

纳米二氧化钛富集 - 银盐光度法检测痕量 As^{3+} 和 As^{5+}

肖亚兵 郑文杰 许泓 林安清
(天津出入境检验检疫局,天津 300201)

摘要:为建立测定痕量砷形态的方法,研究了纳米二氧化钛对 As^{3+} 和 As^{5+} 的预富集作用以及银盐光度法检测痕量 As^{3+} 和 As^{5+} 。在很大的 pH 值范围内,纳米二氧化钛对 As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附率均能达到 99% 以上,吸附后的砷可不经洗脱而直接检测。工作曲线线性范围为 0~200 $\mu\text{g/L}$,检出限 (As^{3+}) 可达 1.44 $\mu\text{g/L}$, $RSD < 4.8\%$,将此方法应用于牡蛎标准物质的检测,结果满意。

关键词:纳米二氧化钛;砷;分光光度法,紫外线

Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric determination of trace As^{3+} and As^{5+} with preconcentration by adsorption of nanometer-size TiO_2

XIAO Ya-bing, ZHENG Wen-jie, XU Hong, LIN An-qing
(Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300201, China)

Abstract: A novel method for the preconcentration of trace As^{3+} and As^{5+} with nanometer-size TiO_2 was described. The arsenic species were detected by silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method after preconcentration. In a wide range of pH value, the adsorption rates of the nanometer-size material for both As^{3+} and As^{5+} were 99%. The arsenic which has been absorbed by nanometer-size TiO_2 needn't have to be desorbed and can be determined directly. The dynamic linear range is 0~200 $\mu\text{g/L}$. The detection limit ($n = 6$) for As^{3+} was 1.44 $\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviation (RSD) was less than 4.8% at concentration level of 10 $\mu\text{g/L}$. The method has been applied to oyster reference material with satisfactory result.

Key Words: Nanometer-Size TiO_2 ; Arsenic; Spectrophotometry; Ultraviolet

砷是一种有毒元素,其毒性与其价态有密切的关系。一般认为砷化物的毒性主要是由于三价砷的存在,三价砷的毒性比五价砷高 60 倍左右。因此研究其价态分析方法具有重要的意义。目前,常用的砷形态分析方法主要有:分光光度法^[1]、石墨炉原子吸收法^[2]、原子荧光法^[3]、离子色谱法^[4],但无法进行价态分析。纳米材料是 20 世纪 80 年代中期发展起来的一种新兴功能材料^[5],其表面原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性,易与其它原子相结合而稳定下来,因而对许多金属离子具有很强的吸附能力,是痕量分析较为理想的分离富集材料^[6]。本文研究了纳米 TiO_2 对 As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附性能,应用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法^[7]测定痕量 As^{3+} 和 As^{5+} 。本法选择性好、灵敏度高,与其它分离、富集方法相比,具有适用 pH 值范围广(富集时可不必调试样的 pH 值)、测定时不必洗脱、简单快

速等特点,对牡蛎标准样品测定的结果满意。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Mettler-Toledo Delta 320-S 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、磁力搅拌器(上海南汇电讯器材厂)、HYA 恒温摇床、UV-1601 紫外-可见分光光度计(日本,岛津)。

砷()标准溶液(100.0 mg/L)配制 将三氧化二砷(As_2O_3)在硅胶上预先干燥至恒重,准确称量 0.132 0 g,溶于 5 ml 2 mol/L 的氢氧化钠溶液中,溶解后加入 10 ml 2 mol/L 的硫酸溶液,转至 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度。

砷()标准溶液(1.000 g/L) 精确称取 As_2O_3 1.32 g,加入 25 ml 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液溶解,再稀释至 100 ml,加 2 滴酚酞,用 1.0 mol/L HCl 中和,再稀释至 1 000 ml,得 1.000 g/L As^{3+} 标准溶液,取 50 ml As^{3+} 溶液,加新制王水 50 ml 氧化,水溶液加

作者简介:肖亚兵 男 硕士 工程师

热至干,再用水溶解定容至 50 ml,得 1.000 g/L As^{5+} 标液。

碘化钾(KI)溶液的配制 将 15 g 碘化钾(KI)溶于水中并稀释到 100 ml。贮存在棕色玻璃瓶中,此溶液至少稳定 1 个月。

氯化亚锡溶液的配制 将 40 g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于 40 ml 1.19 g/ml 的盐酸中,溶液澄清后,用水稀释到 100 ml。加数粒金属锡保存。

吸收液的配制 将 0.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银($C_5H_{10}NS_2Ag$)用少量氯仿($CHCl_3$)溶成糊状,加入 2 ml 三乙醇胺 $[(HOCH_2CH_2)_3N]$,再用氯仿稀释到 100 ml。用力振荡使尽量溶解。静置暗处 24 h 后,倾出上清液或用定性滤纸过滤,贮于棕色玻璃瓶中。

纳米二氧化钛(金红石:25%,锐态:75%,粒径约 40 nm)由武汉大学化学与分子科学学院提供。

硝酸、高氯酸试剂为保证试剂;氨水、盐酸等试剂为分析纯。

所用水均为蒸馏水或重蒸水。

牡蛎(ESA-2) 中国环境监测中心。

1.2 方法

1.2.1 As^{3+} 吸附率的测量 取一定体积砷()标准溶液,加入到装有 50 mg 纳米二氧化钛的锥形瓶中,在恒温摇床上振荡 30 min,静置后弃去上清液,将吸附砷后的纳米二氧化钛转入砷发生瓶中,用水稀释至 50 ml,加 4 ml 硫酸。取 5.0 ml 吸收液至吸收管中,插入导气管。加 4 g 无砷锌粒于砷发生瓶中,并立即将导气管与发生瓶连接,保证反应器密闭。在室温下,维持反应 1 h,使砷完全释出,再加氯仿将吸收体积补足到 5.0 ml。然后用 10 mm 比色皿,以氯仿为参比液,在 530 nm 波长下测量吸收液的吸光度,与吸附前的标准溶液比较,计算吸附率。

1.2.2 As^{5+} 吸附率的测量 取一定体积的砷()和砷()的混合标准溶液 2 份,第 1 份加入到装有 50 mg 纳米二氧化钛的锥形瓶中,在恒温摇床上振荡 30 min,静置后弃去上清液,将吸附砷后的纳米二氧化钛转入砷发生瓶中,用水稀释至 50 ml,加 4 ml 硫酸,然后加 4 ml 碘化钾,摇匀,再加 2 ml 氯化亚锡溶液,混匀,放置 15 min。另外,取 5.0 ml 吸收液至吸收管中,插入导气管。加 1 ml 硫酸铜溶液和 4 g 无砷锌粒于砷发生瓶中,并立即将导气管与发生瓶连接,保证反应器密闭。在室温下,维持反应 1 h,使砷完全释出,再加氯仿将吸收体积补足到 5.0 ml。然后用 10 mm 比色皿,以氯仿为参比液,在 530 nm 波长下测量吸收液的吸光度,计算出纳米二氧化钛对砷()和砷()的总吸附量。第 2 份溶液的测

量与 As^{3+} 测量步骤相同。利用差减法,可得到 As^{5+} 的吸附量,然后计算吸附率。

1.2.3 牡蛎试样的处理及测定 牡蛎的消解称取牡蛎标准试样(ESA-2,100 烘干 1 h,在干燥器中冷却)1.000 0 g 于石英烧杯中,加入 20 ml 保证试剂纯硝酸,盖上表面皿放置过夜,待有机物颜色由棕色变为淡黄色,加入 2 ml 保证试剂纯高氯酸加热消解,直到白烟冒尽,溶液近干,冷却后,加入 25 ml 1% 的硝酸。

牡蛎试样中 As 量的富集与测定 取消解好的牡蛎标准样品,加入 50 mg 纳米二氧化钛,于恒温摇床上振荡 30 min,静置后弃去上层清液,将吸附了砷后的纳米 TiO_2 转入砷化氢发生瓶中,并用水稀释至 50 ml,用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定。

工作曲线的绘制 吸取相当于 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg 砷的标准溶液,分别置于 150 ml 锥形瓶中,加水至 50 ml,用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定吸光度,绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.2 溶液 pH 值对 As^{3+} 和 As^{5+} 吸附率的影响

配制 100 $\mu g/L$ 的 As^{3+} 和 As^{5+} 标准溶液 10 份,调节一系列不同的 pH 值(pH 值从 1 到 10),加入 50 mg 纳米二氧化钛,按实验方法测量吸附后残余的 As^{3+} 和 As^{5+} 的含量,与吸附前 As^{3+} 和 As^{5+} 的含量比较,得到不同 pH 值条件下纳米二氧化钛对 As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附率,纳米二氧化钛对 As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附基本不受酸度值的影响,在 pH 值 1~10 的范围内,吸附率均达到 99%。

2.2 吸附平衡时间对吸附率的影响

在初始浓度为 100 $\mu g/L$ 的 As^{3+} 和 As^{5+} 的标液中,加入 50 mg 纳米二氧化钛,改变吸附时间,计算其吸附率,结果见图 1,从图 1 可见,当吸附时间为 15 min 时, As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附率可达 85%,随着时

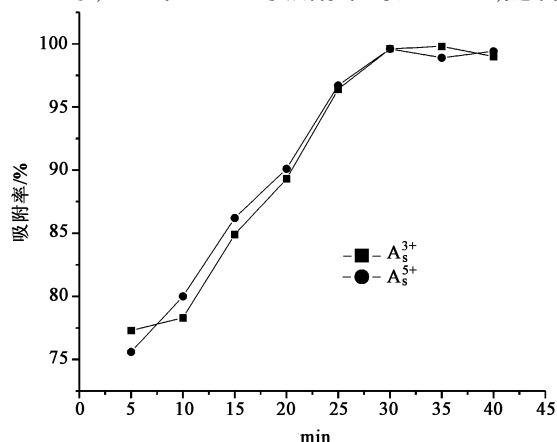


图 1 吸附平衡时间对吸附率的影响

间增加,吸附率不断增大,在 30 min 时,吸附率达到最大值。因此吸附平衡时间为 30 min。

2.3 纳米二氧化钛用量对 As^{3+} 和 As^{5+} 吸附的影响

在浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的 As^{3+} 和 As^{5+} 标准溶液中,分别加入 10、20、30、40、50、60 mg 的纳米二氧化钛,测得不同纳米二氧化钛用量时的吸附率,结果见图 2,由图 2 可见,用 50 mg 纳米二氧化钛即可达到最大吸附效率。

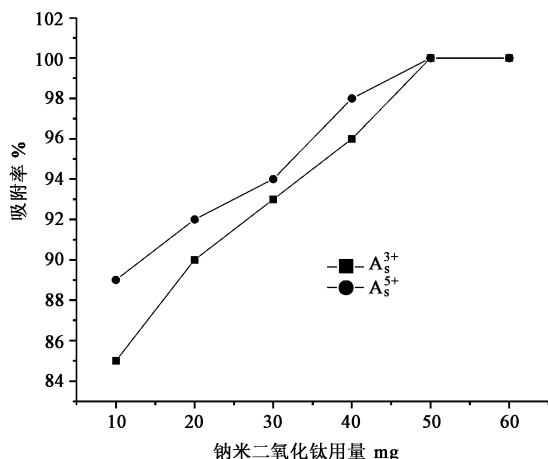


图 2 纳米二氧化钛用量对吸附率的影响

2.4 纳米二氧化钛对 As^{3+} 和 As^{5+} 的饱和吸附量

配制一系列浓度的 As^{3+} 和 As^{5+} 标准溶液,加入 10 mg 的纳米二氧化钛,在 20 下振荡 30 min,按实验方法测量吸附后的残余的 As^{3+} 和 As^{5+} 的浓度,计算吸附量,绘制初始浓度与吸附量的关系曲线(见图 3 和图 4),从图 3、图 4 可见,纳米二氧化钛对 As^{3+} 和 As^{5+} 的饱和吸附量分别为:2.94 mg/g (As^{3+}) 和 2.89 mg/g (As^{5+})。

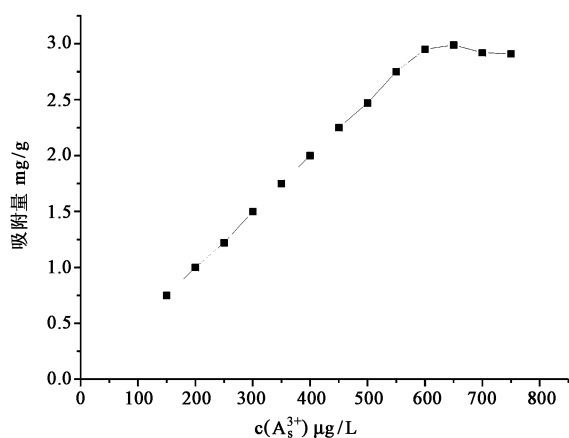


图 3 As^{3+} 的吸附量

2.5 吸附体积的选择

配制一系列体积分别含 As^{3+} 和 As^{5+} 10 $\mu\text{g/L}$ 的水溶液,加入 50 mg 纳米二氧化钛,按实验方法测量吸附后残余的 As^{3+} 和 As^{5+} 的含量,计算吸附率,结

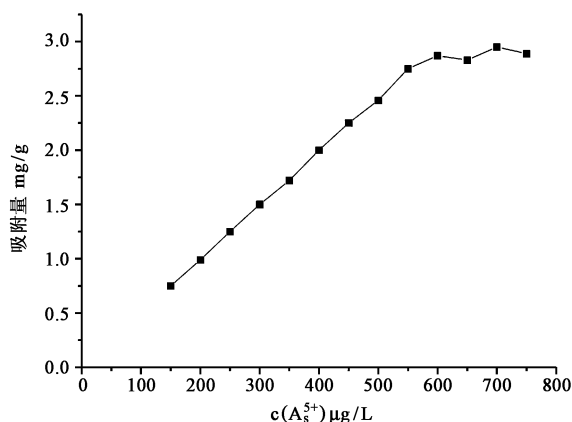


图 4 As^{5+} 的吸附量

果表明,当体积达到 500 ml 时, As^{3+} 和 As^{5+} 的吸附率仍可达 98% 和 97%。这表明纳米二氧化钛具有在大体积中吸附痕量砷的能力。

2.6 共存离子的影响

在 50 ml 含有 6.67 μg 砷的(含 1% 硝酸 25 ml)溶液中加入 22 种不同的离子,测量其吸附率。结果表明,当溶液中含有 Na^+ (11.9 mg)、 K^+ (5.0 mg)、 Mg^{2+} (2.7 mg)、 Ca^{2+} (3.3 mg)、 Cu^{2+} (139.7 μg)、 Zn^{2+} (1.9 mg)、 Sr^{2+} (22.9 μg)、 Fe^{3+} (370.9 μg)、 Al^{3+} (374.2 μg)、 Br^- (101.1 μg)、 Cl^- (19.7 mg)、 Cr^{6+} (0.90 μg)、 Se^{6+} (4.37 μg)、 Co^{2+} (0.33 μg)、 Pb^{2+} (0.84 μg)、 Mn^{7+} (49.4 μg)、 Ag^+ (3.32 μg)、 V^{5+} (1.02 μg)、 Cd^{2+} (4.56 μg)、 PO_4^{3-} (20.8 mg)、 NO_3^- (201.5 mg)、 SO_4^{2-} (34.2 mg) 时,对砷的吸附率没有影响。

2.7 分析方法的检测性能

取 500 ml 10 $\mu\text{g/L}$ 的 As^{3+} 标准溶液 6 份,富集测定后,求得其检出限(3)为 1.44 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差(RSD)小于 4.8%。

2.8 牡蛎标准样品中砷含量的测定

测定值为 6.67 \pm 0.83 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏(RSD)为 8.5%。本方法测定砷的准确度在允许的范围之内。

参考文献

- [1] 牛建军,汪柄武. 饮料中总砷的测定及其价态形态分析[J]. 分析实验室, 1992, 11(3): 5.
- [2] 刘志红,杨秀环,张展霞. 树脂快速静态分离-石墨炉原子吸收光谱法测定砷的形态化合物[J]. 分析化学, 1994, 22(5): 468-471.
- [3] 刘汉东,史建波,池泉. 流动注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中有效态 As^{3+} 和 As^{5+} [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 862.
- [4] 郭春萍,马雁林,陈博,等. 离子色谱法测定矿物药中溶性砷()和砷() [J]. 分析化学, 1997, 25(4): 440-443.

青海省兴海县大骨节病病户主食中 T-2 毒素的检测

谢莹¹ 孙桂菊¹ 熊传龙² 王少康¹ 王虎² 王加生³

(1. 东南大学公共卫生学院, 江苏 南京 210009; 2. 青海省地方病研究所, 青海 西宁 811602;

3. The Institute of Environmental and Human Health, Texas Tech University,
Lubbock TX 79409)

摘要: 为了解大骨节病重病区唐乃亥乡上鹿圈村、下鹿圈村病户主食中 T-2 毒素的污染状况, 在两村分别选择病户 19 名, 每户收集小麦及面粉样品各 1 份, 用 ELISA 法检测样品中 T-2 毒素的含量。上鹿圈村面粉、小麦中 T-2 毒素阳性率均为 89.5% (17/19), 平均含量分别为 70.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (8 ~ 201 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、237.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (5 ~ 543 $\mu\text{g}/\text{kg}$); 下鹿圈村面粉、小麦中 T-2 毒素阳性率均为 68.4% (13/19), 平均含量分别为 13.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (9 ~ 197 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (19 ~ 333 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。其中 2 个采样点 T-2 毒素的阳性率和含量差异均存在显著性, 2 种样品 T-2 毒素的含量差异也存在显著性 ($P < 0.05$)。小麦中 T-2 毒素的污染情况比面粉严重, 上鹿圈村主食中 T-2 毒素的污染情况比下鹿圈村严重, 具体原因有待进一步研究。

关键词: 大骨节病; T-2 毒素; 面粉; 小麦

Determination of T-2 toxin content in staple food from KBD families in Xinghai county, Qinghai Province

XIE Ying, SUN Gui-ju, XIONG Chuan-long, WANG Shao-kang, WANG hu, WANG Jia-sheng
(Department of Nutrition and Food Hygiene, School of Public Health, Southeast University,
Jiangsu Nanjing 210009, China)

Abstract: To investigate the contaminative status of T-2 toxin in staple foods in KBD area, 38 samples of wheat and flour collected from 19 families with KBD (Kashin-Beck Disease) patients in two villages in Qinghai Province were assayed for T-2 toxin by ELISA. The positive rate of T-2 toxin in samples from Shangluquan village was 89.5% with the mean content 70.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (range 8 ~ 201 $\mu\text{g}/\text{kg}$) in flour and 237.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (range 5 ~ 543 $\mu\text{g}/\text{kg}$) in wheat. The positive rate of T-2 toxin in samples from Xialuquan village was 68.4% with the mean content 13.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (range 9 ~ 197 $\mu\text{g}/\text{kg}$) in flour and 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (range 19 ~ 333 $\mu\text{g}/\text{kg}$) in wheat. There was a significant difference in positive rate and content of T-2 toxin between two sampling sites and two kinds of samples. The contaminative status in wheat there was severer than in flour. Moreover, the contaminative status in the staple food from Shangluquan was severer than Xialuquan, which deserved further investigation.

Key Words: OSTEOARTHRITIS DEFORMANS ENDEMICA; T-2 Toxin; Flour; Wheat

[5] 杨仕清, 张怀武. 纳米材料科学的研究现状与未来[J].

电子科技导报, 1995, 11: 2.

[6] E Vassileva, I Proninova, K Hadjiivanov. Solid-phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium

dioxide (anatase)[J]. Analyst, 1996, 121: 607.

[7] 中国标准出版社第二编辑室. 水质分析方法国家标准汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996, 96.

[收稿日期: 2005 - 01 - 10]

中图分类号: R15; O613.63; O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004 - 8456(2005)02 - 0154 - 04

作者简介: 谢莹 女 硕士生

通讯作者: 孙桂菊 女 教授