

5.3 鲜兔血浆的使用,因饲养与采血过程繁琐,工作量大,可使用国家商检技术研究所生产的冻干兔血浆,其准确率仅低于鲜兔血浆的 0.8%;

5.4 为证实对比试验的准确性,在试验的同时,我作了 DNase 辅助试验,符合率为 100%。另每组试验均作阳性与阴性对照。

6 结 论

通过试验证明,金黄色葡萄球菌血浆凝固

酶试验应采用鲜兔血浆或冻干兔血浆作为凝固酶试验用血浆,而不应再采用人血浆作为出口食品金黄色葡萄球菌检验用血浆。

参 考 资 料

- 1 ZBX09003-86《出口食品中金黄色葡萄球菌检验方法》。
- 2 《医用微生物学》:上海医科大学编。

偶联反应新极谱法测定痕量 NO_2^-

王耀光 齐秀贞 张丽红 福州大学化学系 350002

摘 要 研究在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中,对氨基苯乙酮重氮盐、磺胺重氮盐和对氨基苯甲酸重氮盐在室温下与 8-羟基喹啉生成具有电活性的偶氮化合物的最优实验条件,从而建立相应的灵敏、快速、选择性好的测定痕量 NO_2^- 的新方法。它们在 ppb 级均有良好的线性关系,大量 NO_3^- 存在不干扰测定;用于实际样品测定,均获满意的结果,对反应机理作了初步探讨。

关键词 亚硝酸盐 新极谱法 8-羟基喹啉

Abstract In this paper, the optimum experimental conditions are studied to determine nitrite by the 2.5th order differential electroanalysis based on the formation azo-compound with oxine in the ammoniacal medium. The linear range is $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.6 \times 10^{-8} \text{ g/ml}$ (for the sulfanilamide as diazo-reagent), and $2.0 \times 10^{-9} \text{ g/ml} \sim 4.0 \times 10^{-7} \text{ g/ml}$ (for the p-aminobenzoic acid as diazo-reagent), and $8.0 \times 10^{-9} \text{ g/ml} \sim 2.8 \times 10^{-7} \text{ g/ml}$ (for the p-aminoacetophenone as diazo-reagent). 1000-5000-fold amounts of nitrate do not interfere under the experimental conditions. Several water and food samples have been analyzed by the recommended procedures. It is recover 92% ~ 101% for nitrite ion. The methods are simple, rapid and reproducible.

Key words Nitrite Neopolarography Azo-compound

亚硝酸盐能与许多胺类反应,生成亚硝基化合物。众所周知,亚硝胺是引起人类癌症的主要致癌物质之一⁽¹⁾。在环境中,亚硝酸盐广泛存在,它是加工鱼、肉制品常用的发色剂和防腐剂,可用作橡胶发泡剂,防锈剂,也常用于印染和漂白工业;在粮食、蔬菜特别是腌菜中,含有不少亚硝酸盐,它也是水污染的指标之一⁽²⁾。所以痕量亚硝酸盐测定方法的研究,引起了人们关切和重视。

测定亚硝酸盐最常用的方法为分光光度法^(3,4),但其灵敏度一般较低,干扰又较严重,甚

至易于引起二次污染。近年来,采用各种极谱分析法测定 NO_2^- 的研究,也常有报导^(5~7)。我们曾分别以对氨基苯乙酮和磺胺为重氮化试剂,建立了快速测定 NO_2^- 的 2.5 次微分电分析法⁽⁸⁾,获得满意的结果。

本文着重研究,以 8-羟基喹啉为偶联试剂,在氨性缓冲溶液中,与各种重氮盐生成具有电活性的偶氮化合物的最优化实验条件;建立了灵敏、快速测定 NO_2^- 新的分析方法,它们在 ppb 级均有良好的线性关系,大量 NO_3^- 存在不干扰测定,可用于实际样品分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

82-1 型新示波伏安仪(浙江丽水无线电厂)

JP-2 型示波极谱仪(四川成都仪器厂)

Metrohm Polarcord ES06

LZ3-304 型 X-Y 函数记录仪(大华仪表厂)

1.2 电极系统:以悬汞电极或滴汞电极(汞滴周期 9s,扫描 4 s)为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,213 型铂电极为辅助电极。

NaNO_2 标准溶液(1.00 mg/ml)先把固体 NaNO_2 在 110℃ 下烘干 4 h。准确称取 0.1500 g NaNO_2 ,用少量水溶解,移入 100 ml 容量瓶中,加固体 NaOH 1~2 粒和氯仿 0.5 ml,以水稀释至刻度,摇匀。

对氨基苯甲酸溶液(1.0×10^{-2} mol/L) 称取对氨基苯甲酸 0.137 g,加入 0.2 mol/L 盐酸 10 ml 和少量水,加热溶解,移入 100 ml 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

对氨基苯乙酮溶液(1.0×10^{-2} mol/L) 称取对氨基苯乙酮 0.135 g,加少量水,稍热溶解后,移入 100 ml 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

磺胺溶液(1.0×10^{-2} mol/L)称取磺胺 0.172 g,加少量水,稍热溶解后,移入 100 ml 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

8-羟基喹啉溶液(0.1%) 称取 8-羟基喹啉 0.100 g,加入 0.2 mol/L 盐酸 4 ml 和少量水,溶解后移入 100 ml 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

pH=10 氨性缓冲溶液 称取 NH_4Cl 27 g,溶于 300 水中,加浓氨水 197 ml,混匀。

所用试剂均为分析纯,并用石英亚沸蒸馏水配制。

2 实验步骤

准确吸取 NO_2^- 标准溶液若干微升或试液数毫升于 25 ml 容量瓶中。加入重氮化试剂 0.

5 ml,调节溶液 pH2~2.5,摇匀,静置 3 min。加入 8-羟基喹啉溶液 1.0 ml(对于以对氨基苯乙酮为重氮试剂,需加 5.0 ml),摇匀,静置片刻。加入 pH=10 氨性缓冲溶液 5 ml,以水稀释至刻度,摇匀。将上述试液移入电池中,通纯氮气除氧 10 min。采用三电极系统,在 -0.2~-1.0V 电压范围内,以 150 mv/s 的扫描速度进行阴极扫描,绘制 $c \sim E$ 曲线。

3 结果与讨论

3.1 实验条件最优化选择

3.1.1 偶联反应时溶液的酸度对峰高的影响

3 种重氮盐与 8-羟基喹啉所形成的偶氮化合物,在碱性介质中均有利于电极反应的顺利进行。实验结果表明,选择 pH10 的氨性缓冲溶液作为介质较为适宜。

3.1.2 试剂的浓度对峰高的影响

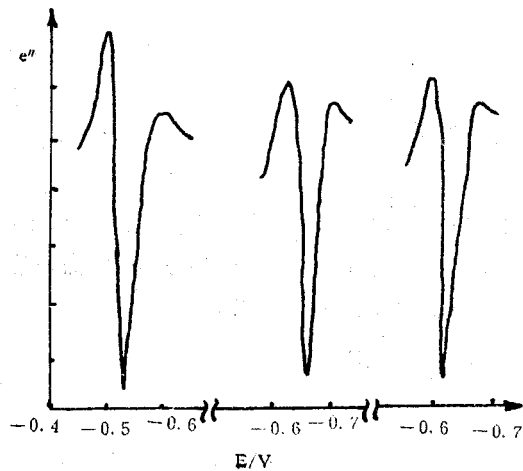
实验结果表明,为了保证重氮反应完全、迅速,又不引入过多的试剂杂质,在 25 ml 试液中,取 10×10^{-2} mol/L 重氮化试剂 0.5~0.8 ml 为宜。在进行偶联反应时,对磺胺重氮盐和对氨基苯甲酸重氮盐,只要加入 0.1% 8-羟基喹啉溶液 1.0 ml 就足够了;但对于对氨基苯乙酮重氮盐,进行偶联反应时,8-羟基喹啉溶液要加 50 ml。

3.1.3 偶氮化合物的稳定性

在所选定的实验条件下,磺胺重氮盐和对氨基苯甲酸重氮盐与 8-羟基喹啉之间的偶联反应速度较快,通常在 3 min 之内,就趋于完成。而对氨基苯乙酮重氮盐的偶联反应速度较慢一般要 10~15 ml 左右才达到完全。

实验结果还表明:以上 3 种重氮盐与 8-羟基喹啉所生成的偶氮化合物至少在 30 min 之内,都是稳定的。

根据以上实验结果,可以确定最佳的实验条件是:在 pH2~2.5,加入重氮化试剂使其浓度约为 2×10^{-4} mol/L。偶联反应时,对于磺胺重氮盐和对氨基苯甲酸重氮盐,8-羟基喹啉溶液的浓度应控制在 0.0004% 为宜;但对于对氨基苯乙酮,其深度需增加至 0.02%。

图1 偶氮化合物的 $e'' \sim E$ 曲线

1. 磺胺重氮盐-8-羟基喹啉
2. 对氨基苯甲酸重氮盐-8-羟基喹啉
3. 对氨基苯乙酮重氮盐-8-羟基喹啉

在上述条件下,绘制得 $e'' \sim E$ 曲线如图1所示。其形状与理论的预期是一致的,曲线由两

个极大峰和一个极小峰组成。曲线极其明晰,峰高易于准确测量,而且没有试剂空白,其负峰电位分别为 $-0.53V$, $-0.67V \sim -0.63V$ (对 SCE)。

3.2 峰高与 NO_2^- 离子浓度的关系

在所选定的实验条件下,进行了峰高与 NO_2^- 离子浓度关系的探讨。结果表明,以磺胺为重氮化试剂时, NO_2^- 离子的浓度在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.6 \times 10^{-6} g/ml$ 范围内,偶氮化合物的峰高与 NO_2^- 离子浓度呈良好的线性关系。以对氨基苯甲酸和对氨基苯乙酮为重氮化试剂时,线性范围分别为 $2.0 \times 10^{-9} \sim 4.0 \times 10^{-7} g/ml$ 和 $8.0 \times 10^{-9} \sim 2.8 \times 10^{-7} g/ml$ 。其中以磺胺重氮盐与8-羟基喹啉所形成的偶氮化合物灵敏度最高;线性范围最宽。

3.3 重现性试验

取 NO_2^- 离子浓度的 $8 \times 10^{-8} g/ml$,在最佳实验条件下进行重现性试验,其结果为表1所示。

表1 偶氮化合物峰高的重现性(置溶度 95%)

偶氮化合物	1	2	3	4	5	66	7	8	9	10	平均值
	峰高(cm)										
磺胺重氮盐-8-羟基喹啉	7.22	7.34	7.30	7.33	7.35	7.34	7.31	—	—	—	7.31±0.03
对氨基苯甲酸重氮盐-8-羟基喹啉	4.20	4.25	4.15	4.35	4.30	4.30	4.30	4.32	4.30	4.20	4.27±0.05
对氨基苯乙酮重氮盐-8-羟基喹啉	3.25	3.20	3.26	3.26	3.25	3.24	3.20	3.25	3.25	3.22	3.24±0.02

所得数据表明,重现性是好的。

3.4 干扰离子及其消除

除 Cu^{2+} 离子干扰比较严重外,100 倍量以上的常见阴离子(例如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 F^- 等)和常见阳离子(例如 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等)对 NO_2^- 测定均无干扰。以对氨基苯甲酸和对氨基苯乙酮为重氮化试剂时, NO_3^- 离子的允许量可分别高达 5000 倍和 3000 倍以上,但大量 Fe^{3+} 有干扰。采用磺胺为重氮化试剂时,虽然 NO_3^- 只允许存在 1000 倍,但 100 倍量 Fe^{3+} 存在不干扰 NO_2^- 的测定, Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的干扰可采用 8-羟基喹啉- $CHCl_3$ 萃取而消除,萃取时被测溶液应调至 pH7~8,用 5 ml $CHCl_3$ 萃取,并用 2 ml

水反萃取之。

3.5 样品中测定结果及回收率

采用所拟定的方法,测定了水、蔬菜和香肠中 NO_2^- 含量。

测定水样时,如有颜色或悬浮物,每 100 ml 水样可加入 2 ml 氢氧化铝悬浮液,搅拌、静置、过滤并去 25 ml 初滤液。

测定蔬菜时,可按常规方法处理^[9]。样品经打浆后,称取浆液 50 g 于 500 ml 容量瓶中,加水 200 ml,摇匀。加果蔬提取液 100 ml,振荡 1 h,加 2.5 mol/L NaOH 溶液 40 ml,用蒸馏水定容立即过滤。取 60 ml 滤液于 100 ml 容量瓶中,加氢氧化铝液至刻度。用滤纸过滤,滤液中加入氯仿一滴。

测定香肠时,也是常规方法处理^[9]。称经搅拌均匀的样品 5 g 于 50 ml 烧杯中。加硼砂饱和溶液 12.5 ml,搅匀,用约 70℃ 蒸馏水 300 ml 将其冲洗入 500 ml 容量瓶中,在沸水中加热 15 min。取出,边转动边滴加硫酸锌溶液 2.5 ml,以沉淀蛋白质。冷至室温,用蒸馏水定容,摇匀、静置,撇去上层脂肪,过滤、滤液中加入氯仿滴。

准确吸取上述试液,加入适量 EDTA,按前述实验步骤测定,结果为表 2。

表 2 试样中 NO_2^- 含量及其回收率(置信度 95%)

样 品	本法测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	分光光度法测定 结果($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
雨 水	0.0268 ± 0.0004	—	99.9 ± 2.6
河 水	0.0338 ± 0.0002	—	95.5 ± 2.0
湖 水	0.236 ± 0.003	0.244 ± 0.003	92.2 ± 1.4
空心菜	1.05 ± 0.06	—	96.9
腌 菜	3.43 ± 0.12	—	99.0
香 肠	14.28 ± 0.19	—	101

3.6 反应机理的初步探讨

3.6.1 偶氮化合物的半微分循环伏安图

从图 2 可以判明,磺胺重氮盐和对氨基苯乙酮重氮盐与 8-羟基喹啉所形成的偶氮化合物在电极上的反应基本上是可逆的。而对氨基苯甲酸与 8-羟基喹啉所形成的偶氮化合物,其电极反应是不可逆的。

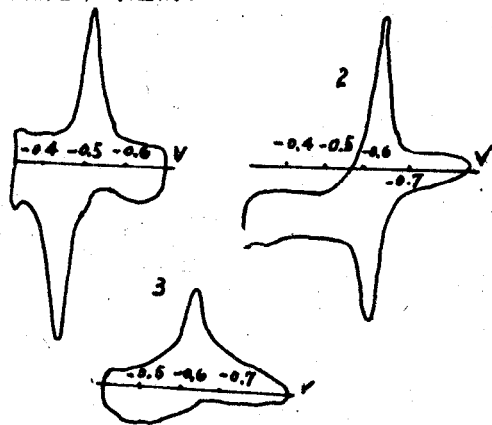


图 2 偶氮化合物的半微分循环伏安图

- 1、8-羟基喹啉与磺胺所形成的偶氮化合物
- 2、8-羟基喹啉与对氨基苯乙酮所形成的偶氮化合物
- 3、8-羟基喹啉与对氨基苯甲酸所形成的偶氮化合物

3.6.2 电毛细曲线

电毛细曲线的实验结果显示,分别加入 3 种偶氮化合物后,电毛细曲线均相对地平行下移,这表明这些偶氮化合物均会吸附于电极上。

3.6.3 汞柱高度对波高的影响

实验结果表明,对上述所研究的 3 种偶氮化合物汞,汞柱高度对峰高的影响均显线性关系,这也进一步阐明了这些偶氮化合物在电极上具有吸附性。

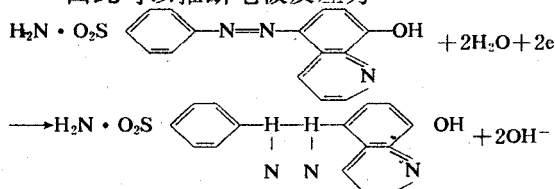
3.6.4 电极反应电子数的测定

对于以磺胺为重氮试剂,根据可逆电极反应半微分电分析法的半峰宽的理论方程式: $W_p = 3.53 \frac{RT}{nF}$, 实验在 25℃ 下进行,测得

$$W_p = 45 \text{ mV}$$

$$\therefore n = \frac{90.6}{45} \approx 2$$

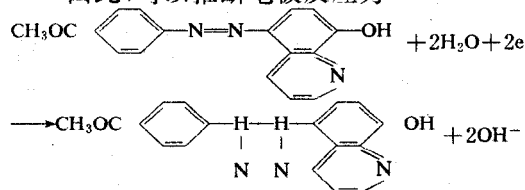
因此可以推断电极反应为



对于以氨基苯乙酮为重氮试剂,根据可逆电极反应 1.5 次微分电分析法的峰宽理论方程式: $W'_{pp} = 2.64 \frac{RT}{nF}$, 实验在 25℃ 下进行,测得

$$W'_{pp} = \frac{67.8}{34.6} = 1.96$$

因此,可以推断电极反应为

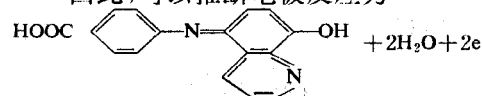


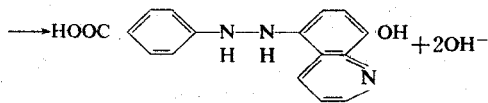
对于以对氨基苯甲酸为重氮试剂,根据不可逆电极反应 1.5 次微分电分析法的峰宽理论方程式: $W'_{pp} = 2.15 \frac{RT}{\alpha nF}$, 实验在 22℃ 下进行,测得 $W'_{pp} = 55 \text{ mV}$ 。

$$\therefore n = \frac{54.6}{55} = 0.99$$

对于完全不可逆电极反应,假设 $\alpha = 0.5$, 则 $n \sim 2$ 。

因此,可以推断电极反应为





参 考 文 献

1. Wolff, I. A., et al. Science, 1972, 177, 15.
2. Gabbay, J., et al. Analyst, 1977, 102, 371.
3. Sawicki, E., et al. Talanta, 1963, 10, 641.
4. Bashir, W. A., Talanta, 1981, 28, 697.
5. Sulaiman, S. T., Microchem. J., 1984, 29, 201; Analyst, 1984, 109, 1545; Anal. Chem., 1984, 56, 2405.
6. 刘长庚等. 分析化学, 1987, 15(7), 640.
7. 赵藻藩等. 分析化学, 1987, 15(11), 971; 分析化学, 1990, 18(7), 623; Anal. Chim. Acta, 1990, 241, 161.
8. 王耀光, 李充. 分析化学, 1990, 18(1), 1.
9. 无锡轻工学院等编. 食品分析. 轻工出版社, 1983年.

试纸法测定食盐中碘含量

陶顺兴 王 明 陶桂全 军事医学科学院卫生学环境医学研究所 300050

碘是人体必需的微量元素. 由于缺碘, 会引起甲状腺肿大, 孕妇可能出现流产、早产、死产. 缺碘婴儿会出现智力缺陷, 先天聋哑, 被称为地方性克汀病. 碘缺乏病是危害人类健康的世界性疾病. 国务院最近颁布的《中国 2000 年消除碘缺乏病规划纲要》和《食盐加碘消除碘缺乏危害管理条例》, 为我们防治碘缺乏病工作提供了政策和法律依据. 国家要求从 1995 年起全国所有食盐全部添加碘酸钾. 因此, 食盐中碘含量测定便成为评价食盐是否合格的一个重要指标. 考虑到部分地区可能添加碘化钾, 所以, 我们对碘酸钾和碘化钾的简易快速测定方法都进行了研究.

1 原理

采用特定的试纸与碘化钾或碘酸钾进行氧化还原反应, 使碘化钾被氧化、碘酸钾被还原, 生成的碘分子与淀粉结合为兰色络合物. 根据颜色的深浅可进行碘盐中碘的定性和半定量测定.

2 器材和试剂

2.1 5ml 试管、塑料滴管、小药勺、镊子. 不锈

钢小药勺, 每平勺焦硫酸钾约 20mg.

2.2 碘酸钾测试试纸: 甲液: 0.2g 硫氰酸钾 + 100ml 蒸馏水; 乙液: 2% 淀粉. 等量甲乙液浸泡新华滤纸.

2.3 碘化钾测试试纸: 1% 硫酸钾 + 等量 2% 淀粉液浸泡新华滤纸.

2.4 焦硫酸钾、高锰酸钾.

3 测定方法

取食盐样品两份, 每份 2g, 分别置于两个 5ml 试管内, 各加蒸馏水 2ml 混匀, 静置片刻. 两管各加入 4 号勺 1 平勺焦硫酸钾粉, 轻轻振荡两管. 然后在甲管滴入 1 滴粉红色高锰酸钾溶液, 摇匀. 试纸裁成 $1 \times 2\text{cm}$ 大小, 甲管中加入碘化钾试纸, 乙管中加入碘酸钾试纸. 15min 后观察试纸颜色.

4 结果评定

将试纸与标准色阶比较定量. 按本法测定时, 试纸显浅兰紫色或兰紫色为合格食盐(见表 1, 2).

如果试纸的兰紫色超过色阶, 可将样品液