

分光光度法测定海洋生物样品中的痕量铝

贺 萍, 许 卉

(烟台大学 应用化学系, 山东 烟台 264005)

摘要:建立了芦丁-铝光度分析方法。优化实验条件,在NaAc-HAc缓冲介质中,线性范围0~0.6 mg/L,方法灵敏度 ϵ 为 1.7×10^4 L/(mol·cm)。经铜试剂整合、甲基异丁基酮萃取除去共存干扰离子,成功地用于几种海洋生物样品中铝的测定, $RSD < 6\%$,回收率在96%~109%之间。

关键词: 芦丁; 铝; 分光光度法; 海洋生物

中图分类号: Q58

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2006)11-0009-03

铝是地球岩石圈中的丰量元素,广泛存在于自然界各种环境载体中。随着人们对铝研究的深入,其环境化学及其生物效应已越来越引起人们的重视。可溶性铝在高于一定浓度时,对水生生物有明显的毒害作用^[1]。铝对人体健康也造成一定危害,它与多种疾病相关^[2]。因此,对铝的分析测定具有重要意义。分光光度法具有快速简便、适用性广等优点,常用于铝的测定。显色剂大部分为三苯甲烷类酸性染料,通常选择性较差,体系内其他组分特别是阳离子的干扰比较严重^[3]。芦丁是植物中广泛存在的一种黄酮类化合物,具有抗氧化和抗菌作用。主要用于生物、医药行业,同时它又能与多种金属离子显色,而作为光度分析的显色剂。作者通过芦丁与铝的显色反应,建立了测定痕量铝的方法,用铜试剂(DDTC)整合、甲基异丁基酮(MIBK)萃取消除共存干扰离子,提高了方法的选择性。该法操作简单、适用性广。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

SP-2000 数字型分光光度计(上海光谱仪器有限公司产品)。

Al 标准溶液:称取 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (AR) 8.7910 g 于烧杯中,加入 5 mL 浓 HCl (AR),加水溶解,转移至 250 mL 容量瓶中,稀释定容,得 1 g/L 的铝的储备液,使用时稀释为 10 mg/L 的铝的工作液。

芦丁溶液(1.0×10^{-3} mol/L):称取 0.1661g 芦丁(分

析纯)用 95% 的乙醇溶解,转移至 250 mL 容量瓶中并定容至刻度。

NaAc-HAc 缓冲溶液 pH 5.6。

1.2 实验方法

取数只 25 mL 比色管,分别加入 10 mg/L 的铝标准溶液或样品溶液,1 mL 芦丁溶液,4 mL NaAc-HAc 缓冲溶液,水稀释至刻度,室温下放置 30 min,用 1 cm 比色皿,于 410 nm 处,以试剂空白为参比测定溶液吸光度 A 值。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法操作,对芦丁-铝的吸收光谱进行研究,结果如图 1 所示,系列 1,2,3,分别为芦丁对水,芦丁- Al^{3+} 对水和芦丁- Al^{3+} 对试剂空白。实验表明,芦丁-铝形成黄色络合物,最大吸收波长为 410 nm,实验选择测量波长为 410nm。

2.2 酸度的影响

选择克拉克-鲁布斯缓冲体系^[4],测定不同 pH 条件下,显色溶液的 A 值,结果如图 2 所示。从图中看

收稿日期: 2003-11-21;修回日期: 2004-03-25

基金项目: 烟台大学青年基金资助项目 (HY02Z5)

作者简介: 贺萍 (1963-) 女,湖南株洲人,硕士,副教授,主要从事食品与环境微量元素研究,E-mail: ytdxheping@gmail.com

出, 溶液酸度对体系影响很大, 酸度高时, 不利于络合物的形成, pH 在 5~6 之间络合反应明显, pH 继续增加, 因铝的水解抑制络合反应进行, A 值下降, 实验选择 pH 为 5.6。

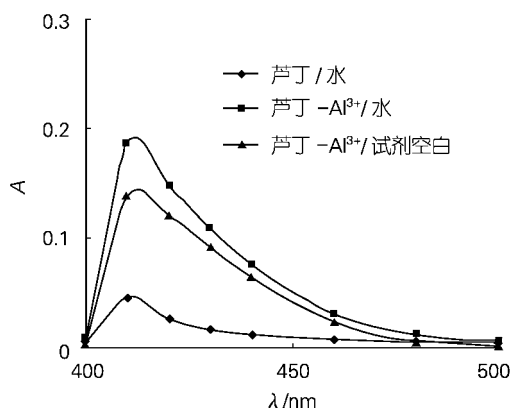


图 1 芦丁-铝的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of rutin-aluminum

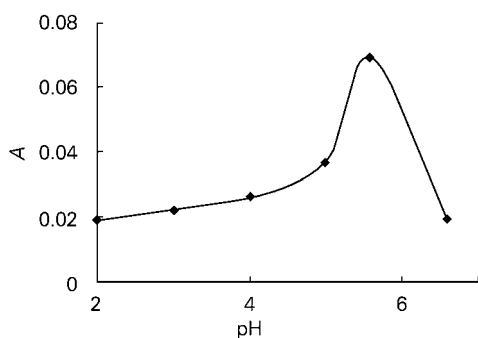


图 2 酸度对缓冲体系的影响

Fig.2 Effect of acid on buffer system

2.3 缓冲体系的选择

在 pH5.6 时, 考察克拉克-鲁布斯体系 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-HCl}$)、伯瑞坦-罗比森体系^[4] ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HAc-H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH}$) 和 NaAc-HAc 缓冲体系对显色反应的影响, 发现使用 NaAc-HAc 缓冲溶液吸光值最大, 进一步实验表明其用量 4.0 mL 为宜。

2.4 表面活性剂的影响

考察不同类型的表面活性剂: CTMAB、OP 和十二烷基磺酸钠对显色体系的影响。结果表明: 不同

的表面活性剂体系在波长 410 nm 处均有最大吸收, 但几种表面活性剂增敏效果均不显著, 实验仍采用简单的芦丁-铝体系。

2.5 显色稳定性

芦丁与铝能在较短时间形成络合物, 在 20~60 min 内吸光度值达最大且稳定。

2.6 反应温度的影响

对反应温度进行考察, 表明在室温下 A 值最大, 温度升高, A 值稍有下降, 实验选择室温下进行。

2.7 工作曲线及灵敏度

在 0~0.6 mg/L 范围内, 工作曲线呈较好的线性关系, 回归方程为:

$$A = 0.615C_{\text{Al}^{3+}} + 0.0018, r = 0.9991$$

式中 $C_{\text{Al}^{3+}}$ 是铝工作液的质量浓度, 计算得到方法灵敏度 $\epsilon = 1.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

2.8 共存离子的影响

对常见共存离子进行考察, 结果表明: 在 5% 误差范围内, 500 倍量的 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$; 100 倍量的 $\text{Cl}^-, \text{Zn}^{2+}$; 20 倍量的 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; 10 倍量的 $\text{As(III)}, \text{Ti}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{F}^-$ 均不影响测定。 $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 干扰严重。以含盐量高、组成复杂的天然海水替代蒸馏水进行实验, 进一步考察共存离子的综合效应, A 值显著降低, 即海洋环境中含量较高的 $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 等干扰严重, 必须分离除去。试验表明: 在 pH3.5 的 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-HCl}$ 体系中, DDTC 与 $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 等干扰离子螯合, 可用 MIBK 萃取至有机相而分离除去, 从而有效分离大量共存干扰组分。

3 样品测定

3.1 样品消化与纯化

称取 2.0 g 干样于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL 浓 HNO_3 浸泡过夜。于电热板上低温加热至大部分有机质反应完全 (可视情况补加硝酸), 加入 2 mL 混酸 ($\text{HClO}_4 + 4\text{HNO}_3$) 继续低温加热至近干 (溶液澄清), 冷却。用 1 mol/L HCl 溶解样品, 1:1 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值约为 3.5。加入 pH3.5 的 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-HCl}$ 缓冲溶液 20 mL, 摇匀。加入 5 mL 5% DDTC, 转入 60 mL 分液漏斗中用 20 mL MIBK 分两次萃取, 除去 $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 等共存离子的干扰。水相分离后于电热板上加热至近干, 加 4 mL 浓硝酸, 继续加热至冒棕色烟时, 加入约 0.5 mL 浓硫酸, 蒸至冒出浓白烟停止加热, 以除水相中残余的 DDTC, 用 1:1 氨水调节 pH

至 5~6 之间, 水定容至 50 mL 待测。

3.2 测定结果

取适量样液按实验方法操作, 测定样品中铝的含量, 结果见表 1。

结果表明: 本法测定的精密度好, $RSD < 6\%$; 测

定结果与催化光度法比较误差小于 5%。所测样品中, 前 3 种消化相对较易, 海带因含褐藻胶等胶质而难于消化, 消化操作中, 其耗时最长, 其测定的回收率偏高可能与此有关。

表 1 样品的测定结果 ($n=3$)

Tab.1 Determination results of sample

样品	本法测得值($\mu\text{g/g}$)	$RSD(\%)$	回收率 (%)	催化光度法 ($\mu\text{g/g}$)	$RE(\%)$
杂色蛤(<i>Venerupis variegata</i>)	70.03	1.6	104	69.64	0.6
中国蛤蜊(<i>Macra chinensis</i>)	33.21	3.1	98	33.67	-1.4
太平洋磷虾(<i>Euphausia pacifica</i>)	29.65	5.9	96	28.37	4.3
海带(<i>Laminaria japonica</i>)	12.68	1.9	109	12.87	-1.5

4 小结

建立了芦丁-铝光度分析新方法。线性范围 0~0.6 mg/L, 方法灵敏度为 $1.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。经 DDTC-MIBK 螯合萃取除去共存干扰离子, 用于几种海洋生物样品的测定, 回收率在 96%~109% 之间, 证明方法可靠。本法适于海洋生物样品中铝的测定。

参考文献:

[1] Poleo A B S, Ostbye K, Oxnevad S A, et al. Toxicity of acid aluminium-rich water to seven freshwater fish species: A

comparative laboratory study[J]. *Environ Pollut*, 1997, **96**(2):129-139.

[2] 章福平, 毕树平. 铝在阿尔茨海默氏病和帕金森氏病及透析病发病中的毒性及减轻铝负荷的药物研究进展[J]. 无机化学学报, 2000, **16**(3): 395-402.

[3] 雷建平, 陈瑜, 干宁, 等. 环境与生物样品中铝测定的吸光光度和荧光光度分析方法进展[J]. 无机化学学报, 2000, **16**(1): 13-17.

[4] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1983.262-265.

Spectrophotometric determination of trace Aluminium in marine bio-materials

HE Ping, XU Hui

(Department of Applied Chemistry, Yantai University, Yantai 264005, China)

Received: Nov., 21, 2003

Key words: rutin; aluminium; spectrophotometric method; seafoods

Abstract: A Spectrophotometric method has been developed for rutin-Aluminium. The optimal conditions were discussed. In NaAc-HAc buffer solution the method possessed a linear detection range of 0~0.6mg/L for aluminium. The maximum absorbance of complex was obtained at 410nm with molar absorptivity of $1.7 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. The interfering effect could be effectively eliminated by methyl isobutyl ketone extraction after chelating with DDTC. Satisfactory results were obtained for the determination of aluminium in several kinds of seafoods with RSD less than 6% and recoveries between 96%~109%.
(本文编辑: 张培新)