

入适量 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($\text{pH}=4.2$), 搅拌使反应完全。用标准 NaOH 溶液滴至 $\text{pH}=4.2$, 根据消耗的 NaOH 标准溶液体积, 可计算出样品 (磷酸盐) 中的磷含量。 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{La}^{3+} = \text{LaPO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$; $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 。

1.2 仪器和试剂

1.2.1 Metrohm 716MDS自动电位滴定仪(瑞士万通公司)

1.2.2 2mol/L氢氧化钠溶液

1.2.3 0.01mol/L氢氧化钠标准溶液

1.2.4 2mol/L盐酸溶液

1.2.5 0.01mol/L盐酸溶液

1.2.6 0.1mol/L硝酸镧溶液($\text{pH}=4.2$)

1.3 操作步骤

称取适量样品 (含磷不超过 30mg), 加适量盐酸溶液溶解, 再加一定量的蒸馏水 (方便电极测量 pH 值), 搅拌均匀, 用氢氧化钠溶液调节到 $\text{pH}=4.2$ 。如果调节过大 ($\text{pH}>4.2$), 可用盐酸溶液反向调节, 最终要确保样品液 $\text{pH}=4.2$ 。pH 调节好后加入 10ml 硝酸镧溶液, 搅拌并用氢氧化钠标准溶液滴定至 $\text{pH}=4.2$, 记下消耗的氢氧化钠标准溶液体积。计算磷酸盐中磷含量 ($P\% = 1.55V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} / W$)

2 结果与讨论

2.1 采用文献[2]中方法测定磷酸 (氢) 钙中磷含量时结果异常, 主要是因为滴定时很快就会产生氢氧化钙沉淀, 使氢氧化钠溶液消耗明显增加, 从而导致结果严重偏高 (见表 1)。该方法只适合于滴定时不产生氢氧化物沉淀的磷酸盐如磷酸氢二钠、磷酸二氢钾等, 不适合磷酸 (氢) 钙中磷含量的测定。

2.2 本方法具有快速、准确、重现好、适用范围广 (所

测定的磷酸盐只要在 $\text{pH}=4.2$ 时可溶就可以) 等优点。采用本方法测定磷酸钙、磷酸氢钙、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾等样品, 结果与相应的标准方法无明显差异 (见表 1)。

表 1 测定结果对照表 (磷含量%)

样品	本方法	标准方法	文献[2]方法
磷酸二氢钾	21.49	21.39	21.28
磷酸氢二钠	8.53	8.60	8.50
磷酸钙	14.98	15.10	-
磷酸氢钙	17.09	17.16	26.47

2.3 如果用硝酸银来代替硝酸镧, 实验中也要用硝酸代替盐酸 (避免 AgCl 沉淀产生)。由于硝酸镧价格比硝酸银低, 而且硝酸溶液稳定较盐酸溶液差, 所以最好还是采用硝酸镧作沉淀释放剂。

2.4 精密度试验: 采用本方法分别平等测定磷酸钙、磷酸氢钙中磷含量 10 次, 磷酸钙中磷含量 (%) 为: 15.01、14.94、15.00、15.04、14.97、14.92、15.00、15.00、14.96、15.04, 平均值为 14.988%, RSD 为 0.27%; 磷酸氢钙中磷含量 (%) 为: 17.08、17.12、16.94、16.97、16.99、17.03、16.98、16.93、17.00、17.16, 平均值为 17.02%, RSD 为 0.45%。

2.5 本方法采用自动电位滴定仪来完成滴定过程和终点判断, 如果没有自动电位滴定仪, 可用合适的 pH 计代替, 但滴定时需注意控制好终点。

参考文献

- 1 饲料级磷酸氢钙. GB8258-87.
- 2 程绍华. 理化检验 - 化学分册, 1998, 34 (5): 221.

硝酸银 - 聚乙烯醇 - 乙醇 体系光度法测定海产品中砷

王小燕 温州大学化学与环境工程学院 325027

摘要 样品用硝酸 - 硫酸消化后, 将砷转变为砷化氢气体, 以硝酸银 - 聚乙烯醇 - 乙醇体系为吸收液, 对微量砷进行光度测定。方法回收率为 85.3%~95.7%, RSD 为 3.7%。方法简便, 灵敏度高, 所需试剂无毒。应用于产地市售海产品羊栖菜、海带等检测, 结果满意。

关键词 砷 分光光度计 海产品 羊栖菜 海带

Abstract After the sample was digested with $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, arsenic was converted into gaseous arsenic hydride. The silver nitrate-polyvinyl alcohol-ethanol system was absorbent liquid. Micro

arsenic was determined by photometry. The recovery of the method found was 85.3%~93.7% with an average RSD 3.7%. The method offered the advantages of simplicity and sensitivity while the reagents were nontoxic. It has been applied to the analysis of commodity cosmetics with satisfactory results.

Key words Arsenic Spectrophotometry Seafood Sargassum fusiforme Laminaria japonica

砷及其化合物被认为是有害物质,在食品生产和加工过程中必须及时检测和有效地控制砷含量。我省人工养殖海藻羊栖菜,俗称“海大麦”,与海带、紫菜等一样,其内含有丰富的钙、铁、磷、碘等物质,能促进儿童骨骼正常生长,抗脑部疲劳,有一定的保健作用。海藻类对人的益处无需多说,但对砷的测定研究不多。中国科学院海洋研究所纪明候教授在《海藻化学》(1997)一书中罗列了几位国外学者对几类海藻中砷含量的测定结果,但没有我国科学家自己研究的成果。

近年来,分光光度法测定的报道^[1~4]甚多,其中银盐法应用广泛,灵敏度较高,但需用砷化氢或氯仿作溶剂,试剂有一定毒性,室温高时挥发大,造成环境污染。

采用新银盐法-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇体系光度法测定砷,其吸收液为水相,被还原的砷化氢气体用含有聚乙烯醇的硝酸银溶液吸收,生成黄色胶态银并测定其吸光度。所需试剂无毒并易购得,仪器设备简单。适于海产品中微量砷的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722型分光光度计; 100ml 测砷装置

砷标准溶液: $1 \mu\text{g/ml}$ 。称取三氧化二砷 1.3200g 溶解于 200g/L 氢氧化钠溶液 25ml 中,用硫酸(1+4)稀释至 1L ,摇匀得 1.00mg/ml 储备液。临用前稀释1000倍得 $1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

聚乙烯醇溶液: 2g/L 。称取 0.8g 聚乙烯醇(平均聚合度为 1750 ± 50)缓慢加入 520ml 沸水中,搅拌使之溶解(有效期二周)。

硝酸-硝酸银溶液: 称 4g 硝酸银溶于水,加 15ml 硝酸,加水定容至 500ml 。

吸收液: 将硝酸银溶液+聚乙烯醇+乙醇(1+2)混合(临用时配制)。

氯化亚锡溶液: 400g/L

碘化钾溶液: 150g/L

无砷锌粒: $10 \sim 20$ 目。

以上试剂为A.R.级。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

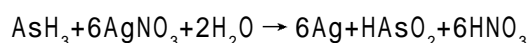
称取约 1.00g 经充分混匀样品,同时作试剂空白。置 250ml 定氮消解瓶中,加数粒玻璃珠。加 5ml 水、 $10 \sim 15\text{ml}$ 硝酸,放置片刻后,缓缓加热,反应开始后移去热源,冷却后加入 5ml 硫酸,继续加热消解。若消解过程中溶液出现棕色,可加少许硝酸继续消解,如此反复,直至溶液澄清或微黄。放置冷却后加 20ml 水,继续加热煮沸至产生白烟。如此处理两次,将消解液定量转移至 50ml 容量瓶中,加水定容至刻度,备用。此溶液每 10ml 相当含硫酸(1+1) 2ml 。

1.2.2 测定

移取 0 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 3.00 及 5.00ml 砷标准溶液,适量样液和空白溶液,分别置于砷化氢发生瓶中,加入硫酸使总酸量相当含硫酸(1+1) 10ml ,用水稀释至总体积 50ml 。

各加 2.5ml 150g/L 碘化钾溶液及 2ml 氯化亚锡溶液,摇匀放置 10min 。加 4g 无砷锌粒后立即接发生瓶和聚四氟乙烯导管(发生瓶与导管之间以水密封),并插入加有 5ml 吸收液的玻璃试管中,室温下反应 55min 后取下补加吸收液至 5ml ,以吸收液为参比,用 1cm 比色皿于 410nm 波长处测吸收光度。绘制工作曲线,从曲线读取待测溶液的含砷量。

砷化氢用含有聚乙烯醇的硝酸银溶液吸收,生成黄色胶态银的反应式如下:



2 结果与讨论

2.1 静置时间的影响

静置时间长短直接反映砷化氢生成的完全程度。按试验方法分别加入碘化钾、氯化亚锡后,选择静置时间。结果表明,静置时间 9min 后,体系有最大且恒定的吸光度。本法采用最佳静置时间为 10min 。

2.2 吸收液配比用量影响

不同配比的硝酸银-聚乙烯醇-乙醇吸收液体系对胶态银形成的稳定性有直接影响。聚乙烯醇对形成胶态银有良好的分散作用。乙醇具有很好的消泡作用,并能使胶态银分散更均匀。但这两者的量过多,吸收液易出现混浊。经过反复试验,硝酸银-聚乙烯醇-乙醇体系配比为 $1+1+2$ 混合为最佳。

2.3 反应体系的稳定性

按试验方法每间隔一段时间测定一次吸收砷化氢后体系的吸光度。试验结果表明,反应体系在室温条件下50min后达到稳定。本法采用最佳时间为55min。

2.4 工作曲线

最佳条件下,测得回归方程为 $A=0.180+0.136C_{AS}$ (C单位: $\mu\text{g/ml}$);相关系数为0.9975。对 $2.5\mu\text{g/ml}$ 砷标准溶液进行10次测定,相对标准偏差为3.5%。

2.5 干扰试验

实验测得银、铬、钴、锌低于 $100\mu\text{g}$,镍、硒低于 $50\mu\text{g}$,铋低于 $20\mu\text{g}$,铈、汞低于 $5\mu\text{g}$ 时对砷的测定不干扰。其中铈的干扰较为明显,加入酸性氯化亚锡和碘化钾溶液可抑制 $500\mu\text{g}$ 的铈干扰。

2.6 样品分析

对市售四种海藻样品测其砷含量,与国标银盐法结果对照,各平行6次;同时做回收实验,结果见表1。本法回收率83.5%~95.7%,RSD为3.7%。

表1 样品分析结果与回收实验

样品	银盐法 ($\mu\text{g/g}$)	本法结果 ($\mu\text{g/g}$)	本法回收率 (%)	RSD (%)
羊栖菜(以干重计)	86.0	89.4	87.5	4.2
海带(以干重计)	37.2	35.7	90.0	3.5
紫菜(以干重计)	62.4	60.6	93.7	3.2
裙带菜(以干重计)	46.9	46.0	85.3	3.9

可以看出,这四种样品中,总砷量均偏高,超出一般食品含砷的国家标准。这是因为海洋生物能从海水中富集大量的砷,绝大部分是高稳定的有机砷,有机砷化合物毒性不及无机砷。在海产品中砷是低毒或无毒的^[5]。其中,海带、紫菜为我们常食用的食品,并未发生中毒。海产品中的砷对人产生的毒害程度主要决定于砷的化学形态。海产品中砷以什么形态存在有待进一步研究。本法测定总砷量仍能直观反映海产品受污染的程度,也是探知海产品中含砷量多少的一种较好的手段。

参考文献

- 1 郑星泉.化妆品卫生检验.天津:天津大学出版社,1994,38~45.
- 2 王玉标,李前荣.用赤霉素作还原剂钼蓝分光光度法同时测定钢铁中的砷和硅.分析化学,1997,25(11):1364.
- 3 杜海燕,汪柄武.氢化物发生-分光光度法连续测定砷和铅.分析化学,1992,20(6):623.
- 4 刘国权,王春旭,谢兵等.流动注射分光光度法测定砷的研究.分析化学,1992,20(7):810.
- 5 陈清,卢国程.微量元素与健康.北京:北京大学出版社,1989,183.

五种保健品清除自由基作用的研究

许申鸿 杭瑚 青岛大学化学系 266071

摘要 本文于不同体系中体外检测了市售五种保健品对自由基的清除作用。它们对1,1-二苯基-2-苦肟基自由基(DPPH·)的清除作用呈量效关系,浓度越高,清除作用越强;对羟自由基(·OH)的清除作用有一个最佳浓度值,高于或低于此值时清除作用均减弱;对超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$)的清除作用各不相同。它们对自由基的清除作用可能是其分子药理学的基础之一。

关键词 保健品 自由基 清除作用

Abstract The free radical invitro scavenging effects of 5 kinds health care medicines were studied. Their scavenging effects to 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH·) had a quantitative relationship, the larger the concentration, the stronger the scavenging effects. Scavenging effects to hydroxyl radical (·OH) had the best concentration. The scavenging effects would be weakened without it. Scavenging effects to superoxide radical ($O_2^{\cdot-}$) were different with each other. The free radical scavenging effects might be of the basis of molecular pharmacology.

Key words Healthcare medicine Free radical Scavenging effect

氧是需氧生物生命过程中必不可少的物质,它不断地提供了生命活动所需要的能量,但伴随着分子氧的消耗,通过单电子还原生成了活性氧,以 $O_2^{\cdot-}$ 和·OH为代表,它们是很多生理和病理过程的积极参与者,为此,在生物医学领域内,有关 $O_2^{\cdot-}$ 和·OH等自

由基的研究相当活跃。市售的太太口服液、采力、肾宝均为纯天然中药制剂,三株口服液、昂立一号为含活性菌等的保健品。它们通过各种途径均衡调理人体五脏,使人们突破亚健康,恢复机体的健康状态。然而这些保健品对自由基的清除作用未见报道。作为分

山东省自然科学基金资助课题(Y98D02050)