2019 年甘肃省高等教育教学成果培育项目

<u>构建药学专业化学实验"三层一线"</u> 教学体系,破解毕业论文空虚难题

支 撑 材 料

负责人: 张小林

甘肃医学院

二〇一九年五月

<u>支撑材料清单</u>

	编写教材	校内两部、公开出版四部。
	教研论文	发表实验性教学研究论文10篇。
11	科研论文	近十年发表科研论文27篇。
四	科研项目	科研立项项目4项、获奖项目7项。
五	荣誉奖励	各级奖励14项。

一、编写教材

序号	教材名称	出版时间	出版社
1	医药基础化学实验	2015 年 8 月	校内
2	医药基础化学实验	2016年6月	科学出版社
2	医药基础化学实验(修订版)	2018年6月	科学出版社
4	分析化学	2009年	第四军医大学 出版学
5	分析化学实验指导	2006年	校内
6	医用化学	2007年	第四军医大学 出版学

附:教材封面













二、实验教学论文

序号	论文名称	发表刊物及时间	论文级别
1	碘标准溶液配制方法改进	《化学教育》 2018.04	中文核心
2	溴水化学保存法探究	《实验教学与仪器》	省级刊物
		2018.03	
3	微量铁光度法测定实验中还原剂	《化学教育》 2016.06	中文核心
	的优化选择研究		
Λ	光度法测定微量铁实验中还原剂	《化学教育》 2016.12	中文核心
-	的优化选择		
5	硫酸铜能否加快氢气生成速率实	《化学教育》 2015.23	中文核心
	验探究		
6	回滴法测定标本防腐液中的甲醛	《化学教育》 2015.04	中文核心
	浓度		
7	基于光度法测定微量铁实验中表	《化学教育》 2015.20	中文核心
	面活性剂增敏性的研究		
8	淀粉指示剂制备条件的选择	《化学教育》 2014.06	中文核心
	中加州友卢广儿工性队卢之子板		t), 124 X
9	电解制备氢氧化业铁际氧力式保	《化学教学》 2014.06	中又核心
	允		
10	溴水化学制备法初探	《化学教学》 2014.01	中文核心

碘标准溶液配制方法改进

白 莹 张小林*

(甘肃医学院 甘肃平凉 744000)

摘要 提出了直接法配制碘标准溶液。首先在强碱性环境下完成碘的歧化,然后以碘化钾 作助溶剂,强酸环境下实现反歧化,再静置 36 h,即可得到碘标准溶液。进行了硫代硫酸钠标 定实验和维生素 C 测定实验,探讨了碘溶液浓度的稳定性。结果表明,直接法配制的碘标准溶 液,准确度高,保存时间长,标定误差小于 0.1%;样品分析偏差小于 0.2%。

关键词 碘标准溶液 标定 准确度

DOI: 10. 13884/j. 1003-3807hxjy. 2017060051

1 问题的提出

碘是非极性分子,水溶性差,无论是采用传统 教材中碘化钾溶液溶解过滤的方法^[1]还是碘与碘化 钾固体混合动力研磨的方法^[2-4],均造成大量碘固 体沉淀或以粉末状漂浮于液面,碘溶解量不足 50%,所配溶液浓度偏低;残留固体很难处理,长 时间暴露,造成碘挥发,金属制品被腐蚀,且操作 程序繁琐。碘残渣处理是广大实验室工作人员多年 期盼亟待解决的问题,笔者尝试利用碘歧化反应原 理进行化学法直接配制,不需要二次标定,简便易 行,实验效果良好。

2 配制方法

配制 0. 05 mol/L 碘标准溶液 1 000 mL:分析 天平准确称取 12. 650 0 g 碘固体 (分析纯)于 1 000 mL容量瓶内,加 1 mol/L 的 NaOH 溶液 150 mL,小幅度摇动 0.5 min,密封静置至碘完全 溶解 (溶液呈无色即说明碘完全反应溶解),加碘 化钾 36 g, 1 mol/L 盐酸 150 mL,冷沸水定容至 1 000 mL,然后将溶液转入棕色细口瓶内,静置 36 h 待用。

若所配碘标准溶液体积有变化,则 NaOH、 盐酸等的量按比例增减。

3 配制原理

单质碘在强碱性环境下发生歧化反应生成 IO₃⁻ 和 I⁻,强酸环境下实现反歧化^[5],过量碘化钾作 助溶剂促使碘完全溶解。

 $3I_2 + 6OH^- = IO_3^- + 5I^- + 3H_2O$ $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$ $I_2 + I^- = I_3^-$

- 4 结果讨论
- 4.1 标定比较

准确量取 25.00 mL 该碘标准溶液于250 mL带 塞的锥形瓶内,在轻微摇动下,用硫代硫酸钠标准 溶液(0.1053 mol/L)滴定,滴至溶液呈黄色时, 加入2 mL 0.5%淀粉溶液,在充分摇动下,小心 滴定至无色,即为终点。重复实验3次,标定情况 见表1。

表 1 硫代硫酸钠标定结果 Table 1 Calibration results of sodium thiosulfate

实验序号	$V_{\mathrm{Na}_2\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3}/\mathrm{mL}$	$c_{\mathrm{I}_2}/(\mathrm{mol}/\mathrm{L})$	$\overline{c}_{I_2}/(mol/L)$	理论值/(mol/L)	相对误差/%
Ι	23.64	0.04979			
II	23.83	0.05012	0.05004	0.05000	0. 08
III	23.84	0.05021			

由表1可知,3次测定结果很接近,平均值为0.05004 mol/L,以理论值为参照,相对误差小于0.1%,能满足定量分析要求,由此说明利用化学反应直接法配制碘标准溶液具有一定的准确度。

4.2 测定分析

准确称取粉末状维生素 C 样品 0.2 g (准确至 0.1 mg),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 新煮沸过并冷却的蒸馏水、10 mL 2 mol/L HAc 溶液和 1 mL 0.5%淀粉溶液,立即用碘标准溶液

* 通信联系人, E-mail. zxlplyz2005@126. com

滴定至出现稳定的浅蓝色,且在 30 s内不褪色即 为终点,记下消耗的碘标准溶液体积,计算试样 中维生素 C 的质量分数。重复测定 3 次,测定结 果见表 2。

表 2 维生素 C 测定结果

 Table 2
 Determination of vitamin C

实验序号	$V_{\mathrm{I}_2}/\mathrm{mL}$	m _{维生素C} /g	ω 维生素C/%	<u></u> w _{#±素} c/%	相对平均偏差/%
Ι	25.80	0. 243 8	93.20		
П	26.00	0. 245 6	93. 23	93.10	0. 16
Ш	26.14	0. 247 9	92.87		

由表 2 可知,以分析纯维生素 C 作分析样品, 3 次测定值相对偏差小于 0.2%,说明将该碘标准 溶液用于样品定量分析有很高的精密度和重现性, 93.10%的测定结果与样品实际情况相符合。

4.3 稳定性实验

将新配溶液在室温与专用冰箱(4℃)2种条件下保存,开始每隔12h标定,其后数天标定一次,考察不同保存条件下的浓度稳定性。结果表明:2种保存方式无明显区别,变化趋势基本一致,保存初期,碘溶液浓度呈递增趋势,36h后达到最大且保持恒定(图1),此时的标定值与理



论值基本一致;常温 15~25 ℃条件下保存的碘标 准溶液 60 天以内浓度恒定不变,90 天以内浓度 变化率小于 1%,这缘于碘化钾的助溶性和抗氧 化性。由此可见,室温条件下保存 60 天的碘标 准溶液的浓度稳定性好,可以不经反复标定,能 满足分析要求。

5 结论

该配制碘标准溶液的方法较好地解决了传统配 制方法中碘溶解量不足、过程繁琐、浓度不达标的 缺点;所配溶液浓度设定值与标定值基本一致,准 确度高,稳定性好,连续存放 60 天浓度恒定,可 不经反复标定,符合定量定性分析要求;安全可 靠,无污染,无损耗,值得推广应用。

参考文献

- [1] 张锦楠. 化学. 北京: 人民卫生出版社, 2001: 225-226
- [2] 刘燕娥.分析化学.西安:第四军医大学出版社,2011: 97-98
- [3] 武汉大学.分析化学实验.武汉:武汉大学出版社,2003: 131-132
- [4] 张小林. 医药基础化学实验. 北京:科学出版社, 2016: 63-64
- [5] 张天蓝,姜凤超.无机化学.6版.北京:人民卫生出版 社,2011:235-236

Improvement of Iodine Solution Preparation

BAI Ying ZHANG Xiao-Lin*

(Gansu Medical College, Pingliang 744000, China)

Abstract A simple method for the preparation of iodine standard solution was proposed. Iodine disproportionation was completed in strong alkaline environment quickly, inverse-disproportionation of mixed solution occurred in strong acid environment when potassium iodide as a co-solvent and the iodine standard solution was then obtained after standing 36 h. Sodium thiosulfate calibration and vitamin C determination were performed to explore the accuracy of iodine solution concentration. The concentration stability of iodine standard solution was discussed also. The rusults showed that the method have many advantages, such as simple, easy to operate, high accuracy, long storage time, calibration error is less than 0. 1% and analysis deviation of samples is less than 0. 2%.

Keywords iodine standard solution; calibration; accuracy

溴水化学保存法探究

白 莹,张小林

(甘肃医学院,甘肃平凉 744000)

摘 要:为探究保存溴水的新方法,可利用单质溴碱性环境歧化反应,完成溴水溶液的安全保存;或在酸性 环境下返歧化实现溴水还原,从而使溴水化学保存法对溴水性能品质无影响。利用化学法保存溴水环保安 全,简便易行,效果良好。

关键词:溴水;化学保存法;溶液吸光度

文章编号:1004-2326(2018)03-0037-02

溴水集腐蚀性、氧化性、挥发性于一体^[1],溴水化 学制备法^[2]解决了液溴在稀释过程中的空气污染问 题,但实验后剩余溴水的保存又是一个新课题。溴在 水中的溶解度不大,每100g水能够溶解4.16gBr₂ (0.26 mol/L),溴溶解达到饱和后,余溴下沉,水稀释 保存法是目前通用的方案,也有人提出陶土包埋法。 笔者发现,在实验教学中采用上述两种方法要做到 无泄漏保存极不方便。笔者认为,摆脱传统物理法, 尝试化学保存法很有必要。化学保存法不但解决了 污染问题,而且实现了药品的反循环使用,简洁环 保,安全可靠,运行效果良好。

1 探究方法

保存:按文献2方法配制0.10 mol/L溴水溶液100 mL,加入一定量氢氧化钠固体,静置10 min,在

[学生活动]抗菌、保鲜、抗氧化。功大于过。

[教师活动]任何事物都具有两面性,比如化学, 在学习和应用过程中我们要不断发现放大它的美, 避免它的害,只有这样才能让它为我们所用。

[设计意图]帮助学生辩证认识 SO₂ 的作用与危 害,利用辩证唯物主义,树立正确的化学观。

课后布置:对比 SO₂和 CO₂的化学性质,完成下 列习题。

(1) 下列溶液既可用于 SO₂ 和 CO₂ 的检验,又可用于除去 CO₂ 中少量 SO₂ 的是()

A.NaOH 溶液
 B.品红溶液
 C.酸性 KMnO₄溶液
 D.石灰水

(2) 已知 SO₂+Cl₂+2H₂O==2HCl+H₂SO₄,若将等体
 积 SO₂ 和 Cl₂ 同时通入到品红溶液中,可以观察到的
 现象是())

A.立即褪色	B.缓缓褪色
C.先褪色后复原	D.颜色不褪去

5 结语

从以上教学案例中不难看出,生活化的创新实 验设计与探究式教学相结合的教学模式可以为中学 课堂教学注入新鲜血液。这样的教学方式更贴近学 生生活,利用"接地气"的实验装置不仅能激发学生 探究化学知识的原动力,使学生全身心融入课堂,而 且能潜移默化提高学生的探究能力和创新思维。新 一轮的课程改革把"培养学生的探究能力"确立为科 学课程的核心目标。在中学化学课堂教学中,化学演 示实验和探究实验仍占据举足轻重的地位,笔者及 教研团队将致力于挖掘和开发化学实验在探究式教 学中的功能,使之大放异彩。

[该文系陕西省教育科学"十三五"规划 2016 年 度课题"微型实验在高中化学新课改中的应用研究" (编号:SGH16B427)以及榆林市教育科学"十三五" 规划 2017 年度课题"翻转课堂教学模式在高中化学 教学中的应用研究"(编号:YLKT17116)的研究成果]

参考文献

- [1] 北师大"新世纪"普通高中化学课程标准实验教科书编写 组.化学1(必修)教师用书[M].济南:山东科学技术出版 社,2007.
- [2] 中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准 (实验) [S].北京:人民教育出版社,2003.

• 37 •

2018年第3期

510 nm 波长处测溶液吸光度 A (用带盖比色皿),探 讨最佳保存方案。

重现:在上述处于保存状态的溴水溶液中分段 加入浓盐酸,测溶液吸光度A,探讨最佳重现方案。

2 化学原理

 $Br_2+2OH^-=Br^-+BrO^-+H_2O_{\circ}$

 $BrO^{-}+Br^{-}+2H^{+}=Br_{2}+H_{2}O_{\circ}$

- 3 结果讨论
- 3.1 溴水歧化实验

在 0.10 mol/L 溴水溶液中加入氢氧化钠,溴水发 生歧化反应,红棕色变浅,pH 增大,吸光度 A 变小 (图 1),最后溶液呈现浅黄色,同时有少量热量放出, 当 m(NaOH)=0.8 g 时,吸光度 A=0.02 并保持恒定,此 时溶液呈现浅黄色。0.10 mol/L 溴水溶液吸光度 A 为 1.508,依据标准比较法可得吸光度 A=0.02,对应溴 浓度为 0.0013 mol/L,由此推算反应率为 98.70%,这 表明溴水歧化基本完全,溴与氢氧化钠的摩尔比为 1:2,与理论推导基本一致。



溴水歧化可以用电势图来解释, BrO_3^{-} 0.57 V Br $O_3^{-0.34}$ V $Br_2^{1.07}$ V $Br^{-}, \varphi_{BrO/Br_2}^{o'}$, 右边的电极电势 1.07 V 高于左边的电极电势 0.34 V, 故 Br_2 会发生歧化 反应, $Br_2+2OH^{-}=Br^{-}+BrO^{-}+H_2O$, 反应平衡常数 K= 2.19×10¹²。

3.2 返歧化溴水重现实验

因为氢氧化钠以固体形式加入,所以经化学歧 化处理后的溶液体积基本保持不变(100 mL),在此溶 液中滴加浓盐酸,完成吸光度 A 测定,如图 2 所示。 当浓盐酸取量为 1.6 mL 时,A 达到最大且保持恒定, 这表明返歧化基本完成,两个阶段氢氧化钠和浓盐酸 溶质物质的量基本一致,此时溶液体积为 101.6 mL, 溴水溶液计算浓度为0.098 mol/L,下降 1.6%,不影响 无机定性实验。

返歧化制溴水也可以用电极电势来说明,BrO-是



 $\varphi = 0.34 + \frac{0.05916}{2} \lg \frac{[BrO^{-}]^{2}[H^{+}]^{4}}{[Br_{2}]}$

溴单质水溶性比较差,公式可简化为:*φ*=0.34+ 0.05916lg[BrO⁻]-2×0.05916pH。

 $[BrO^-]$ ≈0.1 mol/L,当 pH<6.67 时,即可实现电极电势的逆转($\varphi_{BrO'Br_2}$ >1.07 V),返歧化溴水重现成为事实。

3.3 溴水定性实验

在溴水的保存和再现还原实验中,引入钠离子和 氯离子,以考查两种杂质离子对溴水品质的影响,完 成新还原溴水两个定性实验。溴水萃取实验:将一定 量新还原溴水倒入分液漏斗中,然后再加入适量的四 氯化碳,盖好玻璃塞,完成萃取,10 min 后,上层无色, 下层呈红色。卤素置换反应:在溴水中滴入无色碘化钾 溶液,溶液由无色变为黄褐色,加入淀粉溶液变成蓝 色;加入四氯化碳溶液,溶液分层,且下层呈紫红色。

显然,两种杂质离子具有一定的稳定性,本身无 色,不影响溴水的颜色,不影响实验现象,因此这种 有杂质的溴水在中学实验和大学无机化学实验中具 有一定的可行性。

4 实验结论

利用化学法实现溴水保存和还原回复,具有一定的科学性和可行性,在反应过程中引入 Na⁺,Cl⁻两种杂质稳定性较高,不影响溴水定性实验。因为酸碱是以浓溶液或固体形态加入的,所以保存前后溶液体积浓度变化不大。具体措施为:在溴水溶液中按照摩尔比 1:2 加入固体氢氧化钠,低温保存,在使用时仍按溶质摩尔比 1:2 加入浓盐酸。若需要高浓度溴水,则可蒸馏获取,以满足有机实验需要。

参考文献

- [1] 张锦楠.化学(第1版)[M].北京:人民卫生出版社,2001.
- [2] 张小林,张爱菊.溴水化学制备法初探[J].化学教学,2014(1):47~48.

· 38 ·

光度法测定微量铁实验中还原剂的优化选择

向晓明1 李 花2 张小林2*

(1. 西北民族大学化工学院 甘肃兰州 730030; 2. 甘肃医学院 甘肃平凉 744000)

摘要 对分光光度法测定微量铁实验中还原剂的还原效果进行对比研究,结合可见吸收光谱、动力学研究、酸碱环境适应性等实验的分析说明不同还原剂所产生的结果:所选还原剂中盐酸氯 丙嗪和维生素 C 效果最好,盐酸氯丙嗪集还原、增敏于一体,摩尔吸光系数 $\varepsilon = 2.60 \times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹,在含铁量为 0.2~2.0 μ g/mL 范围内线性关系良好,符合朗伯比尔定律,适用于水 中微量铁的测定。

关键词 微量铁 实验教学 还原剂 邻二氮菲 吸光度 **DOI:** 10.13884/j.1003-3807hxjy.2015060098

邻二氮菲显色下的可见分光光度法测定微量铁 含量是常见的化学分析方法,是理工类本专科学生 的经典教学实验之一^[1-3]。对于该实验,一般都是 采用盐酸羟胺作为还原剂,将三价铁还原为二价铁, 但是盐酸羟胺作为一种有毒试剂,强腐蚀且稳定性 差,每次实验均需要临时配制。为了减少实验过程 中带来的环境污染,实现绿色化学,拟采用药物化 学实验中的还原性针剂代替盐酸羟胺完成微量铁含 量测定,并从还原剂类型、稳定性、反应灵敏性、 环境适应性等方面进行系列实验探究。实验证实, 盐酸氯丙嗪具备多项功能,集还原、增敏于一体, 能显著提高微量铁测定指标,有望替代盐酸羟胺。

- 1 实验部分
- 1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计(上海精密教学仪器 有限公司),分析天平(0.1 mg)(上海天平仪器 厂)。

Fe³⁺标准溶液 (100 μ g/mL), 邻二氮菲溶液 (2 g/L), 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (0.1 mol/L)。还 原剂溶液:盐酸羟胺 (0.5 mol/L), 维生素 C (0.5 mol/L, 由维生素 C注射液配制), 盐酸氯丙 嗪 (0.5 mol/L, 由盐酸氯丙嗪注射液配制), 安 乃近 (0.5 mol/L, 由安乃近注射液配制)。

1.2 实验方法

用吸量管吸取 1.00 mL 铁标准溶液于 50 mL 容量瓶中,依次加入还原剂溶液 3.0 mL、醋酸-醋 酸钠缓冲溶液 5 mL、邻二氮菲溶液 2 mL,用纯化 水稀释至刻度,摇匀后放置 10 min。

用1 cm 比色皿,以空白试液(不含铁)作参

* 通信联系人: E-mail: zxlplyz2005@126. com

比,于波长 400~600 nm 之间,每隔 5 nm 测定一 次吸光度,绘制吸收曲线。在选定波长下,测铁标 准系列溶液的吸光度,绘制工作曲线。

- 2 结果讨论
- 2.1 吸收光谱



a: chlorpromazine; b: vitamin C; c: hydroxylamine hydrochloride; d: analginum

a: 盐酸氯丙嗪; b: 维生素 C; c: 盐酸羟胺; d: 安乃近 Fig 1 Absorption spectra of phenanthroline complex under different reducing agents

图 1 不同还原剂作用下邻二氮菲络合物的吸收光谱

研究不同还原剂作用下橙红色络合物在醋酸一醋酸钠缓冲体系中的吸收光谱(图1)。结果表明,在 10 min 内,4 种还原剂均表现出强还原性,对应吸收曲线基本保持一致,有明显吸收峰,峰形尖锐,峰值较高,峰数单一, $\lambda_{max} = 505 \text{ nm}, \varepsilon > 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,均达到强吸收水平,由此说明, Fe³⁺完全被还原为 Fe²⁺,还原剂产物无干扰。

相对而言,维生素 C 和盐酸氯丙嗪优势明显,

吸光度值大增,增幅分别为 24.7%和 136%; 盐酸 氯丙嗪集还原性和增敏性于一体,在最大吸收波长 处摩尔吸光系数 $\epsilon = 2.60 \times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹, 这缘于盐酸氯丙嗪结构中富含 N、S 等配位原子, 自身及产物中的配位原子参与了显色反应,配合物 结构发生了变化。

2.2 动力学曲线



a: chlorpromazine; b: vitamin C; c: hydroxylamine hydrochloride; d: analginum

a: 盐酸氯丙嗪; b: 维生素 C; c: 盐酸羟胺; d: 安乃近 Fig. 2 Kinetic curves of phenanthroline complex ($\rho_{Fe}^{3+} = 2 \text{ ug/mL}$)

图 2 邻二氮菲配合物动力学曲线(ρ_{Fe³⁺} = 2 ug/mL)

在醋酸-醋酸钠缓冲体系中,研究了不同还原 剂作用下橙红色络合物的吸光度变化情况。体系动 力学曲线如图 2 所示,反应体系吸光度在反应起始 阶段是随着反应时间的增加而增大,当反应时间超 过 0.5 min 后,盐酸氯丙嗪体系增大幅度更快, 1.5 min 后增幅放缓,各个体系趋于稳定和达到最 大吸光度值的时间不等;盐酸氯丙嗪体系在 9 min 后达到最大且恒定值,相对其他 3 种体系推后 6 min,这说明还原剂反应机理过程不尽相同,盐酸 氯丙嗪初级氧化产物为红色游离基,在 510 nm 波 长下有吸收,故出现光度跃迁,红色游离基进一步 氧化为亚砜^[4],所以 1.5 min 后吸光度增速放缓, 此后,随着反应时间的延长,体系的吸光度增大直 至趋于稳定的原因是由于溶液中生成单一的橙红色 络合物所引起的。

2.3 还原剂稳定性实验

还原剂在溶液状态很不稳定,极易变质失效。

改变还原剂溶液静置时间,考察不同存放时间段4 种还原剂还原能力变化情况。实验结果表明存放时 间对吸光度有影响,但影响程度不同,盐酸羟胺和 安乃近受影响最大,12 h 后,吸光度即开始下降, 安乃近溶液变黄;盐酸氯丙嗪和维生素 C 表现出 较好的稳定性,连续存放 48 h,吸光度变化值小 于 0.002,不影响微量铁测定。这种优势应归功于 3 点:还原剂的相对稳定性;还原剂过量;针剂中 含有抗氧化性物质。

2.4 pH 实验

选择不同 pH 溶液,考察4种还原剂适应性情况,结果显示 pH 在4~7时,体系吸光度均达到最大,还原剂不同并未改变原教材实验对酸碱度的要求,故继续选择 pH 为5的醋酸-醋酸钠缓冲溶液作介质。





配制系列铁标准溶液 (0.00~2.20 μ g/mL), 设定入射光波长 505 nm,选择不同还原剂,同条 件下邻二氮菲显色测定铁标准溶液吸光度,绘制工 作曲线。从表 1 可知,盐酸氯丙嗪和维生素 C 体 系有更理想的线性度和高灵敏度,相关系数 R>0.999 0;回归系数>0.241 1。盐酸氯丙嗪和维生 素 C 体系工作曲线见图 3,线性范围为 0.20~2.00 μ g/mL。

	表1 工作曲线参数比较	
Table 1	Comparison of working curve para	meters

	盐酸氯丙嗪	维生素 C	盐酸羟胺	安乃近
回归方程	$A = -0.0014 + 0.4634\rho$	$A = -0.009\ 2 + 0.241\ 1\rho$	$A = -0.0003 \pm 0.1948 \rho 0.9913$	$A = -0.0002 \pm 0.1889\rho$
相关系数 R	0.9996	0.9990	0.9913	0.9952
回归系数	0.4634	0.2411	0. 194 8	0.1889
摩尔吸光系数/	2. 60×10^4	1. 37×10^4	1. 10×10^4	1. 06×10^4
$(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$				
$(\mathbf{L} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{cm}^{-1})$				

3 结论

采用盐酸氯丙嗪和维生素 C 作还原剂, 能显 著提高微量铁测定指标; 盐酸氯丙嗪具备多项功 能, 摩尔吸光系数达到 2.6×10⁴ L • mol⁻¹ • cm⁻¹, 是传统方法的 2.36 倍; 动力学实验证实, 静置反应 9 min 后,吸光度达到最大且恒定; 相对 于原实验方案,步骤变化不大,只需改变还原剂类 型即可。

参考文献

- [1] 武汉大学.分析化学实验.4版.北京:高等教育出版社, 2005:228-231
- [2] 刘燕娥. 分析化学. 西安: 第四军医大学出版社, 2011: 133-135
- [3] 武汉大学.分析化学.4版.北京:高等教育出版社, 2000:222
- [4] 刘文英. 药物分析. 4版. 北京:人民卫生出版社, 2003:179

Optimization of Reducing Agent in Spectrophotometric Determination of Trace Iron

XIANG Xiao-Ming¹ LI Hua² ZHANG Xiao-Lin²*

Chemical Engineering Institute, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China;
 Gansu Medical College, Pingliang 744000, China)

Abstract This paper studied the effect of different reducing agents in the experiment of spectrophotometric determination of trace iron, combined with the analysis of visible absorption spectroscopy, dynamics research, environmental adaptability for acid and alkali. The results showed that reducing effect of chlorpromazine and vitamin C was the best of all selected reducing agents, and their linear relationship was quite good while the iron content ranging from 0. 2 μ g/mL to 2. 0 μ g/mL, which conformed the Lambert beer's law and was suitable for the determination of trace iron in water; chlorpromazine had both reducibility and sensitizing effect, its molar absorption coefficient ε was 2. 60×10^4 L \cdot mol⁻¹ \cdot cm⁻¹.

Keywords trace iron; experiment teaching; reducing agent; phenanthroline; absorbance

光度法测定微量铁实验中还原剂的优化选择

向晓明1 李 花2 张小林2*

(1. 西北民族大学化工学院 甘肃兰州 730030; 2. 甘肃医学院 甘肃平凉 744000)

摘要 对分光光度法测定微量铁实验中还原剂的还原效果进行对比研究,结合可见吸收光谱、动力学研究、酸碱环境适应性等实验的分析说明不同还原剂所产生的结果:所选还原剂中盐酸氯 丙嗪和维生素 C 效果最好,盐酸氯丙嗪集还原、增敏于一体,摩尔吸光系数 $\varepsilon = 2.60 \times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹,在含铁量为 0.2~2.0 μ g/mL 范围内线性关系良好,符合朗伯比尔定律,适用于水 中微量铁的测定。

关键词 微量铁 实验教学 还原剂 邻二氮菲 吸光度 **DOI:** 10.13884/j.1003-3807hxjy.2015060098

邻二氮菲显色下的可见分光光度法测定微量铁 含量是常见的化学分析方法,是理工类本专科学生 的经典教学实验之一^[1-3]。对于该实验,一般都是 采用盐酸羟胺作为还原剂,将三价铁还原为二价铁, 但是盐酸羟胺作为一种有毒试剂,强腐蚀且稳定性 差,每次实验均需要临时配制。为了减少实验过程 中带来的环境污染,实现绿色化学,拟采用药物化 学实验中的还原性针剂代替盐酸羟胺完成微量铁含 量测定,并从还原剂类型、稳定性、反应灵敏性、 环境适应性等方面进行系列实验探究。实验证实, 盐酸氯丙嗪具备多项功能,集还原、增敏于一体, 能显著提高微量铁测定指标,有望替代盐酸羟胺。

- 1 实验部分
- 1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计(上海精密教学仪器 有限公司),分析天平(0.1 mg)(上海天平仪器 厂)。

Fe³⁺标准溶液 (100 μ g/mL), 邻二氮菲溶液 (2 g/L), 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (0.1 mol/L)。还 原剂溶液:盐酸羟胺 (0.5 mol/L), 维生素 C (0.5 mol/L, 由维生素 C注射液配制), 盐酸氯丙 嗪 (0.5 mol/L, 由盐酸氯丙嗪注射液配制), 安 乃近 (0.5 mol/L, 由安乃近注射液配制)。

1.2 实验方法

用吸量管吸取 1.00 mL 铁标准溶液于 50 mL 容量瓶中,依次加入还原剂溶液 3.0 mL、醋酸-醋 酸钠缓冲溶液 5 mL、邻二氮菲溶液 2 mL,用纯化 水稀释至刻度,摇匀后放置 10 min。

用1 cm 比色皿,以空白试液(不含铁)作参

* 通信联系人: E-mail: zxlplyz2005@126. com

比,于波长 400~600 nm 之间,每隔 5 nm 测定一 次吸光度,绘制吸收曲线。在选定波长下,测铁标 准系列溶液的吸光度,绘制工作曲线。

- 2 结果讨论
- 2.1 吸收光谱



a: chlorpromazine; b: vitamin C; c: hydroxylamine hydrochloride; d: analginum

a: 盐酸氯丙嗪; b: 维生素 C; c: 盐酸羟胺; d: 安乃近 Fig 1 Absorption spectra of phenanthroline complex under different reducing agents

图 1 不同还原剂作用下邻二氮菲络合物的吸收光谱

研究不同还原剂作用下橙红色络合物在醋酸一醋酸钠缓冲体系中的吸收光谱(图1)。结果表明,在 10 min 内,4 种还原剂均表现出强还原性,对应吸收曲线基本保持一致,有明显吸收峰,峰形尖锐,峰值较高,峰数单一, $\lambda_{max} = 505 \text{ nm}, \varepsilon > 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,均达到强吸收水平,由此说明, Fe³⁺完全被还原为 Fe²⁺,还原剂产物无干扰。

相对而言,维生素 C 和盐酸氯丙嗪优势明显,

吸光度值大增,增幅分别为 24.7%和 136%; 盐酸 氯丙嗪集还原性和增敏性于一体,在最大吸收波长 处摩尔吸光系数 $\epsilon = 2.60 \times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹, 这缘于盐酸氯丙嗪结构中富含 N、S 等配位原子, 自身及产物中的配位原子参与了显色反应,配合物 结构发生了变化。

2.2 动力学曲线



a: chlorpromazine; b: vitamin C; c: hydroxylamine hydrochloride; d: analginum

a: 盐酸氯丙嗪; b: 维生素 C; c: 盐酸羟胺; d: 安乃近 Fig. 2 Kinetic curves of phenanthroline complex ($\rho_{Fe}^{3+} = 2 \text{ ug/mL}$)

图 2 邻二氮菲配合物动力学曲线(ρ_{Fe³⁺} = 2 ug/mL)

在醋酸-醋酸钠缓冲体系中,研究了不同还原 剂作用下橙红色络合物的吸光度变化情况。体系动 力学曲线如图 2 所示,反应体系吸光度在反应起始 阶段是随着反应时间的增加而增大,当反应时间超 过 0.5 min 后,盐酸氯丙嗪体系增大幅度更快, 1.5 min 后增幅放缓,各个体系趋于稳定和达到最 大吸光度值的时间不等;盐酸氯丙嗪体系在 9 min 后达到最大且恒定值,相对其他 3 种体系推后 6 min,这说明还原剂反应机理过程不尽相同,盐酸 氯丙嗪初级氧化产物为红色游离基,在 510 nm 波 长下有吸收,故出现光度跃迁,红色游离基进一步 氧化为亚砜^[4],所以 1.5 min 后吸光度增速放缓, 此后,随着反应时间的延长,体系的吸光度增大直 至趋于稳定的原因是由于溶液中生成单一的橙红色 络合物所引起的。

2.3 还原剂稳定性实验

还原剂在溶液状态很不稳定,极易变质失效。

改变还原剂溶液静置时间,考察不同存放时间段4 种还原剂还原能力变化情况。实验结果表明存放时 间对吸光度有影响,但影响程度不同,盐酸羟胺和 安乃近受影响最大,12 h 后,吸光度即开始下降, 安乃近溶液变黄;盐酸氯丙嗪和维生素 C 表现出 较好的稳定性,连续存放48 h,吸光度变化值小 于 0.002,不影响微量铁测定。这种优势应归功于 3 点:还原剂的相对稳定性;还原剂过量;针剂中 含有抗氧化性物质。

2.4 pH 实验

选择不同 pH 溶液,考察4种还原剂适应性情况,结果显示 pH 在4~7时,体系吸光度均达到 最大,还原剂不同并未改变原教材实验对酸碱度的 要求,故继续选择 pH 为5的醋酸-醋酸钠缓冲溶 液作介质。





配制系列铁标准溶液 (0.00~2.20 μ g/mL), 设定入射光波长 505 nm,选择不同还原剂,同条 件下邻二氮菲显色测定铁标准溶液吸光度,绘制工 作曲线。从表 1 可知,盐酸氯丙嗪和维生素 C 体 系有更理想的线性度和高灵敏度,相关系数 R>0.999 0;回归系数>0.241 1。盐酸氯丙嗪和维生 素 C 体系工作曲线见图 3,线性范围为 0.20~2.00 μ g/mL。

	表1 工作曲线参数比较	
Table 1	Comparison of working curve para	meters

	盐酸氯丙嗪	维生素 C	盐酸羟胺	安乃近
回归方程	$A = -0.0014 + 0.4634\rho$	$A = -0.009\ 2 + 0.241\ 1\rho$	$A = -0.0003 \pm 0.1948 \rho 0.9913$	$A = -0.0002 \pm 0.1889\rho$
相关系数R	0.9996	0.9990	0.9913	0.9952
回归系数	0.4634	0.2411	0. 194 8	0.1889
摩尔吸光系数/	2. 60×10^4	1. 37×10^4	1. 10×10^4	1. 06×10^4
$(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$				
$(\mathbf{L} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{cm}^{-1})$				

3 结论

采用盐酸氯丙嗪和维生素 C 作还原剂, 能显 著提高微量铁测定指标; 盐酸氯丙嗪具备多项功 能, 摩尔吸光系数达到 2.6×10⁴ L • mol⁻¹ • cm⁻¹, 是传统方法的 2.36 倍; 动力学实验证实, 静置反应 9 min 后,吸光度达到最大且恒定; 相对 于原实验方案,步骤变化不大,只需改变还原剂类 型即可。

参考文献

- [1] 武汉大学.分析化学实验.4版.北京:高等教育出版社, 2005:228-231
- [2] 刘燕娥. 分析化学. 西安: 第四军医大学出版社, 2011: 133-135
- [3] 武汉大学.分析化学.4版.北京:高等教育出版社, 2000:222
- [4] 刘文英. 药物分析. 4版. 北京:人民卫生出版社, 2003:179

Optimization of Reducing Agent in Spectrophotometric Determination of Trace Iron

XIANG Xiao-Ming¹ LI Hua² ZHANG Xiao-Lin²*

Chemical Engineering Institute, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China;
 Gansu Medical College, Pingliang 744000, China)

Abstract This paper studied the effect of different reducing agents in the experiment of spectrophotometric determination of trace iron, combined with the analysis of visible absorption spectroscopy, dynamics research, environmental adaptability for acid and alkali. The results showed that reducing effect of chlorpromazine and vitamin C was the best of all selected reducing agents, and their linear relationship was quite good while the iron content ranging from 0. 2 μ g/mL to 2. 0 μ g/mL, which conformed the Lambert beer's law and was suitable for the determination of trace iron in water; chlorpromazine had both reducibility and sensitizing effect, its molar absorption coefficient ε was 2. 60×10^4 L \cdot mol⁻¹ \cdot cm⁻¹.

Keywords trace iron; experiment teaching; reducing agent; phenanthroline; absorbance



硫酸铜能否加快氢气生成速率实验探究

张爱菊^{1*} 陶锁军² 张小林¹

(1. 甘肃医学院 甘肃平凉 744000; 2. 甘肃省平凉一中 甘肃平凉 744000)

摘要 旨在搞清 CuSO4 能否加快氢气生成速率,基于反应液质量递减法测定单位时间内氢气 生成量,并用于反应速率表述。结果表明,CuSO4 能否加快氢气生成速率取决于单质锌的形态。 锌粒与 CuSO4 联用有利于氢气制备。

关键词 硫酸铜 氢气制备 反应速率 DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2014020103

1 问题的提出

在化学教学中,普遍认为,针对同一个氧化还 原反应,若设计为原电池装置,可有效将化学能转 化为电能,利用原电池原理可有效加快氧化还原反 应速率。文献^[1]认为在锌与稀硫酸反应时加入少量 硫酸铜溶液,能使产生氢气的速率加快,这种阐述 在其他课外习题中也屡见不鲜,该观点在描述中略 显随意,对锌的形态及硫酸铜溶液的浓度未作明确 说明。那么,硫酸铜溶液究竟能不能使产生氢气的 速率加快呢?

2 实验材料

电子天平 (型号: FA1204B, 精度: 0, 1 mg), 锌粒 (分析纯), 锌粉 (分析纯)。

试液 I: 25.00 mL 6 mol/L H_2 SO₄ 与 25.00

mL H₂O 的混合液; 试液 II : 25.00 mL 6 mol/L H₂SO₄ 与 12.50 mL 1 mol/L CuSO₄, 12.50 mL H₂O 的混合液; 试液 III : 25.00 mL 6 mol/L H₂SO₄ 与 25.00 mL 1 mol/L CuSO₄ 的混合液。

3 实验过程

3.1 用锌粒制备氢气

先在烧杯中加入自配试液,然后加入 5 g 锌 粒,快速置于电子天平上发生反应,每隔 1 min 读 数,烧杯与反应试液总质量读数见表 1。基于反应 液质量递减值计算氢气释放量,利用单位时间内氢 气质量增加值来表示反应速率。

$$v_{\mathrm{H}_2} = \Delta m; \ v_{\mathrm{H}_2} = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

以时间为横坐标,反应速率为纵坐标,绘制反 应速率随时间的变化曲线。

表1 用锌粒制备氢气

试液	$CuSO_4/(mol \cdot L^{-1})$	$H_2SO_4/(mol \cdot L^{-1})$	不同时段烧杯与反应试液总质量/g								
			0 min	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min	7 min	
Ι	0. 00	3. 00	107. 2600	107.1929	107. 1244	107. 0644	107.0090	106.9643	106.9198	106.8753	
П	0. 25	3. 00	107. 3300	107. 1800	107. 0082	106.8473	106.7108	106.5900	106.5128	106. 4326	
Ш	0. 50	3. 00	107. 4170	107. 0938	106.9468	106.8478	106.7672	106. 6983	106.6438	106. 5906	

Table 1 Preparation of H2 using zinc particles

3.2 用锌粉制备氢气

用等质量的锌粉代替锌粒完成同 3.1 的实验探 究,烧杯与反应试液总质量读数见表 2。 3.3 一定时间段内氢气生成量比较

计算反应开始到第 7 min 末氢气生成量。计算

结果见表3。 表2 用锌粉制备氢气

Table 2Preparation of H_2 using zinc powder

试液	$CuSO_4/(mol \cdot L^{-1})$	$H_2SO_4/(mol \cdot L^{-1})$	不同时段烧杯与反应试液总质量/g							
			0 min	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min	7 min
Ι	0.00	3. 00	107. 3300	107. 1800	107.0082	106.8473	106.7108	106.5900	106.5128	106.4326
Ш	0. 25	3. 00	107. 2600	107. 1929	107. 1244	107.0644	107.0090	106.9643	106.9198	106.8753
Ш	0.50	3. 00	107. 4170	107. 0938	106.9468	106.8478	106.7672	106.6983	106.6438	106.5906

* 通信联系人, E-mail: zhangaijv@163.com

表 3 7 min 内氢气生成量比较 Table 3 Comparison of the amount of H₂ generated in seven minutes

$CuSO_4/(mol \cdot L^{-1})$	氢气生成量 /g		
	锌粒	锌粉	
0. 00	0. 4157	0. 8458	
0. 25	0. 8974	0. 7226	
0. 50	0. 8264	0. 3864	

4 分析





(a 试液 I; b 试液 II; c 试液 II)

图 1 为不同浓度硫酸铜溶液与锌粒反应生成氢 气速率的变化曲线。可以看出,在硫酸溶液中加入 锌粒,反应平稳,反应速率较慢(图 1 曲线 *a*),7 min 内生成氢气总量仅为 0.4157 g;如果硫酸溶液 中含有铜离子,加入锌粒,将有 2 个反应在锌粒表 面同步发生:

$$Zn+CuSO_{4} = ZnSO_{4} + Cu$$

$$lgK = \frac{2 \times (\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\Theta} - \varphi_{Zn}^{\Theta^{2+}/Zn})}{0.05916} = 37$$

$$Zn+H_{2}SO_{4} = ZnSO_{4} + H_{2} \uparrow$$

$$lgK = \frac{2 \times (\varphi_{H^{+}/H_{2}}^{\Theta} - \varphi_{Zn}^{\Theta^{2+}/Zn})}{0.05916} = 25$$

平衡常数的对数值远大于 6,所以在氢离子浓 度较大时,同步反应情况是存在的。氢气生成速率 由慢到快(图1曲线 b),铜离子浓度加倍后,反 应初始速率瞬间上升(图1曲线 c),原因有 2 个: (1)反应放热,温度升高,促使反应速率加快; (2)锌粒基本处于静态,有利于微小原电池在锌粒 表面有序形成,促使氢气生成量急增,无论是试液 II 还是试液 III,7 min 内氢气生成量都大于 0.8200 g(见表 3),相对于试液 I 整整增加 1 倍,对于试 液II 而言,第 1 分钟氢气生成量达到 0.3232 g。 在反应的中后期出现红色蜂窝状固体,足以说明氢 气生成过程中铜锌原电池的积极作用。

4.2 锌粉反应速率曲线分析

锌粉代替锌粒[2],氢气生成速率呈现反向态 势。从图 2 可以看出,在不含 Cu^{2+} 时,反应初期, 氢气生成速率处于高位(图 2 曲线 a),这是因为 锌粉与硫酸溶液有足够大的接触面积,该反应放 热,氢气受热膨胀,锌粉随气流阶段性上扬,接触 面积时大时小,所以反应速率时快时慢,但固定时 间内氢气生成量是锌粒的 2 倍。因为 Cu²⁺ 的氧化 性比 H⁺ 的强,所以加入硫酸铜溶液,Zn 先跟硫 酸铜反应,待 Cu²⁺ 反应完后再与硫酸反应,所以 加入硫酸铜溶液后,反应速率急剧下降(图2曲线 b); 当硫酸铜与硫酸浓度比达到 1:6 时, 氢气生 成速率降到最低位(图 $2 曲 \mathfrak{c}$),这缘于锌粉颗 粒小,受气流冲击,长期处于动态,有铜生成但无 法形成有效原电池, 3 min 后氢气生成速率逐渐回 升,该过程实际上形成了原电池并发挥了作用,但 $7 \min$ 内氢气生成量不足试液 [的 1/2。



Fig 2 Change curves of reaction rate of H_2 preparation using zinc powder (*a* Test solution]; *b* Test solution]]; *c* Test solution]]])

图 2 用锌粉制备氢气的速率变化曲线 (a 试液 I; b 试液 II; c 试液 II)

5 结论

锌粉与稀硫酸反应时,加入硫酸铜溶液,氢气 产生速率锐减;实验室制备氢气首选锌粒,加入硫 酸铜溶液,氢气生成速率提升;硫酸浓度为3 mol/L时,硫酸铜溶液的浓度拟定为0.5 mol/L, 每 $50 mL H_2 SO_4$,锌粒用量不得超于 $5 g_s$

参考文献

- [1] 王广祥. 高二化学寒假作业. 武汉: 湖北教育出版社, 2013: 29-30
- [2] 许燕红,李艳凤,赵梅艳. 化学教育, 2012, 33 (2): 60-63

Experimental Inquiry on Whether Copper Sulfate Can Accelerate the Rate of Hydrogen Generation

ZHANG Ai-Jv^{1*} TAO Suo-Jun² ZHANG Xiao-Lin¹ (1. Gansu Medical College, Pingliang 744000, China; 2. Pingliang Na 1 Middle School of Gansu Province, Pingliang 744000, China)

Abstract Based on the decline of mass of reaction solution, the amount of hydrogen generated per unit time was determined, which was used to express the reaction rate. The results showed that whether copper sulfate could accelerate the rate of hydrogen generation depended on the morphology of metallic zinc, and combination of zinc particles and copper sulfate was conducive to the preparation of hydrogen.

Keywords copper sulfate; hydrogen preparation; reaction rate

欢迎订阅 2016 年《化学教育》 国家级全国中文核心期刊 全面 客观 权威 实用

奇数期及订阅	基础教育,每月的2日出版,全年共12期。主要聚焦基础化学教育和中学化学教师专业发展,以提高基础化学教育教学水平和促进中学化学教师专业化发展为目的,基本栏目包括:化学与社会、生活中的化学、知识介绍、专论、课程与教材研讨、新课程天地、教学研究、高(中)考改革、复习指导、教师教育、调查报告、实验教学与教具研制、问题讨论与思考、化学奥林匹克、国内外信息、化学史与化学史教育、信息技术与化学等。奇数期订阅办法:每期12元,一年共计12期,年定价144元,订阅一年的优惠价为115元,中国化学会会员订阅一年享受更优价100元。支付宝账号:huaxue- jiaoyu@chemsoc.org.cn,请根据订阅的数量付款和留言。联系人:杨金瑞,电子邮箱; yangjinrui76
	@163. com
偶数期及订阅	非基础教育,每月的18日出版,全年共12期。报道内容范围侧重于:师范类大学本科化学专业的课程、教材、教学及评价,师范类大学本科非化学专业的化学课程、教材、教学及评价,师范类院校各专业研究生培养的化学课程、教材、教学及评价,中等职业教育的化学课程、教材、教学及评价,高专高职教育的化学课程、教材、教学及评价,各级各类成人教育和网络教育的化学课程、教材、教学及评价等。基本栏目包括:化学前沿、知识介绍、专论、课程与教材研讨、理论课教学、实验课教学、教师教育、职业教育、非化学专业化学教育、研究生教育、信息技术与化学、调研报告、问题讨论与思考、国内外动态、化学史与化学史教育、化学家谈教育等。偶数期订阅办法:每期12元,一年共计12期,年定价144元,订阅一年的优惠价为115元,中国化学会会员订阅一年享受更优价100元。支付宝账号:huaxuejiaoyu@chemsoc org cn,请根据订阅的数量付款和留言。联系人:杨金瑞,电子邮箱: yangjinrui76@163.com
全年订阅	全年共计 24 期,每期 12 元,共计 288 元,请广大读者和单位到当地邮局订阅,邮发代号为 2-106。如 果在邮局没有订阅到,可以在编辑部按照优惠价 (即全年 230 元),中国化学会会员享受更优价 (即 全年 200 元),支付宝账号: huaxuejiaoyu@chemsoc.org.cn,请根据订阅的数量付款和留言。联系人: 杨金瑞,电子邮箱: yangjinrui76@163.com

回滴法测定标本防腐液中的甲醛浓度

张爱菊* 戴兴德 张小林

(平凉医学高等专科学校 甘肃平凉 744000)

摘要 提出了回滴法测定标本防腐液中甲醛浓度的滴定方法。以硫代硫酸钠为标准溶液进行 滴定,完成了回收率和干扰性实验。结果表明:利用回滴法测定标本防腐液中的甲醛浓度有较高的 可信度,加标平均回收率达到 98%,3 倍的共存物未造成干扰。该方法简便快速,实用性强。

关键词 回滴法 防腐液 甲醛浓度

DOI: 10. 13884/j. 1003-3807hxjy. 2014050136

人体解剖实验室、病理标本室常用 5% 的复方 甲醛溶液保存尸体标本。但甲醛不稳定,高温下易 挥发,产生有强烈刺激性臭味的无色气体;在低温 时易聚合,形成白色絮状物,最终导致甲醛浓度不 达标。如果实验室管理人员仅凭个人经验不定期添 加,可能导致甲醛液防腐性能下降,部分标本发生 霉变,因此建立一套简单实用的防腐液甲醛监测方 法是病理解剖工作者所普遍关注的问题。解剖室室 内空气中甲醛浓度的测定已有报道^[1],但关于防腐 液中甲醛含量的实时监测仍属空白。基于甲醛稳定 的还原性、反应速率慢和共存物性质等原因,本文 采用回滴定法进行甲醛浓度测定分析,结果令人 满意。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

50 mL 酸式滴定管,碘量瓶,分析天平(上海 天平仪器厂)。化学试剂:重铬酸钾(优级纯), 碘、碘化钾、甲醛、硫代硫酸钠、氢氧化钠、浓硫 酸、淀粉均为分析纯。

1.2 标准溶液配制

(1) 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 (间接法 配制,重铬酸钾作基准物质进行标定);

(2) 0.05 mol/L 碘标准液:称取 13.0 g 碘和
32.0 g 碘化钾,放入 500 mL 烧杯中加蒸馏水溶
解,转移至 1000 mL 容量瓶中定容(用硫代硫酸
钠标准溶液进行标定);

(3) 0.1 mol/L 甲醛标准溶液(用碘标准溶液 和硫代硫酸钠标准溶液进行标定)。

1.3 测定程序

取防腐液样品 25.0 mL,置于 250 mL 容量瓶 中,加水至刻度,从该溶液中取 10.0 mL 放入碘

* 通信联系人, E-mail: zhangaijv@163.com

量瓶,加5%氢氧化钠溶液15.0 mL,碘标准溶液 50.0 mL,在室温放置15 min,以使甲醛在碱性溶 液中与碘充分反应;然后加入3 mol/L 硫酸5 mL, 使溶液显酸性,用硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的 碘至终点(以1.0 mL 自制淀粉液为指示剂)。

1.4 测定原理

HCHO+IO⁻+OH⁻ — HCOO⁻+I⁻+H₂O 碱液中剩余的 IO⁻ 歧化为 IO₃⁻ 及 I⁻: 3IO⁻ — IO₃⁻ + 2I⁻ 溶液酸化后又析出 I₂: IO₃⁻ + 5I⁻+6H⁺ — 3I₂ ↓ +3H₂O 最后以 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定剩余的 I₂: I₂+2S₂O₃²⁻ — 2I⁻+S₄O₆²⁻

根据 I₂ 与甲醛的反应计量关系计算甲醛的百 分含量^[2]:

甲醛的百分含量=

$$\frac{(c_{1_2}V_{1_2} - \frac{1}{2}c_{Na_2S_2O_3}V_{Na_2S_2O_3}) M_{HCHO} \times 10^{-3}}{\rho_{HCHO}V_{HCHO}} \times 100\%$$

注: $\rho_{\rm HCHO} \approx \rho_{\rm H_2O} = 1000 \, {\rm g/L}; M_{\rm HCHO} = 30.03$ g/mol

2 结果与讨论

2.1 精密度实验

为确保回滴法有良好的重现性和稳定性,相应 实施6批次(6种样品浓度)精密度实验(见表 1)。结果表明:相对平均偏差在0~0.77%之间, 基本符合化学分析的要求。

表 1 精密度测定 Table 1 Determination of precision

编号	测定次数	百分含量/%	相对平均偏差/%
1	6	4.29	0. 77
2	6	4.25	0.31
3	6	4.19	0. 31
4	6	4.26	0.70
5	6	4.29	0.35
6	6	4.32	0.52

注: 硫代硫酸钠标准溶液的标定浓度为 0. 09742 mol/L; 碘标 准溶液的标定浓度为 0. 05182 mol/L

2.2 回收率实验

取 2 份相同样品,其中 1 份加入定量甲醛标准 溶液,2 份同时按相同的分析步骤分析,依据公式: 加标 回收率 = $\frac{m标试样测定值-试样测定值}{m标量} \times$

100%,计算回收率,结果见表2。

表 2 回收率测定

Table 2 Determination of recovery rates

++	本底值/	加标量/	加标后测定值/	回收率/
件吅丂	mmol	mmol	mmol	%
1	49.70	1. 025	50.72	99.7
2	42.60	1.025	43.61	98.9
3	35.50	1.025	36.53	100.5
4	21.30	1.025	22.30	98.2
5	14.20	1.025	15.14	99.2
6	7.10	1.025	8.07	94.6

注: 甲醛标准溶液的标定浓度为 0. 1025 mol/L

由表 2 可见,实际样品分析时,加标回收率均 在 94%~101%之间。显示此方法的准确度较高。

2.3 干扰性实验

为提高甲醛防腐液防腐性能,减少甲醛挥发和 聚合,保留标本的原始形态,传统配制方案中包含 10%乙醇和2%甘油。为了考察回滴法实际应用的 可能性,在同等条件下,以10.0 mL 甲醛标准溶 液为底物,完成了共存物干扰性试验,实验结果见 表3。结果发现,3倍的乙醇、3倍的甘油及3倍 的乙醇和甘油混合体几乎不干扰甲醛的测定(相对 误差<1%)。

表 3 干扰性测定

Table 3	Determination	of	interference

标准液号	本底值/ mmol	添加物	测量值 / mmol	测量误 差/%
1	1. 025	乙醇	1.021	-0.39
2	1. 025	甘油	1.023	-0.20
3	1.025	乙醇+甘油	1.019	-0.59

3 结论

标本防腐液组成成分单一,共存物质同属于有 机物,稳定且互不干扰,采用回滴法进行测定分析 既简单、准确、成本低、便于开展推广,得到良好 的效果,又适合尸体池尸体保存液的长效监测。

参考文献

- [1] 施小平,杨润,张秀珍,等.中国公共卫生,2001,3 (17): 269-270
- [2] 武汉大学.分析化学.5版.北京:高等教育出版社, 2006:252

Determination of the Concentration of Formaldehyde in Embalming Fluid for Specimens using Back Titration

ZHANG Ai-Jv* DAI Xing-De ZHANG Xiao-Lin (Pingliang Medical College, Pingliang 744000, China)

Abstract Determination of the concentration of formaldehyde in embalming fluid for specimens by back titration was proposed and the recovery rate and interference test were completed with sodium thiosulfate as the standard solution. The results showed that the method was simple, rapid, practical and had higher credibility, the average recovery rate exceeded 98%, three times coexisting substance did not have any interference.

Keywords back titration; embalming fluid; concentration of formaldehyde

光度法测定微量铁实验中表面活性剂增敏性的研究

戴兴德 张爱菊 张小林*

(甘肃省平凉医学高等专科学校 甘肃平凉 744000)

摘要 对分光光度法测定微量铁实验中表面活性剂的增敏效果进行对比研究,结合可见吸收 光谱、动力学研究、酸碱环境适应性等实验的分析说明不同表面活性剂所产生的结果:阳离子表 面活性剂增敏明显,十八烷基三甲基溴化铵和十四烷基溴化吡啶混合使用效果最好,吸光度增加 84%,摩尔吸光系数 ε =4.4×10⁴,在含铁量为 0.1~1.5 μ g/mL 范围内线性关系良好,符合朗伯 比尔定律,适用于水中微量铁的测定。

关键词 分析化学 实验教学 表面活性剂 邻二氮菲 吸光度 **DOI:** 10.13884/j.1003-3807hxjy.2014120068

邻二氮菲显色下的可见分光光度法测定微量铁 含量是常见的化学分析方法,是理工类本专科学生 的经典教学实验之一^[1-2]。武汉大学分析化学第4 版^[3]提到表面活性剂增敏性,将原因简单归结为胶 束化合物的形成,但在教学实验中未做相关性设 计。应用研究领域^[4-5]针对表面活性剂的选择、使 用说法不一,各执一词,且未做系统研究。本文从 表面活性剂类型选择、显色稳定性、环境适应性进 行系列实验探究,为学生实验提供最佳增敏方案, 并对其增敏机理做出说明。

1 实验原理

显色前加入盐酸羟胺,把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} : 2 Fe^{3+} + 2 NH_2OH ・ $HCl \Longrightarrow 2Fe^{2+} + N_2 + 4H^+ + 2H_2O + 2Cl^-$

缓冲溶液控制 pH, 显色剂邻二氮菲与二价铁 发生显色反应生成稳定的橙红色络合物,铁含量与 吸光度有线性关系。

 $Fe^{2+} + 3phen \Longrightarrow [Fe(phen)_3]^{2+}$

- 2 实验用品
- 2.1 仪器

7230G型可见分光光度计(上海精密教学仪器 有限公司);分析天平(0.1 mg)(上海天平仪器 厂)。

2.2 试剂

Fe³⁺标准溶液 (0.010 mg/mL); 邻二氮菲溶 液 (2 g/L); 表面活性剂 (1 g/L); 醋酸-醋酸钠缓 冲溶液 (0.1 mol/L)。

3 实验方法

用吸量管吸取一定体积铁标准溶液于 50 mL

* 通信联系人: E-mail: zxlplyz2005@126.com

容量瓶中,依次加入盐酸羟胺溶液1mL、醋酸-醋酸钠缓冲溶液5mL、邻二氮菲溶液2mL,表面活性剂溶液5mL,用纯化水稀释至刻度,摇匀后放置10min。

用 1 cm 比色皿,以空白试液(不含铁)作参 比,于波长 440~600 nm 之间,每隔 5 nm 测定一 次吸光度,绘制吸收曲线。

在选定波长下,测铁标准系列络合物的吸光 度,绘制工作曲线。

- 4 结果讨论
- 4.1 实验研究
- 4.1.1 吸收光谱

研究不同表面活性剂作用下橙红色络合物在醋 酸-醋酸钠缓冲体系中的吸收光谱(图1)。结果表 明,非离子表面活性剂 Triton X-100、中性聚合 物聚乙二醇作用下的吸收曲线与零表面活性剂对应 吸收曲线(图1曲线 a)保持一致,无增敏迹象, $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}, \ \epsilon = 1.8 \times 10^4; \ + \Box \ \text{k} \equiv \mathbf{\hat{m}} \ \mathbf{\hat{m}} \mathbf{\hat{m}}$ (SDS)体系吸光度整体偏低 (图 1 曲线 b),体系 呈浑浊状,这种情况可用沉淀效应和吸附效应来解 释,带负电的十二烷基硫酸离子与金属离子形成沉 淀,体系变为有色浑浊体,部分沉淀转化为胶体, 胶体中胶粒对 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 产生二次吸附,致使氧 化还原反应、配位反应程度下降^[6]。但在阳离子表 面活性剂十四烷基溴化吡啶 (TPB) 和十四烷基溴 化胺(CPB) 增敏下,出现了较高的吸收峰(图1 曲线d,e),峰位红移 5 nm,整体吸光度有不同程 度的增加,与 TPB 相比,具有类似长度烷基链的 十八烷基三甲基溴化铵 (STAB) 的吸收峰次之

(图1曲线 c)。



a: zero surfactant; b: SDS; c: STAB; d: TPB; e: CPB; f: TPB-STAB Fig 1 Absorption spectrum of phenanthroline complex unden different surfactants a: 零表面活性剂; b: SDS; c: STAB; d: TPB; e: CPB; f: TPB-STAB

图 1 不同表面活性剂存在下邻二氮菲络合物的吸收光谱

相对而言, TPB-STAB 混合体优势明显(图1曲 线 f)。1 g/L 的 TPB 与 1 g/L 的 STAB 等体积混合, 取量 5 mL,稀释后溶度均变为 0 05 g/L,受其影响, 吸光度值大增,增幅为 84%,峰位红移5 nm,在最大 吸收波长处摩尔吸光系数 ϵ =4.4×10⁴。

4.1.2 动力学曲线

在醋酸-醋酸钠缓冲体系中,研究了不同表面 活性剂作用下橙红色络合物的吸光度变化情况。体 系动力学曲线如图 2 所示,含有 0.6 μ g/mL Fe³⁺ 的反应体系的吸光度在反应起始阶是随着反应时间 的增加在增大,当反应时间超过 0.5 min 后,增大 幅度加快,但趋于稳定和最大吸光度值的时间不 等;TPB-STAB 增敏体系在 18 min 后即达到最大 值,相对零表面活性剂退后 4 min,这说明表面活 性剂参与了显色反应,配合物结构发生了变化。





4.1.3 pH **实验**

针对增敏效果最好的 TPB-STAB 体系,选择 不同 pH 溶液,考察其适应性情况,并与零活性剂 体系比对,结果显示在 pH 在 4~7 之间时,体系 吸光度均达到最大,2 种体系变化趋势基本一致, 由此可见,活性剂的加入并未改变原教材实验对酸 碱度的要求, 故继续选择 pH 为 5 的醋酸 一醋酸钠 缓冲溶液作介质。

4.1.4 工作曲线

配制铁标准系列 0.00、0.10、0.30、0.50、 0.70、0.90、1.10、1.30 μ g/mL,设定入射光波 长 505 nm,选择增敏效果最好的 TPB-STAB 体 系,同条件下邻二氮菲显色测定铁标准系吸光度, 绘制工作曲线,并与零活性剂体系对照。结果显示 TPB-STAB 体系有理想的线性度(图 4 曲线 *b*), 相关系数 r = 0.9916,直线斜率 slope = 0.0760, 灵敏度提高近 2 倍,由此可见,TPB-STAB 体系 具有最佳增敏效果,而且保持良好的线性关系。



Fig. 3 Working curve

(a: zero surfactant system; b: PB-8STAB system) 图 3 工作曲线 (a: 零表面活性剂体系; b: PB-STAB 体系)

4.2 增敏机理

长链 STAB 是两性功能化分子,通过疏水基 与邻二氮菲结合,使其水溶性得到很好地改善,从 而有效增大与 Fe²⁺ 接触机会,促进配位反应发生。 十四烷基溴化吡啶(TPB)结构中含有吡啶基,同 样具有配位功能,于是在 STAB 保护下,Fe²⁺ 与邻 二氮菲和 TPB 反应生成颜色更深三元络合物(图 4),光吸收度增大,最大吸收波长红移,摩尔吸光 系数变大,这与慈云祥等提出的表面活性剂增敏型 络合物的协同微扰生色机理一致^[7-9]。TPB-STAB 体系集助溶、保护、催化、增敏为一体,有效提高 配合物的光灵敏性。



Fig 4 Fe²⁺-phen-TPB three element complex 图 4 Fe²⁺-phen-TPB 三元络合物

5 结论

采用 TPB-STAB 增敏体系,能显著提高微量 铁测定指标,线性度保持在 0. 99 以上,摩尔吸光 系数达到 4. 4×10^4 ,是传统方法的 2. 44 倍;动力 学实验证实,静置反应 18 min 后,吸光度达到最 大且恒定;相对于原实验方法,步骤变化不大,只 要在原方案的基础上,加入 5 mL 0. 05 g/L 的 TPB-STAB 混合表面活性剂即可,易于实施推广。

参考文献

[1] 武汉大学.分析化学实验.4版,北京:高等教育出版社. 2005:228-231

- [3] 武汉大学.分析化学.4版,北京:高等教育出版社. 2000:222
- [4] 杨怀成.玉林师范高等专科学校学报:综合版.2003(2): 107-109
- [5] **王国诚. 中国公共卫生**, 2002 (12): 1435
- [6] 傅献彩.物理化学.4版,北京:高等教育出版社.1999: 1023-1029
- [7] 慈云祥,杨明敏.科学通报.1983,16:980-982
- [8] 慈云祥,杨明敏.中国稀土学会第一次学术会议论文摘要汇 编. 1980:188
- [9] 杨明敏. 多元络合物显色反应的研究. 北京: 北京大学硕士 学位论文, 1981

Sensitizing Effects of Surfactants in Spectrophotometric Determination of Trace Iron

DAI Xing-De ZHANG Ai-Jv ZHANG Xiao-Lin*

(Pingliang Medical College, Pingliang 744000, China)

Abstract This article studied the sensitizing effects of surfactants in the experiment of spectrophotometric determination of trace iron, described the results of different surfactants combined with the analysis of visible absorption spectroscopy, kinetic research, acid and alkali environment adaptability. The research showed that sensitizing effects of the cationics was obvious, mixed use of trimethyl ammonium bromide and fourteen alkyl pyridine bromide had the best sensitizing effects. The absorbance could be increased nearly 84%, the molar absorption coefficient ε was 4. 4×10^4 , and the linear relationship was quite good while the concentration range of iron was 0, 1 \sim 1. 5 µg/mL, which conformed the Lambert Beer's law and was suitable to measure trace iron in the water.

Keywords analytical chemistry; experiment teaching; surfactant; phenanthroline; absorbance

淀粉指示剂制备条件的选择

张小林 张爱菊 戴兴德

(甘肃省平凉医学高等专科学校 甘肃平凉 744000)

摘要 为确定淀粉指示剂的最佳制备方案,采用分光光度法定量研究不同时温条件下制备淀 粉的显色情况,发现碘和淀粉显色反应的最大吸收波长为 565 nm,采取沸水冲溶加短期烧煮的办 法,所得淀粉显色效果最好。

关键词 淀粉 碘标准液 吸收光谱 工作曲线

淀粉遇碘变蓝色是个特征反应,灵敏性高,因 此淀粉成为碘量法的重要指示剂,在分析化学和卫 生理化检验中起重要作用。就稳定性而言,已有报 道^[1],但就制法而言,不同版本教材描述不 一^[2-3],所得淀粉显色深度各不相同,笔者在不同 时温条件下制备多份淀粉,从曲线分析及存放时间 对比两方面着手,进行系列实验研究,探寻最佳制 备方案。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

7230G型可见分光光度计(上海公司);分析 天平(0.1 mg)(上海天平仪器厂)。化学试剂: 淀粉(分析纯);碘(分析纯);碘化钾(分析纯)。 1.2 试验方法

1.2.1 试剂配制

5 g/L 淀粉溶液:称取 0.5 g 淀粉,加 5 mL 水 调成糊状,加到 95 毫升水中(水温和加热时间各 异,冷却备用)。淀粉 a:室温水制备;淀粉 b:沸 水溶解;淀粉 c:沸水溶解,烧煮 1 min;淀粉 d: 沸水溶解,烧煮 2 min。

碘标准液:称取 1.0 g 碘和 2.4 g 碘化钾,放 入 500 mL 烧杯中,加蒸馏水溶解,转移至 1000 mL 容量瓶中定容,浓度为 1000 μg/mL。碘标准 使用液:用移液管移取碘标准液 10.00 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中加水定容,浓度为 100 μg/mL, 保留备用。

1.2.2 吸收曲线绘制

吸取碘标准使用液 13.00 mL,置于 50 mL 容 量瓶中,加淀粉 1.00 mL,加纯化水稀释至刻度, 摇匀,在 500 nm 到 680 nm 波长范围内,用 1cm 比色皿,以纯水为参比,每隔 5 nm 测一次吸光 度,利用 origin 软件绘制吸收曲线。

1.2.3 工作曲线绘制

准确吸取碘标准使用液 0.00、5.00、7.50、

10.00、12.50、15.00、17.50、20.00、22.50、 25.00 mL,分别置于10只50 mL 容量瓶中,各加 淀粉溶液 1.00 mL,并用蒸馏水稀释至50 mL,静 置 5 min,用1 cm 比色皿,以纯水为参比,在最 大吸收波长565 nm 处,利用 origin 软件绘制工作 曲线。

1.2.4 淀粉液存放时间实验

准确吸取 4 份 20.00 mL 碘标准使用液,分别 置于 4 只 50 mL 容量瓶中,加入不同淀粉试剂液 1.00 mL,并用纯水稀释至 50 mL,静置 5 min, 用 1 cm 比色皿,以纯水为参比,在最大吸收波长 565 nm 处测定各溶液吸光度。每隔 24 h 再重复配 制显色液,测定吸光度(淀粉不变),利用 origin 软件绘制吸光度随时间变化曲线。

2 结果讨论

2.1 吸收曲线分析

图1所示为不同条件下自制淀粉显色液吸收曲 线。可以看出,室温制备淀粉显色液吸收曲线上无 明显吸收峰出现(曲线 a),吸光度最大值仅为 0.024,表明自然混合制备淀粉试剂无显色功能; 当采取高温制备方式后,所得淀粉显色液均有特征 吸收曲线,同在 565 nm 处出现吸收峰,峰形尖 锐。沸水溶解制备淀粉 (淀粉 b) 显色液吸收曲线 (曲线 b) 整体高度较低,灵敏性不理想,最大吸 收波长处摩尔吸光系数仅为 691, 通过烧煮, 所得 淀粉显色液吸收曲线整体吸光度值得到极大改善, 烧煮1 min 效果最佳(曲线 c),最大吸收波长处摩 尔吸光系数为 1433, 59, $\epsilon > 10^2$, 属中强吸收,达 到比色分析条件,烧煮 2 min 后,吸收曲线形状不 变,但吸光度值降低(曲线 d)。这缘于沸水烧煮 促使一些难溶性胶状物质聚沉,淀粉纯度提高,有 效浓度最大,干扰性吸附减少;若持续烧煮2 min,将导致部分淀粉水解生成糊精,有效浓度降 低,出现淀粉和糊精两种显色液,蓝色纯度下降。





2.2 存放时间分析

室温条件下自然存放,淀粉指示剂存在稳定性 差异。从图 3 可以看出,淀粉 c 和淀粉 d 在 5 天内 可保证与碘显色液吸光度不变,这是因为淀粉 c 液 不但有高纯度,同时还具备高含量,通过一定时间 烧煮既排出水中溶解 O₂,以免 I⁻⁻离子被溶解 O₂ 氧化,影响淀粉指示剂灵敏性,又达到杀菌消毒之 功效。





3 结论及对现行观点的看法

溶解水温、烧煮时间直接决定淀粉指示剂品 质,沸水烧煮可达到增溶除氧消毒等多重目的,延 长淀粉保质期,烧煮最佳时间为1 min。

参考文献

- [1] 张小林,戴兴德. 化学教育, 2006, 27 (11): 14-16
- [2] **刘艳娥.分析化学.西安:第四军医大学出版社**,2011:97 -100
- [3] 武汉大学.分析化学实验.北京:高等教育出版社,2011: 223-224

电解制备氢氧化亚铁除氧方式探究

张爱菊¹,陶锁军²,张小林¹

(1.甘肃省平凉医学高等专科学校; 2.甘肃省平凉一中, 甘肃平凉 744000)

摘要:基于电解法制备氢氧化亚铁的便捷优势,构建了一种无氧体系用于氢氧化亚铁制备。结果表明,采用维生素 C 和苯联合除 氧机制,可制得氢氧化亚铁纯白色絮状沉淀,保留时间达1小时以上。联合除氧电解制备氢氧化亚铁,操作简便,现象明显,可调控性强。 关键词:电解法;制备氢氧化亚铁;实验探究;演示实验改进

大键问: 电杆仏; 前宙玄毛化亚沃; 天迦沐九; 便小天迎以近

文章编号:1005-6629(2014)6-0056-02

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

1 问题提出

传统方法制备氢氧化亚铁较难让学生观察到氢氧 化亚铁白色絮状沉淀。电解法^{[1][2]3]} 制备简便易行,现 象明显,其成功的关键也是有效除氧隔氧。关于除氧方 法文献^{[4][5]}已有报道,但各执一词,未做全面对比分析。 笔者从加热除氧、覆盖有机层除氧、化学除氧、通气除 氧、联合除氧五个方面设计系列实验,对电解制备氢氧 化亚铁进行了深入研究,旨在找出电解制备氢氧化亚铁 的最佳除氧方案。

2 实验材料

Na₂SO₄ · 10H₂O(分析纯), 亚硫酸钠(分析纯), 维 生素 C(药用片剂), 10% 盐酸羟胺溶液(新配制); 三 孔橡皮塞(100 mL 广口瓶), 导线, 学生电源(J1202-1), 碳棒(L=75 mm, d=4 mm), 铁钉(L=75 mm, d=2 mm), 导气管(输液管代替); 实验用水为煮沸冷却蒸馏水

3 实验装置图

将除氧处理过的 50 mL Na₂SO₄ 溶液, 倒入广口瓶中, 加盖, 以铁钉为阳极, 碳棒为阴极, 在 4V 电压下电解(装置见图 1)。



图 1 电解制备氢氧化亚铁装置图

- 4 实验操作及现象
- 4.1 加热法除氧

采取不同加热方式对 Na₂SO₄ 溶液进行处理, 按原 装置完成 Fe(OH)₂ 电解制备。现象记录见表 1。

表 1 加热法除氧制备 Fe(OH)2

比较	实验现象			
项目	$0.9 \text{ mol/L Na}_2 SO_4$	$0.3 \text{ mol/L Na}_2 SO_4$	$0.1 \text{ mol/L Na}_2 \mathrm{SO}_4$	
普通水 溶解	溶液变黄, 红褐色沉 淀	溶液变黄, 红褐色沉 淀	溶液变黄, 红褐色沉 淀	
冷沸水 溶解	白色絮状沉淀, 局部 呈红褐色	白色絮状沉淀, 局部 呈墨绿色	白色絮状沉淀, 局部 呈灰色	
烧煮后 冷却	白色絮状沉淀, 溶液 发黄, 30 s 后呈墨绿 色	白色絮状沉淀,溶液 发黄,2 min 后变成 墨绿色	白 色 絮 状 沉 淀, 2 min 后表层变为褐 色	
烧煮随 机使用	反应剧烈, 白色絮状 沉淀, 阳极表面黑色 物质脱落, 5 min 后 呈黑褐色	白色絮状沉淀,表层 呈灰色,1h不变	白色絮状沉淀, 从上 到下递增, 保留1h 不变(图2a)	

4.2 化学法除氧

在 Na₂SO₄ 溶液中加入不同类型除氧剂, 按原装置 完成 Fe(OH)₂ 电解制备。现象记录见表 2。

表 2 化学法除氧制备 Fe(OH)₂

山松顶日	实验现象			
比权坝日	0.9 mol/L Na ₂ SO ₄	$0.3 \text{ mol/L Na}_2 SO_4$	0.1 mol/L Na ₂ SO ₄	
未加	溶液变黄, 红褐色	溶液变黄, 红褐色	溶液变黄, 红褐色	
除氧剂	沉淀	沉淀	沉淀	
维生素 C	白色絮状沉淀,	白色絮状沉淀,表	白色絮状沉淀, 1 h	
(2g/L)	2 min 后变为绿色	层发黄,1h不变	不变色(图 2b)	
盐酸羟胺 (0.2 mL/L)	红褐色沉淀	红褐色沉淀	红褐色沉淀	
亚硫酸钠	绿色絮状沉淀, 10 s	白色絮状沉淀,	白色絮状沉淀,	
(2 g/L)	后变为红褐色	1 min 后变绿	5 min 后变绿	

4.3 通气除氧

以 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液为电解液, 按原装置完成 Fe(OH)₂ 电解制备, 电解前通气除氧 3 分钟, 电解时将 导气管移至溶液表面继续通气。现象记录见表 3。

 比较项目
 实验现象

 未通气
 白色絮状沉淀,表层呈灰色,1小时不变

 通 H₂
 白色絮状沉淀生成,部分悬浮,5 min 后上层变黄,10 min 后 下层发绿

 通 CO₂
 白色絮状沉淀生成,颜色均匀,2 min 后沉淀逐渐开始变绿

 通 NH₃
 绿色絮状沉淀,颜色渐深

表3 通气除氧制备 Fe(OH)。

4.4 覆盖有机层除氧

在 Na₂SO₄ 溶液中加入不同类型有机溶剂 5 mL, 按原装置完成 Fe(OH)₂ 电解制备。现象记录见表 4。

± 1	悪羊方扣 日除気制タ ちんつい	
衣 4	復二円が広际戦前田「りしつ」。	

比较	实验现象			
项目	$0.9 \text{ mol/L Na}_2 SO_4$	$0.3 \text{ mol/L Na}_2 SO_4$	$0.1 \text{ mol/L Na}_2 SO_4$	
无	溶液变黄, 红褐色沉	溶液变黄, 红褐色沉	溶液变黄, 红褐色	
有机层	淀	淀	沉淀	
苯	白色絮状沉淀,2min	白色絮状沉淀,2min	白色絮状沉淀,	
	后局部开始变绿	后发黄变绿	5 min 后变绿	
石蜡油	绿色絮状沉淀	白色絮状沉淀,2min 后开始变绿	白色絮状沉淀, 5 min 后开始变绿	
乙酸	白色絮状沉淀,	白色絮状沉淀,	白色絮状沉淀,	
乙酯	10 s 后开始变绿	5 min 后开始变绿	30 min上层变绿	

4.5 联合除氧

以 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液为电解液,采用化学物理 联合除氧机制,按原装置完成 Fe(OH)₂ 电解制备。现象 记录见表 5。

比较项目	实验现象
苯(5 mL)+ Vc(2 g/L)	白色絮状沉淀, 5 min 后白色沉淀增多, 包裹于铁钉的表面, 保持1h不变色(图 2c)
乙酸乙酯(5 mL)+ Vc(2 g/L)	白色絮状沉淀, 2 min 沉淀增多, 有机层与水层之间 呈墨绿色, 白色絮状沉淀 30 min 不变色
石蜡油(5 mL)+ Vc(2 g/L)	白色絮状沉淀,有机层与水层之间有一层绿色絮状 物,10min后白色絮状物开始变绿

表 5 联合除氧制备 Fe(OH)2



图 2 选择不同除氧方式电解制备氢氧化亚铁

- (a) 0.1 mol/L Na₂SO₄, 煮沸随机使用
- (b) 0.1 mol/L Na₂SO₄, 2 g/L 维生素 C
- (c) 0.1 mol/L Na₂SO₄, 2 g/L 维生素 C+5mL 苯

5 讨论分析

由表1可以看出, 热沸状态下电解制备氢氧化亚铁 更有优势。温度升高, 水溶氧降低, 50℃时, 水中氧气溶 解度为15 mL, 仅仅是常温下的二分之一, 达到100℃煮 沸状态时, 水溶氧基本消失, 这种环境有利于氢氧化亚 铁絮状沉淀稳定存在。同时高温可有效抑制胶状物形成, 促使白色絮状沉淀达到最大,聚集度更高。白色絮状沉 淀,从上到下递增,保留1h不变(图2a)。

表 2 显示化学除氧优势明显。当溶液中含有 2 g/L Vc 时, 白色絮状沉淀不受任何影响, 保留时间可达 1 h 以上(图 2b)。在 Na₂SO₄ 和 Vc 混合溶液中, 理论上有 四个电对存在:

$$\begin{split} \phi^{\theta} & (\mathrm{C_6H_6O_6/C_6H_8O_6}) = 0.180\mathrm{V}, \ \phi^{\theta} & (\mathrm{Fe^{2+}/Fe}) = \\ -0.440\mathrm{V}, \ \phi^{\theta} & (\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0.770\mathrm{V}, \ \phi^{\theta} & (\mathrm{O_2/H_2O}) = 1.229\mathrm{V} \end{split}$$

从电极电势值来看,除 Fe 之外,Vc 还原性最强, 阴极产生的氢氧根离子更有利于电极反应 $C_6H_8O_6-2e^-$ = $C_6H_6O_6+2H^+$ 发生。

在此环境下, Vc 具有双重功能, 一是消除水溶氧, 2C₆H₈O₆+O₂==2C₆H₆O₆+2H₂O

二是还原阳极副反应产生的 Fe³⁺, 克服黄色干扰, 避免 Fe³⁺转化为 Fe(OH)₃ 红褐色沉淀。

 $2 \text{Fe}^{2+} - 2 \text{e}^{-} = 2 \text{Fe}^{3+}$

 $C_6H_8O_6+2Fe^{3+}=C_6H_6O_6+2Fe^{2+}+2H^+$

通气无法达到有效除氧的目的,受气流影响,新生 成的沉淀处于无形分散状态,其作用适得其反。

溶液上方铺一层有机物以隔绝空气,效果明显。 Fe(OH)₂ 白色絮状沉淀生成量增加,保留时间延长,浓 度越低,现象越明显(表4);相对而言,乙酸乙酯和苯 更有优势,这可能缘于二者高稳定性、低水溶性和比重 小等优势。实验证实,如果将覆盖有机层隔氧和添加 还原剂化学除氧联合使用,则效果更理想(图 2c)。

6 结论

要得到稳定、颜色纯正 Fe(OH)₂ 白色絮状沉淀,应 该选择 0.1 mol/L Na₂SO₄ 作电解质溶液,采用外加 Vc 和覆盖有机苯联合除氧方式;考虑苯挥发性和 Vc 不稳 定性的特点, Na₂SO₄ 溶液应是烧煮后再次冷却至室温 即用;有机苯 5 mL 为宜, Vc 浓度拟定为 2 g/L。

参考文献:

[1] 丁非. 电解法制氢氧化亚铁 [J]. 化学教学, 1999, (5):7.

[2][4] 丁强. Fe(OH)₂的制取 [J]. 中学化学教学参考, 2000, (10): 41.

[3][5] 郑雅敏.关于用电解原理制取白色氢氧化亚铁的研究[J].化 学教学,2007,(4):7.

溴水化学制备法初探

张小林,张爱菊 (甘肃省平凉医学高等专科学校,甘肃平凉 744000)

摘要:提出以溴化钾为还原剂制备溴水的新方法。以溴化钾为第一反应物,分别选取高锰酸钾、溴酸钾、氯酸钾作氧化剂,在不同酸碱环境下进行对比实验,探讨不同类型氧化剂反应情况。高锰酸钾、溴酸钾、氯酸钾均可用来制备溴水,其中溴酸钾法和氯酸钾法可制备较高浓度溴水。若针对普通定性实验,可选高锰酸钾制备。

关键词: 溴水; 化学制备法; 化学试剂制备

文章编号:1005-6629(2014)1-0048-02

中图分类号: G633.8

文献标识码:B

1 问题

溴水为实验室常用化学试剂,传统采用液溴稀释 法配制^[1],也有人提出二氧化锰反应法^[2]。原装液溴具 有易挥发和剧毒的性质,较难保存,且在抽取溶解过程 中易造成二次污染,而且色度不易控制。笔者尝试利用 氧化还原反应原理进行化学法配制,随用随配,简便易 行,实验效果良好。

2 探究方法

以 KBr 为还原剂, 分别选用浓硫酸、浓盐酸、冰醋酸和水作介质, 探讨不同类型氧化剂反应情况, 在理论确保所制溴水完全饱和(20 摄氏度时溴水饱和溶液的浓度为 3.4%)情况下, 旨在探求最佳制备方案。

3 实验结果与讨论

3.1 高锰酸钾法

.48.

在酸性环境下, KMnO₄ 与 KBr 发生氧化还原反应。 离子方程式为2MnO₄+10Br⁺+16H⁺=2Mn²⁺+5Br₂+8H₂O, 现将 3.56 克高锰酸钾、0.30 克溴化钾和 100 毫升水混 合, 再滴加 2 毫升如下的酸, 加盖, 静置观察。反应情 况见表 1。

表 1 不同酸性介质中高锰酸钾反应情况

外加酸	现象
浓硫酸	有黄色溶液,色度一分钟内达到恒定,底部有黑色粉状物,反复 振荡,固体不溶解,溶液颜色不变,移去过程中刺激味不明显
浓盐酸	有黄色溶液,一分钟内达到恒定,底部有黑色粉状物,反复振荡, 固体不溶解,溶液颜色不变,移去过程中刺激味不明显
冰醋酸	褐色浑浊体
水	紫红色变化不明显

由表1可知,在水和醋酸介质中,反应不够彻底, 有中间产物二氧化锰生成,无法得到纯净的溴水,而在 强酸环境下,反应明显加快,得到黄色溶液,且无刺激 性气味;萃取实验和淀粉碘化钾检验同时证明该黄色 溶液为溴;倾取清液,将底层黑色杂质加水溶解瞬间即 得紫红色溶液。由此可见, 在溴水中, 高锰酸钾的溶解 度几乎为零, 这种现象可用排挤效应来解释。在稀酸环 境中, KMnO₄ 无法将 Br₂ 氧化为 KBrO₃。由此说明, 用 高锰酸钾制溴水是一种较为安全实用的方法。

3.2 溴酸钾法

KBrO₃ 与 KBr 混合发生反应: BrO₃+5Br⁺+6H⁺= 3Br₂+3H₂O。现将 0.22 克溴酸钾、0.6 克溴化钾和 100 毫升水混合,再滴加 2 毫升如下的酸,加盖,静置观察。 反应结果见表 2。

表 2 不同酸性介质中溴酸钾反应情况

外加酸	现象
浓硫酸	瞬间呈红棕色溶液,强刺激
浓盐酸	瞬间呈红棕色溶液,强刺激
冰醋酸	深黄色溶液,刺激性气味明显
水	深黄色溶液,刺激性气味明显

由表 2 可知,即使在无酸液情况下,溴酸钾和溴化 钾即可快速反应,瞬间溶液变成深黄色,并伴有刺激性 气味;在提高反应程度和加快反应速度上,硫酸、盐酸 具有等效性;溴化钾的质量严格控制,宜可采取少量多 次、分批加入的办法,避免实验室严重污染。

3.3 氯酸钾法

KClO₃ 为强氧化剂, 与 KBr 发生反应: ClO₃⁻+6Br⁻+ 6H⁺=Cl⁻+3Br₂+3H₂O。将 0.20 克氯酸钾、3.56 克溴化 钾和 100 毫升水混合, 再滴加 2 毫升酸, 加盖, 静置观 察。反应情况与溴酸钾法基本相同。

4 结论

在硫酸(盐酸)作用下,高锰酸钾、溴酸钾、氯酸钾 均可制得溴水,若用溴酸钾制备,在中性环境下亦可进 行,且所得溴水浓度较大;若要获取高浓度溴水或液 溴,首选溴酸钾法和氯酸钾法;若针对普通定性实验, 可用高锰酸钾制备。具体做法是:将 0.25 克高锰酸钾、

一种新的图灵斑图体系的形成及影响因素

李桂林 (上海市莘庄中学,上海 201199)

摘要:探究了一种新的产生图灵斑图的反应体系,并且在实验中观察到了三维图灵斑图的产生。探讨了不同形状器皿中图灵斑图 形成的可能性,以及在不同温度、溶液深度、浓度、外加磁场、电场等条件下图灵斑图形成的特点。

关键词:图灵斑图体系;实验观察;三维图灵斑图

文章编号:1005-6629(2014)1-0049-04

中图分类号: G633.8

文献标识码:B

"斑图"是在空间或时间上具有某种规律性的非 均匀宏观结构, 普遍存在于自然界。从热力学角度观察, 自然界的斑图可分为两类:第一类是存在于热力学平 衡态条件下的斑图, 如无机化学中的晶体结构、有机聚 合物中自组织形成的斑图;第二类为离开热力学平衡态 条件下产生的斑图, 如天上的条状云、水面上的波浪、 动物的体表的花纹。当置身于大自然时, 我们不仅会为 大自然的巧夺天工而赞叹。老虎的斑纹、鱼的条纹、向 日葵的花苞, 这些美丽的图案世代相传, 且形状基本保 持不变。

1952年,被后人称为计算机科学之父的著名英国 数学家图灵(A.M.Turing)把他的目光转向生物学领域。 他在著名论文"形态形成的化学基础"中^[1],从数学角 度表明,在反应扩散系统中,稳定均态会在某些条件下 失稳,并自发产生空间定态图纹。此过程被后人明文为 "图灵斑图"。图灵用一个反应扩散模型成功地说明了 某些生物体表面所显示的图纹(如斑马身上的斑图)是

可以设想, 在生物胚胎发育的某个阶段, 生物体内 某些被称为"形态子"的生物大分子与其他反应物发 生生物化学反应, 同时在体内随机扩散。图灵的研究表 明, 在适当的条件下, 这些原来浓度分布均匀的"形态 子"会在空间自发地组织成一些周期性的结构, 也就是 说,"形态子"在空间分布变得不均匀, 而正是这种"形 态子"分布的不均匀性引起了生物体表面不同花纹的形 成。

资料显示,目前世界上共有五个体系能产生图灵斑

3.56 克溴化钾和 100 毫升水混合,再滴加 2 毫升浓硫酸,加盖,静置至底层紫色颗粒物消失,即得溴水。

图,在一个偶然的机会,我们在中学实验室里找到了一 种能产生图灵斑图的新的体系。作者在阅读了国内外的 相关文献后,进行了一系列外界条件对图灵斑图形成的 研究。

1 课题由来

2011年是国际化学年,在积极筹备2011年中国(上海赛区)趣味实验竞赛过程中,我们在观看了许多国外趣味实验的基础上,选择了糖的一系列趣味实验开展研究。在做蓝瓶子实验时,我们意外发现其有时会形成一种波形图案。我们再把蓝瓶子、红瓶子实验的溶液多次倒在培养皿等器皿中,结果在培养皿中看到了较稳定的波形图案(蓝瓶子实验的配方^[2]:水100g,葡萄糖2g,NaOH 2g,2%亚甲蓝3~5滴,置于250mL锥形瓶中;蓝瓶子实验操作:振荡溶液时其呈蓝色,静置时蓝色慢慢褪去变成无色透明液,再振荡又变蓝色。红瓶子、花瓶子的方法、原理、现象等相近,只是所选氧还指示剂及相关颜色不同)。

2 图灵斑图的确定

2.1 寻找斑图产生的原因

我们在培养皿中看到了较稳定的波形图案,接下 来的工作就是寻找神奇斑图产生的原因。只是改变了 反应容器的形状,把锥形瓶改为培养皿,结果得到了图 灵斑图,两个容器形状不同,表面张力就不一样。所以 我们猜测是否是表面张力引起的图案。

2.1.1 是否是表面张力引起的图案

用葡萄糖和氢氧化钠,加亚甲基蓝,配成溶液,把 配好的溶液一部分放在各种不同形状的容器(各种塑

参考文献:

[1] 张锦楠. 化学(第一版) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001: 225~226.

[2] 裴春方. 自制溴水的简易方法 []]. 化学教学, 1996, (11): 6.

怎样产生的。

三、科研论文

序号	论文名称	发表刊物及时间	论文级别
1	基于 K ₃ [Fe(CN) ₆]选择性氧化自 动永停滴定法同时测定胱氨酸 和半胱氨酸	《中国卫生检验杂志》 2019.01	中文核心
2	二苯胺磺酸钠催化动力光 度法测定过氧化氢酶活性	《中国食品添加剂》 2018.10	CSCD
3	基于 K ₂ Cr ₂ O ₇ 选择性氧化自动 电位滴定法测定过氧化氢酶的 活性	华西药学杂志 2018.09	CSCD
4	基于铁氰化钾选择性氧化方波 伏安法测定制剂中半胱氨酸和 胱氨酸	《药物分析杂志》 2018.08	CSCD
5	自动电位滴定法间接测定过氧 乙酸消毒液中过氧乙酸	《理化检验(化学分册)》 2018.08	CSCD
6	基于 K ₂ Cr ₂ O ₇ 选择性氧化自动 电位滴定法测定食盐中碘含量	《中国食品添加剂》 2018.04	CSCD
7	基于 K ₃ [Fe(CN) ₆]选择性氧化自 动电位滴定法同时测定药剂中 半胱氨酸和胱氨酸	《理化检验(化学分册)》 2018.03	CSCD
8	基于铁氰化钾选择性氧化间接 光度法同时测定药剂中半胱氨 酸和胱氨酸	《化学研究与应用》 2018-03	CSCD
9	重铬酸钾自动电位滴定法测定 有效氯方法的建立	《中国消毒学杂志》 2018.02	CSCD
10	藤氏蓝阻抑光度法测定消毒剂 中有效氯的实用性研究	《 中国消毒学杂志》 2017.03	CSCD
11	Fe(II)-铁氰化钾阻抑分光光度 法测定消毒液中过氧化氢	《理化检验(化学分册) 》 2017-02	CSCD
12	Fe(II)-邻二氮杂菲阻抑光度法 测定消毒剂中有效氯	《化学研究与应用》 2017.01	CSCD
13	阳离子表面活性剂协同增敏动 力学光度法测定消毒液中过氧 乙酸	《中国消毒学杂志》 2016-11	CSCD
14	十八烷基三甲基溴化铵-十四 烷基溴化吡啶协同增敏邻二氮 菲间接光度法测定药品中安乃	《 理化检验(化学分册)》 2016.10	CSCD

	近			
15	Magnetic and electrochemical	《 Journal of Alloys and	SCI	
15	properties of PANI-CoFe ₂ O ₄	Compounds》 2016	501	
	nanocomposites synthesized via			
	a novel one-step solvothermal			
	method			
16	协同增敏 Fe(II)-邻二氮菲阻抑	《化学研究与应用》		
10	动力学光度法测定食盐中痕量	2016.06	CJCD	
	碘			
17	目动电位滴定法测定标本防腐	《埋化检验(化字分册)》	CSCD	
	液中的甲醛含量	2016.05		
18	碘-淀粉显色液褪色光度法测	《理化检验(化学分册)》	CSCD	
10	定药剂中的维生素 C	2016.03		
19	目动电位滴定法测定标本防腐	《理化检验(化学分册)》	CSCD	
10	液中的甲醛含量	2016.05		
20	基于表面活性剂单分子层修饰	《分析科学学报》		
20	碳糊电极的一氧化氮电化学传	2010.04	CSCD	
	感器及其应用			
	A novel one-step hydrothermal	《 Materials Research		
21	method to prepare	Bulletin》 2016	SCI	
	$CoFe_2O_4$ /graphene-like carbons			
	magnetic			
	separable adsorbent			
	 协同增敏 Fe(II)-邻二氮杂菲阻	《分析试验室》2015.11		
22	抑光度注测定微量过氧化氮		CSCD	
	师加及国际定版重度中的重			
23	自动永停滴定法测定标本防腐	《国卫生检验杂志》	中文核心	
23	液中的甲醛	2015.11		
24	STAB-TPB 协同增敏邻二氮菲间	《分析试验室》 2015-07	65 CD	
	接光度法测定抗坏血酸		CSCD	
		《由国卫生检验杂志》		
25	动态规律研究	2012-11	中文核心	
	恒电位安培法检测痕量亚硝酸	《中国卫生检验杂志》	나 가 	
26	根	2011-02	甲又核心	
27	CTAB/CPF 修饰电极低电位安	《中国卫生检验杂志》		
	立注测空 众 而由岩灯而歌	◎ 1 酉 ⊥ ⊥ 徑 徑 小 心 // 2010.11	中文核心	
	坫 (四) (二) (二) (二) (二) (二) (二) (二) (二) (二) (二			

28	十六烷基三甲基溴化铵修饰碳 糊电极线性扫描伏安法测定尿	《分析科学学报》2008.12	CSCD
	液中尿酸		

化学测定方法

基于 K₃ [Fe(CN) ₆]选择性氧化自动永停 滴定法同时测定胱氨酸和半胱氨酸

白莹,张小林 甘肃医学院,甘肃 平凉 744000

摘要:目的 构建基于 K_3 [Fe(CN) ₆]选择性氧化自动永停滴定法同时测定胱氨酸和半胱氨酸的新方法。方法 以 K_3 [Fe(CN) ₆]为滴定剂,永停滴定法同时测定药剂中半胱氨酸和胱氨酸,设定极化电压 50 mV、电流计灵敏度 10⁻⁹ A、门 限值 60%。结果 对仪器滴定参数、试样分解、滴定时酸度、试剂用量、测定范围、共存元素影响等分析条件进行了实验 优化。该法滴定终点突跃明显,半胱氨酸和胱氨酸检出限为 0.01 mmol/L,平均回收率分别为 97.28% 和 98.73% *RSD* 为0.27% 和 0.56%。结论 K_3 [Fe(CN) ₆]符合基准物质要求,可直接配制滴定液,安全可靠,易保存;方法简便、快捷、 灵敏、准确。

关键词: 铁氰化钾; 半胱氨酸和胱氨酸; 永停滴定 中图分类号: R927.2 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 8685(2019)02 - 0155 - 02

Determination of cysteine and cystine with automatic dead stop titration based on selective oxidation reaction promoted by K₃ [Fe(CN)₆]

BAI Ying , ZHANG Xiao - lin

Gansu Medical College, Pingliang, Guansu 744000, China

Abstract: Objective To establish a new method for detection of cysteine and cystine with automatic dead stop titration based on selective oxidation reaction promoted by K_3 [Fe(CN) $_6$]. **Methods** With K_3 [Fe(CN) $_6$] as titrant, cysteine and cystine were detected with automatic dead stop titration. The polarized voltage was set at 50 mV, and the sensitivity was set at 10^{-9} A. The threshold value was set at 60 scale. **Results** The analysis conditions were optimized with instrumental titration parameters, sample decomposition, titration acidity, reagent dosage, determination range, coexisting elements. The titration end point of this method was obvious, and the detection limits of cysteine and cystine was 0.01 mmol/L, the recovery rates were 97.28% and 98.73%. The *RSDs* were 0.27% and 0.56%. **Conclusion** K_3 [Fe(CN) $_6$] was in accordance with the requirements of standard substance, and it can be directly used to prepare titrant, which is safe, reliable and easy to save. This method is simple, rapid, sensitive and accurate.

Key Words: K₃ [Fe(CN) 6]; Cysteine and Cystine; Automatic dead stop titration

半胱氨酸(CySH)和胱氨酸(CySSCy)在医药上有 多种用途,又可供生化及营养学研究之用^[1-5]。测定 CySH和CySSCy有容量分析法^[6]、光度分析法^[7]和微 库仑滴定法等^[8-14],受药剂本身浊度的影响,容量分 析法和比色法干扰严重; 微库仑滴定法实现二者同时 测定,但所用滴定剂碘和溴具有挥发性和腐蚀性,给 实际分析工作带来不便。以汞离子作滴定剂电位滴 定法同时测定CySH和CySSCy^[15],但安全性受到质 疑,且除杂程序繁琐。

 K_3 [Fe(CN)₆]是具有高选择性的弱氧化剂,能氧化 CySH 而不能氧化 CySSCy 和 SO₃²⁻; K₃ [Fe(CN)₆] 又是基准物质,可以直接配制标准溶液。在 pH 值 = 6 时,CySSCy 与 NaHSO₃ 定量反应生成还原性更强的 CySH,CySH 中的巯基(-SH) 可将 K₃ [Fe(CN)₆]还

通讯作者: 张小林, E-mail: zxlplyz2005@126.com

原为 K_4 [Fe(CN)₆] 基于此 本研究以 K_3 [Fe(CN)₆] 为滴定剂,采用自动永停滴定法同步测定药剂中 CySH和 CySSCy 的含量 获得了满意的结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 ZYT-1型自动永停滴定仪(中国 上海安亭电子仪器厂); pHS-3C型数字式酸度计 (中国上海科析实验仪器厂)。0.01000 mol/LK₃[Fe (CN)。]标准溶液; 0.01000 mol/L半胱氨酸(分析 纯 批号: 141122)标准溶液; 0.01000 mol/L 胱氨酸 (分析纯 批号: 141020)标准溶液; 10% NaHSO₃; 所用 其他试剂均为分析纯; 水为二次蒸馏水。

1.2 方法

1.2.1 测定原理 半胱氨酸电对为不可逆电对,所 在体系无电流信号。在碱性环境中,CySH中的巯基 与 K_3 [Fe(CN)₆]快速发生氧化还原反应,当滴定至 终点时,剧增的 [Fe(CN)₆]⁴⁻和过量 [Fe(CN)₆]³⁻ 组合形成可逆电对 [Fe(CN)₆]³⁻/ [Fe(CN)₆]⁴⁻,铂

作者简介:白莹(1987-),女.硕士.讲师,主要从事分析化学教学 和理化检验工作。

电极产生电流突跃 指示终点到达。在 pH 值 = 6 时, CySSCy 与 NaHSO₃ 定量反应: CySSCy + NaHSO₃ = CySH + CySSO₃Na,通过测定 CySH 量可得 CySSCy 量。 1.2.2 测定方法

1.2.2.1 半胱氨酸测定 取试样液(CySH,浓度在 0.01 mol/L 左右) 20.00 ml 于 100 ml 烧杯中,加 0.1 mol/L NaOH 20 ml,用 K₃ [Fe(CN)₆]标准溶液滴 定,记录滴定剂体积 V₁(ml)。由 V₁ 求得 CySH 含量 (设定极化电压 50 mV、电流计灵敏度 10⁻⁹ A、门限 值 60%)。

1.2.2.2 胱氨酸测定 取试样液(CySSCy浓度在 0.01 mol/L左右) 20.00 ml 于 100 ml 烧杯中,加入 4 滴10% NaHSO₃ 搅拌 5 min 再加入 0.1 mol/L NaOH 20 ml 用 K₃ [Fe(CN)₆]标准溶液滴定,记录滴定剂体 积 V₂(ml)。由 V₂ - V₁ 求得 CySSCy 含量。

2 结 果

2.1 底液酸度的选择 铁氰化钾中的三价铁在碱性 溶液中具有更强的氧化性,当 pH 值为 11~14 时,铁 氰化钾滴入后瞬间褪色,开始无电流响应,为了加快 反应进行,提高滴定速度,选择 0.1 mol/L NaOH 作底 液,同时在测定过程中,尽可能少用缓冲液,以降低 滴定介质的离子强度,提高方法的灵敏度。

2.2 胱氨酸反应时间的确定 直接取 0.010 00 mol/L 胱氨酸标准溶液 20.00 ml 改变反应时间,按照"方法 1.2.2.2"完成滴定试验。结果表明,磁力搅拌反应 5 min后,每次耗用铁氰化钾滴定液的体积等于 20.00 ml并保持恒定,意味着胱氨酸完全转化为半胱 氨酸。因此选择室温下搅拌反应 5 min。

2.3 滴定液浓度的确定 考察了不同浓度(0.001 mol/L、 0.01 mol/L、0.05 mol/L、0.10 mol/L) 铁氰化钾标准 溶液对滴定的影响,结果发现,用高浓度(0.10 mol/L、 0.05 mol/L) 滴定 瞬间产生高电流 造成滴定不连续或 终点提前,用低浓度(0.001 mol/L) 滴定,体积用量大, 滴定时间长。本实验选择浓度为0.01 mol/L 铁氰化 钾标准溶液作滴定液。

2.4 线性度考察 对半胱氨酸和胱氨酸体积梯度考 察 精密量取半胱氨酸(胱氨酸)标准溶液 0.50 ml、 1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、15.00 ml、20.00 ml 于烧 杯中 按照 "1.2.2 方法"进行测定试验,记录终点时 所消耗铁氰化钾标准液体积,以待测液体积为横坐 标(x,ml),滴定液毫升数为纵坐标(y,ml),做线性 回归分析,当 $V \ge 1.00$ ml 时有良好的线性关系, $y_{CySH} = 1.044 \ 9x_{CySH} - 0.217 \ 8(r = 0.998 \ 3); y_{CySSyC} = 0.983 \ 8x_{CySSyC} + 0.084 \ 4(r = 0.999 \ 0)$ 。二者斜率无明 显差异 $slop_{CySH}/slop_{CySSYC} \approx 1$,表明 Fe(CN)₆]³⁻与半 胱氨酸反应比为1:1; 一分子胱氨酸分解产生一分子 半胱氨酸,该反应转化为 CySH 的回收率达 99% 以 上,完全满足测定要求,与文献报道一致,每1 ml 的铁 氰化钾标准溶液(0.01 mol/L)相当于1.21 mg CySH。 半胱氨酸和胱氨酸检出限为 0.01 mmol/L。

2.5 精密度分析、回收试验与辅料干扰性试验 按

胱氨酸 100 片(50 mg/片) 处方量,取干燥恒重的胱氨酸 5.000 0 g,淀粉 1 g,糊精 2 g,硬脂酸镁 0.1 g,另加 半胱氨酸 2.000 g,配成模拟片粉,加 2 ml 0.1 mol/L NaOH 搅拌溶解,定容至 1 000 ml,取 10.00 ml,按上 述方法完成半胱氨酸和胱氨酸测定并进行加标试验, 平均 回 收 率 分别为 97.28% 和 98.73%, RSD 为 0.27% 和 0.56% (表 1)。

表1 样品分析结果(n=3)

				H.1.1		
测定物	标示量 (mol/L)	测定值 (mol/L)	RSD (%)	加标量 (mol/L)	测定量 (mol/L)	回收率 (%)
CySH	0.016 53	0.016 73	0.27	0.010 00	0.026 38	96.50
				0.020 00	0.036 31	97.90
				0.030 00	0.045 96	97.43
CySSyC	0.020 66	0.020 12	0.56	0.010 00	0.029 98	98.60
				0.020 00	0.039 72	98.00
				0.030 00	0.050 02	99.60

3 结 论

本法测得平均回收率为 97.28% 和 98.73% ,RSD 为 0.27% 和 0.56% ,测定结果与标示量基本一致 , RE < 2.5% ,表明胱氨酸片剂中辅料物质不存在干 扰,测定结果可靠。

参考文献

- [1] 刘国正. 高同型半胱氨酸血症与脑卒中关系的临床分析[J]. 医学综述 2013, 19(3):569-570.
- [2] 中华医学会神经病学分会脑血管病学组急性缺血性脑卒中诊治指南撰写组.中国缺血性脑卒中诊治指南[J].中华神经科杂志,2010,43(2):146-153.
- [3] 周莎莎.脑梗死与高同型半胱氨酸的相关性分析[J].中国伤 残医学 2014,22(1):34-35.
- [4] 郝雅琼,吴玉清,刘俊秋,等.半胱氨酸在银基底表面吸附机理的拉曼光谱研究[J].光散射学报,2002(3):172-173.
- [5] 张雁,尹利辉,冯芳.胱氨酸、半胱氨酸及乙酰半胱氨酸的傅里 叶变换拉曼光谱研究[J].中国药事,2010,24(5):447-449.
- [6] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983: 266.
- [7] 王万岭. 比色法测定胱氨酸片的含量 [J]. 中国生化药物杂志, 2000,21(6):293-294.
- [8] 刘海坤周端赐李拓,等.用自动滴定微库仑计分别测定混合物中 半胱氨酸及胱氨酸的含量[J].分析化学,1983,12(9):836-837.
- [9] 刘海坤,周端赐,谢湘音,等.用库仑滴定法分别测定半胱氨酸 和胱氨酸的研究[J].暨南理医学报,1982(2):80-89.
- [10] 中华人民共和国卫生部药典委员会.中华人民共和国卫生部药品标准(二部)第六册(生化药品第一分册[M].北京:中华人民共和国卫生部药典委员会,1998:88-89.
- [11] 纪宇. 比色法测定复方氨基酸注射液(18AA Ⅲ)中的半胱氨酸[J]. 中国生化药物杂志 2006 27(6):367 368.
- [12] 金燕 沈恩云 (金鑫荣 ,等. 猪毛水解母液中氨基酸的反相高效 液相色谱分析 [J]. 色谱 ,1995 ,13(3):220-222.
- [13] 尚世智 李云. 从人发中提取胱氨酸的比色分析测定方法 [J].
 沈阳化工, 1997, 26(3): 30-32.
- [14] 王鸿漳. 脱毛废水中硫离子、半胱氨酸和胱氨酸的测定[J]. 陕 西科技大学学报,1983,2(2): 39-45.
- [15] 杜宝中,姚秉华,薛力,等.电位滴定法测定半胱氨酸和胱氨酸 片的研究与应用[J].分析科学学报,2004,20(6):622-624. 收稿日期:2017-06-15

二苯胺磺酸钠催化动力光度法测定过氧化氢酶活性

董娜、张爱莉、白莹、戴兴德、张小林*

(甘肃医学院,平凉 744000)

摘 要:提出二苯胺磺酸钠催化动力光度法测定过氧化氢酶(CAT)活性。酶促反应后的过氧化氢将无色 二苯胺磺酸钠氧化为紫色,Fe³⁺ 加速氧化进程,醋酸 – 醋酸钠缓冲溶液改善了显色体系的微环境。在不同时 间段测得,过氧化氢酶活性取决于酶促反应前后吸光度差值和过氧化氢工作曲线斜率 k。结果表明:在最大吸 收波长 550 nm 处,吸光度与过氧化氢浓度有线性关系,在 0~3 min 内酶促反应量与时间成正比,线性斜率 k=0.2465 L/mmol。该方法与碘量法相比较、测定结果基本一致、RSD = 3.29 %。且可用于酶样品鱼肝脏中过氧 化氢酶活性分析。

关键词:过氧化氢酶;二苯胺磺酸钠;催化动力光度法;过氧化氢 中图分类号: TS202.3/O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1006-2513 (2018) 10-0179-05

Measurement of catalase activity by sodium diphenylamine sulfonate catalytic-kinetic photometry

DONG Na, ZHANG Aai-jv, BAI Ying, DAI Xing-de, ZHANG Xiao-lin*

(Gansu Liang Medical College, Pingliang 744000)

Abstract : In this study, a new catalytic kinetic spectrophotometry of sodium diphenylamine sulfonate was established to determine the activity of catalase. The colorless sodium diphenylamine sulfonate is oxidized to purple color by hydrogen peroxide after enzymatic action, Fe^{3+} increased the oxidative reaction, and acetate buffer improved microenvironment system. The CTA activity is determined by the different absorbance and the working curve slope k at different timeframes. The results show that the absorbance has linear relation with the concentration of hydrogen peroxide with the maximum absorption at 550 nm, and there is a proportionality between the dosage of and the time of enzymes reactions, with a slope of 0.2465 L/mmol. The novel method is applicable in the analysis of enzyme and are comparable with the iodine method. The RSD of the method is 3.98 %. The novel method is used to evaluate fish liver's catalase activity.

Key words: catalase; sodium diphenylamine sulfonate; catalytic kinetic spectrophotometry; hydrogen peroxide

过氧化氢酶在食品工业中被用于除去制造奶 酪的牛奶中的过氧化氢,也被用于食品包装,防 止食物被氧化,主要在于过氧化氢酶(CAT)可 方法有化学滴定法 [1-2] 和仪器分析法 [3-10]。化学

催化 H₂O₂ 生成水和氧,因此,对过氧化氢酶活性 研究具有非常重要的意义^[1]。测定 CAT 活性的

收稿日期: 2018-05-30

基金项目: 甘肃省高等学校科研项目(2018A-145)。

作者简介: 董娜, 女, 博士, 主要从事物理化学教学与研究。Email: dongna886@163.com。

^{*}通讯作者:张小林(1968-),男,教授,主要从事仪器分析教学与研究。E-mail: zxlplyz2005@126.com。

中国食品添加剂 China Food Additives 分析测试

滴定方法重复性差,终点难控制,人为误差难克 服;近年来,化学发光法和显色动力光度法研究 较多^[7-12],快速简便,但显色灵敏度有限,H₂O₂ 表观摩尔吸光系数 ε < 5.0×10² L/(mol·cm), 未达到高灵敏吸收标准,最大吸收波长靠近紫外 光区,且很难适合于微量分析。二苯胺磺酸钠是 一无色晶体,Fe³⁺作催化剂,在硫酸介质中能被 过氧化氢氧化为紫色,文献^[13-15]报道H₂O₂作底 物催化光度法可以测定微量铁。实验发现,在特 定催化条件下,H₂O₂浓度与吸光度有很好的线性 关系,过氧化氢酶(CAT)对显色反应有阻抑作 用,据此建立了测定CAT 活性的新方法,通过 计算CAT 加入前后吸光度变化值可实现酶活性 测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计(上海公司);分 析天平(0.1mg,上海天平仪器厂)。

CAT 标准品(上海鼓臣生物技术有限公司); 二苯胺磺酸钠: 2.0%; H_2SO_4 溶液: 3 mol/L; Fe^{3+} 溶液: 0.01 mol/mL; H_2O_2 基质液: 0.0100 mol/L(取 1.00 mL 30% H_2O_2 稀释至 250 mL, 用高锰酸钾法标定得准确浓度,用 pH=7.4, 0.06 mol/L 磷酸盐缓冲液二次稀释); 0.1 mol/L 醋酸 - 醋酸钠缓冲溶液 (pH=4.7), 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7.2), 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液 (pH=3.0)。

实验用水为二次蒸馏水,试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 待测液制备

180

取 35 ℃ 水 浴 加 热 5 min 后 的 CAT 样 液 1.00 mL、H₂O₂ 基质液 5.00 mL, 混合反应 3 min 后立即加入 2 mL 硫酸 (3 mol/L) 终止反应。 **1.2.2** 吸光度测定

将 1.2.1 待测液和 5.00 mL 二苯胺磺酸钠溶液 混合,并加入 0.1 mol/L 醋酸 - 醋酸钠缓冲溶液 5.00 mL 及 Fe³⁺ 溶液 5.00 mL,恒温反应 6 min 后 用蒸馏水定容至 50 mL,室温静置 10 min,以蒸 馏水作参比,用 1 cm 的比色皿于 550 nm 波长处 测定其吸光度 A。 同时完成 CAT 空白试验,测定吸光度 A_o。 **1.2.3** 活性计算 每分钟分解 1 μmol 为一个酶活性单位 (U)。

运氧化氢酶活性度(活度)用(1)表达。

$$E(U/L) = \frac{\Delta A \times 50}{k \times t \times V \times 10^{-3}}$$
(1)

 $\Delta A = A - A_0$

其中: 50 表示定容显色体系定容体积 (mL);

V表示酶液体积(mL);

t表示酶催化反应时间 (min);

k表示H₂O₂工作曲线斜率(L/mmol)。

1.2.4 碘量法

当 CAT 催化 H₂O₂ 反应一定时间后,未分解 的 H₂O₂ 与 KI 反应放出游离碘,然后用硫代硫酸 钠标准溶液滴定碘,求出未经 CAT 催化分解的 H₂O₂ 量;同时滴定空白液求出总的 H₂O₂ 量,根 据两者滴定值之差求出经 CAT 催化分解的 H₂O₂ 量,根据催化时间计算过氧化氢酶活性度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱与测定波长



图1 吸收曲线

Fig. 1 absorption spectrum

a.H₂O₂-sodium diphenylaminesulfonate



c.H₂O₂- sodium diphenylaminesulfonate-Fe³⁺

 $d.CAT-H_2O_2-\ sodium\ diphenylaminesulfonate-Fe^{3+}$

按实验方法在不同的波长下测定显色体系的 吸光度,得到 400 ~ 670 nm 范围的吸收光谱,


如图1所示。结果表明: 二苯胺磺酸钠与单一的 H₂O₂ 或 Fe³⁺ 不反应, 无特征吸收峰(图1曲线 a、b),整体吸光度趋于0; Fe³⁺-H₂O₂-二苯胺磺酸钠显色体系在550 nm 处有最大吸收(图1曲线 c),说明 Fe³⁺ 对 H₂O₂ 氧化二苯胺磺酸钠 显色反应有明显的催化作用; CAT 抑制 H₂O₂ 氧化显色(图1曲线 d),吸光度减小,但特征吸收 峰位置未发生改变。因此选择550 nm 作为测定 波长。

2.2 Fe³⁺ 用量

针对酶催化体系,其他条件不变,改变 Fe³⁺ 加入量完成吸光度测定,实验证实吸光度随 Fe³⁺ 加入量的递增呈现出先增大后减小的趋势,结果 见表 1,当 V (Fe³⁺)= 1.00 mL 时,吸光度最大, Fe³⁺体积取量确定为 1.00 mL。

2.3 硫酸用量

酶促反应的终结和氧化显色反应均需要硫酸,硫酸介质又能有效克服 Fe³⁺溶液水解。针对酶催化反应体系,其他条件不变,改变硫酸用量,测定吸光度,如表1 所示。V > 1.80 mL,吸光度迅速下降,V 在 0.15 ~ 1.80 mL 有最大值,V < 0.15 mL,吸光度又开始下降。以下实验选用硫酸体积 1.80 mL。

表 1 不同实验条件下的吸光度值 Table 1 The absorbance values under different experimental conditions

caper intential conditions								
Fe ³⁺ 用量 (mL)	0.50	0.75	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	
吸光度	0.331	0.393	0.428	0.401	0.375	0.351	0.320	
硫酸用量 (mL)	0.05	0.15	0.60	1.00	1.50	1.80	2.00	
吸光度	0.331	0.400	0.406	0.427	0.450	0.469	0.428	
显色反应时间 (min)	0	3	6	9	12	15	18	
吸光度	0.106	0.203	0.428	0.492	0.525	0.569	0.570	
显色反应温度 (℃)	25	35	45	50	55	60	100	
吸光度	0.249	0.428	0.557	0.655	0.678	0.686	0.938	

2.4 缓冲溶液种类

针对酶催化反应体系,考察了醋酸-醋酸

钠、磷酸盐、邻苯二甲酸氢钾三种缓冲系显色稳 定性。结果表明醋酸 - 醋酸钠能改善体系的微 环境、副反应少、吸光度更为稳定。因此选择醋 酸 - 醋酸钠缓冲介质。

2.5 显色反应时间与温度影响

按照试验方法,测定显色反应不同时间段吸 光度,在0~3 min 内颜色变化不明显,15 min 后 反应趋于完成,吸光度达到恒定。分别在25℃、 35℃、45℃、50℃、55℃、60℃、100℃条件 下进行显色实验。室温下,显色反应缓慢,45℃ 时颜色变化明显,50℃达到足够灵敏度,100℃ 时黑色沉淀物,结果见表1。因而,显色反应时 间15 min,显色反应温度50℃更为合适。

2.6 显色稳定性与 H₂O₂ 线性方程斜率

取 0.01 mmol/L H₂O₂ 标 准 溶 液 1.00、2.00、 3.00、4.00、5.00 mL 显色定容至 50 mL, 稀释 液 H₂O₂ 浓 度 为 0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mmol/L。显色反应完成后,在不同时间段测定吸 光度,绘制 H₂O₂ 工作曲线。结果表明,静置时 间对吸光度有影响,在 15 min 内,吸光度整体变 大,单位时间内的提升幅度不同,但线性关系得 到延续,且斜率 k 基本保持恒定(图 2a)。静置 20 min 后,线性范围收缩,在高浓度区吸光度下 跌,最后趋于一致(图 2b)。这缘于显色剂二苯 胺磺酸钠特殊氧化机理。因为采用 0 时刻酶终止 对照,活性计算仅取决于酶催化反应终止时间和 H₂O₂ 工作曲线斜率,故实验确定显色液室温静置 时间为 10 min,斜率 k=0.2465 L/mmol。

2.7 底物 H₂O₂ 用量

 H_2O_2 最佳线性范围是 0 ~ 1.0 mmol/L, 高浓 度体系不稳定,有色物质分解导致吸光度下降, C_{H202} =1.0 mmol/L 时, V_{H202} =5.00 mL, 从仪器测量 误差的角度来看,为了使酶促反应体系吸光度有更 大的变化空间,故确定底物 H_2O_2 用量为 5.00 mL。

2.8 酶催化反应时间影响

其他条件不变,改变酶促反应时间,以时间 t 为横坐标,体系吸光度 A 为纵坐标作出酶促反应 曲线。由图 3 可知:在反应初始阶段的 0 ~ 3 min 内,酶促反应量与时间成正比,单位时间内 Δ A 变化一致,符合酶促催化一级反应。3 min 后, A 值降幅变缓。因此,确定酶促反应时间为 3 min。

中国食品添加剂 China Food Additives 分析测试



图 2 不同静置时间下 CAT 浓度和吸光度的关系 Fig. 2 Relationship between the concentration of CAT and absorbance under different static duration





2.9 方法验证

2.9.1 线性验证

取不同质量浓度 CAT 标准溶液 3.00 mL,每 个浓度测定 3 次,求体系吸光度平均值,计算酶 活度。以样品浓度为横坐标,活度为纵坐标绘 制回归曲线,在 0.0~1.2 g/L 范围内,酶活度







2.9.2 方法比较

针对 1.0 g/L CAT 标准品,同步完成光度法 和碘量法测定,两种方法对比结果见表 2。

表 2 方法对比试验(n=6) Table 2 Method contrast test (n=6)

方法	CAT (g/L)			<i>E</i> (1	U/g)			\overline{E} (U/L)	RSD (%)
光度法	1.0	6293	6266	6410	6498	6498	6222	6364	3.29
碘量法	1.0	6328	6464	6561	6749	6482	6287	6511	4.62

两种方法测定结果基本一致,光度法具有更 好的精密度 RSD ≤ 3.29 %,显然该光度法受影 响因素更少。 2.9.3 样品分析

动物肝脏细胞代谢过程中产生的H₂O₂多,因而肝脏中具有较多的CAT,本实验也选择从

家兔肝脏提取 CAT。准确称取家兔肝脏(1g左 右) 剪碎研磨,加9 mL 0.1550 mol/L 的 KCl 溶 液,再次研磨 5 min,浆液在4℃、8000 r/min 下 离心 13 min,取其上清液,最后用生理盐水稀释 50 mL,制得粗酶液(质量浓度为 20 g/L)。取粗 酶液 1.00 mL 完成活性测定,并做加标回收实验, 结果见表 3。

表 3 回收率实验结果结果 (n=6) Table 3 Determination results of recovery tests (n=6)

序号	本底值 (U/L)	加标量 (U/L)	测定值 (U/L)	回收率 (%)
1	14536	3182	17602	96.36
2	14536	6364	20743	97.54
3	14536	9546	23689	95.89

注:加标物来自购置品,经本法测得 CAT 活性后,作为已 知活性的添加物。

测得平均回收率为 96.60 %, 说明粗酶液共 存物质不影响酶活性测定。

3 结论

二苯胺磺酸钠催化显色光度法测定过氧化氢浓度和过氧化氢酶活性,干扰少,准确度高;在最大吸收波长处,吸光度与过氧化氢浓度有线性关系,相关系数 R > 0.98;方法用于家兔肝脏提取 CAT 活性分析,回收率为 96.60 %;与碘量法相比较,测定结果一致,精密度更高。

参考文献:

 中华人民共和国国家标准化管理委员会.粮油检验[S].GB/T 5522-2008,北京:中国标准出版社,2008:1-8.

分析测试 中国食品添加剂

- [2] 周丹丹,吴文卫,杨逢乐,等.两种过氧化氢酶活性测定方 法的比较 [J]. 江西农业学报, 2009, 21 (1): 118-120.
- [3] 杨兰芳, 庞静, 彭小兰, 等.紫外分光光度法测定植物过氧 化氢酶活性 [J]. 现代农业科技, 2009 (20): 364-366.
- [4] Pinto P C, Costa A D, Lima J L, et al. Automated evaluation of the effect of ionic liquids on catalase activity[J]. Chemosphere, 2011, 82 (11): 1620–1628.
- [5] 王华芳, 展海军. 过氧化氢酶活性测定方法的研究进展[J]. 科技创新导报, 2009, 19 (1): 7-8.
- [6] Iwase T, Tajima A, Sugimoto S, et al. A simple assay for measuring catalase activity: a visual approach [J]. Sci. Rep., 2013, 3 (10): 3081–3084.
- [7] 程鲁京, 孟泽. 钼酸铵显色法测定血清过氧化氢酶 [J]. 临床 检验杂志, 1994, 12 (1): 6-8.
- [8] 胡常英,刘丽娜,胡凤英,等.用721分光光度计测定过 氧化氢酶活性的新方法[J].中国食品添加剂,2005(6): 116-118.
- [9] 谭亚芳, 孙树秦, 赖炳森. 一种优化的测定过氧化氢酶活性的方法[J]. 生物技术, 2001, 11 (5): 30-32.
- [10] 刘砚韬,王振伟,张伶俐.过氧化氢酶活性测定的新方法[J].华西药学杂志,2013,28(4):403-405.
- [11] 高吉刚,田玉新.草莓和肥桃中过氧化氢酶活性的荧光法 测定[J].山东农业大学学报,2006,37(4).
- [13] 张明时,田宝藉.催化光度法测定微量铁[J].分析化学, 1982,10(10):596-600.
- [14] 王尊本,郑朱梓,金敏.一阶导数催化动力学分光光度法 测定饮用水中的铁 [J].分析试验室,1994,13 (5):14.
- [15] 李多孚,谭树民,吴大佩,等.Fe(Ⅲ)-二苯胺磺酸钠-过氧化氢体系测微量铁[J].理化检验(化学分册),1999, 35 (12): 548-551.



灵敏度。文中采用了柱前衍生 HPLC 荧光检测及在 线质谱鉴定的方法对沙棘中的三萜酸成分进行了分 析。文中选择的5种三萜酸类成分中 熊果酸和齐墩 果酸为同分异构体 这两种酸在普通的色谱柱上经常 会被共洗脱出来 增加了分离的难度。曾分别考察了 Hypersil C_{18} (200 mm × 4.6 mm 5 μ m), Hypersil BDS C_8 (200 mm × 4.6 mm 5 μ m), Hypersil BDS C_{18} (200 mm \times 4.6 mm 5 μ m), Spherisorb C₁₈ (200 mm \times 4.6 mm 5 µm)等色谱柱的分离效果 结果显示: Hypersil C₁₈ (200 mm × 4.6 mm 5 μm) 色谱柱的分离度最好。 甲醇作流动相时的柱压较高 基线偏移较大 因此 采 用乙腈作流动相。经过多次试验,最终采用文中的 流动相系统。在提取沙棘三萜酸的过程中,有些内 源性物质会同待测物一起被提取出来。因此,不仅 需要从保留时间的角度来确定三萜酸的衍生物 还 需通过质谱对其进行了进一步确认。文中测定结果 可为沙棘的药理应用及质量标准研究提供参考。

参考文献:

- [1] 刘振山,史文彬.沙棘[J].生物学通报,1995,30(6):48.
- [2] 于倬德 廉永善. 中国沙棘属植物的起源,分类,群落和资源
 [J]. 沙棘, 1993 6(1):19 24.
- [3] 刘震.中国水土保持生态建设模式[M].北京:科学出版社, 2003.
- [4] 李晓花, 孔令学, 刘洪章. 沙棘有效成分研究进展[J]. 吉林农
 业大学学报 2007 29(2):162 167.
- [5] 顾清萍. 沙棘药用价值的开发和利用[J]. 国际沙棘研究与开发 2003, 1(2):28-31.
- [6] Baglin I Nour M ,Tan K et al. A review of natural and modified betulinic ,ursolic and echinocystic acid derivatives as potential antitumor and anti – HIV agents [J]. Mini Rev Med Chem 2003 , 3:525 – 539.
- [7] Allouche Y, Beltrán G, Gaforio JJ, et al. Antioxidant and antiatherogenic activities of pentacyclictriterpenicdiols and acids
 [J]. Food Chem Toxicol 2010 48:2885 – 2890.
- [8] 李国梁. 几种獐牙菜属植物主要化学成分的分离与分析[D]. 中国科学院硕士学位论文 2012.

收稿日期:2018-01-20

基于 $K_2 Cr_2 O_7$ 选择性氧化自动电位滴定法测定过氧化氢酶的 活性

董 娜 戴兴德 张爱菊 白 莹 张小林^{*}

(甘肃医学院,甘肃 平凉 744000)

摘要:目的 采用自动电位滴定法测定过氧化氢酶(CAT)的活性。方法 采用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定酶促反应前、后剩余的 Fe^{2+} 从而求得 CAT 的活度。结果 CAT 加入前、后的 ΔV 决定 CAT 的活度,且活度测定不受 Fe^{2+} 、 H_2O_2 浓度准确性的影响;硫酸的加入既终结了酶促反应,又有利于后续的 H_2O_2 氧化和 $K_2Cr_2O_7$ 滴定;0~3 g·L⁻¹ CAT 与滴定体积具良好的线性关系 标准曲 线为:Y = 0.8840X + 13.42(r = 0.9982)。结论 酶样品分析的 RSD = 3.98% 测定结果与碘量法的基本一致。 关键词:过氧化氢酶;过氧化氢;重铬酸钾;自动电位滴定法;活度;酶促反应;碘量法 中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1006 - 0103 (2018) 05 - 0538 - 03

DOI:10.13375/j. cnki. wcjps. 2018.05.021

Determination of the activity of catalase by Automatic potentiometric titration based on $K_2 Cr_2 O_7$ selective oxidation

DONG Na ,DAI Xingde ZHANG Aijü ,BAI Ying ZHANG Xiaolin^{*} (Gansu Medical College Pingliang Gansu ,744000 P. R. China)

Abstract: OBJECTIVE To determine the activity of catalase (CAT) by Automatic potentiometric titration. METHOD The

基金项目:甘肃省高等学校科研项目(2018A-145)

作者简介:董娜(1981一) , 使 博士 从事仪器分析的教学与科研工作。Email:dongna886@163.com

* 通信作者(Correspondent author) , Email: zxlplyz2005@126. com

excessive ferrous ion before and after the enzyme – promoting reaction was titrated using potassium dichromate standard solution and the activities of CAT was computed. **RESULTS** The volume change of CAT determined the activity which was unaffected by ferrous ion and the hydrogen peroxide concentration. The usage of sulfuric acid not only prevented and stopped the reaction but also benefited the follow – up oxidation of H_2O_2 and titration of $K_2Cr_2O_7$. There existed a good linear correlation between the volume of potassium dichromate and the concentration of CAT that ranged from 0 to 3 g·L⁻¹ and the linear equation gained was Y = 0.8840X + 13.42 (r = 0.9982). **CONCLUSION** This method is comparable with the iodine method with the *RSD* of 3.98%.

Key words: Catalase; Hydrogen peroxide; Potassium dichromate; Automatic potential titration; Activity; Enzyme reaction; Iodine methodCLC number: R917Document code: AArticle ID: 1006 - 0103 (2018) 05 - 0538 - 03

过氧化氢酶(CAT)可催化 H₂O₂ 生成水和氧, 在人体内有非常重要的生理意义。实时、快速、准确 地检测 CAT 的活性成为了一项新的课题。测定 CAT 活性的方法主要有仪器分析法和化学滴定 法^[1-7]。常规条件下,批量分析时多采用化学滴定 法 但高锰酸钾不稳定 难保存 滴定重复性差 检测 限低 不适于大批量的样品测定。而碘量法的干扰 因素多,很难保证结果的准确性。现采用基于 $K_2Cr_2O_7$ 选择性氧化自动电位滴定法测定 CAT 的活 性,该方法中使用的 K₂Cr₂O₇ 属于基准物质,可直接 配制成标准溶液,能氧化 Fe²⁺而不能氧化 H₂O₂,具 有一定的选择性,但 Fe^{2+} 均可被 H_2O_2 和 $K_2Cr_2O_7$ 氧化;稀硫酸介质既能终止酶催化反应,又能保证酶 促反应后期 H₂O₂ 和 K₂Cr₂O₇ 与 Fe²⁺ 定量反应 3 个 阶段对环境的要求完全一致;采用空白对照和双差 计算 H₂O₂和 Fe²⁺浓度的准确性不影响 CAT 的活 性分析 (仅由 $K_2 Cr_2 O_7$ 的体积和浓度决定; 仪器自动 识别终点,滴定精密度较高。与常规滴定法比较,自 动电位滴定法具有检出限低、自动化程度高的优点, 终点显示不受溶液色度和浊度影响 简单实用 准确 性高,可为今后修订 CAT 的测试标准提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试药

ZD - 2型(99)自动电位滴定仪(上海精密科学 仪器有限公司)。0.01 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 对照溶液 (上海中秦化学试剂有限公司);0.05 mol·L⁻¹ Fe²⁺ 溶液(北京化工厂);0.01 mol·L⁻¹ H₂O₂(北京中联 化工试剂厂);3 mol·L⁻¹硫酸溶液(天津市化学试剂 六厂);过氧化氢酶对照品(CAT ,上海鼓臣生物技术 有限公司)。

1.2 方法与结果

1.2.1 试验的原理 H_2O_2 具有强氧化性 ,CAT 将 H_2O_2 分解为水和氧气 ,剩余的 H_2O_2 在强酸性环境 中使 Fe^{2+} 氧化生成较为稳定的弱氧化剂 Fe^{3+} 在同 一环境下,过量的 Fe^{2+} 用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定。 Fe³⁺ /Fe²⁺ 为可逆性氧化还原电对,当电对中 Fe^{2+} 的 浓度趋于 0 时,瞬间产生的电位跃迁即为终点,根据 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的体积可间接计算 CAT 的活性。 **1.2.2** 测定的方法 将在 35 ℃水浴中加热 10 min

后的 H_2O_2 基质液 10.00 mL 和过氧化氢酶液 5.00 mL 混合,准确反应 2 min 后,加入 5.00 mL H_2SO_4 终止酶促反应 再向瓶中加入 10.00 mL Fe^{2+} ,静置 反应 3 min 后 在自动电位滴定仪上完成滴定(终点 电位 570 mV,预控电位 100 mV),记录 $K_2Cr_2O_7$ 标 准溶液的消耗体积 V(mL);同时完成 CAT 空白试 验 $K_2Cr_2O_7$ 的消耗体积为 V_0 。CAT 的活性单位用 U 表示(1 U 表示过氧化氢酶在 pH7.4、35 °C 条件下 每分钟能分解 1 µmol H_2O_2),酶活性浓度即酶活度 (E)的计算公式为: $E(U \cdot g^{-1}) = 6/2 \times 0.01 \times (V - V_0) \times 1000/(t \times m)$ 。式中 6 为 Fe^{2+} 与 $Cr_2O_7^{2-}$ 的 反应比 2 为 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的反应比 t(min) 为酶催 化反应时间 m(g) 为酶的质量。当 $t = 2 \min$,1 g·L⁻¹CAT 的体积取量为 5 mL 时,则公式可简化为: $E(U \cdot g^{-1}) = 3000(V - V_0)$ 。

1.2.3 滴定曲线与终点电位的确定 针对不同的 混合体系,按动手动键,在自动电位滴定仪完成滴 定,记录电位和 $K_2Cr_2O_7$ 的体积,并以体积为横坐 标、电位为纵坐标绘制滴定曲线。由图1可见: $K_2Cr_2O_7$ 滴定 Fe^{2+} 时,终点电位突跃明显(曲线a), 突跃范围为533~618 mV,突跃宽接近100 mV;开 始状态只有 Fe^{2+} ,起步电位低,在等当点出现前电 位变化的幅度不明显。 H_2O_2 的加入使突跃提前出 现(曲线 b);CAT 的加入使 H_2O_2 的氧化作用受到 了抑制(曲线 c),但3种体系的突跃位置及突跃范 围的宽度未发生变化,这说明该滴定体系较稳定,终 点电位的确定与过氧化氢的加入量无关,故确定终 点分析电位为570 mV。

1.2.4 电位滴定影响因素的考察 针对非无酶体



图1 3个滴定体系的电位滴定曲线

Figure 1 Electrometric titration curves of three titration systems

系 其他条件不变 改变 Fe²⁺的加入量完成电位滴 定。结果表明: Fe^{2+} 的加入量和 $K_2Cr_2O_7$ 对照溶液 的体积有较好的线性关系,当 $V_{\text{Fe}^{2+}} \ge 8$ mL时, V_{K3Cr307} ≥ 10 mL,为了减小读数的误差(RE < 0.1%) 提高测定结果的准确度 Fe^{2+} 的用量确定为 10 mL。K₂Cr₂O₇、H₂O₂为含氧型氧化剂,氧化Fe²⁺ 必须在酸性环境下,酸性环境还可有效克服 Fe^{2+} 、 Fe³⁺的局部水解。针对无酶体系,考察了硫酸的用 量对反应体系的影响。由图 2A 可见:酸体积为1~ 5 mL 时 K_2 Cr₂O₇ 对照溶液的体积随硫酸用量的增 加而减小,说明反应趋于彻底,大于5.00 mL时滴定 的体积反而增大,这是因为高酸度引起 H₂O₂ 部分 分解。故选择加入 3 mol·L⁻¹硫酸溶液 5.00 mL。 保持其他条件不变,针对无酶体系,改变 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 的反应时间,测定不同反应时间段的滴定体 积。结果发现:反应3 min 后,滴定体积趋于稳定表 明此时 H₂O₂ 已反应完全。故选择反应时间为3 min。 保持其他条件不变 改变酶促反应时间 分别反应 0、 0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、5 min 时,以时间为横坐标、滴 定体积为纵坐标作酶促反应曲线。由图 2B 可知:在 反应初始的0~2 min 内 酶促反应的速率与时间成 正比 单位时间内△V 的变化一致 符合酶促催化一 级反应。2 min 后, V_{K3Cr307}略降并趋于平稳, 说明酶催 化反应非常迅速。故确定酶促反应时间为2 min。



1.2.5 线性关系的考察 保持其他条件不变 测定 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 g·L⁻¹ CAT 消耗滴 定液的体积 计算酶活度 每个浓度测定 3 次 计算平 均值。以样品浓度为横坐标、滴定体积为纵坐标绘制 回归曲线,得线性方程为:Y=0.8840X+13.42 (r= 0.9982) CAT 的线性范围为 0.0~3.0 g•L⁻¹。

1.2.6 电位法与碘量法的比较 取 CAT 对照品配 制成 1.0 g•L⁻¹的对照溶液 ,用 "1.2.2" 项方法重复 测定 6 次,计算得酶活度分别为 2.667 \times 10³、 2.775×10^{3} , 3.0×10^{3} , 2.737×10^{3} , 2.7×10^{3} , 2.721×10³U•g⁻¹,平均2.766×10³U•g⁻¹,RSD = 3.96%(n=6),表明方法的重复性较好。同时,采 用碘量法测定 CAT 对照溶液的酶活度分别为 2.871×10^{3} 2.822×10^{3} 2.822×10^{3} 2.949×10^{3} 3.082×10³、2.887×10³ U•g⁻¹,平均2.905×10³ U• g⁻¹ RSD = 3.39% (n = 6)。两种分析方法测得 CAT 酶活度的均值无显著性差异 因此 自动电位滴定法 可代替碘量法用于 CAT 活性的测定。

2 讨论

设定预控电位就是设定预控点到终点的距离, 当离开终点较远时,滴定速度很快;当接近预控点 时 滴定的速度很慢;达到预控点时,滴定停止。针 对无酶体系(V_{CAT} = 0 mL, V_{H,0}, = 10.00 mL) 按实验 方法考察不同预控点时滴定体积的变化。结果表 明:预控电位大于 80 mV 时,滴定体积趋于稳定,故 选择预控电位为100 mV。

参考文献:

- Pinto PC ,Costa AD ,Lima JL ,et al. Automated evaluation of the [1] effect of ionic liquids on catalase activity [J]. Chemosphere, 2011 \$2(11):1620-1628.
- [2] 王华芳,展海军.过氧化氢酶活性测定方法的研究进展[J]. 科技创新导报 2009 19(1):7-8.
- [3] Iwase T, Tajima A, Sugimoto S, et al. A simple assay for measuring catalase activity: A visual approach [J]. Sci Rep, 2013 3(10):3081 - 3084.
- 谭亚芳 孙树秦 赖炳森. 一种优化的测定过氧化氢酶活性的 [4] 方法[J]. 生物技术 2001 ,11(5):30-32.
- [5] 胡常英,刘丽娜,胡凤英,等.用721分光光度计测定过氧化 氢酶活性的新方法[J]. 中国食品添加剂 2005 6:116-118.
- [6] 程鲁京 孟泽. 钼酸铵显色法测定血清过氧化氢酶[J]. 临床 检验杂志 ,1994 ,12(1):6-8.
- 刘砚韬,王振伟,张伶俐.过氧化氢酶活性测定的新方法[J]. [7] 华西药学杂志 2013 28(4):403-405.

收稿日期: 2017-12-25



基于铁氰化钾选择性氧化方波伏安法测定制剂中半胱氨酸和胱氨酸

戴兴德 张小林*

(甘肃医学院,平凉744000)

摘要 目的:建立方波伏安法测定制剂中半胱氨酸和胱氨酸含量。方法:六氰合铁酸根([Fe(CN)₆]³⁻)作 为一种高选择性弱氧化剂,能氧化半胱氨酸而不能氧化胱氨酸和亚硫酸根离子 胱氨酸与亚硫酸氢钠定量 反应生成还原性更强的半胱氨酸;半胱氨酸分子中的巯基(-SH)可将[Fe(CN)。]³⁻还原为[Fe(CN)。] 4- 通过方波伏安法测定反应液中剩余[Fe(CN)₆]³⁻ 的浓度,从而间接测得半胱氨酸总量和胱氨酸分解量。 结果:溶液中剩余[Fe(CN)。]³⁻在活化玻碳电极上仍有良好的电化学响应,还原峰电流差与半胱氨酸浓度 在 0~1.8 mmol·L⁻¹ 范围内呈良好的线性关系 检测下限为 0.9 µmol·L⁻¹(S/N=3)。结论:本方法对制剂中 的半胱氨酸和胱氨酸进行测定、简便快速、灵敏度高。

关键词:半胱氨酸;胱氨酸;氧化;方波伏安法;铁氰化钾

中图分类号:R 917 文献标识码:A 文章编号:0254-1793(2018)08-1388-05 doi :10.16155/j.0254-1793.2018.08.13

Square wave voltammetry based on the characteristics of the selective oxidation of potassium ferricyanide for the determination of cysteine and cystine in the potions

DAI Xing-de ,ZHANG Xiao-lin*

(Gansu Medical College, Pingliang 744000, China)

Abstract Objective : To measure the contents of cysteine and cystine in the potions by square wave voltammetry. Methods :As a highly selective weak oxidant [Fe(CN)₆]³⁻ could oxidize cysteine and could not oxidize cystine and the ions of sulfurous. Cysteine and NaHSO₃ could quantitatively react to produce reductive cysteine; [Fe(CN)₆]³⁻ could be reduced to [Fe(CN)₆]⁴⁻ by(-SH) in cysteine molecule. [Fe(CN)₆]³⁻ of the remaining concentration in the reaction liquid was measured by square wave voltammetry. Thus the total contents of cysteine and the amounts of decomposition of cystine could be obtained indirectly. Results :The remaining [Fe(CN)₆]³⁻ in reaction liquid still had a good electrochemical response on the activated glassy carbon electrode. The differences between reductive peak currents have a good linear relationship in the cysteine concentrations of range of 0-1.8 mmol · L⁻¹. The detection limit was 0.9 µmol · L⁻¹ (S/N=3). Conclusion :This method can be applied to detect cysteine and cystine in the potions. It is simple ,rapid and highly sensitive.

Keywords :cysteine ;cystine ;oxidation ;square wave voltammetry ;potassium ferricyanide

通信作者 Tel:18793349385;E-mail:zxlplyz2005@126.com Tel :15095511791 ;E-mail :plyz_dxd@163.com

药物分析杂志

胱氨酸(CySSCy)和半胱氨酸(CySH)是构成蛋 白质的重要氨基酸,在生理学上起着十分重要的作 用。胱氨酸的定量测定多采用溴-亚铁滴定法、比色 法、溴量法等^[1-3];半胱氨酸测定多采用碘量法、电化 学法、HPLC-MS/MS法、旋光度法、单扫描极谱法、流 动注射荧光法^[4-9]等;复杂样品中胱氨酸和半胱氨酸 同步分析报道较少,库伦滴定法^[5]和电位滴定法^[6] 实现了混合物中胱氨酸和半胱氨酸的同时测定,但所 用滴定剂碘和溴具有挥发性和腐蚀性,给实际分析工 作带来不便;汞离子作滴定剂,安全性受到质疑,且 除杂程序烦琐。电化学方法由于具有灵敏度高,快速 简便,成本低廉等优点而更具有优势。

胱氨酸还原性较弱,在 pH=6 时,胱氨酸与亚硫酸氢钠定量反应生成还原性更强的半胱氨酸,该反应转化为半胱氨酸的回收率达 99 % 以上^[7]。

 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 是一个具有高选择性的弱氧化剂, 能氧化半胱氨酸而不能氧化胱氨酸和亚硫酸根离子; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 又是基准物质,可以直接配制标准溶 液,同时 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 具有电化学活性,可以在未加 修饰的玻碳电极上产生强烈电化学响应,方波伏安法 是一种多功能、快速、高灵敏度和高效能的电分析方 法,峰电流与 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 浓度有很好的线性关系。 半胱氨酸电化学活性较弱,但半胱氨酸分子中的巯 基(-SH)可将 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 还原为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 浓度差即为半胱氨酸浓度,根据亚硫 酸氢钠加入前后半胱氨酸增加量求得样品中胱氨酸 含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI600E 电化学工作站(上海辰华仪器公司), 三电极系统,活化玻碳电极为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器);pHS-3C 型数字式酸度计(上海 科析实验仪器厂)。

胱氨酸、半胱氨酸(上海蓝季生物有限公司)标 准溶液:0.02000mol·L⁻¹;K₃[Fe(CN)₆]标准溶液: 0.02000mol·L⁻¹;10%NaHSO₃;0.5mol·L⁻¹H₂SO₄。 所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.2 电极极化处理

将玻碳电极(GCE)在人造毛绒上以 -Al₂O₃ (粒度为 0.05 μm ,BDH)抛光成镜面,用水冲洗干 净,依次在1 1 硝酸、无水乙醇和二次蒸馏水中清洗 5 min ,置于 0.5 mol · L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液中 ,用循环伏 安法在电位范围 -1.0~1.0 V 循环扫描 10 次活化(扫描速度 :0.1 V · s⁻¹),取出 ,用水冲洗干净即可用于 测定。

1.3 检测方法

1.3.1 半胱氨酸测定 取 0.020 00 mol · L⁻¹[Fe(CN)₆]³⁻标准溶液 5.00 mL 以及适量半胱氨酸 10 mg 于 50 mL 量瓶中 ,室温静置反应 15 min ,用 0.1 mol · L⁻¹ KCI 溶 液定容至 50.00 mL ,摇匀后即为半胱氨酸测试液。

将三电极系统置于测试液中,利用方波伏安法 (SWV)测定测试液中剩余[Fe(CN)。]³⁻在玻碳电 极上的还原峰电流,计算出空白[Fe(CN)。]³⁻对照 测试液与半胱氨酸反应测试液的还原峰电流值的差 值(简称还原峰电流差),绘制还原峰电流差与半胱 氨酸浓度之间的关系曲线,根据样品反应液的响应电 流,计算得到样品中半胱氨酸的含量。

1.3.2 胱氨酸测定 取适量胱氨酸或半胱氨酸和胱 氨酸混合体(0.02 mol·L⁻¹左右)于50 mL量瓶中, 加入2滴10%亚硫酸氢钠静置反应10 min,再加 0.020 00 mol·L⁻¹[Fe(CN)6]³⁻标准溶液5.00 mL, 室温静置反应15 min,用0.1 mol·L⁻¹ KCI 溶液定容 至50.00 mL,摇匀后即为胱氨酸测试液。方法同前测 定胱氨酸测试液中半胱氨酸含量,2次差值即为胱氨 酸含量值。

1.3.3 SWV 测定条件 起始电位为 0.6 V ,终止电位 为 -0.1 V(或 -0.3 V),电位增量为 0.004 V ,方波振 幅为 0.025 V ,方波频率为 15 Hz。

2 结果与讨论

2.1 不同物质在玻碳电极上的电化学行为

以玻碳电极为工作电极,采用循环伏安法(CV), 在不同测试溶液中进行扫描,结果见图 1。半胱氨酸 和胱氨酸无电化学响应(图1-c、d)[Fe(CN)₆]³⁻ 在 182 mV 和 254 mV 处出现 1 对可逆的氧化还原 峰(图1-a), E 70 mV, I_{pa}/I_{pc} 1 1(氧化峰与 还原峰电流之比),即[Fe(CN)₆]³⁻的伏安行为是 一个可逆的氧化还原过程。当加入半胱氨酸后,峰 电位正移,峰电流同步下降(图1-b);加入胱氨酸 后,[Fe(CN)₆]³⁻循环伏安图基本保持不变。由此 可见,[Fe(CN)₆]³⁻循环伏安图基本保持不变。由此 可见,[Fe(CN)₆]³⁻是一个具有高选择性的弱氧化 剂 能氧化半胱氨酸而不能氧化胱氨酸;以[Fe(CN)₆]³⁻ 为底液的间接伏安法选择测定半胱氨酸具有一定的可 行性。

www.ywfxzz.cn

se Journal of Pharmaceutical Analysis 药





a. 1 mmol \cdot L⁻¹[Fe(CN)₆]³⁻ b. 1 mmol \cdot L⁻¹[Fe(CN)₆]³⁻+0.5 mmol \cdot L⁻¹ CySH c. 1 mmol \cdot L⁻¹CySH d. 1 mmol \cdot L⁻¹CySSCy

图 1 不同测试液在玻碳电极上的循环伏安图(流速:0.1 V·s⁻¹) Fig.1 Cyclic voltammetry of different test fluid at the GCE(scanning rate:0.1 V·s⁻¹)

2.2 半胱氨酸氧化反应条件优化

2.2.1 [Fe(CN)₆]³⁻ 浓度的优化 配制[Fe(CN)₆]³⁻ 标准系列,方波伏安法测定还原峰电流,由图 2 可知, [Fe(CN)₆]³⁻ 浓度 C(mmol·L⁻¹)在 0~2 mmol·L⁻¹范围 内与还原峰电流 I(μ A)有良好的线性关系,线性方程: I=33.12C-0.366 3 r=0.999 1



a~ j. 0.039 ,0.078 ,0.156 ,0.3125 ,0.625 ,1.25 ,2.5 ,5 ,10 mmol \cdot L^{-1} , respectively

图 2 [Fe(CN)6]³⁻方波伏安图(内插图表示 I_{pc} 与C的关系) Fig. 2 Square wave voltammograms of [Fe(CN)6]³⁻(inset is I_{pc} vs c)

由此说明,以[Fe(CN)₆]³⁻为底液的间接方波 伏安法测定半胱氨酸含量具有一定的准确性,选用 0.020 00 mol·L⁻¹[Fe(CN)₆]³⁻标准溶液 5.00 mL 作 反应液 稀释浓度为 2 mmol·L⁻¹。

2.2.2 反应与稀释定容先后顺序的确定 实验证实,

在小体积高浓度情况下,完成半胱氨酸彻底氧化后, 再用 0.1 mol·L⁻¹ KCI 溶液定容,还原峰电流差达到 最大且保持恒定,这是因为高浓度可以加快反应速 度,减少副反应,避免半胱氨酸被溶解氧所氧化。实 验是将[Fe(CN)₆]³⁻标准溶液5.00 mL 以及适量半 胱氨酸于 50 mL 量瓶中室温静置反应 15 min,再用 0.1 mol·L⁻¹ KCI 溶液定容。

2.2.3 反应时间的优化 半胱氨酸的反应时间会影 响到反应液中剩余 [Fe(CN)₆]³⁻ 的含量,从而影响 半胱氨酸的测定结果。取半胱氨酸标准溶液 2.5 mL 与 [Fe(CN)₆]³⁻ 标准溶液 5.00 mL 混合,室温静置 反应 5、10、15 和 20 min,研究反应液在玻碳电极上的 响应电流差值时间的变化关系,结果如图 3 所示。反 应时间为 15 min 时,半胱氨酸反应液的响应电流差 值明显达到最大,说明此时半胱氨酸已反应完全。当 反应低于 15 min 时,由于反应时间过短,半胱氨酸未 能完全反应,导致半胱氨酸的测定结果偏低;当反应 超过 20 min 时,由于溶液中新生成的[Fe(CN)₆]⁴⁻ 部分被溶解氧化为[Fe(CN)₆]³⁻,电流差值变小,同 样使半胱氨酸的测定结果偏低。因此,选择 15 min 作为最优反应时间。



Fig. 3 The influence of reaction time on the determination results $(C_{CySH}=1 \text{ mmol} \cdot L^{-1})$

2.3 半胱氨酸标准曲线的建立

取不同体积半胱氨酸标准溶液,然后进行氧化 和测定,得到不同浓度方波伏安曲线,如图4所示, 随着半胱氨酸浓度增加,反应液在玻碳电极上的响 应电流逐渐减小,电流差 I(μA)与半胱氨酸浓度 C(mmol·L⁻¹)在0~1.8 mmol·L⁻¹范围内呈良好的线 性关系(图4内插图)线性方程为:

I=33.41C-1.643 0 r=0.999 1

药物分析杂志 Chinese Journal of Pharmac

基于 3 倍的信噪比(S/N=3),得到半胱氨酸的检 测下限为 0.9 μmol·L⁻¹。



a h. 0, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 mmol · L⁻¹

图 4 不同浓度半胱氨酸反应液方波伏安图(内插图表示 I与 C_{CySH}的关系)

Fig. 4 Square wave voltammograms of different concentrations of homocysteine reaction liquid (inset is the $I vs C_{cvSH} plot$)

2.4 干扰试验

以 1 mmol·L⁻¹ 半胱氨酸反应液为对照,采用方 波伏安法考察 10 倍浓度的淀粉、糊精、硬脂酸镁、 HSO₃²⁻ 对测定半胱氨酸的干扰情况。加入上述干扰 物质后,半胱氨酸反应液在玻碳电极上的响应电流 没有明显变化,表明以上物质对半胱氨酸的测定均 无明显干扰;同浓度抗坏血酸、葡萄糖有干扰。但 胱氨酸片剂辅料中不存在这些物质,由此玻碳电极 方波伏安法可以实现对半胱氨酸和胱氨酸的选择性 检测。

2.5 样品分析

取胱氨酸片剂(山西云鹏制药有限公司,标示量 为每片50 mg)100片,研细,另加L-半胱氨酸(上 海蓝季生物,BR级)2.0g,搅拌溶解,用水定容至 1000 mL,取2.00 mL,按上述方法完成半胱氨酸 和胱氨酸测定并与滴定法进行比较,结果如表1 所示。

表 1 样品分析结果(n=3)

		滴定法(titration)					
测定物 (measuring material)	测定值 (measured)/ (mmol · L ⁻¹)	加标量 (adding standard)/ (mmol · L ⁻¹)	加标后测定值 (measured quantity after adding standard)/ (mmol · L ⁻¹)	回收率 (recovery)/ %	精密度 (precision) , RSD/%	测定值 (measured)/ (mmol · L ⁻¹)	精密度 (precision), RSD/%
半胱氨酸 (CySH)	16.51	5.00	21.39	97.7	1.6	16.48	0.14
胱氨酸 (CySSyC)	20.14	5.00	24.97	96.5	2.6	20.26	0.26

Tab. 1Analytical results of the samples

本法测得半胱氨酸、胱氨酸的回收率为 97.7% 和 96.5%, RSD 为 1.6% 和 2.6%, 测定结果与滴定法 基本一致,表明胱氨酸片剂中辅料物质不存在干扰, 本法测定结果是可靠的。

3 结论

采用简单活化处理的玻碳电极间接方波伏安法 测定制剂中胱氨酸和半胱氨酸,准确度高,选择性好, 辅料中共存物质无干扰,[Fe(CN)₆]³⁻还原峰电流 差与半胱氨酸浓度具有良好的线性关系,检测下限 低,操作简单。

参考文献

- [1] 陈时洪, 刘勋. 溴 亚铁滴定法测定胱氨酸[J]. 西南师范大学 学报(自然科学版),2002,27(4):614
 CHEN SH, LIU X. Cystine measured by ferrous bromine titration[J]. J Southwest China Normal Univ(Nat Sci),2002,27(4):614
- [2] 王万岭.比色法测定胱氨酸片的含量[J].中国生化药物杂志,
 2000,21(6):293
 WANG WL. The contents of cystine measured by colorimetric method[J]. Chin J Biochem Pharm ,2000,21(6):293
- [3] 中华人民共和国药典 2015 年版 . 二部[S]. 2015 :1175 ChP 2015. Vol [S]. 2015 :1175
- [4] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京:高等教育出版社, 1983:266

药物分析杂志



CHEN YZ. Organic Analysis [M]. Beijing : Higher Education Press ,1983 :266

- [5] HSIAO Y ,SU W ,CHENG J ,et al. Electrochemical determination of cysteine based on conducting polymers/gold nanopar-ticles hybrid nanocomposites[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(20):6887
- [6] ZHENG Y ,LIU H ,MA G ,et al. Determination of S-propar-gylcysteine in rat plasma by mixed-mode reversed-phase and cationexchange HPLC-MS/MS method and its application to pharmacokinetic studies[J]. J Pharm Biomed Anal, 2011, 54(5):1187
- [7] 张卫办, 翟丽. 旋光度法测定 L- 半胱氨酸含量[J]. 华北煤炭 医学院学报,2001,3(4):435 ZHANG WB , ZHAI L. Determination of L-cysteine content by polarimetry[J]. J North China Coal Med Coll ,2001,3(4):435
- [8] 赵成,崔吉茂,陈松.单扫描极谱法测定胱氨酸与半胱氨酸的研 究[J]. 职业卫生与疾病, 2004, 19(3):206 ZHAO C, CUI JM ,CHEN S. Determination of cysteine by single scan polarography[J]. J Occup Health Dis ,2004 ,19(3):206
- [9] 曹秋娥,李菲.药物中半胱氨酸的流动注射荧光测定方法研究 [J]. 云南大学学报, 2003, 25(3):266

CAO QE .LI F. Study on the flow injection fluorometry of cysteine in drugs[J]. J Yunnan Univ ,2003 ,25(3):266

[10] 刘海坤,周端赐,李拓,等.用自动滴定微库仑计分别测定混 合物中半胱氨酸及胱氨酸的含量[J].分析化学,1983,12(9): 836

LIU HK ,ZHOU DC ,LI T ,et al. The contents of the mixture in cysteine and cystine respectively measured by the automatic titration microcoulomb[J]. Anal Chem ,1983 ,12(9):836

- [11] 杜宝中,姚秉华,薛力,等.电位滴定法测定半胱氨酸和胱氨酸 的研究及应用[J].分析科学学报,2004,20(6):622 DU BZ , YAO BH , XUE L , et al. The research and application of cysteine and cystine measured by the potentiometric titration method [J]. J Anal Sci ,2004 ,20(6):622
- [12] 王鸿漳. 脱毛废水中硫离子、半胱氨酸和胱氨酸的测定[J]. 陕 西科技大学学报,1983,2(2):39

WANG HZ. Sulfur ions ,cysteine and cystine measured in the hair removal wasted water [J]. J Shaanxi Univ Sci Technol ,1983,2(2) : 39

(本文于 2017 年 6 月 9 日收到)

· 1392 ·



2018年 第54卷

知识与经验

自动电位滴定法间接测定过氧乙酸消毒液中 过氧乙酸

戴兴德,白 莹,张小林* (甘肃医学院,平凉 744000)

中图分类号: 0655.2 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-4020(2018)08-0970-03

过氧乙酸(PAA)是一种强氧化剂,具有良好的 杀菌消毒能力,可用于医疗卫生、食品工业等领域。 目前过氧乙酸的测定方法主要有滴定法^[1-2]、分光光 度法^[3]、气相色谱法^[4]、离子色谱法^[5]、液相色谱 法^[6]、电化学法^[7]等。过氧乙酸消毒液中过氧乙酸 的测定属常量分析,GB/T 19108-2003^[1]给出了过 氧乙酸的滴定分析法,即碘量法,先用高锰酸钾除去 样品中过氧化氢,再进行碘量法滴定,两个阶段对酸 度的要求不一致。试验证实:高酸度导致副反应增 加,直接影响后续测定结果^[8]。同时,该方法程序复 杂,指示剂加入时机难把握,滴定终点不易判定。

 $K_2 Cr_2 O_7$ 作为氧化剂,集稳定性、基准性、高选 择性及强氧化性于一体,在硫酸溶液中, $K_2 Cr_2 O_7$ 和 过氧乙酸均可与 Fe^{2+} 定量反应。基于此,本工作以 $K_2 Cr_2 O_7$ 为滴定剂,采用自动电位滴定法同步测定 过剩 Fe^{2+} 而得到过氧乙酸的含量。本方法具有检 出限低,自动化程度高等优点,为今后修订过氧乙酸 消毒液的质量检验标准提供了技术依据。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ZD-2型(99)自动电位滴定仪,测量电极为 213型铂电极,参比电极为217型甘汞电极。

 $K_2 Cr_2 O_7$ 标准溶液: 0.0100 mol·L⁻¹,称取 2.9420gK_2 Cr_2 O_7 (基准)溶于适量水中,转移至 1 L容量瓶中,用水定容至1L。

 Fe^{2+} 标准溶液: 0.050 0 mol · L⁻¹,称取 7.600 0 g FeSO₄(分析纯)溶于适量冷沸水中,转移 至1L容量瓶中,用水定容至1L,密封保存。

过氧乙酸标准溶液:移取质量分数为16%的过

* 通信联系人。zxlplyz2005@126.com

• 970 •

氧乙酸溶液 8 mL,用水稀释至 500 mL,用碘量法标 定,将标定液用水二次稀释至 0.010 0 mol・L⁻¹,于 4 ℃冰箱内保存。

硫酸溶液:3 mol·L⁻¹,将170 mL硫酸溶于适量水中,冷却,稀释至1L,摇匀。

试验用水为蒸馏水。

1.2 方法原理

过氧乙酸具有强氧化性,在强酸性环境中使 Fe^{2+} 氧化生成较为稳定的弱氧化剂 Fe^{3+} ,在同一环 境下过剩的 Fe^{2+} 用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定,反应方 程式如下:

 $\rm CH_3 \rm COOOH + 2 Fe^{2+} + 2 \rm H^+ \longrightarrow$

 $\rm CH_3 \rm COOH + 2 Fe^{3+} + H_2 \rm O$

 $Cr_2 O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2 O$

 Fe^{3+}/Fe^{2+} 为可逆性氧化还原电对,当电对中 Fe^{2+} 含量趋于0时,瞬间产生电位跃迁即为终点,根 据 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的用量间接测得过氧乙酸的 质量。

1.3 试验方法

移取过氧乙酸消毒液样品稀释液(或过氧乙酸 标准溶液)适量,在搅拌中滴加 0.010 0 mol·L⁻¹高 锰酸钾溶液至稳定的浅粉色,加 3 mol·L⁻¹硫酸溶 液 10 mL,0.050 0 mol·L⁻¹ Fe²⁺标准溶液20.00~ 25.00 mL,室温静置反应 5 min 后,用 0.010 0 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定,仪器自 动识别终点,设置终点电位为 570 mV,预控电位为 80 mV,记录 K₂Cr₂O₇ 标准溶液的体积($V_{K_2Cr_2O_7}$, mL)。按公式(1)计算过氧乙酸的质量(m,mg):

 $m = \frac{c_{\rm Fe^{2+}} \times V_{\rm Fe^{2+}} - 6 \times c_{\rm K_2 Cr_2 O_7} \times V_{\rm K_2 Cr_2 O_7}}{2} \times 76 \quad (1)$

式中: $c_{Fe^{2+}}$ 为 Fe^{2+} 标 准 溶 液 的 浓 度, mol • L^{-1} ; $V_{Fe^{2+}}$ 为 Fe^{2+} 标 准 溶 液 的 体 积, mL; $c_{K_2Cr_2O_7}$ 为 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的浓度, mol • L^{-1} 。

收稿日期: 2017-09-20



2 结果与讨论

2.1 滴定曲线与终点电位的确定

按手动键,在自动电位滴定仪完成滴定,记录电 位(E)和 $V_{K_2Cr_2O_7}$,以 $V_{K_2Cr_2O_7}$ 为横坐标,E为纵坐标 绘制滴定曲线,见图 1。





由图 1 可知:曲线 1 开始状态只有 Fe²⁺,起步 电位低,在等当点出现前电位变化幅度不明显,在等 当点附近有一个明显上升的电位突跃,突跃宽接近 100 mV。加入过氧乙酸后,突跃现象提前出现,但 突跃高度位置及突跃范围宽度未发生变化(曲线 2, 曲线 3),这说明该滴定体系具有一定的稳定性,终 点电位的确定与过氧乙酸加入量无关。

利用 Origin 软件对该曲线进行一次微分,得到 一次微分曲线,见图 2,极高值对应点即为滴定终点 体积(V_{ep})。





Fig. 2 First differential curves of potential titration

由图 2 可知:曲线 1 的 V_{ep} 为 20.00 mL;曲线 2 的 V_{ep} 为 18.30 mL;曲线 3 的 V_{ep} 为 16.66 mL。 V_{ep} 随 PAA 体积的增大而减小, V_{ep} 对应图 1 中的电位 均为 570 mV,因此确定后续滴定终点电位(E_{ep})为 570 mV。

2.2 试验条件的选择

2.2.1 反应时间

移取 0.010 0 mol • L⁻¹ 过氧乙酸标准溶液 20.00 mL(含过氧乙酸 15.2 mg),按试验方法进行 测定,通过计算回收率考察反应时间对测定的影响。 结果表明:当反应时间小于 4 min 时,回收率随反应 时间呈递增趋势;当反应时间大于 4 min 时,回收率 达到 97%以上且维持稳定。试验选择反应时间为 5 min。

2.2.2 酸度

移取 0.010 0 mol • L^{-1} 过氧乙酸标准溶液 20.00 mL(含过氧乙酸 15.2 mg),按试验方法进行 测定,通过计算回收率考察了 3 mol • L^{-1} 硫酸溶液 加入量对测定的影响。结果表明:当 3 mol • L^{-1} 硫 酸溶液加入量小于 8 mL 时,回收率低于 97%;当 3 mol • L^{-1} 硫酸溶液加入量大于 8 mL 时,回收率 较高且稳定(97.3%~100%)。试验选择加入 3 mol • L^{-1} 硫酸溶液 10 mL 调节样品溶液酸度。 2.2.3 Fe²⁺加入量

移取 0.010 0 mol · L^{-1} 过氧乙酸标准溶液 20.00 mL(含过氧乙酸 15.2 mg),按试验方法进行 测定,通过计算回收率考察 Fe^{2+} 加入量对 $V_{K_2Cr_2O_7}$ 和回收率的影响,结果见图 3。



由图 3 可知:当 $V_{Fe^{2+}}$ <8.00 mL时,PAA 有过 剩,Fe²⁺ 完全消失,溶液起始电位大于 570 mV, K₂Cr₂O₇ 与 PAA 不反应, $V_{K_2Cr_2O_7} = 0$;当 $V_{Fe^{2+}} >$ 8.00 mL时,Fe²⁺有过剩, $V_{K_2Cr_2O_7}$ 随 $V_{Fe^{2+}}$ 的增加逐 渐增加;当 $V_{Fe^{2+}} > 14.00$ mL时,回收率较高且恒 定。为了降低滴定读数误差,提高滴定准确度,扩大 测定范围,试验选择 0.050 0 mol·L⁻¹ Fe²⁺标准溶 液的加入量为 20.00~25.00 mL。

2.2.4 预控电位

设定预控电位就是设定预控点到滴定终点的距 离,当预控电位离滴定终点较远时,滴定速率很快; 当预控电位接近滴定终点时,滴定速率很慢。试验 考察了不同预控电位时滴定回收率的情况,结果表 明:预控电位大于 60 mV 时,滴定回收率较高(大于 97%)且稳定。试验选择预控电位为 80 mV。

2.3 干扰试验

过氧乙酸消毒液中对过氧乙酸测定有干扰的物 质是过氧化氢,测定前已用高锰酸钾除去。试验结 果表明:当相对误差小于 $\pm 1\%$ 时,等量的乙酸、乙醇 和 10 倍 的 常 见 无 机 离 子 (NH₄⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、 Mg²⁺、Al³⁺、CO₃²⁻)均不干扰过氧乙酸的测定。

2.4 标准曲线与检出限

设定 $V_{\text{Fe}^{2+}}$ 为 20.00 mL,按试验方法移取含过 氧乙酸 50.0 mg 以内的过氧乙酸标准溶液进行电 位滴定,并绘制标准曲线。结果表明:过氧乙酸的质 量 在 0.38 ~ 15.0 mg 内 与 其 所 消 耗 的 0.010 0 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇ 标准溶液的体积呈线 性关系,线性回归方程为 y=16.60-0.438 s x,相 关系数为 0.999 1。

按试验方法平行测定空白溶液 11 次,由 3s/k(s)为空白溶液的标准偏差,k 为标准曲线的斜率)计算 方法的检出限为 10 μ g。

2.5 样品分析

移取过氧乙酸消毒液样品 0.50 mL,用水稀释 至 100 mL,移取稀释液 20.00 mL,按试验方法进行 分析,并将测定结果和碘量法测定值进行比对,同时 进行加标回收试验,计算回收率及测定值的相对标 准偏差(RSD),结果见表 1。

表 1 样品分析结果(*n*=6)

Tab.	1	Analytical	results of	' the	sample	n=6
I av.		2 mary cicar	results of	the	Sample	

븄므	测定值	m/mg	加标量 m/	测定总量 m	回收率/	RSD/	
17 5	碘量法	本方法	mg	/mg	%	%	
1	17.1	16.96	1.52	18.44	97.4	0.43	
2	17.8	17.71	1.52	19.20	98.0	0.32	

换算成原始样品中过氧乙酸的含量,1 号样品、 2 号样品中过氧乙酸的质量分数依次为 16.96%, 17.71%。

参考文献:

- [1] GB/T 19108-2003 过氧乙酸含量的测定[S].
- [2] 熊维维,刘艳琴,赵文良. 消毒产品中过氧乙酸含量测 定的不确定度分析[J]. 上海预防医学,2015,27(5): 280-282.
- [3] 毛陆原,罗成果,李玉娜,等. 空气消毒剂过氧乙酸含量 的酶催化光度法测定[J]. 郑州大学学报, 2005,26 (1):73-78.
- [4] 韩津生,孙文龙,袁爱红,等.消毒液中过氧乙酸的气相 色谱测定法[J].环境与健康,2004,21(6):410-411.
- [5] 郭治安,赵景婵,党高潮,等.离子抑制色谱法测定消毒
 剂中的过氧乙酸和过氧化氢[J].色谱,2003,21(5):
 524-526.
- [6] 郭治安,赵景婵,张小辉,等. 过氧乙酸消毒剂中多组分的快速反相液相色谱测定[J]. 分析化学,2004,32
 (10):1329-1332.
- [7] 顾雪凡,郑行望.过氧乙酸的现场电化学转换及其化学 发光法测定[J].陕西师范大学学报,2008,36(3):57-59.
- [8] 全国化学标准化技术委员会有机分会秘书处.《过氧乙 酸溶液》《过氧乙酸溶液 过氧乙酸含量的测定》国家标 准修订版说明[J].化工标准・计量・质量,2004(6): 16-17.

基于 K₂Cr₂O₇ 选择性氧化自动电位滴定法 测定食盐中碘含量

王玉1, 晁辉2, 戴兴德2, 张小林2,*

(1. 甘肃省平凉市食品检验检测中心, 平凉 744000; 2. 甘肃医学院, 平凉 744000)

摘 要:建立了碘酸钾 - 二价铁 - 重铬酸钾体系下测定食盐中碘的方法。在硫酸介质中,KIO₃和 K₂Cr₂O₇均可与 Fe²⁺发生定量反应,采用自动电位滴定法测定 KIO₃,对仪器滴定参数、试样分解、滴定时酸度、试剂用量、测定范围、共存元素影响等分析条件进行了实验优化。碘在 0.1 ~ 5.0mg 范围内与 K₂Cr₂O₇标准溶液体积呈线性关系,相关系数 r=0.9997,方法的检出限为 37µg。用于测定食盐中微量的碘,回收率为 96.67% ~ 99.59%,此方法准确度较高,操作简便、快捷,是当前测定加碘食盐中碘含量的最好方法之一。
 关键词:碘酸钾;自动电位滴定法;食盐;重铬酸钾 中图分类号:TS202.3/O657.8 文献标识码:A 文章编号:1006-2513 (2018) 03-0172-04

Automatic potentiometric titration determination of the iodine content in salt by potassium dichromate selective oxidation reaction

WANG Yu¹, CHAO Hui², DAI Xing-de², ZHANG Xiao-lin^{2, *}

(1. Gansu pingliang food inspection and testing center, Pingliang 744000;2. Gansu Medical College, Pingliang 744000)

Abstract: This paper describes a method for the determination of iodine in table salt using potassium iodate– bivalent iron–dichromate system. In sulfuric acid medium, both potassium iodate and potassium dichromate can have quantitative reaction with ferrous iron ions, potassium iodate is titrated by potassium dichromate with automatic potentiometric titration. The analysis conditions, such as instrumental titration parameters, sample decomposition, titration acidity, reagent dosage, determination range and coexisting elements were optimized. The calculation curve of iodine content and the potassium dichromate standard solution volume showed a linear relationship in the iodine content range of 0.1 to 5.0mg with the correlation coefficient of 0.9997 and the detection limit (3s/k) of $37\mu g$. The recovery rate was in the range of 96.67% ~ 99.59%. This method is simple, rapid, accurate and precise, and has been successfully used in determination of iodine in table salt.

Key words: potassium iodate; automatic potentiometric titration; salt; potassium bichromate

碘是合成人体甲状腺激素的重要原料,具 有重要的生理功能,缺乏、过多均危害人体健 康,食用加碘盐能有效地对人体补碘,1996年我 国政府以国家标准的方式规定食盐的碘添加剂为 KIO₃,碘盐含碘量(以碘计)为35±15mg/kg。 目前测定痕量碘的方法主要有:光度法^[1-7]、电 化学法^[8-9]等。传统分析采用碘量法^[10],先在食 盐样品中加入略过量硫酸酸化的碘化钾溶液,将 碘酸钾转化成碘分子,再用硫代硫酸钠溶液去标 定,从而测定出碘含量。碘量法两个阶段酸度环

收稿日期: 2017-11-05

*通信作者: 张小林(1968-), 男, 教授, 学士, 研究方向为分析与检测。E-mail: zxlplyz2005@126.com。

作者简介:王玉(1969-),女,高级工程师,主要从事食品检验。

境要求不一致,且硫代硫酸钠性质不稳定、淀粉加入时机难把握,因而导致实验结果差异性大。 自动电位滴定法测定碘酸钾碘碘盐含碘量有报道^[11-12],所用试剂、测定原理和碘量法完全相同。

在硫酸溶液中, Cr₂O₇²⁻和IO₃⁻均可与Fe²⁺定 量反应, K₂Cr₂O₇能氧化Fe²⁺而不能氧化I₂和Cl⁻; 基于K₂Cr₂O₇稳定性、选择性、基准性和强氧化 性,采用自动电位滴定法进行碘盐碘含量分析, 溶液易配易保存,无须反复标定,测定结果令人 满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZD-2型(99)自动电位滴定仪。

K₂Cr₂O₇标准溶液: 0.001000mol/L。称取 0.2942g K₂Cr₂O₇(基准)溶于适量水中,转入 1000mL 容量瓶中,定容,摇匀。

Fe²⁺ 溶液:约 0.01000mol/L。称取 Fe(NH₄)₂ (SO₄)₂·6H₂O (分析纯)4.000g,冷沸水溶解并定 容至 1000mL。

碘酸钾标准溶液: 0.0010mol/L。称取 3.6774g K₂Cr₂O₇(基准)溶于适量水中,转入 250mL 容量瓶中,定容,摇匀。

3mol/L 硫酸, 85% 磷酸。

1.2 测定原理

碘盐中的 IO₃⁻ 具有强氧化性,在强酸性环境 中将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺,在同一环境下过剩 Fe²⁺ 用 重铬酸钾标准溶液滴定,反应方程式如下:

 $2IO_3^- + 10Fe^{2+} + 12H^+ = I_2 + 10Fe^{3+} + 6H_2O$

 $Cr_2O_7^{2-}$ +6Fe²⁺+14H⁺ = 2Cr³⁺+6Fe³⁺+7H₂O

Fe³⁺/Fe²⁺ 为可逆性氧化还原电对,当电对中 Fe²⁺ 浓度为0时,瞬间产生电位跃迁即为终点, 根据重铬酸钾标准溶液体积用量间接测得碘盐样 品中碘元素含量。

1.3 测定方法

准确称取 25g 碘盐样品,50mL 蒸馏水溶解,加入 10.00mL Fe²⁺标准溶液、10mL 硫酸、5mL 磷酸,静置反应 15min,在自动电位滴定仪上完成滴定(终点电位 640mV,预控电位 80mV),记录 K₂Cr₂O₇标准溶液体积 V (mL),同时做空白对照实验(K₂Cr₂O₇体积用 V₀表示)。按照以下公式

计算碘元素质量 (mg) 和碘盐碘含量 (mg/kg)。

中国食品添加剂 China Food Additives

m (mg) =
$$\frac{6 \times 0.001 \times (V_0 - V)}{5} \times 126.90$$

分析测试

2 结果与讨论

2.1 滴定曲线与终点电位确定

按动手动键,在自动电位滴定仪完成滴定, 记录电位 E (mV)和 K₂Cr₂O₇标准溶液体积 V (mL),以 K₂Cr₂O₇标准溶液体积 V 为横坐标,电 位 E 为纵坐标,绘制 E-V 滴定曲线。图 la为 V_{KI03}=0,V_{Fe²⁴}=5.00 mL 时的电位曲线图,开始状态 只有 Fe²⁺,起步电位低,在等当电出现前电位变化 幅度不明显,而在等当电(8.50 mL)附近有一个明 显上升的电位突跃,突跃范围宽度达 150mV,利用 Origin 软件对该曲线进行一次微分,所得一次微分 曲线(图 lb)极高值对应点就是终点,显示终点体 积为 V_{ep}=8.50 mL,由此获得 Fe²⁺与 Cr₂O₇²⁻反应计 量关系为 5.89:1,和反应方程式基本一致,说明 K₂Cr₂O₇电位滴定法滴定 Fe²⁺具有较高的准确度。



图 2a 为 V_{KIO_3} =7.50mL, $V_{\text{Fe}^{2+}}$ =5.00 mL 时 的 电位曲线图,相对 V_{KIO_3} =0.00mL 时,起步电位值 整体上移,这是由于滴定初期同步生成两种氧化 性物质 I_2 和 Fe³⁺,但临近终点时仍出现 160mV 突跃,一次微分曲线(图 2b)显示终点体积为 V_{ep} =4.80 mL,对应电位 640mV(图 2a)。改变 V_{KIO_3} ,滴定突跃宽度和终点电位保持不变。故确 定测定终点电位 E_{ep} =640mV。



中国食品添加剂 China Food Additives 分析测试



2.3 实验条件优化



取碘酸钾标准溶液 5.00mL (含碘 0.63mg,相当 于碘含量为 25mg/kg 的碘盐样品 25g),按实验方法考 察 Fe²⁺ 加入量对分析结果的影响。当 $V_{Fe^{2+}} < 3.00mL$ 时,零回收(图 3a),碘酸钾反应过剩,溶液中不存 在 Fe²⁺,所以 $V_{K_2C_2O_7}=0$ (图 3b);当 $V_{Fe^{2+}} > 5.00mL$ 时,回收率较高且稳定;当 $V_{Fe^{2+}} > 15.00mL$ 时,回 收率较仍处于高位 $V_{K_2C_2O_7} > 20.00mL$,为了降低滴定 读数误差,提高滴定准确度,扩大测定范围,本法选 择 Fe²⁺ 加入量为 20.00mL。

2.3.2 硫酸用量

作为含氧型氧化剂 KIO₃和 K₂Cr₂O₇,得电子 反应必须在酸性介质中完成。取碘酸钾标准溶液 10.00mL,按实验方法进行测定,考察硫酸加入量

<u>174</u> 2018年第3期 对回收率的影响,结果表明: 当 $V_{H_2SO_4}=0$ 时,反应 不发生,当 $V_{H_2SO_4}=2 \sim 8mL$ 时,回收率随 $V_{H_2SO_4}$ 递 增,反应趋于完全;当 $V_{H_2SO_4} > 9mL$ 时,回收率达 到最高并趋于恒定。实验确定硫酸加入量为10mL。 2.3.3 磷酸用量

滴定终点出现之前,溶液中存在三种有色物质,含量最高影响最大者当属Fe³⁺。准确移取KIO₃标准溶液10.00mL,在不同量的磷酸条件下做3次平行实验,测定结果的平均值见表1。

表 1 磷酸用量时的确定 (n=3) Table 1 Determination of the amount of phosphoric acid

		and and of pro-	ospiiorie deid
磷酸用量 /mL	0.0	5.0	10.0
测定值 /mg	1.2584	1.2720	1.2725
相对误差 1%	0.92	0.16	0.19

注: 10.00mL 碘酸钾标准溶液含碘 1.27mg。

从表 3 可知,不加入磷酸时,测定结果偏低,这是因为溶液含有大量 Fe³⁺ 而呈浅黄色,终 点颜色变化不敏锐,影响终点观察。加入磷酸 后,Fe³⁺ 生成了无色稳定的络合物 Fe[HPO₄]²⁻, 降低了 Fe³⁺ 的浓度,使 Fe³⁺/Fe²⁺ 的电位下降,增 大了突跃范围,并且消除了 Fe³⁺ 的颜色。加入 5mL 和 10mL 磷酸时,测定结果差异不大,所以 本方法选择加入 5mL 磷酸。

2.3.4 反应时间的影响

取碘酸钾标准溶液 5.00mL (含碘 0.64mg), 按实验方法进行了反应时间对分析结果的影响实 验,结果表明:反应时间低于 4min,回收率较 低;反应时间大于 4min,回收率较高且稳定。本 法选择反应时间为 5min。

2.3.5 预控电位确定

设定预控点就是设定预控点到终点的距离, 当离开终点较远时,滴定速度很快;当到达预控 点后,滴定速度很慢。取碘酸钾标准溶液 5.00 (含碘),按实验方法考察不同预控点时滴定回收 率情况,实验证实预控电位大于 60mV 时,有较 高且稳定的回收率,本法选择预控电位 80mV。

2.4 线性范围与检出限

按实验方法和仪器工作条件,移取含碘 0.0mg~5.0mg碘酸钾标准溶液进行电位滴定, 测得碘量在0.1mg~5.0mg内与所消耗K₂Cr₂O₇ 标准滴定溶液的体积呈线性关系,线性回归方程 m = 5.1199 ~ 0.1529V,相关系数为0.9997。对 含碘1.28mg 碘酸钾标准溶液进行6次平行测定, 其相对标准偏差(RSD)为0.53%,以3s/k 求得 方法的检出限为37μg。



Fig. 4 Linear relationship of mass volume

2.5 干扰分析

在优化的实验条件下,对含碘 0.64mg 的碘 标准溶液进行测定,当相对误差小于 0.2% 时, 同 浓 度 的 Sn⁴⁺、Pb²⁺、Bi³⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、 Zn²⁺、Cd²⁺均不干扰测定。碘盐样品组成单一, 干扰少,可直接进行滴定。

2.6 样品分析

2.6.1 回收率实验

表 2 回收率实验结果结果 (n=6) Table 2 Determination results of recovery tests (n=6)

民口口	本底值	加标量	测定值	回收率
作曲专	(mg)	(mg)	(mg)	(%)
ZH1701	0.306	0.150	0.451	96.67
ZH1702	0.452	0.228	0.679	99.56
ZH1703	0.618	0.488	1.104	99.59

自制不同含量的碘盐标准物质 3 份,具体配制 过程为:100g 氯化钠(分析纯)固体中准确加入 碘酸钾(分析纯)固体 3.81mg、5.61mg、7.69mg。 其编号和标准值分别为 ZH1701(15.3mg/kg)、 ZH1702(22.6mg/kg)、ZH1703(30.9mg/kg),用 本方法进行加标回收试验(n=6),加标回收率为 96.67%~99.59%,结果见表 1。

2.6.2 两种测定方法比较

取10份来自当地超市碘盐样品,分别用自

<mark>っ析测试</mark> 中国食品添加剂 China Food Additives

动电位滴定法和碘量法进行测定,对所测的结果 作比较,经统计学分析,两种方法测定样品中碘 含量结果无显著性差异(t = 1.253,查t界值表得 $t_{0.05}$ (9)=2.262, t < $t_{0.05}$ (9); P > 0.05),结果见表3。

表 3 两种方法结果比较

拦日旦				섉	吉果 (:	mg /kg	g)			
作而与	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
电位 滴定法	21.6	23.4	25.7	25.1	27.8	28.8	23.2	28.9	24.5	26.4
直接 滴定法	21.3	22.9	26.3	24.9	28.3	28.4	22.1	29.2	23.9	26.0

3 结论

碘盐组成成分单一,共存物质稳定且互不干扰,自动电位滴定法测定分析更具优势。与碘量法相比有以下优点:K₂Cr₂O₇集稳定性、高选择性及强氧化性于一体,无副反应,无干扰;K₂Cr₂O₇为基准物质,可直接配制标准溶液,具有更低的检出限。方法准确度高,回收率在96.67%~99.59%范围内;与碘量法比较结果无显著性差异。

参考文献:

- 王晓菊,郭飞君,李晓莉,等.阻抑-催化褪色动力学光度法 测定食盐中的微量碘[J].分析科学报,2006,22(4):72-74.
- [2] 王勇, 倪永年.动力学分光光度法测定食用碘盐中碘酸根
 [J].光谱学与光谱分析, 2008, 28 (6): 1387-1389.
- [3] 郭虹,杨玉竹.分光光度法测定食盐中微量碘[J].中国卫生 检验杂志,2007,17 (11):2106;2116.
- [4] 刘英红,马卫兴,何倩,等.联苯胺分光光度法测定食盐中 碘含量[J].理化检验:化学分册,2010,46 (1):74-75.
- [5] 翟好英,郑开秀,黄成华.苯胺蓝增色光度法测定食盐中的 碘[J].分析实验室,2007,26(7):45-47
- [6] 白林山,黎伟利. 靛蓝胭脂红 溴酸钾体系催化光度法测定 微量碘[J]. 分析实验室, 2001, 20 (30): 46-47.
- [7] 蔡成翔,兰翠玲.毛细管管数滴微型滴定法现场快速测定食盐中的碘酸钾 [J].食品科学,2007,28 (8):395-398.
- [8] 刘葵,孙衍华,汪建民.加碘食盐中微量碘的离子选择性电极测定[J].分析实验室,2006,25 (6):46-48.
- [9] 卫生部. 食品卫生检验方法:理化部分[M]. 北京:中国标准 出版社, 1986: 165.
- [10] GB/T5009.42-2003 食盐卫生标准分析方法 [S].
- [11] 李兰芳,黄明元,潘翊,等.自动电位滴定法与人工滴定 法测定碘盐浓度对比分析[J].海峡预防医学杂志,2006, 12 (5):34-35.
- [12] 麦浪,梁雄宇,黄活,等.食盐中碘含量的自动电位滴定法测 定研究[J].中国地方病防治杂志,2012,10(5):357-358.





2018年 第54卷 3

基于 K₃[Fe(CN)₆]选择性氧化自动电位滴定法 同时测定药剂中半胱氨酸和胱氨酸

薛林科,张小林* (甘肃医学院,平凉 744000)

中图分类号: O657.1 文献标志码: B 文

目前常见的测定半胱氨酸(CySH)和胱氨酸 (CySSCy)的方法有容量分析法^[1]、光度分析法^[2]和 微库仑滴定法^[3]等。受药剂本身浊度的影响,容量 分析法和比色法干扰严重;微库仑滴定法可实现二 者同时测定,但所用滴定剂碘和溴具有挥发性和腐 蚀性,给实际分析工作带来不便。电位滴定法同时 测定半胱氨酸和胱氨酸虽有文献报道^[4],但以汞离 子作滴定剂,安全性受到质疑,且除杂程序繁琐。

铁氰化钾 $(K_3[Fe(CN)_6])$ 是一个具有高选择 性的弱氧化剂,能氧化半胱氨酸而不能氧化胱氨酸 和 SO_3^{2-} ; $K_3[Fe(CN)_6]$ 又是基准物质,可以直接配 制标准溶液。在 pH 6 时,胱氨酸与 NaHSO₃ 定量 反应生成还原性更强的半胱氨酸^[5],半胱氨酸中的 巯基 (- SH) 可 将 K_3 [Fe (CN)₆] 还 原 为 K_4 [Fe(CN)₆],基于此,本工作以 K_3 [Fe(CN)₆]为 滴定剂,采用自动电位滴定法同时测定药剂中半胱 氨酸和胱氨酸的含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ZD-2型自动电位滴定仪,测量电极为 213 型铂 电极,参比电极为 217 型甘汞电极;pHS-3C 型数字 式酸度计。

 K_3 [Fe(CN)₆]标准溶液:0.0100 mol·L⁻¹。 半胱氨酸标准溶液:0.0100 mol·L⁻¹。 胱氨酸标准溶液:0.0100 mol·L⁻¹。 所用试剂均为分析纯;试验用水为二次蒸馏水。

- 1.2 试验方法
- 1.2.1 半胱氨酸测定

移取试样液(CySH 浓度在 0.01 mol・L⁻¹左

收稿日期: 2017-03-22 * 通信联系人。zxlplyz2005@126.com

• 350 •

文章编号:1001-4020(2018)03-0350-03

右) 20.00 mL、0.1 mol・L⁻¹ NaOH 溶液 20 mL 于
200 mL 烧杯中,用 0.010 0 mol・L⁻¹K₃ [Fe(CN)₆]
标准溶液滴定,仪器自动识别终点,设置终点电位
-68 mV,记录滴定剂体积 V₁(mL)。由 V₁ 求得
CySH 含量。

1.2.2 胱氨酸测定

移取试样液(CySSCy 浓度在 0.01 mol·L⁻¹左 右) 20.00 mL于 200 mL 烧杯中,加入 100 g·L⁻¹ NaHSO₃ 溶液 4 滴,搅拌 5 min,测定方法同 1.2.1节,记录滴定剂体积 V_2 (mL)。由 $V_2 - V_1$ 求 得 CySSCy 含量。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的选择

2.1.1 终点电位

直接移取 0.010 0 mol • L^{-1} 半胱氨酸标准溶液 20.00 mL 于烧杯中,按动手动键,用自动电位滴定 仪完成滴定,记录电位 E(mV)和 0.010 0 mol • L^{-1} K₃[Fe(CN)₆]标准溶液体积 V(mL),以 V 为横坐 标,E 为纵坐标,绘制 E-V 滴定曲线,见图 1。



由图 1 可知:在等当点出现前电位变化幅度不 明显,而在等当点(17.00 mL)附近有一个明显上升



的电位突跃;对该曲线进行一次微分,所得一次微分 曲线(见图 2)极高值对应点就是终点。



图 2 电位滴定 dE/dV~V 曲线



由图 2 可知:滴定终点体积 $V_{ep} = 17.00 \text{ mL}$ 。 当滴定液体积 V 在 19.80~20.20 mL(滴定误差为 $-1\%\sim1\%$)时,对应电位突跃范围 $-186\sim50 \text{ mV}$, 故确定终点电位 $E_{ep} = -68 \text{ mV}$ 。

2.1.2 底液酸度

 K_3 [Fe(CN)₆]中的三价铁在碱性溶液中具有 更强的氧化性,当 pH 为 11~14 时, K_3 [Fe(CN)₆] 滴入后瞬间褪色,为了加快反应,提高滴定速率,选 择 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液作底液,同时在测定过 程中,尽可能少用缓冲溶液,以降低滴定介质的离子 强度,提高方法的灵敏度。

2.1.3 胱氨酸反应时间

移取 0.010 0 mol • L^{-1} 胱氨酸标准溶液 20.00 mL,改变反应时间,按照 1.2.2 节完成滴定 试验。结果表明:反应 5 min 后,每次耗用 K₃[Fe(CN)₆]滴定液的体积均为17.00 mL,意味着 胱氨酸完全转化为半胱氨酸。因此,试验选择室温 下搅拌反应 5 min。

2.1.4 滴定液用量试验考察了不同浓度(0.0010,0.010,0.050,

 $0.100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) K_3 [Fe(CN)₆]标准溶液对滴定的 影响,结果发现:用高浓度(0.100,0.050 mol · L⁻¹) K_3 [Fe(CN)₆]标准溶液滴定时,瞬间产生高电压, 造成滴定不连续或终点提前;用低浓度 (0.0010 mol · L⁻¹) K_3 [Fe(CN)₆]标准溶液滴定 时,滴定液用量大,滴定时间长。试验选择 0.0100 mol · L⁻¹ K_3 [Fe(CN)₆]标准溶液作滴 定液。

2.2 标准曲线

分别移取半胱氨酸(胱氨酸)标准溶液 0.50, 1.00,5.00,10.00,15.00,20.00 mL,按试验方法进 行测定,记录等当点时所消耗 K₃[Fe(CN)₆]标准溶 液的体积,以待测液的体积(x,mL)为横坐标,所消 耗K₃[Fe(CN)₆]标准溶液的体积(y,mL)为纵坐 标,作线性回归分析。当 $x \ge 1.00$ mL 时,线性关系 良好,线性回归方程分别为 $y_{CySH} = 0.850$ 3 $x_{CySH} = 0.017$ 84, $y_{CySSCy} = 0.849$ 8 $x_{CySSCy} + 0.054$ 4,相关系 数分别为 0.998 3,0.999 0。标准曲线斜率(slop) 无明显差异,表明一分子胱氨酸分解产生一分子半 胱氨酸,此结果与文献[5]报道一致;slop ≈ 0.85 ,说 明半胱氨酸与 K₃[Fe(CN)₆]反应的电子变化数为 0.85,不是整数;每1 mL 的 K₃[Fe(CN)₆]标准溶液 相当于 1.42 mg 半胱氨酸。

2.3 样品分析和回收试验

按胱氨酸 100 片(50 mg/片)处方量,取干燥恒 重的胱氨酸 5.000 0 g,淀粉 1 g,糊精 2 g,硬脂酸镁 0.1 g,另加半胱氨酸 2.000 g,配成模拟片粉,加 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 2 mL,搅拌溶解,定容至 1 L,移取 20.00 mL,按试验方法进行半胱氨酸和胱 氨酸的测定,平行测定 3 次,并进行加标回收试验, 计算测定值的相对标准偏差(RSD)和加标回收率, 结果见表 1。

	Tab. 1 Results of tests for sample analysis and recovery $(n=3)$							
测定物	标示量 $c/$ (mmol·L ⁻¹)	測定值 $c/$ (mmol・ L^{-1})	RSD/ %	加标量 $c/$ (mmol・L ⁻¹)	測定总量 c/ (mmol・L ⁻¹)	回收率 / %		
CySH	16.53	16.10	0.19	10.00	25.80	97.0		
				15.00	30.87	98.5		
				20.00	35.91	99.0		
CySSCy	20.83	20.96	0.27	10.00	30.99	100		
				15.00	36.00	100		
				20.00	40.68	98.6		

表 1	样品分析和加标回收试验结果(<i>n=3</i>)
1 D	

• 351 •



本法的加标回收率在 97.0% ~ 100% 之间, RSD 为 0.19%,0.27%,测定结果与标示量基本一 致,表明胱氨酸片剂中辅料物质不干扰分析,测定结 果可靠。

参考文献:

- [1] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京:高等教育出版社, 1983.
- [2] **王万岭. 比色法测定胱氨酸片的含量**[J]. 中国生化药 物杂志, 2000,21(6):293-294.
- [3] 刘海坤,周端赐,李拓,等.用自动滴定微库仑计分别测 定混合物中半胱氨酸及胱氨酸的含量[J].分析化学, 1983,12(9):836-837.
- [4] 杜宝中,姚秉华,薛力,等.电位滴定法测定半胱氨酸和 胱氨酸片的研究与应用[J].分析科学学报,2004,20 (6):622-624.
- [5] 王鸿彰. 脱毛废水中硫离子、半胱氨酸和胱氨酸的测定 [J]. 西北轻工学院学报, 1983(2):39-45.

文章编号:1004-1656(2018)03-0448-04

基于铁氰化钾选择性氧化间接光度法同时测定 药剂中半胱氨酸和胱氨酸

张爱菊 白 莹 张小林*

(甘肃医学院,甘肃 平凉,744000)

摘要: K₃ [Fe(CN)₆]作为一种高选择性的弱氧化剂,能氧化半胱氨酸而不能氧化胱氨酸。利用半胱氨酸分子中的巯基(-SH)可将 K₃ [Fe(CN)₆]还原为 K₄ [Fe(CN)₆] K_4 [Fe(CN)₆] 与 FeCl₃ 反应生成在 730 nm 处有最大吸收的可溶性蓝色物质 KFe [Fe(CN)₆] ,通过测定蓝色物质的吸光度,可间接测定半胱氨酸的含量,从而建立了准确、快速测定半胱氨酸和胱氨酸的新方法,对反应底物、显色剂和分析途径等条件进行优化。结果表明:铁氰化钾作底物,三氯化铁作显色剂间接光度法效果更好,半胱氨酸质量浓度在 0~80 μ mol·L⁻¹范围内与 A 呈良好的线性关系,线性回归方程为 A=0.0180+0.0084C(μ mol·L⁻¹),线性相关系数 r=0.9999,表观摩尔吸收系数 ε =0.84×10⁴L/(mol·cm)。方法用于实际药品中半胱氨酸和胱氨酸含量测定,结果与标示量基本一致。

关键词:半胱氨酸;胱氨酸;光度法;铁氰化钾 中图分类号:0657.32 文献标志码:A

Determination of cysteine and cystine in potions based on selective oxidation reaction of potassium ferricyanide by indirect photometric method

ZHANG Ai-Ju ,BAI Ying ZHANG Xiao-lin*

(Gansu Medical College , Pingliang ,744000 , China)

Abstract: K_3 [Fe(CN)₆] is a highly selective weak oxidant cysteine can be oxidized except cystine; K_3 [Fe(CN)₆] can be reduced to K_4 [Fe(CN)₆] by hydrosulfuryl group (-SH) in cysteine molecule and then K_4 [Fe(CN)₆] reacted with potassium ferricyanide FeCl₃ to form blue material (KFe [Fe(CN)₆]) which its maximum absorption wavelength is 730 nm the content of cysteine was indirectly by determinated the absorbance of the blue material. An accurate and fast spectrophotometric method for the determination the content of cysteine and cystine had been established chromogenic condition was optimized for reaction substrates and chromogenic agent and analysis. The results showed that the Indirect photometry is better by potassium ferricyanide as substrates and iron trichloride as chromogenic agent effect. A good linear relationship is obtained between the absorbance and the concentration of cysteine in the range of $0 \sim 80 \mu$ mol • L⁻¹ and the equation of the linear regression is $A = 0.0180+0.0084C(\mu mol • L^{-1})$ with a linear correlation coefficient is 0.9999. The molar absorbancy index is 0.84×10^4 L/(mol • cm). This proposed method has been applied to determine the content of cysteine and cystine in real pharma-ceuticals. The determination results is satisfactory.

Key words: cysteine; cystine; spectrophotometry; potassium ferricyanide

收稿日期: 2017-05-18;修回日期: 2017-11-08

联系人简介:张小林(1968-) ,男、教授、主要从事光电分析。E-mail:zxlplyz2005@126.com

以 Fe(Ⅲ)为底物滕氏蓝(文献中普遍将其误称为普鲁士蓝)间接光度法测定还原性物质研究 很多^[1-3] 这源于 Fe(Ⅲ)较强氧化性 ,Fe(Ⅲ)作底 液光度法测定药物中乙酰半胱氨酸和胱氨酸有报 道^[4-5]。然而在实验中有几个不可回避的事实:Fe (Ⅲ)作底液在强酸性环境中进行,必须控制 pH< 4.5 很难适应碱性环境下的反应;生成物 Fe(Ⅱ) 很不稳定 极易被空气氧化;氨基酸类物质既是还 原剂又是配位体,一部分 Fe(Ⅲ)将形成配合物, 从而导致吸光度下降。

胱氨酸是构成蛋白质的重要氨基酸,在生理 学上起着十分重要的作用。胱氨酸和半胱氨酸传 统测定使用碘量法^[6-7]、库伦滴定法^[8]、电位滴定 法^[9]和比色法^[10]。胱氨酸还原性较弱,但在 pH= 6 时,胱氨酸(CySSCy)与 NaHSO3 定量反应生成 还原性更强的半胱氨酸(CySH)。

 K_3 [Fe(CN)₆]是一个具有高选择性的弱氧化 剂,能氧化半胱氨酸而不能氧化胱氨酸。研究发 现,半胱氨酸分子中的巯基(-SH)可将 K_3 [Fe (CN)₆]还原为 K_4 [Fe(CN)₆], K_4 [Fe(CN)₆]与 FeCl₃ 反应生成可溶性深蓝色物质(普鲁士蓝) KFe^{III} [Fe^{II}(CN)₆],其最大吸收波长 λ max = 730nm 通过测定普鲁士蓝的吸光度,可间接测定 半胱氨酸。本文详细探讨了底物类型、显色方式、 底物用量、显色剂用量、反应温度、反应时间等因 素对测定半胱氨酸含量的影响。用于自制药剂样 品中胱氨酸含量测定 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);分析天平(0.1mg)(上海菁海仪器有限公司)。

半胱氨酸(上海蓝季生物有限公司)标准溶液: 1×10^{-3} mol·L⁻¹;胱氨酸(上海蓝季生物有限公司)标准溶液: 1×10^{-3} mol·L⁻¹;K₃[Fe(CN)₆]标准溶液: 1×10^{-3} mol·L⁻¹;Fe³⁺标准溶液: 1×10^{-3} mol·L⁻¹;Fe³⁺标准溶液(pH=4.5); 0.01 mol·L⁻¹HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=4.5); 0.01 mol·L⁻¹FeCl₃;0.01 mol·L⁻¹K₃[Fe(CN)₆]; 0.1% NaHSO3 溶液;胱氨酸片剂(山西云鹏制药有限公司)。所用试剂均为分析纯;水为二次蒸馏 水。

1.2 实验方法

1.2.1 半胱氨酸测定 在 50mL 容量瓶中加入 K₃ [Fe(CN)₆]标准溶液 5.00mL、适量半胱氨酸样 品液(标准溶液),充分振荡,水浴加热 10min (50°C),自然冷却加入 0.01mol·L⁻¹FeCl₃1.00mL、 缓冲溶液定容显色 15min,试剂空白作参比,用 1 cm 比色皿在波长 730 nm 处测定溶液的吸光度 A_{\circ} 1.2.2 胱氨酸测定 在 50mL 容量瓶中加入适量 胱氨酸样品液(标准溶液),0.1% NaHSO31.0mL, 振荡反应 5min,加 0.1mol·L⁻¹HCl 2.0mL 振荡, 60°C 恒温水浴加热 10min,加入 K₃ [Fe(CN)₆]标 准溶液 5.00mL,方法同前,定容显色,测吸光度 A_{\circ}

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 底液及显色剂的选择 配制半胱氨酸标 准系列(0~100µmol・L⁻¹),分别选用 K₃ [Fe (CN)₆]和 Fe³⁺标准溶液作底液,0.01mol・L⁻¹ FeCl₃和 0.01mol・L⁻¹ K₃ [Fe(CN)₆]作显色剂, 730nm 处测吸光度。结果表明:选用 Fe³⁺作底液 时 吸光度变化梯度不明显,线性度较差(图1曲 线 b),摩尔吸光系数 $ε \approx 0.29 \times 10^4$ L/(mol・cm), 文献^[1-3]报道与此不符。这缘于 Fe³⁺非基准性,副 反应多,部分 Fe³⁺与半胱氨酸发生配位(半胱氨酸 既是还原剂又是二齿配体),弱酸、中性环境无法 抑制 Fe³⁺水解。相对而言 K₃ [Fe(CN)₆]优势明 显,半胱氨酸浓度在 0~80µmol・L⁻¹有很好的线 性关系和更大的变化斜率(图1曲线 a),摩尔吸光 系数 $ε = 0.84 \times 10^4$ L/(mol・cm)。显然,滕氏蓝与 普鲁士蓝是同一物质,但形成机理不同。

 K^+ +Fe²⁺+[Fe(CN)₆]³⁻→ KFe^{III}[Fe^{II}(CN)₆] (滕氏蓝)

K⁺+[Fe(CN)₆]⁴⁻+Fe³⁺→ KFe^{III} [Fe^{II}(CN)₆] (普鲁士蓝)

滕氏蓝的形成是配合物内外界金属离子的交 换过程,反应速度慢,反应不完全;普鲁士蓝形成 是简单的阴阳离子作用,反应更快更彻底,吸光度 更大,显色体系更稳定。综上所述,选用 K₃ [Fe (CN)₆]作底液,FeCl₃作显色剂间接光度法测定 半胱氨酸浓度。







2.1.2 入射光波长的确定 实验方法不变 移取 4.00mL半胱氨酸定容显色,400~870nm 波长范 围内绘制吸收光谱(图2)。图2显示,最大吸 收波长为730nm,峰形尖锐,峰值较高,在 415nm 处有一弱小吸收峰,该峰为过剩 FeCl₃, 两峰相差300nm,互不影响,故本法选用730nm 为测量波长。



$C_{\rm CySH} = 80 \,\mu {\rm mol} \cdot {\rm L}^{-1}$

2.1.3 底液及显色剂用量的选择 铁氰化钾作 为反应物底液,三氯化铁作为显色物质,其用量直 接影响吸光度测定范围。在半胱氨酸过量情况下 (取半胱氨酸 10.00mL,保证铁氰化钾完全还原), 固定三氯化铁溶液 2.00 mL 加入一定体积铁氰化 钾,室温反应 10min 后定容显色,用1 cm 比色皿在 波长 730nm 处测定吸光度 A。图 3 是铁氰化钾在 0~8.00mL 范围内吸光度变化情况,可以看出,铁 氰化钾体积与吸光度 A 有很好的线性关系(A=-0.0084+0.1245V(mL), R=0.9989),保证测定吸 光度控制在 0.80 以内 _{K₃} [Fe(CN)₆]体积用量设 定为 5.00mL ,此时 K₃ [Fe(CN)₆] 浓度为 1×10⁻⁴ mol・L⁻¹。

半胱氨酸加入量不变,设定 K_3 [Fe(CN)₆]体 积 5.00mL,研究了三氯化铁用量对吸光度的影 响。结果显示:当三氯化铁溶液用量在 1.00mL 以 上时 A 达到最大且保持恒定。故选择三氯化铁溶 液的用量为 1.00mL。



 2.1.4 反应温度、反应时间的影响 准确加入半 胱氨酸标准溶液 4.00mL,改变水浴加热温度(10、 15、20、25、30、35、40、45、50℃),按原方法测定吸 光度 A。结果表明,当温度超过 30℃时,A 较大且 基本恒定。故反应确定为水浴恒温 50℃。

分析过程包括两个反应,半胱氨酸反应程度 直接影响测定结果准确性,准确加入半胱氨酸标 准溶液 4.00mL 定温反应一定时间后,定容显色, 静置 2min 测定吸光度 A,10min 后吸光度达到最 大且保持一小时不变。故选择反应时间 10min。 2.1.5 显色时间的确定 其他条件不变 逐步延 长静置显色时间 &min 后 A 基本恒定 A5min 后 A 略微变小 这是由于溶液中新生成的 $[Fe(CN)_6]^{4-1}$ 部分被溶解氧氧化为[Fe(CN)。]³⁻ ,蓝色物质普鲁 士蓝浓度下降。因此显色时间确定为15min。 2.1.6 底液酸度的选择 固定半胱氨酸标准溶 液用量 4.00mL ,试验不同酸碱环境对吸光度的影 响。结果表明:当 pH<2 时,吸光度均有不同程度 的降低 稳定时间缩短。这是因为溶液的酸度增 高导致半胱氨酸中-SH 的氧化电位升高 从而降低 了半胱氨酸还原 K_3 [Fe(CN)₆]的能力,显色生成 物溶解度下降;当 pH>10 时,吸光度开始下降;当 pH>12.5 时 显色液立即变为无色 吸光度接近于 0。试验选择 pH=4.5 HAc-NaAc 缓冲溶液作定容 介质。

2.1.7 胱氨酸测定条件 HSO₃⁻能被 [Fe(CN)₆]³⁻、 Fe³⁺氧化 故在胱氨酸分解反应完成之后 ,需将残 留 HSO₃⁻除去。实验证实 ,在胱氨酸分解液中加入 2.0mL0.1mol・L⁻¹ HCl ,60℃ 恒温水浴加热 10min 后 ,HSO₃⁻基本消失 吸光度 A 达到恒定。

2.2 半胱氨酸和胱氨酸线性度考查

对半胱氨酸和胱氨酸作浓度梯度 ($0 ~ 60 \mu mol$ • L⁻¹)的线性考查,回归方程斜率基本一致,由此 可知,胱氨酸与半胱氨酸为 1:1 的计量关系,由 此可知,在 pH=6 时,CySSCy 和 NaHSO3 有如下定 量反应:

CySSCy+NaHSO₃→CySH+CySSO₃Na

在吸光性贡献上,胱氨酸和半胱氨酸保持一致。该结果与文献^[9]报道一致。

2.3 工作曲线

配制半胱氨酸标准系列,绘制工作曲线。在0 ~80 μ mol·L⁻¹范围内与A与浓度呈良好的线性关系,回归方程为:A = 0.0180 + 0.0084*C*(μ mol·L⁻¹)相关系数*r*=0.9999;按实验方法平行测定空 白 10 次,标准偏差 s 为 0.01,最低检出量为 3.5µmol・L⁻¹。

2.4 干扰性试验

铁氰化钾作底液,除 Na⁺、K⁺之外,多数金属 离子有干扰,瞬间形成沉淀。半胱氨酸浓度为 80μmol・L⁻¹,当相对误差不大于5%时,除同浓度 抗坏血酸、葡萄糖、果糖等还原性糖有干扰之外, 常见共存物质甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、苯 丙氨酸、丝氨酸、赖氨酸、精氨酸、谷氨酸、淀粉均 不影响测定。

胱氨酸片剂辅料物质中不存在上述干扰物 质,说明本法用于测定药剂中胱氨酸和半胱氨酸 时,不需做样品除杂预处理。

2.5 样品分析

取 2 片胱氨酸片剂(50mg/片)挤压磨碎,溶解 在少量水中,过滤滤液定容为500mL,取 2.00mL, 按照 1.2 实验方法测定,并做加标回收,结果见表 1。

表 1 样品分析结果(*n*=6)

Table 1 Analytical results of the samples(n	=6)
--	-----

	平均值	$BSD(\alpha)$	加标量	测定量	回收率
(μ mol • L ⁻¹)	(μ mol • L ⁻¹)	KSD(%)	(μmol • L ⁻¹)	$(\mu mol \bullet L^{-1})$	(%)
64. 14 64. 50			4.00	68.45	97.32
65.04 64.26	61 56	0.52	8.00	72.29	96.58
64. 86 64. 53	04. 30	0.33	12.00	76.33	98.21

半胱氨酸的回收率试验结果在 96~99% 范围 内 表明本法测定结果是可靠的,根据六次平均值 计算胱氨酸片剂中的有效成分为 48.42mg/片,与

参考文献:

- [1]郑立庆,李晶,范顺利,等.铁氰化钾-三氯化铁显色体系 分光光度法测定特布他林[J].化学研究与应用,2010, 22(7):961-964.
- [2]潘自红 胡小明 刘巧茹 等.铁氰化钾反应体系分光光 度法测定对乙酰氨基酚含量[J].理化检验:化学分册, 2012 48(8):985-986.
- [3] 温欣荣 涂常青.铁氰化钾-三氯化铁光度法测定药物 中青霉胺[J].化学世界 2015 56(8):467-470.
- [4]涂常青 温欣荣.普鲁士蓝光度法测定药物中乙酰半胱 氨酸含量[J].化学研究与应用 2015 27(6):940-944.
- [5]彭庆初 高鸿.示波极谱滴定研究[J].化学学报,1986, 44:413-416.

[6]陈耀祖.有机分析[M].北京:高等教育出版社,1983:

标示量(50mg/片)基本一致,相对误差为 3.16%, 控制在 5%以内,表明本法准确度较高。

266.

- [7] 刘海坤 周端赐 谢湘音 ,等.用库仑滴定法分别测定半 胱氨酸和胱氨酸的研究 [J].暨南理医学报 ,1982 ,(2): 80-89.
- [8] 刘海坤,周端赐,李拓.用自动滴定微库仑计分别测定 混合物中半胱氨酸及胱氨酸的含量[J].分析化学, 1983,12(9):833-837.
- [9]杜宝中,姚秉华,薜力,等.电位滴定法测定半胱氨酸和 胱氨酸的研究及应用[J].分析科学学报,2004,20(6): 622-624.
- [10] 王万岭.比色法测定胱氨酸片的含量 [J].中国生化药 物杂志 2000 21(6):293-294.

(责任编辑 李 方)

【论 著】

重铬酸钾自动电位滴定法测定有效氯方法的建立

戴兴德,白 莹,张小林 (甘肃医学院,甘肃平凉 744000)

摘要 目的 建立 $K_2Cr_2O_7$ 自动电位滴定法测定 84 消毒液中有效氯的新方法。方法 对仪器滴定参数、反应时间、滴定时酸度、试剂用量、测定范围和共存物质影响等分析条件进行优化。用 0.010 0 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液同步完成原溶液 Fe^{2+} 和过剩 Fe^{2+} 测定,计算有效氯含量。结果 有效氯在 0.37 mg ~ 45.0 mg 范围内与其耗用 $K_2Cr_2O_7$ 标准滴定溶液体积呈线性关系 相关系数为 0.996 8 ,方法检出限(3 s/k)为 12 μ g。结论 该方法用于样品中有效氯测定 ,RSD(n=6)为 0.27%~0.62% ,与碘量法相比较 ,两种方法测得的均值无显著性差异。

关键词 84 消毒液;有效氯;重铬酸钾;自动电位滴定法 中图分类号:R187 文章编号:1001-7658(2018)02-0088-04

文献标识码: A DOI: 10.11726/j.issn. 1001 - 7658.2018.02.003

Determination of active chlorine in sodium hypochlorite by potassium dichromate automatic potential titration

DAI Xing – de BAI Ying ZHANG Xiao – lin (Gansu Medical College Pingliang Gansu 744000 ,China)

Abstract Objective To establish a new method to determine active chlorine in sodium hypochlorite by potassium dichromate automatic potentiometric titration. **Method** The analysis conditions were optimized with instrumental titration parameters reaction time titration acidity and reagent dosage and coexisting elements. The original ferrous ion and excess ferrous ion are determined by using 0.01 mol/L potassium dichromate standard solution synchronization so that active chlorine content can be calculated. **Results** The calculation curve of active chlorine content vs. the consumption of Potassium dichromate standard showed a linear relationship in the active chlorine content range of 0.37 mg to 45.0 mg with the correlation coefficient of 0.996 8 and the detection limit (3 s/k) of 12 μ g. **Conclusion** The method can be applied to the determine active chlorine in samples. The relative standard deviation (n = 6) was found to be 0.27% - 0.62%. There is no significant difference between potentiometric titration and iodimetry.

Key words sodium hypochlorite; active chlorine; potassium dichromate; automatic potentiometric titration

84 消毒液中有效氯测定属于常量分析 ,测定方 法有碘量法、试纸法⁽¹⁾ 和光度法^(2,3)等。传统含量 测定采用碘量法⁽⁴⁾ ,该法硫代硫酸钠滴定液标定比 较繁琐、耗时 ,变色程度难以把握。 $K_2Cr_2O_7$ 集稳定 性、基准性、高选择性及强氧化性于一体 ,基于硫酸 溶液中 $K_2Cr_2O_7$ 和有效氯均可与 Fe^{2+} 定量反应的 特点 ,以 $K_2Cr_2O_7$ 为滴定剂 ,采用自动电位滴定法同 步测定过剩 Fe^{2+} 而获取有效氯含量。 $K_2Cr_2O_7$ 为基 准物质 ,可直接配制标准溶液 ,测定结果不受 Fe^{2+}

(作者简介) 戴兴德(1978-), 男, 甘肃静宁人, 本科, 副教授, 主要 从事食品药品分析研究工作。

〔通讯作者〕 张小林 Email: zxlplyz2005@126.com

准确度影响,Fe²⁺溶液无需标定。建立 K₂Cr₂O₇ 自 动电位滴定法有助于降低有效氯含量检出限,提高 实验自动化程度,为修订84 消毒液的质量检验标准 提供技术依据。

- 1 材料与方法
- 1.1 材料

ZD - 2型(99) 自动电位滴定仪、0.010 0 mol/L K₂Cr₂O₇ 标准溶液、0.05 mol/L Fe²⁺ 溶液、3 mol/L 硫酸溶液均为国内产品。漂精片(有效氯含量≥ 50%)和84 消毒液均为国内市售产品。

1.2 试验方法

1.2.1 有效氯标准液配制 称取7g漂精片,加适

量蒸馏水超声分散溶解后定容至1000 ml,碘量法 测其有效氯浓度(准确移取有效氯标准液20.00 ml, 加碘化钾固体2g,静置5 min,用硫代硫酸钠标准溶 液滴定),二次稀释至0.0100 mol/L。

1.2.2 电位滴定测定法 移取 84 消毒液 2.00 ml, 置于 100 ml 容量瓶中 加蒸馏水稀释至刻度,摇匀。 取该稀释液 10.00 ml 于碘量瓶中,依次加入 3 mol/L 硫酸溶液 14 ml、0.05 mol/L Fe²⁺溶液 20.00 ml 加盖 并振摇混匀后,室温静置反应 10 min 后,将反应液 转入烧杯,在自动电位滴定仪上完成滴定(仪器自 动识别终点,终点电位:570 mV,预控电位: 100 mV),记录终点电位 K₂Cr₂O₇标准溶液体积 V(ml) 同时做空白对照, K_2 Cr₂O₇体积用 V₀(ml) 表 示,计算有效氯质量(mg)和有效氯百分含量(w/v)。

有效氯含量(mg) = $\frac{6 \times 0.01 \times (V_0 - V)}{2} \times 74.5$

有效氯百分含量(w/v) =

$$\frac{6 \times 0.01 \times (V_0 - V) \times 74.5}{2 \times 2 \times \frac{10}{100}} \times 100\%$$
 (2)

1.2.3 碘量法 精密量取 84 消毒液 2.00 ml,置于 100 ml 容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度,摇匀。精密 移取该稀释液 1.00 ml 于碘量瓶中,加碘化钾固体 2 g 静置 5 min,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,根据 硫代硫酸钠体积计算样品有效氯含量。

1.2.4 试验条件的优化 取有效氯标准溶液
20.00 ml(含 NaClO14.9 mg) 按1.2.2 试验方法测定 通过计算回收率对试验条件进行优化:①反应时间;②硫酸加入量;③Fe²⁺设定量;④预控点选择。

1.2.5 线性范围与检出限 按电位滴定测定法和 优化后的试验条件,准确移取有效氯标准溶液 5.00 ml、10.00 ml、15.00 ml、20.00 ml、30.00 ml、 40.00 ml、50.00 ml 进行电位滴定 绘制工作曲线 确 定线性范围 并计算相关系数(R) 接受标准 R > 0.98。 1.2.6 干扰分析 取有效氯标准溶液 20.00 ml,研 究 MnO_4^{2-} 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 NH_4^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 对测定体系的干扰情况。

1.2.7 样品分析 针对4份84 消毒液样品(批号 分别为170210、170607、170813、1704106),按照优 化后的条件,应用自动电位滴定法测定,计算相对标 准偏差(RSD),并与标示量作比较。

1.3 统计学分析方法

用自动电位滴定法和碘量法测定同一样品有效 氯含量,最后进行准确度检验(*t* 检验),各平行6次, *t* < *t*_{0.05,10} 表示均值无显著性差异。

2 结果

2.1 滴定曲线与终点电位确定

以 $V_{K_2Cr_2O_7}$ 为横坐标, E 为纵坐标绘制滴定曲线 见图 1。图 1 中 a 线表示 $V_{NaClO} = 0.00$ ml 时的电位 图,开始状态只有 Fe^{2+} ,起步电位低,在等当点出现 前电位变化幅度不明显,而在等当点附近有一个明 显上升的电位突跃,突跃宽接近 100 mV。图 1 中 b 线表示 $V_{NaClO} = 10.00$ ml 时的电位图,显示线条的突 跃提前出现,但突跃高度及突跃范围宽度未发生变 化,说明该滴定体系具有一定稳定性。



利用 Origin 软件对该曲线进行一次微分,所得 一次微分曲线见图 2。图中极高值对应点即为滴定 终点体积 V_{ep} 。 V_{ep} 随 V_{NaCIO} 增大而减小,但 V_{ep} 对应 图 1中的电位值 E 均在 570 mV 左右,因此确定后续 滴定终点电位 E_{ep} = 570 mV。



2.2 试验条件优化

2.2.1 反应时间的影响 当反应时间低于 8 min, 回收率随时间呈递增趋势; 当反应时间高于 8 min, 回收率达到高位且维持稳定,因此确定最佳反应时 间为 10 min。反应时间见图 3。

2.2.2 酸度的影响 硫酸加入量对回收率的影响 结果见图 4。当 $V_{H_2S_2O_4} = 0$ ml 时,反应不发生;当 $V_{H_2S_2O_4} = 2$ ml ~ 14 ml 时,回收率随 $V_{H_2S_2O_4}$ 递增,反应 趋于完全; $V_{H_2S_2O_4} = 14$ ml 时,回收率达到最高;当 $V_{H_2S_2O_4} > 14 ml 时 NaClO 酸化分解 回收率降低。选择硫酸加入量为 14 ml。$



图4 硫酸用量对回收率的影响

2.2.3 Fe²⁺加入量的影响 Fe²⁺设定量对分析结 果的影响见图 5 和图 6。当 $V_{\text{Fe}^{2+}} < 8.00$ ml 时 $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0$ ml,说明 Fe²⁺完全被 NaClO 氧化;当 $V_{\text{Fe}^{2+}} > 8.00$ ml时 Fe²⁺有过剩, $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} > 0$ ml, $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ 和回收率随 $V_{\text{Fe}^{2+}}$ 增加;当 $V_{\text{Fe}^{2+}} > 15.00$ ml 时,回收 率趋于高位且恒定。为减少滴定管读数误差(RE < 0.1%)确保 $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \ge 10.00$ ml,扩大测定范围,选 择 Fe²⁺标准溶液设定量为 20.00 ml。



图 5 Fe^{2+} 加入量对 $K_2Cr_7O_7$ 的影响



图 6 Fe²⁺加入量对回收率的影响

2.2.4 预控点选择 预控点的作用是当离终点较远时 滴定速度很快;当到达预控点后,滴定速度很慢。图7显示:预控电位大于80mV时,有较高且稳定的回收率。故选择预控电位100mV。



2.3 线性范围与检出限

有效氯质量在 0.37 mg ~ 45.0 mg 内与所消耗 $K_2Cr_2O_7$ 标准滴定溶液的体积呈线性关系。线性回 归方程 m = 36.44 – 1.8717V 相关系数 r = 0.996.8, 检出限为 16 μ g。

2.4 干扰分析

相对误差小于 1.5% 时,除强氧化剂 $MnO_4^{2^-}$ 、 $Cr_2O_7^{2^-}$ 有干扰之外,10 倍的 NH_4^+ 、 Zn^{2^+} 、 Ca^{2^+} 、 Mg^{2^+} 、 Al^{3^+} 、 Cu^{2^+} 、 $CO_3^{2^-}$ 、 HCO_3^- 均不影响测定。

2.5 样品分析

电位法和碘量法对 4 批次 84 消毒液样有效氯 对照测定结果见表 1。电位滴定法相对标准偏差 (RSD) <1.0% ,查表求得 t_{0.05,10} = 2.228 *t* < t_{0.05,10} , 说明两种分析方法测得的均值无显著性差异 ,因此 自动电位滴定法可代替碘量法测定 84 消毒液样有 效氯含量。

表 I 件 品分析 结果							
样品	批号	标示量(w / v) (%)	电位滴定法测定量(w/v)(%)	RSD(%)	碘量法测定量(w/v) (%)	t 值	
А	170210	≥5.9	5.64	0.38	5.63	1.53	
В	170607	≥5.5	5.54	0.62	5.59	1.68	
С	170813	≥5.5	5.51	0.44	5.50	1.74	
D	170410	≥5	4.59	0.27	5.02	1.82	

(下转第94页)

中的葡萄糖酸氯己定,提取效率可达到95%以上。 采用乙腈 - 戊烷磺酸钠水溶液为流动相,反相离子 对色谱法测定葡萄糖酸氯己定凝胶样品的含量,样 品的加标回收率达到91.2%~99.3%,同时采用二 级管阵列检测器扫描标准和样品的紫外光谱,可进 一步排除干扰物质的影响。本研究建立的样品前处 理和检测方法操作简单快捷,具有较高的回收率和 准确度,适用于凝胶消毒剂样品中葡萄糖酸氯己定 的测定。

参考文献

- 杨艳伟 朱英. 消毒剂氯己定及其检测方法研究进展[J]. 中国 消毒学杂志 2015 32(10):1023-1026.
- (2) 邱凯. 氯己定类消毒剂的研究进展 [J]. 中国消毒学杂志,
 2010 27(4):460-462.

- (3) O'Grady NP ,Alexander M ,Dellinger EP *et al*. Guidelines for the prevention of intravascular catheter-related infections. Centers for Disease Control and Prevention [J]. MMWR Recomm Rep ,51 (RR-10):1-29.
- (4) 张卓娜 林少彬 杨艳伟.市售氯己定类消毒剂复配现状及其
 含量调查[J].中国消毒学杂志 2017 34(6):551-553.
- (5) 常新,王爽.高效液相色谱法对溶液中氯己定含量的测定[J]. 中国消毒学杂志 2000,11(1):44-45.
- (6) 李小荣.高效液相色谱法测定醋酸氯己定缓释凝胶中醋酸氯
 己定的含量[J].中国医院药学杂志,2008,28(19):1727-1728.
- (7) 中华人民共和国卫生部. 消毒技术规范[S]. 2002.
- (8) 温苹 范卓文.反相离子对高效液相色谱法及在药物分析中的 应用[J].黑龙江医药,1995 8(2):75-76.
- (9) 牟世芬,刘克纳,丁晓静.离子色谱方法及应用[M].第2版.北京:化学工业出版社 2005.

(收稿日期:2017-10-16)

(上接第90页)

3 讨论

目前,进入市场的含氯消毒剂仍以 84 消毒液为 主,对该消毒液中有效氯含量的检测直接采用 2002 年版《消毒技术规范》中间接碘量法,操作程序复 杂,影响因素较多;理论上来讲,ClO⁻具有强氧化 性,在强酸性环境中使 Fe²⁺氧化生成较为稳定的弱 氧化剂 Fe³⁺在同一环境下过剩 Fe²⁺用重铬酸钾标 准溶液滴定,Fe³⁺/Fe²⁺为可逆性氧化还原电对,当 电对中 Fe²⁺浓度趋于 0 时,瞬间产生电位跃迁即为 终点,根据重铬酸钾标准溶液体积用量间接测得 NaClO 质量;与碘量法相比,电位滴定法具有以下优 点:标准溶液可直接配制,无须标定; Fe²⁺浓度的准 确性不影响测定结果; 仪器自动识别终点 操作程序 简化 样品液的色度及浊度不影响有效氯分析。

参考文献

- 谢芳, 鮑宇刚, 汪传璧, 等. 有效氯含量测定的试纸法与滴定法
 的比较[J]. 中国消毒学杂志 2003, 30(3): 214-215.
- (2) 戴兴德,向晓明,涨小林.Fe(Ⅱ) 邻二氮杂菲阻抑光度法测 定消毒剂中有效氯[J].化学研究与应用,2017,29(1):108-111.
- (3) 向晓明 涨小林,戴兴德.藤氏蓝阻抑光度法测定消毒剂中有 效氯的实用性研究[J].中国消毒学杂志,2017,34(2),105-108.
- (4) 中华人民共和国卫生部. 消毒技术规范[S]. 2002.

(收稿日期: 2017-10-09)

【论 著】

藤氏蓝阻抑光度法测定消毒剂中 有效氯的实用性研究

向晓明 张小林¹ 戴兴德¹

(西北民族大学化工学院,甘肃兰州 730030; 1 甘肃医学院)

摘要 目的 建立一种藤氏蓝阻抑光度法,用于测定消毒剂中的有效氯。方法 采用分光光度计方法,利用活性 氯在酸性环境与 Fe(II) – 铁氰化钾显色反应原理,建立藤氏蓝阻抑光度法测定消毒剂中有效氯。结果 应用新 建立的方法在吸收波长为 720 nm,有效氯质量浓度在 0.15 ~ 3.5 μ g/ml 范围呈现良好的线性关系。线性回归方程 $\triangle A = 0.02 + 0.2268 \rho(\mu$ g/ml) 相关系数 R = 0.9969 检出限为 0.13 μ g/ml。结论 采用本研究建立的方法,用于 含氯消毒剂中有效氯测定,分析结果满意。

关键词 有效氯; 藤氏蓝; 阻抑光度法; 含量测定 中图分类号: R187.1 文章编号: 1001 - 7658(2017) 02 - 0105 - 04

文献标识码: A DOI: 10.11726/j. issn. 1001 - 7658.2017.02.002

Practical research on available chlorine in disinfectant detection by inhibition – spectrophotometry of Toshi blue

XIANG Xiao – ming ZHANG Xiao – lin^1 DAI Xing – de^1

(Northwest University for Nationalities Chemical Engineering Institute ,Lanzhou Gansu 730030; 1 Gansu Medical College ,China)

Abstract Objective Use potassium ivy's blue system to establish a new method for measuring available chlorine in disinfectant. **Methods** In the medium of sulfuric acid available chlorine significantly inhibited the chromogenic reaction of Fe (II) – Potassium system ,so inhibition – spectrophotometry of Toshi blue method was established to detect the available chlorine in disinfectant. **Results** The system measured in the experiment had a maximum absorption at 720 nm. The quality concentration of available chlorine was obeyed in the range of 0.15 ~ 3.5 µg/ml. The linear regression equation was $\Delta A = 0.02 + 0.2268\rho(\mu g/ml)$ and the correlation coefficient was 0.9969. The detection limit was 0.13 µg/ml. **Conclusion** The method can be used to measure available chlorine in chlorine disinfectants and the result is satisfactory. **Key words** *available chlorine; Toshi blue; inhibitory spectrophotometry method; content detection*

藤氏蓝是由铁氰化钾与 Fe²⁺(Fe^{II})反应形成的 颜色,而亚铁氰化钾与 Fe³⁺(Fe^{III})反应显色则称为 普鲁士蓝。这些化学反应显色可用于化学分析,且 文献报道较多^(1,2)利用 Fe^{II}还原性阻抑退色光度法 测定消毒液中过氧化氢和过氧乙酸取得了很好的效 果^(3,4)。本研究拟建立藤氏蓝阻抑光度法,即基于 Fe^{II}还原性藤氏蓝阻抑光度法测定含氯消毒液中有 效氯,现多数行业对有效氯的测定均采用碘量 法⁽⁵⁾。研究发现,在硫酸介质中,有效氯对铁(II) - 铁氰化钾形成藤氏蓝显色反应有显著的阻抑作

〔作者简介〕 向晓明(1970 -),女,甘肃嘉峪关人,硕士,副教授,从 事仪器分析教学与研究工作。

〔通讯作者〕 戴兴德 ,Email: plyz_dxd@163.com

用 据此建立有效氯光分析法 用于含氯消毒剂有效 氯含量测定。

- 1 材料与方法
- 1.1 试验材料

试验用仪器为 7230G 型可见分光光度计(国内 产品);配套使用试剂铁氰化钾和亚铁氰化钾均为 市售分析纯产品。

试验对象含氯消毒剂为一种国内生产的漂白粉 精片,有效氯含量质量分数50%,试验时临时溶解 于双蒸水中,制备成标准储备液。

1.2 试验方法

1.2.1 有效氯标准储备液配制 精确称取7g漂 白粉精片置于洁净玻璃容器内,加适量双蒸水经超 声分散溶解 将其全部转移入1000 ml 容量瓶中 加 水稀释到刻度 ,摇匀。用碘量法测定有效氯浓度 配 制成0.01 mol/L 的标准溶液置于棕色瓶内 ,于冰箱 保存3 d。用时再次稀释为1 mmol/L(35 μg/ml) 工 作液。

1.2.2 Fe^{2+} 标准溶液制备 称取由 110 ℃ 干燥至 恒重的硫酸亚铁 0.1520 g,用适量水溶解于 1 000 ml容量瓶定容,浓度为1 mmol/L。同时配制 5 mmol/L铁氰化钾,1 mol/L 硫酸溶液,2 mol/L 氢 氧化钠溶液和 0.1 mol/L 醋酸 – 醋酸钠缓冲溶液。 1.2.3 测定方法 取两只 50 ml 容量瓶,分别加入 1 mmol/L Fe^{2+} 标准溶液 5.00 ml 硫酸溶液 3 ml;在 其中一只容量瓶中加入适量有效氯(阻抑体系),另 一只不加(非阻抑体系),充分振荡后静置 3 min,再 加入氢氧化钠溶液 2 ml,醋酸 – 醋酸钠缓冲溶液 5 ml,铁氰化钾溶液1 ml,用水定容。以水为参比, 用 1 cm 比色皿在分光光度计上于 720 nm 处测阻抑 体系吸光度 A 及非阻抑体系吸光度 A_0 ,计算 $\Delta A = A_0 - A_0$

1.3 统计学方法

设定有效氯标示量,选取3种不同消毒剂,采用 两种方法进行测定分析。新建立的光度法与传统的 碘量法测定结果比较,*P*>0.05为差异无统计学意 义。

2 结果

2.1 吸收光谱

在 400~900 nm 波长范围内绘制不同体系的吸 收光谱显示(图1),阻抑和非阻抑两种体系吸收光 谱基本相似,最大吸收波长为 720 nm,峰形尖锐,峰 值较高,最大吸收波长处吸光度值随有效氯的加入 快速下跌,说明阻抑体系 Fe²⁺与有效氯之间仅存在 单纯的氧化还原反应。非阻抑体系和阻抑体系在 450 nm 处有一弱小吸收峰,阻抑体系高于非阻抑体 系,说明该吸收峰属于显色剂铁氰化钾和产物 Fe³⁺,但与主峰相距 260 nm,不影响滕氏蓝吸光度 测定。

2.2 试验条件选择

2.2.1 阻抑体系试剂加入顺序选择 试验发现,阻 抑体系中显色剂和样品液加入顺序对吸光度变化值 有影响。如图 2 所示,先加有效氯,吸光度变化明 显,A 随有效氯加入线性递减;而在滕氏蓝形成以 后,再次加入有效氯,A 保持不变。结果提示,滕氏 蓝结构中 Fe 表现出不同的化学价态,Fe(II)参与配 合物内界的形成,即使在强酸性环境下,配离子中 Fe(II) 很难被氧化,配位平衡体系不受氧化还原效

应影响,因此选择样品液先于显色剂铁氰化钾。



非阻抑体系 ρ_{Cl} = 0.00 μg/ml; 2. 阻抑体系 ρ_{Cl} = 2.00 μg/ml
 图 1 吸收光谱图



图 2 加入顺序对阻抑体系的影响

2.2.2 铁氰化钾用量选择 在 $V_{Fe^{2+}} = 7.50$ ml 时, 改变铁氰化钾用量,考察非阻抑体系吸光度变化情况吸光度随铁氰化钾体积增加而增大(图3),当铁 氰化钾体积超过1.50 ml 时,吸光度趋于恒定,此时 反应双方物质的量极为接近,由此说明滕氏蓝组成 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 个数比为1:1;吸光度最适宜读数范 围为0.2~0.8,当 $V_{K_3[Fe(CN)_6]} = 1.0$ ml 时,非阻抑 体系吸光度接近0.80,阻抑体系吸光度将控制在 0.80以内 符合可见光分析要求,故本法确定铁氰化 钾用量为1.0 ml。

2.2.3 Fe^{2+} 标准溶液用量选择 实验方法不变,设 定 $\rho_{CI} = 2.00 \ \mu g/ml$,考察 Fe^{2+} 标准溶液用量对体系 吸光度影响。结果表明,当 Fe^{2+} 标准溶液为5.00 ml 时,非阻抑体系吸光度和两体系吸光度差值(图4 曲线1、3)均达到最大,提示当前非阻抑体系中显色 剂不存在过剩;当 Fe^{2+} 标准溶液用量超过 5.00 ml 时,非阻抑体系吸光度恒定不变,阻抑体系显色反应 后 Fe^{2+} 严重过剩,吸光度继续增加(图4曲线2) 褪 色不明显, ΔA 随之变小;当 Fe^{2+} 标准溶液用量超 过 8.00 ml 时,阻抑体系和非阻抑体系无明显差别, △A =0。故本法选择 Fe²⁺用量为 5.00 ml。







图 4 Fe²⁺ 用量影响

2.2.4 硫酸用量选择 试验发现,有效氯在强酸性 环境下氧化性增强,常温下可氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} ,强 酸性环境也有利于抑制 Fe^{3+} 水解,因此阻抑反应在 硫酸介质中进行。试验证明,当硫酸用量在0~ 2.0 ml范围内, $\triangle A$ 随之增大;在2.0~4.0 ml时, $\triangle A$ 趋于恒定;超过4.0 ml时,反而减小。因此,在 本研究中硫酸用量选择用3.0 ml。

2.2.5 反应时间及反应温度的影响 反应时间超 过 3 min 后, 阻抑体系吸光度递减值达到最大并趋 于稳定; 升高温度,非阻抑体系吸光度基本不变, 阻 抑体系吸光度递减趋弱, 说明强酸性条件下高温促 使有效氯部分分解。故选择室温下反应, 反应时间 3 min。

2.2.6 显色酸度及显色时间的影响 结果显示,当 第二阶段显色反应体系 pH 值高于 6.0 时,Fe³⁺会 发生水解; pH 值低于 3.0 时,显色后会有蓝色沉淀。 故本实验用氢氧化钠中和硫酸之后,采用醋酸 – 醋 酸钠缓冲溶液控制显色酸度在 pH 值在 3.7 ~ 5.7 之间。考察显色时间对吸光度差值的影响,试验发 现,普鲁士蓝显色反应灵敏,在加入铁氰化钾的瞬 间,△A即达到最大且保持恒定,100 min 内变化不大,故本试验选择加入显色剂后随即测定吸光度。

2.3 工作曲线

配制有效氯标准系列,绘制工作曲线。有效氯 浓度在 0.15~3.5 μg/ml 范围内与 \triangle A 呈良好的线 性关系,回归方程为: \triangle A = 0.02 + 0.2268 ρ(μg/ml),由方程求得有效氯的表观摩尔吸光系数 为 0.8 × 10⁴ L/(mol • cm),相关系数 r = 0.9969。 按试验方法平行测定空白 10 次,标准偏差 s 为 0.01 ,最低检出量为 0.13 μg/ml。

2.4 共存离子的影响

结果表明,当有效氯浓度为 2.00 μ g/ml 时,相 对误差控制在 ±5% 以内,500 倍的 Na⁺、Cl⁻;100 倍 的 K⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、Zn²⁺、Ac⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、Al³⁺、 Co²⁺;50 倍的 Cu²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Br⁻都不干扰体系 对碘的测定。氧化性离子 MnO₄⁻、Cr₂O₇²⁻、BrO₃⁻等 干扰严重,但含氯消毒剂不存在这些氧化性离子。 由此可见,方法具有较好的选择性。

2.5 样品分析与比较

经对国内市售含氯消毒剂(含氯消毒片、漂白 粉和 84 消毒液) 测定显示,设定各消毒剂有效氯标 示量制备测定样液,按上述方法进行测定,同时与碘 量法作平行测定,并进行回收试验。6 次试验结果 表明,相对标准偏差(RSD) < 2.0%,回收率均在 95% ~98% 之间(表 1、表 2)。新建立的光度法与 传统的碘量法测定结果比较,差异无统计学意义(*P* >0.05)。

3 讨论

藤氏蓝是配位化合物,内外界均有铁,但价态不同,还原态Fe(II)参与配合物内界的形成,氧化反应在前,显色反应在后,符合阻抑光度分析要求;铁 氰化钾1.00 ml,Fe²⁺标液5.00 ml,硫酸3.00 ml,室 温下反应反应3 min,采用醋酸-醋酸钠缓冲溶液控 制显色酸度在 pH 值在3.7~5.7 之间,加入显色剂 后随即在720 nm 处测定吸光度。

在最佳条件下,有效氯浓度在 0.15 ~ 3.5 μg/ml范围内与 \triangle A 呈良好的线性关系,回归方 程为: \triangle A = 0.02 + 0.2268 ρ(μg/ml),由方程求得 有效氯的表观摩尔吸光系数为 0.8 × 10⁴ L/(mol·cm)相关系数r = 0.9969;按试验方法平 行测定空白10次标准偏差s = 0.01 最低检出量为 0.13 μg/ml。用于样品分析并与碘量法比较,检测 结果满意,表明该方法可靠。

样品名称	标示量 (μg/ml)	测定值 (µg/ml)	RSD (%)	加标量 (µg/ml)	测定值 (µg/ml)	平均回收率 (%)
含氯消毒片	1.20	1.16	0.65	0.35	1.50	97.14
漂白粉精片	1.20	1.15	0.95	0.35	1.49	97.14
84 消毒液	1.20	0.88	1.95	0.70	1.55	95.71

表1 藤氏蓝阻抑光度法对市售样品测定结果

表 2 新光度法与碘量法测定结果比较

样品名称	标示量 (µg/ml)	新光度法结果 (μg/ml)	碘量法结果 (μg/ml)
含氯消毒片	1.20	1.16	1.17
漂白粉精片	1.20	1.15	1.16
84 消毒液	1.00	0.88	0.91

参考文献

 郑立庆 李晶 范顺利 等. 铁氰化钾-三氯化铁显色体系分光光 度法测定特布他林 [J]. 化学研究与应用 ,2010 ,22(7):961-964.

(上接第104页)

灭菌条件下,从气化器直接注入浓度 880 g/L 过氧 化氢至少注入 0.8 ml,浓度显示值达到 5.00 mg/L 以上,灭菌时间80s时,过氧化氢灭菌抗力检测器 才能达到完全灭菌,并且过氧化氢浓度显示值与实 际加入量一致、灭菌效果重现性好。原因如下:①过 氧化氢注入方式选用微量蠕动泵技术从气化器直接 注入 消除了过氧化氢在管道残留 提高了过氧化氢 注入量的精确度,并控制过氧化氢注入量精度 $≤ \pm 0.3 \text{ mg/L}$ 。②检测室载物架选用铝合金网格 架 保证检测室内过氧化氢气体的均匀性。③为保 证两室过氧化氢浓度的一致性、固定灭菌时间、确保 灭菌时间的准确性和维持 H₂O₂ 浓度在灭菌阶段恒 定不变 增大了两检测室之间通孔 使用控制阀与通 孔孔径相同的气动球阀 ,并在气化室内安装循环风 扇和对流循环装置 保证过氧化氢浓度一致 缩短了 两室浓度达到一致的时间,使两室浓度达到一致的 时间缩短到5s以内。

本研究对过氧化氢灭菌抗力检测器各阶段产生 的等离子功效进行了评价,试验中未发现前等离子体 和过氧化氢扩散过程中产生等离子有灭菌效果,只有 产生的后等离子体能完全、快速解离残留的过氧化 氢,保证灭菌试验后自含式生物指示物的载片上无过 氧化氢残留。张剑等在研究过氧化氢扩散和等离子 体放电对嗜热脂肪杆菌芽孢杀灭效果比较中也曾提 出过氧化氢气体等离子体灭菌器主要灭菌因子是汽 化后的过氧化氢,筹离子体只是起到辅助作用⁽⁶⁾。 (2) 潘自红 胡小明 刘巧茹 等.铁氰化钾反应体系分光光度法测 定对乙酰氨基酚含量[J].理化检验-化学分册 2012 A8(8): 985-986.

(3) 向晓明 李花 涨小林.协同增敏铁(Ⅱ)-邻二氮杂菲阻抑光度 法测定微量过氧化氢[J].分析试验室,2015,34(11):1323-1324.

 (4) 张爱菊,王宇晶,张小林.铁(Ⅱ)-铁氰化钾阻抑光度法测定消 毒液中过氧乙酸[J].分析试验室 2016,35(2):237-239.

(5) 中华人民共和国卫生部. 消毒技术规范[S]. 2002.

(本文责编:蔡勃燕 收稿日期:2016-06-30)

综上所述,本研究研制的过氧化氢气体灭菌抗 力检测器温度、压力、时间等参数经检测符合国家标 准的要求,显示清晰,操作简便,检测腔中无过氧化 氢残留,环境中无过氧化氢泄露,安全环保。通过对 影响其准确度和重复性的使用条件、影响因素进行 了试验分析,制定出一套合理的操作规程,并采用该 设备对国内外常用的生物指示物和化学指示物进行 了验证试验,结果清晰明显。该设备适用于科研机 构与生产企业过氧化氢低温等离子灭菌器生物指示 物、化学指示物的相关性能鉴定。

参 考 文 献

- 顾健. 过氧化氢低温等离子体灭菌新技术 [J]. 中国消毒学杂志 2010 27(6):736-738.
- (2) 陈贵秋 宋江南 李世康 等. 过氧化氢低温等离子灭菌器灭菌 效果及其影响因素研究 [J]. 中国消毒学杂志 ,2011 ,28(3): 265-267 269.
- (3) 高振邦,刘川生,王晓艳.过氧化氢等离子体灭菌器对管腔类器械灭菌效果验证试验[J].中国消毒学杂志,2009,26(3):
 268-270.
- (4) 段莹 /何玮. 过氧化氢等离子低温灭菌效果观察 [J]. 中华医院 感染学杂志 2006 ,16(2):183-184.
- (5) 陈慧,黄浩.过氧化氢等离子体低温灭菌器灭菌效果评价[J]. 中国消毒学杂志 2008 25(4):432-433.
- (6) 张剑 史绍毅 朱亭亭 . 过氧化氢扩散和等离子体放电对嗜热脂肪杆菌芽孢杀灭效果比较[J]. 中国消毒学杂志 2014 .31
 (7):677-679 .682.

(本文责编:蔡勃燕 收稿日期: 2016-09-08)



2017年 第53卷 2

Fe(Ⅱ)-铁氰化钾阻抑分光光度法 测定消毒液中过氧化氢

陶锁军¹,张爱菊²,张小林^{2*} (1.甘肃省平凉市第一中学,平凉 744000; 2.甘肃医学院,平凉 744000)

中图分类号:O657.32 **文献标志码:**B

文章编号: 1001-4020(2017)02-0233-03

过氧化氢是一种强氧化剂,有漂白、防腐和除臭的效果,广泛用于药物合成、环境监测、临床消毒、食品生产等方面,实现对过氧化氢的灵敏检测一直是许多研究者关注的焦点。测定过氧化氢的方法主要有容量法^[1]、电化学法^[2]、色谱法^[3]和光度法^[4-5]等。近年来基于铁(III)-铁氰化钾体系测定还原性物质成为一大热点^[6-9],但尚未见铁(II)-铁氰化钾体系阻抑分光光度法测定过氧化氢的报道。研究发现,在硫酸介质中,Fe(II)可与铁氰化钾反应生成可溶性普鲁士蓝 KFe[Fe(CN)₆]^[10],其最大吸收波长(λ_{max})为720 nm,过氧化氢对铁(II)-铁氰化钾的显色反应有显著的阻抑作用。本工作据此提出了分光光度法测定消毒液中过氧化氢的含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计; FA 2004型分析 天平。

过氧化氢标准溶液:17 mg·L⁻¹,移取 30%(质 量分数)过氧化氢溶液 1.00 mL 稀释至 250 mL,用 高锰酸钾法标定其准确质量浓度后逐级稀释。

Fe²⁺标准溶液:0.001 mol・L⁻¹,称取在110 ℃ 干燥至恒重的硫酸亚铁 0.152 0g,用适量水溶解, 滴加 1 mol・L⁻¹硫酸溶液至澄清,移至 1 L 容量瓶 中定容。

铁氰化钾溶液:0.01 mol • L⁻¹。 硫酸溶液:3 mol • L⁻¹。 所用试剂均为分析纯,试验用水为蒸馏水。

收稿日期:2016-02-25

* 通信联系人。E-mail:zxlplyz2005@126.com

1.2 试验方法

在两只 50 mL 容量瓶中,分别加入 0.001 mol·L⁻¹ Fe²⁺标准溶液 10.00 mL,3 mol· L⁻¹硫酸溶液 8.0 mL;在其中一只容量瓶中加入适 量过氧化氢(阻抑体系),另一只不加(非阻抑体系), 充分振荡 1 min 后,分别加入 0.01 mol·L⁻¹铁氰 化钾溶液 1.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀后放置 7 min。以水作参比,采用 1 cm 比色皿于波长 720 nm处测量阻抑体系吸光度(A)和非阻抑体系吸 光度(A_0),计算 $\Delta A(A_0 - A)$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按试验方法在波长 400~850 nm 内,分别测定 阻抑体系和非阻抑体系的吸收光谱($\rho_{H_2O_2} = 0.68 \text{ mg} \cdot L^{-1}$),结果见图 1。



由图 1 可知:非阻抑体系的最大吸收峰在 720 nm,峰形尖锐,峰值较高,峰数单一,表观摩尔 吸光率(ε)为 1.20×10⁴L·mol⁻¹·cm⁻¹,达到强吸

• 233 •

理化检验-化学分册

收水平。阻抑体系在 720 nm 处仍有最大吸收,吸 光度随过氧化氢的加入呈阶梯式下降,但光谱形状 基本不变,由此说明 Fe^{2+} 与过氧化氢之间仅存在单 纯的氧化还原反应,生成物 Fe^{3+} 不影响 Fe^{2+} 的显色 反应。

2.2 试验条件的选择

2.2.1 反应时间和显色时间

在硫酸介质中,试验考察了非阻抑体系显色时 间和阻抑体系反应时间对吸光度的影响。结果表 明:显色过程是测定的控制环节;非阻抑体系的吸光 度在 6 min 内快速增大,7 min 后趋于稳定,吸光度 在 1 h 内基本保持不变;当过氧化氢的质量浓度为 2.0 mg·L⁻¹时,阻抑体系在 1 min 内即完成对过 氧化氢的彻底还原,7 min 显色后吸光度达到稳定, 同样在 1 h 内变化不大。因此试验选择反应时间为 1 min,显色时间为 7 min。

2.2.2 硫酸溶液的用量

过氧化氢为含氧型氧化剂,酸性环境更有利于 反应进行,也有利于抑制 Fe^{3+} 的水解,按试验方法 考察了 $3 \mod \cdot L^{-1}$ 硫酸溶液的用量对溶液褪色程 度的影响,结果见图 2_{\circ}



Fig. 2 Effect of amount of sulfuric acid on absorbance

由图 2 可知:阻抑体系的吸光度随 3 mol· L^{-1}

• 234 •

硫酸溶液用量的增加而递减;非阻抑体系的最大承 载体积为 8.0 mL;分析体系中,硫酸溶液用量为 8.0 mL以内时, ΔA 随之增大,超过 8.0 mL 时,反 而减小。试验选择 3 mol·L⁻¹硫酸溶液的用量为 8.0 mL。

2.2.3 Fe²⁺标准溶液及铁氰化钾溶液的用量

固定过氧化氢溶液的质量浓度为 2.0 mg・ L⁻¹,试验考察了 0.001 mol・L⁻¹ Fe²⁺标准溶液的 用量对体系 A 和 ΔA 的影响。结果表明:当 Fe²⁺标 准溶液的用量为 10.00 mL 时,吸光度的变化最大, 此时非阻抑体系中 Fe²⁺与铁氰化钾完全反应;当 Fe²⁺标准溶液的用量在 10.00~13.00 mL 之间时, 非阻抑体系显色反应后 Fe²⁺严重过剩,阻抑体系褪 色不明显, ΔA 随之变小,方法的灵敏度降低;当 Fe²⁺标准溶液的用量超过 13.00 mL 时,阻抑体系 和非阻抑体系无明显差别, $\Delta A = 0$ 。

固定 0.001 mol·L⁻¹ Fe²⁺标准溶液的用量为 10.00 mL,过氧化氢溶液的质量浓度为 2.0 mg· L⁻¹,试验考察了 0.01 mol·L⁻¹铁氰化钾溶液的用 量对测定的影响。结果表明:当 0.01 mol·L⁻¹铁 氰化钾溶液的用量为 0.5~0.8 mL 时, ΔA 随铁氰 化钾溶液用量的增大而增大,当用量超过 0.9 mL 时, ΔA 达到最大且趋于稳定。

为使非阻抑体系 Fe^{2+} 反应完全,同时避免铁氰 化钾大量过剩造成颜色干扰,试验选择0.001 mol・ $L^{-1} Fe^{2+}$ 标准溶液和 0.01 mol・ L^{-1} 铁氰化钾溶液 的用量分别为 10.00,1.0 mL。

2.3 干扰试验

当过氧化氢溶液的质量浓度为 16 mg · L⁻¹时, 试验考察了一些常见的无机离子和有机化合物对测 定体系的干扰。结果表明:当相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时,除相同质量浓度的强氧化剂 MnO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻ 有干扰之外,10 倍的 NH₄⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、葡 萄糖、Al³⁺,3 倍的 Cu²⁺、NO₂⁻⁻、CO₃²⁻⁻、SO₃²⁻⁻、 HCO₃⁻⁻均不影响测定。

2.4 标准曲线和检出限

按试验方法对过氧化氢标准溶液系列进行测定 并绘制标准曲线。结果表明:过氧化氢的质量浓度 在 0.1~2.5 mg·L⁻¹以内与 ΔA 呈线性关系,线性 回归方程为 $\Delta A = 0.632.9 \rho - 0.242.4$,相关系数为 0.997 8。按试验方法平行测定空白溶液 10 次,标 准偏 差 为 0.01,计算方法的检出限(3s/k)为 0.05 mg·L⁻¹。



2.5 样品分析

移取医用过氧化氢消毒液(标示量为 3%,含过 氧化氢的质量分数为 2.5%~3.5%) 1.00 mL 稀释 至 1 L 作为待测溶液。取待测溶液 2.00 mL,按试 验方法测定并进行加标回收试验,结果见表 1。

表1 样品分析结果(n=6)

Tab. 1 Analytical results of samples							
样号	测定值 ρ/(mg	加标量 ・L ⁻¹)	测定总量 ρ/(mg・L ⁻¹)	回收率 /%	RSD /%		
1	1.12	0.50	1.613	98.6	2.2		
2	1.08	0.70	1.152	103	1.9		
3	1.10	0.90	1.992	99.1	2.8		

本方法可在室温下进行,简便快速、灵敏度高、 选择性好,可用于药用消毒液中过氧化氢的测定,结 果满意。

参考文献:

- [1] 徐晓斌,王美蓉,邵可声,等.大气降水中 H₂O₂ 的测定 方法[J].环境化学,1990,9(1):25-31.
- [2] 陈昌国,董海峰,卢惠婷.普鲁士蓝修饰碳糊电极测定

过氧化氢的研究[J].分析科学学报,2009,25(2):232-234.

- [3] 胡俊明,石文鹏,林少彬. 高效液相色谱法测定化妆品 中过氧化氢的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003,13(5):593-596.
- [4] 陈亚红,刘红梅,田丰收,等. 酶催化分光光度法测定过 氧化氢[J]. 理化检验-化学分册, 2009,45(4):401-403.
- [5] 唐宁莉,蒙兴龙,凌悦菲.荧光光度法测定过氧化氢 [J].分析试验室, 2012,31(8):20-22.
- [6] 李洁,董文举,李全民.邻菲啰啉-Fe(Ⅱ)体系光度法间 接测定头孢噻肟钠[J].分析试验室,2007,26(11):42-44.
- [7] 刘荣森,赵文善.普鲁士蓝分光光度法测定头孢氨苄 [J].分析试验室,2014,33(11):1305-1307.
- [8] 温欣荣,涂常青.铁氰化钾-三氯化铁光度法测定药物 中青霉胺[J].化学世界,2015,56(8):21-24.
- [9] 阮峥,过治军,周颖.邻菲啰啉-Fe(Ⅱ)体系光度法间接 测定硫普罗宁[J].分析试验室,2010,29(10):68-70.
- [10] 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学无机化 学教研室.无机化学[M].3版.北京:高等教育出版 社,2002.
文章编号:1004-1656(2017)01-0108-04

Fe(Ⅱ)-邻二氮杂菲阻抑光度法测定消毒剂中有效氯

戴兴德¹ 向晓明² 张小林^{1*}

(1.甘肃医学院,甘肃 平凉,744000;2.西北民族大学化工学院,甘肃 兰州,730030)

摘要: 在醋酸介质中,含氯消毒剂中有效氯对 Fe(II)-邻二氮杂菲体系的显色反应有明显阻抑作用,据此建立 以 Fe(II)-邻二氮杂菲显色体系测定有效氯的方法。实验测得体系最大吸收波长为 510nm,有效氯质量浓度 在 0. 13~2. 8µg•mL⁻¹范围呈现良好的线性关系 线性回归方程 $\Delta A = -0.0384+0.3124\rho(µg•mL⁻¹)$ 相关系数 R = 0.9969,摩尔吸光系 $\varepsilon = 1.10 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 检出限为 0. 10µg•mL⁻¹。方法用于含氯消毒剂中有效 氯测定,分析结果满意。

关键词:有效氯; Fe(II)-邻二氮杂菲体系; 阻抑作用; 分光光度法 中图分类号: 0657.32 文献标志码: A

Determination of available chlorine in disinfectant by inhibition-spectrophotometry of iron(II) -spectrophotometric method

DAI Xing-de¹ ,XIANG Xiao-ming² ,ZHANG Xiao-lin^{1*} (1. Gansu Medical College ,Pingliang 744000 ,China; 2. Northwest University For Nationalities Chemical Engineering Institute ,Lanzhou 730030 ,China)

Abstract: In acetic acid medium the available chlorine in chlorine disinfectants has obvious inhibitory effect on Fe(II) -kf chromogenic reaction of nitrogen impurity Fe system. A new method has been developed for determination of the Available chlorine by Inhibitory effect with Iron(II) -Orthophenanthroline System. The color system had a maximum absorption at 510 nmin acetic acid medium. Beer 's law was obeyed in the range of $0.13 \sim 2.8 \mu g \cdot mL^{-1}$ of Available chlorine. The linear regression equation is $\Delta A = 0.0384+0.3124\rho(\mu g \cdot mL^{-1})$ and the correlation coefficient is R = 0.9969 ,The molar absorption coefficient is $\varepsilon = 1.10 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, The detection limit is $0.10 \mu g \cdot mL^{-1}$. The method could be used for determination of the available chlorine in disinfectant with satisfactory results.

Key words: available chlorine; iron(II) -orthophenanthroline; inhibitory effect; spectrophotometry

Fe³⁺/Fe²⁺ 是一个较为理想的可逆对称型电 对,近年来利用 Fe³⁺氧化性间接光度法测定还原 性物质介绍较多^[1-3],基于 Fe²⁺还原性在可见光分 析中的应用尚待开发研究,向晓明^[4]和张爱菊^[5] 等率先依托 Fe²⁺还原性阻抑退色光度法测定消毒 液中过氧化氢和过氧乙酸取得了很好的效果。

氯制剂消毒中有效氯的概念是以氯单质为标 准,用来表征含氯消毒剂的氧化能力,有效氯含量 测定常采用碘量法^[6],该法操作繁琐,费时,干扰 因素较多。研究发现,在醋酸介质中,有效氯对铁 (II)-邻二氮杂菲显色反应有显著的阻抑作用,据 此建立有效氯光分析法,只要规范配制保存 Fe²⁺

收稿日期: 2016-05-04; 修回日期: 2016-09-21

联系人简介: 张小林(1968-), 男 教授, 主要从事仪器分析教学与研究。E-mail: zxlplyz2005@126. com

标准溶液即可进行测定,该法简便快速,灵敏度 高,选择性好,用于含氯消毒剂有效氯含量测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计(上海精密教学仪器有限公司);分析天平(0.1mg)(上海天平仪器厂)。

有效氯标准溶液:称取 7g 漂精片(常州信良 化工有限公司,批号: 20150612,有效氯含量 \geq 50%) 加适量水超声分散溶解后全部转移入 1000mL 容量瓶中,加水稀释到刻度,摇匀,用碘量 法测定有效氯浓度,配制成 0.01mol・L⁻¹的标准 溶液(棕色瓶,冰箱保存 3 天),用时再次稀释为 1mmol・L⁻¹(35µg•mL⁻¹)工作液; Fe²⁺标准溶液: 称取由 110℃干燥至恒重的硫酸亚铁 0.1520 g,用 适量水溶解,1000 mL 容量瓶定容,浓度为 1 mmol •L⁻¹;邻二氮杂菲溶液: 4.5g•L⁻¹;醋酸溶液: 3 mol•L⁻¹;醋酸-醋酸钠缓冲溶液: 0.1 mol•L⁻¹。 1.2 实验方法

在两只 50 mL 容量瓶中,分别加入 1.0mmol・ L⁻¹ Fe²⁺标准溶液 5.00mL,醋酸溶液 3mL;在其中 一只容量瓶中加入适量有效氯标准溶液(阻抑体 系),另一只不加(非阻抑体系) 振荡均匀 静置反 应 3min 后在两只容量瓶中分别依次加入邻二氮 菲溶液 4.00mL,醋酸-醋酸钠缓冲溶液 5.00mL,用 纯化水稀释至刻度,摇匀后放置 10min。以空白试 液(不含铁)作参比,用 1em 比色皿在分光光度计 上于 510 nm 处分别测量阻抑体系吸光度 A 和非 阻抑体系吸光度 A_0 ,并计算 $\Delta A = A_0$ -A。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

400~600nm 波长范围内绘制不同体系的吸收 光谱(图1)。图1显示,两种体系吸收光谱基本相 似,最大吸收波长为510nm,峰形尖锐,峰值较高, 最大吸收波长处吸光度值随有效氯的加入快速下 跌,说明阻抑体系 Fe²⁺与有效氯之间仅存在单纯 的氧化还原反应,在 Fe²⁺未完全被氧化时,邻二氮 菲与其有灵敏显色反应。 阻抑体系在 450~480nm 之间出现一个新的 平台 随着有效氯加入量增加,演变为一弱小吸收 峰,说明该吸收峰为氧化产物 Fe³⁺所致,两峰差别 较大,不影响邻二氮菲络合物吸光度测定,故本法 选用 510nm 为测量波长。





2.2 实验条件选择

2.2.1 阻抑体系试剂加入顺序选择 实验发现, 阻抑体系中显色剂和样品液加入顺序对吸光度变 化值有影响(图2),先加有效氯,吸光度变化明显 (图2曲线1) A 随有效氯加入线性递减;而在配 合物形成以后,再次加入有效氯 A 保持不变(图2 曲线2) 这源于邻二氮杂菲很强的配位能力,配离 子中 Fe(II) 很稳定,配位平衡体系不受氧化还原 效应影响,因此选择样品液先于显色剂,先氧化, 后显色。



2.2.2 邻二氮杂菲用量 在 *V*_{Fe2+} = 7.50 mL 时 改变 邻二氮杂菲用量 ,考察非阻抑体系吸光度变化情况 , 吸光度随邻二氮杂菲体积增加而增大(图 3) ,当邻二 氮杂菲体积超过 5.00 mL 时 ,吸光度趋于恒定 ,吸光 度最适宜读数范围为 0.2 至 0.8 ,当 *V*=4.0 mL 时 ,非 阻抑体系吸光度略高于 0.80 阻抑体系吸光度将控制 在 0.80 以内 符合可见光分析要求 故本法确定邻二 氮杂菲用量为 4.00 mL。



图 3 邻二氮杂菲用量影响

Fig.3 Affect the amount of orthophenanthroline

2.2.3 Fe²⁺标准溶液用量 实验方法不变,设定 ρ_{CI} =2.80µg•mL⁻¹,考察 Fe²⁺标准溶液用量对体系吸光 度影响结果表明:当 Fe²⁺标准溶液为4.00mL 时 非 阻抑体系吸光度和两体系吸光度差值(图4曲线1、 3)均达到最大,这表明当前非阻抑体系中显色剂不存 在过剩;当 Fe²⁺标准溶液用量超过4.00mL 时 非阻抑 体系吸光度恒定不变,阻抑体系吸光度增加, ΔA 随 之变小(图4曲线2、3);当 Fe²⁺标准溶液用量超过 8.00mL 时,阻抑体系和非阻抑体系无明显差别, ΔA =0。故本法选择 Fe²⁺用量为4.00mL。



Fig.4 Affect the amount of Fe2+

1-非阻抑体系; 2-阻抑体系; 3-分析体系

2.2.4 醋酸用量 实验发现,有效氯在强酸性环境 下氧化性增强,常温下可氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 酸性环境 也有利于抑制 Fe^{3+} 水解 因此阻抑反应在醋酸介质中 进行。实验证实: 当醋酸用量在 $1.00 \sim 4.00$ mL 范围 内时, $\triangle A$ 趋于恒定 超过 4.00mL 时 反而减小 本文 选用 3.00mL。

2.2.5 反应时间及反应温度的影响 反应时间超过 3min 后 阻抑体系吸光度递减值达到最大并趋于稳 定;升高温度 非阻抑体系吸光度基本不变 阻抑体系 吸光度递减趋弱 说明酸性条件下高温促使有效氯部 分分解。故选择室温下反应 反应时间 3min。

2.2.6 显色酸度及显色时间的影响 实验发现,当 体系 pH=3~8 时 邻二氮杂菲显色稳定,故本实验采 用醋酸-醋酸钠缓冲溶液来控制显色酸度在 pH=3.7 ~5.7 之间。考察显色时间对吸光度的影响。吸光度 在反应起始阶段是随着反应时间的增加在增大 9min 后趋于稳定 *A* 值在 1 h 左右变化不大,本实验选择 显色反应 10min 后测定吸光度。

2.3 工作曲线

配制有效氯标准系列 绘制工作曲线。有效氯浓 度在 0. 13~2. 80 μ g • mL⁻¹范围内与 $\triangle A$ 呈良好的线 性关系,回归方程为: $\triangle A = -0.0384 + 0.3124\rho$ (μ g • mL⁻¹) 由方程求得有效氯的表观摩尔吸光系数为 1. 10×10⁴L • mol⁻¹ • cm⁻¹ 相关系数 r = 0.9969; 按实验 方法平行测定空白 10 次 标准偏差 s 为 0.01 最低检 出量为 0. 10 μ g • mL⁻¹。

2.4 共存离子的影响

当有效氯浓度为 $1.40\mu g \cdot mL^{-1}$ 时,考察了一些 常见离子对测定体系的干扰情况。当相对误差不大 于 5% 时, NH₄⁺、Zn₂⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺ Cu²⁺、NO₂⁻、 CO₃²⁻、SO₃²⁻、HCO₃⁻均不影响测定; MnO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻有 影响 但含氯消毒剂均为特制品 较为纯净 测定过程 中不存在 MnO₄²⁻和 Cr₂O₇²⁻干扰问题。

2.5 样品制备及分析

测定了市售消毒片、漂白粉和 84 消毒液。取标示量为 300 mg/片漂白片 2 片,混合研细后称取十分

第1期

之一的量(相当于含有效氯 0.0600 g),用水作溶剂超 声溶解,定容至 1000 mL;称取 0.2000 g 漂白粉(有效 氯含量 30%),方法同前,定容至 1000 mL;吸取标示 量为 5%的 84 消毒液 1.00 mL ,定容至 1000 mL。移 取 1.00mL 样品液按实验方法进行测试 ,并与碘量法 作比较 试验结果见表 1、表 2.

	表1	样品中有效氯含量及回收率测定(n=6)	
Table 1	Determination	results of available chlorine in samples and recovery(n=	6)

样品	标示量			测定	È值			RSD	加标量	测定值	回收率
名称	(μg•mL ⁻¹)			(μg •	mL^{-1})			(%)	($\mu g \cdot mL^{-1}$)	($\mu g \cdot mL^{-1}$)	(%)
消毒片	1.20	1.07	1.10	1.09	1.11	1.09	1.10	0.69	0.70	1.86	100. 2
漂白粉	1.20	0.95	0. 95	0.96	0. 98	0.95	0.96	1.14	0.70	1.82	96.48
84 消毒液	1.00	0. 89	0. 90	0. 88	0. 89	0. 85	0. 88	1.95	1.40	2.26	98.16

表 2 阻抑光度法和碘量法测定结果比较

Table 2	Comparison	of Inhibition	spectrophotometry	and	Iodine	quantity	method
---------	------------	---------------	-------------------	-----	--------	----------	--------

样品名称	标示量(μg • mL⁻¹)	光度法(µg • mL⁻¹)	碘量法(μg・mL ⁻¹)
消毒片	1.20	0. 90	0. 91
漂白粉	1.20	0.96	0. 98
84 消毒液	1.00	0. 88	0. 90

每份样品平均测定 6 次,相对标准偏差 RSD 不大于 2.0%,具有较高的精密度,可用于实际样 品的测定; 与碘量法进行比较 ,两种方法测定结果 基本一致。

参考文献:

- [1]戴兴德 涨爱菊 涨小林.STAB-TPB 协同增敏邻二氮菲 间接光度法测定抗坏血酸 [J].分析试验室,2015,34 (7):819-821.
- [2]郑立庆 李晶 范顺利 等.铁氰化钾-三氯化铁显色体系 分光光度法测定特布他林[J].化学研究与应用 2010, 22(7):961-964.
- [3]涂常青 温欣荣·普鲁士蓝光度法测定药物中乙酰半胱 氨酸含量[J].化学研究与应用 2015 27(6):940-944.

[4]向晓明 李花 涨小林.协同增敏铁(II)-邻二氮杂菲阻 抑光度法测定微量过氧化氢[J].分析试验室 2015 34 (11):1323-1324.

- [5]张爱菊,王宇晶 涨小林.铁(Ⅱ)-铁氰化钾阻抑光度法 测定消毒液中过氧乙酸[J].分析试验室,2016,35(2): 237-239.
- [6]中华人民共和国卫生部.消毒技术规范[M].北京:人民 人民卫生出版社 2002:72.

(责任编辑 李 方)

【论 著】

阳离子表面活性剂协同增敏动力学光度法 测定消毒液中过氧乙酸

李静雅,向晓明¹,张小林

(甘肃医学院,甘肃平凉 744000; 1 西北民族大学化工学院)

摘要 目的 建立过氧乙酸对铁(II) - 邻二氮杂菲分光光度法测定微量过氧乙酸的新方法。方法 在稀硫酸介 质中 .过氧乙酸对 Fe(II) - 邻二氮杂菲体系的显色反应有明显的阻抑作用 在 510 nm 波长处测量阻抑体系吸光度 值。结果 过氧乙酸浓度在 0.05~1.5 μ g/ml 范围内与吸光度递减呈良好的线性关系 ,检出限 0.02 μ g/ml。结论 过氧乙酸对铁(II) - 邻二氮杂菲分光光度法测定微量过氧乙酸的新方法 ,用于测定消毒液中过氧乙酸结果满意。 关键词 过氧乙酸; Fe(II) - 邻二氮杂菲体系; 动力学光度法 中图分类号: R187.1 文献标识码: A 文章编号: 1001 - 7658(2016) 10 - 0939 - 04 DOI: 10.11726 /j. issn. 1001 - 7658. 2016. 10.004

Kinetic spectrophotometry determination of trace peracetic acid in disinfectant solution with synergistic sensitization effect of cationic surfactants

LI Jing - ya XIANG Xiao - ming¹ ZHANG Xiao - lin

(Gansu Medical College Pingliang Gansu 744000; 1 Chemical Engineering Institute of Northwest University for Nationalities *China*)

Abstract Objective To establish the spectrophotometric method of peracetic acid and Iron(II) – Orthophenanthroline system for determination of traces of peracetic acid. **Methods** In dilute sulphuric acid medium the chromogenic reaction of peracetic acid and Iron(II) – Orthophenanthroline system had obvious inhibitory effect. So the absorbance value in suppression system was measured in 510nm wavelength. **Results** The concentration between 0.05 ~ 1.5 g/mL of peracetic acid had good linear relationship with the absorbance decreasing and the detection limit was 0.02 μ g/ml. **Conclusion** The new method with Iron(II) – Orthophenanthroline system used in the determination of disinfectant peracetic acid has satisfactory results.

Key words peracetic acid; Iron(II) – orthophenanthroline; kinetic spectrophotometry

过氧乙酸也称过乙酸或过醋酸,广泛应用于室 内空气、居室表面与家具表面等处的消毒。常见报 道的测定方法有碘量法⁽¹⁾、动力学比色法⁽²⁾及其他 分光光度法^(3,4)等。碘量法操作复杂,终点观察不 稳定 5 min 内返蓝现象频繁出现,影响最终结果。 实验发现,在稀硫酸介质中,过氧乙酸对铁(II) -邻二氮杂菲显色反应有显著的阻抑作用,混合型阳 离子表面活性剂协同增敏有效改善体系光灵敏性, 据此建立了测定过氧乙酸光度分析方法,该法可在 室温下进行,简便快速,灵敏度高,选择性好,用于消 毒液中有过氧乙酸含量测定效果满意。

(作者简介) 李静雅(1982-),女,甘肃宁县人,硕士,副教授,从事 公共卫生和预防医学教学与研究工作。

〔通讯作者〕 张小林 Email: zxlplyz2005@126.com

1 方法

1.1 仪器与试剂

7230G 型可见分光光度计(上海某公司产品); 分析天平(0.1 mg)(上海天平仪器厂)。

CH₃COOOH 标准溶液: 根据卫生部《消毒技术 规范》(2002) 利用碘量法精确标定,二次稀释浓度 为 1.50×10⁻⁴ mol/L; Fe²⁺标准溶液: 称取由 110℃ 干燥至恒重的硫酸亚铁 0.1520 g,用适量水溶解,滴 加 3 mol/L 硫酸至澄清,1 000 ml 容量瓶定容,质量 浓度为 56 μ g/ml; 邻二氮杂菲溶液: 2 g/L; 硫酸溶 液: 1 mol/L; 氢氧化钠溶液: 1 mol/L; 阳离子表面活 性剂: 2 g/L; 混合表面活性剂(2 g/L 十八烷基三甲 基溴化铵和 2 g/L 十四烷基溴吡啶等体积混合)。 1.2 实验方法 在两只 50 ml 容量瓶中分别加入 56 μ g/ml Fe²⁺ 标准溶液 2.5 ml,硫酸溶液 3.0 ml;在其中一只容量 瓶中加入适量过氧乙酸标准溶液(待测液)(阻抑体 系),另一只不加(非阻抑体系) 振荡均匀后在两只 容量瓶中分别依次加入氢氧化钠溶液6.0 ml,混合 表面活性剂和邻二氮菲溶液各 2.0 ml,用醋酸 – 醋 酸钠缓冲液稀释至刻度,摇匀后放置10 min。以空 白试液(不含铁)作参比,用1 cm 比色皿在分光光 度计上于 510 nm 处分别测量阻抑体系吸光度 A 和 非阻抑体系吸光度 A_0 ,并计算 $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果

2.1 吸收光谱

按照实验方法 在 400~600 nm 波长范围内 ,分 别测定不同体系的吸收光谱 ,结果见图 1。从图 1 可知 ,非阻抑体系($V_{CH_3COOOH} = 0.00$ ml)的最大吸收 峰在 510 nm ,峰形尖锐 ,峰值较高 ,峰数单一, $\varepsilon = 2.20 \times 10^4$,达到强吸收水平。阻抑体系在 510 nm处仍有最大吸收 吸收光谱形状基本不变 ,且 吸光度值随过氧乙酸的加入呈阶梯式下降。





2.2 实验条件选择

2.2.1 表面活性剂选择 研究不同表面活性剂作 用下非阻抑体系的吸收光谱(图2)。结果表明,在 阳离子表面活性剂作用下,整体吸光度有不同程度 的增加,例如,十八烷基三甲基溴化铵 STAB(图2 曲线2),十六烷基溴吡啶 CPB(图2曲线3)和十四 烷基溴吡啶 TPB(图2曲线4)。相对而言,TPB – STAB 混合体系优势明显。加入等量 TPB 与 STAB, 吸光度值大增(图2曲线5),在最大吸收波长处摩 尔吸光系数 $\varepsilon = 2.20 \times 10^4$ 。

2.2.2 硫酸用量 过氧乙酸为含氧型氧化剂 酸性 环境更有利于反应进行,也有利于抑制 Fe³⁺水解, 按实验方法,试验硫酸的不同用量对溶液褪色程度 的影响。结果表明,硫酸用量在0~2.0 ml 范围内, △A 随之增大; 在 2.0 ~ 4.0 ml 时 ,△A 趋于恒定; 超过 4.0 ml 时 ,反而减小 本研究选用 3.0 ml。



图 2 不同表面活性剂作用下邻二氮菲配合物的吸收光谱 2.2.3 邻二氮菲用量 当邻二氮菲用量在0.6~ 2.0 ml范围内,△A 随邻二氮菲用量的增大而增大, 当用量超过 2.0 ml 时,△A 达到最大且趋于稳定, 本研究选用 2.0 ml。

2.2.4 Fe^{2+} 标准溶液用量 实验方法不变,考察 Fe^{2+} 标准溶液用量对体系吸光度影响。结果表明, 当 Fe^{2+} 标准溶液为 2.5 ml 时 非阻抑体系吸光度接 近 1.20 基本可保证阻抑体系吸光度测定值在可见 光度分析要求范围之内,故 Fe^{2+} 标准溶液最佳用量 为 2.5 ml。

2.2.5 反应时间及稳定性 研究了不同体系吸光 度变化情况。吸光度在反应起始阶段随着反应时间 的增加而增大 但趋于稳定和达到最大吸光度值的 时间不等; 当 $\rho_{CH_3COOH} = 0 \ \mu g/ml$ 时 ,非阻抑体系 A 值在 5~8 min 缓慢增大 9 min 后趋于稳定 ,A 值在 1 h 左右变化不大; 当 $\rho_{CH_3COOH} = 1.0 \ \mu g/ml$ 时 ,阻抑 体系 A 值在 1~5 min 快速增大 ,在 6 min 后趋于稳 定 同样 A 值在 1 h 左右变化不大; 本实验选择显色 反应 10 min 后测定吸光度。

2.3 共存离子的影响

当过氧乙酸浓度为 2 μ g/ml 时,考察一些常见 的无机离子和有机化合物对测定体系的干扰情况。 当相对误差小于 5% 时,同浓度 MnO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻ 有干 扰,10 倍的 NH₄⁺、Zn₂⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、葡萄糖、Al³⁺和3 倍 Cu²⁺、NO₂⁻、CO₃²⁻、SO₃²⁻、HCO₃⁻均不影响测定。 2.4 工作曲线

移取不同量过氧乙酸标准溶液,按实验方法绘制工作曲线。在最佳条件下,过氧乙酸浓度在 0.05 ~2.0 μg/ml 范围内与 \triangle A存在良好的线性关系 (图3)。线性回归方程为: \triangle A = 1.3234 ρ _{CH3COOH} -0.0154 相关系数 r = 0.9997;按实验方法平行测定 空白 10 次,标准偏差 s 为 0.01 根据 3s/k (k 为标 准曲线回归方程的斜率)计算出方法的检出限为 0.02 μg/ml。



图 3 工作曲线

2.5 样品分析

2.5.1 试样处理 取过氧乙酸 – $1^{#}$ 、取过氧乙酸 – $2^{#}$ 各 5 ml,混合后静置 24 h,加 10 ml 2 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液 加 0.1 mol/L 的 KMnO₄ 溶液至溶液颜 色刚呈粉红色,用以除去过氧乙酸以外的其他过氧 化物,加水定容至 1 000 ml;取上述稀释液 10 ml 再 次加水稀释至 250 ml 作为待测液。

2.5.2 含量测定结果 准确吸取1 ml 待测液按照 实验方法测定并做加标回收。加入量与回收量基本 相符 样品回收率在 98.0% ~102.8% ,见表1。

	23	11 88 25 17		- /	
样号	测定值 (µg/ml)	RSD (%)	加标量 (µg/ml)	测定量 (µg/ml)	回收率 (%)
1	1.13	3.2	0.10	1.23	98.71

0.30

0.50

1.55

1.67

102.80

98.00

2.9

3.8

表1 样品分析结果 (n=6)

3 讨论

2

3

1.24

1.18

实验结果表明,由吸收光谱说明 Fe^{2+} 与过氧乙酸之间仅存在单纯的氧化还原反应,生成物 Fe^{3+} 不影响 Fe^{2+} 显色反应;受溶剂化效应⁽⁵⁾影响,在460 nm 处仍有一微弱吸收峰,该吸收峰仍然属于 Fe^{2+} ,不影响510 nm 处吸光度测定。

实验条件选择方面,在阳离子表面活性剂作用 下,整体吸光度有不同程度的增加,这种独特优势可 用协同增敏机理来解释:长链 STAB 是两性功能化 分子,通过疏水基与邻二氮菲结合,使其水溶性得到 很好地改善,从而有效增大与 Fe²⁺接触机会,促进 配位反应发生。TPB 结构中含有吡啶基,同样具有 配位功能,于是在 STAB 保护下,Fe²⁺与邻二氮菲和 TPB 反应生成颜色更深三元络合物(图 4),光吸收 度增强,摩尔吸光系数变大。TPB – STAB 体系集助 溶、保护、催化、增敏为一体,有效提高配合物的光灵 敏性。实验证实,在50 ml 体积中,当混合表面活性 剂用量为2 ml 时,吸光度达到最大且稳定。



图 4 Fe²⁺ - phen - TPB 三元络合物

过氧乙酸为含氧型氧化剂 酸性环境更有利于 反应进行,也有利于抑制 Fe³⁺水解,硫酸用量在2.0 ~4.0 ml 时, △A 趋于恒定,本研究选用3.0 ml; 当 邻二氮菲用量超过 2.0 ml 时,△A 达到最大且趋于 稳定 本研究选用 2.0 ml; 当 Fe^{2+} 标准溶液用量超 过 6.5 ml 时 非阻抑体系显色反应后 Fe^{2+} 过剩 ,阻 抑体系褪色不明显,△A 随之变小:当 Fe²⁺标准溶 液用量超过 9.0 ml 时, 阻抑体系和非阻抑体系无明 显差别 ,△A =0。当 Fe²⁺标准溶液为 2.5 ml 时 非 阻抑体系吸光度接近 1.20 基本可保证阻抑体系吸 光度测定值在可见光度分析要求范围之内 故 Fe²⁺ 标准溶液最佳用量为 2.5 ml; 不同体系吸光度在 9 min后趋于稳定,本实验选择显色反应10 min 后 测定吸光度;在最佳条件下 过氧乙酸浓度在0.05~ 2.0 μg/ml 范围内与△A 存在良好的线性关系; 加 入量与回收量基本相符,样品的回收率在 98.00% ~102.80% 检测结果满意 表明该方法可靠。

参考文献

- (1) 侯悦. 军队卫生学[J]. 北京: 人民军医出版社,1992:169.
- (2) 常国章 涨洪祥,张桂华.含氯消毒剂有效氧含量的调查[J].
 医学动物防制 2004 20(1):43-44.
- (3) 仇雁翎 陈玲 赵建夫. 饮用水水质监测与分析 [M]. 北京: 化 学工业出版社 2006: 152-153.
- (4) 宋仁元,张亚杰,王维一,等译.水和废水标准检验法(第15 版 [J].北京:中国建筑工业出版社,1985:267-284.
- (5) 张茜,吕希蒙,沈建中,等.分光光度法测定铁吸收图谱的分析 [J].大学化学 2013 28(6):33-34.

(收稿日期:2016-01-14)



2016年 第52卷 10

十八烷基三甲基溴化铵-十四烷基溴化吡啶协同 增敏邻二氮菲间接光度法测定药品中安乃近

向晓明¹,李 花²,张小林^{2*} (1. 西北民族大学 化工学院,兰州 730030; 2. 甘肃医学院,平凉 744000)

中图分类号: O657.32 文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2016)10-1184-03

安乃近属于吡唑酮类解热镇痛药物,临床上广 泛用于感冒、头痛、发热、肌肉关节痛、牙痛、痛经、风 湿及类风湿关节痛等的治疗。目前,安乃近的测定 方法主要有碘量法^[1]、高效液相色谱法^[2-3]、电化学 分析法^[4]、分光光度法^[5]、红外光谱法^[6]、荧光分析 法^[7]和化学发光法^[8-9]等。碘量法操作较为繁琐和 费时,紫外-分光光度法操作简便,但灵敏度较低。 基于 Fe³⁺的显色反应采用可见分光光度法测定安 乃近已有报道^[10-12]。安乃近具有还原性,可还原 Fe³⁺为 Fe²⁺,Fe²⁺与邻二氮菲配位显色。

本工作对表面活性剂的增敏性做了系统研究, 提出了在十八烷基三甲基溴化铵和十四烷基溴化吡 啶协同作用下,采用邻二氮菲间接光度法测定药品 中安乃近含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计;PHS-乙型酸度计。

安乃近标准储备溶液:50 mg • L⁻¹,于冰箱中 4 ℃保存。

Fe³⁺ 溶液: 100 mg • L⁻¹,称 取 硫 酸 铁 铵
0.160 g,用 1 mol • L⁻¹盐酸溶液 2.0 mL 溶解后转
移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

表面活性剂水溶液: $2 g \cdot L^{-1}$ 。

pH 4.75 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液:由 0.5 mol・L⁻¹乙酸溶液与 0.5 mol・L⁻¹乙酸钠溶 液组成。

邻二氮菲溶液: $2 g \cdot L^{-1}$ 。

收稿日期: 2015-10-21

* 通信联系人。E-mail:zxlplyz2005@126.com

• 1184 •

所用试剂均为分析纯,试验用水为二次蒸馏水。 1.2 试验方法

在 50 mL 容量瓶中,分别加入 pH 4.75 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 5.0 mL,一定量的安乃近标准溶液,100 mg \cdot L⁻¹ Fe³⁺溶液 2.50 mL,2 g \cdot L⁻¹ 邻二氮菲溶液 5.00 mL,十四烷基溴化吡啶 2.5 mL, 十八烷基三甲基溴化铵 2.5 mL,以水定容。将容量瓶振荡并在 40 ℃水浴 20 min 后,迅速用冷水冷却 至室温,用1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,于波长510 nm 处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

试验在 6 mg • L⁻¹安乃近标准溶液中,扫描了 阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、阳离子 表面活性剂溴代十六烷基吡啶(CPE)、十四烷基溴 化吡啶(TPB)和十八烷基三甲基溴化铵(STAB)等 不同表面活性剂作用下的红色螯合物在乙酸-乙酸 钠缓冲体系中的吸收光谱,见图 1。



- 图 1 不同表面活性剂存在下邻二氮菲配合物的吸收光谱
- Fig. 1 Absorption spectra of the complexes of orthophenanthroline with different surface active agent

由图 1 可知: 非离子表面活性剂 Triton X-100 作用下的吸收曲线与无表面活性剂对应的吸收曲线 (曲线 1)保持一致,无增敏迹象,在波长 510 nm 处 有一特征吸收峰; SDS 体系吸光度整体偏低(曲 线 2),溶液变浑浊,这种情况可以用沉淀效应和吸 附效应来解释: 带负电的十二烷基硫酸离子与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 形成难溶性盐,部分沉淀转化为胶体,胶 粒对 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 产生二次吸附,致使还原反应、配位 反应程度下降,浊度加大,颜色变浅; CPE、TPB 增 敏后,出现了较高的吸收峰(曲线 3,4),整体吸光度 有不同程度的增加,与 TPB 和 CPE 相比,具有类似 长度烷基链的 STAB 的吸收峰次之(曲线 5)。

相对而言,TPB-STAB 混合体系优势明显。加 入等浓度、等体积的 TPB 与 STAB,吸光度增幅达 220%(曲线 6),在最大吸收波长 510 nm 处摩尔吸 光率为 4.66×10⁴L·mol⁻¹·cm⁻¹。这种独特优 势可用协同增敏机理来解释:长链 STAB 是两性功 能化分子,通过疏水基与邻二氮菲结合,使其水溶性 得到很好的改善,从而有效增大其与 Fe^{2+} 的接触机 会,促进配位反应发生。TPB 结构中含有吡啶基, 同样具有配位功能,于是在 STAB 保护下, Fe^{2+} 与 邻二氮菲和 TPB 反应生成颜色更深的三元络合物, 吸光度增强,最大吸收波长红移,摩尔吸光率变大。 TPB-STAB 体系集助溶、保护、催化、增敏为一体, 有效提高了配合物的光灵敏性。加入表面活性剂 后,最大吸收波长的位置未发生改变,故试验选择测 定波长为 510 nm。

2.2 反应条件的选择

2.2.1 酸度

试验考察了不同酸度的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 对体系灵敏度的影响。结果表明:在有 TPB-STAB 存在时,溶液的 pH 在 3.0~6.0 之间螯合物最稳 定,体系有较高的灵敏度。试验选择 pH 4.75 的乙 酸-乙酸钠缓冲溶液,用量为 5.0 mL。

2.2.2 表面活性剂的用量

在 50 mL 定容体积中,保持表面活性剂质量浓 度(2g·L⁻¹)不变,试验分别考察了 TPB 和 STAB 的用量对吸光度的影响。结果表明:2g·L⁻¹ TPB 溶液的用量为 $1.5 \sim 2.5$ mL 时,吸光度达到最大且 稳定; 2g·L⁻¹ STAB 溶液的用量为 $2.5 \sim 3.5$ mL 时,吸光度达到最大,继续增加 STAB 用量,局部出 现浑浊; TPB 和 STAB 混合使用,各自用量为 2.5 mL时,吸收峰位置变化不大,但吸光度发生明 显突跃,且突跃值达到最大,吸光度差值为 0.40,摩 尔吸光率增大了 2.2 倍,说明混合型阳离子表面活 性剂 TPB-STAB 在显色过程中起到了增敏作用。 试验选用 2g・L⁻¹ TPB 溶液和 2g・L⁻¹ STAB 溶 液混合使用,各自用量为 2.5 mL。

2.2.3 反应时间

试验考察了室温下不同放置时间对测定的影响。结果表明:反应 18 min 后,体系吸光度趋于稳定,试验选择在反应 20 min 后进行测定。

2.3 干扰试验

按试验方法在波长 510 nm 处,考察了药物制 剂中常见辅料物质对 6 mg · L^{-1} 安乃近标准溶液测 定的影响。结果表明:当相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时, 以下共存物质(以倍数计)不干扰测定:100 倍的葡 萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} , 50 倍的谷氨酸、甘氨酸、淀粉。

2.4 标准曲线和检出限

按试验方法测定安乃近标准溶液系列,并绘制标准曲线。结果表明:在 TPB-STAB存在下,安乃近的质量浓度在 10 mg·L⁻¹以内与对应的吸光度呈线性关系,线性回归方程为 $A = 0.1292\rho - 0.0094$,相关系数为 0.9993。

按 10 次空白试验结果的标准偏差的 3 倍除以 标准曲线斜率计算得到方法的检出限 $(3\delta/k)$ 为 $0.08 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ 。

2.5 样品分析

取安乃近片(标示量为 500 mg・片⁻¹)1粒,用 水溶解后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻 度,摇匀,再稀释 20 倍配成待测溶液。

取安乃近注射液(标示量为 500 mg・支⁻¹)和 安乃近滴鼻液(标示量为 600 mg・支⁻¹)各 1 支,分 别将其内容物置于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至 刻度,摇匀,再稀释 20 倍配成待测溶液。

移取上述安乃近药片待测溶液 1.00 mL、安乃 近注射液待测溶液 1.00 mL 及安乃近滴鼻液待测 溶液 0.50 mL,按试验方法平行测定 6 次,同时做加 标回收试验,结果见表 1。

由表 1 可知:相对标准偏差小于 3%,回收率在 96.7%~101%之间,说明方法可靠;换算得安乃近 片中每片含安乃近 482 mg,安乃近注射液中每支含 安乃近 508 mg,安乃近滴鼻液中每支含安乃近 560 mg。

铁(Ⅱ)-邻二氮菲螯合物的摩尔吸光率・1185・

理化检验-化学分册 向晓明等:十八烷基三甲基溴化铵-十四烷基溴化吡啶协同增敏邻二氮菲间接光度法测定药品中安乃近

Tab. 1Analytical results of the samples							
样品	测定值 	加标量 • L ⁻¹)	测定总量 ρ/(mg・L ⁻¹	回收率) / %	RSD /%		
安乃近片	2.48	1.50	3.93	96.7	0.94		
安乃近注射液	3.06	3.00	6.01	98.3	1.6		
安乃近滴鼻液	2.80	5.00	7.86	101	2.6		

表 1 样品分析结果(n=6)

 $(\epsilon_{510} = 4.66 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ 比单纯溴代十 六烷基吡啶增敏体系 $(\epsilon_{510} = 2.76 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ 和非表面活性剂体系 $(\epsilon_{510} = 2.10 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ 有明显的提高,具有更高的灵敏度及精确度。本法用于实际样品中安乃近含量的测定,结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会.中华人民共和国药典(第 二部)[M].北京:中国医药科技出版社,2010.
- [2] 赵纯玉,饶伟文,唐文翠.安乃近片的 HPLC 测定法研 究[J].中国药品标准,2009,10(3):233-236.
- [3] 李秀梅.反相 HPLC 法测定安乃近中的 4-N-去甲基安 乃近[J].药物分析杂志,2006,26(3):406-408.

- [4] 梁述忠.恒电流库仑分析法测定维生素 C 等药物[J]. 理化检验-化学分册,2005,41(9):671-673.
- [5] 江虹,皮江丽,庞向东.分光光度法测定安乃近药品中 安乃近[J].理化检验化学分册,2015,51(2):252-253.
- [6] 范常龙.安乃近片近红外定量分析模型的建立[J]. 荆 楚理工学院学报, 2010,25(9):36-37.
- [7] 甘晓娟,刘绍璞,刘忠芳,等.某些芳香族氨基酸作探针 荧光猝灭法测定安乃近及其代谢产物[J].化学学报, 2012,70(1):54-58.
- [8] 何云华,吕九如,张红鸽,等.分子印迹-化学发光分析 法测定安乃近[J]. 高等学校化学学报,2005,26(4): 642-646.
- [9] 张红鸽,祝兴华,何云华.锰(Ⅳ)-安乃近-甲醛化学发 光体系的研究[J].分析试验室,2005,24(1):5-7.
- [10] 马卫兴.药物中安乃近的硫氰酸铁测定法[J].光谱学 与光谱分析,1999,19(4):638-639.
- [11] 王慧琴,黄振中,朱咏梅,等.药物中安乃近含量的光 度法测定[J].光谱实验室,2002,19(6):777-780.
- [12] 马卫兴,贾海红,方剑慧,等.安乃近的 Fe(Ⅲ)-磺基水 杨酸分光光度测定[J].淮海工学院学报,2003,12 (2):39-42.

文章编号:1004-1656(2016)06-0856-04

协同增敏 Fe(Ⅱ)-邻二氮菲阻抑 动力学光度法测定食盐中痕量碘

向晓明¹ / 7 花² **涨小林**^{2*} (1.西北民族大学化工学院, 甘肃 兰州, 730030;

2.甘肃医学院,甘肃 平凉,744000)

摘要: 在硫酸介质中 痕量碘酸根离子对 Fe(II)-邻二氮菲体系的显色反应有明显的阻抑作用 据此建立阻抑 动力学光度法测定微量碘的方法。研究了阻抑反应的动力学参数包括表面活性剂增敏、酸度、试剂用量、试剂 加入顺序和时间等 确定了最优化的反应条件。方法的线性范围为 $0.05~2 \mu g \cdot mL^{-1}$,检测限为 $0.03 \mu g \cdot mL^{-1}$ 。该方法操作简便、灵敏度高、选择性好 用于食盐中微量碘的测定 取得满意的结果。 关键词: 碘酸根; 阻抑反应; 动力学光度法; Fe(II)-邻二氮菲体系 中图分类号: 0657.3 文献标志码: A

Deter mination of trace amounts of iodine in edible salt by inhibition-spectrophotometry of iron(II) -orthophenanthroline system

XIANG Xiao-ming ¹ ,LI Hua² ,ZHANG Xiao-lin^{2*}

(1. College of Chemical Engineering Northwest Nationalities University Lanzhou 730030 , China;
 2. Gansu Medical College , Pingliang 744000 , China)

Abstract: A new inhibitory kinetic spectrophotometric method for the deter mination of trace amounts of iodine in edible salt was proposed. This method was based on the inhibitory effect of iodate on the oxidation of iron(II) by iodate in the presence of sulfuric acid. The effects of reaction parameters such as surface active agent ,acidity ,reagent consumption ,reagent addition sequence and time were investigated and optimized. Under the optimum conditions ,the calibration curve was linear in the range of $0.05 \sim 2 \ \mu g^{\bullet} L^{-1}$ with the detection limit of $0.03 \ \mu g^{\bullet} \ m L^{-1}$. The developed method was simple ,sensitive and selective ,which was applied to the determination of trace level of iodine in edible salt with satisfactory results.

Key words: iodate; nhibitory reaction; kinetic spectrometry; iron(II) -orthophenanthroline

碘是人体必须元素,长期缺碘会出现甲状腺 肿大、智力障碍等碘缺乏病(IDD),特别是对胎儿 和婴儿脑发育造成智力上的影响,可导致呆小症。 食用加碘盐是预防碘缺乏病最经济,最简便,最安 全的有效方法。因此对食盐中碘含量的灵敏、准 确、有效地测定具有重要的意义。由于碘酸钾比 较稳定,在加工储存和使用过程中不易丢失,故 《食品加碘消除碘缺乏危害管理条例》规定应主要 使用碘酸钾。

目前测定碘的方法碘量法、分光光度法^[1]、电 化学法^[2-3]、电感耦合质谱法^[4]等,催化动力学光 度法因操作简便、仪器简单、成本低廉等特点而备

收稿日期: 2015-09-16; 修回日期: 2016-02-25

联系人简介:张小林(1968),男 教授,主要从事食品药品光分析研究。E-mail:zxlplyz2005@126.com

受分析工作者关注,利用碘离子阻抑作用进行动 力学分析^[5-7]有介绍。本文试验发现:在稀硫酸介 质中,碘酸钾对铁(II)-邻二氮杂菲显色反应有显 著的阻抑作用,阳离子表面活性剂溴十八烷基三 甲基溴化铵和十四烷基溴化吡啶协同增敏下的铁 (II)-邻二氮螯合物的摩尔吸光系数有显著提高。 据此建立了测定痕量碘酸钾的阻抑动力学光度 法,该法可在室温下进行,简便快速,灵敏度高,选 择性好,用于碘盐中碘酸钾含量测定,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

7230G 型可见分光光度计(上海公司);分析 天平(0.1mg)(上海天平仪器厂)。

碘酸钾标准溶液:称取干燥至恒重的碘酸钾 0.2500 g,加水溶解并定容至 1000 mL,二次稀释 使其质量浓度固定为 25 μ g• mL⁻¹; Fe²⁺标准溶液: 称取由 110℃干燥至恒重的硫酸亚铁 0.1307 g,用 适量水溶解,滴加 3 mol•L⁻¹硫酸至澄清,1000 mL 容量瓶定容,质量浓度为 50 μ g• mL⁻¹; 邻二氮杂 菲溶液: 2 g•L⁻¹; 硫酸溶液: 3 mol•L⁻¹; 阳离子表面 活性剂: 0.2%(*W/V*) 水溶液。

1.2 实验方法

在两只 50 mL 容量瓶中,分别加入 50 μ g•mL⁻¹ Fe²⁺标准溶液 2.00 mL 硫酸溶液 3 mL,1.00 mL 十四烷基溴化吡啶(TPB),1.00 mL 十八烷基 三甲基溴化铵(STAB);在其中一只容量瓶中加入 适量碘酸钾标准溶液(阻抑体系),另一只不加(非 阻抑体系),然后在两只容量瓶中分别依次加入邻 二氮菲溶液 2 mL,用纯化水稀释至刻度,摇匀后放 置 10 min。以空白试液(不含铁)作参比,用 1 cm 比色皿在分光光度计上于 495 nm 和 510 nm 处分 别测量阻抑体系吸光度 *A* 和非阻抑体系吸光度 A_0 ,并计算 $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按照实验方法,在400~600 nm 波长范围内, 分别测定不同体系的吸光度并绘制吸收光谱曲线 (如图1) 结果表明,非阻抑体系的最大吸收峰在 510 nm(图1曲线1) 峰形尖锐,峰值较高,峰数单 - ε=2.2×10⁴ ,达到强吸收水平。

受氧化还原产物 Fe^{3+} 及 I_2 影响,阻抑体系最 大吸收峰左移 15nm,但曲线形状基本保持不变 (图1曲线 2~5),对应最大吸收波长处吸光度值 随阻抑剂的加入下呈阶梯式降,说明阻抑体系在 500 nm 有最大吸收且 Fe^{2+} 与碘酸根离子之间仅存 在单纯的氧化还原反应,该吸收峰仍然属于 Fe^{2+} 与邻二氮菲的络合物,在 Fe^{2+} 过剩时,显色反应灵 敏,计量关系不受 Fe^{3+} 影响。故本法选用 495 nm 为测定波长。



Fig.1 Absorption spectrum 1: $\rho_{\text{KIO3}} = 0.0 \ \mu\text{g}^{\bullet} \ \text{mL}^{-1}(非阻抑体系) ; 2: \rho_{\text{KIO3}} = 0.25 \ \mu\text{g}^{\bullet} \ \text{mL}^{-1}; 3: \rho_{\text{KIO3}} = 0.50 \ \mu\text{g}^{\bullet} \ \text{mL}^{-1}; 4: \rho_{\text{KIO3}} = 0.75 \ \mu\text{g}^{\bullet} \ \text{mL}^{-1}; 5: \rho_{\text{KIO3}} = 1.0 \ \mu\text{g}^{\bullet} \ \text{mL}^{-1}$

2.2 实验条件选择

2.2.1 表面活性剂选择 研究不同表面活性剂 作用下非阻抑体系的吸收光谱(图2)。结果表 明 在阳离子表面活性剂作用下 整体吸光度有不 同程度的增加,例如,十八烷基三甲基溴化铵 STAB(图2曲线b), 十六烷基溴吡啶 CPB(图2曲 线 c) 和十四烷基溴吡啶 TPB(图 2 曲线 d) 。相对 而言,TPB-STAB 混合体系优势明显。加入等量 TPB 与 STAB 吸光度值大增(图2曲线 e) 在最大 吸收波长处摩尔吸光系数(按碘酸根离子折算) ε =1.10×10⁵。这种独特优势可用协同增敏机理来 解释:长链 STAB 是两性功能化分子,通过疏水基 与邻二氮菲结合 使其水溶性得到很好地改善 从 而有效增大与 Fe²⁺接触机会,促进配位反应发生。 TPB 结构中含有吡啶基,同样具有配位功能,于是 在 STAB 保护下 ,Fe²⁺与邻二氮菲和 TPB 反应生成 颜色更深三元络合物,光吸收度增强,摩尔吸光系 数变大。TPB-STAB 体系集助溶、保护、催化、增敏 为一体,有效提高配合物的光灵敏性。

在 50 mL 体积中, TPB 用量在 1.5~2.5 mL,

STAB 用量在 2.5~3.5 mL,吸光度达到最大且稳 定 综合考虑本实验选择 TPB 和 STAB 用量分别 为 1.0 mL。



在下邻二氮菲配合物的吸收光谱

Fig.2 Th two adjacent orthophenanthroline absorption spectra of the complexes in In different surface active agent a: 零表面活性剂; b: STAB; c: CPE; d: TPB; e: TPB+STAB

2.2.2 反应介质的选择及其用量的影响 碘酸 钾为含氧型氧化剂,碘酸根离子阻抑作用和显色 反应须在酸性条件下进行,同时酸性环境有效克 服 Fe^{3+} 水解,因此实验考察了盐酸、硫酸和磷酸介 质对非阻抑反应和阻抑反应速率的影响,结果表 明以硫酸作为介质时,反应体系较稳定,吸光度差 值最大,故选硫酸作为反应介质。继续考察硫酸 用量对体系反应速率的影响,当硫酸浓度为 3 mol •L⁻¹时,其用量在 2.5~3.5 mL 之间时, ΔA 值较 大且稳定。故本实验选用硫酸 3.0 mL.

2.2.3 邻二氮菲用量当邻二氮菲用量在 0.6~
 2.0 mL 范围内, △A 随邻二氮菲用量的增大而增大,当用量超过 2.0 mL 时, △A 达到最大且趋于稳定,本文选用 2.0 mL。

2. 2. 4 Fe²⁺标准溶液用量 实验方法不变,考察 Fe²⁺标准溶液用量对体系吸光度影响,结果表明: 当 50 μ g•mL⁻¹Fe²⁺标准溶液为 2. 00 mL 时,非阻 抑体系吸光度接近 0. 80,在可见光度分析要求范 围之内,完全可保证 7. 6×10⁻⁵g 以内的 KIO₃ 完全 反应,吸光度变化值最大,此时阻抑体系 KIO₃ 浓 度为 0. 75 μ g•mL⁻¹,为最大检测值; 当 Fe²⁺标准溶 液用量超过 3. 00 mL 时,非阻抑体系显色反应后 Fe²⁺严重过剩,阻抑体系褪色不明显, $\triangle A$ 随之变 小,从而降低方法的灵敏度; 当 Fe²⁺标准溶液用量 超过 4. 00 mL 时,阻抑体系和非阻抑体系无明显 差别, $\triangle A$ =0。故 Fe²⁺标准溶液最佳用量为 2. 00 mL。

2.2.5 反应时间的影响 在硫酸介质中 研究了

不同体系吸光度变化情况。吸光度在反应起始阶 段是随着反应时间的增加在增大,但趋于稳定和 达到最大吸光度值的时间不等; 当 $\rho_{KIO3} = 0$ 时,非 阻抑体系 *A* 值在 5~8 min 缓慢增大 9 min 后趋于 稳定 *A* 值在 1 h 左右变化不大; 当 $\rho_{KIO3} = 0.25 \mu g$ • mL⁻¹时,阻抑体系 *A* 值在 1~5 min 快速增大,在 6 min 后趋于稳定,同样 *A* 值在 1 h 左右变化不 大; 本实验选择显色反应 10 min 后测定吸光度。

2.2.6 阻抑剂和显色剂加入顺序影响 按照实验方法 改变碘酸钾和邻二氮菲加入顺序进行实验 结果表明 ,优先加入邻二氮菲瞬间即形成稳定 桔红色螯合物 ,加入碘酸钾 ,颜色逐步变浅 ,但达 到 ΔA 恒定需要 3 h 以上; 先加碘酸钾 ,可保证碘 酸根离子完全反应 ,过剩 Fe²⁺与邻二氮菲配位显 色 ΔA 快速达到最大且恒定。为获得更高的灵敏 度 ,本实验选择氧化还原反应在前 ,配位显色反应 拖后。

2.3 共存离子的影响

按实验方法 ,考察了常见离子对测定结果的 影响 ,当 KIO₃ 浓度为 0. 50 μ g• mL⁻¹时 相对误差 控制在±5% 以内 ,500 倍的 Na⁺、Cl⁻; 100 倍的 K⁺、 Ca²⁺、NH⁴⁺、Zn²⁺、Ac⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、Al³⁺、Co²⁺; 50 倍 的 Cu²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Br⁻都不干扰体系对碘的测定。 对于强氧化剂如 MnO₄⁻、Cr₂O₇²⁻、ClO₄⁻、NO₃⁻等干 扰严重 ,但食盐中不存在这些物质。由此可见 ,方 法具有较好的选择性。

2.4 工作曲线

移取不同量 KIO₃ 标准溶液,按实验方法绘制 工作曲线。在最佳条件下,KIO₃ 浓度在 0.05~2 μ g•mL⁻¹范围内与 ΔA 存在良好的线性关系。线 性回归方程为: $\Delta A = 0.54373\rho_{KIO3}$ -0.01818,相关 系数 r=0.9990;按实验方法平行测定空白 10 次, 标准偏差 s 为 0.01 根据 3s/k(k 是标准曲线回归 方程的斜率) 计算出方法的检出限为 0.06 μ g•mL⁻¹。

2.5 样品分析

取含碘食盐 10.0 g,加水溶解并稀释至 100 mL 作为待测液。取 10.00 mL 待测液按照实验方 法测定并做加标回收,结果见表 1。表 1 表明,加 入量与回收量基本相符,样品的回收率在 97.00% ~102.80%。

_	Table 1 Analytical results of the samples $(n=6)$							
样号	测定值(μg• mL ⁻¹)	RSD(%)	加标量(μg• mL ⁻¹)	测定量(μg• mL⁻¹)	回收率(%)			
1	0. 525	2.2	0. 10	0. 622	97.00			
2	0. 510	1.9	0. 15	0. 664	102.80			
3	0. 545	1.8	0. 20	0. 748	101.50			

表 1 样品分析结果 (*n*=6)

由表 1 可知,相对标准偏差小于 5%,回收率 在 95.0%~106.4%之间 检测结果满意,表明了该 方法可靠;换算得三份碘盐样品中碘含量水平(以 碘元素计) 为 15.75 mg・kg⁻¹、15.30 mg・kg⁻¹、 16.35 mg・kg⁻¹。

参考文献:

- [1] 罗彦华, 薛晓凤, 齐全. 两种方法测定碘盐碘含量的对 比分析[J]. 中国地方病防治杂志, 1998, 13(1): 25-26.
- [2]徐泽民 李平,朱岚.示波极谱法测定环境和生物样中 痕量碘[J].化学研究与应用,2002,14(6):722-733.
- [3]朱化雨 宋兴良.微分伏安法测定微量[J].碘理化检验: 化学分册 2007 43(5):380-382.
- [4]郑聪,王金花,高峰,等.电感耦合等离子体-质谱法测定 食用藻类植物中碘含量[J].食品科学,2011,32(8): 202-205.
- [5]王晓菊,倪秀珍,张丽辉.苄基三乙基氯化铵增敏阻抑 动力学光度法测定食品中痕量碘[J].食品研究与开 发 2009,30(8):135-138.
- [6] 严小平 ,李成平 ,李立. 阻抑动力学分光光度法测定痕 量碘[J].光谱实验室 2009 26(2): 186-189.
- [7] 张爱梅,王术皓,崔慧. 阻抑动力学分光光度及荧光光 度法测定微量碘 [J]. 分析化学,2001,29(10):1160-1162.

(责任编辑 李 方)



2016年 第52卷 5

知识与经验

DOI:10.11973/lhjy-hx201605018

自动电位滴定法测定标本防腐液中的甲醛含量

戴兴德,张爱菊,张小林* (甘肃医学院,平凉 744000)

中图分类号: 0657.12 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-4020(2016)05-0566-03

甲醛又名蚁醛,易溶干水,质量分数为40%的 甲醛溶液被称为福尔马林,可使蛋白质变性,故医学 上常用作消毒剂和人体及动物标本的防腐剂。人体 解剖实验室、病理标本室常用 5%(质量分数,下同) 复方甲醛溶液保存尸体标本。甲醛不稳定,高温下 易挥发,产生强烈刺激臭味的无色气体;在低温时易 聚合,形成白色絮状物,最终导致甲醛浓度不达标, 防腐性能下降,标本局部发生霉变,造成不可修复的 损失。同时,甲醛对皮肤及黏膜有刺激性作用,若吸 入体内,会大大增加鼻与喉致癌的机率,国际癌症研 究机构(IARC)将其列为人类致癌物质。若甲醛浓 度偏高,严重影响实验人员的身体健康。因此,建立 一套简单实用的防腐液中甲醛含量的监测方法是病 理解剖工作者所普遍关注的。目前测定甲醛的方法 有光谱法^[1-4]、色谱法^[5]和电化学法^[6]等。关于解剖 室室内空气中甲醛含量测定已有报道[7],但对标本 防腐液中甲醛含量的测定报道较少。由于标本防腐 液浊度大、成分复杂,本工作采用自动电位滴定法进 行甲醛含量的分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ZD-2型(99)自动电位滴定仪;测量电极为 213型铂电极,参比电极为217型甘汞电极。

硫代硫酸钠标准溶液:0.010 0 mol・L⁻¹。 碘标准溶液:0.010 0 mol・L⁻¹。 甲醛标准溶液:0.010 0 mol・L⁻¹。 硫酸溶液:3 mol・L⁻¹。 氢氧化钠溶液:1 mol・L⁻¹。 标本防腐液样品来自本校病理解剖室;其余化

收稿日期: 2015-05-08

* 通信联系人。E-mail:zxlplyz2005@126.com

学试剂均为分析纯;试验用水为蒸馏水。

1.2 试验方法

移取标本防腐液试样 2.50 mL,置于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。分取试液 10.00 mL置于 100 mL 烧杯中,加1 mol·L⁻¹氢氧 化钠溶液 20.0 mL,0.010 0 mol·L⁻¹碘标准溶液 20.00 mL,在室温放置 5 min,以使甲醛在碱性溶液 中与碘充分反应;然后加入 3 mol·L⁻¹硫酸溶液 5.0 mL,使溶液显酸性。将烧杯放在磁力搅拌器 上,放入搅拌子,然后将铂电极和参比电极插入溶 液,用 0.010 0 mol·L⁻¹硫代硫酸钠标准溶液滴定 过量的碘,仪器自动识别终点,终点电位为511 mV。

2 结果与讨论

2.1 甲醛氧化反应及测定原理

在甲醛的碱性溶液中,加入一定量的碘标准溶 液,使甲醛被氧化。甲醛分子与碘反应的方程式为:

 $I_2 + HCHO + 3OH^- = HCOO^- + 2I^- + 2H_2O$ (1) 最后以硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘,反 应方程式为:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$
 (2)

根据碘与甲醛的反应计量关系^[8],按公式(3)计 算甲醛的含量:

701 =

$$\frac{(V_{\text{I}_2} \times C_{\text{I}_2} - \frac{1}{2} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \times M_{\text{HCHO}} \times 10^{-3}}{V \times \frac{10.00}{250}}$$

(3)

式中: V_{I_2} 为碘标准溶液的体积,mL; C_{I_2} 为碘标准溶液的浓度,mol • L^{-1} ; $V_{Na_2S_2O_3}$ 为硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL; $C_{Na_2S_2O_3}$ 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol • L^{-1} ; M_{HCHO} 为甲醛的摩尔质量,g • mol⁻¹; V为试样的体积,mL。

^{• 566 •}

哩化检验-化学分册

2.2 滴定曲线与终点电位的确定

移取 0.010 0 mol · L^{-1} 甲醛标准溶液 10.00 mL于烧杯中,按动手动键,在自动电位滴定 仪完成滴定,记录电位E(mV)和硫代硫酸钠标准溶 液的体积V(mL),以硫代硫酸钠标准溶液的体积V为横坐标,电位E为纵坐标,绘制E-V滴定曲线,见 图 1(a)。在等当点出现前,电位变化幅度不明显, 而在等当点附近有一个明显下降的电位突跃;对该 曲线进行一次微分和二次微分,所得一次微分曲线 [图 1(b)]的极大点与二次微分曲线[图 1(c)]d² *E*/ dV² = 0 时的对应点就是终点,显示终点体积 V_{ep} 为 20.00 mL,这与理论计算结果一致;当滴定液体积 *V*为 19.9~20.1 mL(滴定误差为-0.5%~0.5%) 时,对应电位突跃范围为 477~545 mV,故确定终 点电位 $E_{ep} = \frac{477 + 545}{2} = 511$ mV。



2.3 反应时间的选择

移取 0.010 0 mol • L⁻¹ 甲醛标准溶液 10.00 mL于烧杯中,改变静置反应时间,按试验方 法完成滴定。硫代硫酸钠标准溶液的体积(V)随反 应时间的关系见图 2。



Fig. 2 Effect of reaction time

由图 2 可知:静置反应时间在 1~4 min 内,硫 代硫酸钠标准溶液的消耗量呈下降趋势,但均超过 20.00 mL,表明甲醛未完全反应;当反应时间超过 4 min 时,每次消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积保 持稳定,为 20.00 mL,表明甲醛反应完全。试验选 择静置反应时间为 5 min。

2.4 硫酸溶液用量的选择

测定过程分两个阶段,第二阶段硫酸溶液的用 量会影响滴定结果的准确度。移取 0.010 0 mol • L^{-1} 甲醛标准溶液 10.00 mL 于烧杯中,改变硫酸溶 液的加入量,按试验方法进行滴定。结果表明:当硫 酸溶液的体积为 4.0~7.0 mL 时,硫代硫酸钠标准 溶液用量稳定,达到 20.00 mL;但当硫酸溶液的体 积超过 8.0 mL 时,随硫代硫酸钠标准溶液用量的 增大,反应液局部变浑浊。试验选择硫酸溶液的用 量为 5.0 mL。

2.5 滴定液浓度的选择

试验考察了 0.005 0,0.010 0,0.050 0, 0.100 mol·L⁻¹的硫代硫酸钠标准溶液对滴定突 跃的影响,结果表明:用 0.005 0 mol·L⁻¹硫代硫酸 钠标准溶液滴定,突跃不明显;用 0.100 mol·L⁻¹ 硫代硫酸钠标准溶液滴定,突跃明显但消耗滴定液 体积小,系统误差较大。试验选择 0.010 0 mol· L⁻¹硫代硫酸钠标准溶液作滴定液。

2.6 辅料干扰试验

为提高甲醛防腐液的防腐性能,减少甲醛的挥 发和聚合,保留标本的原始形态,传统配制方案中含 有 10%乙醇和 2%甘油。为了考察返滴定法的实用 性,在相同条件下,以 10.00 mL 甲醛标准溶液为底 物,进行了共存物干扰试验。

结果发现:当测量误差小于1%时,3倍的乙醇、 甘油或乙醇和甘油混合液体对甲醛的测定均无明显 干扰。

• 567 •

2.7 标准曲线

分别移取 0.010 0 mol·L⁻¹甲醛标准溶液 0.50,1.00,5.00,10.00,15.00,20.00 mL,置于 100 mL烧杯中,制成甲醛质量为 0.15,0.30,1.50, 3.00,4.50,6.00 mg 的待测液,按试验方法进行滴 定,记录等当点时所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体 积,并将滴定结果用空白试验校正,以待测甲醛的质 量(x,mg)为横坐标,滴定体积为纵坐标(y,mL)进 行线 性 回 归 分 析,甲醛 的 线 性 范 围 为 0.15 ~ 6.00 mg,线性回归方程为 y = -6.667 x + 40.00, 相关系数为 0.998 5。

2.8 精密度试验

为验证方法的重现性和稳定性,进行 6 批次样 品(6 种样品浓度)的精密度试验,结果见表 1。

表1 精密度试验结果(n=6)

Tab. 1 Results of test for precision 测定值 平均值 RSD 样号 $\rho/(g \cdot L^{-1})$ $\rho/(g \cdot L^{-1})$ /% 45.1,45.4,45.0,45.3,45.1,45.4 45.2 0.32 1 2 47.1,47.6,47.2,47.7,47.5,47.2 47.4 0.57 3 47.0,46.8,46.5,46.4,46.5,46.8 46.7 0.49 4 46.3,46.2,45.6,45.5,46.2,45.8 45.9 0.70 5 46.6,46.2,46.0,46.6,46.2,46.7 46.4 0.62 6 45.2,45.9,46.0,45.3,46.0,45.4 45.6 0.78

2.9 样品分析

取尸体池防腐液样品 3 份,加标前后按试验方 法各测定一次,计算回收率,结果见表 2。

标本防腐液组成成分单一,共存物质同属于有 机物,稳定且互不干扰,采用自动电位滴定-碘量法 测定标本防腐液中的甲醛,方法简单、准确、快速,不

表 2 样品测定结果

Гаb.	2	Determination	results	of	samples

样品	本底值 ρ/(g・L ⁻¹)	加标量 ρ/(g・L ⁻¹)	測定总量 ρ/(g・L ⁻¹)	回收率 /%
1	49.7	30.0	79.2	98.3
2	49.4	30.0	78.8	98.0
3	50.3	30.0	79.9	98.8

受浑浊度、色度等影响,更适合大体积标本池防腐液 连续长时间跟踪监测。

参考文献:

- [1] 高明慧,周仕林,杨卓圆,等.氨基酸-乙酰丙酮分光光 度法测定水样中甲醛[J].理化检验-化学分册,2014, 50(1):50-53.
- [2] 段全晓,蒋锋,周健.碘-淀粉分光光度法测定空气中甲 醛浓度的影响因素[J].光谱实验室,2010,27(3):881-883.
- [3] 程望斌,黄鹰.光谱法测定室内空气中甲醛浓度[J].应 用光学,2007,28(1):105-108.
- [4] 陶家友,黄鹰,廖高华,等.甲醛浓度的激光拉曼光谱检 测研究[J].光散射学报,2008,20(4):346-349.
- [5] 刘秀玲,张武畏,隋国红,等.高效液相色谱法测定水性 酚醛树脂中残留的甲醛和苯酚[J].光谱,2007,25 (4):562-564.
- [6] 曾燕.电位滴定法测定工业甲醛溶液中甲醛含量[J]. 中国石油和化工标准与质量,2006,26(4):22-23.
- [7] 施小平,杨润,张秀珍,等.两种不同方法测定空气中甲 醛的对比观察[J].中国公共卫生,2001,17(3):269-270.
- [8] 武汉大学.分析化学[M].5版.北京:高等教育出版 社,2006:252.

• 568 •



2016年 第52卷

知识与经验

碘-淀粉显色液褪色光度法 测定药剂中的维生素 C

张爱菊, 戴兴德, 张小林* (甘肃医学院, 平凉 744000)

中图分类号: O657.32

文献标志码: B

维生素 C(Vc) 又名抗坏血酸, 是维持机体正常 生理功能的重要维生素之一,机体缺乏 Vc 或 Vc 过 量都会引起许多疾病。目前 Vc 的测定方法主要有 酸碱滴定法与碘滴定法[1]、电化学法[2]、光度分析 法[3-6]和荧光光谱电化学法[7]等。光度分析法中的 可见光分析因其简单实用、价格低廉而广受欢迎,文 献[8]在苯中建立 CTMAB⁺ 及 I_3^- 缔合物体系,于 365 nm 处有吸收峰,利用抗坏血酸使离子缔合物产 生褪色反应实现了抗坏血酸的测定,该方法采用通 气浮选装置,操作复杂,不宜推广。碘是非极性分 子,难溶于水,但可通过碘化钾助溶使其具备一定极 性,从而达到溶于水的目的。碘遇淀粉显蓝色,在优 化条件下,蓝色深度决定于碘含量,Vc 的加入瞬间 使其发生褪色反应,褪色前后吸光度的变化量 ΔA 与 Vc 添加浓度成正比。本工作在此基础上,建立 碘-淀粉显色液褪色光度法测定体系,所用试剂种类 少且易保存,操作简单,只要规范配制保存碘标准溶 液和淀粉显色液^[9-10],即可进行药剂中 Vc 的测定。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

7230G型可见分光光度计。

Vc 标 准 溶 液: 1.000 g • L⁻¹,称 取 Vc 0.500 0 g,用新煮沸且冷却至室温的蒸馏水定容至 500 mL,使用时用水稀释至 100.0 mg • L⁻¹。

碘标准溶液:称取碘 13.0 g 和碘化钾 32 g,放入 500 mL 烧杯中加水溶解,转移至 1 L 容量瓶中 定容,然后用硫代硫酸钠标准溶液进行标定,浓度为

收稿日期: 2015-02-02

* 通信联系人。E-mail:zxlplyz2005@126.com

文章编号:1001-4020(2016)03-0339-03

0. 102 5 mol • L^{-1} ,使用时用水稀释至 1. 0× 10^{-3} mol • L^{-1} 。

淀粉溶液: $5 g \cdot L^{-1}$,称取可溶性淀粉 2.5 g,加 水调成糊状,边搅拌边加入 500 mL 沸水,煮沸30 s, 放置冷却沉降,取出上层透明清液,保留备用。

所用试剂均为分析纯,试验用水为蒸馏水。

1.2 样品的制备

 Vc 注射液 移取 Vc 注射液 2.50 mL(标示 量为 5 mL/1 g)至 250 mL 容量瓶中,加新鲜冷却的 蒸馏水定容得 2 g・L⁻¹溶液,使用时再次稀释至 0.1 g・L⁻¹。

2) Vc 片剂 取标示量为 0.1 g・片⁻¹的 Vc 片
 于研钵中研细,称取粉末 1.162 8 g,用水溶解,过滤
 后,在 100 mL 容量瓶中定容备用。

1.3 试验方法

移取碘标准溶液 1.00 mL 于 25 mL 容量瓶中, 再加入一定体积 Vc 标准溶液,摇匀,室温下静置 1 min,加淀粉溶液 2.50 mL,用水稀释至刻度,以水 为参比,在波长 630 nm 处测量其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 体系吸收光谱

以水为参比,绘制不加 Vc 标准溶液的碘-淀粉 显色液的吸收光谱见图 1。

由图 1 可知: 碘遇淀粉变蓝色后的溶液在 630 nm处有最大吸收峰,摩尔吸光率为 2.55× $10^{4}L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1};$ 随着 Vc 的加入,溶液颜色逐 渐变浅,吸光度呈现阶梯形下降趋势(见内插图)。

2.2 试验条件的优化

2.2.1 介质

试验考察了在四氯化碳、乙酸-乙酸钠缓冲溶

• 339 •





内插图中曲线 1~7 所对应的 Vc 质量浓度依次为 0,1.6,3.2,4.0,4.8,5.6,6.4 mg・L⁻¹ 图 1 碘-淀粉显色液的吸收光谱图

Fig. 1 Absorption spectra of iodine-stachcolor solution

液、氨水-氯化铵缓冲溶液、磷酸二氢钾-磷酸氢二钾 缓冲溶液和纯水等 5 种介质中碘-淀粉显色液的稳 定情况。结果表明:在非水溶性有机介质中,碘与淀 粉很难互溶显蓝色;水溶性有机溶剂浓度在 50%以 上时,溶液中亦无蓝色出现。显色液在放置过程,乙 酸-乙酸钠缓冲溶液中吸光度变大,氨水-氯化铵缓 冲溶液中颜色逐渐变浅;磷酸二氢钾-磷酸氢二钾缓 冲溶液中显色液蓝色较深、吸光度较大,当缓冲溶液 总浓度超过 0.1 mol·L⁻¹,长时间放置深蓝色会沉 降;纯水介质的显色液颜色最深、吸光度最大,而且 长时间放置溶液颜色基本不变。考虑到样品中存在 一定量的有机酸,试验采用 0.05 mol·L⁻¹磷酸二 氢钾-磷酸氢二钾缓冲溶液。

2.2.2 酸度

分别用 0.1 mol • L⁻¹盐酸溶液和氢氧化钠溶 液调节体系的 pH,在 pH 1.00~12.00 范围内考察 了体系的吸光度情况。结果表明:在水体系 pH 6.00 时,吸光度最大,此时摩尔吸光率为 2.55×10^4 L • mol⁻¹ • cm⁻¹,属于强吸收,满足比色分析 要求。

2.2.3 淀粉用量

试验考察了淀粉指示液的用量在 0.75 \sim 4.00 mL范围内时对体系的吸光度的影响。结果表

明:在不加 Vc、碘标准溶液的体积为 1.00 mL 时, 随着淀粉用量的增加,溶液颜色加深,吸光度增大, 当淀粉指示液的用量大于 2.50 mL 时,吸光度基本 稳定,试验选择 5 g•L⁻¹淀粉溶液的用量为 3.00 mL。 2.2.4 碘标准溶液用量

试验考察了碘标准溶液用量对体系吸光度的影响,结果表明:当 1.0×10^{-3} mol·L⁻¹碘标准溶液为 1.00 mL时,可与 2.0×10^{-4} gVc完全反应,吸光度 变化最大,试验选择 1.0×10^{-3} mol·L⁻¹碘标准溶 液用量为1.00 mL。

2.2.5 温度

试验考察了温度对反应的影响,结果表明:温度 升高可使淀粉指示剂的灵敏度降低,当温度超过 60 ℃时,显色液蓝色消失,试验选择在常温下进行 反应。

2.2.6 反应时间

试验发现:在室温条件下,碘与一定浓度的 Vc 反应后遇淀粉显色体系在起始阶段吸光度会减小, 当反应时间超过 5 min 后,吸光度趋于稳定。因此, 试验选择反应时间为 5 min。

2.3 干扰试验

按试验方法对 $0.1 g \cdot L^{-1} Vc$ 标准溶液进行测定,考察了常见离子和药物赋形剂的干扰情况。结果表明:当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内时,20 倍的葡萄糖,15 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均不干扰测定。

2.4 标准曲线及检出限

随着 Vc 的加入,溶液颜色逐渐变浅,吸光度逐 渐下降,体系的吸光度变化量与 Vc 的质量浓度呈 线性关系,线性回归方程为 y = 0.154 9 x = 0.235 8,相关系数为 0.998 8,符合朗伯-比耳定律, 检出限(3S/N)为 1.53 mg·L⁻¹。

2.5 测定分析

2.5.1 精密度试验

对片剂 Vc 用水反复提取,收集滤液,对针剂 Vc 稀释后按试验方法测定,每份样品平均测定 5次,结果见表1。

Tab. 1Results of test for precision								
	针剂			片剂				
化合物	测定值	平均值	RSD	测定值	平均值	RSD		
	$/(g \cdot mL^{-1})$	$/(g \cdot mL^{-1})$	/ %	/(g•片 ⁻¹)	/(g•片 ⁻¹)	/ %		
Vc	0.197,0.195,0.200,0.196,0.192	0.196	1.5	0.085,0.086,0.083,0.084,0.085	0.085	1.4		
	0.193,0.196,0.190,0.195,0.196	0.194	1.3	0.087,0.084,0.084,0.087,0.086	0.086	1.8		

表1 精密度试验结果(n=5)

• 340 •



由表1可知:测定值的相对标准偏差(RSD)小于2.0%,方法具有较高的精密度。

2.5.2 准确度试验

以 2.5.1 节试验结果为参考值,在每个测定样

品中加入一定量 Vc 标准溶液后,按试验方法进行 测定,平行测定 3 次,结果见表 2。

分别用本法和国家标准方法对相同的针剂和片 剂样品进行测定,计算3次测定结果的平均值依次

			Tab. 2 Resu	ilts of test f	or recovery			
		针剂				片剂		
化合物	本底值	加标量	测定总量	回收率	本底值	加标量	测定总量	回收率
	$/(g \cdot mL^{-1})$	$/(g \cdot mL^{-1})$	$/(g \cdot mL^{-1})$	/ %	$/(g • 片^{-1})$	$/(g • 片^{-1})$	$/(g • 片^{-1})$	/ %
Vc	0.204	0.165	0.366	98.2	0.083	0.065	0.146	96.9
	0.195	0.201	0.393	98.5	0.085	0.084	0.165	95.2
	0.198	0.238	0.430	97.5	0.084	0.102	0.183	97.0
	0.194	0.155	0.345	97.4	0.085	0.067	0.153	102
	0.202	0.196	0.392	96.9	0.086	0.087	0.175	102
	0.197	0.231	0.423	97.8	0.083	0.097	0.182	102

表 2 回收试验结果

为 0. 196,0. 200 g • mL⁻¹(针剂); 0. 085,0. 086 g • 片⁻¹(片剂)。两种方法测定结果的相对误差依次为 -2.0%(针剂), -1.2%(片剂), 符合仪器分析 要求。

本工作采用碘-淀粉显色液褪色光度法测定药 剂中维生素 C 的含量,该方法精密度高、准确度高、 符合检测要求。本方法的分析速度明显优于滴定 法,适合于批量分析检测,且仪器设备简单,值得推 广应用。

参考文献:

- [1] 叶青,江志波.酸碱滴定法与碘滴定法测维生素 C[J]. 理化检验-化学分册, 2007,43(5):410-410.
- [2] 张宗贵,蒋春季,柏竹平.光谱电化学法测定水果中抗 坏血酸的研究[J].分析试验室,1997,16(1):19-21.
- [3] 惠会清.用分光光度法确定碘和淀粉显色反应的定量

测定条件[J].中国卫生检验杂志,2008,18(1):60-61.
[4] 李元玲,贺龙强.紫外分光光度法测定新鲜蔬菜中维生

- 素 C 的含量[J]. 焦作大学学报, 2011,25(3):93-94.
- [5] 徐茂军.紫外褪色光度法测定食品中还原型维生素 C [J].中华预防医学杂志,2003,37(4):279-280.
- [6] 郑京平.水果、蔬菜中维生素 C 含量的测定-紫外分光 光度快速测定方法探讨[J].光谱实验室,2006,23
 (4):731-735.
- [7] 王汉.荧光光谱电化学法测定维生素 C[J].中国生化 药物杂志, 2012, 33(2):129-132.
- [8] 陈会利,吕鹏飞,闫永胜. 溶剂浮选-间接光度法测定抗 坏血酸[J]. 理化检验-化学分册, 2007,43(6):476-481.
- [9] 张爱菊,陶锁军,张小林. 淀粉指示液防腐性研究[J]. 化学教育, 2014,35(21):54-55.
- [10] 张小林,张爱菊. 淀粉指示剂制备中温控条件表征 [J]. 化学教育, 2014,35(6):39-40.



2016年 第52卷 5

知识与经验

DOI:10.11973/lhjy-hx201605018

自动电位滴定法测定标本防腐液中的甲醛含量

戴兴德,张爱菊,张小林* (甘肃医学院,平凉 744000)

中图分类号: 0657.12 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-4020(2016)05-0566-03

甲醛又名蚁醛,易溶干水,质量分数为40%的 甲醛溶液被称为福尔马林,可使蛋白质变性,故医学 上常用作消毒剂和人体及动物标本的防腐剂。人体 解剖实验室、病理标本室常用 5%(质量分数,下同) 复方甲醛溶液保存尸体标本。甲醛不稳定,高温下 易挥发,产生强烈刺激臭味的无色气体;在低温时易 聚合,形成白色絮状物,最终导致甲醛浓度不达标, 防腐性能下降,标本局部发生霉变,造成不可修复的 损失。同时,甲醛对皮肤及黏膜有刺激性作用,若吸 入体内,会大大增加鼻与喉致癌的机率,国际癌症研 究机构(IARC)将其列为人类致癌物质。若甲醛浓 度偏高,严重影响实验人员的身体健康。因此,建立 一套简单实用的防腐液中甲醛含量的监测方法是病 理解剖工作者所普遍关注的。目前测定甲醛的方法 有光谱法^[1-4]、色谱法^[5]和电化学法^[6]等。关于解剖 室室内空气中甲醛含量测定已有报道[7],但对标本 防腐液中甲醛含量的测定报道较少。由于标本防腐 液浊度大、成分复杂,本工作采用自动电位滴定法进 行甲醛含量的分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ZD-2型(99)自动电位滴定仪;测量电极为 213型铂电极,参比电极为217型甘汞电极。

硫代硫酸钠标准溶液:0.010 0 mol・L⁻¹。 碘标准溶液:0.010 0 mol・L⁻¹。 甲醛标准溶液:0.010 0 mol・L⁻¹。 硫酸溶液:3 mol・L⁻¹。 氢氧化钠溶液:1 mol・L⁻¹。 标本防腐液样品来自本校病理解剖室;其余化

收稿日期: 2015-05-08

* 通信联系人。E-mail:zxlplyz2005@126.com

学试剂均为分析纯;试验用水为蒸馏水。

1.2 试验方法

移取标本防腐液试样 2.50 mL,置于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。分取试液 10.00 mL置于 100 mL 烧杯中,加1 mol·L⁻¹氢氧 化钠溶液 20.0 mL,0.010 0 mol·L⁻¹碘标准溶液 20.00 mL,在室温放置 5 min,以使甲醛在碱性溶液 中与碘充分反应;然后加入 3 mol·L⁻¹硫酸溶液 5.0 mL,使溶液显酸性。将烧杯放在磁力搅拌器 上,放入搅拌子,然后将铂电极和参比电极插入溶 液,用 0.010 0 mol·L⁻¹硫代硫酸钠标准溶液滴定 过量的碘,仪器自动识别终点,终点电位为511 mV。

2 结果与讨论

2.1 甲醛氧化反应及测定原理

在甲醛的碱性溶液中,加入一定量的碘标准溶 液,使甲醛被氧化。甲醛分子与碘反应的方程式为:

 $I_2 + HCHO + 3OH^- = HCOO^- + 2I^- + 2H_2O$ (1) 最后以硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘,反 应方程式为:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$
 (2)

根据碘与甲醛的反应计量关系^[8],按公式(3)计 算甲醛的含量:

701 =

$$\frac{(V_{\text{I}_2} \times C_{\text{I}_2} - \frac{1}{2} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \times M_{\text{HCHO}} \times 10^{-3}}{V \times \frac{10.00}{250}}$$

(3)

式中: V_{I_2} 为碘标准溶液的体积,mL; C_{I_2} 为碘标准溶液的浓度,mol • L^{-1} ; $V_{Na_2S_2O_3}$ 为硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL; $C_{Na_2S_2O_3}$ 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol • L^{-1} ; M_{HCHO} 为甲醛的摩尔质量,g • mol⁻¹; V为试样的体积,mL。

^{• 566 •}

哩化检验-化学分册

2.2 滴定曲线与终点电位的确定

移取 0.010 0 mol · L^{-1} 甲醛标准溶液 10.00 mL于烧杯中,按动手动键,在自动电位滴定 仪完成滴定,记录电位E(mV)和硫代硫酸钠标准溶 液的体积V(mL),以硫代硫酸钠标准溶液的体积V为横坐标,电位E为纵坐标,绘制E-V滴定曲线,见 图 1(a)。在等当点出现前,电位变化幅度不明显, 而在等当点附近有一个明显下降的电位突跃;对该 曲线进行一次微分和二次微分,所得一次微分曲线 [图 1(b)]的极大点与二次微分曲线[图 1(c)]d² *E*/ dV² = 0 时的对应点就是终点,显示终点体积 V_{ep} 为 20.00 mL,这与理论计算结果一致;当滴定液体积 *V*为 19.9~20.1 mL(滴定误差为-0.5%~0.5%) 时,对应电位突跃范围为 477~545 mV,故确定终 点电位 $E_{ep} = \frac{477 + 545}{2} = 511$ mV。



2.3 反应时间的选择

移取 0.010 0 mol • L⁻¹ 甲醛标准溶液 10.00 mL于烧杯中,改变静置反应时间,按试验方 法完成滴定。硫代硫酸钠标准溶液的体积(V)随反 应时间的关系见图 2。



Fig. 2 Effect of reaction time

由图 2 可知:静置反应时间在 1~4 min 内,硫 代硫酸钠标准溶液的消耗量呈下降趋势,但均超过 20.00 mL,表明甲醛未完全反应;当反应时间超过 4 min 时,每次消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积保 持稳定,为 20.00 mL,表明甲醛反应完全。试验选 择静置反应时间为 5 min。

2.4 硫酸溶液用量的选择

测定过程分两个阶段,第二阶段硫酸溶液的用 量会影响滴定结果的准确度。移取 0.010 0 mol • L^{-1} 甲醛标准溶液 10.00 mL 于烧杯中,改变硫酸溶 液的加入量,按试验方法进行滴定。结果表明:当硫 酸溶液的体积为 4.0~7.0 mL 时,硫代硫酸钠标准 溶液用量稳定,达到 20.00 mL;但当硫酸溶液的体 积超过 8.0 mL 时,随硫代硫酸钠标准溶液用量的 增大,反应液局部变浑浊。试验选择硫酸溶液的用 量为 5.0 mL。

2.5 滴定液浓度的选择

试验考察了 0.005 0,0.010 0,0.050 0, 0.100 mol·L⁻¹的硫代硫酸钠标准溶液对滴定突 跃的影响,结果表明:用 0.005 0 mol·L⁻¹硫代硫酸 钠标准溶液滴定,突跃不明显;用 0.100 mol·L⁻¹ 硫代硫酸钠标准溶液滴定,突跃明显但消耗滴定液 体积小,系统误差较大。试验选择 0.010 0 mol· L⁻¹硫代硫酸钠标准溶液作滴定液。

2.6 辅料干扰试验

为提高甲醛防腐液的防腐性能,减少甲醛的挥 发和聚合,保留标本的原始形态,传统配制方案中含 有 10%乙醇和 2%甘油。为了考察返滴定法的实用 性,在相同条件下,以 10.00 mL 甲醛标准溶液为底 物,进行了共存物干扰试验。

结果发现:当测量误差小于1%时,3倍的乙醇、 甘油或乙醇和甘油混合液体对甲醛的测定均无明显 干扰。

• 567 •

2.7 标准曲线

分别移取 0.010 0 mol·L⁻¹甲醛标准溶液 0.50,1.00,5.00,10.00,15.00,20.00 mL,置于 100 mL烧杯中,制成甲醛质量为 0.15,0.30,1.50, 3.00,4.50,6.00 mg 的待测液,按试验方法进行滴 定,记录等当点时所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体 积,并将滴定结果用空白试验校正,以待测甲醛的质 量(x,mg)为横坐标,滴定体积为纵坐标(y,mL)进 行线 性 回 归 分 析,甲醛 的 线 性 范 围 为 0.15 ~ 6.00 mg,线性回归方程为 y = -6.667 x + 40.00, 相关系数为 0.998 5。

2.8 精密度试验

为验证方法的重现性和稳定性,进行 6 批次样 品(6 种样品浓度)的精密度试验,结果见表 1。

表1 精密度试验结果(n=6)

Tab. 1 Results of test for precision 测定值 平均值 RSD 样号 $\rho/(g \cdot L^{-1})$ $\rho/(g \cdot L^{-1})$ /% 45.1,45.4,45.0,45.3,45.1,45.4 45.2 0.32 1 2 47.1,47.6,47.2,47.7,47.5,47.2 47.4 0.57 3 47.0,46.8,46.5,46.4,46.5,46.8 46.7 0.49 4 46.3,46.2,45.6,45.5,46.2,45.8 45.9 0.70 5 46.6,46.2,46.0,46.6,46.2,46.7 46.4 0.62 6 45.2,45.9,46.0,45.3,46.0,45.4 45.6 0.78

2.9 样品分析

取尸体池防腐液样品 3 份,加标前后按试验方 法各测定一次,计算回收率,结果见表 2。

标本防腐液组成成分单一,共存物质同属于有 机物,稳定且互不干扰,采用自动电位滴定-碘量法 测定标本防腐液中的甲醛,方法简单、准确、快速,不

表 2 样品测定结果

Гаb.	2	Determination	results	of	samples

样品	本底值 ρ/(g・L ⁻¹)	加标量 ρ/(g・L ⁻¹)	測定总量 ρ/(g・L ⁻¹)	回收率 /%
1	49.7	30.0	79.2	98.3
2	49.4	30.0	78.8	98.0
3	50.3	30.0	79.9	98.8

受浑浊度、色度等影响,更适合大体积标本池防腐液 连续长时间跟踪监测。

参考文献:

- [1] 高明慧,周仕林,杨卓圆,等.氨基酸-乙酰丙酮分光光 度法测定水样中甲醛[J].理化检验-化学分册,2014, 50(1):50-53.
- [2] 段全晓,蒋锋,周健.碘-淀粉分光光度法测定空气中甲 醛浓度的影响因素[J].光谱实验室,2010,27(3):881-883.
- [3] 程望斌,黄鹰.光谱法测定室内空气中甲醛浓度[J].应 用光学,2007,28(1):105-108.
- [4] 陶家友,黄鹰,廖高华,等.甲醛浓度的激光拉曼光谱检 测研究[J].光散射学报,2008,20(4):346-349.
- [5] 刘秀玲,张武畏,隋国红,等.高效液相色谱法测定水性 酚醛树脂中残留的甲醛和苯酚[J].光谱,2007,25 (4):562-564.
- [6] 曾燕.电位滴定法测定工业甲醛溶液中甲醛含量[J]. 中国石油和化工标准与质量,2006,26(4):22-23.
- [7] 施小平,杨润,张秀珍,等.两种不同方法测定空气中甲 醛的对比观察[J].中国公共卫生,2001,17(3):269-270.
- [8] 武汉大学.分析化学[M].5版.北京:高等教育出版 社,2006:252.

• 568 •

化学测定方法。

自动永停滴定法测定标本防腐液中的甲醛

张爱菊 戴兴德 张小林 甘肃医学院,甘肃 平凉 744000

摘要:目的 建立自动永停滴定法测定标本防腐液中甲醛含量的分析方法。方法 选择来自可逆电对中的碘作标准 溶液,采用自动永停滴定法指示终点。仪器条件:极化电位为100 mV,电流计的灵敏度为10⁻⁹A,门限值为80%。结 果 该法的专属性强 准确度和精密度好 相对标准偏差(RSD)为 0.35% 平均回收率为 98.2% 甲醛浓度为 1.00% ~ 10.00% 时, 与消耗碘标准溶液的体积呈良好的线性关系,回归方程为 y=3.299 84x+0.950 85 相关系数(r) 为 0.996 86。 结论 本方法操作简便、快速、准确、重现性好、可用于标本防腐液中甲醛含量的测定。

关键词:标本防腐液;永停滴定法;含量测定

文章编号: 1004-8685(2015)21-3626-03 中图分类号: R692 文献标识码: A

Determination of formaldehyde in the specimens of antiseptic solution by automatic titration method

ZHANG Ai - ju , DAI Xing - de , ZHANG Xiao - lin

Gansu Medical College, Pingliang, Gansu 744000, China

Abstract: Objective To establish an analysis method for the determination of formaldehyde content in the specimens of antiseptic solution by automatic permanent titration method. Methods Iodine a reversible electric was chosen as standard solution, using automatic titration method as the end of dead - stop. Select instrument conditions: polarization potential of 100 mV, galvanometer sensitivity of 10^{-9} A, and the threshold of 80%. **Results** The method was specific, accuracy and precision, the relative standard deviation (RSD) was 0.35%, and the average recovery rate was 98.2%; the concentration of formaldehyde was in the range of 1.00% - 10.00%, volume consumption of iodine standard solution showed a good linear relationship with regression equation of y = 3.299 84x + 0.950 85, the correlation coefficient (r) was 0.996 86. Conclusion The method is simple, rapid, accurate, reproducible, and can be used to determine formaldehyde content in the preservative solution. Key Words: Specimen preservative solution; Automatic dead stop titration; Content determination

甲醛又名蚁醛,易溶于水,40%甲醛的水溶液称 福尔马林,可使蛋白质变性,故医学上常用作消毒剂 和人体及动物标本的防腐剂。人体解剖实验室、病理 标本室常用5%复方甲醛溶液保存尸体标本。甲醛不 稳定 高温易挥发 ,低温易聚合 ,防腐性能下降; 甲醛 对皮肤及黏膜有刺激性作用,盲目添加将严重影响人 体健康; 故对防腐液中的甲醛进行实时监测十分必 要。目前检测甲醛的方法有分光光度法^[1-2]、荧光光 谱法^[3-4]、色谱法和电化学法等^[5-6],解剖室室内空 气中甲醛浓度的测定与回滴法测定标本防腐液中甲 醛的含量均有报道^[7-8]。基于标本防腐液浊度大、成 分复杂等情况 本研究采用自动永停滴定法对标本防 腐液中甲醛的浓度进行测定分析 结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 ZYT-1型自动永停滴定仪(上海 安亭电子仪器厂)。0.005 000 mol/L 碘标准溶液(批 号: 20140612); 0.010 00 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 (批号: 20130815); 0.010 00 mol/L 甲醛标准溶液(批 号:20130912);标本防腐液样品(学校解剖室提供); 其他试剂均为分析纯。

1.2 方法 取防腐液样品液 2.50 ml ,置于 250 ml 容 量瓶中 加水至刻度 从该溶液中取 5.00 ml 于 250 ml 烧杯中 加2 mol/L 氢氧化钠溶液 5 ml 加入碘标准溶 液 40.00 ml 在室温下放置 12 min ,使甲醛在碱性溶 液中与碘充分反应; 然后加入 3 mol/L 硫酸 2.00 ml, 使溶液显酸性,再加硫代硫酸钠标准溶液40.00 ml, 磁力搅拌器搅拌2 min ,用碘标准溶液滴定至终点 根 据碘的体积(V_{I_0}) 计算甲醛浓度(g/100 ml)。计算 公式:

作者简介: 张爱菊(1981-) ,女 ,硕士 ,讲师 ,主要从事分析化学方 面的研究。

通讯作者: 张小林 E - mail: zxlplyz2005@126.com



$$\omega_{\oplus \underline{RE}} = \frac{0.005\ 000 \times (\ 40.\ 00 + V_{I_2}) - \frac{1}{2}(\ 0.\ 010\ 00 \times 40.\ 00)}{\frac{2.50}{250} \times 5.\ 00 \times 1\ 000} \times 30 \times 100\%$$

注: C_{I_2} 、 $C_{Na_2S_2O_3}$ — I_2 、 $Na_2S_2O_3$ 的浓度, mol/L; V_{I_2} 、 V_{I_2} 、 $V_{Na_2S_2O_3}$ 、 V_{HCHO} — I_2 、 $Na_2S_2O_3$ 、HCHO 的体积, 单位 ml; M_{HCHO} —HCHO 的摩尔质量 g/mol。

2 结 果

2.1 滴定液选择 通过中间反应环节设计,理论上 可实现 I_2 与 $Na_2S_2O_3$ 互滴定。若以 $Na_2S_2O_3$ 为滴定 液 过程为两步反应,但实验证实自动永停滴定仪滴 定无法进行,"死终点"提前出现, $Na_2S_2O_3$ 的体积为 0,无溶液流出,这是因为在滴定开始状态溶液中即存 在大量的 I_2 及 I^- ,有电流通过两极,电磁阀处于关闭 状态; $Na_2S_2O_3$ 滴定 I_2 的电流曲线中存在 2 个拐点, 仅适合于传统电流指针式永停滴定;以 I_2 为滴定液, 滴定过程电流变化趋势单一,只有 1 个拐点(图 1), 电流从无到有即为终点,适合 ZYT – 1 型自动永停滴 定仪。





2.2 硫酸用量确定 硫酸用量直接影响反应走向和 体系的稳定性 图 2 研究了加入不同体积硫酸条件下 碘液用量情况。取 10.00 ml 甲醛标准溶液作为研究 对象,当硫酸体积在 0 ml ~ 2 ml 变化时,碘液用量随 硫酸体积的增加而减小,这是因为碱性环境下碘发生 歧化反应,歧化值决定 Na₂S₂O₃ 的剩余量,酸度增加, 歧化值下降,将保证第二阶段残余碘趋于反应完全, Na₂S₂O₃ 过剩量减小,第三个阶段消耗碘滴定液随之 减小; 当硫酸体积超过 4 ml 时,Na₂S₂O₃ 发生酸分解, 碘液用量随硫酸体积的增加而再次减小,反应液变浑 浊; 当硫酸体积为 2 ml ~ 4 ml 时,碘滴定液的用量基 本恒定。故最终试验确定硫酸用量为 2.00 ml。



2.3 反应时间的确定 直接取 0.010 00 mol/L 甲醛 标准溶液 10.00 ml 于 250 ml 烧杯中,改变反应时间, 按照 1.2 中的方法完成滴定试验。结果表明,静置反 应时间为 1 min ~ 10 min ,碘滴定液的耗用量呈上升趋 势,说明甲醛未完全反应。当反应时间超过 10 min 时,每次耗用碘滴定液的体积为 20.00 ml 并保持恒定 (图 3),意味着甲醛完全反应。故选择静置反应时间 为 15 min。



2.4 线性关系考察 自配 6 个甲醛标准系列溶液,体 积百分浓度分别为 1.00%、2.00%、4.00%、6.00%、 8.00%和 10.00% 按 1.2 中的方法测定。以甲醛的浓 度为横坐标,消耗碘滴定液体积为纵坐标进行回归, 得回归方程为 y = 3.299 84x + 0.950 85,相关系数 (r)为 0.996 86。结果表明,甲醛浓度为1.00% ~ 10.00%时,与消耗碘标准溶液的体积呈良好的线性 关系(图4)。

2.5 干扰性试验 为提高甲醛防腐液的防腐性能, 减少甲醛的挥发和聚合,保留标本的原始形态,传统 配制方案中包含10%乙醇和2%甘油。为了考察回 滴法实际应用的可能性,在同等条件下,以10.00 ml 甲醛标准溶液为底物,完成了共存物干扰性试验。结 果发现3倍的乙醇、3倍的甘油及3倍的乙醇和甘油 混合体几乎不干扰甲醛的测定(相对误差<3%)。





2.6 重现性试验 精密吸取自制标本防腐液 2.50 ml, 按 1.2 中的方法测定,平行试验 6 次,测得甲醛的平均 含量为 5.13% 相对标准偏差(*RSD*)为 0.35%。

2.7 回收率试验 为确保该方法具有良好的稳定性, 分别取一定量3种不同来源(模拟制备、尸体池、标本 缸)的样品溶液相同的样品取2份,其中1份加入定 量的甲醛标准溶液2份同时按相同的分析步骤分析, 计算回收率得到平均回收率为98.2%(表1),说明方 法准确可靠标本防腐液样品浊度对甲醛测定无干扰。

表1 回收率测定(<i>n</i>	= 3)
--------------------	-----	---

田中道	本底值	加标量	加标后测定值	回收率
作吅不心	(g/100 ml)	(g/100 ml)	(g/100 ml)	(%)
模拟制备	5.13	5.00	10.06	98.6
尸体池	4.96	5.00	9.87	98.2
标本缸	5.45	5.00	10.34	97.8

3 结 论

自动永停滴定法测定甲醛浓度根据极化电流的 突然出现来判断滴定终点,不受样品颜色、浊度、共存 物、实验场所、稀释度等影响,可实现实时、在线、连续 自动测定。同时,自动永停滴定法测定防腐液中甲醛 浓度填补标本保存领域一项空白,具有安全、准确、快 速、成本低、操作简单等优势,社会效益及成本效益共 存,可望在病理解剖实验室推广应用。

参考文献

- [1] 高明慧,周仕林,杨卓圆,等. 氨基酸-乙酰丙酮分光光度法 测定水样中甲醛[J]. 理化检验:化学分册,2014,50(1): 50-53.
- [2] 段全晓,蒋锋,周健.碘-淀粉分光光度法测定空气中甲醛浓 度的影响因素[J].光谱实验室,2010,27(3):881-883.
- [3] 程望斌,黄鹰.光谱法测定室内空气中甲醛浓度[J].应用光 学,2007,28(1):105-108.
- [4] 陶家友,黄鹰,廖高华,等.甲醛浓度的激光拉曼光谱检测研究[J].光散射学报,2008,20(4):346-349.
- [5] 刘秀玲,张武畏,隋国红,等.高效液相色谱法测定水性酚醛 树脂中残留的甲醛和苯酚[J].光谱,2007,25(4):562-564.
- [6] 曾燕. 电位滴定法测定工业甲醛溶液中甲醛含量[J]. 中国石 油和化工标准与质量,2006 26(4): 22-23.
- [7] 施小平,杨润,张秀珍.两种不同方法测定空气中甲醛的对比 观察[J].中国公共卫生,2001,17(3):269-270.
- [8] 张爱菊,戴兴德,张小林.回滴法测定标本防腐液中的甲醛浓 度[J].化学教育,2015,36(4):32-33.

收稿日期: 2015-04-27

(上接第3625页)

3 结 论

本方法操作简便 适用于人参中五氯苯胺和腐霉利 的测定。使用 GC – MS 检测,可以有效排除样品基质 对目标化合物的干扰,定性、定量更为准确,方法检测 的灵敏度高,五氯苯胺和腐霉利的回收率为90.5%~ 109.1%,可以满足测定的要求。

参考文献

[1] 张博,李青,崔勇,等. 人参中腐霉利残留的气相色谱分析

[J]. 人参研究,2011(4):10-11.

- [2] 林红梅, 王晓郁, 杨莉, 等. 吉林省几个主要产区人参药材品 质评价[J]. 吉林农业大学学报, 2013, 35(6): 673-678.
- [3] 范文宇. 浅谈中药人参的药理作用与应用研究[J]. 新疆中医 药,2010,28(4): 89-92.
- [4] 任刚, 廖卫波, 胡志成, 等. 人参提取物中腐霉利残留的 HPLC 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(23): 107-110.
- [5] 胡一晨,孔维军,魏建和,等.人参药材中农药使用及残留限 量标准的现状和思考[J].中南药学,2013,11(9):664-669.
- [6] 刘东静,薛键,吴晓波.中药中农药多残留气质检测方法研究 进展[J].中国中药杂志,2011,36(4):396-399.

收稿日期: 2015-06-01

DOI: 10. 13595/j. cnki. issn1000-0720. 2015. 0177

STAB-TPB 协同增敏邻二氮菲 间接光度法测定抗坏血酸

戴兴德,张爱菊 涨小林*

(甘肃省平凉医学高等专科学校,平凉 744000)

摘 要:基于抗坏血酸与铁(III)氧化还原和铁(II)与邻二氮菲配位显色反应, 建立了十八烷基三甲基溴化铵和十四烷基溴化吡啶协同增敏测定抗坏血酸新方 法。TPB-STAB体系集助溶、保护、催化、增敏为一体,有效提高配合物的光灵敏 性,摩尔吸光系数增大2.2倍,方法的线性范围为0~10μg/mL 检出限为0.01 μg/mL,用于实际样品中抗坏血酸含量的测定。 关键词:分光光度法;抗坏血酸;表面活性剂

中图分类号: 0657. 32 文献标识码: A

测定抗坏血酸的方法较多,常用的有碘滴定 法^[1]、光度法^[2~7]、电分析法等^[8~12]。抗坏血酸 可代替盐酸羟胺完成高价铁还原,继而与邻二氮 菲配位显色 这里涉及两个反应: $2Fe^{3+} + C_6H_8O_6$ $\Rightarrow 2 \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{C}_{6}\operatorname{H}_{6}\operatorname{O}_{6} + 2 \operatorname{H}^{+}$, $\operatorname{Fe}^{2+} + 3 \operatorname{phen} \Rightarrow$ [Fe (phen),]²⁺。阳离子表面活性剂溴代十六烷 基吡啶存在时,依据该反应完成抗坏血酸测定已 有报道^[7]。本文对表面活性剂增敏性做系统研 究,发现该反应在十八烷基三甲基溴化铵和十四 烷基溴化吡啶协同作用下 ,铁(Ⅱ) – 邻二氮菲螯 合物的摩尔吸光系数有明显的提高(ε_{509} = 4.66 ×10⁴ L/(mol • cm)),优于单纯溴代十六烷基吡啶 增敏体系(ε₅₀₉ = 2.76×10⁴ L/(mol • cm))和非表面 活性剂体系(ε₅₀₉ = 2.10 × 10⁴ L/(mol • cm)),有更 好的灵敏度及精确度。本方法用于实际样品中抗坏 血酸含量的测定 结果准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

7230G 可见分光光度计(上海精密教学仪器有限公司) 酸度计。

抗坏血酸标准溶液: 25 μg/mL; Fe(Ⅲ)溶液: 0.35 μg/L(称取 0.160 g 硫酸铁铵 ,用 2.0 mL 1 mol/L HCl 溶解后转移至 100 mL 容量瓶中 ,用水 稀释至刻度);表面活性剂: 0.2% (*w/V*) 水溶液; HAc-NaAc 缓冲液 (pH = 5 ,1 mol/L);邻二氮菲: 2 g/L; 所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

文章编号:1000-0720(2015)07-0819-03

1.2 实验方法

在 50 mL 容量瓶中,分别加入 10 mL 缓冲液, 一定量的抗坏血酸溶液,5.00 mL 0.35 μg/L Fe(Ⅲ)溶液 5.00 mL 邻二氮菲 2.50 mL 十四 烷基溴化吡啶(TPB) 2.50 mL 十八烷基三甲基 溴化铵(STAB),以水定容。将容量瓶振荡并 40℃水浴 20 min 后,迅速用水冷却至室温,用 1cm 比色皿,以试剂空白为参比,于波长 510 nm 处测吸光度值。

- 2 结果与讨论
- 2.1 吸收曲线

拟定抗坏血酸浓度为 3 μ g/mL 研究不同表面 活性剂作用下红色螯合物在乙酸 – 乙酸钠缓冲体 系中的吸收光谱(图1)。结果表明 ,非离子表面活 性剂 TritonX-100 作用下的吸收曲线与零表面活性 剂对应吸收曲线(图1曲线 a)保持一致 ,无增敏迹 象 ,在波长 505 nm 处有一特征吸收峰;阴离子表 面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)体系吸光度整体 偏低(图1曲线 b),溶液变浑浊,这种情况可以用 沉淀效应和吸附效应来解释:带负电的十二烷基硫 酸离子与 Fe²⁺,Fe³⁺形成难溶性盐,部分沉淀转化 为胶体 胶粒对 Fe²⁺,Fe³⁺产生二次吸附,致使还 原反应、配位反应反应程度下降,浊度加大,颜色变 浅;在阳离子表面活性剂溴代十六烷基吡啶

收稿日期:2015-01-18 E-mail: zxlplyg2005@126.com

(CPE)、TPB 增敏下,出现了较高的吸收峰(图1曲线 c d) 峰位红移 5 nm 整体吸光度有不同程度的 增加,与 TPB 和 CPE 相比,具有类似长烷基链的 STAB 的吸收峰次之(图1曲线 e)。



图 1 不同表面活性剂存在下邻二氮菲配合物的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Fe (II) – ortho – dinitrogenous phenanthrene complexes (a) without any surfactant and in the presence of (b) SDS, (c) DPE, (d) TPB, (e) STAB and (f) TPB combined with STAB

a-零表面活性剂; b-SDS; c-CPE; d-TPB; e-STAB; f-TPB +STAB

相对而言,TPB-STAB 混合体系优势明显。加 入等浓度、等体积的 TPB 与 STAB ,吸光度值大增, 增幅达 220%(图1曲线f) 在最大吸收波长处摩 尔吸光系数 ε = 4.66 × 10⁴ L/(mol • cm) 。这种独 特优势可用协同增敏机理来解释: 长链 STAB 是两 性功能化分子 通过疏水基与邻二氮菲结合 使其 水溶性得到很好地改善,从而有效增大与 Fe²⁺ 接 触机会 促进配位反应发生。吸收光谱法测定是在 液态溶剂中进行的 而极性溶剂常对溶质的吸收强 度有较大的影响 "STAB 通过亲水基在一定程度上 抑制了溶剂分子与配体中配位原子间的相互作用, 同时也降低了金属离子的水合作用,保障配位主反 应发生; TPB 结构中含有吡啶基,同样具有配位功 能,于是在STAB保护下,Fe²⁺与邻二氮菲和TPB 反应生成颜色更深三元络合物 ,光吸收度增强 ,最 大吸收波长红移,摩尔吸光系数变大。TPB-STAB 体系集助溶、保护、催化、增敏为一体,有效提高配 合物的光灵敏性。

2.2 反应温度的影响

在乙酸 - 乙酸钠缓冲体系中 40 ℃水浴恒温 加热 ,考察了反应时间在 10 ~ 30 min 范围内吸光 度变化情况 ,结果表明 ,反应 20 min 后 ,吸光度达 到最大且较为恒定。实验选择加热反应时间为 20 min。

2.3 pH 的影响

实验表明 在有 TPB-STAB 存在时,溶液的 pH 在 3.6~6.4 之间螯合物最稳定,故本实验选择体 系的 pH 为 5.0。

2.4 表面活性剂用量

在 50 mL 体积中, TPB 用量在 1.5~2.5 mL, STAB 用量在 2.5~3.5 mL, 吸光度达到最大且稳 定,综合考虑本实验选择 TPB 和 STAB 用量均为 2.5 mL,此时,吸收峰位置变化不大,但吸光度发 生明显突跃,突跃值 $\triangle A = 0.40$,摩尔吸光系数增 大了 2.2 倍,这说明混合型阳离子表面活性剂 TPB-STAB 在显色过程中起到了增敏作用。

2.5 标准曲线

依据实验选择的最佳条件 ,绘制工作曲线。在 有 TPB-STAB 存在下,抗坏血酸浓度在 0 ~ 10 μ g/mL范围内,浓度与吸光度呈线性关系 ,其回 归方程为 $A = 0.1058\rho + 0.2528 (\rho: \mu$ g/mL), r =0.9992。按 LOD = 3 δ /K(10 次空白试验结果的标 准偏差的 3 倍除以工作曲线斜率)计算得到该方 法的检出限为 0.01 μ g/mL。以 1.0 μ g/mL 抗坏血 酸标准溶液为样品,重复 10 次测定 检查工作曲线 的精密度,其 RSD 为 0.85%,说明工作曲线有较好 的精密度。

2.6 外来离子的影响

对常见外来离子进行干扰实验,结果表明:在 测定 2.0 μ g/mL 抗坏血酸溶液时,设定相对误差 控制在 ±5% 以内 500 倍的 K⁺,Mg²⁺,Na⁺,Ca²⁺, Al³⁺,Zn²⁺,Ag⁺,HCO₃⁻,Cl⁻,SO₄²⁻,10 倍的草 酸、山梨醇、苯甲酸; 0.1 倍的 I⁻,HSO₃⁻,半胱氨 酸、胱氨酸对测定结果无影响。

2.7 测定分析

2.7.1 样品制备 VC 注射液: 取标示量为 5 mL: 1 g 的抗坏血酸注射液 2.50 mL 至 250 mL 的容量 瓶中,加新鲜冷却的蒸馏水定容,取此溶液 2.50 mL再次稀释至 250 mL。

抗坏血酸片剂: 取标示量为 0.1 g/片的抗坏血酸片于研钵中研细,加新鲜冷却的蒸馏水溶解,过 滤后在 100 mL 容量瓶中定容,取此溶液 2.50 mL 再次稀释至 250 mL 备用。

2.7.2 样品分析 取新制样品液 5.00 mL,按实验方法(1.2节)对抗坏血酸片剂及注射液中抗坏血酸的含量进行了测定,并将测定结果与碘量法^[1]进行比较/结果见表1。

表1 样品测定结果(n=3)

Tab. 1 Determination of ascorbic acid in different samples $(n = 3)$							
样品	规格	加样前 <i>m</i> /mg	添加量 <i>m</i> /mg	加样后 <i>m</i> /mg	回收率/%	碘量法 <i>m</i> /mg	相对偏差/%
片剂1	100 mg /片	96.26	10.00	106.57	103.1	95.72	0.56
片剂2	100 mg /片	95.83	10.00	105.69	98.6	95.37	0.46
片剂3	100 mg /片	95.97	10.00	106.17	102.5	95.49	0.38
注射液1	1000 mg /5 mL	936.83	100.00	1034.24	97.4	937.54	-0.71
注射液2	1000 mg /5 mL	935.95	100.00	1035.10	99.2	936.34	-0.39
注射液3	$1000~\mathrm{mg}$ /5 mL	936.24	100.00	1034.88	98.6	936.76	-0.52

片剂 1: 西安利君君制药有限责任公司,批号: 1408495 – 2; 片剂 2: 西安利君君制药有限责任公司,批号: 1312018 – 1; 片剂 3: 西安利君君制药有限责任公司,批号: 1412675 – 1; 注射液 1: 国药集团容生制药有限责任公司;批号: 13070442; 注 射液 2: 天津药业集团新郑股份有限公司,批号: 1404061; 注射液 3: 天津药业集团新郑股份有限公司,批号: 1410171

参考文献

- [1] 中国药典.二部.北京:化学工业出版社, 2010:902
- [2] 赵 涛,张 敏. 武汉工业学院学报, 2007, 26(2):32
- [3] 柴红梅 高楼军 汪桂浦 等. 解放军预防医学杂志, 2010,28(1):31
- [4] 陈燕清,曾桂生,倪永年. 食品科学,2009, 30(8):204
- [5] 张建夫,陈亚红,田丰收,等.光谱实验室,2010, 27(1):213
- [6] 郝 亮,党亚婷,惠晓娇,等.光谱实验室,2011, 28(4):1713

- [7] 安 哲,鲁伟君,朱 玲. 中国公共卫生 1998, 14(6):356
- [8] 张莉艳 涨 娜,张 月. 安徽工业大学学报(自然 科学版),2013,30(2):150
- [9] 魏福祥,许 嫔,何 礼,等.分析科学学报,2014, 30(2):389
- [10] 窦元运 梁 斌,康 辉,等.分析试验室,2013, 33(1):82
- [11] 董永平,齐芳玲,黄 俐. 分析科学学报,2012, 31(3):431
- [12] 刘素芹,王启会,刘慧宏.分析科学学报,2010, 26(1):100

STAB-TPB synergetic sensitized ortho-dinitrogenous phenanthrene indirect spectrophotometric determination of ascorbic acid

DAI Xing-de, ZHANG Ai-ju and ZHANG Xiao-lin^{*} (Ping Liang Medical College, Pingliang 744000, Gansu), Fenxi Shiyanshi 2015, 34(7): 819 – 821

Abstract: In this work , we developed a novel method for detection of ascorbic acid using stearyl trimethyl amoium bromide (STAB) -tetradecy pyridinium bromide (TPB) synergetic sensitization , based on the coordinative chromogenic reaction between ortho-dinitrogenous phenanthrene and Fe (II) , derived from Fe (III) reduced by ascorbic acid. The STAB-TPB system with excellent performance on solubilization , protection , catalysis and sensitization can substantially improve the detection sensitivity of the complexes , due to 2. 2 – time higher molar extinction coefficient. The linear range of this analytical method is $0 \sim 10 \mu g/mL$, and the limit of detection (LOD) is $0.01 \mu g/mL$. Satisfactory results were obtained for the determination of ascorbic acid in real samples.

Keywords: Spectrophotometry; Ascorbic acid; Surfactants

【调查报告】

散装牛奶亚硝酸盐含量分析及动态规律研究

练成 张小林 张爱菊 李静雅

(甘肃省平凉医学高等专科学校,甘肃平凉 744000)

[摘要] 目的:对市售散装牛奶亚硝酸盐残留量进行进行检测分析。方法:从平凉市随机抽取 112 份散装 牛奶,对亚硝酸盐含量进行检测。结果:平凉市散装牛奶亚硝酸盐检出率达 100%,含量变化呈明显的季节 性分布,秋高冬低。结论:微生物作用是第一诱发因素。存放时间对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量有影响,放置 时间延长,亚硝酸盐含量升高。牛奶中的亚硝酸盐含量随加热次数的增加呈先增后减趋势,重复烧煮三次, 亚硝酸盐含量达加热前的 3 倍。抗氧化剂 Ve 对散装鲜牛奶亚硝酸盐具有明显的阻断降解作用,清除率达 到 95%以上。 [关键词] 散装牛奶;亚硝酸盐;含量;检测分析

[中图分类号] R155.5⁺7 [文献标识码] B [文章编号] 1004 - 8685(2012)11 - 2746 - 02

Study on nitrite content and change rules in bulk milk

LIAN Cheng, ZHANG Xiao – lin^* , ZHANG Ai – ju, LI Jing – ya (Pingliang Medical College, Pingliang 744000, China)

[Abstract] Objective: The nitrite residues in commercial bulk milk were detected in this paper. Methods: 112 bulk milk samples were selected from Pingliang city to detect the nitrite content. Results: It revealed that the nitrite detection rate was 100% in Pingliang city the content showed a clear seasonal distribution with high level in autumn and low level in winter. Conclusion: The microorganisms were the first predisposing factors. Storage time also affected the nitrite content of bulk fresh milk. When the storage time extended , the nitrite content increased. Moreover , the nitrite content in the heating milk increased first , however , decreased with the increase of heating times. After repeating cooking for three times , the nitrite content was three times larger than the original. However , the degradation of the nitrite in the bulk fresh milk was significantly blocked by the antioxidants Vc and the removal rate was more than 95%.

[Key words] Bulk milk; Nitrite; Content; Detection

随着人们生活水平的不断提高,散装牛奶和奶制食 品已进入千家万户,然而散装牛奶亚硝酸盐问题亦不可 忽视^[1-4]。我国农业行业标准 NY 5045 - 2008,即《中华 人民共和国农业行业标准无公害食品 生鲜牛乳》规定 生鲜散装牛奶中亚硝酸盐含量 < 0.2 mg/kg 的最高限 量。近年来,牛奶及奶制品亚硝酸盐中毒事件屡屡发 生,我们对平凉市散装牛奶亚硝酸盐含量进行了调查, 并探讨了食前不同处理方式奶亚硝酸盐含量的影响,以 期获得散装牛奶的安全食用方法,为人们的科学饮食提 供指导。

1 材料与方法

1.1 样品来源

样品均来源于平凉市城区牛奶供应点,由专业人员 在各小区按随机抽样的方法,每份样品不少于100g。

[作者简介] 练成(1968 -),男,本科,副教授,主要从事环境及 食品有害物质理化检测工作。

* 通讯联系人 E-mail: zxlplyz2005@126.com

样品采集分秋冬两个季节进行,采点包括冬郊、西郊、城 中三个地段。

1.2 样品分析

根据国家 GB5009.33 - 2010 中第三法(分光光度法) 即《乳及乳制品中硝酸盐及亚硝酸盐的测定》检测 亚硝酸盐含量^[5]。

1.3 判断标准

依据我国农业行业标准 NY 5045 - 2008 即《中华人 民共和国农业行业标准无公害食品 生鲜牛乳》规定执 行,生鲜散装牛奶中亚硝酸盐含量不得超过 0.2 mg/kg。

2 结果与分析

2.1 样本检测结果

冬秋两散装牛奶样本的亚硝酸盐含量检测结果见 表 1。由表 1 可以看出,在检测的 112 份样本中,检出率 达 100% 检出量介于 0.0180 mg/kg~1.0110 mg/kg之 间。秋季平均值达 0.8806 mg/kg,超标 4.4 倍。冬季检 测值均低于 0.2 mg/kg,符合国家标准。这种季节性反 差说明消费者接手之前的生鲜牛奶亚硝酸盐若有超标 是人为所致,一是水源或水质不洁,清洗不彻底,细菌微

生物作用促使含氮化合物分解,二是不能排除在秋夏为 达到牛奶防腐过夜保存人为添加亚硝酸盐的可能。

表 1	平凉市区散装牛奶亚硝酸盐含量范围统计表
13.1	干你中华队农干别业明股鱼口里泥固乳印农

采奶时间	含量范围 (mg/kg)	平均含量(mg/kg)
秋季	0.6192 ~1.0110	0.8806
冬季	$0.0180 \sim 0.1480$	0.0674

2.2 存放时间对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量影响



图1 存放时间对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量影响

存放时间对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量影响见图 1, 随着放置时间的延长,亚硝酸盐含量逐步升高 其后呈下 降态势。这种变化在烧煮熟奶放置中发生的较为缓慢, 4℃时亚硝酸盐在 72 h 后达最大值,峰浓度为 0.4881 mg/kg;而在同温条件下,生鲜牛奶亚硝酸盐含量 变化加快,出峰时间提前,峰浓度最高达到 0.6305 mg/kg;这种亚硝酸盐剧增一方面是由于牛奶乳 状结构遭到破坏,有机含氮化合物分解转化为亚硝酸 盐,另一方面是由于细菌微生物作用加速了硝酸盐向亚 硝酸盐的转化。所以食用久置奶面临双重危害,从源头 上应加强奶牛饲料安全性监管。

2.3 加热频次对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量影响



图 2 加热频次对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量影响

从图2可以看出,针对同一份样品,牛奶中的亚硝酸盐含量随加热次数的增加而出现较大的变化,呈先增后减趋势,按烧煮再冷却程序原则,重复烧煮三次后,亚硝酸盐含量达到高峰,是加热前的3倍,其后亚硝酸盐含量不断下降,至连续7次烧煮后,亚硝酸盐含量又回到烧煮前的初始水平。这种变化态势可用硝酸盐和亚硝酸盐之间的协同机制来说明,牛奶共存物质硝酸盐是产生亚硝酸盐的根源,随着加热时间、加热频次的增加, 牛奶中硝酸盐和亚硝酸盐均发生分解,与此同时,亚硝酸盐又得到硝酸盐的补充,补充量超过了分解量,因此 开始亚硝酸盐呈递增态势,当牛奶中硝酸盐消失殆尽 时,亚硝酸盐因失去补充而逐渐下降。

2.4 外加抗氧化剂 Ve 对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量影响

实验证实,散装牛奶中亚硝酸盐暴露水平和维生素 C含量变化呈反向态势,采用分光光度法测定外加 Ve 对亚硝酸盐的阻断能力,并依据公式

清除率 = $\frac{A_{\text{对照}} - (A_{\text{样品}} - A_{\text{样空}})}{A_{\text{对照}}} \times 100\%$

计算亚硝酸盐清除率(A_{对照}为 50 ml 散装鲜牛奶, A_{样品}为添加一定 Vc 后的 50 ml 牛奶)。亚硝酸盐清除见 图 3。



图 3 Vc 对散装鲜牛奶亚硝酸盐含量影响

结果表明,在室温自然环境下,抗氧化剂 Vc 对散装 鲜牛奶亚硝酸盐具有明显的阻断作用,外加 Vc 超过 (4 g/L)时,清除可达到95%以上,亚硝酸盐含量足以降 到国家标准水平以下。

3 结论

平凉市散装牛奶中均不同程度检测出亚硝酸盐成 分,含量变化呈明显的季节性分布,夏秋高、冬春低,微 生物作用是第一诱发因素,加强采奶、运输等各环节卫 生监管刻不容缓;集约化、规模化养殖,这是彻底消除亚 硝酸盐含量超标的根本;存放时间对散装鲜牛奶亚硝酸 盐含量有影响,放置时间延长,亚硝酸盐暴露水平逐步 升高,72 h 后达最大值,其后呈下降态势,因此严格杜绝 牛奶隔天销售,消费者买回牛奶应尽快食用;牛奶中的 亚硝酸盐含量随加热次数的增加呈先增后减趋势,重复 烧煮三次后,亚硝酸盐含量达到最高值,是加热前的3 倍,其后亚硝酸盐含量不断下降;抗氧化剂 Vc 对散装鲜 牛奶亚硝酸盐具有明显的阻断降解作用,外加 Vc 超过 (4 g/L)时,清除率可达到95%以上,在烧煮前,适量加 入维生素 C 并静放 10 min,可有效消除亚硝酸盐。

[参考文献]

- [1] 何开兵. 论生鲜牛奶品质管理[J]. 中国动物检疫,2008,25(7): 13-14.
- [2]常建军. 西宁市市售鲜牛乳质量状况的检测[J]. 安徽农业科学, 2008,36(9):3670,3708.
- [3] 李诚 杨双熙 敖晓琳.四川某市散装鲜牛乳质量状况调查[J]. 四川食品与发酵,2007,43(5):53-54.
- [4] 赵希畅, 沈惠平, 陈秀红.一起牛奶中亚硝酸盐超标事件的调查 分析[J].上海预防医学, 2008, 20(1):16, 21.
- [5] GB/T5009.33-2003. 食品卫生检验方法理化部分[S]. (收稿日期:2012-06-26)

【化学测定方法】

恒电位安培法检测痕量亚硝酸根

张小林

(甘肃省平凉医学高等专科学校,甘肃平凉 744000)

[摘要] 目的:提出了以十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB)修饰碳糊电极测定亚硝酸根的新方法。方法:构建了一种十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)修饰碳糊电极,并用于 NO_2^- 高灵敏电化学检测。利用循环伏安法对 NO_2^- 在表面活性剂修饰 碳糊电极 (CPE)上的电化学行为进行了研究。阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)对 NO_2^- 的电化学氧化反应表现出强烈的催化活性和增敏作用。结果:在 CTAB修饰碳糊电极上, NO_2^- 的安培响应与其浓度在 1.0×10⁻⁷~1.0×10⁻⁴ mol/L范围内呈现良好的线性关系,检出限为 5.0×10⁻⁸ mol/L 回收率为 96.8% ~103%。结论:该方法简便 快速,用于环境水样中痕量亚硝酸根的测定,结果满意。

[关键词] 恒电位安培法;表面活性剂;碳糊电极;亚硝酸根 [中图分类号] ^O657.1 [文献标识码] A [文章编号] 1004-8685(2011)02-0335-02

Determ ination of trace Nitrite by constant potential amperometric

ZHANG Xiao- lin (Gansu Ping]iang Medica]College Ping]iang Gansu 744000 China)

[Abstract] Objective A new method for the determination of Nitrite (NO_2^-) with a CTAB modified carbon paste electroc was developed in this work. Methods: The electrochemical behaviors of NO_2^- at CPEsmodified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were investigated cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) exhibited the strong catalytic activity and accumulation ca. pacify for the electrochemical response of NO_2^- at CPE. Results: On the CTAB modified CPE (CTAB/CPE), the ampermetric response of NO_2^- at CPE, Results: On the CTAB modified CPE (CTAB/CPE), the ampermetric response of NO_2^- at CPE, Results: On the ange of $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L, along with a low detection limit of 5.0×10^{-8} mol/L, the recovery rate was 96.8% ~ 103%. Conclusion: The method is quick and simple. It can be applied to the determination of trace nitrite in water samples of environment with satisfactory results. [Key words] Constant potential amperometric Surfactant. Carbon paste electrode. Nitrite

亚硝酸根有来自食品添加剂;也有来自硝酸根微生物分 解,进入体内会引起血红蛋白载氧功能下降,在酸性条件下与 仲胺反应,生成强致癌性物质 N—亚硝基胺。监测环境水样中 亚硝酸根.测定亚硝酸根方法有除经典法 Griess法以外,还有 光度法^[1]、荧光法^[2]、电化学法^[3]、色谱法^[4]等。

基于简单的表面自组装吸附方法,本文制备出一种阳离 子表面活性剂 $CTAB单分子层修饰碳糊电极,研究了 NO_2^- 在$ $该修饰电极上的电化学行为,建立一种简单、快速的 <math>NO_2^-$ 电 化学检测方法。

- 1 实验部分
- 1.1 试剂与仪器

亚硝酸根标准溶液:准确配制 0 0100 mol/LNaNQ 储备 液.使用时根据需要逐级稀释;十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)(上海试剂公司)配成 0 01 mol/L的水溶液;磷酸缓冲

[作者简介] 张小林(1968-), 男, 本科, 副教授, 主要从事分析 化学教学和环境有害物质检测。 溶液 (PBS)的组成为 N℃18 0 &↓ KCl0 2 &↓ KH2 PO4 0 2 &↓ Na2 HPO4 。 12H2O 2 87 &↓并用盐酸和氢氧化钠溶 液调节 PH= 7.4 其他试剂为分析纯.未经纯化直接使用,实验 用水为二次蒸馏水。

所有电化学实验在 CHI 660^A电化学工作站 (上海辰华仪 器公司)上进行,采用三电极系统,修饰电极为工作电极,铂丝 为对电极,饱和甘汞电极 (SCE)为参比电极。所用的电解池为 半密闭电解池,测量时用气密性微量注射器向磷酸缓冲溶液 中加入一定体积的 NO_2^- 至所需浓度。实验温度为室温 (25[°])。

12 碳糊修饰电极的制备

将光谱纯石墨粉与石蜡油以 100 mg/164 的比例混合调 成糊状,挤入到一支自制的聚四乙烯管(内径 2 0 mm)中,并 用铜线引出导电。将该电极在称量纸上打磨光滑,于 0 01 mol/L CTAB溶液中浸泡 30 ,\$取出在水中浸洗 30 ,\$空气 中自然凉干即为表面活性剂 CTAB修饰碳糊电极(CTAB/ CPE)。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.3 电化学分析程序

 NO_2^- 测定前,先将修饰电极置于 10 ml PBS底液中,在 0 0 V~0 8 V区间内以 100 mV/ 循环扫描至恒定。用循环 伏安法研究 NO_2^- 在修饰电极上的电化 学响应,电位范围 0 0 V~0 7 V 采用安培法在 0 70 V恒电位下得到 NO_2^- 的 线性响应,实验时用气密性注射器向半密闭电解池中连续加 入 NO_2^- 标准溶液,记录每一次 NO_2^- 的电流响应。

测量水样前,先将修饰电极置于空白 PBS底液中循环扫描至稳定,在 0 70 ^V恒电位下进行安培检测。

2 结果

2.1 NO₂ 的电化学行为

循环伏安法研究表明, NO_2 在裸碳糊电极 (CPE)上的氧 化峰不明显 (图 1曲线 ^a); 而在 CTAB/CPE上, 于 0 47 V处 产生灵敏的氧化峰, 峰形尖锐, 峰电流高 (图 1曲线 ^b, ^c), 表明 CTAB膜对 NO_2^- 的氧化呈现良好的电催化活性和增敏作用。



(a)、(c) ⊆ 5. 0(10⁻⁵ mo)/I_{*} (b) ⊆ 1. 0(10⁻⁵ mo)/L 图 1 NO₇ 在 CTAB修饰碳糊电极 (b)、(c)和

裸碳糊电极 (^{a)}上的循环伏安图。

CTAB结构中没有任何特殊的功能化基团,其对 N_2^- 的 催化氧化机理,应归结于 CTAB疏水性吸附和静电作用。表面 活性剂是一种双亲分子,一端为极性的亲水头部,另一端为非 极性的疏水尾部。阳离子表面活性剂 CTAB通过疏水吸附修 饰于碳糊电极表面形成一个疏水性的单分子吸附层,其极性 端则暴露在溶液中,由于带正电,与 NQ_-^- 之间产生静电作用。 CTAB修饰碳糊电极上 NQ_-^- 的高效富集与电化学增敏机制 (见图 2)。



(A) 裸碳糊电极; (B) 阳离子表面活性剂修饰碳糊电极
 图 2 阳离子表面活性剂单分子层对 NO₂ 的电化学增敏机制示意图
 2 2 NO₂ 安培响 应

 NO_2^- 修饰电极 (CTAB/CFE)上的安培测定是在搅拌溶液 中进行的。研究表明,该修饰电极对 NO_2^- 具有很高的灵敏度 (图 3)。在 0 7 V恒电位下, NO的安培响应与其浓度在 1 $0(10^{-7} \text{ molyL} \sim 1.0(10^{-4} \text{ molyL}范围内呈良好的线性关系$ (图 4)([(uA) = -0 0953+0 4848× C_{NQ-} (μ molyL), 相关 系数 R=0 9998 检测限为 5 0(10⁻⁸ molyL),



图4 NO₂ 浓度与安培响应电流线性关系

23 干扰试验

采用恒电位安培法考察修饰电极的抗干扰能力。以信号 变化< 5%为准,当 NO₂ 的浓度为 2(10⁻⁶ M时, 100倍的 N^{a+}、K⁺、C^{a+}、M^{g+}、C^{a+}、C^t、NO₃⁻、NH⁺₄、SO₄⁻⁻、CO₃⁻⁻、PO₄⁻⁻均不干扰 NO₂ 测定。

24 样品分析

PBS底液作底液,待电极扫描恒定后,用气密性微量注射器加入过滤后水样,测得电流响应值,代入回归方程计算当前 电解池溶液亚硝酸根含量,继而推出原水样中亚硝酸根含量, 标准(每次 0 0001 mol/L NaNO2 标准液 20 ^μ b加入回收试验 (ⁿ= 6),结果如表 1所示。

表 1 样品实验结果

+* □	平均值	加标量	回收率	相对误差 RSD
件品	(µmo]/L)	$(\mu \mod 10 \mod)$	(%)	(%)
池塘水	2 73	0 02	96 8	2.8
坝水	1 89	0 02	96 5	2.1
生活污水	2 36	0 02	102 6	3. 4

[参考文献]

- [1] 王光健. 藏红 T-亚硝酸根偶联反应及其应用于光度法测定 NQ [1]. 分析化学, 1998 26(4); 203-206
- [2] 董存智,秦利鸿.蔬菜中痕量亚硝酸根荧光法测定[].中国公共 卫生,2005 21(11):1400-1401
- [3] 施加威, 颜金良. 离子色谱法快速测定食品中的硝酸盐、亚硝酸盐[3]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 728-729

(收稿日期: 2010-09-29)

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

【化学测定方法】

CTAB/CPE修饰电极低电位安培法测定全血中抗坏血酸

张小林

(甘肃省平凉医学高等专科学校,甘肃平凉 744000)

[摘要] 目的: 建立简便快速的低电位安培法测定全血中抗坏血酸(AA)的新方法。方法: 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰碳糊电极(CTAB/CPE)为工作电极,在 PBS中用循环伏安法研究了抗坏血酸(AA)和可能共存干扰物的电化学行为,针对性提出低电位安培法测定抗坏血酸。结果: 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 AA的电化学氧化反应表现出强烈的催化活性和增敏作用。在 CTAB修饰碳糊电极上, AA的安培响应与其浓度在 1.0× 10^{-7} mol/L~1.0× 10^{-4} mol/L范围内呈现良好的线性关系,检出限为 3.0× 10^{-8} mol/L 回收率为 95.3% ~97.5%。结论: 该方法简便快速,用于全血中抗坏血酸的测定,结果满意。

[关键词] 安培法;修饰电极;抗坏血酸

[中图分类号] Q564 [文献标识码] A [文章编号] 1004-8685(2010)11-2736-02

Determination of ascorbic acid in blood by lower potential amperometric

ZHANG Xiao- lin (Gansu Ping]iang Medica [Co]lege Ping]iang 744000 China)

[Abstract] Objective To establish a simple accurate method of lower potential an perometric to determ ine ascorb ic acid (AA) in blood Methods. The electrochemical behaviors of AA and Interference from other in PBS at CHE smodified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were investigated by cyclic without environmetry (CV). To provide determination of ascorb ic acid (AA) by lower potential amperometric Results. Cetyltrimethylammon in bromide (CTAB) exhibited the strong catalytic activity and accumulation capacity for the electrochemical response of AA at CPE on the CTAB modified CPE (CTAB/CPE), the amperometric response of AA was in a good linear relationship with its concentration in the range of 1.0×10^{-7} mol/L- 1.0×10^{-4} mol/L, a long with a low detection limit of 3.0×10^{-8} mol/L. The recovery rate was 95. $3\% \sim 97.5\%$. Conclusion Themethod is quick and simple. It can be applied to the determination of ascorb ic acid (AA) in blood with satisfactory results.

[Keywords Amperometric Modified electrode Ascorbic acid

抗坏血酸 (又称维生素 C),对人类而言是一种至关重要 的物质,人体缺乏将导致坏血病。有关抗坏血酸电化学行为 研究^[12]及电分析法测定^[3]已有文献报道。考虑生物体液中 还原性共存物质干扰,设置低电位安培法检测抗坏血酸,实验 结果满意。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

CHI660A电化学工作站(上海辰华仪器公司),三电极系统。修饰电极为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。

抗坏血酸(AA)、亚硝酸钠、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)购于上海试剂公司。尿酸(UA)多巴胺(DA)购自美 国 S译ma公司。磷酸缓冲溶液(PBS); NaCl & 0 S/L KCl 0 2 S/L KH₂PO₄ 0 2 S/L N₂ HPO₄。12H₂O 2 87 S/L 调节 PH= 7.4 12 修饰电极

将光谱纯石墨粉与石蜡油以 100 mg/16 μ 的比例混合调 成糊状,挤入到一支自制的聚四乙烯管 (内径 2 0 mm)中,并 用铜线引出导电。将该电极在称量纸上打磨光滑,于 0 01 mol/L CTAB溶液中浸泡 30 ,^s取出在水中浸洗 30 ,^s空气 中自然凉干即为表面活性剂 CTAB修饰碳糊电极 (CTAB/ CPE)。

13 分析程序

电解池中通氮除氧 5^m № 修饰电极置于空白 PBS底液中 循环扫描至稳定,实施循环伏安法分析和安培检测。安培电 流的测定都是在充分搅拌的溶液中进行。用气密性注射器向 半密闭电解池中连续加入 AA标准溶液,在 0 15 V恒电位下 得到 AA的安培响应,记录每一次 AA的电流响应值,绘制工 作曲线。测样设置相同。

2 结果

- 21 AA DA UA和 NO, 的伏安行为
- [作者简介] 张小林(1968-)男,副教授,主要从事化学分析教 学与卫生检验研究。

以修饰电极为工作电极,在不同扫描范围内分别对同浓

学与卫生检验研究。 度 (5.0×10⁻⁵ moly L)的 AA UA DA和 NO2 进行循环伏安测 (C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 试 (参见图 1)。实验结果表明,除 DA之外, AA和 UA均呈现 为一不可逆的电化学氧化过程。但 AA的氧化峰电位明显偏 负,接近于00V相对 UA DA和 UA 氧化峰电位差值在 230 mV以上。这为低电位安培法测定抗坏血酸、避免样品中 UA DA和 NO, 干扰提供依据。



°抗坏血酸(AA), b尿酸(UA); c多巴胺(DA); d亚硝酸根(NO⁻) 图 1 CTAB修饰碳糊电极循环伏安图

22 工作电位优化

采用检测灵敏度较高的安培法对体系中 AA的电化学行 为进行了研究。在不同工作电位下加入 AA 测定安培电流 (图 2)。结果表明,该修饰电极对 AA具有很高的灵敏度,工 作电位越高,安培响应越大,考虑到共存物干扰,设定 AA安培 检测工作电位为 0.15 V



图 2 5 0×10⁻⁶ mol/L AA在不同工作电位下安培响应 23 AA安培响应

设定 0 15 V低工作电位为, AA在修饰电极依然具有很 高的灵敏度(图 3)。 NO 的安培响应与其浓度在 1. 010^{-7 m 0]/ L~1. 010^{-4 m0]/ I}范围内呈良好的线性关系 (图} 4) ($I(nA) = -1.6381 + 29.1449 \times C_{AA}$ ($\mu mol/L$)), 相关系数 R=0 9989 检测限为 3 0×10⁻⁸ mol/L



α每次加入 0 1μmo↓LAA(10次) b每次加入 1μ mol/LAA(10次)



图 4 AA-浓度与安培响应电流线性关系

24 共存物质的干扰

在优化测试条件下,采用恒电位安培法研究了样品中常 见物质对 AA测定的干扰。以信号变化< 5% 为准,当 AA的 浓度为 1× 10⁻⁵ mo↓L时,10倍的 DA UA 和 NO⁻均不干扰 AA测定(图 5)。本法对 AA的测定具有良好的选择性,因此 可用于血样中 AA含量的测定。



 $a 1 0 \times 10^{-4} \text{ mol/LUA}$ b $1 0 \times 10^{-4} \text{ mol/LDA}$ $\stackrel{c}{:}$ 1. 0× 10⁻⁴ mo \not LNO₂; d 1. 0×10⁻⁵ mo \not LAA

图 5 可能共存干扰物在 CTAB/CPE上的安培响应

25 样品分析

PBS作底液,待电极扫描恒定后,用气密性微量注射器加 入分析样品,测得电流响应值,进行回收率测定。测定值(见 表 1) 所得结果令人满意。

表 1 样品实验结果(1=6)

样品	平均值 (µ m ol/ L)	加标量 (μmol/L)	回收率 (%)	相对误差 RSD(%)
血清 1	51.73	10	95 3	2.4
血清 2	50.89	10	97.5	2.1

[参考文献]

- [1] ROY PR Okajina T Ohsaka T Simultaneous electrochemical detec. tion of uric acid and ascorbic acid at a poly(N, N-dimethy laniline) film-coated GC electrode J. JE lectroanal Chem, 2004 561 (1-2): 75-82.
- [2] Raj C R Ohsaka T Voltammetric detection of uric acid in the presence of ascorbic acid at a gold electrode modified with a self assembled mono layer of heteroarom atic thio 1. J Electroanal Chem, 2003 540 (1-2): 69-77.
- [3] 张雷,林祥钦.单分子层 γ-氨基丁酸共价修饰玻碳电极同时测定 多巴胺、尿酸和抗坏血酸 []. 高等学校化学学报, 2003 24(4): 591-594.

(收稿日期: 2010-06-22)

2737

AA在 CTAB/CPE上的安培响应 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. 图 3 (C)1994http://www.cnki.net DOI编码: 10.3969/j.issn.1006-6144.2010.02.005

基于表面活性剂单分子层修饰碳糊电极的一氧化氮 电化学传感器及其应用

张小林^{1,2}, 彭艳芬², 许艳霞², 胡成国^{*2} (1.甘肃省平凉医学高等专科学校,甘肃平凉 744000; 2.武汉大学化学与分子科学学院,湖北武汉 430072)

摘 要:报道了一种表面活性剂单分子层修饰碳糊电极,并用于 NO 的高灵敏电化学检测。研究表明,表面活性剂通过烷基链在电极表面形成的疏水性单分子层微环境对 NO 的电化学响应具有较好的促进作用。其中,阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴 化铵(CTAB)对NO 的电化学氧化表现出最强的催化活性和增敏作用。在 Nafion 膜覆盖的 CTAB 修饰碳糊电极上,NO 的安培响应与其浓度在 3.6×10⁻⁸~1.8×10⁻⁵ mol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 1.8×10⁻⁸ mol/L。该电极作为低成本、高灵敏的 NO 电化学传感器,被成功应用于大鼠肺组织细胞中 NO 释放的实时监测。 关键词:表面活性剂;碳糊电极;自组装;一氧化氮;电化学传感器 中图分类号:0657.1 文献标识码:A 文章编号:1006-6144(2010)02-0143-05

表面活性剂能自发吸附在电极溶液界面,形成有序的单分子或多分子层结构,并能改变电极的界面性质,因而被广泛应用于电化学和电分析化学领域^[1]。Hu 等^[2-7]在表面活性剂的界面吸附行为表征及电分析应用方面开展了系统深入的研究。基于表面活性剂形成的稳定单分子层结构,Hu 等^[8]还成功实现了血红蛋白在碳糊电极表面的自组装固定与直接电子传递。

作为一种细胞内信使分子, NO 广泛参与血管调节、神经传递和免疫反应等生理和病理调节^[9-10], 因此其检测对于生物医学研究具有重要的意义。在众多的 NO 分析方法中, 电化学方法优势明显^[11-12]。其中, 化学修饰微电极可用于生物组织中 NO 释放的直接检测^[12-16]。目前, 常见的 NO 电化学敏感材料包括金属卟啉配合物^[17-18]、金属酞箐配合物^[19]和高分子材料^[20-21]等, 而以表面活性剂作为敏感材料的 NO 电化学传感器尚未见报道。基于简单的表面自组装技术, 作者制备了一种十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)单分子层修饰碳糊电极, 研究了 NO 在该电极上的电化学行为, 建立了一种简单、快速的 NO 电化学检测方法, 并探索其在大鼠肺组织细胞 NO 释放监测中的应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI 660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用三电极系统:表面活性剂修饰碳糊电极为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。采用半密闭电解池,测量前先通 30 min 高纯 №2 除氧,测量时用微量注射器向磷酸盐缓冲溶液(PBS)中加入一定体积的 NO 饱和溶液至所需浓度。实验温度为室温(25 °C)。

5.0% Nation 购自 Aldrich 公司, 用无水乙醇稀释至 0.1%; L-精氨酸 (L-Arg) 购自上海试剂公司; NO

收稿日期: 2009-07-21 修回日期: 2009-09-15

基金项目:国家自然科学基金(No.20805035,90817103)

^{*}通讯作者: 胡成国,男,博士,副教授,研究方向:生物电分析化学.
气体通过 NaNO₂ 与稀 H₂SO₄ 的反应产生,其饱和溶液和标准溶液的制备同文献^[21];磷酸盐缓冲溶液 (PBS)的组成为 8.0 g/L NaCl、0.2 g/L KCl、0.2 g/L KH₂PO₄ 和 2.87 g/L Na₂HPO₄ $^{\circ}$ 12H₂O,并用 HCl 和 NaOH 溶液调节至 pH=7.4;表面活性剂(上海试剂公司)均配成 0.01 mol/L 的水溶液;其它试剂 为分析纯,未经纯化直接使用;实验用水为二次蒸馏水。

1.2 表面活性剂修饰碳糊电极的制备

将光谱纯石墨粉与石蜡油以 100 mg/16 μ L 的比例混合调成糊状, 挤入到一支自制的聚四乙烯管(内径 2.0 mm)中,并用铜线引出导电。将该电极在称量纸上打磨光滑,于 0.01 mol/L CTAB 溶液中浸泡 30 s, 取出在水中浸洗 30 s, 空气中自然晾干, 即为 CTAB 修饰碳糊电极(CTAB/CPE)。用微量注射器取 2.0 μ L 0.1% Nation 溶液 滴涂到 CTAB/CPE 表面, 即制备出 Nation 膜覆盖的 CTAB/CPE(Nation/CTAB/CPE)。Nation 膜能提高 CTAB/CPE 的稳定性, 还可以排除某些阴离子物质的干扰。

1.3 电化学分析步骤

NO 测定前, 先将修饰电极置于 10 mL PBS 底液中, 在 0.0~0.8 V 区间内以 100 mV/s 循环扫描至 恒定。采用循环伏安法研究 NO 传感器的电化学响应, 电位范围 0.0~0.8 V。采用安培法在 0.70 V 恒 电位下研究传感器对 NO 的线性响应, 实验时用微量注射器向含 10 mL PBS 溶液的半密闭电解池中连续 加入 NO 标准溶液, 并记录电流响应。

1.4 大鼠肺组织细胞中 NO 释放的实时监测

将大鼠用乙醚麻醉窒息死亡,然后迅速移入超净台内,再分别用 2%碘酊和 75%乙醇消毒胸腹部皮肤,用医用镊剪打开胸腔,取出肺组织,用无菌 PBS 洗净血液,并剪成小碎块,置于经高温消毒除菌的 10 mL 塑料离心管内,加入含胰酶的 PBS 并在 37 ℃下消化 10 min,然后以 4 000 r/min 离心 4 min,弃去上层 溶液,向沉淀物中加入 1 mL PBS 并摇匀,再以 4 000 r/min 离心 4 min。如此洗涤三次,向沉淀物中加 1 mL PBS 并摇匀,即得到肺组织细胞溶液。电化学测量肺细胞中 NO 的释放前,先将传感器置于空白 PBS 底液中,如上所述循环扫描至电流稳定。再将传感器置于含肺细胞的 10 mL 半密闭 PBS 中,在恒电 位0.70 V 下进行安培实验。

2 结果与讨论

2.1 NO的电化学行为

NO 在不同电极上的循环伏安图如图 1 所示, NO 在裸碳糊电极(CPE)上的氧化峰不明显(曲线 a); 而在 CTAB/CPE上,于 0.60 V 处产生一个灵敏的氧化峰, 峰电流达 56.0 μ A(曲线 b), 表明 CTAB 膜对 NO 的氧化呈现良好的电催化活性和增敏作用。CTAB 分子结构中没有任何特殊的功能化基团, 对 NO 的催化氧化机理不同于金属卟啉和高分子染料聚合物, 应归结于电极表面 CTAB 单分子层疏水性微环境 对自由基性 NO 的富集及稳定效应。当 CTAB/CPE 上加涂 Nafion 膜后, NO 的氧化电流(峰 I)下降约 30 %, 而峰电位负移 20 mV(曲线 c), 同时在 0.73 V 处出现一个弱氧化峰(峰 II)。若将经过富集的修饰 电极转移至空白 PBS 中扫描, 峰 I 仍然保留, 而峰 II 消失。因此, 峰 I 应为 NO 的吸附峰, 而峰 II 可能为 NO 的扩散峰。

研究了不同扫描速率下 NO 在 Nafion/CTAB/CPE 上的电化学行为(峰 I)。结果表明, NO 的氧化 峰电位随扫描速率的增加而逐渐正移。在 50 ~ 200 mV/s 范围内, 其峰电流(I_p)与扫描速率(v)呈较好 的线性关系, 其线性方程为: $I_p(\mu A) = 12.1 + 111.2 v(V/s)$, 相关系数为 0.9993, 说明峰 I 为 NO 在 Nafion/CTAB/CPE 上受吸附控制的电极反应过程, 这与图 1 的结论吻合。

2.2 表面活性剂类型的影响

图 2 是 NO 在不同表面活性剂修饰碳糊电极上的循环伏安响应。在阳离子表面活性剂修饰电极上, NO 表现出灵敏的氧化峰。其中, CTAB 修饰电极上的氧化电流最大, 氧化电位也最负(曲线 a); 在具有与 CTAB 类似烷基链长度的十六烷基溴化吡啶(CPB)修饰电极上, NO 的氧化电流次之(曲线 b); 随着烷基 链长度的增大(十八烷基三甲基溴化铵(STAB), 曲线 c) 或减小(十四烷基溴化吡啶(TPB), 曲线 d), NO 的氧化电流都会减小。非离子表面活性剂 Triton X-100(曲线 e)和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 SDS(曲线 f)修饰电极上, NO 氧化峰的峰形较差, 峰电流也较低。



图 1 3.6×10⁻⁵ mol/L NO 在不同碳糊电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of 3. 6×10^{-5} mol/ L NO in pH 7. 4 PBS at CPE (a), CTAB/CPE (b) and Nafion/ CTAB/ CPE (c)

Accumulation time: 30 s; Accumulation potential: 0. 0 V; Scan rate: 0. 1 V/s.



图 2 NO 在不同表面活性剂修饰碳糊电极上的 循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of 3. 6× 10⁻⁵ mol⁷ L NO in pH 7. 4 PBS at CTAB/CPE (a), CPB/CPE (b), STAB/CPE (c), TPB/CPE (d), TritonX 100/CPE (e) and SDS/CPE (f)

Accumulation time: 30 s; Accumulation potential: 0.0 V; Scan rate: 0.1 V/s.

表面活性剂能通过疏水吸附在碳糊电极表面形成单分子吸附层,其极性端暴露在溶液中,从而改变电 极溶液界面的电化学特性^[6-22-23]。同时,NO分子上有一个未成对电子,是具有给电子能力的自由基性小 分子。由图2可知,NO在SDS和TritonX-100修饰电极上的响应相比于裸电极也有明显的增强,但远弱 于阳离子表面活性剂修饰电极。这表明,NO在阳离子表面活性剂修饰电极表面的高效富集可能源于表 面活性剂正电性亲水基与电负性NO分子之间的静电作用。另一方面,CTAB具有合适长度的烷基疏水 链,能在碳糊电极表面形成最致密有序的疏水性单分子层,在电分析体系中往往表现出最强的增敏效 果^[7-23-24],这可以解释CTAB修饰碳糊电极上NO电化学响应最灵敏的现象。因此,阳离子表面活性剂修 饰碳糊电极上 NO的高效富集与电化学增敏机制可能源于NO与表面活性剂单分子层之间的疏水和静电 相互作用(图3)。



图 3 阳离子表面活性剂单分子层对 NO 的电化学增敏机制示意图

Fig. 3 Schematic representation on the possible mechanism of surface enrichment of NO at bare CPE (A) and cationic surfact ant modified CPE (B)

2.3 计时库仑研究

根据 Cottrell 方程^[23], NO 发生氧化反应的电子转移数可由计时库仑实验中的电量(*Q*)与时间平方根 (t^{V2})之间线性关系的斜率求算, 而其斜率可表示为 $2nFAD^{1/2}c^*\pi^{1/2}$ 。式中, *n* 是电子数, *A* 是电极的表观 面积, c^* 是 NO 的浓度, *D* 是 NO 在水溶液中的扩散系数 (*D*=2.5×10⁻⁵ cm² °s^{-1[29]})。由线性关系得到 的斜率为 32.0 μ C°s^{-1/2}, 可推算出电子转移数 *n*=0.9, 这表明 NO 在 Nafion/CTAB/CPE 上的电化学氧 化(峰I)是一个单电子转移的过程。

2.4 NO 传感器的安培响应

研究表明, 传感器 Nafion/CTAB/CPE 对 NO 具有较好的灵敏度(图 4)。在 0.7 V 恒电位下, 其安培 响应与 NO 浓度在 $3.6 \times 10^{-8} \sim 1.8 \times 10^{-5}$ mol/L 呈良好的线性关系: $I(nA) = 2.2 + 84.4 \times c_{NO}$ (μ mol/

L),相关系数 R=0.9994。当信噪比(S/N)等于 3 时,检出限可达 1.8×10⁻⁸ mol/L。

2.5 NO 传感器的抗干扰能力

采用安培法考察了传感器的抗干扰能力。以信号变化< 5%为准,当 NO 浓度为 1.8×10^{-6} mol/L 时, 5.0×10^{-4} mol/L L-Arg、 1.0×10^{-4} mol/L 牛血清白蛋白(BSA)、 1.0×10^{-5} mol/L NO₂ 、 2.0×10^{-5} mol/L 抗坏血酸(AA)和 1.0×10^{-5} mol/L 尿酸(UA)均不干扰 NO 的测定,而同等浓度的多巴胺(DA)、 盐酸肾上腺素(EP)和去甲肾上腺素(NE)有干扰。

2.6 大鼠肺细胞中 NO 释放的实时监测

生物体内的 NO 是一氧化氮合酶(NOS)以 L-Arg 为底物催化产生的。用新制备的传感器监测大鼠 肺细胞中 NO 的释放过程,结果如图 5 所示。当 PBS 中加入 1.0 mm ol/ L L-Arg 时,传感器仅有较小的电 流变化(曲线 a),源于高浓度 L-Arg 的电化学响应。然而,当 PBS 中有大鼠肺细胞(最终浓度为 6.25× 10^3 个 cell/mL)存在时,在 200 s 处加入 1.0 mm ol/ L L-Arg 后,传感器上出现显著的电流变化(曲线 b)。 同时,大鼠肺细胞存在下,L-Arg 加入前后的一段时间内,该传感器的电流响应均无明显变化,表明加入 L-Arg 时的电流变化应源于大鼠肺细胞中 NOS 在 L-Arg 刺激下连续释放的 NO。根据传感器的灵敏度 可估算出,所释放 NO 的浓度为 1.4 μ m ol/ L。因此,该 NO 传感器可用于实际生物组织样品的分析。



图 4 NO 在 Nafion' CTAB' CPE 上的安培响应 Fig. 4 Amperometric response at Nafion' CTAB' CPE for successive injection of 3. 6×10^{-8} (a), 1. 8 $\times 10^{-7}$ (b) and 1. 8 $\times 10^{-6}$ mol/ L NO (c) in deaerated PBS (pH 7. 4), and the linear relationship between amperometric current and NO concentration (inset)

 $O\,perational \,potential;\, 0.\,70\,$ V.



图 5 L精氨酸刺激下大鼠肺组织释放 NO 在 Nafion/ CTAB/ CPE 上的安培响应: (a) 空白 PBS 缓冲 液; (b) 大鼠肺组织样品 PBS 缓冲液 Fig. 5 Amperograms of Nafion/ CTAB/ CPE in deaerated PBS (pH 7.4) in the absence (a) and the presence (b) of rat lung samples by adding 1.0 mmol/ L L-Arg

Operation potential: 0.70 V.

参考文献:

- [1] Rusling J F. Acc. Chem. Res. [J], 1991, 24(3): 75.
- [2] Hu S S, Yan Y Q, Zhao Z F. Anal. Chim. Acta[J], 1991, 248(1): 103.
- [3] Yi H C, Wu K B, Hu S S, Cui D F. Talanta[J], 2001, 55(6): 1205.
- [4] Hu S S, Wu K B, Yi H C, Cui D F. Anal. Chim. Acta [J], 2002, 464(2): 209.
- [5] Zhang S, Wu K B, Hu S S. Talantą J], 2002, 58(4): 747.
- [6] Hu C G, Hu S S. Electrochim. Acta[J], 2004, 49(3): 405.
- [7] Hu C G, Dang X P, Hu S S. J. Electroanal. Chem. [J], 2004, 572(1): 161.
- [8] Lu Q, Hu C G, Cui R, Hu S S. J. Phys. Chem. B[J], 2007, 111(33): 9808.
- [9] Schmidt H H, Walter U. Cell[J], 1994, 78(2): 919.
- [10] Kerwin J F, Lancaster J R, Feldman P L. J. Med. Chem. [J], 1995, 38(22): 4343.
- $[\ 11]$ Bedioui F, Villeneuve N. Electro analysis [J] , 2003, 15(1), 5.
- [12] Wadsworth R, Stankevicius E, Simonsen U. J. Vasc. Res. [J], 2006, 43(1):70.
- [13] Gryglewski R J, Palmer R M, Moncada S. Nature [J], 1986, **320**(6061): 454.
- [14] Kelm M, Feelisch M, Spahr R, Piper H M, Noack E, Schrader J. Biochem. Biophys. Res. Commun. [J], 1988, 154(1): 236.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [15] Taha Z H. Talanta [J], 2003, 61(1): 3.
- [16] Parniente F, Alonso J L, Abruna H D. J. Electroanal. Chem. [J], 1994, 379(1-2): 191.
- [17] Manlinski T, Taha Z. Nature [J], 1992, 358(6388): 676.
- [18] Trevin S, Bedioui F, Devynck J. J. Electroanal. Chem. [J], 1996, 408(1-2): 261.
- [19] Pontie M, Pontie H, Bedioui F. Sens. Actuat. B[]], 1999, 56(1-2): 1.
- [20] Friedemann M N, Robinson S W, Gerhardt G A. Anal. Chem. [J], 1996, 68(15): 2621.
- [21] Wang Y Z, Hu S S. Biosens. Bioelectro. [J], 2006, 22(1): 10.
- [22] Xie P P, Chen X X, Wang F, Hu C G, Hu S S. Colloids. Surf. B [J], 2006, 48(1): 17.
- [23] Yuan S, Hu C G, Hu S S. Electochim. Acta[J], 2006, 51 (25): 5274.
- [24] Hu C G, He Q, Li Q, Hu S S. Anal. Sci. [J], 2004, 20(7): 1049.
- [25] Bard A J. Fa⁴lkner L R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications[M]. New York: Wiley, 2001: 210.
- [26] Colucci J A, Foral M J, Langer S H. Electrochim. Acta[J], 1985, 30(4): 521.

Electrochemical Sensor of Nitric Oxide Based on Self-Assembled Monolayer of Surfactant on Carbon Paste Electrode and Its Application in Biological System

ZHANG Xiao-lin^{1, 2}, PENG Yan-fen², XU Yan-xia², HU Cheng-guo^{*2}

(1. Gansu Pingliang Medical College, Pingliang 744000;

2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract: In this work, a novel electrochemical sensor of nitric oxide (NO) based on a surfactant selfassembled monolayer modified carbon paste electrode (CPE) was reported. The monolayer of surfactant on CPE was believed to create a hydrophobic microenvironment favorable to the accumulation of NO on CPE. A cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), exhibited the strongest catalytic activity and accumulation capacity for the electrochemical oxidation of NO at CPE. The amperometric response of NO at a Nafion film coated CTAB modified CPE was in a good linear relationship with its concentration in the range of $3.6 \times 10^{-8} \sim 1.8 \times 10^{-5}$ mol/L, along with a low detection limit of 1.8×10^{-8} mol/L (S/N=3). This NO electrochemical sensor was successfully applied to the real-time monitoring of NO release from lung tissue cells of rat by the stimulation of L-argentine (L-Arg).

Keywords: Surfactant; Carbon paste electrode; Self-assembling; Nitric oxide; Electrochemical sensor

文章编号:1006-6144(2008)06-0641-04

十六烷基三甲基溴化铵修饰碳糊电极线性扫描 伏安法测定尿液中尿酸

张小林^{1,2}, 彭艳芬², 胡成国^{*2}

(1.甘肃省平凉医学高等专科学校,甘肃平凉 744000; 2. 武汉大学化学与分子科学学院,武汉 430072)

摘 要:本文提出了以十六烷基三甲基溴化铵修饰碳糊电极(CTAB/CPE)直接测定尿酸(UA)的新方法,用线性扫描伏安法(LSV)研究尿酸的电化学行为。在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH=7.4)中,尿酸在 CTAB/CPE 上于 0.160 V 处产生 一个灵 敏的氧化峰,氧化峰电流 I_p 与尿酸浓度(c_{UA})在 1.0×10⁻⁵~1.0×10⁻³ mol/L 范围内 呈良好的线性关系,相关系数为 0.9940,检出限为 1.0×10⁻⁶ mol/L。该方法简单实 用,可以直接用于人体尿液中尿酸的检测。

关键词: 十六烷基三甲基溴化铵; 碳糊电极; 尿酸; 线性扫描伏安法; 电化学检测 中图分类号: 0657.1 文献标识码: A

尿酸(UA)是蛋白质和核酸等生命物质的代谢产物,每人每天平均产生 600 mg,其中 2/3 经过尿液排出,正常人尿液中尿酸浓度为 1.49~4.46 mmol/L。测定尿液中尿酸,具有重要的临床价值。目前尿酸检测方法很多,其中电化学法因其高灵敏度、低成本等优点倍受人们的青睐,利用化学修饰电极^[1-4]及活化玻碳电极测定尿酸已有报道^[5]。

本文基于表面活性剂在碳糊电极表面的疏水吸附,制备了一种阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴 化铵修饰碳糊电极(CTAB/CPE)。该电极相比于裸碳糊电极对尿酸具有更好的催化氧化作用。用 CTAB修饰碳糊电极线性扫描伏安法直接测定工业废水中的苯酚已有报道¹⁹。该方法灵敏度高,线性范 围宽,抗干扰性强,对尿液样品中尿酸直接检测取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所有电化学实验均在 CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行,采用三电极系统:修饰碳 糊电极为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。

尿酸(UA),多巴胺(DA),抗坏血酸(AA)均购自 Sigma 公司。0.1 mol/L的磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH = 7.4)为支持电解质溶液。其它试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 碳糊修饰电极的制备

将光谱纯石墨粉与石蜡油以 100 mg/16 ^µL 的比例调成糊状, 然后挤入到一支自制的聚四氟乙烯管中, 并用铜线引出导电。将该电极在称量纸上打磨光滑, 于 0.01 mol/L CTAB 溶液中浸泡 30 s, 取出后在水中静置 10 s 以除去表面未吸附的 CTAB, 自然晾干, 即为 CTAB 修饰碳糊电极(CTAB/CPE)。

1.3 电化学分析步骤

测定 UA 前,先将修饰电极置于 10 mL PBS 底液中,在 0.0~0.8 V 区间以 100 mV/s 循环扫描至曲

收稿日期: 2008-01-08 修回日期: 2008-02-28

基金项目:国家自然科学基金(No. 30770549, 60571042, 20805035)

^{*} 通讯联系人: 胡成国, 男, 讲师, 研究方向: 生物电分析化学.

线恒定。测定后,在 PBS 中环扫 2 圈即可更新,若发现扫描基线与初始无法重合,应重新修饰电极。用线性扫描伏安法研究尿酸的电化学行为,记录氧化峰电流与 UA 浓度之间的关系。线性扫描伏安法的扫速为 0.1 V/s,富集电位是 0.0 V,富集时间为 30 s。

2 结果与讨论

2.1 尿酸(UA)的电化学行为

图 1 所示为裸碳糊电极 (a, b)和 CTAB 修饰碳糊电极 (c, d)在空白 PBS 缓冲溶液 (a, c)和 5.0×10^{-5} mol/L UA (b, d)中的线性扫描伏安图。可以看出,在空白溶液中无任何氧化还原峰出现。由于 CTAB 在 CPE 表面形成一层带正电荷的单分子吸附层,使电极充电电流变大,CTAB/CPE 的背景电流比 CPE 显著增加^[7];当溶液中加入 UA 后,在 CPE 上仅于 0.30 V 处出现一个弱氧化峰,峰电流小、峰形差,峰电位较正。在 CTAB/CPE 上峰形得到极大的改善,峰电位负移 170 mV,峰电流增大。对比发现,CTAB 膜对 UA 的氧化呈现良好的电催化活性和增敏作用,这源于 UA 阴离子与 CTAB 单分子膜之间的静电吸引,CTAB/CPE 改变了 UA 在电极表面的浓度,降低了 UA 在电极上的过电位,加速了电子传递速度。

2.2 扫描速度影响

用线性扫描伏安法对尿酸在电极表面的反应过程进行了探讨。在修饰电极上,随着扫速(ν)的增加, UA 氧化峰峰电位发生正移(图 2)。在 25~200 mV/s 扫速范围内, UA 的氧化峰电流(I_{pa})随扫速的增加 而增加,并且与扫速的一次方成正比,相关系数0.9915, I_{pa} (μ A)=1.0384+0.04251 ν (mV/s),说明电极 反应为吸附控制。



图 1 裸碳糊电极(a b)和 CTAB 修饰碳糊电极 (c, d)在空白 PBS 缓冲溶液(a c)和 5.0×10⁻⁵ mol/L UA(b d)中的线性扫描伏安图 Fig. 1 LSV of CPE (a b) and CTAB/CPE (c d) in the absence of UA (a c) and the presence of 5.0×

 10^{-5} mol/L UA (b, d) Accumulation time 30 s; accumulation potential, 0.0 V; scan rate 0.1 V/s



图 2 线性扫描伏安法测定 CTAB/ CPE 上扫描速 率对 UA 氧化峰电位和氧化峰电流的影响 Fig. 2 LSV of CTAB/ CPE in PBS (pH 7.4) in the presence of 1.5×10^{-4} mol/ L UA at different sweep rates

In set: plot of the dependence of the anodic peak current on scan rates.

2.3 pH 值的影响

在 pH 4~10 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中,浓度为 5.0×10⁻⁵ mol/L 的 UA 在修饰电极上 均有理想的电流响应:当 pH=6 时,峰电流最高;当 pH<3 或 pH>11 时,电流响应消失。这是因为 尿酸是双质子分子, pK a 分别为 4.17 和 11.57,在弱酸碱及中性溶液中,UA 去质子化形成低价阴 离子,与电极表面带正电荷 CTAB 层静电相吸。酸性增强,尿酸质子化以阳离子形式存在,静电排 斥作用使 UA 较难靠近电极表面。pH>11.57 时,促使 UA 进一步去质子化,离子势增大,有可能 与 CTAB 层形成稳定缔合物并覆盖于电极表面,致使电极"毒化"、"失敏",此时若将修饰电极浸洗 后放入 0.1 mol/L PBS 中连续环扫时,亦无法将电极恢复原状。峰电位随 pH 的升高而线性降低, 其线性方程为: E_{Pa} (mV)=0.5911-0.0646 pH, R=0.9976,表明有质子参与,斜率为 64 mV/pH, 说明反应过程中质子数和电子数相等,该结果与文献报道一致。为了便于推广生物样品分析,实验 选择最佳 pH 为 7.4。

2.4 峰电流与浓度的关系

图 3 为不同 UA 浓度下的线性扫描伏安图。在 1.0× $10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} 范围内 I_P$ 与 UA 浓度呈良好的线性 关系,线性方程为 I_P (μ A)=0.7653+0.0297cUA (μ mol/L)。 相关系数 R=0.9940,检出限为 1.0×10⁻⁶ mol/L。

2.5 重复性和重现性

表 1 为 1.0×10⁻⁴ mol/L UA 在 CTAB/CPE 上的重复 性和重现性实验结果。修饰电极在同一份 UA 溶液中连续测 定 5 次,峰电位值变化为 0.170~0.200 V,峰电流平均值为 3.922 μ A,最大相对偏差为 5.4%,相对标准偏差(RSD)为 3.8%,表明电极重复性好。用同一份 UA 溶液,碳糊电极分 五次修饰后测定,峰电位值变化为 0.169~0.199 V,峰电流 平均值为 3.504 μ A,最大相对偏差为 7.2%,相对标准偏差 (RSD)是 5.4%,表明修饰电极有较好的重现性。



图 3 不同浓度 UA 在 CTAB/ CPE 上的线性扫 描伏安图

Fig. 3 LSV of CTAB/ CPE at different concentrations of UA in pH 7.4 PBS

 $c_{\rm UA}=$ 0, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 $\mu\,{\rm mol}\,$ L. Accumulation time, 30 s; accumulation potential 0. 0 V; scan rate 0. 1 V/ s.

Repeatability Reproducibility No. Peak potential Peak current Peak potential Peak current (V) (V) (μA) (µA) 1 0.176 3.758 0.169 3.745 2 0.170 4.096 0.178 3.215 3 0.175 3.709 0.199 3.509 0.176 4.075 4 0.176 3.758 5 0.200 3.975 0.171 3.295

表 1 重复性和重现性测定结果 Table 1 Repeatability and Reproducibility

2.6 干扰实验

尿液中尿酸测定主要干扰物来自尿液样品自身尿色质、 尿胆素、尿红质等,它们是体内正常代谢产物,使尿液呈淡黄 色。图4是尿液样品在各种电极上的线性扫描伏安图。稀释 处理后的尿液样品在CTAB/CPE上线性扫描时出现两个氧 化峰,峰电位分别为0.195 V(峰I)和0.489 V(峰II)(曲线 a)。在尿样中加入200 μ mol/L UA,峰I增加,峰II)(曲线 a)。在尿样中加入200 μ mol/L UA,峰I增加,峰II不变, (曲线 b)。尿样经活性炭脱色处理后,峰I 下降,峰II消失 (曲线 c)。由此说明,峰I 为 UA,峰II来自尿液有色物。实 验证实,尽管两峰峰电位相差 300 mV,但在高浓度时两峰仍 相互有影响。在 0.0~0.4 V 范围扫描,可消除这一干扰(曲 线 d)。

实验同时发现,当 $c_{UA} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,10 倍抗坏血酸(AA)、3 倍多巴胺(DA)存在,促使 UA 氧化峰略有正移, 但峰电流不变,不影响 UA 测定。100 倍 NO_2^- 、葡萄糖、尿 素、甘氨酸、牛血清白蛋白,1 000 倍 NaCl均不干扰 UA 测 定。同浓度肾上腺素、去甲肾上腺素有干扰。

2.7 尿样分析

取新鲜尿液2份,准确移取2.5mL于50mL容量瓶中,用pH=7.4的PBS缓冲溶液稀释定容(稀释 20倍)。用线性扫描伏安法进行测定,扫描范围:0.0~0.4V,其它条件同前,结果见表2。



图 4 尿液样品在 CTAB/ CPE 上的线性扫描 伏安图

Fig. 4 LSV of CTAB/ CPE in urine samples a. original human urine; b. human urine ± 200 μ mol/L UA; c. decolored human urine by active carbon; d. original human urine in the potential range of 0.0~0.4 V. Accumulation time 30 s; accumulation potential, 0.0 V; scan rate, 0.1 V/s.

Table 2 Recovery experimental results from human urine samples						
Samples	Determined (mmol/L)	A verage (mmol∕L)	Added (mmo∦L)	Total found (mmol/L)	A verage (mmol/L)	$\frac{\text{Recovery}}{(\sqrt[0]{0})}$
1	0. 108 0. 101 0. 116 0. 118 0. 099	0.108	0. 100	0.238 0.204 0.210 0.200 0.227	0.215	107
2	0. 078 0. 080 0. 086 0. 083 0. 088	0.083	0.200	0. 259 0. 261 0. 292 0. 292 0. 292	0.279	98

表 2 人体尿液样品中尿酸回收率实验结果 Table 2 Recovery experimental results from human urine samp

参考文献:

- SUN Yan-yi(孙延一), WU Kang-bing(吴康兵), HU Sheng-shui(胡胜水). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化 学学报)[], 2002, 11(23); 2067.
- [2] ZHANG Lei(张 雷), LIN Xiang-qin(林祥钦). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(4): 591.
- [3] LI Ping(李 平), WU Shourguo(吴守国), ZHANG Han-chang, et. al(张汉昌等). Chin. J. of Anal. Chim(分析化学)
 [3], 2005, 33(1): 77.
- [4] ZHOU Gurzhen(周谷珍), SUN Yuan xi(孙元喜). J. of Inst. Anal. (分析测试学报)[J], 2004, 23(6): 18.
- [5] WANG Chang-qin(王长芹), XU Hai-hong(徐海红), HAN Xiao-gang(韩晓刚), WU Shou-guo(吴守国). J. of Anal. Lab(分析试验室)[J], 2007, 26(1): 27.
- [6] CHEN Warrhua(陈婉华), YUAN Shuai(袁 帅), HU Cheng guo(胡成国). J. of Anal. Sci. (分析科学学报)[J], 2005, 21(1): 54.
- [7] HuCG, HuSS. Electrochimica Acta[J], 2004, 49(3): 405.

Direct Detection of Uric Acid in Human Urine at CTAB Modified Carbon Paste Electrodes by Linear Sweeping Voltammetry

ZHANG Xiao-lin^{1,2}, PENG Yan-fen², HU Cheng-guo^{*2}

(1. Gansu Pingliang Medical College, Pingliang, Gansu 744000; 2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract: In this work, a cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) modified carbon paste electrode (CTAB/CPE) was developed on the basis of a surface modification method, which displayed an excellent electrochemical activity toward the oxidation of uric acid (UA). The electrochemical behaviors of UA at CTAB/CPE were investigated by linear sweep voltammetry (LSV). A sensitive oxidation peak of UA was observed at 0. 160 V for CTAB/CPE in 0. 1 mol/L PBS (pH=7.4). The oxidation peak current had a good linear relationship with the concentration of UA in the range of $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L, with a low detection limit of 1.0×10^{-6} mol/L. This modified electrode was applied to the determination of UA in human urine samples and the result was satisfied.

Keywords: Cetyltrimethylammonium bromide; Carbon paste electrode; Uric acid; Linear sweep voltammetry; Electrochemical detection



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Research Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matresbu



A novel one-step hydrothermal method to prepare CoFe₂O₄/graphene-like carbons magnetic separable adsorbent

CrossMark

Na Dong^{a,b}, Fangzhen He^a, Junlian Xin^a, Qizhao Wang^a, Ziqiang Lei^a, Bitao Su^{a,*}

^a Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, No. 967 Anning East Road, Lanzhou 730070, PR China ^b Department of Chemistry, Gansu Medical college, Pingliang, Gansu 744000, PR China

ARTICLE INFO

Article history: Received 2 November 2015 Received in revised form 30 March 2016 Accepted 3 April 2016 Available online 4 April 2016

Keywords: A. Composites B. Magnetic properties B. Microstructure C. Transmission electron microscopy (TEM)

D. Crystal structure

ABSTRACT

In this study, a novel one-step hydrothermal method was developed and composite material of $CoFe_2O_4/graphene-like carbons (LGC)$ was successfully prepared from pomelo peels (PP), $Fe(NO_3)_3$ ·9H₂O and Co $(NO_3)_2$ ·6H₂O. The characterizing results demonstrate that during the hydrothermal process, $(Fe^{3+} + Co^{2+})$ ions adsorbed on the active surface of PP and PP catalyze/prompt the conversions of PP to LGC and $(Fe^{3+} + Co^{2+})$ to $CoFe_2O_4$, respectively, to produce the composite $CoFe_2O_4/LGC$. And $CoFe_2O_4/LGC$ is nanosized and made of multilayer nanosheets. Its improved adsorptive property for methylene blue (MB) in water is ascribed to the conversion of PP to LGC and exfoliation of PP sheets to nanosheets. Additionally, the composite can be easily and rapidly separated under an external magnetic field and repeatedly used. MB adsorption on $CoFe_2O_4/LGC$ follows pseudo-second-order kinetics model and Langmuir isotherm models. The synthesis is of simpleness, speediness, low cost, and green non-pollution. $CoFe_2O_4/LGC$ is an ideal adsorbent candidate.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Dye effluents are becoming a serious environmental problem because a very small amount of dyes in water is highly visible and toxic to aquatic life in water [1,2]. Several methods have been researched to treat dyestuff wastewater, such as adsorption [3], biodegradation [4], chemical oxidation [5], and photocatalytic degradation [6]. Among them, adsorption technique is promising owing to its simpleness and convenience. Although many high adsorption capacity adsorbents have been developed, the majority of studies focus on the most common adsorbents, such as chitosan, activated carbon, fly ash and biomass wastes [7-10]. And it is difficult to fully remove the adsorbents from a treated solution and its recycling is also another question. Magnetic separation is a rapid and effective technique, by which separating the solid from a suspension can be achieved by applying an external magnetic field. But the question is how to efficiently combine a magnetic component with an adsorbent.

* Corresponding author. *E-mail addresses:* subt0608@163.com, subt0608@sina.com (B. Su).

http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.003 0025-5408/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved. Several methods have been reported to prepare adsorbentmagnetic composite materials. For instance, Fei et al. [11] primarily used modified Hummers method to prepare graphene oxide from graphite powder, and then synthesized zinc ferrite–reduced graphene oxide by one-pot solvothermal method. Jiang et al. [12] firstly prepared Fe_3O_4 by coprecipitating Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in an ammonia solution under ultrasonic enhancement and then synthesized magnetic litchi peel by coating powdered litchi peel with Fe_3O_4 . In addition, adsorbent-magnetic composite materials also show great potential in anode materials. Xiao et al. [13] and Liu et al. [14] have designed $CoFe_2O_4$ /graphene electrode materials, and they deliver outstanding electrochemical performance when applied as anode materials for lithium ion batteries. Nevertheless, the relatively complex schedules and long reaction times involved in their preparation are common problems.

In this paper, magnetic composite adsorbent $CoFe_2O_4/LGC$ based on waste pomelo peels was synthesized by a novel one-step hydrothermal method. The method is a realistic and practical approach of simpleness, speediness, low cost, and green non-pollution due to adding no any other additives but Co and Fe sources, and waste pomelo peels (PP). The results indicate that PP and (Fe³⁺+Co²⁺) ions respectively catalyze the conversions of

adsorbed (Fe³⁺ + Co²⁺) ions on the surface of PP to CoFe₂O₄and PP to graphene-like carbons (LGC) to one-step obtain CoFe₂O₄/LGC nanocomposite material. In general, graphene can be obtained by using graphite as the precursor via the process: graphite $\stackrel{\text{Oxidation/exfoliation}}{\rightarrow}$ graphene oxide (GO) [15] $\stackrel{\text{reduction}}{\rightarrow}$ graphene. In this experiment, graphene-like carbons (LGC) was obtained by using waste pomelo peels via a novel one-step hydrothermal method under the presence of Fe³⁺ and Co²⁺ ions. And CoFe₂O₄/LGC shows excellent adsorptive and magnetic separable properties.

2. Experimental

2.1. Preparation

The chemicals, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, were AR grade in our experiment. Pomelo peels were collected as raw material from a nearby market. The pomelo peels were washed with distilled water and the outer skin was removed to obtain cotton-shape material. And then the cotton-shape material was cut into small pieces and dried naturally. The dried material was named as PP and then stored for being further used.

CoFe₂O₄/LGC was prepared by a novel one-step hydrothermal method. The process was as follows: 0.8080 g Fe(NO₃)₃·9H₂O and 0.2910 g Co(NO₃)₂·6H₂O (2:1 molar ratio of Fe³⁺ to Co²⁺) were dissolved in 48.0 mL distilled water to form an orange solution, and 1.2500 g PP was dipped into the solution. Then, the mixture was transferred into a 100 mL Telfon-linked autoclave and heated at 200 °C for 20 h. After being cooled down to room temperature naturally, the precipitates were collected, washed with distilled water for several times and dried at 100 °C for 6 h to obtain the magnetic nanocomposite adsorbent CoFe₂O₄/LGC. For comparison, the samples, named as CF and PP', were prepared in the absences of PP and (Fe+Co) sources, respectively. further experiments. The integral steps in the preparation of CoFe₂O₄/LGC is displayed in Fig. 1.

2.2. Characterization

The functional groups of samples were identified by Fourier transform infrared (FT-IR) spectra (FTS3000FX, DIGILAB, America). The crystal structure of samples was confirmed by an X-ray diffractometer (Rigaku D/Max-2000 Japan). The microstructures of samples were observed by a JSM-5600LV scanning electron microscope (SEM) and a transmission electron microscope (TEM, JEM-2100, JEOL Japan). The magnetic properties were investigated with a vibrating sample magnetometer (VSM, Lakeshore 7304, USA).



Fig. 2. FT-IR spectra of the samples PP, PP' and CoFe₂O₄/LGC.

2.3. Adsorption property

The adsorption experiments of methylene blue (MB) solution were performed to investigate the adsorption property of the prepared samples. 50 mg of sample powders were added to 50 mL of MB solution. In given time intervals, 5 mL of the suspension was taken and separated to remove the adsorbent. The absorbance value was measured at 664 nm (λ_{max} of MB) using a Shimadzu UV-2550 UV–vis spectrophotometer. The removal efficiency R_t % and adsorption amount q_t were evaluated by the following equation:

$$R_{\rm t}(\%) = [(A_0 - A_{\rm t})/A_0](100\%) \tag{1}$$

$$q_{t} = [(C_{0} - C_{t})V/m]$$
(2)

where A_0 and A_t were absorbance values at the initial (t=0) and time (t), respectively, $q_t (mg/g)$ is the amount adsorbed per gram of adsorbent, C_0 and $C_t (mg/L)$ are the concentrations of the MB solution at the initial time and adsorption time t, respectively. V(L) is the initial volume of the MB solution and m (g) is the mass of the adsorbent.

3. Results and discussions

3.1. FT-IR spectroscopic characterization

In Fig. 2, it can be seen that in PP, there are some active groups, such as O-H (around 3370 cm⁻¹), C=O (at 1740 cm⁻¹) and



Fig. 1. Schematic of the CoFe₂O₄/LGC preparation protocol.



Fig. 3. XRD patterns of the samples PP, PP', CF, and CoFe₂O₄/LGC.

C—O—C (around 1048 cm⁻¹), besides C—H (around 2913 cm⁻¹) and C=C (around 1620 cm⁻¹) [16]. So the PP can adsorb many kinds of organic and inorganic species. In IR spectrum of the PP', all of the characteristic peaks of PP basically appear but their intensity changes and some peaks shift. For example, the intensity of C—H and C—O—C peaks remarkably decreases while the intensity of C=O and C=C increases and their peaks red-shift. It means that during the hydrothermal process, PP is partially carbonized, which brings about the increase of its conjugation degree. For the goal sample CoFe₂O₄/LGC, the band around 575 cm⁻¹ demonstrates the presence of M—O, the peaks around 2913 (C—H), 1048 (C—O—C) and 1700 cm⁻¹ (C=O) disappear while the peak around 1620 cm⁻¹ becomes more broaden, indicating that PP is basically carbonized to a carbon material with highly conjugated structure. The result suggests that Co^{2+}/Fe^{3+} ions catalyze/prompt the carbonization of PP during the hydrothermal process to produce a new carbon material with highly conjugated structure.

3.2. X-ray diffraction analysis

Fig. 3 gives the XRD patterns of the samples PP, PP', CF, and CoFe₂O₄/LGC. A broad and diffuse band appears around $2\theta = 21.4^{\circ}$ in PP and the band shifts to around $2\theta = 23.0^{\circ}$ and its intensity increases in PP', implying their amorphous characteristics. From the CF' XRD, it can be seen that the sample CF is really α -Fe₂O₃, meaning that the goal CoFe₂O₄ cannot be obtained without adding PP and any other alkali additives. In XRD pattern of CoFe₂O₄/LGC composite material, the cubic spinel structure peaks of CoFe₂O₄ appear and the broad peak of 20-30° still exists. It is more important that two new peaks appear at $2\theta = 40.7$ and 45.6° , wellmatching with the characteristics of graphene [11]. So the carbons of the composite material are herein called as graphene-like carbons (LGC). In addition, from these XRD results, it can be concluded that PP and $(Fe^{3+}+Co^{2+})$ ions catalyzes/prompts the conversions of $(Fe^{3+}+Co^{2+})$ to $CoFe_2O_4$ and PP to LGC during the hydrothermal process, respectively.

3.3. SEM and TEM analysis

Porous/sheet/honey structures of PP can be observed from its SEM image (Fig. 4a) while PP' (Fig. 4b) is basically spherical particles. TEM image (in Fig. 4c) of the $CoFe_2O_4/LGC$ displays that



Fig. 4. SEM images of PP (a) and PP' (b) as well as TEM images of CoFe₂O₄/LGC (c, d).



Fig. 5. Hysteresis loop of CoFe₂O₄/LGC; inset: magnetic separability of CoFe₂O₄/LGC.

the composite material is nanosized and made of multilayer nanosheets (<10 layers) and well-distributed each other without the separation of inorganic and organic phases. The results demonstrate that ($Co^{2+} + Fe^{3+}$) ions, adsorbed on the active surface of PP, in-situ convert to $CoFe_2O_4$ and exfoliate PP sheets to nanosheets, implying the formation of graphene-like carbons. So the well-distributed composite material of inorganic $CoFe_2O_4$ and organic LGC can be easily one-step obtained without modifying inorganic $CoFe_2O_4$ by some crosslinking agents. In the HRTEM image (Fig. 4d), the periodic fringe spacings of 0.256 and 0.148 nm agree well with the spacing between (311) planes and (422) planes of $CoFe_2O_4$ crystals (JCPDS No.22-1086).

3.4. Magnetic property measurements

In Fig. 5, the magnetic curve of the $CoFe_2O_4/LGC$ is of zero axial S-type, indicating the super-paramagnetic nature of the $CoFe_2O_4/LGC$ and its magnetization intensity is 18.2 emu/g. The inset (Fig. 5a) shows the good magnetic separablity of $CoFe_2O_4/LGC$.

3.5. Adsorption activity of the samples

From Fig. 6a, it can be seen that CF is basically inert while PP, PP' and $CoFe_2O_4/LGC$ are active for the removal of MB and $CoFe_2O_4/LGC$ shows highest adsorbing activity. The high-performance of the $CoFe_2O_4/LGC$ can be ascribed to the conversion of PP to LGC and the exfoliation of PP sheets to nanosheets due to the presence of metal ions and the formation of $CoFe_2O_4$, largely increasing the surface area of the $CoFe_2O_4/LGC$. In addition, removal efficiency of the

composite material CoFe₂O₄/LGC is kept over 80% after being reused for six cycles (seen Fig. 6b).

In Fig. 7a, it can be seen that the adsorption amount of MB increases from 10.00 mg/g to 16.28 mg/g as increasing initial MB concentration from 10 to 30 mg/L. A possible reason is that the higher MB concentration, the more chances to contact between MB molecules and $CoFe_2O_4/LGC$, the adsorption sites on the $CoFe_2O_4/LGC$ adsorbent are well occupied at a higher MB concentration. Similar results were reported in the studies of the adsorption of MB on activated carbon [17]. The adsorption kinetics can offer worthy insights into the reaction pathways and mechanisms of adsorption processes.

In this study, pseudo-second-order kinetic models are applied to investigate the kinetics of MB adsorption by CoFe₂O₄/LGC. The pseudo-second-order kinetics equation based on equilibrium adsorption is used as Eq. (3) [18]:

$$t/q_{\rm t} = 1/(kq_{\rm e,cal}^2) + t/q_{\rm e,cal} \tag{3}$$

where *t* (min) is the adsorption time, *k* (g/(mg min)) is the pseudosecond-order rate constant, $q_{e,cal}$ (mg/g) is the equilibrium MB adsorption capacity of CoFe₂O₄/LGC. The equilibrium adsorption capacity $q_{e,cal}$ and the rate constant *k* can be calculated from the slope (1/ $q_{e,cal}$) and the intercept (1/($k q_{e,cal}^2$)) of the plot of t/q_t against time *t*.

The fitting plots are present in the inset of Fig. 7a and the results of fitting are presented in Table 1. As observed, the linearity of the plot ($R^2 > 0.99$) as well as the good agreement between the calculated $q_{e,cal}$ and experimental $q_{e,exp}$ values support the pseudo-second-order nature of the adsorption process. And the adsorption process is mainly dominated by chemisorption. The Langmuir model is also used to investigate the MB adsorption capacity of CoFe₂O₄/LGC. The Langmuir isotherm model is usually applied to adsorption on a completely homogenous surface [19]. The maximum adsorption depends on the saturation level of the monolayer and the Langmuir model can be expressed as follows:

$$C_{\rm e,exp}/q_{\rm e,exp} = 1/(K_{\rm L}q_{\rm m}) + C_{\rm e,exp}/q_{\rm m}$$
⁽⁴⁾

where $q_{e,exp}$ is the adsorbed amount (mg/g), $C_{e,exp}$ the equilibrium concentration of the adsorbate (mg/L), q_m the monolayer capacity of the adsorbent (mg/g), and K_L the Langmuir isotherm constant (L/ mg). According to Eq. (4), the values of K_L and q_m can be obtained from the intercept (1/($K_L q_m$)) and slope (1/ q_m). The corresponding parameters of the isotherm models obtained in the present study are listed in Fig. 7b. As shown, the relatively high values of the correlation coefficient ($R^2 > 0.99$) indicate that the equilibrium data for CoFe₂O₄/LGC was in good agreement with Langmuir models. A further analysis of the Langmuir isotherm can be studied on the



Fig. 6. (a) adsorption property of PP, PP', CF and CoFe₂O₄/LGC. (b) Recycling of CoFe₂O₄/LGC for removal of MB.



Fig. 7. (a) Effect of contact time on MB removal at different initial MB concentrations at 293 K; (b) Langmuir adsorption isotherm of CoFe₂O₄/LGC for MB solution; inset: (a) adsorption kinetics of MB solution on CoFe₂O₄/LGC.

Table 1 kinetic parameters for the adsorption of MB onto the $CoFe_2O_4/LGC$.

$C_{\rm o}~({\rm mg/L})$	$q_{\rm e} ({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$		$C_{\rm e}~({\rm mg/L})$		R^2
	$q_{\rm e, \ cal}$	$q_{\rm e, exp}$	C _{e, cal}	C _{e, exp}	
15	14.12	13.48	0.82	1.52	0.9997
20	14.96	14.47	5.04	5.53	0.9998
25	15.92	15.56	9.08	9.44	0.9999
30	16.68	16.28	13.32	13.72	0.9998

basis of a dimensionless constant, called the separation factor R_L , given by [20]

$$R_{\rm L} = 1/(1 + K_{\rm L}C_0) \tag{5}$$

The value of R_L indicates the isotherm shape and whether the adsorption is favorable or not. If $R_L = 0$, adsorption is irreversible; $0 < R_L < 1$, adsorption is favorable; $R_L = 1$, adsorption is linear and $R_L > 1$ adsorption is unfavorable. The calculated R_L value for the CoFe₂O₄/LGC is 0.057, indicating quite favorable conditions in the adsorption process and the relatively strong interaction between the MB molecules and the adsorbent CoFe₂O₄/LGC [21]. Additionally, based on the Langmuir isotherm, the maximum MB adsorption capacity of CoFe₂O₄/LGC was 16.79 mg/g. These results demonstrate the potential of CoFe₂O₄/LGC as a viable adsorbent for the removal of MB from aqueous solutions.

4. Conclusions

Magnetic separable composite adsorbent $CoFe_2O_4/LGC$ was successfully and directly prepared via a novel one-step hydrothermal method from the waste PP, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ without adding any other additives. During the hydrothermal process, PP and adsorbed ($Fe^{3+} + Co^{2+}$) ions on the surface of PP respectively catalyze/prompt the conversions of ($Fe^{3+} + Co^{2+}$) to $CoFe_2O_4$ and PP to LGC to produce the nanocomposite material $CoFe_2O_4/LGC$. The nanocomposite material $CoFe_2O_4/LGC$ has good adsorptive property for MB in water and it could be easily separated by an external magnet and repeatedly used. The adsorption of MB on $CoFe_2O_4/LGC$ follows a pseudo-second-order kinetics model and the Langmuir isotherm models, yielding a maximum adsorption capacity of 16.79 mg/g. Therefore, the nanocomposite material CoFe₂O₄/LGC would have great potential in water treatment.

Acknowledgments

This work was financially supported by Scientific and Technical Plan Project of Gansu province (no. 1204GKCA006), National Natural Science Foundation of China (Project no. 21174114), Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Project no. IRT1177), and Scientific and Technical Innovation Project of Northwest Normal University (nwnu-kjcxgc-03-63).

References

- [1] Y.J. Zhang, X.F. Li, D. Chen, N.H. Ma, X.S. Hua, H.W. Wang, Scr. Mater. 60 (2009) 543–546.
- [2] B. Ismail, S.T. Hussain, S. Akram, Chem. Eng. J. 219 (2013) 395-402.
- [3] R. Ianos, C. Păcurariu, G. Mihoc, Ceram. Int. 40 (2014) 13649-13657.
- [4] S.H. Chen, A. Su, Y. Ting, J. Environ. Manag. 150 (2015) 274–280.
- [5] I. Arslan-Alaton, B.H. Gursoy, J.E. Schmidt, Dyes Pigments 78 (2008) 117–130.
- [6] S. Da Dalt, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 1845–1850.
- [7] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Adv. Colloid Interface Sci. 152 (2009) 26–38.
 [8] G.B. Baur, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, Catal. Today 249 (2015) 252–258.
- [9] P. Norris, S. Hagan, M. Cohron, H.Y. Zhao, W.P. Pan, K.W. Li, J. Environ. Manag. 161 (2015) 57–62.
- [10] M.N. Mahamad, M.A.A. Zaini, Z.A. Zakaria, Int. Biodeterior. Biodegrad. 102 (2015) 274–280.
- [11] P. Fei, M. Zhong, Z.Q. Lei, B.T. Su, Mater. Lett. 108 (2013) 72-74.
- [12] R.X. Jiang, J.Y. Tian, H. Zheng, J.Q. Qi, S.J. Sun, X.C. Li, J. Environ. Manag. 155 (2015) 24–30.
- [13] Y.L. Xiao, X.M. Li, J.T. Zai, K.X. Wang, Y. Gong, B. Li, Q.Y. Han, X.F. Qian, Nano Micro Lett. 6 (2014) 307–315.
- [14] S. Liu, J. Xie, C. Fang, G. Cao, T. Zhu, X. Zhao, J. Mater. Chem. 22 (2012) 19738–19743.
- [15] W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339–1339.
- [16] M.S. Akhter, J.R. Keifer, A.R. Chughtai, D.M. Smith, Carbon 23 (1985) 589-591.
- [17] I.A.W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, Chem. Eng. J. 127 (2007) 111-119.
- [18] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451-465.
- [19] F. Gode, E. Pehlivan, Fuel Process. Technol. 86 (2005) 875-884.
- [20] X.J. Deng, L.L. Lu, H.W. Li, F. Luo, J. Hazard. Mater. 183 (2010) 923–930.
- [21] L. Xiong, Y. Yang, J. Mai, W. Sun, C. Zhang, D. Wei, Q. Chen, J. Ni, Chem. Eng. J. 156 (2010) 313–320.

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/jalcom

Magnetic and electrochemical properties of PANI-CoFe₂O₄ nanocomposites synthesized via a novel one-step solvothermal method

Na Dong, Ming Zhong, Peng Fei, Ziqiang Lei, Bitao Su^{*}

Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, No. 967 Anning East Road, Lanzhou 730070, PR China

ARTICLE INFO

Article history: Received 17 September 2015 Received in revised form 19 November 2015 Accepted 23 November 2015 Available online 26 November 2015

Keywords: Composite materials Chemical synthesis X-ray diffraction Crystal structure Magnetic measurements

ABSTRACT

In this study, a novel one-step solvothermal method was carried out to synthesize a series of polyanilinecobalt ferrite nanocomposites (PANI-CoFe₂O₄) with different contents of PANI. The structure, morphological, magnetic and electrochemical properties of the as-prepared PANI-CoFe₂O₄ (PANI-CF) samples were characterized by various techniques. The results of X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (IR) indicated the successful synthesis of PANI-CF nanocomposite materials with the component CoFe₂O₄ showing spinel structure and the size of the composite material was less than 20 nm. Their magnetic properties were remarkably superior to pure CoFe₂O₄ and PANI, and induced magnetic field from the directional movement of π -electrons of PANI under applied magnetic field. Otherwise, these composite materials showed good electrochemical behavior, indicating that they were doped by Fe³⁺/Co²⁺ ions and doping metallic ions into PANI could also improve its electrochemical performance.

© 2015 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In recent years, tremendous efforts have been directed by many researchers towards heterostructures consisting of inorganic component and organic conducting polymers in aim of integrating the properties of conducting polymer and inorganic component together, such as electroconductivity, thermal stability, mechanical strength, etc. Simultaneously, the conducting polymer-inorganic nanocomposites can exhibit some novel properties when they composite in nanoscale and what's the most important is their potential applications in catalysis, chemical sensors, corrosion protection, electromagnetic interference shielding, microwave absorption materials, super capacitor and photoelectric devices [1–7].

Among the known conducting polymers, polyaniline (PANI) is unique and has attracted increasing attention primarily for the fabrication of inorganic-organic nanocomposites because of its easy preparation, low cost, and high conductivity [8]. It has many potential applications in various fields such as electrical-magnetic shields, microwave absorbing materials, batteries, sensors and anticorrosion [9–11].

Recently, extensive studies have been carried out to synthesize PANI-ferrite nanocomposite with electro-magnetic [12–14] and photodegradation performance [15,16]. As a member of the ferrites family, CoFe₂O₄ exhibits negative surface charge without any surfactant [17] and shows a relatively large magnetic hysteresis. The most important reason of choosing CoFe₂O₄ is ascribed to its promising applications in various fields such as high density recording media and magnetic fluids due to its large magneto-crystalline anisotropy, moderate saturation magnetization, high coercivity, chemical stability and mechanical hardness etc [18–21]. So, till now, the method of combining the magnetic component and the conductive PANI is still undoubtedly a hotspot of the intensive investigations.

In general, the synthesis of inorganic and organic composite materials needs two steps, firstly synthesizing inorganic component and then realizing the composition between organic and inorganic components. Zhang et al. [22] firstly reported a novel method called "Chemical One Step Method" and prepared electromagnetic functionalized PANI- γ -Fe₂O₃ nanofibers with about 20 nm in diameter in 2007. Similarly, we firstly developed another one-step method [23], called one-step solvothermal method, and







^{*} Corresponding author. Tel.: +86 13609385281. *E-mail address:* subt0608@163.com (B. Su).

successfully synthesized the PS-CoFe₂O₄ nanocomposite materials by using this novel method. The characterization results demonstrated the successful combination of PS and CoFe₂O₄ through the proposed one-step solvothermal method and meanwhile adding PS into CoFe₂O₄ could effectively improve the magnetic properties of composites. From the perspective of choosing the organic component with different π -electron structure, we design the synthesis of PANI-CoFe₂O₄ (PANI-CF) nanocomposite materials.

In this context, we used the one-step solvothermal method to synthesize the PANI-CF nanocomposite materials. The obtained data showed that the obtained composites were of nanosize and had some strong interaction between CoFe₂O₄ and PANI. And the composite materials had superior magnetic property to pure CoFe₂O₄ and good electrochemical behavior.

2. Experimental

2.1. Materials

All the chemicals are of analytical grade and commercially available. FeCl₃·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, aniline (An), Ammonium persulfate (APS), Ethyl alcohol and Ammonia solution were purchased from commercial sources and used as received. Distilled water was used throughout.

2.2. Synthesis

FeCl₃+CoCl₂ +An

PANI-CF nanocomposites were prepared via a one-step solvothermal method. A homogeneous solution was obtained by adding FeCl₃·6H₂O and CoCl₂·6H₂O (2:1 M ratio of Fe³⁺ to Co²⁺) to a mixture of ethanol and deionized water ($V_F:V_W=3:1$) under continuous stirring. 0.1 mL aniline was added into the above solution and kept stirring for 30 min. The pH was adjusted to 10 by the dropwise addition of ammonia solution and then a certain amount of APS was added into the system. Finally, the obtained solution was transferred into the 100 mL autoclave and left in an oven for 12 h at 180 °C. The obtained product was centrifuged and washed several times with distilled water and ethanol and then dried in an oven for 12 h at 100 °C.

Adding different amounts of monomer aniline (0.0, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mL), a series of PANI-CF samples were obtained by using the same method and labeled as PANI-CF-0, 1, 2, 3, 4 and 5. The

> Ammonia pH=10

EtOH+H,O

PANI-CoFe₂O₄

Co(OH),

formation process of the PANI-CF nanocomposite materials is shown in Fig. 1.

The H⁺-doped PANI-CoFe₂O₄ (H⁺/PANI-CF) composites were prepared by dipping a certain amount PANI-CF samples in 1M HCl solution for 6 h and denoted as H⁺/PANI-CF-1 ~ 5, respectively.

2.3. Measurements and characterization

The morphologies and structure of the samples were characterized with a JEM-1200 EX/S transmission electron microscope (TEM) (JEOL, Tokyo, Japan) and a Rigaku wide-angle X-ray diffractometer (XRD) (D/Max-2400, using Cu KR radiation at wavelength $\lambda = 1.541$ Å), respectively. The average crystalline size of PANI-CF was determined by Scherer's formula $D = 0.89 \lambda/\beta \cos\theta$, where D is the average particle size, λ is the X-ray wavelength, β is the FWHM and θ is the diffraction angle. Thermogravimetric analysis (TG) was performed on a TA Instruments (New Castle, DE) 2050 thermogravimetric analyzer with a heating rate of 10 °C/min from 10 to 800 °C in air atmosphere. IR spectra were measured on a FTS3000FX spectrometer (DIGILAB, America) in the range of 400–4000 cm⁻¹ with KBr pellets. The magnetic parameters were detected by vibrating sample magnetometer (VSM) (Lakeshore 7304). Electrochemical measurements were performed on a CHI660C electrochemical workstation (Austin, TX, USA) with conventional three-electrode system. A bare or modified glassy carbon electrode (GCE, d = 3.0 mm) was employed as working electrode. A platinum electrode and a saturated calomel electrode (SCE) were served as the auxiliary and reference electrode. All potentials given in this paper were referred to the SCE.

2.4. Preparation of the working electrode

A certain amount of sample was uniformly dispersed in ethyl alcohol under ultrasonic for several hours, dropwise added to the working electrode, and then dried. The process was repeated for six times to ensure that the working electrode was completely covered.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction patterns of the samples PANI-CF-0 (a) and PANI-CF-5 (b) are presented in Fig. 2. In the pattern of the PANI-CF-

31



Fig. 1. Schematic representation of the one-step formation of PANI-CF nanocomposites by a solvothermal process.

An

• Fe(OH)₂



80

0, there only exists the cubic spinel structure peaks of CoFe₂O₄ and well indexed (JCPDS card No. 22-1086) to the crystallographic planes of spinel ferrite (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), and (533). In the pattern of the PANI-CF-5, these peaks, corresponding to cobalt ferrite of face center cubic structure, appear and PANI does not affect on phase structure of CoFe₂O₄ but the increased diffraction intensity indicates the increase of crystalline degree. That is to say, PANI is advantage for regular growth of CoFe₂O₄ to form more perfect crystal. Simultaneously, an apparent extra broad peak appears in $2\theta = 20-30$ and is ascribed to the periodicity parallel to the packed PANI polymer chains [4].

3.2. FT-IR spectroscopic characterization

FT-IR spectra are used to determine the chemical structure of the samples. Fig. 3 presents the FT-IR spectra of the samples PANI (a) and PANI-CF (b). The characteristic peaks of PANI occur in the range of 1574-840 cm⁻¹. The absorbance peaks at 1574 and 1510 cm⁻¹ are ascribed to the characteristic C=C stretching of the quinoid and benzenoid rings while the band observed at 1298 $\rm cm^{-1}$ is assigned to C-N stretching of the secondary aromatic amine. In the region of 1010–1170 cm⁻¹ aromatic C–H in-plane bending modes is usually observed which correspond to a peak at 1146 cm⁻ and the peak at 840 cm⁻¹ is attributed to the out-of-plane deformation of C–H in the 1, 4-disubstituted benzene ring [5]. In the IR spectrum of PANI-CF, vibration peak of transitional metal-oxygen bond appears in the far-infrared region at 591 cm⁻¹ and all of the peaks, corresponding to PANI, basically appear, demonstrating the successful formation of the composite PANI-CF. It is worthily mentioned that their intensity and local of the characteristic peaks of PANI change, indicating some chemical interaction between CoFe₂O₄ and PANI.

So the results of XRD and FT-IR demonstrate the successful synthesis of the composite PANI-CF with good crystalline and some chemical interaction.

3.3. TEM analysis

The morphologies of the samples PANI-CF-0 (a) and PANI-CF-5 (b) are shown in Fig. 4. As confirmed from their TEM images (Fig. 4a and b), they are all of nanoscale and their sizes are less than 20 nm and there are not the separation of inorganic-organic phases. $CoFe_2O_4$ particles present aggregation whereas PANI-CF-5 shows a



Fig. 3. FT-IR spectra of the samples PANI (a) and PANI-CF (b).



Fig. 4. TEM images of the samples PANI-CF-0 (a) and PANI-CF-5 (b).

relatively good distribution, which indicates that PANI can effectively prevent the aggregation of magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles.

3.4. TG analysis

Fig. 5 presents thermogravimetric (TG) curves of PANI (a) as well as PANI-CF-5 (b). Comparing their TG curves, it can be found that in the composite material, PANI' thermal stability is lower than pure PANI', which can be understood by the fact that some strong interaction exists and brings about electron transfer between PANI and CoFe₂O₄ (deduced from its IR' results). And the weight loss of PANI-CF-5 is about 29.0%, meaning that the content of PANI is about 29.0% in the prepared PANI-CF-5 composite material. The contents of PANI can be obtained by their TG results in other composites and listed Table 1.

3.5. Magnetic property measurement

The magnetic properties of the samples PANI-CF-0~5 are investigated by VSM. The magnetic hysteresis (*M*-*H*) loops of the obtained composites PANI-CF-0~5, in the applied magnetic field sweeping from -12 to + 12 kOe at room temperature, are all illustrated in Fig. 6 and their magnetic parameters are listed in the Table 1. The magnetizations of PANI-CF-0~5 exhibit typical hysteretic behavior. It is more important that the magnetic property of the composites PANI-CF-1~5 are remarkably higher than pure inoraganic magnetic CoFe₂O₄ (PANI-CF-0). For example, the saturation



Fig. 5. TG curves of the samples PANI (a) and PANI-CF-5 (b).

Table 1Magnetic parameters of the samples PANI-CF-0~5.

Samples	PANI%	$M_{\rm s}({\rm emu/g})$	M' _S (emu/g) ^a	<i>H</i> _c (Oe)
PANI-CF-0	0.0	44.50	44.50	103.64
PANI-CF-1	8.5	66.86	73.96	350.33
PANI-CF-2	16.7	63.06	76.66	850.96
PANI-CF-3	25.1	55.65	75.08	1068.96
PANI-CF-4	27.3	54.04	75.49	1163.60
PANI-CF-5	29.0	50.17	71.71	1179.45

^a M'_s values are revised by the content of PANI in the composites.



Fig. 6. Magnetic hysteresis (M-H) loops of the samples PANI-CF-0~5.

magnetization (M_s) of the composites PANI-CF-1~5 are about 74.5 emu/g, almost 1.7 times as pure CoFe₂O₄ (44.5 emu/g), although they don't basically change in the range of the PANI content (8.5–29.0%). And their magnetic coercivity (H_c) increases with the content of PANI and H_c of the sample PANI-CF-5 is 1179.45 Oe, 11.4 times as pure CoFe₂O₄ (103.64 Oe). These values are also superior to previous reported results [24], for example, M_s value of pure CoFe₂O₄ is 38 emu/g while the M_s values of CF/PANI composites are less than 38 emu/g, and the H_c values of composites are lower than CoFe₂O₄ 68 Oe.

In theory, adding nonmagnetic polymer into ferrites weakens the magnetization of the composites material. PANI is a nonmagnetic material, so the magnetism of PANI-CF nanocomposite material should be mainly contributed by the inorganic component CoFe₂O₄. According to the equation $M_s = \varphi m_s$, M_s is related to the volume fraction of the magnetic particles (φ) and the saturation moment of a single magnetic particle (m_s) [25]. It is considered that the M_s of PANI-CF nanocomposite materials mainly depends on the volume fraction of the magnetic cobalt ferrite particles. So introducing nonmagnetic PANI should decrease the saturation magnetization of the composite.

Before now, we prepared PS-CoFe₂O₄ composite material with improved magnetic property via the novel method, developed by our group [23]. In this paper, we prepared another composite material PANI-CoFe₂O₄ with remarkable superior magnetic property to CoFe₂O₄ by using the same method. Their superior magnetic property are thought to be related to good crystalline of CoFe₂O₄, nanoscale combination and strong interaction between CoFe₂O₄ and PANI, which bring about charge transfer between CoFe₂O₄ and PANI and result in the change of the charge density of the $CoFe_2O_4$ and further affect the spinning mechanism of electrons in the system. In addition, we think that the conjugated π -electron structure of PANI is an important factor. Under applied magnetic field, the π -electrons of PANI produce a directional movement and the directional movement of the π -electrons induces magnetic field. So the superior magnetic property of the PANI-CFe₂O₄ composites should be ascribed to the contribution of CoFe₂O₄ itself and the induced magnetic field of PANI.

3.6. Electrochemical property measurement

Cyclic voltammetrys (CVs) is a common and convenient technique to monitor the electrochemical behaviors of the composites. Fig. 7 gives the CVs of the samples PANI-CF-1~5 and H⁺/PANI-CF-1~5 within the potential window from -0.1 to 0.5 V vs. a saturated calomel electrode (SCE) at scan rate of 10 mV s⁻¹. As seen from Fig. 7a and b, it is clear that although the PANI-CF-1~5 and H⁺/PANI-CF-1~5 have typical redox peaks with the cathodic peak at 0.24 V and the corresponding anodic peak at 0.34 V, indicating that the composite materials PANI-CF-1~5 and H⁺/PANI-CF-1~5 show good electrochemical behavior. As we know, H⁺-dope PANI possesses good conductivity. From the conditions of preparing the PANI-CF composite materials, it can be deduced that PANI-CF-1~5 are doped by Fe³⁺/Co²⁺ ions. And doping these metallic ions into PANI also efficiently improves the electrochemical performance.

4. Conclusions

In this study, a series of PANI-CF nanocomposite materials have been successfully prepared by using a novel one-step solvothermal method. The obtained data show that introduced PANI can increase the crystalline degree of CoFe₂O₄ and the composite materials are all nanosized (<20 nm) and some strong interaction exists between CoFe₂O₄ and PANI. It is interesting and important that introducing



Fig. 7. Cyclic voltammograms of PANI-CF-1~5 (a) and H⁺/PANI-CF-1~5 (b). Electrolytic solution: KOH (1.0 M); scanning rate: 10 mV/s.

PANI into CoFe₂O₄ remarkably enhances its magnetic property. The superior magnetic property of the composite materials to pure CoFe₂O₄ are thought to be mainly related to good crystalline of CoFe₂O₄, nanoscale composite and strong interaction between CoFe₂O₄ and PANI, and induced magnetic field from the directional movement of π -electrons of PANI under applied magnetic field. And doping Fe³⁺/Co²⁺ ions into PANI can also improve the electrochemical performance.

This facile synthetic strategy may have a good chance to synthesize a vast mass of PANI-ferrite nanocomposites with excellent properties for various potential applications. We will continue to work on these PANI-ferrite nanocomposites and provide more information on the applied research.

Acknowledgments

This work was performed with the Scientific and Technical Plan Project of Gansu Province (No. 1204GKCA006), the financial support of the National Natural Science Foundation of China (Project 21174114), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Project IRT1177), the Natural Science Foundation of Gansu Province (Project 1010RJZA024), and the Scientific and Technical Innovation Project of Northwest Normal University (nwnu-kjcxgc-03-63).

References

- [1] J.A. Khan, M. Qasim, B.R. Singh, S. Singh, M. Shoeb, W. Khan, D. Das, A.H. Naqvi, Synthesis and characterization of structural, optical, thermal and dielectric properties of polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites with special reference to photocatalytic activity, Spectrochim. Acta. A 109 (2013) 313–321.
- [2] K. Karthik, P. Das, M.S. Murugan, P. Singh, Evaluation of bioelectronics sensor compared to other diagnostic test in diagnosis of Johne's disease in goats, Small. Rumin. Res. 109 (2013) 56–63.
- [3] K.H. Wu, C.M. Chao, C.H. Liu, T.C. Chang, Characterization and corrosion resistance of organically modified silicate–NiZn ferrite/polyaniline hybrid coatings on aluminum alloys, Corros. Sci. 49 (2007) 3001–3014.
- [4] C.J. Leng, J.H. Wei, Z.Y. Liu, J. Shi, Influence of imidazolium-based ionic liquids on the performance of polyaniline-CoFe₂O₄ nanocomposites, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 3052–3056.
- [5] A.A. Farghali, M. Moussa, M.H. Khedr, Synthesis and characterization of novel conductive and magnetic nano-composites, J. Alloy. Compd. 499 (2010) 98–103.
- [6] K. Lakshmi, H. John, K.T. Mathew, R. Joseph, K.E. George, Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite, Acta. Mater 57 (2009) 371-375.
- [7] Ř.T. Ma, H.T. Zhao, G. Zhang, Preparation, characterization and microwave absorption properties of polyaniline/Co_{0.5}Fr₂O₄ nanocomposite, Mater.

Res. Bull. 45 (2010) 1064–1068.

- [8] S. Bhadraa, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, Prog. Polym. Sci. 34 (2009) 783-810.
- [9] K. Crowley, A. Morrin, A. Hernandez, E. O'Malley, P.G. Whitten, G.G. Wallace, M.R. Smyth, A.J. Killard, Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjetprinted polyaniline nanoparticles, Talanta 77 (2008) 710–717.
- [10] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Bêche, F. Poncin-Epaillard, A new evanescent wave ammonia sensor based on polyaniline composite, Talanta 76 (2008) 314–319.
- [11] T. Rajesh, D. Ahuja, Kumar, Recent progress in the development of nanostructured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications, Sens. Actuat. B 136 (2009) 275–286.
- [12] C. Cui, Y. Du, T. Li, X. Zheng, X. Wang, X. Han, P. Xu, Synthesis of Electromagnetic Functionalized Fe₃O₄ Microspheres/Polyaniline Composites by Two-Step Oxidative Polymerization, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 9523–9531.
- [13] B. Senthilkumar, K.V. Sankar, C. Sanjeeviraja, R.K. Selvan, Synthesis and physico-chemical property evaluation of PANI–NiFe₂O₄ nanocomposite as electrodes for supercapacitors, J. Alloy. Compd. 553 (2013) 350–357.
- [14] S. Sultana, M. Rafiuddin, Z. Khan, K. Umar, Synthesis and characterization of copper ferrite nanoparticles doped polyaniline, J. Alloy. Compd. 535 (2012) 44–49.
- [15] P. Xiong, Q. Chen, M.Y. He, X.Q. Sun, X. Wang, Cobalt ferrite-polyaniline heteroarchitecture: a magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances, J. Mater. Chem. 22 (2012) 17485–17493.
- [16] P. Xiong, L.J. Wang, X.Q. Sun, B.H. Xu, X. Wang, Ternary Titania-Cobalt Ferrite-Polyaniline Nanocomposite: A Magnetically Recyclable Hybrid for Adsorption and Photodegradation of Dyes under Visible Light, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 10105–10113.
- [17] P. Martins, C. Caparros, R. Goncalves, P.M. Martins, M. Benelmekki, G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, Role of Nanoparticle Surface Charge on the Nucleation of the Electroactive β-Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites for Sensor and Actuator Applications, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 15790–15794.
- [18] N.Z. Bao, L.M. Shen, W. An, P. Padhan, C.H. Turner, A. Gupta, Formation Mechanism and Shape Control of Monodisperse Magnetic CoFe₂O₄ Nanocrystals, Chem. Mater 21 (2009) 3458–3468.
- [19] Z.F. Zi, Y.P. Sun, X.B. Zhu, Z.R. Yang, J.M. Dai, W.H. Song, Synthesis and magnetic properties of CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater 321 (2009) 1251–1255.
- [20] M. Eshraghi, P. Kameli, Magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 476–481.
- [21] A.H. Elsayed, M.S. Mohy Eldin, A.M. Elsyed, A.H. Abo Elazm, E.M. Younes, H.A. Motawe, Synthesis and Properties of Polyaniline/ferrites Nanocomposites, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 206–221.
- [22] Z.M. Zhang, J.Y. Deng, J.Y. Shen, M.X. Wan, Z.J. Chen, Chemical one step method to prepare polyaniline nanofibers with electromagnetic function, Macromol. Rapid. Comm. 28 (2007) 585–590.
- [23] M. Zhong, P. Fei, X.R. Fu, Z.Q. Lei, B.T. Su, Synthesis of PS-CoFe₂O₄ Composite Nanomaterial with Improved Magnetic Properties by a One-Step Solvothermal Method, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 8230–8235.
- [24] K. Praveena, S. Srinath, Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄/Polyaniline Nanocomposites for Electromagnetic Interference Applications, J. Nanosci. Nanotechno 14 (2014) 4371–4376.
- [25] P. Martins, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendez, Nucleation of electroactive βphase poly (vinilidene fluoride) with CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ nanofillers: a new method for the preparation of multiferroic nanocomposites, Appl. Phys. A 103 (2011) 233–237.

四、科研项目

序号	课题名称	级别	时 间
1	β-内酰胺酶活性分析及 青霉素残留检测研究	2019 年度甘肃省高 等学校创新能力提升 立项项目	2019 年
2	医用氧化型消毒液光谱分析研究与应 用		2019 年
3	过氧化氢阻抑光电催化动力学分析体 系研究	甘肃省高等学校科研 项目(2018A-145)	2018年
4	基于离子液体的分散液液微萃取技术 在农药残留分析中的应用研究	甘肃省高等学校科研 项目(2017A-150)	2017 年
5	居室环境简易检测装置研究	平凉市科技进步 二等奖	2014 年
6	平凉市散装牛奶亚硝酸盐含量分析及 动态规律研究	平凉市科技进步 二等奖	2012 年
7	基于表面活性剂单分子层自组装膜修 饰碳糊电极的一氧化氮电化学传感器 及其生物分析应用	平凉市科技进步 二等奖	2011年
8	CTAB/CPE 修饰电极低电位安培法测定 全血中抗坏血酸	平凉市科技进步 三等奖	2011年
9	烹饪状态下碘酸钾碘盐碘损失率研究	平凉市科技进步 二等奖	2010年
10	十六烷基三甲基溴化铵修饰碳糊电极 线性扫描伏安法测定尿液中尿酸	平凉市科技进步 三等奖	2010年
11	烧碱脱脂法在制作干燥标本中的应用 与研究。	平凉市科技进步 二等奖	2004 年

附:代表性科研项目获奖证书







五、荣誉奖励

奖励名称	获奖人员	奖励单位	获奖 时间
优秀教学奖	张小林	平凉医学高等 专科学校	2012 年 2 月
优秀教师	张小林	平凉医学高等 专科学校	2011 年 2 月
"甘肃省挑战杯"优秀指导教师	张小林	甘肃省教育厅	2011 年 6 月
优秀教研室主任	张小林	平凉医学高等 专科学校	2010 年 3 月
教学优秀奖	张小林	平凉医学高等 专科学校	2009 年 3 月
平凉医专教学名师	张小林	平凉医学高等 专科学校	2008 年 5 月
平凉市""222"创新人才	张小林	平凉市委	2005年10 月
"甘肃省挑战杯"优秀指导教师	张小林	甘肃省教育厅	2004年9 月
"甘肃省挑战杯"优秀指导教师	张小林	甘肃省教育厅	2004年6 月
平凉市优秀教师	张小林	平凉市委	2004年9 月
甘肃省优秀青年教师成材奖	戴兴德	甘肃省教育厅	2018 年 5 月
优秀教师	张爱菊	甘肃医学院	2015 年 9 月
优秀教学奖	张爱菊	甘肃医学院	2016年9 月
优秀教师	白莹	甘肃医学院	2018年9 月

附:代表性获奖证书



