

研究简报

偶氮氯磷(Ⅲ)光度法测定海水及对虾体内 稀土总量的研究

STUDIES ON SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL AMOUNTS OF RARE EARTH IN SEAWATER AND PENAEID SHRIMP TISSUE WITH CHLOROPHOSPHONAZO Ⅲ

辛福言 袁有宪 曲克明

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

XIN Fu-Yan, YUAN You-Xian, QU Ke-Ming

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, CAFS, Qingdao 266071)

关键词 稀土, 偶氮氯磷(Ⅲ), 分光光度法, 海水, 对虾

KEYWORDS Rare earths, Chlorophosphonazo Ⅲ, Spectrophotometry, Seawater, Penaeid shrimp

我国的稀土蕴藏量和产量为世界第一。稀土除在工业和国防上广泛应用外,在农业、畜牧业、淡水养殖业亦得到了广泛应用。稀土不仅可以促进动植物的生长速度,也不同程度地起到了品质改良的作用。

近十几年,我国海水养殖得到了迅速发展,其养殖产量已居世界首位。为促进海水养殖生产的高效发展,扩大稀土的应用领域,我们开展了稀土对海洋生物生命过程作用的研究[Yuan等1996, Qu等1996, 辛福言等1997, 曲克明等1997]。根据研究的需要,必须首先建立适用海水体系中稀土测定的方法。尽管稀土元素的测定方法较多[李万选等1985, 程介克等1990],但大都是对钢铁、矿物样品的分析[虞光禹1986, 施咏琴1987, 任英等1987],且操作比较复杂。于是在罗天尧等[1981]的基础上,研究建立了偶氮氯磷(Ⅲ)光度法测定应用混合稀土养殖对虾的水体及对虾体内积累的稀土总量的方法。此方法对海洋及海洋生物体内大量的金属离子不需预分离,可直接测定,从而使操作更简便,并具有较高的灵敏度和选择性,已用于稀土在生物体内代谢规律及分布规律的研究。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

UV-365 自记分光光度计(日本岛津); pH S-2 型酸度计(上海雷磁仪器厂); 马福炉等。

稀土标准溶液:将稀土氧化物溶解在1:1盐酸溶液中,配成1 000 mg RE/L,用时稀释成10 μg/mL水溶液; 0.1%偶氮氯磷Ⅲ(CPAⅢ)水溶液; 0.2%溴化十六烷基三甲胺(CTMAB)水溶液; 混合稀土为“常乐益植素”,含

收稿日期:1996-05-21

稀土氧化物 38% (河南省商丘稀土微肥厂)。

所用试剂均为分析纯;水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

样品处理:取“稀土-对虾养殖实验”的对虾数尾,去掉头脑甲、壳,保留肌肉和内脏(去胃部)。取适量肌肉和内脏在匀浆器上匀浆 1 min,称取样品 2~5 g,置于 50 mL 石英烧杯中,在 100℃ 烘箱中烘干后,在电炉上炭化至无烟,再转入马福炉中。在 600℃ 下灰化 6~8 h,取出冷却。加入 5 mL 1:1 盐酸,小火加热煮沸 1 min,将溶液转入 25 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,待测。取“稀土-对虾养殖实验”的水样,用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,待测。

测定方法:在 25 mL 比色管中,分别加入 0、5、10、15、20、25 μg 稀土(以 La 计)标准溶液,加入 4 mL 浓盐酸(或 8 mL 1:1 盐酸)、1.0 mL 0.2% CTMAB 溶液,摇匀。加入 2.5 mL 乙醇,摇匀,最后加入 1.2 mL 0.1% CPAⅢ 溶液,以水定容至刻度,摇匀。放置 5 min 后,用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,在 720 nm 波长处,测量吸光度。以浓度对吸光度作工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

分别用 15 μg La、Gd、Yb(轻、中、重稀土代表)标准溶液,按实验方法作吸收光谱曲线(图 1)。结果表明,三种稀土元素络合物的最大吸收峰均在 718~722 nm 之间,摩尔吸光系数也很接近 $[(0.5 \sim 1.0) \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$,故选择 720 nm 为测定波长,可测定稀土元素总量。

2.2 显色酸度

按实验方法,进行从 0.1~2.0 mol/L 的酸度实验。结果表明,在此酸度范围内都形成络合物,对测定结果不影响,但是在 1.5~2.0 mol/L 酸度范围内,络合物更稳定且更便于样品溶液的制备,因此,在反应体系中加入 8 mL 1:1 盐酸(或 4 mL 浓盐酸)。

2.3 CPAⅢ用量

取 15 μg La 标准溶液,按实验步骤,分别加入 0.2~1.8 mL 0.1% CPAⅢ 溶液。结果表明,在 0~1.0 mL 范围内溶液的吸光度逐渐增加,近似于线性;超过 1.0 mL 后,溶液的吸光度增加趋于平缓(图 2)。因此,选择加入的量为 1.2 mL。

2.4 CTMAB 用量

取 15 μg La 标准溶液,按实验方法步骤,分别加入 0~2.0 mL 0.2% CTMAB 溶液。结果表明,不加 CTMAB 时,络合物不能形成,吸光度为零;随 CTMAB 的增加,吸光度上升,在 0.5~2.0 mL 范围内吸光度最大且基本不变(图 3)。因此,选择用量为 1.0 mL。

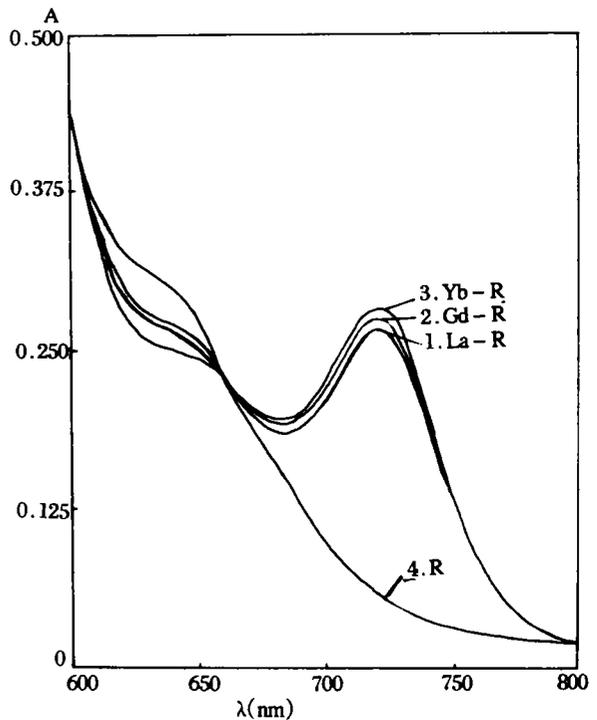


图 1 吸收光谱曲线

Fig. 1 Absorption spectrum curve

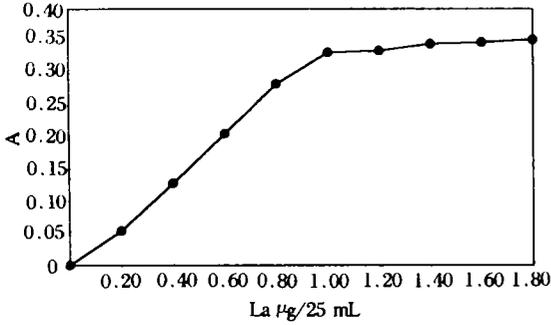


图2 CPAⅢ用量与吸光度的关系

Fig.2 The relationship between the amount of CPA III and absorbance

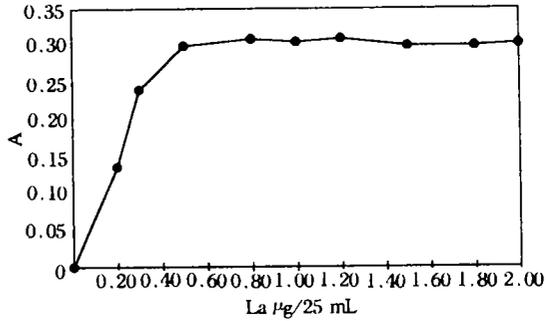


图3 CTMAB用量与吸光度的关系

Fig.3 The relationship between the amount of CTMAB and absorbance

2.5 乙醇用量

在实验体系中加入乙醇的目的是改善络合物的溶解性能,提高反应的灵敏度及络合物的稳定性。在实验中加入 15 μg La 标准溶液,分别加入 0~4.5 mL 乙醇。结果表明,在 1.5~4.5 mL 范围内溶液的吸光度基本不变。因此,选择乙醇用量为 2.5 mL。

2.6 显色时间

在所选定的实验条件下,显色时间 5~120 min 内吸光度保持不变。

2.7 共存离子的干扰

对 15 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ La 的测定,误差小于 10% 时,允许各共存离子的浓度为 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 30 mg/25 mL; Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 为 20 mg/25 mL; Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 为 5 mg/25 mL, Cl^- 、 NO_3^- 为 30 mg/25 mL。由于海水及对虾体内上述元素都小于此允许量,因此,该实验方法对干扰离子不需经过预分离和掩蔽可直接测定其稀土总量。

2.8 工作曲线

工作曲线在 (0~25) $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ 浓度范围内符合比尔定律,方程为 $Y = 0.14X - 0.14$,相关系数 γ 为 0.999 8。

2.9 样品测定

对“稀土-对虾养殖实验”中的海水样品和对虾组织样品的测定结果列入表 1,并做了精密度和回收率实验。对海水 5 次测定的相对标准偏差(RSD)为 7.80%~8.70%,对对虾肌肉测定的结果为 0.46%~7.39%,对对虾内脏测定的结果为 1.85%~2.78%;回收率分别为 89.0%~92.0%、90.3%~109.9%、91.5%~105.2%。

表 1 稀土总量测定结果

Table 1 Determination results of total amounts of rare earths

测定次数	海水(mg/L)			对虾肉(mg/g)			对虾内脏(mg/g)		
	1号池	2号池	3号池	1号池	2号池	3号池	1号池	2号池	3号池
1	0.70	1.50	2.21	1.60	3.00	4.52	3.75	5.80	10.80
2	0.58	1.38	2.08	1.45	3.25	4.40	3.61	5.55	10.20
3	0.60	1.23	1.82	1.65	3.20	4.60	3.65	5.59	10.18
4	0.67	1.22	1.88	1.38	2.88	4.35	3.84	5.55	10.35
5	0.70	1.39	2.01	1.47	3.22	4.58	3.60	5.64	10.32
平均	0.65	1.35	2.00	1.51	3.11	4.49	3.69	5.63	10.37
RSD(%)	8.70	8.23	7.80	7.39	5.20	2.46	2.78	1.85	2.42
回收率(%)	89.0~92.0			90.3~109.9			91.5~105.2		

本研究为国家自然科学基金资助项目(NO.39870548)。

参 考 文 献

- 任英,高志,张佩勋.1987.DBC-偶氮氟磷与稀土元素显色反应的研究及分析应用.分析化学,15(9):792~796.
- 李万选,肖月英,余席茂.1985.三溴偶氮腴分光光度法测定粮食中痕量稀土总量.分析测试通报,4(6):37~40.
- 罗天尧,史广昭,曾云鹤.1981.分光光度研究稀土-偶氮氟磷Ⅲ-溴化十六烷基三甲胺三元络合物.武汉大学学报(自然科学版),(3):61~67.
- 施咏琴.1987.偶氮硝腴-mN直接光度法测定钛合金中钪组稀土.分析化学,15(11):1007~1009.
- 程介克,刘绵春,江祖成.1990.稀土元素分析.分析实验室,9(4):54~82.
- 虞光禹.1986.铜、锌、钴、镍-邻菲罗啉体系中稀土元素与偶氮氟磷Ⅲ显色反应的研究.分析化学,14(9):646~649.
- 辛福言,袁有宪,曲克明.1997.镉对中国对虾卵子孵化和无节幼体变态的影响.中国稀土学报,15(1):89~92.
- 曲克明,袁有宪,辛福言.1997.稀土对牟氏角毛藻生长的影响.海洋学报,19(2):124~127.
- Qu K M, Yuan Y X, Xin F Y. 1996. Effects of rare earth on growth and chlorophyll of *Chaetoceros mulleri*. World Aquaculture '96 Book of Abstracts, P 458. The World Aquacult Soc, Jan. 29~Feb.2. Bangkok, Thailand.
- Yuan Y X, Qu K M, Xin F Y. 1996. Effects of rare earth on egg hatching of *Penaeus chinensis*. World Aquaculture '96 Book of Abstracts, P 458. The World Aquacult Soc, Jan. 29~Feb.2. Bangkok, Thailand.