

在实验过程中,由于丙酮比例过高,使色谱带分层不明显,有可能导致少量叶绿素混入洗脱液内,使得测定结果偏高。

维生素C的测定方法有胍比色法,荧光法,靛酚滴定法以及HPLC法。胍比色法和荧光法测得的为抗坏血酸和脱氢抗坏血酸的总量,胍比色法操作复杂,特异性差,易受其他物质影响,HPLC法是一种可同时测定抗坏血酸和脱氢抗坏血酸的方法,具有干扰少,准确度和灵敏度高,重现性好,简便快速等优点,但此处使用受条件限制。因此,本实验采用2,6-二氯靛酚滴定法。该法操作简单,灵敏,但特异性较差,易受其他还原性物质干扰,且对深色样液滴定终点不易辨别。

维生素E的测定参照国家标准方法GB12388-90,由于缺少内标,此处采用外标法进行测定。

表4. 维生素C测定值

样品	样品重量(g)	染料所消耗体积(V-V ₀)	维生素C含量(mg/100g)	维生素C平均含量(mg/100g)
修水干叶	2.0066	0.6	3.04	3.08
叶	2.3400	0.7	3.12	
井冈山	3.1534	1.0	3.48	
老叶	2.7350	0.85	3.35	

2.2 测定结果

表5. 不同产地青钱柳中的黄酮甙和维生素含量

样品	黄酮甙(mg/g)	胡萝卜素(mg/100g)	VE(mg/100g)	VC(mg/100g)
修水干叶	6.26	2.13	7.02	3.08
井冈山老叶	6.05	3.07	7.57	3.42

从表5可知:除胡萝卜素外,两个产地所采青钱柳叶中黄酮甙、VE和VC的含量无明显差异。黄酮甙和VE的含量较高。黄酮类化合物具有保肝、扩冠、抗

炎、降低血管脆性,解除痉挛,增强心脏收缩,有一定程度的抗菌及抑制肿瘤细胞等作用;VE则是一种有效的抗氧化剂。它能改善动脉硬化,预防血栓产生,改善高血脂症,可显著降低患冠心病的机会。青钱柳具有多种保健功能可能与其含有较多的胡萝卜素和维生素E有关。

同茶叶相比,青钱柳中黄酮类化合物和维生素E含量相对较高,可作为这些物质的补充源。

青钱柳中活性物质与保健功能的相关性有待进一步研究。

参考文献

- 舒任庚,徐昌瑞,黎莲娘.青钱柳化学成分的研究(I).中药材.1995,18(7):351-352.
- 舒任庚,徐昌瑞,刘庆华.青钱柳化学成分的研究,中国中药杂志.1995,20(11):680-681.
- 黄敬耀,楼兰英,徐膨.摇钱树叶的药理研究(简报)(11)中药通报.1986,11:61.
- 李磊,谢明勇,王小如等.青钱柳叶植物药中生命元素的溶出特性及其化学形态研究.高等学校化学学报,2000,21(5):707~709.
- 李磊,谢明勇,王小如等.用MAP-ICP-MS测定保健食品青钱柳及其浸提物中多种矿质营养素的研究.食品科学,2000,21(2):53~57.
- 李磊,谢明勇,邓泽元等.青钱柳无机元素的初级形态分析.南昌大学学报(工科版),2000,22(1):74~77.
- 李磊,谢明勇,吴熙鸿等.胡桃科植物青钱柳多种微量元素的化学形态研究.江西农业大学学报,1999,21(4):546~551.
- 商业部茶叶畜产局编著.茶叶品质理化分析.上海:上海科学技术出版社,1989,285~289.
- 中国预防医学科学院编著.食物营养成分测定法.第3版.北京:人民卫生出版社,1990,120~129.
- 大连轻工业学院编著.食品分析.北京:中国轻工业出版社,1994,285~289.

氢化物发生-原子荧光 光谱法测定茶叶中的微量砷

陈新焕 傅明 袁智能 湖南出入境检验检疫局 长沙 410007

摘要 建立了测定茶叶中砷含量的氢化物发生-原子荧光光谱法。方法灵敏度高,准确度高,线性范围为0~180ng/ml,相关系数0.9993,检出限4 μg/kg,回收率90.0%~97.3%。

关键词 氢化物发生 原子荧光光谱法 茶叶 砷

Abstract An atomic fluorescence spectrometry for the assay of micro arsenic content in tea was developed with high

sensitivity and fine accuracy. The curve range was 0~180ng/ml with correlation coefficient 0.9993. The limit of detection was as low as $4\mu\text{g/kg}$ and the recovery rate was 90.0%~97.3%.

Key words Hydride-generation Atomic fluorescence spectrometry Tea Arsenic

茶叶是湖南的大宗出口商品之一, 出口俄罗斯等一些国家时其中的砷常被列为重要的监测项目。砷的测定已有古蔡法、银盐法、原子吸收光度法、极谱法等方法。其中古蔡法为半定量方法, 而银盐法操作繁琐、灵敏度偏低, 原子吸收光度法则干扰较大, 极谱法的推广目前尚有一定的困难。因而, 建立一种准确、灵敏、简便的测定茶叶中微量砷的方法无疑有着重要的意义。

原子荧光光谱法作为一种独特的痕量分析技术, 兼有原子发射和原子吸收光谱法的优点^[1]。将氢化物发生与原子荧光光谱法有机结合起来则是近年来发展较快的一种新技术, 该技术灵敏度高, 基体干扰少, 在砷、汞等挥发性元素的测定中表现出极大的优越性。关于砷的原子荧光光谱法测定已有报道^[2~4], 但多用于冶金、生化、环保等领域。本文用氢化物发生-原子荧光光谱法对茶叶中微量砷的测定进行了研究, 以盐酸作氢化物发生的介质, 断续流动方式进样。方法灵敏度高, 准确度、精密度好, 所用仪器为国产仪器, 操作方便。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

AFS-2201型双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)

DGF-73 高速多用途粉碎机(河北黄骅县科研机械厂)

砷标准溶液: $100\mu\text{g/ml}$, 称取已于 100°C 干燥2h以上的三氧化二砷 0.1320g 于 100ml 烧杯中, 加 200g/L 氢氧化钠溶液 10ml 溶解后加(1+1)盐酸溶液 10ml , 转入 1000ml 容量瓶中, 加水定容至刻度, 摇匀。使用时用 1.2mol/L 盐酸逐级稀释至所需浓度。

盐酸溶液: 1+1

硼氢化钠(NaBH_4)溶液: 10g/L , 称取硼氢化钠 10g , 溶于 1000ml 2g/L 氢氧化钠溶液中, 此溶液临用前配制。

硫脲-抗坏血酸混合溶液 $50\text{g/L} \sim 50\text{g/L}$, 现用现配。

硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液: 150g/L

所用试剂均为分析纯以上, 水为去离子水。

1.2 仪器工作条件

通过对仪器各项参数的条件试验, 选择负高压 320V ; 灯电流 45mA ; 原子化器高度 16.5mm ; 氩气流速: 载气 400ml/min , 屏蔽气 900ml/min ; 测量方法: 标准曲线法; 读取方式: 峰面积; 读数时间 12.0s ; 延迟时间 1.0s ; 硼氢化钠溶液加入时间: 8s ; 进样体积 1.0ml 。

1.3 样品处理

称取 5.00g 粉碎的茶叶样品于 50ml 坩埚中, 加 1g 氧化镁及 10ml 硝酸镁溶液, 混匀, 放置 4h 后于电热板上低温蒸干, 小火炭化至无烟后移入马弗炉中, 550°C 下灰化完全。取出放冷, 缓慢加入(1+1)盐酸 10ml , 将溶液转移至 50ml 容量瓶中。坩埚用(1+1)盐酸洗涤2次, 每次 5ml , 再用适量水洗涤坩埚, 洗液均并入容量瓶中, 加入 8ml 硫脲-抗坏血酸混合溶液后用水定容至刻度, 混匀, 按测试方法进行分析。同时做试剂空白试验。

1.4 测试方法

开机后设定好仪器条件并预热 0.5h , 输入必要的参数, 如: 标准系列的点数及各点的浓度值; 样品溶液的重复测量次数; 样品量; 结果的浓度单位。首先进入空白值测量状态, 连续用标准空白溶液进样, 读数稳定后执行自动扣底, 再依次测定标准系列。测定样品溶液前, 再次进入空白值测量状态, 以样品空白溶液进样并扣底, 随后按设定顺序测定样品溶液。

2 结果与讨论

2.1 酸度的选择

随着酸度的增大, 砷的荧光强度起初急剧增强, 其后逐渐减弱。盐酸浓度在 $0.6 \sim 1.5\text{mol/L}$ 范围内荧光强度基本稳定。本文选择盐酸的浓度为 1.2mol/L 。

2.2 硼氢化钠浓度的选择

试验证明, 硼氢化钠用量太少时, 还原能力弱, 灵敏度低; 硼氢化钠用量过多时则因大量氢气的产生导致灵敏度下降, 精密度变差。硼氢化钠溶液的适宜浓度为 10g/L , 加入时间为 8s 。

2.3 硫脲-抗坏血酸用量的选择

因样品消解后绝大部分的砷均被氧化为五价, 必须加入硫脲以使五价的砷还原完全, 适量抗坏血酸的加入使还原能力进一步增强, 同时掩蔽部分干扰离子

的影响。硫脲、抗坏血酸的适宜浓度均为 8g/L。

2.4 线性范围与检出限

试验表明, 荧光强度与砷浓度在 0~180ng/ml 范围内成线性关系, $r=0.9993$, 检出限 $4 \mu\text{g/kg}$ 。

2.5 回收率与精密度试验

在测定的茶叶样品中, 添加适量的砷标准溶液, 按样品测定的全过程进行操作, 回收率为 90.0~97.3%, 相对偏差不高于 3.2% (见表 1)。表 1 数据表明, 用氢化物发生-原子荧光光谱法来测定茶叶中的微量砷, 结果准确、可靠, 方法具有较强的实用性。

表 1 回收率与精密度试验 ($n=5$)

样品号	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加入量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	RSD (%)
1	0.14	0.50	0.45	90.0	3.2
2	0.26	1.00	0.94	94.0	2.3
3	0.32	1.50	1.46	97.3	2.7
4	0.63	2.00	1.93	96.5	1.8

参考文献

- 吴延照, 高英奇. 原子吸收光谱分析和原子荧光光谱分析. 分析实验室, 1987, 6 (5~6): 118.
- 刘庆彬, 陈玉红. 氢化物发生原子荧光光谱法测定钢铁及合金中砷. 冶金分析, 2000, 20 (1): 46.
- 李小明, 黄碧霞, 尹方. 氢化物发生原子荧光光谱法测定人发中的砷. 环境化学, 1987, 6 (6): 60.
- 李朝阳. 原子荧光氢化法测定空气中的砷. 理化检验(化学分册), 1990, 26 (6): 346.

快速测定磷酸(氢)钙中磷含量

胡冬生 南海出入境检验检疫局 528200

摘要 通过加入硝酸镧作沉淀释放剂, 使 H_2PO_4^- 中的 H^+ 游离出来。用标准氢氧化钠溶液直接滴定游离出来的 H^+ (pH 调节和滴定过程都由自动电位滴定仪来完成), 根据所消耗的氢氧化钠溶液体积, 求出样品中磷的含量。本方法操作简单、快速、重现性好, 省略硅钼钨沉淀标准方法中许多繁琐的步骤, 而测定结果与标准方法测定结果无显著性差异。本方法适合于 pH=4.2 时水溶性的磷酸盐中磷含量的测定。采用本方法测定磷酸(氢)钙中磷含量, 结果令人满意。

关键词 磷酸(氢)钙 硝酸镧 pH=4.2 自动电位滴定仪

Abstract H^+ was freed from H_2PO_4^- by adding $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ solution as precipitation releasing agent. The concentration of the freed H^+ was directly titrated by the standard NaOH solution. The content of phosphorus of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ or CaHPO_4 was calculated by the consumption of the standard NaOH solution. All the operations of titration and pH adjustment were completed by the Automatic Potentiometric Titrator. These operations in this method were simple and rapid with good precision. The complex processes in the standard method such as precipitation and filtration and scrubbing, were omitted in this method, but the results of the method were the same as those of the standard method. This method may be used to test water soluble phosphate at pH= 4.2.

Key words $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaHPO_4 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ pH= 4.2 The Automatic Potentiometric Titrator

磷酸(氢)钙作为一种添加剂广泛应用于食品、饲料等行业, 而磷酸(氢)钙中磷含量的控制也非常重要。磷的测定方法有比色法、容量法、重量法等, 比色法多数适用于低磷样品, 容量法适用范围小。磷酸(氢)钙中磷含量的标准测定方法是采用喹钼柠酮重量法^[1], 但该方法操作繁琐, 而且喹钼柠酮试剂不太稳定要避光保存。有人对容量法进行改进^[2], 提出直接用碱滴定磷酸盐中磷的含量, 尽管该方法操作简单快速, 但测定磷酸(氢)钙中磷含量时, 结果严重偏

高 (见表 1)。

本文对文献[2]的方法进行改进, 并用于磷酸(氢)钙中磷含量的测定, 既可以克服文献[2]的局限性, 又具有操作简单快速、准确度高、样品和试剂消耗小等优点。

1 实验部分

1.1 实验原理

样品加酸溶解, 用 NaOH 溶液中和至 pH=4.2, 加