量瓶中,冷却后用水定容,摇匀后备用。

2.6.2 样品的测定
采用标准曲线法测定含量和回收率,同时做空白扣除。按试验方法进行测定,样品中Zn、Fe、Mn含量测定及精密度测定结果如表2所示。
(μg/ml指每毫升测量体系中元素的含量,mg/kg指每kg干燥样品中元素的含量)
样品中测定锌、铁、锰的回收率实验结果如表3所示。

3 结论

单扫描示波极谱法是分析测试中一种常用的方法,

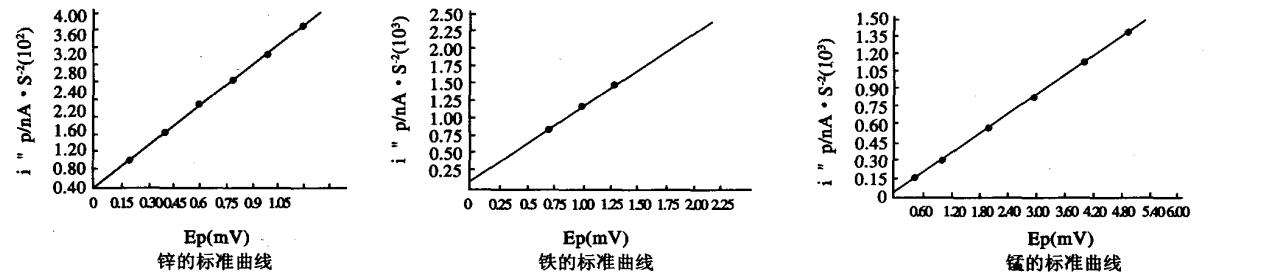


图4 锌、铁、锰的标准工作曲线
Fig.4 Calibration curves of Zn、Fe、Mn

千山野生赤灵芝生物锗含量的测定

张兰杰, 姜瑞鹏, 辛 广, 回瑞华, 郭 梁
(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114005)

摘 要: 采用灰化法分解灵芝样品, 用分光光度法测定灵芝生物锗的含量, 方法简便, 快捷, 回收率在 96.15%~98.96%。

关键词: 赤灵芝; 生物锗; 分光光度法

Determination of Content of Biological Germanium in Qianshan Wild *Ganoderma lucidum*

ZHANG Lan-jie, JIANG Rui-peng, XIN Guang, HUI Rui-hua, GUO Liang
(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Liaoning 114005, China)

Abstract: The determination of biological germanium in *Ganoderma lucidum* and the pretreatment of sample were discussed. This method was efficient and rapid. The recovery was in the range of 96.15%~98.96%.

Key words: *Ganoderma lucidum*; biological germanium; spectrometry

中图分类号: TS207.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)08-0152-04

收稿日期: 2003-08-15

作者简介: 张兰杰(1957-), 女, 副教授, 主要从事生物活性物质的分析、测试研究。

表3 锌、铁、锰的回收率实验
Fig.3 Recovery of Zn, Fe and Mn in arimillaria mellea

元素	序号	含量 ($\mu\text{g/ml}$)	加标量 ($\mu\text{g/ml}$)	测定总量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率 (%)
Zn	1	0.597	0.5	1.090	98.6
	2	0.601	0.5	1.087	97.2
	3	0.596	0.5	1.079	96.6
	4	0.602	0.5	1.092	98.0
Fe	1	1.221	0.2	1.426	102.5
	2	1.219	0.2	1.422	101.5
	3	1.215	0.2	1.419	102.0
	4	1.217	0.2	1.423	103.0
Mn	1	0.223	0.2	0.530	102.3
	2	0.227	0.2	0.537	103.3
	3	0.224	0.2	0.521	100.6
	4	0.221	0.2	0.518	99.0

它具有快速、灵敏和准确等优点。本文通过对榛蘑中锌、铁、锰含量的测定, 证明, 在乙二胺—三乙醇胺—硫氰酸钾底液中, 测定的准确性和精确性都较好, 干扰小。测得锌的回收率在 96.6%~98.6% 之间, 相对

标准偏差为 0.78%, 测得铁的回收率在 101.5%~103.0% 之间, 相对标准偏差为 2.48%, 测得锰的回收率在 99.0%~103.3% 之间, 相对标准偏差在 1.61%。

参考文献:

- [1] 张竹青, 等. 示波极谱法连续测定人发中的微量铁、铜[J]. 山西职工医学院学报, 1999, 1(3): 42-45.
- [2] 李建平. 竹沥中微量元素的研究[J]. 微量元素与健康研究, 1996, 28(8): 15-16.
- [3] 吴延俊, 张克荣, 等. 木瓜中微量元素的测定[J]. 微量元素与健康研究, 1996, 13(4): 35-36.
- [4] 贾璋林. 血清中锌、铁的极谱分析[J]. 广东微量元素科学, 1997, 4(5): 50-51.
- [5] 朱琴云, 刘建成, 等. 党参中铁元素的测定[J]. 分析化学室, 1997, 4(13): 63-66.
- [6] 刘爱骅, 王瑾, 等. 水样及生物体内微量锌、锰、硒的极谱催化液同时测定[J]. 台湾海峡, 1996, 15(3): 270-274.
- [7] 陈文, 但德忠, 肖继明. 单扫描极谱法连续测定人发中的微量元素锌铁锰铜[J]. 分析实验室, 1999, 3(14): 63-66.