



普析通用

1
王
大
街

2007 年第 2 期
(总第 22 期)

顾 问:

田 禾 张汉儒 刘卫星 王 争
王 薇 王 军 王文忠 张长洋

主 编:

尹 伟

副主编:

郑清林 胡珂平

编 委:

王洪波 王 捷 马放均 付 献 左向东
刘景会 刘德国 刘德海 何乃文 李长青
杨景广 杨国欣 曹金朋 王伟峰 程 群
喻宏伟 褚旭红 谭 茜 蔡 敏

本期编辑:

胡珂平 赵 羽

美 工:

杨志全 李 珊

主 办:

北京普析通用仪器有限责任公司

编 辑:

《普析通用》编辑部

地 址:

北京市海淀区中关村南大街甲 8 号威地
科技大厦 (100081)

电 话:

(010) 62133636

传 真:

(010) 62121167

电子信箱:

wei.yin@pgeneral.com.cn

网 址:

www.pgeneral.com

目 录

总经理寄语 封二

BCEIA 专栏

2007 年北京分析测试学术报告会及展览会 (1)
普析通用公司的 BCEIA 展会历程 (2)
普析通用公司在 BCEIA 展会获金奖仪器介绍 (2)

信息与动态

普析通用公司与清华大学精仪系携手成立“光栅与测试仪器”联合实验室 . . (5)
普析通用公司承担的“十五”课题通过科技部验收 (5)
王大珩院士科学仪器重要思想报告会在京举办 (6)

新品介绍

PF6 多道原子荧光光谱仪 (7)
L6 系列液相色谱仪 (7)
XRF7 便携能量色散 X 射线荧光分析仪 (8)

综述

近代分析仪器及其发展 (一) 北京普析通用仪器有限责任公司 分析中心 (9)
浅析石墨炉原子化器的发展趋势 郑清林 (11)

研究报告

原子荧光光谱法测定植物样品中痕量镉的含量 杨景广 蔡敏 (14)
双水相萃取法分离铍 (II)、铁 (III) 与铁 (II)、铬 (III)、
锰 (II)、铝 (III) 卓馨¹ 张莉¹ 石影² (16)
9- (2- 羟基 -5- 偶氮对甲苯) 苯基荧光酮与铈显色反应的
研究及应用 刘慧珍¹ 李在均¹ 刘丽萍¹ 潘教麦² (18)
乙炔 - 空气火焰原子吸收光谱法测定地质样
品中的铈 班俊生 郑晓钟 邓声伯 (21)
草珊瑚总黄酮稳定性研究 郁建生 罗显华 (22)
XRD 在卡尔多炼铅技术中的应用 陈定华 许冬云 (26)
番茄红素脂质体的制备 田艳燕 段相林 常彦忠 (28)
微波 - 酶法制备 RS₃ 玉米抗性淀粉工艺参数优化研究
. 张华东 张森 沈晓萍 卢晓黎 (32)
火焰原子吸收法测医药中间体中的铁的含量 毛志瑛 (36)

研究简报

PORS-15 便携光谱测定仪测定 Cd、Pb、Ni、Cu、Zn 陈连明 李东明 (39)
宝鸡市十里铺污水处理厂进水水质与运行特点 刘芳荣¹ 卢炎秋² (40)

热点应用与最新方法

《应用原子吸收和原子荧光光谱分析 (第二版)》新书介绍 (42)
新版《生活饮用水卫生标准》中的仪器分析 (42)

仪器使用知识

原子吸收分光光度计日常保养及维护 (4)
TAS 系列原子吸收分光光度计使用注意事项 (13)
MG2 血液铅镉分析仪使用注意事项 (38)
As-90 砷元素形态分析仪 (41)

《普析通用》稿约 (46)



The Journal of Beijing Purkinje General Instrument Co. , Ltd.

Journal of Purkinje General

Vol.12, No.2 September 2007

CONTENTS

Speech of the General Manager	cover 2
BCEIA Column	
Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis in 2007	(1)
The History of Taking Part in BCEIA of Beijing Purkinje General Instrument Co. , Ltd	(2)
Introduction to The PGeneral's Instruments Awarded Golden Prize in BCEIA	(2)
Information & Development	
The Joint Laboratory of "Grating and Testing Instruments" was Established by PGeneral and the Department of Precision Instruments and Mechanics of Tsinghua University.	(5)
The Subject of "The 10th Five-year Plan" Undertaken by PGeneral Passed the Check before Acceptance by the Ministry of Science and Technology.	(5)
The Conference of the Academician Wang Da-heng's Important Thought on Scientific Instruments was Held in Beijing	(6)
Introduction to New Products (Color Pages)	
PF6 Multi-channel Atomic Fluorescence Spectrometer	(7)
L6 Series Liquid Chromatography Systems	(7)
XRF7 Portable Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer	(8)
Review	
Recent Analytical Instruments and their Development (Part I)	Analytical Centre of PGeneral(9)
The Elementary Analysis of the Trend of Graphite Furnace Atomization Device's Development	Zheng Qing-Lin(11)
Scientific Papers	
Determination of Trace Amounts of Cadmium in a Plant Sample by Atomic Fluorescence Spectrometry	Yang Jing-Guang, Cai Min(14)
Separation of Be (II), Fe (III) and Fe (II), Cr (III), Mn (II), Al (III) by Aqueous Two-phase Extraction	Zhuo Xin, Zhang Li, Shi Ying(16)
Study on the Color Reaction of Chromogenic Reagent 9-(2-hydroxyl-5-p-methyl-azophenyl) phenylfluorone with Molybdenum and its Application	Liu Hui-Zhen ¹ , Li Zai-Jun ¹ , Liu Li-Ping ² , Pan Jiao-Mai ² (18)
Determination of Molybdenum in Geological Samples by Air-acetylene Flame Atomic Absorption Spectrometry	Ban Jun-Sheng, Zheng Xiao-Zhong, Deng Sheng-Bo(21)
Study on Stability of Total Flavonoids in Glabrous Sarcandra Herb	Yu Jian-Sheng, Luo Xian-Hua(22)
Application of X-ray Diffractometer in Kaldofurnace for Lead Smelting Technology	Chen Ding-Hua, Xu Dong-Yun(26)
Preparation of Lycopene Liposomes	Tian Yan-Yan, Duan Xiang-Lin, Chang Yan-Zhong(28)
Study on the Process Parametric Optimization for the Preparation of RS ₃ Resistant Corn Starch by Microwave-enzyme	Zhang Hua-Dong, Zhang Sen, Shen Xiao-Ping, Lu Xiao-Li(32)
Determination of Iron in Medicine Intermediates by Flame Atomic Absorption Spectrometry	Mao Zhi-Ying(36)
Research Notes	
Determination of Cadmium, Lead, Nickel, Copper and Zinc by PORS-15 Portable Spectrophotometer	Chen Lian-Ming, Li Dong-Ming(39)
Quality of the Inflow Water and Characteristics of the Operation in Shilipu Sewage Treatment Factory of Baoji City.	Liu Fang-Rong ¹ , Lu Yan-Qiu ² (40)
Popular Application & Latest Methods	
Introduction to the New Book of "The Application of Atomic Absorption Spectrometry and Atomic Fluorescence Spectrometry for Analysis (The 2nd Edition)"	(42)
Instrumental Analysis in the New Edition of "Hygienic Standards for Drinking Water"	(42)
Knowledge on Operation of Instruments	
Daily Maintenance of Atomic Absorption Spectrophotometer	(4)
Attention Items on the Operation of TAS Series Atomic Absorption Spectrophotometer	(13)
Attention Items on the Operation of MG2 Lead and Cadmium Blood Analyzer	(38)
As-90 Speciation Analyzer for Arsenic	(41)
Notice to Contributors	(46)



2007年北京分析测试学术报告会及展览会

北京分析测试学术报告会及展览会 (Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, 简称 BCEIA), 是经中华人民共和国科学技术部批准, 由中国分析测试协会主办的专业性的国际学术交流和分析测试仪器展览会, 每两年举办一次, 在国内外学术界享有较高的声誉。

从1985年开始, BCEIA已经成功地举办了十一届。第十二届北京分析测试学术报告会及展览会, 将于2007年10月18日至10月23日在北京展览馆和北京友谊宾馆举办。展览场地面积约一万五千平方米, 将展出当今世界各著名分析仪器厂商近年来研制和生产的新型分析仪器、生命科学仪器、环保分析仪器、食品分析仪器和各种化学试剂, 同时将举办仪器发展论坛、技术讲座和贸易洽谈活动。BCEIA 2007主席由科学技术部副部长刘燕华博士担任, 学术委员会由施蕴渝任主席, 汪尔康任副主席, 成员有 Rolf BOELENs、方肇伦、贺福初、黄本立、金国藩、J.M.KARFFMANN、刘淑莹、卢佩章、魏复盛、叶恒强、张玉奎、张泽。本届 BCEIA 经过两年的精心筹备, 至今各方面的准备工作已基本就绪。



本届 BCEIA 有以下四个特点:

1. 仪器展览会的规模大

展览会共有七个展馆, 设有600多个标准展位。比上届增加30%以上。将有270多家国内外分析仪器生产厂商参展, 国外参展商80多家, 新参展商70多家, 展出他们具有国际先进水平的仪器和产品, 其中包括: 分析仪器, 器材, 试剂, 软件和技术服务等。国内外著名分析仪器杂志、出版社和网络公司也将参展。BCEIA 2007期间, 还将有国产分析仪器 BCEIA 金奖评选, 分析仪器应用技术报告会, 专题技术交流、讲座和贸易洽谈等活动。

2. 国内外仪器厂商积极参展

不仅有一批新公司参展, 而且以往参展的大公司纷纷增加了展位。国外仪器展商明显增多, 除美、日等主要参展商外, 英国、捷克、意大利和奥地利也积极参展。

3. 国际合作更加密切

美国的 PITTCON (匹兹堡分析化学与应用光谱会议), 日本的 JAIMA (日本分析仪器造商协会) 和德国的 IMAG (德国国际交易会及展览集团) 都已决定派代表团参加 BCEIA2007 年展会。在展会期间将举办亚洲圆桌会议, 商讨亚洲各国在分析测试领域的合作与发展。

4. 学术报告会内容丰富

本届学术报告会的主题是: “生命科学与纳米技术”。学术报告会分大会报告和分会报告进行。共有40场报告, 大会报告包括 Prof. Rolf BOELENs (荷兰) “生物大分子复合体的核磁共振研究”、Prof. Michael T.BOWERS (美国) “离子淌度作为探针研究生物组装体中分子结构和低聚态”、Prof. John P. GIESY (美国) “新型有机污染物毒理分析”、Prof. Fuchu HE (中国) “蛋白质组学: 分析科学的挑战与机遇”、Prof. Sumio IJIMA (日本) “纳米导管与纳米科技”、Prof. Reinhard NIESSNER (美国) “基于抗体和光子的选择性分析”、Prof. Sanders PASCAL (法国) “动物药物残留控制在欧盟的进展”、Prof. David J. SCHIFFRIN (英国) “纳米尺度上的电化学与电催化”等; 分会报告分为: 电镜, 质谱, 光谱, 色谱, 磁共振, 电化学, 生命科学和环境分析等八个分会举行; 分析仪器应用技术报告会分为: 营养与食品安全, 药物与天然产物分析, 生态环境, 材料分析, 快速分析与生产过程质量控制和检验检疫六个领域。

普析通用公司的 BCEIA 展会历程

北京普析通用仪器有限责任公司历来都十分重视 BCEIA 展会，从 1995 年开始普析通用公司已连续参加了六届展会，每届展会普析通用公司都投入了大量的精力，努力推动国产仪器在分析仪器行业的认知度，并且不断地推出新的产品来丰富分析仪器市场，为我国分析仪器产业的进程起到推波助澜的作用。普析通用公司自成立的十几年来共推出了 10 余种分析仪器产品，其中的紫外可见分光光度计 TU1221、TU1901、原子吸收分光光度计 TAS986、水质自动在线监测仪 TW6000、As 形态分析仪和 PORS15 便携式光度计均获得展会金奖，并得到与会专家和参观人员的好评。普析通用公司一直致力于国产光谱仪器的开发，在市场上有较大占有率，极大地促进了我们的民族工业的发展，并且近年又开发了先进的色谱类仪器，积极推动色谱仪器行业创新，在即将举行的第十二届 BCEIA 展会中，普析通用公司将推出更多的新产品，其中包括能量色散 X 射线荧光分析仪、原子荧光分析仪、液相色谱仪等，在本届展会的展台面积为 108 平方米，共有 12 个展位，展位号：1001~1004、1017~1024 欢迎新老客户和各界人士前往参观和指导。



普析通用公司在 BCEIA 展会获金奖仪器介绍

1. PORS15 型便携式快速光谱仪

PORS15 型便携式快速光谱仪是一款满足小型化、快速化、专业化、智能化“四化”发展方向要求的紫外可见光谱仪，在 2005 年 BCEIA 展会上获得金奖。仪器体积小便于携带，适用于现场应急检测、在线监测、外出快速测量的大部分领域，可应用于环境保护、疾病控制、海洋检测、粮食品质检测、工业在线测量、在线控制等行业。该仪器的研制填补国内空白，是我国第一款自有知识产权的快速便携式光谱仪。

2. TAS986 原子吸收分光光度计

北京普析通用公司多年来致力于原子吸收分光光度计的研制开发，于1996年推出我国第一台横向加热石墨炉TAS986原子吸收分光光度计，以其性能优良、品质可靠，在1997年BCEIA展会上获得金奖，是分析人员的好帮手。该产品操作上采用了基于Windows系统的AAwin软件控制，大大降低了分析人员的工作难度，避免了人为的操作误差，保证了分析精度。在生物、食品、地质、冶金、建筑、材料、医药、环境、石油化工等各个领域得到了广泛的应用。



PORS 15 型便携式快速光谱仪



TAS986 原子吸收分光光度计

3. TW6000CODcr 水质在线监测仪

TW6000CODcr水质在线监测系统获得了北京市科技进步二等奖，“国家重点新产品”称号，被列为国家高新技术成果转化项目。该仪器适用于河流、湖泊、水库等地表水和工业废水、污水处理厂的水质管理、排水处理工程的运行管理等场合，能连续自动监测水体中的CODcr指标，配合采样系统能得到水样的COD的排放总量，并可将测量结果通过网络、通讯线等方式传送到指定位置。



TW6000CODcr 水质在线监测仪

4. TU1901 紫外可见分光光度计

北京普析通用仪器有限责任公司多年的紫外分光光度计设计和制造经验在TU1901系列上得到了更充分地体现。产品以其出色的技术指标和稳定可靠的工作特性，友好直观的显示界面，流畅的人机对话操作，成功实现了超高精度和可靠性测量的严格要求，能极大地满足最专业用户分析工作需求。在有机化学、生物化学、药品分析、食品检验、医药卫生、环境保护、生命科学等各个领域的科研、生产工作中都得到了极其广泛的应用。



TU1901 紫外可见分光光度计



5. As-90 砷元素形态分析仪

北京普析通用仪器有限责任公司与清华大学分析中心和国家标准物质中心联合开发的As-90砷元素形态分析仪是我国第一台具有自主知识产权的基于高效液相色谱-氢化物原子吸收联用技术的专用砷元素形态分析仪。在仪器应用、机械结构、光学设计、电器应用、软件功能等方面都作了大胆创新，在2005 BCEIA展会上获得金奖。该仪器采用液相色谱分离与原子吸收氢化物法联用技术，样品采用高效液相色谱分离技术，具有样品前处理简单，节省时间，分离效果好，数据准确、稳定性好、灵敏度高、检出限低等诸多优点。产品性价比高，操作简单、运行费用低、耗材容易购买，可广泛应用于医药、卫生、农业、环保、教育、食品等行业。



As-90 砷元素形态分析仪

『仪器使用知识』

原子吸收分光光度计日常保养及维护

1 原子吸收分光光度计的使用环境

保持实验室的卫生及实验室的环境，做到定期打扫实验室，避免各个镜子被尘土覆盖，影响光的透过而降低能量。实验后要将实验用品收拾干净，使酸性物品远离仪器，并保持仪器室内湿度。以免酸气将光学器件腐蚀，而发霉。

2 元素灯的保养

原子吸收分光光度计主机在长时间不使用的情况下，请保持每一至两周为间隔将仪器打开并联机预热1~2小时，以延长其使用寿命。元素灯长时间不使用，将会因为漏气、零部件放气等原因不能使用，甚至不能点燃。所以应将不常使用的元素灯每隔3~4个月点燃2~3个小时，以延长其使用寿命，保障元素灯的性能。

3 定期检查

- 3.1 检查废液管并及时倾倒废液。
- 3.2 废液管积液到达雾化桶下面后会使测量时极其不稳定，所以要随时检查废液管是否畅通，定时倾倒废液。
- 3.3 乙炔气路的定期检查，以免管路老化产生漏气现象，发生危险。
- 3.4 定期检查气路，每次换乙炔气瓶后一定要全面试漏。用肥皂水等可检验漏气情况的液体在所有接口处试漏，观察是否有气泡产生，判断其是否漏气。注意定期检查空气管路是否存在漏气现象，检查方法参见乙炔检查方法。

4 空压机及空气气路的保养和维护

仪器室内湿度高时，空压机极易积水，严重影响测量的稳定性，应经常放水，避免水进入气路管道。所标配的空压机上都应有放水按钮，放水时请在有压力的情况下按下此按钮即可将积水排除。

5 火焰原子化器的保养和维护

- 5.1 每次样品测定工作结束后，在火焰点燃状态下，用去离子水喷雾5~10分钟，清洗残留在雾化室中的样品溶液。然后停止清洗喷雾，等水分烘干后关闭乙炔气。
- 5.2 玻璃雾化器在测试使用氢氟酸的样品后，要注意及时清洗，清洗方法即在火焰点燃的状态下，吸喷去离子水5~10分钟，以保证其使用寿命。
- 5.3 燃烧器和雾化室应经常检查保持清洁。对沾在燃烧器缝口上的积炭，可用刀片刮除。雾化室清洗时，可取下燃烧器，用去离子水直接倒入清洗即可。

6 石墨炉原子化器的保养

- 6.1 石墨锥内部因测试样品的复杂程度不同会产生不同程度的残留物，通过吸耳球将可吹掉的杂质清除，使用酒精棉进行擦拭，将其清理干净，自然风干后加入石墨管空烧即可。
- 6.2 石英窗的清理，石英窗落入灰尘后会使得透过率下降，产生能量的损失。清理方法为，将石英窗旋转拧下，用酒精棉擦拭干净后使用擦镜纸将污垢擦净，安装复位即可。
- 6.3 夏天天气比较热的时候冷却循环水水温不宜设置过低（18~19℃），否则会产生水雾凝结在石英窗上影响到光路。

(待续)



信息与动态

普析通用公司与清华大学精仪系成立 “光栅与测试仪器”联合实验室

2007年6月6日，清华大学（精密仪器与机械学系）—普析通用仪器有限责任公司“光栅与测试仪器”联合实验室揭牌仪式在北京金码大酒店隆重举行。科技部条财司吴波尔司长、张渝英副主任，中国分析测试协会王顺昌秘书长、中国仪器仪表学会分析仪器学会闫成德副理事长和刘长宽秘书长、清华大学精密仪器与机械学系主任尤政教授、金国藩院士等领导和专家参加了揭牌仪式。

在揭牌仪式上，普析通用公司田禾总经理谈到：与国际蓬勃发展的分析仪器产品和市场相比，国产分析仪器的技术水平和市场竞争能力明显落后，持续的低价战略将自身推向竞争的弱势；与此同时，核心部件依赖于进口，技术创新和产业化制造能力缺失也成为制约其发展的重要原因之一。以光谱分析仪器的核心部件光栅为例，我国光栅制作水平已远远落后于先进国家，现代高级光谱仪器需求的光栅多数是购买或复制进口光栅，我国正面临着前所未有的机遇和挑战。

普析通用公司无论在技术水平上，还是在产品的规格水准上，与发达国家相比都还有很大距离。其主要产品，如：原子吸收分光光度计、X射线仪器及水质在线分析仪等在国外同行眼中仍为低档产品。核心产品紫外可见分光光度计也未进入国际高档行列。这样的情况，在分析仪器产业中远不止普析一家。技术落后必定导致产业的失败，科技创新提升产品的技术含量是企业急切盼望的事情。而清华大学精密仪器与机械学系（精仪系）在衍射光学元器件、光谱分析仪器、全息光栅制作工艺等方面有研发实力和经验积累，尤其在光栅设计方面，多年来承担了多项国家相关项目，取得了丰硕的学术成果，在国际上受到普遍的认可和尊重。

田禾总经理表示，普析与清华的合作由来已久，2004年，共同承担“十五”科技攻关计划重大课题，双方的资源初次得到了有机结合和良性互动。双方合作的“分析仪器产业化应用示范”课题成果，应用到普析公司的产品中，得到了令人振奋的产业成果。实践证明，科技创新是企业发展的生命之源，产、学、研结合是科技创新的最佳途径。

普析通用公司与清华大学精仪系携手建立“光栅与测试仪器”联合实验室，将共同开展光栅设计、生产和检验工艺、制造等体系的研究，兴建大规模的光栅设计和生产基地，形成拥有自主知识产权的光栅技术和产品。联合实验室将同时在光谱仪器关键技术及器件方面展开研究，跟进国际分析仪器的发展。共同申请、完成国家科技支撑计划、“863”计划等项目方面的合作与研究。

联合实验室的建立将深化“产学”双向的沟通、交流，快速转化科技成果，提升普析产品的技术水平和市场竞争力；通过合作开展研究，培养一批分析仪器设计研发人才，提升企业自主创新能力，为普析通用公司未来的持续创新和发展打下坚实基础。同时，也为清华大学精仪系的科技创新提供了稳定、充足的科研经费，更重要的是研究人员能够直接参与产品调研和开发，对于促进清华大学精仪系相关领域科学技术研究的发展和人才的培养起到良好的推动作用。与会各位领导与专家高度评价了普析通用公司与清华大学的此次合作，表示在企业成为科技创新主体的市场经济下，高校和企业尤其是国内仪器厂家合作开发，将极大地促进公司科研成果的产业化，从而提升我国仪器行业的竞争力。



普析通用公司承担的“十五”课题通过科技部验收

普析通用公司承担的“十五”国家科技攻关项目“科学仪器的研制与开发”中“分析仪器产业化应用示范”课题（课题编号：2004BA210A06）通过了科技部验收。



2007年4月2至4日，来自北京瑞利集团、清华大学、北京有色金属研究总院、北京光学仪器厂等单位的10人组成的专家组对课题进行了验收审查。专家组进行了仪器的现场测试、审查了财务数据以及仪器产业化基地现场考察，听取了课题组的工作报告、审阅了有关验收文件，经质询和讨论后认为，



本课题完成了计划任务书规定的目标和攻关任务，技术、经济指标达到并部分超过任务要求，课题通过了验收。验收组对课题顺利完成给予了“为国内分析仪器制造企业的快速健康发展起到了良好的示范作用”的高度评价。

本课题的顺利完成，使企业在责任感向使命感的转化、R向D的转化、提高企业的竞争力、知识产权向品牌的转化等方面积累了丰富的经验，为公司承担的“十一五”项目顺利完成奠定了坚实基础。

王大珩院士科学仪器重要思想报告会在京举办

2007年6月29日上午，“仪器科学技术创新与发展—王大珩院士关于科学仪器重要思想报告会”在北京人民大会堂举行。纪念他从事科学事业，特别是光学和仪器科学事业七十周年。

王大珩院士是倡导国家“863计划”和提出一系列发展科学技术重大建议的战略科学家，也是我国仪器科学和现代计量技术的开拓者和组织领导者。长期以来，王大珩对仪器科学与技术的重要性，对我国科学仪器学科与产业发展战略问题，提出了一系列全面而深刻的论述和建议，特别是关于科学仪器的论述，对推动我国仪器科学与技术的发展产生了巨大的影响。

报告会由中国仪器仪表学会联合中国计量科学研究院、长春理工大学、中国航天科工集团三院8358研究所、上海精密科学仪器有限公司、苏州六六视觉科技股份有限公司、《现代科学仪器》杂志社联合举办。来自科学仪器界的12位院士及专家、教授、科技工作者及仪器厂商代表，约有250人参加了会议。科技部副部长刘燕华、前国家自然科学基金委副主任金国藩院士作了重要报告。

科技部副部长刘燕华回顾了王大珩院士为我国科学仪器发展做出的杰出贡献，并以仪器科学技术创新与发展为着眼点，提出大力开展创新方法工作，全面提升自主创新能力。创新包括思维、方法和工具三个方面的创新，这三者的有机结合统称为“创新方法”。创新方法是国家科技创新的重要组成部分，是一项长期性的基础工作。刘燕华在报告中指出开展创新方法工作的总体指导思想是：抓住科学思维、科学方法、科学工具“三个层面”，重点面向科研机构、企业、教育系统“三个对象”，积极推进技术、管理和体制的创新。刘燕华在报告中特别指出，目前，我国科技界对加强科学仪器的自主创新已形成共识。“十一五”前3年国家科技支撑计划国拨经费对科学仪器自主研发的投入力度大幅度增加，是“十五”期间的3倍多；在支持内容上，已从中档科学仪器向技术密集的中高档科学仪器转移，如对超高压电镜、核磁共振仪、光钟等重大精密科学仪器给予大力支持。金国藩院士从王大珩院士在仪器科学技术领域的重要思想、光辉的实践、杰出的贡献三大方面，系统地谈了王大珩院士对自己影响深刻的事迹，帮助新一代科技工作者全面系统地认识王大珩院士在仪器科学技术发展上的卓越成就，深刻理解王大珩院士从一个研究型的科学家成长为一个战略型的科学家的过程。

与会代表通过DV聆听了王大珩院士讲话，王老虽已93岁高龄，仍深切关注和思考着我国仪器科学的自主创新与发展的道路。他清晰、睿智的话语令人折服、感动，大家共同祝愿王老健康长寿。

《普析通用》杂志创刊时，王大珩院士特地为刊物亲笔题字。



新品介绍

PF6 多道原子荧光光谱仪

PF6 多道原子荧光光谱仪特点介绍:

• **全封闭内藏式自动进样器和反应系统**

使得分析产生的废气及样品稀释等步骤产生的有害气体都由仪器统一排气口排出,可进行废气回收或直接接入实验室排气系统,完全实现了绿色环保功能,减少了对分析人员身体的危害,使用更安全、更放心。

• **采用多通道技术**

能够实现三元素或双元素同时测定,大大节省了分析人员的分析时间,提高了工作效率;同时具备单道增强功能,可在多通道中插入同样的元素灯,实现超高灵敏度。

• **内置式试剂溶液瓶**

带缺液自动提醒功能,方便用户更换和使用。

• **独特的进样盘设计**

试管采用标准 10 mL 试管,样品数设定没有上限,样品盘可当试管架使用。

• **全新气液分离器及废液排除功能**

使气液分离效果更好,克服了水蒸气和有机泡沫对分析的影响。

• **全自动顺序注射氢化物发生系统**

结合了目前所有进样方式的优点,采用柱塞泵与蠕动泵相结合的进样方式,使进样更加准确,节省溶液,降低运行成本,该系统处于国际领先水平。

• **电路软件与硬件两级实时动态扣除背景**

能够扣除元素灯漂移及杂散光的影响,大大提高测量的准确性。

• **智能型高强度空心阴极灯**

不仅具有编码高强度空心阴极灯的优点,自动识别元素灯,灯内还能记录下最佳使用条件及灯的使用时间等信息。

• **高度自动化**

进样器能够实现样品自动稀释功能;开机自检、实现系统自动诊断功能;气路自动控制,流量全程可控,自动保护,自动报警系统,安全可靠。

• **独特的光路设计**

该设计可使接收荧光信号光强比传统荧光光路系统增强 2 倍,增加了仪器灵敏度,降低了检出限。

• **高稳定性低温点火石英原子化器**

升温速度快、控温精度高、使用寿命长。

• **优质的仪器部件**

日盲光电倍增管、自动进样器进样针等关键部件采用国外进口元件,保证了仪器的稳定性和可靠性。

• **强大的软件功能**

Windows 98/Me/2000/XP 中英文操作软件;荧光图形自动缩放适应功能;手动单步测量、自动全功能测量功能;各种分析报表打印功能,可编辑打印报表格式;软件实施帮助提醒功能。

L6 系列液相色谱仪

普析通用公司的新产品 L6 系列液相色谱仪,为国产液相色谱仪市场又注入了新鲜的血液。这一款新的液相色谱仪相比以前的仪器在性能上有了较大改善。外观彰显其艺术气质,力图体现分析工作中的旋律感;高压输液泵在“流量准确度”、“压力范围”、“流量范围”等指标方面,与日本等发达国家持相同水平,但在“压力脉动”、“流量精密度”等方面,公司的产品与欧美等国家还存在一些差距;与国内同行业厂家相比,该仪器的大多数指标均处于领先地位;紫外检测器方面,与国外液相生产厂家相比,L6 液相产品在“波长范围”、“波长准确度”、“波长重复性”、“噪声”、“漂移”等方面均达到甚至优于国外厂家;而与国内其他厂家相比,各项指标均远远领先于国内同行业产品;另外该仪器的色谱软件相比其他厂商也有较大优势。以下为普析通用公司的新产品 L6 系列液相色谱仪的主要指标。

表 1 双柱塞凸轮泵的指标

项目	指标
可设定的流量范围	0.001~10.000 mL/min, 增量为 0.001 mL/min
压缩性补偿	自定义
柱塞密封清洗	手动
最大操作压力	40 MPa, 可设定上下限,并能够自动报警
压力波动	≤ 1% (1 mL/min, 脱气甲醇)
流量重复性 RSD	≤ 0.3%
流量准确度	≤ ± 1%
二元高压梯度准确度	≤ 2%
噪声	< 70 dB

表 2 紫外检测器的指标

项目	指标
光源	氙灯、钨灯
波长范围	190 ~ 800 nm
光谱带宽	6 nm
波长准确度	≤ ± 1 nm
波长重复性	≤ 0.3 nm
线性范围	> 10 ⁴
噪声	≤ ± 0.75 × 10 ⁵ AU (空池, 254nm, 积分时间 1s)
漂移	≤ 1 × 10 ⁴ AU/h (空池, 254nm, 积分时间 1s)
最小检测浓度	≤ 5 × 10 ⁻⁹ g/mL (苯 / 甲醇溶液)
流通池体积	10 μL
流通池最大耐压	10 MPa (1500 psi)
积分时间	0.1 ~ 2 s

表 3 柱温箱性能指标

项目	指标
温控范围	室温 ~ 100 °C, 0.1 °C 步进
温度准确度	≤ ± 0.5 °C
温度稳定性	≤ 0.1 °C
制冷能力(可选)	最低至室温以下 15 °C
噪音	< 70 dB

表 4 自动进样器指标

项目	指标
进样范围	1 ~ 5000 μL, 增量为 1 μL (10 mL 进样环可选)
注射器体积	500 μL (2500 μL 可选)
样品容量	2 × 48 进样盘 (2 mL 进样瓶); (12 孔进样盘, 96 孔、384 孔多孔板可选)
进样阀切换时间	< 100 ms
进样针定位精度	≤ 0.6 mm
进样循环时间	17 s (包括洗针则 60 s)
进样方式	全定量环进样, 部分定量环进样, 携带进样
进样重复性	全定量环方式 < 0.3% 部分定量环方式 < 0.5% 携带进样方式 < 1%
进样残留	< 0.05%
制冷范围 (可选)	4 °C 至室温以下 3 °C
噪音	< 70 dB

XRF7 便携能量色散 X 射线荧光分析仪

XRF7 便携能量色散 X 射线荧光分析仪是专业的 RoHS/WEEE 指令筛选仪器。该仪器提供一种快速、可靠、无损样品的筛检手段, 对于塑料外壳、印刷电路板 (PCB)、电缆、含镀层的紧固件等都可以用这一件轻便设备进行多元素无损检测。轻扣扳机, 对样品中的镉、铅、汞、铬总量、溴总量及其他构成元素进行定量分析, 快速判定检测结果。使您在更短的时间内处理更多的样品, 避免因繁琐的常规分析而费时费力。XRF7 开拓了新的 RoHS 指令 QA/QC 分析程序, 是您最理想的筛选工具。

XRF7 同时也遵循 WEEE 指令, 适用于制造业、废料回收等筛检工作。

XRF7 便携能量色散 X 射线荧光分析仪的主要特点为:

- RoHS/WEEE 指令快速筛选;
- 无需样品前处理、进行非破坏性分析;
- 短时间快速分析;
- 现场直接分析测定;
- 多种定量分析方法;
- 创新的薄样技术与厚样技术相结合, 在样品进行前处

理后, RoHS 典型元素检出限可达 1mg/kg 数量级;

- 完善的保护功能: 安全锁、感应光闸辐射防护设计, 安全可靠;
- 种类齐全的标准样品相配套 (PP、ABS、PE、铝合金等);
- 彩色触摸屏菜单操作;
- 无限量数据存储。

仪器的创新点为:

薄样技术与厚样技术两种 X 荧光能谱应用技术的结合, 使得该仪器既能对大量样品作快速的初步筛检实验, 也可以对经过前处理后的样品作较慢的实验室级别细致检测。相当于同时拥有了便携和中档台式两台 X 荧光能谱分析仪。

仪器的应用范围:

- 电子元器件、连接件、线路板;
- 各种焊锡材料中的 Pb、Cd、Ag 等;
- 金属部件、合金框架等;
- 聚合物中 Br、Pb、Hg、Cd 等。



综 述

近代分析仪器及其发展 (一)

(北京普析通用仪器有限责任公司 分析中心 北京 100081)

Recent Analysis Instruments and Development

Beijing Purking General Instrument Co., Ltd Analytical Centre

近代分析仪器的发展促进了分析化学向纵深发展,并在国民经济各个领域获得了广泛的应用,从航天材料、食品安全、环境污染、医疗卫生、地质勘探、工业生产、农业生产、检验检疫诸多方面都离不开分析仪器。现代分析化学的发展趋势是高灵敏度、高选择性(复杂体系)、智能化、快速、自动、简便、经济。对分析仪器而言,一方面要降低仪器的信噪比,另一方面是各类分析仪器的联用,特别是分离仪器和检测器的联用,如色谱仪(气相色谱、液相色谱或超临界流体色谱仪、多维色谱仪等)和各种分析仪器(质谱、核磁共振波谱、傅立叶红外光谱、原子吸收光谱和原子发射光谱)的联用,利用前者的优异的分选功能,将组分分离后由后者加以识别,进行定性和定量分析。此外,近红外光谱化学计量学软件设计及其在各行业的应用软件(包括建模、校准、评价、数据优化等软件和软件包)的开发和完善也将成为国内外分析仪器发展的另一个热点。

1 原子光谱分析法

1.1 原子发射光谱分析法(AES)

21世纪新兴的原子光谱分析光源是等离子体光源(plasma source),分为直流等离子体(DCP)、高频电感耦合等离子体(ICP)和微波等离子体(MP)。直流等离子体是最早用于原子光谱分析的一种等离子体光源,功率较ICP低,雾化器不易堵塞,总氩气的用量只及ICP耗气量的一半,无高频辐射,检出限与ICP相近或稍差,精密不如ICP好,线性范围比ICP窄,基体效应比ICP严重,电极易污染。ICP具有优良的分析特性,被测元素能有效的进行原子化和消除化学干扰,工作曲线有较宽的线性范围,达4~6个数量级,信噪比高,可快速进行多元素的同时测定。微波等离子体包括电容耦合微波等离子体(CMP)和诱导微波等离子体(MIP),常用微波频率为2450 MHz,主要优点是激发能力强,以He气为工作气体时,可以测定包括卤素在内的几乎所有元素,有很好的检出限。AES法广泛应用于钢铁、合金、有色金属、地质、石化等领域的分析。

1.2 原子吸收光谱法(AAS)

按照所用的原子化方法的不同,可分为火焰原子吸收法(FAAS)、石墨炉原子吸收法(GFAAS)和石英炉原子化法,可以在较低的温度下原子化,包括汞蒸气原子化、氢化物原子化和挥发物原子化。背景校正器有氘灯背景校正器、塞曼效应背景校正器、自吸背景校正器。原子吸收法的优点是检出限低,FAAS为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ g/mL, GFAAS为 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ g/mL。目前,与其他分析技术联用促进了原子吸收光谱法的发展。与流动注射联用,消除了基体效应,提高了测定灵敏度和精密性。与氢化物发生器联用,使测定Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Se、Te、In、Tl等元素的检出限降低到ng以至pg级。AAS法广泛应用于天然水、海水、生物样品、食品、中药、有色金属和合金、工业原料、化工产品、地质样品的分析。

1.3 原子荧光光谱法(AFS)

原子荧光光谱在元素及其形态分析方面有着广泛的应用,特别是与氢化物发生技术的结合,在测定地质样品、钢铁合金、环境样品、食品、生物样品等中的Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te、Hg和Cd等元素都有很好的效果。原子荧光光谱法的特点是谱线简单、光谱干扰少、检出限低,测定空气中的汞,检出限达到每立方米 2.2×10^{-9} 个原子,可进行多元素同时测定,校正曲线的线性范围宽,达到4~7数量级,适用元素的范围不如AES和AAS广泛。AFS法与AAS、AES分析技术互相补充,在冶金、地质、环境监测、生物、医学分析等领域得到了日益广泛的应用。

2 分子光谱分析法

2.1 紫外-可见分光光度法(UV-VIS)

紫外可见分光光度法是历史最悠久、应用面最为广泛的一种仪器分析方法,现在又发展了多种分光光度测量技术,如双波长(三波长)分光光度法,可以有效地消除复杂试样的背景吸收、散射、浑浊对测定的影响,很适用于生物样品和环境样品的分析。胶束增溶分光光度法可以提高测定选择性和灵敏度,摩尔吸收系数一般可达 10^6 L/(mol·cm)。导数分光光度法提高了对重叠、平坦谱带的分辨率与测定灵敏度,示差分光光度法提高了测定很稀或很浓溶液吸光度的精度。正交函数吸光光度法在吸收曲线的某一区域选择适当的正交多项式,使干扰组分的正交多项式系数最小,以致可以忽略不计,用待测组分的正交多项式的系数进行定量分析。随着化学计量学方法的兴起,出现了多种计算机辅助分光光度法,如因子分析、偏小二乘法、多元线性回归分光光度法等,可以在谱带严重重叠的情况下,不经分离可以直接实现多组分的同时测定。此外,还有流动注射吸光光度法、动力学吸光光度法、浮选吸光光度法、固相吸光光度法、计量学吸光光度法等。

2.2 红外光谱吸收法(IR)

红外光谱能提供有机化合物丰富的结构信息,特别是中红外光谱是鉴定有机化合物结构最主要的手段之一。近年来,近红外光谱技术与各种化学计量学算法相结合,取得了显著的研究成果。目前,傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),逐渐取代了色散型红外光谱仪,它主要由红外光源、光学系统、检测器以及数据处理与数据控制系统组成。现在数据库已储存有大量的有机化合物的标准红外图谱,检索也十分方便。对于化工生产控制和未知物剖析有很大帮助。

随着红外分析技术的发展,红外光谱的应用领域不断扩大。利用热重分析—傅立叶红外光谱联用(TGA-FTIR)分析物质热变过程的挥发性物质的热变机理的研究。气相色谱-傅立叶变换红外光谱联用技术(GC-FTIR)更是分析复杂有机化合物的有力工具,检出限达到几百甚至几十微克级。傅立叶变换红

外光谱与显微镜联用已成为一种微量和微区分析的新技术。借助于化学计量学的发展,近红外(NIR)光谱技术迅速发展,形成“三位一体”的技术,即将近红外光谱仪、化学计量学软件和应用模型三部分有机地结合起来,这项技术从农业上开始,渗透到石化领域,并发展极快。

2.3 光声光谱法(PAS)

光声光谱法的基础是光声效应。光声光谱法的特点是:灵敏度高,比普通分光光度法高2~3个数量级,应用范围广,可用于不透明固体、液体、气体和薄层样品分析,尤其可用于常规光谱仪难以分析的深色不透明或高散性的样品(如深色催化剂、生物活体试样等制样困难的橡胶和高聚物)的分析,用于检测大气中的氯乙烯、六氟化铀、氟里昂等污染物的含量,检出限可达到 10^{-9} g量级。

2.4 拉曼光谱法(Raman Spectroscopy)

拉曼光谱的特点对于非极性基团、碳链和环的骨架的振动,拉曼光谱比红外光谱具有更强的特征性,并能很好地区分异构体。水的红外吸收强,而拉曼散射弱,很适合在水溶液介质中研究生物大分子的结构。拉曼光谱较红外光谱简单,没有倍频和组合频信号,减少了谱带重叠干扰的可能性,制样比较简单,液体、固体、粉末试样可直接测定。傅立叶变换拉曼光谱仪使用的激光源功率低,减少了光源对有机样品和生物样品的光热分解和荧光对测定的干扰。拉曼光谱主要用于化合物分子结构的鉴定,利用微分析装置将激光聚焦到很小的特定微区获得的显微拉曼光谱,特别适合半导体、陶瓷、生物活体和矿物等不均匀物质的分析。

2.5 分子荧光和磷光光谱(Molecular Fluorescence and Molecular Phosphorescence Spectroscopy)

分子发射光谱法包括分子光致发光(如分子荧光和分子磷光)分析法与非光致发光(如化学发光和生物发光)分析法。在荧光光度计上,配置磷光附件,或利用时间分辨技术可以进行磷光测定。分子荧光和分子磷光可用于研究物质的电子状态、发光体的分子取向、发光过程动力学等。通过直接测定含量发光物质,能测定的元素达60多种。通过化学反应,将不发光或荧光量子产量很低的物质转变为适合于测定的荧光物质,在环境监测、生物医学、临床化学、DNA测序、基因分析、跟踪化学等方面都有广泛的应用。

2.6 化学发光分析法(Chemiluminescence)

化学发光分析法是分子发光法的一种,大部分有机生色基团的激发能约为50~102 kcal/mol,相应于280~580 nm的光谱区,正处于大多数氧化还原反应的能量区,故化学发光反应大多为氧化还原反应。如卵磷脂等不饱和脂肪酸组成的脂质体,通过不饱和脂肪酸的自氧化,使脂质体膜产生超微弱发光。化学发光分析法的主要特点是灵敏度高,检出限达到 10^{-11} mol/L的生物样品,重现性好,线性范围宽,仪器比较简单,操作方便。化学发光现象在分析化学、生物化学、环境科学、材料分析中有着广泛的应用。

3 X射线分析

3.1 X射线荧光分析(XRF)

X射线荧光分析法是基于X射线的荧光波长与强度进行定性和定量的分析方法。X射线荧光法的特点是分析灵敏度高,检出限可达到 10^{-7} ~ 10^{-9} g/g;从元素周期表中原子序数4的铍(Be)到原子序数92的铀(U)都可分析。测定的浓度范围宽,从常量

到痕量都可测定,测定精度高,采用基本参数分析法可实现无标分析。分析过程中不破坏试样,便于无损分析,分析速度快,易于实现分析自动化,缺点是仪器设备昂贵。目前,在执行RoHS指令对电子电器产品污染物测试中,应用XRF对大量电子电器样品进行定性筛选发挥了很重要的作用。

3.2 X射线衍射分析(XRD)

X射线衍射分析主要用于物相分析、结构分析和结构鉴定,它具有多种形式,其中粉末衍射仪是目前研究粉末X射线衍射最常用的仪器。X射线衍射分析为我们提供了一种定性鉴定晶体化合物、定量测定混合物中晶体化合物及研究晶体结构方便而有效的方法,在化学、物理学、生物学、材料学以及矿物学等领域都有广泛的应用。

X射线光谱的定性分析包括试样的X射线光谱记录和峰的识别,定量分析是测定试样中待测元素的特征谱线强度,并把强度转化为元素含量。

4 波谱分析

4.1 电子顺磁共振波谱(EMR)

电子顺磁共振是电子自旋共振的一种,专指顺磁物质的电子自旋共振。在外磁场的作用下,具有未成对电子的顺磁物质(如自由基、过渡金属离子、晶体中的缺陷、多重态分子、碱金属的自由电子、半导体的杂质等),有净电子自旋和相应的磁矩,在磁场中以一定的频率转动,当外界加入射频磁场的频率与未成对电子的转动频率相同时,分析吸收一定能量的微波在未成对电子自旋分裂成的不同能级之间跃迁,形成电子自旋共振吸收波谱。谱线峰面积与未配对电子的浓度成正比。

4.2 核磁共振波谱(NMR)

上世纪70年代后期,脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪问世,使用强而短的脉冲让所观察的不同官能团中所有同位素核都发生核磁共振信号,计算机记录信号强度随时间衰减的过程,得到信号强度对频率关系的谱图。核磁共振波谱给出的结构信息是最严格和准确的。结构中每个官能团和结构单元都有确切对应的峰,反之,每一个吸收峰都能找到确切的归属。可以通过化学位移和耦合常数获取有机化合物的相关信息。目前广泛使用的是 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振仪器,核磁共振波谱是有机结构分析最有效的手段之一。但仪器价格和维持费用高。

5 质谱分析法(MS)

按质量分析器分,可以分为扇形场质谱仪、四极杆质谱仪、飞行时间质谱仪、离子回旋共振质谱仪、离子阱质谱仪等。按离子源类别分,可以分为火花源质谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、二次离子质谱仪等。按分辨率分,可以分为高分辨率质谱仪,分辨率在10000以上的,如双聚焦质谱仪和傅立叶变换离子回旋共振质谱仪;低分辨率质谱仪,在1000以下的,如单聚焦质谱仪、四极杆质谱仪、不带反射静电透镜的飞行时间质谱仪。借助色谱分离的能力,气相色谱—质谱联用发展已相当成熟,通常使用电子离子源,接口是分子分离器,操作条件稳定,得到的谱图可以与标准谱库比较,主要用于相对分子量小、易挥发的有机化合物分析。液相色谱—质谱联用发展较晚,采用的接口有传送带和热喷雾,主要用于大分子、热不稳定、难汽化和强极性有机化合物的分析。采用离子漂流管为质量的飞行时间质谱仪已成为当今质谱仪发展的主流。

(待续)



浅析石墨炉原子化器的发展趋势

郑清林

(北京普析通用仪器有限责任公司 北京 100081)

摘要: 本文简述了石墨炉原子化器的发展历程, 比较了两种不同结构的石墨炉原子化器的多种性能指标, 分析了石墨炉原子化器的发展趋势。

关键词: 石墨炉原子化器; 纵向加热; 横向加热; 发展

现代石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)已经成为微量样品分析和痕量、超痕量元素检测的重要方法^[1], 而石墨炉原子化器作为石墨炉原子吸收光谱法的核心, 它的发展更是对石墨炉原子吸收光谱法有着举足轻重的影响。

1 石墨炉原子化器的发展历程

1.1 纵向加热石墨炉

石墨炉原子化器起源于1959年L'vov的工作, 而其商品化还得益于Massmann对L'vov炉的发展和大胆改进, 1968年Massmann炉问世。自20世纪70~80年代末商品石墨炉原子化器均为Massmann管形炉, 广为分析工作者所熟悉。这种石墨管是以两端通低压大电流加热, 加热方向与石墨管平行, 称之为纵向加热。用L'vov的恒温原子化的思想要求, 纵向加热石墨管在结构上存在先天性缺陷, 即由石墨管两端接触的电极必须水冷。这就使石墨管两端的热量不断被带走, 造成管的两端温度低中心部分高的状态, 形成了原子化过程中明显的温度梯度。文献报道了HGA-2100型炉, 如果管中心的温度加热到3000℃, 其温度梯度达到800℃^[2]。同时在原子化过程中产生的化学、物理干扰, 给分析造成了极大的困难。到了20世纪80年代末, 纵向加热石墨管在原子化过程中的温度特性有了明显的改善, 一直至今多数厂家仍在使用纵向加热石墨炉, 但是其在原子化过程中造成的温度梯度、背景干扰只是有了减轻, 并没有明显或根本解决。为改变这一局面, 人们从改变石墨管形状等方面努力, 以求尽可能扩大原子化过程中石墨管的恒温空间, 于是便出现了横向加热石墨炉。

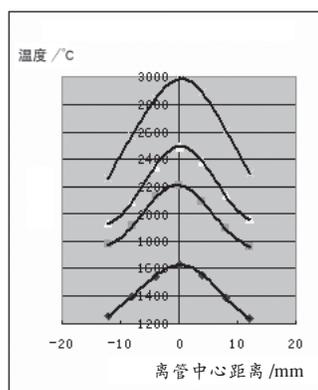


图1 纵向加热石墨炉时空温度分布曲线图

1.2 横向加热石墨炉

横向加热石墨炉是指在与石墨炉长度方向相垂直的方向对其加热, 即电流通过的方向与石墨管方向正交。这种加热方式避免了通水冷却电极时带走石墨管两端热量的问题, 从理论上讲在石墨管长度方向上不存在温度梯度。最早的横向加热石墨炉是20世纪70年代Varian生产的CRA-63型石墨炉, 夹于两个加热炭棒之间的石墨管仅长9 mm。因长度太短无法显示横向加热的性能而不被人们认识。直到20世纪80年代, 瑞典的W.Frech^[3]提出了一个比较完善的能加工制作的横向加热石墨炉方案, 并自行加工制作了横向加热石墨管, 与HGA-600型进行了对比实验, 分析数据都明显优于传统的纵向加热的Massmann石墨炉。直到1990年, 才由美国的Perkin Elmer公司推出了世界上第一台商品化横向加热石墨炉GFAAS仪器^[4]。但由于横向加热石墨炉几何形状较为复杂, 加工有一定的难度, 对技术要求比较高, 至今世界上也只有不到十家公司采用, 国内只有北京普析通用仪器公司采用。

2 横向加热石墨炉与纵向加热石墨炉的性能比较

2.1 温度的均匀性和恒温区域

两种石墨炉的设计结构就注定了横向加热石墨炉有着更好的温度均匀性和更大的恒温区域, 由于横向加热石墨管的两端与冷却部分不接触, 两端的热散失很小, 沿管长度方向的温度梯度大为减少, 其恒温区域大大增加, 这样就更好地适应了L'vov的恒温原子化的思想要求, 图1和图2为两种石墨炉在升温原子化过程中的时空温度分布曲线图。

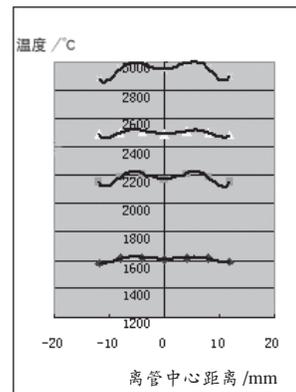


图2 横向加热石墨炉时空温度分布曲线图

2.2 抗基体干扰能力

北京普析通用仪器公司曾做过这方面的对比实验^[5],用两种结构的石墨管分别测定了 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb 标准液和含

$0.5\%\text{NaCl}$ (作为基体) 的 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb 标准液的吸光度,结果见表 1。

表 1 横向加热和纵向加热的抗基体干扰能力比较表

类别	横向加热石墨管	纵向加热石墨管
含 $0.5\%\text{NaCl}$ (作为基体) 的 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb 标准液的吸光度 (Abs)	0.3221	0.1052
$100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb 标准液的吸光度 (Abs)	0.2207	0.3206
上述两种标准液吸光度之差值 (Abs)	0.1014	0.2154

由上面表中数据可以看出,用横向加热石墨管测得的两溶液吸光度之差值明显小于纵向加热石墨管,即用横向加热石墨管测得的两溶液吸光度较纵向加热石墨管更为接近,由此表明横向加热石墨管的抗基体干扰能力较强,而纵向加热石墨管抗基体干扰能力有限。

2.3 原子化温度和原子化时间

对具有氘灯背景校正装置的横向加热石墨炉的分析性能进行实验研究,并与用纵向加热石墨炉获得的数据进行比较^[6]。实验数据表明:横向加热石墨管的原子化温度要比纵向加热的石墨管低 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 。在横向加热石墨管中原子化时间 $\leq 2\text{ s}$;纵向加热石墨管在 $3\sim 6\text{ s}$ 之间。横向和纵向加热的原子化温度比较见表 2。

表 2 横向加热和纵向加热原子化温度比较表

元素	纵向加热原子化温度 $T/^\circ\text{C}$	横向加热原子化温度 $T/^\circ\text{C}$
Cd	2000	1700
Mn	2400	1600
Mo	2700	2400
Ni	2400	2250
Pb	2000	1800
V	2700	2500

正是由于横向加热石墨炉的原子化温度较低,所以利用横向加热石墨炉可以测定更多的高温元素。

2.4 记忆效应

横向加热平台石墨管测定易形成碳化物的元素钼时,较纵向加热石墨炉所产生的记忆效应要小^[5]。图 4 和 5 是用普析通用公司生产的横向加热和纵向加热石墨管测试 Mo 元素的结果^[5]。

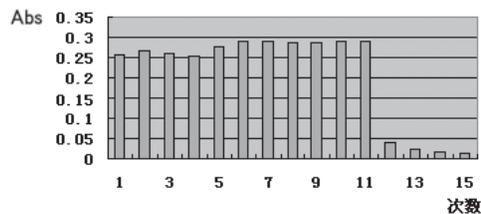


图 4 横向平台石墨管测钼记忆效应

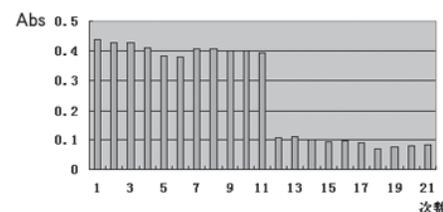


图 5 纵向石墨管测钼记忆效应

2.5 特征质量和使用寿命

对具有氘灯背景校正装置的横向加热石墨炉的分析性能进行的实验研究可知,用横向加热石墨管获得的特征质量 m 普遍优于纵向加热石墨管,其以 18 种元素的标准溶液进行系统实验,记录每个元素的原子吸收信号轮廓,具体的实验情况可参阅本文之参考文献 6。而笔者在对石墨管使用寿命进行测试时发现,使用普析通用公司新研制出的横向加热石墨管测定元素 Mo 时,高达 600 多次后其灵敏度等各方指标依然良好,而纵向加热石墨管进行同样测试,其使用寿命则大为缩短,减少约 200 次。

2.6 加工技术

纵向加热石墨管,呈桶形,容易加工制造,经过 30 多年的发展其加工技术相对比较成熟,而横向加热石墨管的几何形状比较复杂,对加工的精度要求很高,所以具有良好分析性能的横向加热石墨管尚属少数。作为一个关键而又易耗部件,它的昂贵又大大阻碍了横向加热石墨管的普及。国家地质实验测试中心的陈友祚教授多年来一直从事石墨管的研制,造诣颇深。其研制的 YY1、YY2 型横向加热石墨管^[7, 8],性能优越,价格低廉。在此基础上,借鉴国外产品的经验,又研制了 YY3 型横向加热平台石墨管,分析性能又上了一个新的台阶。而北京普析通用仪器有限责任公司凭借其强大的技术优势,成为国内唯一能够自己生产横向加热石墨管的原子吸收生产企业。经过诸多开发人员的努力,克服了许多技术难题,先后开发生产了普通石墨管,非平台石墨管,平台石墨管等多种类型的横向加热石墨管,其各项技术指标均达到先进水平,而价格却比同等水平的进口横向加热石墨管低了许多。

3 石墨炉原子化器的发展趋势

3.1 从性能上看

从上面的性能指标对比情况可以看出,横向加热石墨炉



有着诸多的优势,注定了横向加热石墨炉必将得到很大的提高和普及。

3.2 从需求上看

尽管横向加热石墨炉在加工技术和价格上尚存在一定的难度,但随着社会对微量样品分析和痕量超痕量元素检测要求的提高,必将要求科研工作者在该方面加大研究,改进加工技术,降低加工成本。同时,随着整个加工行业的全面提高,横向加热石墨炉也肯定能获得长足发展。

3.3 从石墨炉原子化器的发展现状看

随着社会上对横向加热石墨炉需求的增长,越来越多的仪器生产企业和科研机构加大了对横向加热石墨炉的开发力度。国际上,美国的Perkin Elmer公司的PE AA800、AA600,德国耶拿公司的 novAA400、ZEE nit700、ZEE nit600、ZEE nit650,加拿大Aurora生产的AI1200等石墨炉原子化器都是采用横向加热,当然还有美国的Varian、澳大利亚GBC等公司均推出了最新的横向加热石墨炉原子吸收光谱仪。国内众多的原子吸收生产厂家中,北京普析通用公司也先后推出了采用横向加热石墨炉的TAS986和TAS990型原子吸收光谱仪。

总之,随着社会需求的增加和各方面条件的成熟,原子化性能优良、稳定、加工方便、加工精度高、互换性强、价格低廉将是石墨炉原子化器发展趋势。毫无疑问,横向加热石墨炉原子化器必将担负起如此重任。

参考文献:

- [1] 胡延杰.原子吸收光谱仪器九十年代前半期的重大发展. PE 中国快讯.1997,(1):3.
- [2] Sturgeon R E,Berman S S. Determination of the efficiency of the graphite furnace for atomic absorption spectrometry . Anal. Chim. Acta, 1980,117:267~283.
- [3] Frech W,Baxter D C. Spatially isothermal draphite furnace for atomic absorption spectrometry using side-heated cuvttes with integrated contact. Anal.Chem., 1986, 58(9):1973~1977.
- [4] 程鸿申,白喜萍,张云霞.原子吸收光谱仪用石墨管的现状和发展.碳素.1992,2: 1~7.
- [5] 王小菊.横向加热石墨管的发展与应用优势.普析通用.2005,10(2): 24~27.
- [6] 何志荣 陈江韩 何华焜横向加热石墨炉的分析性能研究.高等学校化学学报.1998,4(19):534~537.
- [7] 程志臣,王学锋,陈友祯等.两种横向加热石墨管原子化性能的比较[J].岩矿测试.2001,20(3):220.
- [8] 程志臣,杨志杰,陈友祯等. YY2型横向加热石墨管原子化性能的研究.主编.微量元素研究进展(第四辑)[M].上海:第二军医大学出版社,2001, 101.

『 仪器使用知识 』

TAS 系列原子吸收分光光度计使用注意事项

为了用户能够安全使用 TAS 系列原子吸收分光光度计等仪器,本文阐述以下几点仪器使用中的注意事项,以便用户在进行操作按照安全的方法进行相关实验,能够更好的提高使用效率。

1 点火前的注意事项

- 1.1 在燃烧器安装进入燃烧室前,不要点燃火焰。在喷雾器安装进入燃烧室前,不要点燃火焰。水充满排水容器前,不要点燃火焰。
- 1.2 当用 TAS-990 时,不要移开热保护盘。仪器内部的火焰温度是不可靠的。在点燃火焰前请检查气体流量设置。燃烧前请不要直接用手触摸火焰防护装置。
- 1.3 不要用常规燃烧器点燃乙炔—氧化亚氮火焰。不要将手指放入灯架,点火器,火焰检测装置前。不要将任何异物放入灯座里。不要直接用手触摸雾化器毛细管末端清洗线。清洗线可能会粘住你的手指。

2 点火时的注意事项

- 2.1 当按下点火按钮时,不要把你的脸和手放在燃烧器室里面。不要从燃烧室顶上观看,不要将手放在燃烧室的上方。笑气—乙炔火焰点燃时,当火焰上升至仪器上方大约 40 cm,尤其要小心。在点燃之前,确定关闭火焰防护罩(燃烧室门)。
- 2.2 燃烧时请不要移动雾化器。燃烧时请不要移动排水管。燃烧时请不要移动燃烧器。
- 2.3 燃烧器红热时,请不要触摸。氘灯红热时,请不要触摸。
- 2.4 火焰熄灭的 20 分钟之内不要直接用手触摸火焰防护装置。不要在火焰上放任何物质。除了分析,请不要将火焰挪为它用。
- 2.5 不要将电源电缆插入不提供接地的终端上的插口。不要随意丢弃空心阴极灯,部分个别阴极金属可能有毒或容易燃烧。

(待续)



研究报告

原子荧光光谱法测定植物样品中痕量镉的含量

杨景广 蔡敏

(北京普析通用仪器有限责任公司 北京 100081)

摘要:建立了微波消解—原子荧光光谱法测定植物样品中的镉含量的方法。用微波消解仪器对植物样品进行消解,在最佳仪器、反应条件下测定植物样品中镉的含量。镉浓度为 $0.1\sim 0.8\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时荧光强度与镉浓度呈显著的线性关系, $r=0.99953$,方法的检出限为 $0.0018\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。向植物样品中分别添加一定浓度的的镉,3个样品的回收率在 $90.4\%\sim 92.1\%$ 之间。方法的精密密度为 1.64% 。该方法简便、快速,有较高的灵敏度、准确度、精密密度和较低的检出限,适合植物样品中镉含量的测定。

关键词:植物样品; 镉; 原子荧光光谱法

镉(cadmium)是具有蓄积性的有害元素,是中国药典中所确定的重金属的一种。进食少量的镉便有可能引发严重的中毒症状。镉会损坏人体肾近曲小管上皮细胞,临床上出现高钙尿、蛋白尿、糖尿、氨基酸尿,最后导致负钙平衡,引起骨质疏松症^[1]。我国食品中镉的卫生标准规定水果类限量为 $0.03\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,大米的限量最高,也只允许小于 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。它也是环保分析中的重要元素,世界卫生组织对饮用水中镉的控制限已修改为 $0.003\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,美国国家环境保护标准也修改到了 $0.005\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,因此对镉的检测需采用灵敏度较高的方法。

微波消解技术是一种新的试样消解技术,国内自1986年首篇微波制样技术报告以来,近几年此方面的研究发展很快^[2],已广泛应用于消化食品、冶金、地质样品和化妆品等^[3-7];中国药典2005年版已将微波消解法收入附录中,作为原子吸收法检测中药材中重金属含量的样品前处理方法之一^[8]。本文成功运用了微波消解—原子荧光光谱法测定植物样品中的镉的含量,方法具有很好的灵敏度、准确度、精密密度,适合植物样品中镉含量的测定。

1 实验部分

1.1 原理

植物样品经消解后,在酸性条件下,被还原剂还原成镉的挥发性组分,用载气将挥发性组分导入原子化器中进行原子化。在特制镉空心阴极灯的照射下,基态镉原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度在固定条件下与被测液中的镉浓度成正比,与标准系列比较定量。

1.2 仪器

PF6全自动多通道原子荧光光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司);Cd高强度空心阴极灯(有色金属研究院);MDS-6微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司);EH35B型电子控温电热板(莱伯泰科有限公司);Human系列超纯水器(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品的处理

取样品粉末 0.3 g ,精密称定,置于聚四氟乙烯消解罐

中,精密加入硝酸—高氯酸(4:1)混合酸 5.0 mL ,盖好内盖,旋紧外套,置适宜的微波消解微波炉内进行消解(微波消解条件参见表1),消解完毕,将消解罐放在通风橱内,降温至接近室温,将消解罐外罐上盖打开,放置至大量红棕色氮氧化物散尽,然后取出内罐,置于可调温电热板上加热赶酸,直至消解罐内溶液近干时,即可停止加热,冷却至室温,用少量去离子水转入 25 mL 量瓶中并定容。精密吸取上述溶液 5.0 mL ,置 25 mL 量瓶中,加入 0.5 mL 浓盐酸,用水稀释至刻度,摇匀,静置分层备用。同时做试剂空白。

表1 微波消解条件

序号	P/Mpa	t/min	P (功率) /W
1	0.5	2	400
2	1.0	3	600
3	1.5	5	600
4	2.0	5	800

1.3.2 标准系列溶液的配制

精密吸取镉单元素标准溶液适量,用 $2\%(v/v)$ 的盐酸逐级稀释到 $10\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,即为镉标准应用液,宜临用前配制。

分别吸取镉标准应用液 $0.0, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0\text{ mL}$ 于 100 mL 量瓶中,用 10 mL 水稀释后,加入浓盐酸 2.0 mL ,用去离子水定容至刻度(相当于镉浓度 $0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$),摇匀,静置分层,即得标准系列(此标准系列应现用现配)。

1.3.3 仪器最佳工作参数

灯电流 40 mA ,光电倍增管负高压 280 V ,原子化器高度 8 mm ,原子化器温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,载流盐酸 $2\%(v/v)$,硼氢化钾 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (溶于 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾中),载气流量 $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,屏蔽气流量 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,读数时间为 13 s ,延迟时间为 3 s 。

1.3.4 样品的测定

按照“1.3.3”所列仪器最佳工作参数,对标准系列溶液的上清液进行测定,以荧光强度对溶液中镉浓度做工作曲线,然后取试样溶液及试剂空白的上清液上机测定,仪器自动计算并打印结果。

2 实验条件的考察

2.1 微波消解条件的选择

微波消解常用硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、高氯酸、过氧化氢等作为溶剂,因植物样品成分复杂,为增加氧化剂对供试品有机质的氧化能力,本实验采用混合酸消解供试品,并对硝酸-过氧化氢、硝酸-盐酸、硝酸-硫酸、硝酸-高氯酸进行优选。实验结果表明,硝酸-高氯酸(4:1)不但可将绝大多数的植物样品很好地消化,还可利用高氯酸沸点稍高于硝酸而将消解液中的硝酸赶尽,减少残留硝酸对实验的影响。实验中对微波消解的条件进行了考察,得到最佳的消解条件见表1。

2.2 测定条件的优化

2.2.1 载流盐酸浓度的考察

考察了载流盐酸浓度对镉荧光信号的影响,如图1所示

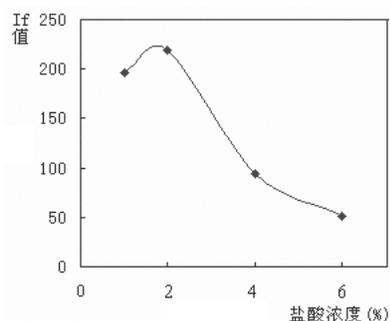


图1 盐酸浓度对镉If值的影响

载流盐酸的浓度在1.0%~6.0%, 0.2 ng·mL⁻¹的镉溶液其荧光强度较强,本实验选择2.0%盐酸作为载流。

2.2.2 硼氢化钾浓度的考察

对硼氢化钾浓度进行了考察,如图2所示:硼氢化钾的浓度为20 g·L⁻¹时,镉的荧光强度达到最高点且基本保持稳定,其浓度大于20 g·L⁻¹时,荧光强度反而减弱。硼氢化钾的用量不足,氢化反应不完全,灵敏度低;硼氢化钾用量过大,反应生成的氢气量太大,稀释原子蒸气,灵敏度也会下降,荧光强度就会减弱,重现性也变差,故本实验采用20 g·L⁻¹的硼氢化钾溶液。

3.2 样品测定及精密度

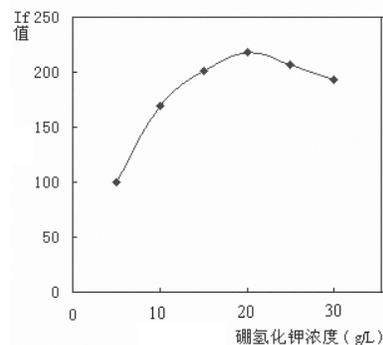


图2 硼氢化钾浓度对镉If值的影响

3 实验结果与讨论

3.1 标准曲线及检出限

按照“1.3.3”仪器最佳工作参数,绘制标准曲线见图3,线性良好,线性相关系数为0.99958,曲线方程为 $If = 1019.9214 \times C + 18.0431$ 。连续测定标准空白溶液11次,计算其标准偏差,根据曲线方程的斜率,计算求得方法的检出限为0.0018 ng·mL⁻¹。

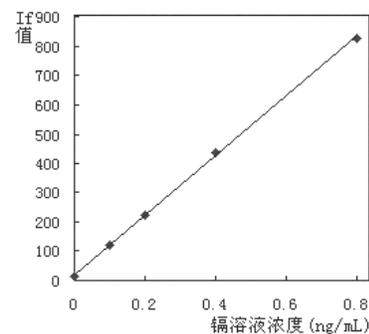


图3 镉溶液标准曲线

本实验对植物样品中的镉含量进行了7次测定,结果见表2。RSD为1.64%,说明该方法的精密度良好,适合该样品的测定。

表2 样品测定结果及精密度

样品质量/g	样品中镉含量/(ng·g ⁻¹)	样品平均值/(ng·g ⁻¹)	RSD/%
0.5109	68.1	68.0	1.64
0.5068	67.9		
0.5094	67.1		
0.5112	69.2		
0.5140	67.7		
0.5008	66.4		
0.5121	69.6		

3.3 回收率实验

取植物样品3份,每份0.5 g,精密称定,各加入一定浓度的镉标准溶液,按“1.3.1”的方法进行处理,对镉含量进行测定,结果见表3,计算回收率,结果在90.4%~92.1%之间,说明该方法具有很好的准确度。

表3 加标回收率实验结果

样品质量/g	样品中镉含量/(ng·g ⁻¹)	加标量/(ng·g ⁻¹)	测得值/(ng·g ⁻¹)	回收率/%
0.5062	68.0	25	90.6	90.4
0.5051		50	113.6	91.2
0.5102		100	160.1	92.1

4 结论

目前用于测定镉含量的报道中大多采用原子吸收法,而这种方法存在称样量大、空白值高和测试烦琐等问题^[9],本



方法采用微波消解-原子荧光光谱法测定植物样品中的镉的含量,结果表明方法灵敏度高,检出限低,精密度好,准确度高;试剂用量少,减少对环境的污染;操作简便,实现了自动进样,大大提高了工作效率,因而该方法在植物等样品中镉的检测中具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 杨惠芬,戴寅,王叔淳等. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997, 126: 21~31.
 [2] 孙玉岭,刘景振. 微波溶样在元素检测方面的应用研究. 中国公共卫生, 2002, 18(2): 231.
 [3] 江志刚,张建树. 氢化物-原子荧光法测定海产品中的微量砷. 光

谱实验室, 1999, 16(3): 333.

- [4] 孙汉文,吕运开,张德强等. 用氢化物原子荧光光谱法测定蔬菜中的微量砷. 河北大学学报, 1999, 19(3): 246.
 [5] 杨东才,宁冬青,李为理等. 微波消解-原子荧光光谱法测定中药材中痕量镉. 药物分析杂志, 2006, 26(1): 30~34.
 [6] 王永芳. 氢化物发生原子荧光法在食品分析中的应用. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(5): 633.
 [7] 陈晓云. 氢化物发生-无色散原子荧光分析法的进展及在农产品检测分析中的应用前景. 辽宁农业科学, 2000, 3: 42.
 [8] 中国药典. 2005, 1: 附录 43.
 [9] 张优珍. GFAAS 法测定饲料中的镉和铅[J]. 地质实验室, 1995, 11(5): 285~287.

Determination of Trace Amounts of Cadmium in a Plant Sample by Atomic Fluorescence Spectrometry

YANG Jing-guang, CAI Min

(Beijing Purkinje General Instrument Co.,LTD Beijing 100081)

Abstract: To establish a method for the determination of cadmium in plant material by Atomic Fluorescence Spectrometry using microwave digestion. Under the proposed conditions, determine cadmium in plant material using microwave digestion. The results showed that the significant linear relations between Cd concentration and fluorescence intensity in the range of 0.1~0.8 ng · mL⁻¹. The detection limit was 0.0018 ng · mL⁻¹. The average recovery rates were in the range of 90.4%~92.1%, when plant samples were added with cadmium. The RSD for cadmium was 1.64%. This method is simple, rapid, high sensitivity, accurate, precision and low detection limits. And it suits the purpose of the determination for cadmium in plant material.

Key words: Plant Material; Cadmium; Atomic Fluorescence Spectrometry

双水相萃取法分离铍(Ⅱ)、铁(Ⅲ)与铁(Ⅱ)、铬(Ⅲ)、锰(Ⅱ)、铝(Ⅲ)

卓馨¹ 张莉¹ 石影²

(1 安徽省宿州学院化学系 234000; 2 淮北煤炭师范学院化学系 235000)

摘要: 研究了在聚乙二醇2000(PEG)-硫酸钠(Na₂SO₄)-邻苯二酚紫(PV)体系中铍(Ⅱ)、铁(Ⅲ)、铁(Ⅱ)、铬(Ⅲ)、锰(Ⅱ)、铝(Ⅲ)的萃取行为。实验结果表明,铍(Ⅱ)在pH 3.5~7.0及铁(Ⅲ)在pH 4.0~7.0范围内可以被PEG相几乎完全萃取,而铝(Ⅲ)、铬(Ⅲ)在pH 1.0~7.0、锰(Ⅱ)在pH 1.0~4.5、铁(Ⅱ)在pH 1.0~4.5则不被萃取。从而实现了将铍(Ⅱ)(pH 3.5)、铁(Ⅲ)(pH 5.0)与铝(Ⅲ)、铬(Ⅲ)、锰(Ⅱ)、铁(Ⅱ)混合离子的定量分离。同时探讨了PEG相的萃取机理。

关键词: 双向萃取体系; 聚乙二醇2000; 硫酸钠; 邻苯二酚紫; 金属离子

铍是一种比较稀有的元素,主要存在于绿柱石矿(硅铝酸铍)中。铍及其化合物均有剧毒,进入人体后几乎全部被吸收,浓度高时会致死,同时也是重要的致癌物之一。通常采用电感耦合等离子光谱法测定铍,还可用桑色素荧光分光光度法或铝试剂紫外分光光度法测定,但灵敏度不高^[1]。利用高聚物水溶液在无机盐存在下可以分成两相的非有机溶剂萃取分离方法已引起人们的重视^[2]。这种方法与传统的有机溶剂萃取分离法相比,具有不挥发、无毒和操作简单等特点,为萃取分离法开辟了新途径。目前运用聚乙二醇2000(PEG)-硫酸钠(Na₂SO₄)-邻苯二酚紫(PV)体系的非有机溶剂萃取分离铍,还未见报道^[3]。本文研究了铍(Ⅱ)、铁(Ⅲ)、铁(Ⅱ)、铬(Ⅲ)、锰(Ⅱ)、铝(Ⅲ)等金属离子在PEG-Na₂SO₄-PV体系中两相间的分配行为。通过控制

一定的条件,实现了铍(Ⅱ)(pH 3.5)、铁(Ⅲ)(pH 5.0)与部分混合金属离子的萃取分离。并通过测定PV及铍(Ⅱ)-PV螯合物在PEG相中的吸收光谱和络合比,以及阴、阳、非离子表面活性剂对萃取率的影响,探讨了萃取机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TU-1201双光束扫描分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); 722分光光度计; pH-3精密酸度计; 116R型恒温水浴锅。

PV溶液: 3.250 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹; 铍(Ⅱ)标准溶液: 按文献^[4]配成 20 mg · L⁻¹; PEG溶液: 300 g · L⁻¹。

缓冲溶液: pH 1.0~2.5(用HCl配制), pH 3.0~6.5(用

HOAc~NaOAc配制), pH 7.5~13.0(用氨水~NH₄Cl配制)。

试剂为分析纯或优级纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

在60 mL分液漏斗中, 加入缓冲溶液5.0 mL, PV溶液1.0 mL, 一定量的金属离子溶液, 加水至10 mL; 加入PEG溶液10 mL, 硫酸钠2 g, 振荡2~3 min, 静置。待分层清楚后, 螯合物进入上层PEG相, 将下层萃余液水相放入25 mL比色管中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用PAR作显色剂的光度法测定残留金属离子量^[5], 根据加入量计算出金属离子的萃取率E(%)。

2 结果与讨论

2.1 金属离子萃取条件的选择

2.1.1 溶液酸度对金属离子萃取率的影响

按实验方法, 金属离子加入量均为20 μg, 改变溶液酸度。实验结果表明: 溶液酸度对不同金属离子的萃取情况不同, 铍(II)在pH 3.5~7.0及铁(III)在pH 4.0~7.0范围内萃取率都较高(在95%以上), 可认为被PEG相完全萃取。而铁(II)、铝(III)在pH 2.0~10.5、铬(III)在pH 4.0~10.5、锰(II)在pH 1.0~4.5范围内萃取率为零或接近零, 没被PEG相萃取, 而仍留在下层萃余水相中。若在铁(III)的溶液中加入5 g·L⁻¹盐酸羟胺1 mL, 使其还原成铁(II), 则可使萃取率降至5%以下。

同一金属离子, 溶液的酸度不同可影响其与萃取剂形成络合物形态、稳定性及表面电荷等, 从而影响高聚相对金属

离子的萃取, 因此可借控制溶液酸度, 实现金属离子之间的定量分离。

2.1.2 PE用量对金属离子萃取率的影响

按实验方法, 选用pH 4.5缓冲溶液, 改变0.5 g·L⁻¹ PV溶液的加入量。结果表明, 各种离子的萃取率在PV用量为0.5~1.50 mL范围内基本不变。超过1.50 mL后, 铍(II)、铁(III)的萃取率略有下降, 而铁(II)、铝(III)、锰(II)、铬(III)的萃取率仍不高。低于0.5 mL时, 铍(II)、铁(III)的萃取率随PV用量降低而减小, 直至为零。这说明金属离子是以PV螯合物状态被PEG相萃取的, 而简单金属离子难被PEG相萃取。本实验在萃取分离金属离子时, 加入PV量为1 mL。

2.1.3 硫酸钠用量对金属萃取率的影响

按实验方法, 在pH 4.5, 加入PV溶液1 mL时, 改变固体硫酸钠加入量, 结果表明, 当硫酸钠用量少于1.5 g时, 溶液不分层或分层不清, 不能进行萃取; 加入量在1.8~2.5 g之间分层清晰, 且萃取效果好; 当硫酸钠用量超过3.0 g时, 由于产生盐效应, 影响了金属络合物的稳定性, 萃取率有所下降。本实验加入硫酸钠量为2.0 g。

2.2 混合离子的分离

按实验方法进行实验, 在pH 4.5时, 铁(III)可以从铁(II)、铝(III)、锰(II)、铬(III)混合离子中分离; 在pH 3.5时, 铍(II)可以从铁(II)、铝(III)、锰(II)、铬(III)混合离子中分离, 其结果见表1和表2。

表1 铁(III)在混合离子中的分离结果

混合离子	金属离子加入量/(m/μg)	萃余相中测得量/(m/μg)	萃取率/%
铁(III)	20	0.200	99.0
铁(II)	20	19.00	5.0
铝(III)	20	19.24	3.8
铬(III)	20	19.40	3.0
锰(II)	20	17.76	11.2

表2 铍(II)在混合离子中的分离结果

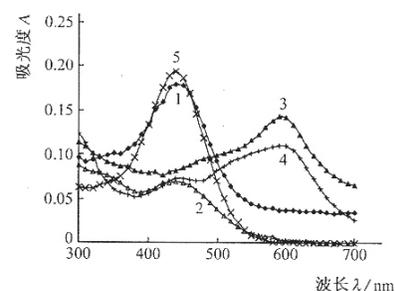
混合离子	金属离子加入量/(m/μg)	萃余相中测得量/(m/μg)	萃取率/%
铍(II)	20	0.100	99.50
铁(III)	20	19.00	5.00
锰(II)	20	19.65	1.75
铬(III)	20	19.32	3.40
铝(III)	20	19.10	4.50
铁(II)	20	19.90	0.50

2.3 萃取机理的探讨

2.3.1 PV在PEG相中的吸收光谱

按实验方法, 以不加金属离子, PV在PEG中萃取, 弃去下层水相, 在上层PEG相中加入0.5 mL水摇匀(使固体

盐小颗粒完全溶解, 使吸光度稳定)。放入1 cm比色皿中, 以不加PV空白作参比。在400~700 nm波长范围内, 每隔10 nm测一次吸光度, 绘制吸收曲线(如图1所示)。



1. pH 2.0, 在 PEG 相 2. pH 5.0, 在 PEG 相
3. pH 8.5, 在 PEG 相 4. pH 10.0, 在 PEG 相
5. PV 相对水溶液

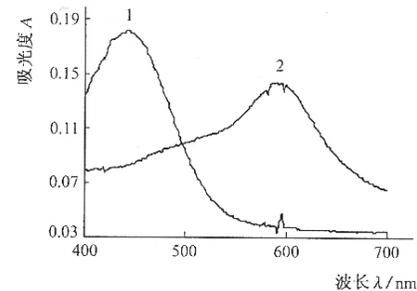
图 1 PV 及 PV 在 PEG 相中不同酸度下的吸收光谱

从图 1 可知, PV 在 PEG 相中, 在碱性条件下比酸性条件下有明显红移, 说明 PV 在 PEG 相中萃取受酸度的影响, 也说明 PV 进入 PEG 相后, 其组成随酸度不同有变化。但在酸(碱)性条件下, 溶液中的 PV 的最大吸收相同, 即 λ_{\max} 相同。而且, 在酸性条件下的 λ_{\max} 和 PV 试剂相对水溶液的 λ_{\max} 相同。为了了解 PV 及其与铍(II)的螯合物在 PEG 相中存在的形式, 按实验方法, 分别将 PV 及铍(II)的螯合物萃取至 PEG 相, 并测定了在 300~700 nm 波长范围内的吸收光谱, 见图 2。

由图 2 可知, PV 的 λ_{\max} 在 447 nm, 铍(II)螯合物的 λ_{\max} 在 592 nm。实验表明, 萃取前溶液的酸度在 pH1~7 范围改变, PV 和铍(II)螯合物的 λ_{\max} 位置无变化, 说明它们都是以固定的形式存在于 PEG 相中。

PV 是一个具有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和三个 $-\text{OH}$ 的四元弱酸 (H_4L), 文献^[5]曾报告在不同酸度溶液中 5 种离解形式: H_4L 、 H_3L^- 、 H_2L^{2-} 、 HL^{3-} 、 L^{4-} 。与其比较, 在酸性条件下, PV 在 PEG 相中的吸收光谱与水溶液中 H_4L 的吸收光谱相似 (λ_{\max} 相近), 说明在酸性条件下, PEG 相中 PV 是以不带电荷的 H_4L 形式存在的; 在碱性条件下, PV 在 PEG 相中的吸收光谱与水溶液中 L^{4-} 的吸收光谱相似 (λ_{\max} 相近), 说明在碱性条件下, PEG 相中 PV 是以带电荷的 L^{4-} 形式存在的。

本文用摩尔比法和连续变化法测得 PEG 相中铍(II)与 PV 螯合物的络合比为 1:2。因此, 可知螯合物是以 $\text{Be}(\text{PV})_2$ 组成形式存在于 PEG 相中。



1. $3.250 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PV
2. $9.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Be(II)-PV

图 2 PV 及 Be(II)-PV 在 PEG 相中的吸收光谱

2.3.2 不同表面活性剂对金属离子萃取率的影响

按实验方法, 在溶液中分别加入阳离子表面活性剂(CPC)、阴离子表面活性剂(SLS)、非离子表面活性剂(TritonX-100), 进行 PV 和 $\text{Be}(\text{PV})_2$ 的萃取。结果表明, 表面活性剂都不影响 PV 和 $\text{Be}(\text{PV})_2$ 的萃取率。这用“只有带电荷的物质才能被 PEG 相萃取”^[12]的经典萃取机理难以解释。

实验表明, PEG 相对试剂及螯合物的萃取, 可用“水分子中介氢键萃取机理”^[4]来解释, 即水分子的两个氢键分别与 PV 分子中的氧和 PEG 中的氧形成氢键, 而使 PEG 与 PV (或 $\text{Be}(\text{PV})_2$) 连接在一起, 具有一定的亲和作用, 再有 PEG 的亚甲基和 PV 的苯环的疏水作用, 从而使 PV 或 $\text{Be}(\text{PV})_2$ 进入 PEG 相中。

参考文献

- [1] 邵剑锋. 原子吸收石墨炉法测定饮用水中的铍[J]. 中国给水排水, 2002, 18 (5): 87~88.
- [2] 邓凡政, 石颖, 汪玉波等. 双水相体系中铀、钍的分离[J]. 稀有金属, 2001, 25 (6): 471.
- [3] 石影. 有机化学试剂[M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 2000: 96~98.
- [4] 蔡红, 张春莉, 许秀丽等. 光度法研究聚乙二醇-硫酸铵-邻苯三酚红体系中的铀、铁、铜、镍、钴、铅的萃取分离[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23 (2): 345~347.
- [5] 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册: 第三分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 439~441.

9- (2- 羟基 -5- 偶氮对甲苯) 苯基荧光酮与钼显色反应的研究及应用

刘慧珍¹ 李在均¹ 刘丽萍¹ 潘教麦²

(1 江南大学化学与材料学院 江苏 无锡 214036; 2 华东师范大学化学系 上海 200062)

摘要: 合成了新显色剂 9- (2- 羟基 -5- 偶氮对甲苯) 苯基荧光酮 (HMAPPF), 并采用红外、核磁和质谱分析确定分子结构。在研究新试剂与钼(VI)显色反应基础上, 建立了测定合金钢种微量钼的光度分析方法。在盐酸、磷酸及 CTMAB 存在下, 钼(VI)与 HMAPPF 室温立即反应, 生成红色络合物, 体

系至少可以稳定 12 h 以上。钼络合物的最大吸收峰位于 522 nm, 表观摩尔吸光系数达 $1.54 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 25 mL 溶液中, 钼 (VI) 量在 0~12 μg 范围内符合比尔定律。此外, 该显色反应体系具有良好的选择性, 绝大多数金属离子有较大的允许量, 可用于复杂样品中微量钼的测定。方法应用于合金钢中微量钼的分析, 结果与原子吸收光谱法一致, 加标回收率和相对标准偏差分别在 97.8%~102.5% 和 0.25%~0.30% 之间。

关键词: 9-(2-羟基-5-偶氮对甲苯); 苯基荧光酮; 合成; 钼; 分光光度法; 合金钢

钼是重要的合金元素, 广泛应用于特殊材料的生产中, 其含量对材料的理化性质影响很大。目前, 测定微量钼的方法主要有石墨炉原子吸收光谱法和分光光度法^[1-2], 后者最为常用^[3-5]。近年来, 一些新试剂被研究应用于光度法测定钼, 如对羧基苯基荧光酮^[6]和二溴邻硝基苯基荧光酮^[7], 但它们在灵敏度和反应速度方面仍需进一步提高。根据量子化学理论及实际经验, 增加显色剂分子中电子共轭体系可提高试剂与金属离子显色反应的灵敏度, 而引入羟基、甲基等供电子助色基团有利于降低反应的活化能, 加快显色反应速度。基于以上考虑, 本文成功地设计并合成了一种新的荧光酮衍生物—9-(2-羟基-5-偶氮对甲苯)苯基荧光酮(HMAPPF)。研究表明, HMAPPF 与钼的显色反应在室温下立即完成, 钼络合物表观摩尔吸光系数达 $1.54 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 方法在灵敏度及反应速度方面均有明显的提高, 已成功地应用于合金钢中微量钼的直接测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TU-1901型分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);

钼(VI)标准储备液: 0.1 g/L, 称取 0.1000 g 高纯金属钼于 250 mL 烧杯中, 加 20 mL HNO_3 (1+3), 5 mL H_2SO_4 , 加热使其溶解并蒸发至冒白烟, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。使用时稀释成 10 mg/L 的标准工作溶液;

HMAPPF 溶液: 0.4 g/L, 称取 0.1000 g HMAPPF 固体试剂(自制)于烧杯中, 加入体积分数 95% 乙醇溶解后转入 250 mL 容量瓶中定容, 摇匀;

溴化十六烷基三甲胺(CTMAB)溶液: 10 g/L;

抗坏血酸溶液: 50 g/L;

混酸溶液: 6 mol/L 盐酸和 6 mol/L 磷酸等体积混合;

其余试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 HMAPPF 的合成及特性

在 100 mL 烧杯中, 加 10 g 对甲苯胺溶于 30 mL 水中, 然后加入 30 mL 盐酸, 冷却至 0 °C 以下, 滴加 10 mL 400 g/L 亚硝酸钠溶液。在另一个 1000 mL 烧杯中, 加 10 mL 水杨醛和 600 mL 水, 在搅拌下加入 20 g 碳酸钠, 在冰箱内冷却至 0 °C 以下, 取出。滴加上述重氮盐至无固体为止, 放置 1h, 盐酸调节体系至 pH 2 左右, 过滤得 2-羟基-5-对偶氮苯基苯甲醛, 在 50 °C 下真空干燥, 产率为 90%。

在 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 乙酸酐和 5 mL 硫酸, 当溶液冷却至 40 °C 以下, 缓慢加入 15 g 苯醌, 整个过程保持充分搅拌并控制反应温度在 40~50 °C 之间, 将混合物冷至室温, 在剧烈搅拌下倒入冷水中, 反应完毕, 从反应后的混合物中收集偏三酚三乙酸酯, 在 50 °C 下真空干燥, 产率为 95%。

合成: 在 500 mL 烧瓶中, 加入 10 g 2-羟基-5-对偶氮苯基苯甲醛、20 g 偏三酚三乙酸酯和 200 mL 乙醇(1+1), 并加入 10 mL 硫酸, 在水浴上加热时混合物完全溶解后, 用氮气驱除氧气后密封, 室温下放置 3 周, 过滤得 9-(2-羟基-5-偶氮对甲苯)苯基荧光酮粗品。试剂经乙醇中结晶后, 其元素分析与理论值基本一致, 表明试剂有较高的纯度, 产率为 40%。新试剂的分子结构分别被红外光谱、核磁共振和质谱分析所证实。

1.3 实验方法

在 25 mL 容量瓶中, 依次加入一定量钼(VI)标准工作溶液或样品溶液、1.0 mL 混酸、2.5 mL CTMAB 溶液和 2.5 mL HMAPPF 溶液, 以水定容。以 1 cm 比色皿, 试剂空白溶液为参比, 测定 522 nm 处络合物的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法, 分别以水和试剂空白为参比, 绘制试剂和络合物的吸收曲线, 见图 1。从图 1 可以看出, 试剂的最大吸收峰位于 462 nm, 对比度 $\Delta\lambda$ 为 60 nm, 实验中选用 522 nm 为测定波长。

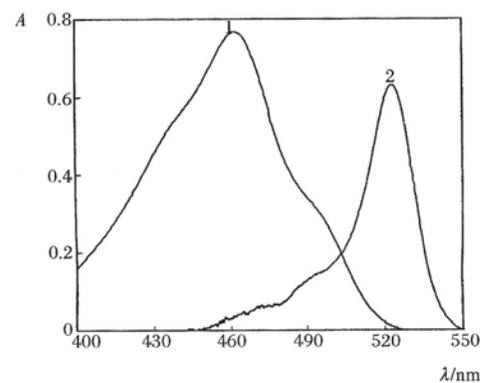


图 1 吸收光谱

1. 试剂(Reagent); 2. 络合物(Complex)。

$c(\text{试剂}) = 8.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{Mo(II)}) = 4.17 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

2.2 反应介质的选择

结果表明,在盐酸和硫酸介质中络合物吸光度明显高于硝酸和磷酸。磷酸能够与许多金属离子形成稳定的无色络合物,有利于提高体系的选择性,但不能提供本反应需要的强酸度,导致络合物吸光度下降,为了确保最高灵敏度和最佳选择性,选用盐酸和磷酸混酸作为介质。当混酸的用量在0.5~2.0 mL之间时,络合物的吸光度保持不变,实验选用加入1.0 mL。

2.3 表面活性剂的影响

在无表面活性剂存在下,试剂与钼(VI)形成的二元络合物在522 nm处几乎无吸收。为了提高方法的灵敏度,实验了几种表面活性剂,如阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)、非离子表面活性剂Triton-100和阳离子表面活性剂CTMAB等对体系的影响,结果表明,Triton-100和CTMAB均有显著的增敏作用,其中以CTMAB最佳,而SDS效果很小。当10 g/LCTMAB溶液用量在2.0~5.0 mL范围内络合物吸光度恒定且最大,实验选加2.5 mL。

2.4 显色剂用量

显色剂用量对络合物吸光度影响很大,当用量小于1.0 mL时,随着试剂用量的增加吸光度迅速上升,随后增势变缓;当试剂用量在1.5~5.0 mL之间时,吸光度基本不变;继续增加试剂用量,吸光度略有下降。实验选用加入2.5 mL 0.4 g/L HMAPPF溶液。

2.5 显色反应速度及络合物稳定性

由于显色剂分子中引入了羟基和甲基两个强供电子基团,使它与钼(VI)的显色反应在室温下立即完成,络合物至少可以稳定12 h以上。

2.6 工作曲线

移取不同量的钼(VI)标准工作溶液,按实验方法操作,绘制工作曲线。结果表明,在25 mL溶液中钼(VI)量在0~12 μg范围内符合比尔定律,其回归方程为:

$$A = 0.0623 \rho (\mu\text{g/mL}) + 0.0052$$

相关系数 $\gamma = 0.9994$, 表观摩尔吸光系数为 $1.54 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.7 共存离子的影响

按实验方法,测定了25 mL溶液中10 μg钼(VI),当测定结果的相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时,下列共存离子的允许量(以mg计)为:

Cu^{2+} (500); Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} (2.0mL5%抗坏血酸)、 F^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} (100); Ca^{2+} (50); Mg^{2+} (25); Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 B (III)、(10); W (VI) (2.5); Hg^{2+} (加1.0 mL 5%硫脲)、 Cr^{3+} (1.0)。由此可见,该显色体系具有良好的选择性,能用于复杂样品中微量钼的直接测定。

3 样品分析

准确量取0.1000 g合金样品于100 mL烧杯中,加入10 mL混酸(100 mL混酸中含16.5 mL磷酸和11.5 mL硝酸),加热溶解试样,加少量水,然后滴加数滴40 g/L高锰酸钾溶液,继续加热30 s左右,再滴加50 g/L亚硝酸钠溶液至红色消失,冷却后移入100 mL容量瓶中,用水定容。

取一定量的试液于25 mL容量瓶中,加入2 mL 5%抗坏血酸,按实验方法操作,计算样品中钼的含量,结果列于表1。结果表明,本法测定结果与原子吸收光谱法相一致。

表1 合金钢中钼的测定结果

样品	测定结果(mg/kg)		相对标准偏差 /%	回收率 /%
	本法	AAS法		
20MnMoB	0.217	0.218	0.25	97.8
15CrMnMo	0.280	0.283	0.30	102.5
40CrNiMoA	0.226	0.223	0.27	101.2

参考文献

- [1] Danuta Baralkiewicz, Jerzy Siepak. Determination of trace amounts of molybdenum in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multiple injections and cool down step [J]. Anal. Chim. Acta, 1997, 353(1): 85~89.
- [2] Burguera J L, Rondon C, Burguera M, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of molybdenum in whole blood [J]. Spectrochimica Acta: Part B, 2002, 579 (3): 561~569.
- [3] Chongqiu Jiang, Jingzheng Wang, Fang He. Spectrofluorimetric determination of trace amounts of molybdenum in pig liver and mussels [J]. Anal. Chim. Acta, 2001, 439(2): 307~313.
- [4] Junwei Di, Tian Yang. Spectrophotometric determination of molybdenum based on charge transfer complexes by copper(III) [J]. Talanta, 2003, 61(2): 165~171.
- [5] Mahir Alkaia, Myroslava Kharun, Fedor Chmilenko. Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly(sulfonylethylpiperidinylmethylenehydroxide) [J]. Talanta, 2003, 59(3): 605~611.
- [6] 李在均, 侯永根, 汤坚等. 新试剂对羧基苯基荧光酮与钼显色反应的研究及应用 [J]. 分析实验室, 2004, 23 (2): 39~41.
- [7] 朱理哲. 钼-二溴邻硝基苯基荧光酮-CTMAB体系的分光光度法研究 [J]. 光谱实验室, 2001, 18(2): 189~191.

乙炔-空气火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的钼

班俊生 郑晓钟 邓声伯

(河南省有色地质矿产局第二地质大队 467021)

摘要: 采用了乙炔-空气火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的钼。在仪器最佳工作条件及合适的酸存在下,具有较高的灵敏度,且能消除多种共存元素的干扰。方法的测定精密密度为4.05%,检出限为0.4 μg/mL。

关键词: 火焰原子吸收光谱法; 钼; 地质样品

火焰原子吸收光谱法测定钼的灵敏度较低,且易受共存元素干扰。目前,大多采用富氧空气-乙炔火焰^[1]和一氧化二氮-乙炔火焰法测定地质样品中的钼^[2]。本文采用经常使用的空气-乙炔火焰原子吸收法测定地质样品中的钼,优化选择了仪器的最佳工作条件,以少量磷酸和铝盐消除共存元素的干扰,方法能够满足地质样品中质量分数为0.005%~5%钼的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

TAS-990原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器责任有限公司)。

KY-1型钼空心阴极灯(北京电子动力公司电子仪器厂)。

分析波长: 313.3 nm; 灯电流: 6.0 mA; 光谱通带宽: 0.4 nm; 燃烧器高度: 8 mm; 空气压力: 0.18 MPa; 乙炔流量: 2600 mL/min。

1.2 主要试剂

钼标准储备液(1 mg/mL): 准确称取分析纯钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 1.8398 g, 溶解于100 mL(1+100)的氨水中, 用去离子水定容至1000 mL, 摇匀。

钼标准溶液: 取1 mg/mL的钼标准储备液, 用去离子水定容逐级稀释。

氯化铝溶液(50 mg/mL): 称取447.4 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 用水溶解并稀释至1000 mL, 混匀。此溶液含Al 50 mg/mL。

各种干扰金属离子溶液。

1.3 标准曲线

分别移取含0、2.5、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0 μg/mL Mo的标准溶液于一组25 mL比色管中, 加入1 mL HCl、0.5 mL H_3PO_4 ($\phi=50\%$)、1 mL Al_2O_3 溶液, 用水稀释至刻度, 混匀。于试样溶液同批测定, 以Mo的质量浓度为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标, 绘制校正曲线。图1为计算机屏幕显示的校正曲线。

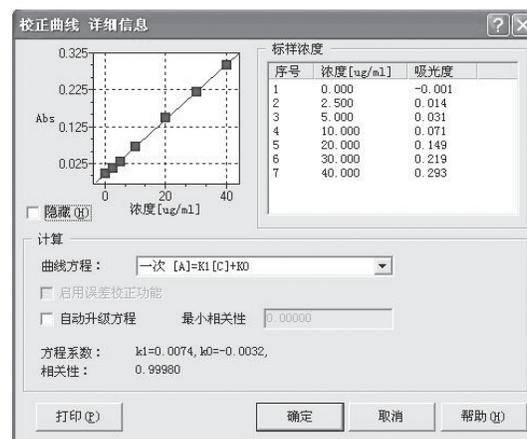


图1 校正曲线

1.4 样品处理

称取0.1~0.5 g(精确到0.0001 g)试样于50 mL烧杯中, 用少量水润湿, 加入15 mL HCl, 低温加热约10 min, 加入5 mL HNO_3 , 继续加热至试样分解并蒸至近干, 取下冷却, 加入1.0 mL HCl及少量水, 温热溶解盐类, 试液冷却后移入25 mL比色管中, 加入0.5 mL H_3PO_4 ($\phi=50\%$)、1 mL Al_2O_3 溶液, 用水稀释至刻度, 混匀。静置清澈。调整FAAS仪至拟定的工作条件, 将试液吸入空气-乙炔火焰中, 测定Mo的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

本文用10.0 μg/mL钼标准溶液进行吸光度的测定, 采用仪器推荐的波长、灯电流和光谱通带宽, 对燃烧头高度、空气压力、乙炔气流量进行了优化选择, 确定最优条件为: 燃烧器高度8 mm; 空气压力0.18 MPa; 乙炔流量2600 mL/min。

2.2 共存离子干扰实验

Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Pb、W、Zr等产生负干扰, Nb、Ta、Zn等产生正干扰, 加入少量磷酸及Al盐可消除干扰。

2.3 酸介质的影响

1%~10%(体积分数 ϕ)的HCl、 HNO_3 和 HClO_4 对测



定无影响, 1% H_2SO_4 和5% (体积分数 ϕ) 以上的 H_3PO_4 使灵敏度降低。

2.4 精密度和检出限

按照IUPAC推荐的方法, 对钼矿GBW(E)-0739进行了测定, 本方法的精密密度为4.05%, 检出限(3 δ)为0.4 $\mu g/mL$ 。

3 样品分析

按照实验方法对管理样和国家标准样品中的钼含量进行了测定, 结果如表1所示。

表1 管理样和国家标准样品中的钼含量测定结果

样品编号	推荐值	本法测定结果
钼矿管理样 1	1.150%	1.142%
钼矿 GBW(E)-070024	0.615%	0.618%
钼矿 GBW(E)-07239	0.110%	0.108%

4 结语

实验表明, 使用常规的空气-乙炔火焰, 优选仪器条件即可对一般地质样品中的钼进行测定, 此法操作简便、成本低廉, 可广泛采用。

参考文献

- [1] 马艳芳, 池泉, 韩红印等. 富氧空气—乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的微量钼[J]. 光谱实验室, 2001, 18 (5): 633~636.
- [2] 张志龙. 一氧化二氮-乙炔火焰法测定钼. 有色地质分析规程[A], 北京: 中国有色金属工业总公司, 1992, 185~186.

Determination of Molybdenum in Geological Samples by Air Acetylene Flame Atomic Absorption Spectrometry

BanJunsheng ZhengXiaozhong DengShengbo

(The Seconde Branch of The Bureau of Geo-Mineral of Non-Ferrous Metals of Henna, Pingdingshan, 467021)

Abstract: This paper described a method for determination of molybdenum in geological samples by air acetylene flame atomic absorption spectrometry. The higher sensitivity was obtained and the interference of some coexisting elements can also be eliminated under the best condition of instrument and acid existing. The detect limit of the method is 0.4ng/mL, and the precision is 4.05%.

Keywords: Flame Atomic Absorption Spectrometry; Molybdenum; Geological Samples

草珊瑚总黄酮稳定性研究

郁建生 罗显华

(铜仁职业技术学院 贵州 铜仁 554300)

摘要: 以草珊瑚总黄酮含量为指标考察其提取液的稳定性, 研究表明: 乙醇提取法草珊瑚总黄酮稳定性好, 提取率高, 其提取率是沸水提取法的3.25倍; 在八种常见的附加稳定剂中以硫代硫酸钠、亚硫酸钠对总黄酮的稳定性影响较大, 可使总黄酮含量降低21.98%~12.07%; 草珊瑚提取液中总黄酮含量在存放三年中平均每年降低0.86%, 在100 $^{\circ}C$ 加热30 min后降低0.82%, 变化甚微, 是非常稳定的; 强光直射30 h可使提取液中总黄酮含量平均降低10.27%, 对稳定性影响较大; 提取液的pH值在4~6时总黄酮含量最稳定。

关键词: 草珊瑚总黄酮; 提取液; 稳定性; 研究

草珊瑚[Sarcandra glara (Thunb.) Nakai] 又名肿节风、九节茶、接骨金粟兰、接骨木等, 系金粟兰科草珊瑚植物, 为多年生常绿草本或亚灌木, 药、食两用。在我国长江以南各省均有分布, 特别是云、贵、川较为多见。草珊瑚叶苦辛、性温、有祛风通络、获取祛瘀、止血止痛、接骨续筋之功效, 民间常用来治疗风湿痹症, 跌打损伤等^[1]及作茶饮用, 已有数百年的历史。

现有的研究表明, 总黄酮化合物是草珊瑚中含量最多、

最主要的活性成分之一。草珊瑚总黄酮具有抗菌消炎、清热解毒、抗多种肿瘤、促进骨折愈合、改善血液循环、镇痛、抗疲劳、抗氧化、抑制流感病毒等多种生物活性^[1-5]。急性毒性实验表明, 草珊瑚及其提取物属实际无毒; 动物精子畸形实验, 小鼠骨髓细胞微核实验等均为阳性, 未发现致突变作用, 所以是非常安全的^[6-7]。目前, 草珊瑚加工产品有草珊瑚注射液、草珊瑚口服液、草珊瑚浸膏、草珊瑚含片、草珊瑚片、草珊瑚胶囊、草珊瑚保健茶、草珊瑚奶糖、草珊瑚保

健饮料、草珊瑚洗面奶、草珊瑚牙膏、草珊瑚洗发香波等数十种之多^[8]。草珊瑚在医药品、保健用品、保健食品领域中的应用越来越广泛,但对草珊瑚总黄酮在不同状态下的稳定性研究尚未见报道。为了更合理的开发利用草珊瑚资源,本研究以草珊瑚总黄酮含量为考察指标,分别考察了提取工艺、稳定剂、加热、pH值、存放时间、光照、温度等因素对草珊瑚总黄酮稳定性的影响,研究保持草珊瑚总黄酮稳定性的各种最佳条件因素,从而为生产中最有效地开发利用草珊瑚总黄酮、发挥草珊瑚的最大经济效益提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

实验用草珊瑚全草均来自贵州省江口县梵净山岳同一地点,由铜仁职业技术学院重点实验室进行鉴定及采用统一的干燥方法加工制样,避免背景干扰。

所用试剂NaNO₃、Al(NO₃)₃、NaHSO₃、EDTA、吐温-80等均为分析纯,标准品芦丁(纯度大于98%) (美国Sigma公司);乙醇为95%食用酒精。

TU-1800紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);RE-52旋转蒸发仪(上海亚荣);不锈钢提取锅(武汉立中);PHSJ-3F精密酸度计(上海雷磁);ALG5/10自动灌装封口机(上海国彩);电子天平(美国奥豪斯)。

1.2 方法

1.2.1 草珊瑚总黄酮的测定方法

草珊瑚总黄酮的测定方法采用芦丁比色法^[9],测定波长500 nm,回归方程为: $C = 84.317A - 0.77361$ (相关系数

$\gamma = 0.9997$);加样回收的平均回收率99.37%,RSD1.85% (n = 6);精密度测定RSD 0.85%。

1.2.2 草珊瑚总黄酮的沸水提取法

取草珊瑚全株(除根)干品粗粉50 g,根据L₉(3⁴)正交设计沸水提取筛选出最优水平组合A₃B₃C₂D₁进行提取(即采用100℃温度、加水量(固液比)10倍、每次1 h,提取2次)。合并提取液过滤,滤液浓缩至糖浆状时止,搅拌加入95%乙醇至含醇量达65%以上,以沉淀除去蛋白质、淀粉、脂肪、多糖等,过滤除去沉淀,减压回收乙醇,趁热过滤,加等量水定容,并调节pH 5~7后冷藏静置过滤,得总黄酮粗提液,过AB-8型大孔吸附树脂柱分离纯化,过柱完后用60%乙醇洗脱,减压回收乙醇,过滤,按一定百分浓度用蒸馏水溶解定容,得总黄酮提取液,按1.2.1方法进行测定。

1.2.3 草珊瑚总黄酮的乙醇提取法

取草珊瑚全草(除根)干品粗粉50 g,根据L₉(3⁴)正交设计沸水提取筛选出最优水平组合A₁B₃C₃D₃进行提取(即采用10倍量60%乙醇、80℃温度、每次3 h,提取3次)。提取后合并醇提液过滤,减压回收乙醇,趁热过滤,加等量水定容,并调节pH 5~7后冷藏静置过滤,得总黄酮粗提液,过AB-8型大孔吸附树脂柱分离纯化,过柱完后用60%乙醇洗脱,减压回收乙醇,过滤,按一定百分浓度用蒸馏水溶解定容,得总黄酮提取液,按1.2.1方法进行测定。

2 结果与分析

2.1 提取工艺对草珊瑚总黄酮稳定性的影响(表1)

表1 提取工艺对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

沸水提取法		乙醇提取法	
总黄酮含量 / (μg/mL)	提取率 / %	总黄酮含量 / (μg/mL)	提取率 / %
22.683	2.13	55.432	6.93

对比表1中两种不同的提取方法可知,乙醇提取法草珊瑚总黄酮稳定性好,提取率高;沸水提取法草珊瑚总黄酮稳定性差,提取率低;乙醇提取法对草珊瑚总黄酮的提取率是沸水提取法的3.36倍。

2.2 不同稳定剂对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

取草珊瑚全草(除根)干品粗粉,按1.2.3制成总黄酮提取液,取8份,分别加入不同的稳定剂(加入量EDTA和吐温-80为0.1%,其余均为0.2%)后100℃灭菌30 min,按1.2.1方法进行测定,结果见表2。

表2 不同稳定剂对草珊瑚总黄酮稳定性的影响(总黄酮含量: μg/mL)

稳定剂	VC	偏重亚硫酸钠	亚硫酸氢钠	亚硫酸钠	硫代硫酸钠	EDTA	吐温-80	未加
颜色	浅棕红	浅棕红	浅棕红	浅棕红	棕红	棕红	棕红	棕红
pH值	5.22	5.73	5.59	6.31	5.97	5.93	5.99	6.09
总黄酮含量	18.96	18.62	18.79	16.43	14.49	18.62	18.70	18.69

2.3 加热对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

取草珊瑚全草（除根）干品粗粉，按 1.2.3 制成总黄酮

提取液，取 3 份，100 ℃ 加热 30 min，按 1.2.1 方法进行测定，加热前后总黄酮稳定性变化见表 3。

表 3 加热对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

样 品	总黄酮含量 / (μg/mL)	
	加热前	加热后
20050106	36.564	36.226
20050208	40.106	39.60
20050310	46.514	46.344
平均值	41.062	40.724

从表 3 可见，加热后 3 批样品总黄酮含量平均下降 0.338 μg/mL，占总量的 0.82%，变化小是非常稳定的。

2.4 不同 pH 值对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

取草珊瑚全草（除根）干品粗粉 3 份，按 1.2.3 制成总黄

酮提取液，各取 8 份，分别用 NaOH 及 10% H₂SO₄ 调不同的 pH 值，100 ℃ 加热 30 min，按 1.2.1 方法进行测定，结果见表 4 及图 1。

表 4 不同 pH 值对草珊瑚总黄酮稳定性的影响（总黄酮含量：μg/mL）

pH	2.9	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	未调
样 1	18.113	20.896	21.084	22.414	18.788	18.125	16.511	14.570	22.112
样 2	21.832	23.977	24.543	25.667	21.685	20.875	19.136	17.294	24.985
样 3	20.543	22.434	23.415	24.657	21.125	20.474	18.847	16.943	24.258

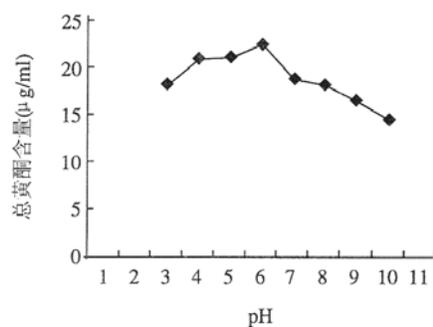


图 1 不同 pH 值对草珊瑚总黄酮含量稳定性影响

表 4 结果表明，3 批提取液的 pH 值均在 4~6 时总黄酮含量最高最稳定。

2.5 自然存放时间对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

取草珊瑚全草（除根）干品粗粉 3 份，按 1.2.3 制成总黄酮提取液，装入玻璃器皿中密封，100 ℃ 加热灭菌，在自然条件下存放三年，按 1.2.1 方法定期对草珊瑚总黄酮进行测定，其稳定性变化见表 5。

表 5 自然存放时间对草珊瑚总黄酮稳定性的影响（总黄酮含量：μg/mL）

时间	200104	200404	200304	200404
样品 20010126	33.483	35.314	35.061	34.724
20010230	17.776	17.607	17.439	17.186
20010401	31.267	31.014	30.677	30.424
均值	28.175	27.978	27.726	27.445

从表 5 可见，三批提取液样品从 2001 年 4 月到 2004 年 4 月，在存放三年过程中总黄酮含量平均每年降低 0.243 μg/mL，占总量的 0.86%，所以比较稳定，变化小。

2.6 光照对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

取草珊瑚全草（除根）干品粗粉 3 份，按 1.2.3 制成总黄

酮提取液，装入玻璃器皿中密封，100 ℃ 加热 30min 灭菌，分别在无光照下存放一年，室内光放置 30 d，强光下放置 10、30 h，按 1.2.1 方法定期对草珊瑚总黄酮进行测定，观察其稳定性，结果见表 6。

表6 光照对草珊瑚总黄酮稳定性的影响 (总黄酮含量: $\mu\text{g/mL}$)

样品	0光照	无光照1年	室内光30d	强光10h	强光30h
20030201	21.467	21.253	20.980	20.310	19.462
0030202	19.484	19.329	19.041	18.451	17.439
20030203	19.157	18.993	18.451	17.860	16.764
均值	20.036	19.892	19.491	18.874	17.888

从表6可知, 三批提取液样品无光照存放1年总黄酮含量平均下降0.72%; 室内光放置30d后平均下降2.72%; 受强光照射10h后平均下降5.80%, 强光照射10h后平均下降10.72%; 强光照射对总黄酮稳定性的影响较大, 在存放时应避免强光照射。

2.7 温度对草珊瑚总黄酮稳定性的影响

取草珊瑚全草(除根)干品粗粉3份, 按1.2.3制成总黄酮提取液, 装入玻璃器皿中密封, 100℃加热灭菌, 分别在不同温度下存放, 按1.2.1方法定期对草珊瑚总黄酮进行测定, 观察其稳定性, 结果见表7。

表7 温度对草珊瑚总黄酮稳定性的影响 (总黄酮含量: $\mu\text{g/mL}$)

样品	灭菌后室温存放(d)				
	0	30	60	180	360
31202	48.762	48.760	48.750	48.681	48.288
31204	46.583	46.583	46.572	46.495	46.225
31206	48.421	48.418	48.411	48.310	48.096
均值	47.922				47.536
样品	灭菌后37~40℃存放(d)				
	0	15	30	60	180
31202	48.762	48.762	48.751	48.705	48.412
31204	46.583	46.581	46.570	46.513	46.226
31206	48.421	48.420	48.409	48.364	48.101
均值	47.922				47.580
样品	灭菌后2~4℃存放(d)				
	0	15	30	60	180
31202	48.762	48.760	48.755	48.729	48.288
31204	46.583	46.581	46.576	46.537	46.093
31206	48.421	48.419	48.410	48.356	48.892
均值	47.922				47.424

表7表明, 灭菌后室温存放一年总黄酮含量平均下降0.81%; 在37~40℃存放180d总黄酮含量平均下降0.71%; 在2~4℃存放180d总黄酮含量平均下降1.04%; 室温存放对草珊瑚总黄酮稳定性影响小, 其产品完全可以室温下存放。

3 结论与讨论

$L_9(3^4)$ 正交设计筛选出沸水提取最优水平组合(即100℃温度、加水量(固液比)10倍、每次1h, 提取2次)以及乙醇浸提最优水平组合(即10倍量60%乙醇、80℃温度、每次3h, 提取3次)对草珊瑚总黄酮进行提取并通过AB-8型大孔吸附树脂柱分离纯化, 比较两种提取工艺对草珊瑚总黄酮稳定性的影响。结果表明, 乙醇提取法草珊瑚总黄酮稳定性好, 提取率高, 其提取率是沸水提取法的3.25倍。

在天然植物提取液中, 常常加入抗氧化剂及金属络合物等

附加剂以防止和延缓有效成分的氧化分解, 加入助溶剂以增加提取液的澄明度。而这些附加剂的加入既要保护提取液中天然活性成分不受氧化分解, 又不要影响提取液的稳定性、澄明度和活性作用。实验表明, 硫代硫酸钠、亚硫酸钠对草珊瑚总黄酮的稳定性影响较大, 可使总黄酮含量降低21.98%~12.07%, 在生产中应避免使用。而VC、偏重亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、吐温-80等对草珊瑚总黄酮的稳定性影响小, 均可选用, 加入抗氧化剂后并可使提取液的颜色浅淡而改善提取液的澄明度。但VC、偏重亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等偏弱酸性, 对提取液pH值有不同程度的影响, 在生产中应注意调整。

在草珊瑚注射液、口服液等加工生产中, 常常需要加热灭菌以有利于产品的长时间保存, 三批提取液在100℃加热30min灭菌后, 总黄酮含量平均下降0.338 $\mu\text{g/mL}$, 占总量的0.82%; 所以草珊瑚总黄酮在100℃加热30min是比



较稳定的，含量变化小，此举有利于草珊瑚产品的灭菌保存。

在草珊瑚总黄酮的提取生产中，pH值总是总黄酮质量稳定性的一项重要指标，对总黄酮的稳定性影响较大。实验表明，提取液的pH值在4~6时总黄酮含量高，最稳定。

对自然存放时间不同的草珊瑚提取液考察表明，三批提取液样品从2001年4月到2004年4月存放三年过程中总黄酮含量平均下降0.243 μg/mL，占总量的0.86%，所以比较稳定，变化小。

黄酮类化合物是广泛存在于植物中的一类黄色色素，因分子中含有碱性氧原子能与酸结合成盐，又称黄碱素。而色素受光照影响较大。实验表明，三批提取液样品受室内散射光照射30 d后，总黄酮含量平均下降2.72%，强光照射10 h平均下降5.80%，强光照射30 h平均下降10.72%。说明强光照射对草珊瑚总黄酮稳定性影响大，可使总黄酮分解含量降低，所以在保存使用中应避免强光长时间直射。

草珊瑚总黄酮在不同温度下存放的实验结果表明，灭菌后室温存放一年总黄酮含量平均下降0.81%，在37~40℃存放180d总黄酮含量平均下降0.71%，在2~4℃存放180d总黄酮含量平均下降1.04%，室温存放对草珊瑚总黄酮稳

定性影响小，其产品完全可以在室温下存放。

参考文献

- [1] 江苏医学院. 中药大辞典: 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1997.
- [2] 王裕生, 邓文龙, 薛春生. 中药药理与应用[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000: 714.
- [3] 龙维英. 草珊瑚浸膏对流行性感冒病毒的抑制效果观察[J]. 江西中医药, 1993, 20(3):41.
- [4] 戴培兴, 洪永副. 肿节风抗肿瘤化学成分初步研究[J]. 中草药, 1981, 12 (3): 9.
- [5] 蒋伟哲, 孔晓龙. 肿节风片对恶性肿瘤和免疫功能的影响[J]. 广西医科大学学报, 2001, 18(1):39.
- [6] 夏勇, 傅剑云, 徐彩菊. 草珊瑚浸膏的急性毒性和致突变性探讨[J]. 浙江中医学院学报, 1996 (5): 36.
- [7] 孙建琴, 孙晓红. 草珊瑚的毒性研究[J]. 贵阳医学院学报, 1998 (1): 23.
- [8] 郁建生. 草珊瑚的药用保健功能[J]. 铜仁职业技术学院学报, 2005 (4): 39.
- [9] 郁建生. 分光光度法测定复方草珊瑚注射液中总黄酮含量方法的探讨[J]. 中医学杂志, 2002 (3): 41.
- [10] 曹春林, 施顺清. 中药药剂学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 396.

XRD 在卡尔多炼铅技术中的应用

陈定华 许冬云

(西部矿业股份公司铝业分公司 广西 西宁 810001)

摘要: 用XRD (X射线衍射法) 分析卡尔多技术炼铅中的冶炼渣, 不但能用于指导配料, 还能发现生产过程中出现的一些问题。由于其价格低、使用成本低、实用性强以及快速分析等优点, XRD在冶炼行业有很好的应用前景。

关键词: 卡尔多炼铅技术; XRD; 冶炼渣

1 前言

卡尔多炼铅技术 (Kaldo furnace for lead smelting) 是经国家经贸委批准, 由我公司从瑞典引进的一项冶炼技术, 该工艺具有劳动条件好、生产效率高、成本低、环保好等优点。这项工艺, 要求在半个小时之内, 分析出冶炼渣中Pb、Zn、SiO₂、Fe、CaO的含量, 确定渣型, 来指导下一炉的配料。传统的化学分析方法由于耗时长, 满足不了工艺要求; 而大多数仪器分析方法要么仪器昂贵, 要么耗时长。经过长时间考虑, 结合卡尔多炼铅技术的特点, 我们最终选择了XRD (X射线衍射法)^[1-2]。经过一段时间的摸索, 基本掌握了在冶炼过程中使用XRD的方法, 现在, 我们通过使用XRD分析冶炼渣, 不但起到了预期的确定渣型、指导配料的目的, 而且还可从中发现实际操作过程出现的一些问题, 对冶炼渣的处理也起到了很好的指导作用。本文主要通过对卡尔多炼铅

过程中的冶炼渣经用XRD扫描后的衍射图进行分析, 来对配料和操作等进行指导。

2 实验

2.1 冶炼渣衍射图的采集

仪器: XD-2型X射线衍射仪 (北京普析通用仪器有限责任公司)

操作条件: Cu靶, 管压: 36 kV, 管流: 20 mA, 扫描速度: 8°/min, 步宽 (相对于2θ): 0.02°, 发散狭缝 (DS): 1°, 接收狭缝 (RS): 0.3 mm, 防散射狭缝 (SS): 1°, 石墨单色器, 2θ扫描范围: 5°~65°。

2.2 冶炼渣中各主要成分的测定及分析

由于铅冶炼渣是铅精矿 (主要成分是PbS) 经过氧化后, 以石英砂、石灰石、氧化铁粉造渣, 采用焦炭还原后得到的。因此渣中主要含有以下物相中的几种: Pb、PbO、PbS、SiO₂、

CaO、CaSiO₃、CaFe₂O₄、Ca₂Fe₂O₅、ZnFeO₄、CaFeSi₂O₆、CaZnSi₂O₇、FeS、FeO、Fe₂O₃、Fe²⁺Fe₂³⁺O₄、ZnO等。通过对铅冶炼渣进行XRD仪器分析后,得到相应的衍射图后,根据衍射图找到以上物相相应的PDF编号,并从图上找到相

应的衍射峰强度,采用参考比强度(I/Icol)^[3]法测定,从而可得到各主要物相的含量。图1~图5为卡尔多技术冶炼过程中常见的(主要是不正常的)五种冶炼渣的衍射图:

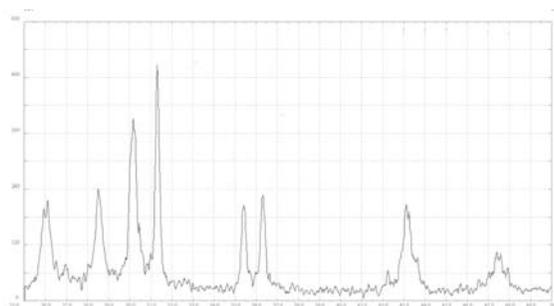


图1 冶炼渣-1衍射谱图

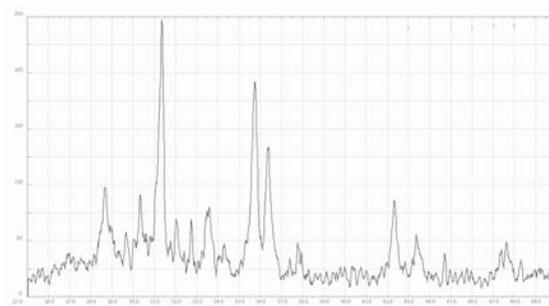


图2 冶炼渣-2衍射谱图

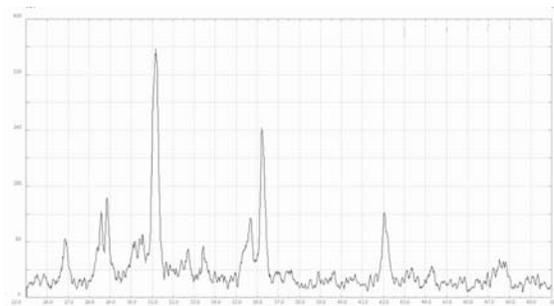


图3 冶炼渣-3衍射谱图

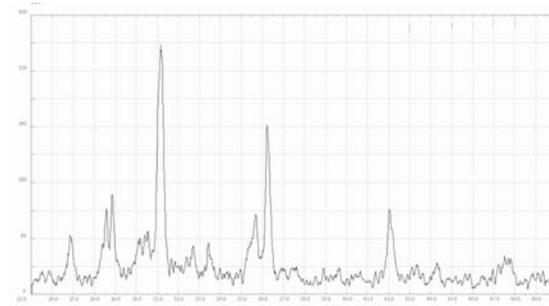


图4 冶炼渣-4衍射谱图

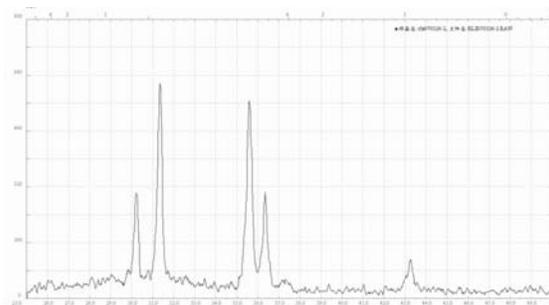


图5 冶炼渣-5衍射谱图

根据以上五种衍射图,采用参考比强度(I/Icol)法测定,分别测得相应的冶炼渣1~5中主要物相组成及含量如表1所示。

表1 冶炼渣主要物相组成及含量

样品名称	物相百分含量组成 / %											
	Pb	PbO	PbS	CaZnSi ₂ O ₇	CaFeSi ₂ O ₆	CaFe ₂ O ₄	ZnFeO ₄	FeS	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄	ZnO
冶炼渣-1	4.7	2.4	6.8	33.2	11.0	5.6	12.2	14.2	1.9	-	-	8.1
冶炼渣-2	4.8	1.2	2.1	40.9	11.0	17.8	4.2	4.1	3.0	-	-	11.0
冶炼渣-3	1.5	1.1	-	45.2	15.9	12.4	3.3	-	4.3	3.7	-	12.7
冶炼渣-4	2.2	1.4	-	33.1	14.9	14.7	3.4	-	3.3	8.1	9.6	9.2
冶炼渣-5	12.2	1.1	-	-	21.7	11.0	-	-	2.3	8.8	30.9	11.8

根据工艺要求, 铅冶炼渣中: Pb<5%, SiO₂的含量在20%~25%左右, CaO的含量在20%~25%左右, Fe+Zn的含量在30%~35%左右, 这是目前常用的渣型。根据表1, 通

过计算各冶炼渣中主要成分Pb、Zn、SiO₂、CaO、Fe的含量(由经验值可知, 其他杂质约占5%, 认为杂质以外元素总和约占总量的95%)。如表2所示。

表2 常用渣型的主要成分

样品名称	渣型组成/%				
	总 Pb	总 Zn	SiO ₂	CaO	FeO
冶炼渣-1	12.2	15.9	17.1	15.0	20.4
冶炼渣-2	7.3	17.6	19.9	20.4	17.6
冶炼渣-3	2.4	19.5	22.8	21.6	16.6
冶炼渣-4	3.3	14.5	18.9	17.9	25.2
冶炼渣-5	12.6	9.0	10.0	7.3	35.1

从冶炼渣-1的结果看, PbS的含量比较高, 可判断在铅精矿的氧化过程中氧矿比(氧气的体积与铅精矿的质量之比)偏低, 可适当调高氧矿比, 且这种冶炼渣由于含铅高, 可作为含铅高的高铅渣返炉。一般如果氧化不好, 对渣型的影响也较大。

同样, 从冶炼渣-2的结果看, 氧化不太好, 应稍调高氧矿比, 由于渣中铅含量只比要求的(5%)稍高, 可视实际情况作合适处理。

从冶炼渣-3的结果看, 并结合生产实际情况, 这种冶炼渣达到了配料和操作的目, 符合卡尔多炼铅技术的要求, 结果比较理想。

从冶炼渣-4的结果可知, 在配料中石英砂、石灰石加入量少了点, 应调整配料单; 冶炼渣含铅较低, 但产生了部分磁性铁(Fe²⁺Fe₂³⁺O₄), 这是一种高价铁的氧化物, 它会升高渣的熔点, 造成出渣难。因此可适当降低氧矿比。

从冶炼渣-5的结果看, 磁性铁(Fe²⁺Fe₂³⁺O₄)已达30%,

氧矿比已严重偏高, 且这种磁性铁在渣中与铅的含量有一种近似的正比关系存在。因此, 应降低氧矿比, 减少这种磁性铁的产生。

3 结果和讨论

采用XRD对铅冶炼渣进行分析, 不但能有效的指导配料, 还能及时发现操作过程中存在的一些问题, 并且能够及时提供渣中铅的含量, 以便对渣作相应的处理, 同时还可对冶炼所用的原料(铅精矿、石灰石、石英砂、铁粉等)作初步分析, 看是否适合卡尔多技术炼铅等。用XRD分析冶炼渣, 成本低(除仪器本身外, 几乎不需要任何成本), 熟练掌握后, 在10 min内即可出结果, 能方便地指导生产。

参考文献

- [1] 王英华. X光衍射技术基础. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [2] 江超华. X射线粉末衍射实验技术基础. www.msai.net.
- [3] 马礼敦. 近代X射线多晶体衍射[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 484.

Study on Kaldo Furnace for Lead Smelting Technology by X-ray Diffractometer

Chen Dinghua Xu Dongyun

(Western Mining Corporation the lead industry branch, Xining 810001)

Abstract: Smelting slag from Kaldo furnace for lead smelting technology was analyzed by XRD. The method not only could be used for guiding ingredients but also for finding some of the problems of production. Because of its low prices, the low use-cost, practicability and quick analysis, There is a better prospect in the refining industry by XRD.

Keywords: Kaldo furnace for lead smelting Technology; XRD; smelting slag

番茄红素脂质体的制备

田艳燕 段相林 常彦忠

(河北师范大学 河北省动物生理生化与分子生物学重点实验室 河北 石家庄 050016)

摘要: 采用薄膜-超声法制备番茄红素脂质体, 通过均匀设计法优化出了番茄红素脂质体的组分及制备工艺, 应用高效液相色谱法测定番茄红素的含量, 用差示扫描量热法检测番茄红素脂质体各组成物质的相变过程。番茄红素脂质体的最佳配方比为: 番茄红素: 胆固醇: 磷脂=3:10:100; 最佳水合介质是0.01 mol/L PBS (含0.5%五聚甘油硬脂酸酯); 最佳洗膜温度为31℃。有效粒径0.7 μm,

最大包封率 68%。

关键词：番茄红素；脂质体；均匀设计；差示扫描量热法

番茄红素 (Lycopene, LYC) 是一种脂溶性天然色素, 是类胡萝卜素的一种。其分子式为 $C_{40}H_{56}$, 分子量是 536.88, 含有 11 个共轭双键和 2 个非共轭双键碳碳双键。它是非 VA 前体的类胡萝卜素^[1]。番茄红素不溶于水, 难溶于甲醇等极性有机溶剂, 可溶于乙醚、己烷、丙酮, 易溶于氯仿、苯、油脂等, 色泽为红色^[2]。作为平面共轭多不饱和烯烃, 番茄红素具有抗氧化、清除过氧化自由基、防癌抗癌、延缓衰老、上肢心血管疾病的保健功能, 其抗氧化性能在类胡萝卜素中最强, 清除单线态氧的能力是目前常用的抗氧化剂 VE 的 100 倍、 β -胡萝卜素的 2 倍多^[3-4]。目前已被联合国粮农组织 (FAO/WHO) 联合国食品添加剂委员会 (JECFA) 认定为 A 类营养素, 被广泛应用于保健食品、医药和化妆品^[5]。我们最新的研究证实番茄红素还具有预防脑缺血损伤的作用^[5]。番茄红素在加工和贮藏过程中易被氧化降解^[3], 进而会影响到产品的保存价值和生物利用率。本实验针对番茄红素在光、热和氧的作用下容易被氧化降解, 生物利用率不高等特点, 为增加番茄红素的水溶性和提高番茄红素的稳定性, 采用旋转薄膜-超声法^[5]制备番茄红素脂质体, 并对其组分和制备工艺进行了优化。

1 材料与方法

1.1 材料

番茄红素粉末 (纯度 99%) (华北制药提供); 番茄红素标样 (Sigma 公司); 大豆卵磷脂 (北京华清美恒公司); 胆固醇 (北京鼎国生物技术发展中心)。

1.2 主要试剂

乙腈 (色谱纯) (美国 Dikmapure); 甲醇、二氯甲烷 (色谱纯) (天津科康德); 抗氧化剂 BHT (南京太伟明科公司); 吐温-80 (天津大茂试剂); 五聚甘油硬脂酸酯 (山东圣源化学科技有限公司); 其他试剂均为分析纯。

1.3 仪器

Ra-52 型旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); CPS2 超声波粉碎机 (宁波新芝超声有限公司); OlympusCK2 倒置显微镜 (日本 Olympus 光学公司); JEM100SX 透射电子显微镜 (日本电子公司); JI-1155 型激光散射粒度测定仪 (成都精新粉题测试设备公司); 液相色谱仪 (Amasham 公司); TU-1800/1800S 型紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); 热分析系统 (美国 PE 公司), DSC7。

1.4 方法

1.4.1 均匀设计优化番茄红素脂质体的配方

影响因素和水平的确定及实验标样的安排, 根据预实验并总结有关文献资料, 筛选对番茄红素脂质体制备是形成于烧杯壁上的类脂薄膜在介质中的分散性能、水合难易程度、脂质体混悬液沉降稳定性等有影响的 5 种因素: 胆固醇与磷脂的质量比 (Chol:PC)、番茄红素与磷脂的质量比 (LYC:PC)、水合介质种类 (Vehicle)、水合介质用量 (Volume)、有机溶剂挥发温度 (Temperature), 每个因素选 12 个水平 (拟水平)。根据均匀设计法原理和适用原则, 按均匀设计表 $U_{12}(12^5)$ 进行拟水平实验, 列出实验方案, 见表 1。

表 1 番茄红素脂质体配方均匀设计实验表

实验号	Chol:PC	LYC:PC	水和介质种类	水和介质用量/mL	有机溶剂挥发温度/°C
1	1.0:10	0.01:1	0.01molPBS+0.5% 甘油脂	20	34
2	1.0:10	0.02:1	0.02molPBS+0.5% 吐温 80	16	34
3	1.0:10	0.03:1	0.01molPBS+0.5% 吐温 80	12	34
4	1.5:10	0.04:1	0.02molPBS+0.5% 甘油脂	24	31
5	1.5:10	0.01:1	0.02molPBS+0.5% 吐温 80	16	31
6	1.5:10	0.02:1	0.01molPBS+0.5% 吐温 80	12	31
7	2.0:10	0.03:1	0.02molPBS+0.5% 甘油脂	24	28
8	2.0:10	0.04:1	0.01molPBS+0.5% 甘油脂	20	28
9	2.0:10	0.01:1	0.01molPBS+0.5% 吐温 80	12	28
10	2.5:10	0.02:1	0.02molPBS+0.5% 甘油脂	24	25
11	2.5:10	0.03:1	0.01molPBS+0.5% 甘油脂	20	25
12	2.5:10	0.04:1	0.02molPBS+0.5% 吐温 80	16	25

1.4.2 番茄红素脂质体制备工艺

卵磷脂、胆固醇、番茄红素溶于二氯甲烷中→恒温旋转减压成膜→充氮气约 5 min, 除去残余溶剂→加入水合介质和玻璃小珠→恒温旋转洗膜形成脂质体混悬液→水浴超声 20 min (25 °C, 100 Hz) →探针超声 60 次 (300 Hz, 每次

5 s, 间歇 5 s) →即得番茄红素脂质体→充氮气, 密闭, 4 °C 保存。

1.4.3 番茄红素脂质体的显微形态观察

将上述脂质体混悬液分别用普通生物显微镜、透射电子显微镜进行观察。透射电子显微镜采用磷钨酸负染法进行,

即取1滴待测脂质体混悬液滴于点滴反应瓷板的凹槽内,并将喷碳铜网放在试液上(膜面向下),1~2 min后取出铜网,用滤纸小片从铜网边缘吸干多余液体;按上述方法,将该铜网放在染液滴(4%磷钨酸溶液, pH 7.0)上约30 s,干燥,观察脂质体磷钨酸染色铜网^[6]。

1.4.4 脂质体粒度测定

用激光散射粒度测定仪测试番茄红素脂质体的粒径分布结果,测试时用相应的水性介质稀释。

1.4.5 脂质体包封率的测定方法

色谱柱: Amersham RPC C18 (6.4 mm × 100 mm, 3 mL),

流动相: 甲醇: 乙腈: 二氯甲烷 = 60: 40: 40^[7],

外标: 番茄红素

流速: 1.5 mL/min, 检测波长 475 nm, 进样量: 10 μL。

取 0.5 mL 番茄红素脂质体于 10 mL 离心管中, 再加入 4.5 mL 相应的水合介质, 混均后离心。离心条件为 25 ℃, 4000 rpm, 25 min。取出上清液, 下部为番茄红素结晶沉积, 再加入二氯甲烷溶剂, 分三次萃取脂质体中的番茄红素, 然后进行液相色谱测定, 得出脂质体中的番茄红素的含量。

包封率% = 包裹药物量 / 药物总量 × 100

1.4.6 差示扫描量热法对脂质体各组分的检测

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)即 DSC 曲线, 它可以考察脂质体制备过程中物质结构的变化、药物与脂质体的相互作用、表面活性剂对脂质体柔性的影响^[8]。

单一组分磷脂形成的脂质体 DSC 曲线上可以发现两个特征不同的吸热峰。前一个吸热峰形平缓且峰面积较小, 来源于磷脂分子中极性端的热运动, 磷脂 L β 双层结构转变为 P β 称为预相变。磷脂极性区结合其他分子特别是极性分子会显著影响预相变。后出现的吸热峰称为主相变, 增加碳链长度会提高主 T_m, 同样, 结合脂溶物质主要影响主 T_m^[8]。脂质体中添加不同物质, 可诱导脂膜表面产生区块结构, 如药物、表面活性剂等有可能影响脂质体膜的 T_m 变化^[7]。本实验 DSC 检测采用美国 PE 公司热分析系统, 其过程为精确称量各组分于密闭的铝箔中, 扫描加热度范围为 25~230 ℃, 加热速率为 10 ℃/min, 充氮速率为 15 mL/min^[9]。

2 结果与分析

2.1 脂质体制备均匀设计及包封率结果

2.1.1 脂质体制备均匀设计结果

根据表 1, 对各实验条件下制备的番茄红素脂质体根据包封率大小, 进行多元线性回归, 设 Y 为实验结果(即包封率%), n 为实验次数(即实验水平数), m 为因素数 b₀、b₁、b₂、b₃、…… b_m 为回归方程的系数, 则多元回归方程可表达为:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + \dots + b_m X_m$$

将表中数据采用均匀设计软件 2.0 进行多元线性回归, 求出回归方程及有关的回归参数。自变量个数 m=5, 实验次数 n=12, 回归方程为:

$$y = (1.60e+5) - 5.85X(1) + (-4.54e+3) X(2) + (-1.14e+4) X(3) - 2.60 X(4) + 1.60 X(5)$$

样本容量 N=12, 显著性水平 α=0.05, 检验值 Ft=4.541, 临界值 F(0.05, 5, 6)=4.387, Ft>F(0.05, 5, 6), 回归方程显著。在均匀设计方案实验范围内, 经优化和综合考虑, 确定制备番茄红素脂质体的基本条件为: X₁=0.1(胆固醇与磷脂重量比), X₂=0.03(番茄红与素磷脂重量比), X₃=3(水合介质为 0.01 mol 含 0.5% 五聚甘油硬脂酸酯 PBS 溶液), X₄=20(水和溶剂体积 20 mL), X₅=34(挥发温度 34 ℃)。如表 2 所示。

表 2 回归方程变量表

序号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y
1	1.0	0.01	2	20	34	68
2	1.0	0.02	3	16	34	60
3	1.0	0.03	4	12	34	51
4	1.5	0.04	1	24	31	39
5	1.5	0.01	3	16	31	56
6	1.5	0.02	4	12	31	47
7	2.0	0.03	1	24	28	40
8	2.0	0.04	2	20	28	32
9	2.0	0.01	4	12	28	46
10	2.5	0.02	1	24	25	31
11	2.5	0.03	2	20	25	28
12	2.5	0.04	3	16	25	25

2.1.2 包封率测定标准曲线

以乙酸乙酯为溶剂, 准确配制为 0.1 mg/mL 的番茄红素标准储备溶液, 精密量取 LYC 贮备液 0.05、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、1.50 mL 至 10.0 mL 容量瓶中, 加空白脂质体 0.1 mL, 用流动相稀释至刻度, 得浓度范围为 0.50~15.0 μg/mL 的系列标准液, 离心 5 min (1000 rpm), 取 10 μL 进样。以番茄红素的浓度 C 对其峰面积比 R 进行回归, 得到标准曲线方程: C = 0.2511R - 0.0653, γ = 0.9996。

2.1.2 回收率和精密度

按照标准曲线操作方法, 配制高、中、低三组浓度番茄红素样品液, 分别于日内和日间测定峰面积比, 依据标准曲线方程换算成实际测得浓度。回收率平均为 99.35%, 日内 RSD 为 1.15%, 日间 RSD 为 1.84%。

2.2 番茄红素脂质体的最佳配方和制备工艺

根据均匀设计结果, 称取 1 g 磷脂、0.1 g 胆固醇, 加入 30 mL 二氯甲烷中, 待完全溶解后将 0.03 g 番茄红素溶入其中, 得类脂溶液。将该类脂溶液置于梨形烧瓶中, 用旋转蒸发器在旋转及减压条件下蒸除有机溶剂, 温度为 34 ℃, 使磷脂等成膜材料在烧瓶壁及玻璃小珠上形成均匀类脂薄膜, 再向烧瓶中充氮气 10 min, 使溶剂完全除去; 向烧瓶中加入水合介质(0.01 mol 含 0.5% 五聚甘油硬脂酸酯 PBS 溶液) 20 mL, 并在同温度条件下用旋转蒸发器转动洗膜, 待形成的类脂薄膜水和变成牛奶状脂质体混悬液。在将该脂质体混悬液进行水浴超声 20 min, 然后再用探针式超声粉碎机(300

Hz, 工作5 s, 间歇5 s) 超声分散60次, 即得番茄红素脂质体, 置棕色瓶中, 充氮气, 密闭, 4℃保存。

2.3 番茄红素脂质体显微形态观察结果

普通生物显微镜观察, 脂质体轮廓清晰, 呈圆球状囊性颗粒 (见图1、2)。

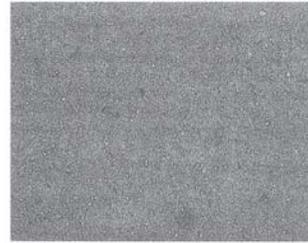


图1 LYC 脂质体光镜图片(200 X)

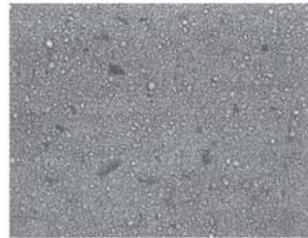


图2 LYC 脂质体光镜图片(400 X)

透射电镜观察脂质体呈典型单室, 其双分子膜规整、均一、连续, 呈椭圆形微球体 (见图3)。

2.4 脂质体粒径分布结果

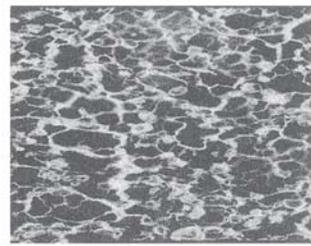


图3 LYC 脂质体负染电镜图片(20000 X)

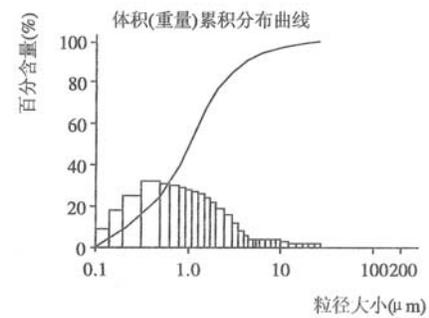
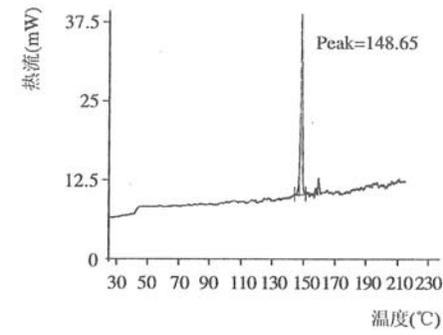


图4 LYC 脂质体粒径及分布

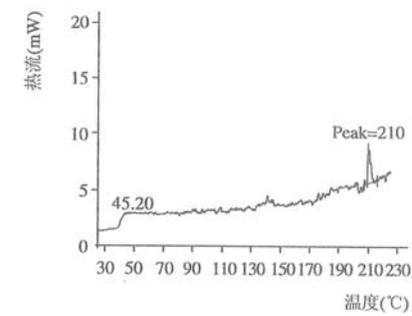
用激光散射粒度测定仪测试番茄红素脂质体的粒径分布, 结果如图4所示, 脂质体的平均粒径为1.12 μm, 有效粒径为 $0.7 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 。

2.5 差热扫描量热法对脂质体各组分的检测结果



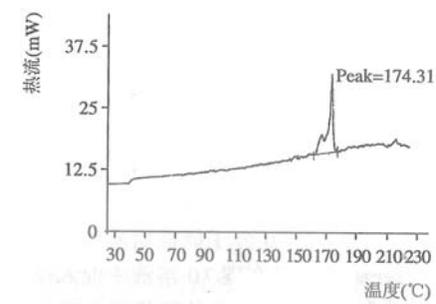
扫描率: 10.0℃/min; 样品重: 2.500mg。

图5 胆固醇 DSC 相变图



扫描率: 10.0℃/min; 样品重: 2.500mg。

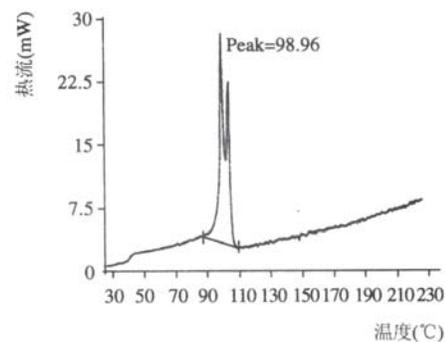
图6 卵磷脂 DSC 相变图



扫描率: 10.0℃/min; 样品重: 2.500mg。

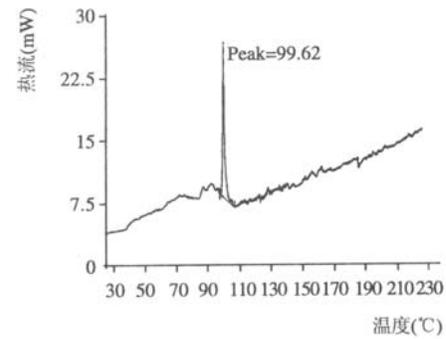
图7 番茄红素 DSC 相变图

图5~图8是番茄红素脂质体各组分物质经过差热扫描量热法(DSC)检测后的相变过程。从图中可看出卵磷脂的预相变温度是45.20℃, 胆固醇、卵磷脂、番茄红素的主相变温度分别为148.65、210和174.31℃。



扫描率: 10.0°C/min; 样品重: 4.500mg。

图8 空白脂质体 DSC 相变图



扫描率: 10.0°C/min; 样品重: 5.000mg。

图9 番茄红素脂质体 DSC 相变图

图8、9分别是空白脂质体和番茄红素脂质体经过差热扫描量热法检测后的相变过程,如图所示,在空白脂质体(只含有胆固醇、卵磷脂)的DSC曲线上,其主相变温度为98.96℃,而胆固醇、卵磷脂相变峰消失,说明胆固醇和卵磷脂的结构发生了变化,二者的结合致使相变峰有了变化。而在番茄红素脂质体的DSC曲线上其相变峰只有1个,主相变温度为99.62℃,说明脂质体中由于番茄红素的加入,磷脂双分子层结构的变化才导致其相变峰和主相变温度发生变化。

4 结论

本文建立了薄膜-超声法制备番茄红素脂质体,通过均匀设计法优化出了番茄红素脂质体的方法,其中番茄红素脂质体的最佳配方比为:番茄红素:胆固醇:磷脂=3:10:100,最佳水合介质是0.01mol/LPBS(含0.5%五聚甘油硬脂酸酯),最适洗膜温度为31℃,水浴超声20min(100Hz),探针超声60次(300Hz,每次5s,间歇5s),经检测番茄红素脂质体呈均一大单室型,有效粒径0.7μm,最大包封率68%。差示扫描量热法对脂质体各组分的检测结果证明,番

茄红素作为脂溶性物质,与脂质体中的磷脂双分子层发生了结合,达到了实验目的,大大提高了番茄红素的生物利用率。

参考文献

- [1] Joseph S. Content and isomeric ratio of lycopene in food and human blood plasma[J]. Food Technology,1997,59(3):459~465.
- [2] DIM,Kaiser S,Sies H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher[J]. Arch Biophys,1989,274:532~538.
- [3] 滕洁,李德芳,刘元军. 番茄红素及其研究进展[J].江苏食品与发酵,2001,104(3):14~18.
- [4] 范丽梅.类胡萝卜素的生物学功能[J].生物学通报,2000(4):10.
- [5] 常彦忠,段相林.番茄红素在制药中的应用:CN1615884A[P].
- [6] 朱全刚,胡晋红,孙华君等.来氟米特脂质体的工艺优化[J].华西药理学杂志,2000,15(2):85~88.
- [7] 王会娟,李馨儒,黄燕清等.番茄红素微囊的体内外药剂学行为[J].2005,40(9):787~791.
- [8] 宁美英,郭颖志,顾忠伟.差热扫描量热法在脂质体研究中的应用[J].国外医学:药学分册,2005,32(1):56~61.
- [9] Bhalerao S S,Harshal A R. Preparation, optimization, characterization, and stability studies of salicylic acid liposomes [J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2003,29(4):451~467.

微波-酶法制备RS₃型玉米抗性淀粉工艺参数优化研究

张华东 张森 沈晓萍 卢晓黎

(四川大学食品工程系,四川成都 610065)

摘要:运用响应面法,对微波-酶法制备RS₃型玉米抗性淀粉的工艺参数进行优化。 α -淀粉酶酶解的优化工艺参数为:液料比4:1,酶解温度为85℃,酶解时间10min,酶浓度1.68U/g淀粉;微波糊化的优化工艺参数为:功率1.26kW,加热温度92℃,加热时间1min;普鲁兰酶脱支优化工艺参数为:酶浓度4.13NPUN/g淀粉,酶解温度53.31℃,酶解时间3.26h。按上述工艺参数制备的抗性淀粉得率为13.45%。

关键词:抗性淀粉;微波-酶法;响应面法;Box-Behnken实验设计

抗性淀粉是指不被健康人体小肠吸收的淀粉及其分解物的总体,它分为四类:RS₁物理包埋淀粉(physically trapped

starch)、RS₂抗性淀粉(resistant starch granules)、RS₃回生淀粉(retrograded starch)、RS₄化学改性淀粉(chemical

modified starch),其中RS₃可由淀粉回生产生,是抗性淀粉中认为易于制备的一种。它具有防治肠道疾病、降脂、控制体重、促进矿物质吸收和某些维生素的体内合成等功能,能防治现代生活容易出现的一些健康问题。因此对其生物功能和制备方法的研究越来越多。

本文以玉米淀粉为原料,运用SAS软件和响应面法,对微波-酶法制备玉米抗性淀粉的工艺参数进行了优化研究,旨在为抗性淀粉的研究提供理论依据和技术方法参考。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米淀粉 自备,淀粉含量>95%,蛋白质含量<0.08%,脂肪含量<0.03%;

耐高温 α -淀粉酶(48000 U/mL);普鲁兰酶(1125 NPUN/mL)(诺维信公司)。

1.2 仪器设备

YQ2G-03型微波加热机;LD4-2A型离心机;TU-1800PC型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.3 方法

1.3.1 工艺

淀粉分子链在一定长度下容易老化,通过适量 α -淀粉酶酶解可以使淀粉分子的长度降低到一定程度,并且可以降低物料的粘度。再经过微波加热糊化(同时也可让残留的淀粉酶失活),使淀粉生成立体网状结构,有利于普鲁兰酶对支链淀粉的作用,产生更多支链淀粉,从而提高抗性淀粉得率。据此设计的实验工艺为:玉米淀粉制备 \rightarrow α -淀粉酶酶解 \rightarrow 微波加热糊化 \rightarrow 普鲁兰酶脱支 \rightarrow 回生 \rightarrow 抗性淀粉含量测定。

1.3.2 α -淀粉酶酶解工艺参数优化

影响淀粉酶解程度的因素有液料比、酶浓度、酶解温度和酶解时间,pH值定为耐高温 α -淀粉酶的最佳作用pH值(5.3)。实验以抗性淀粉得率为响应值进行Box-Behnken实验设计(见表1)。其他工艺参数如下:微波功率0.9 kW,作用温度86 $^{\circ}$ C,作用时间5 min;普鲁兰酶浓度4 NPUN/g淀粉,酶解温度55 $^{\circ}$ C,酶解时间3 h。

表1 α -淀粉酶酶解工艺参数优化实验设计及结果

序号	B液料比	E酶浓度/(U/g淀粉)	TE酶解温度/ $^{\circ}$ C	TI酶解时间/min	RS得率/%
1	4	1.68	90	20	12.09
2	4	3.60	90	20	9.59
3	6	1.68	90	20	9.10
4	6	3.60	90	20	4.62
5	5	2.64	85	10	8.21
6	5	2.64	85	30	6.08
7	5	2.64	95	10	7.10
8	5	2.64	95	30	5.75
9	4	2.64	90	10	9.01
10	4	2.64	90	30	8.81
11	6	2.64	90	10	6.63
12	6	2.64	90	30	6.01
13	5	1.68	85	20	10.23
14	5	1.68	95	20	10.18
15	5	3.60	85	20	5.44
16	5	3.60	95	20	4.95
17	4	2.64	85	20	8.43
18	4	2.64	95	20	7.90
19	6	2.64	85	20	6.55
20	6	2.64	95	20	5.92
21	5	1.68	90	10	11.56
22	5	1.68	90	30	11.41
23	5	3.60	90	10	5.06
24	5	3.60	90	30	5.48
25	5	2.64	90	20	6.41
26	5	2.64	90	20	5.64
27	5	2.64	90	20	5.72

1.3.3 微波糊化工艺参数优化

影响微波糊化效果的因素有微波功率、作用温度和作用时间。实验以抗性淀粉得率为响应值进行Box-Behnken实验

设计(见表2)。其他工艺参数如下:普鲁兰酶浓度4 NPUN/g淀粉,酶解温度55 $^{\circ}$ C,酶解时间3 h。

表2 微波糊化工艺参数优化实验设计及结果

序号	P 功率 /kW	TE 温度 /°C	TI 时间 /min	RS 得率 /%
1	0.54	80	5	10.21
2	0.54	92	5	10.87
3	1.26	80	5	10.89
4	1.26	92	5	12.16
5	0.90	80	2	10.67
6	0.90	80	8	9.11
7	0.90	92	2	13.27
8	0.90	92	8	11.40
9	0.54	86	2	11.21
10	1.26	86	2	12.28
11	0.54	86	8	9.74
12	1.26	86	8	11.36
13	0.90	86	5	11.21
14	0.90	86	5	11.14
15	0.90	86	5	11.16

1.3.4 普鲁兰酶脱支工艺参数优化

影响普鲁兰酶脱支的因素有普鲁兰酶浓度、酶解温度和酶解时间，pH 值定为普鲁兰酶最佳作用 pH 值 (4.8)。实验

以抗性淀粉得率为响应值进行 Box-Behnken 实验设计 (见表 3)。α-淀粉酶酶解和微波糊化工艺参数均采用其优化参数。

表3 普鲁兰酶脱支工艺参数优化实验设计及结果

序号	E 酶浓度 / (U/g 淀粉)	TE 酶解温度 /°C	TI 酶解时间 /min	RS 得率 /%
1	2	45	3	12.34
2	2	65	3	11.61
3	6	45	3	12.05
4	6	65	3	11.32
5	4	45	1.5	11.89
6	4	45	4.5	12.25
7	4	65	1.5	11.80
8	4	65	4.5	11.91
9	2	55	1.5	11.89
10	6	55	1.5	11.18
11	2	55	4.5	11.43
12	6	55	4.5	12.85
13	4	55	3	13.38
14	4	55	3	13.42
15	4	55	3	13.42

表4 α-淀粉酶酶解工艺参数优化二次回归模型

模型	非标准化系数	t	显著性检验
B	-0.18704	-5.99993	0.0001
E	-0.31384	-10.2161	0.0001
TE	-0.03887	-1.24682	0.236251
TI	-0.0471	-1.51087	0.156698
B × B	0.15521	3.319244	0.006119
B × E	-0.11156	-2.06605	0.061113
B × TE	-0.00905	-0.16758	0.869701
B × TI	-0.01893	-0.35065	0.73193
E × E	0.183674	3.927972	0.002006
E × TE	-0.02237	-0.41436	0.685923
E × TI	0.0232	0.429671	0.675049
TE × TE	0.031153	0.666228	0.517869
TE × TI	0.022363	0.414178	0.686051
TI × TI	0.089702	1.918318	0.07971
R2		93.44%	

1.3.5 抗性淀粉含量测定

采用高温 I.Goni 法。

2 结果分析

2.1 α-淀粉酶酶解工艺参数优化实验结果

用 α-淀粉酶酶解淀粉主要有两个作用，一是将淀粉分子链截成一定的长度，二是降低浆液粘度。淀粉分子链在一定长度下在最有利于淀粉的老化，而降低粘度有利于后续工序中普鲁兰酶的脱支作用。

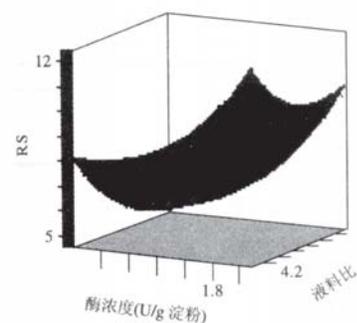


图1 RS得率与液料比、α-淀粉酶浓度响应面图

分析表4可知, α-淀粉酶酶解对抗性淀粉得率的影响主要取决于液料比和酶浓度,酶解温度和酶解时间在实验所取范围内对抗性淀粉得率的影响较小,四个影响因素与抗性淀粉得率均呈反比。由图1可知最高点并非稳定点,且降低液料比和酶浓度可以进一步提高抗性淀粉得率。但是预实验时发现如果液料比小于4:1,在微波加热时极易出现焦糊现象,而酶浓度如果小于1.68 U/g 淀粉时,淀粉浆过于粘稠,普鲁兰酶很难同淀粉浆混合均匀,且难以作用。最终确定α-淀粉酶酶解的优化工艺参数为:液料比4:1,酶浓度1.68 U/g 淀粉,酶解温度为85℃,酶解时间10 min。

经SAS软件优化的数学模型为:

$$RS = 1.857808 - 0.18704B - 0.31847E - 0.03887TE - 0.0471TI + 0.155521BB - 0.11156BE - 0.00905BTE$$

2.2 微波糊化工艺参数优化实验结果

微波加热速度极快,使得物料中的水分在短时间迅速气化,并在内部积累形成压力梯度,产生膨化效应。同时膨化内动力是水蒸汽,在此过程中淀粉分子氢键断开,淀粉充分糊化,并产生多孔的网状结构。这些均有利于普鲁兰酶的脱支作用。

表5 微波糊化工艺参数优化二次回归模型

模型	非标准化系数	t	显著性检验
P	0.62	3.444046	0.018355
TE	0.8525	4.735563	0.00517
TI	-0.765	-4.24951	0.008096
P × P	-0.01375	-0.05189	0.960626
P × TE	0.1525	0.599007	0.575272
P × TI	0.0625	0.245495	0.815832
TE × TE	-0.12375	-0.46701	0.660136
TE × TI	-0.0775	-0.30441	0.773075
TI × TI	0.06625	0.250016	0.812523
R2		91.40%	

分析表5可知,微波功率、加热温度和加热时间对抗性淀粉得率都有明显的影响,其中微波功率和加热温度同抗性淀粉得率成正比,加热时间同抗性淀粉得率成反比。微波糊化的优化工艺参数为:功率1.26 kW,加热温度92℃,加热时间1 min。

经SAS软件优化的数学模型为:

$$RS = 11.132 + 0.62P + 0.8525TE - 0.765TI$$

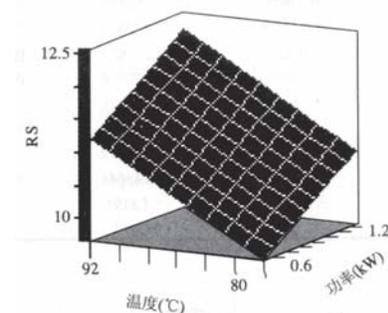


图2 RS得率与微波功率、加热温度响应面图

2.3 普鲁兰酶脱支工艺参数优化实验结果

淀粉中直链淀粉的比例越高,淀粉越易老化。普鲁兰酶可催化淀粉分子中α-1,6-糖苷键的水解,使直链淀粉转变为支链淀粉,从而提高抗性淀粉得率。

分析表6可知,酶解温度和酶解时间对抗性淀粉得率影响较大,酶浓度对抗性淀粉得率影响较小,经SAS软件分析,此模型的最高点为稳定点(见图3)。普鲁兰酶脱支优化工艺参数为:酶浓度4.13 NPUN/g 淀粉,酶解温度53.31℃,酶解时间3.26 h。

表6 普鲁兰酶脱支工艺参数优化二次回归模型

模型	非标准化系数	t	显著性检验
E	0.01625	0.160478	0.878786
TE	-0.23625	-2.33311	0.066952
TI	0.21	2.073874	0.092782
E × E	-0.85083	-5.70836	0.002305
E × TE	0	0	1
E × TI	0.5325	3.718499	0.013733
TE × TE	-0.72583	-4.86972	0.004594
TE × TI	-0.0625	-0.43644	0.680718
TI × TI	-0.71833	-4.8094	0.004801
R2		94.89%	

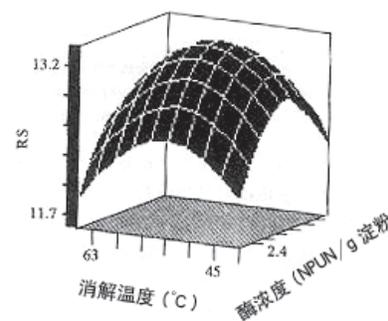


图3 RS得率与普鲁兰酶浓度、酶解温度响应面图

经SAS软件优化的数学模型为:

$$RS = 13.40333 + 0.01625E - 0.23625T + 0.21TI -$$



0.85083EE+0.5325ETI-0.72583TETE

按以上三部分优化的工艺参数做平行验证实验,分别测定抗性淀粉得率,并对其求平均值(见表7)。抗性淀粉得率为13.45%。

表7 平行验证实验结果

样品号	RS得率/%	平均值/%
1	13.43	
2	13.48	13.45
3	13.44	

3 结论

运用SAS软件和响应面法对微波—酶法制备抗性淀粉的工艺参数进行优化,其优化值为: α -淀粉酶酶解的优化

工艺参数为:液料比4:1,酶解温度为85℃,酶解时间10min,酶浓度1.68 U/g淀粉;微波糊化的优化工艺参数为:功率1.26 kW,加热温度92℃,加热时间1 min;普鲁兰酶脱支优化工艺参数为:酶浓度4.13 NPUN/g淀粉,酶解温度53.31℃,酶解时间3.26 h。按上述工艺参数制备的抗性淀粉,其得率为13.45%。

参考文献

- [1] GARCIA-DIZL.I.G. Analysis of resistant starch a method for foods and food product[J]. Food Chemistry,1996,56:445~449.
- [2] APAR K D,OZBEK B. α -Amylase inactivation during corn starch hydrolysis process[J]. Process Biochemistry,2004,39:1877~1892.
- [3] 李光磊,李新华.小麦抗性淀粉的制备研究[J].粮油食品科技,2006(14):31~33.
- [4] 王洪燕,周惠明.抗性淀粉的制备研究[J].粮油加工,2006(8):85~87.
- [5] 郭春锋,张守文.抗性淀粉生理功能研究进展[J].粮油科技,2006(2):1~3.

火焰原子吸收法测医药中间体中的铁的含量

毛志瑛

(常州市环境监测中心站,江苏常州213001)

摘要:用硝酸和高氯酸对医药中间体进行消解,用甲基异丁酮萃取,然后用火焰原子吸收分光光度法测定其中的铁的含量,利用该方法测定的结果同样稳定可靠。

关键词:医药中间体;铁;火焰原子吸收分光光度法

药品生产需要大量的特殊化学品,这些化学品原来大多由医药行业自行生产,但随着社会分工的深入与生产技术的进步,医药行业将一些医药中间体转交化工企业生产。医药中间体属精细化工产品,生产医药中间体目前已成为国际化工界的一大产业。

近年来,由于出口医药中间体不像药品那样会受到进口国的种种限制,以及赶上医药中间体生产向发展中国家的转移,我国医药中间体产业获得了极好的发展机遇。

目前,我国每年约需与化工配套的原料和中间体2000多种,需求量达250万吨以上。经过30多年的发展,我国医药生产所需的化工原料和中间体基本能够配套,只有少部分需要进口,而且由于我国资源比较丰富,原材料价格较低,有许多中间体实现了大量出口。出口的中间体除了原料药的含量等达到相应的产品企业标准要求外,还必须通过杂质安全性的验证,杂质情况包括有机杂质(起始原料、试剂引入的杂质,反应副产物等)、有机溶剂和无机杂质。无机杂质结合炽灼残渣、重金属等研究来判断,新的无机杂质符合《杂质研究的技术指导原则》的有关要求。研究工作主要是评估已有杂质的含量是否增加,是否有新杂质产生。同时,还需根据工艺变更的具体情况对溶剂残留量及无机杂质等进行检查,考虑无机杂质的变化情况,因此,医药生产所

需的化工原料和中间体中的无机杂质的含量的多少是其重要的指标之一,其中,重金属由于能通过食物链的生物富集作用而蓄积起来,在较低量摄入的情况下对人体即可产生明显的毒性作用,所以其中的重金属的含量受到了大家的普遍关注,我们为了适应市场的需要,也开展了一些这方面的分析,如铅、镉和铁等分析。本报文仅对医药中间体中的铁的分析作相关的实验和探讨。

1 实验

1.1 仪器与材料

所用仪器为TAS-986火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);

铁的空心阴极灯(上海电光器件有限公司);

MA110电子分析天平(上海第二天平仪器厂)。

1.2 实验条件

化工原料及其中间体有机物含量非常高,用硝酸等方法消解完了之后仍然是胶体状的液体,与水不能混溶,因此消解完成后无法用去离子水进行定容。考虑到样品的基体和背景的影响,我们选择了用甲基异丁酮对消解后的液体进行萃取,分层后,取上清液进行分析,同时分析曲线选用用甲基异丁酮萃取后的铁的标准曲线做工作曲线。

实验条件见表1:

1.3 试剂

优级纯硝酸;

优级纯高氯酸;

1.00 g/L 铁标准储备液由中国环境监测总站购买;

铁的标准使用液:用1.00 g/L 铁标准储备液逐级稀释成

10.0 mg/L 的标准使用液。

1.4 测定

表1 火焰原子吸收分光光度法分析参数

参数	铁
波长/nm	248.3
灯电流/mA	3.0
狭缝/nm	0.2
C ₂ H ₂ 流量/(L/min)	1.7
Air流量/(L/min)	7.0
火焰种类	空气-乙炔氧化型

1.4.1 样品的采集与预处理

将待分析的医药中间体样品粉碎捣匀后,由四分法选取,在MA110电子分析天平上称取0.1g左右,用于分析。

将称取的样品放在250mL锥形瓶中,加入少量的蒸馏水将样品浸湿,再加入10 mL浓硝酸,盖上表面皿,在电热

板上加热微沸(150℃左右),如样品为棕黄色,加入适量的浓硝酸加热,直到颜色趋淡、硝酸挥发至近干时,加入2 mL的高氯酸加热,直到冒白烟近干时,冷却,用5 mL去离子水洗涤表面皿,继续加热,将酸挥发干,稍冷,再沿杯内壁加入离子水洗涤,转移至100 mL容量瓶中定容,此时样品分层相当明显。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线

火焰原子吸收分光光度法测铁的灵敏度较为适中,一般曲线的标准点为1.00~5.0 mg/L,在100 mL容量瓶中配制,然后放置在125 mL的分液漏斗中,加入10 mL甲基异丁酮进行萃取,然后静置分层,将上清液分别放入比色管中,待测。制作0~5 mg/L的非线性标准曲线,结果如表2。

拟合的非线性标准曲线回归方程为: $C=2.7888A^3-0.2255A^2+5.3566A-0.0062$

相关系数为0.9991。

2.2 扣背景实验

我们现在进行的是医药中间体样品的分析,分析此类样

表2 铁的工作曲线

浓度/(mg/L)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸光度	0.001	0.181	0.353	0.502	0.638	0.742

品时一般背景比较高,TAS-986火焰原子吸收分光光度仪带有自吸扣背景方式,在其他条件不变、利用自吸扣背景方式下,制作0~5 mg/L的非线性校正曲线,结果如表3:

拟合非线性标准曲线回归方程为: $C=351.018A^3-$

$114.768A^2+28.254A-0.0672$

相关系数为0.9980。

由该曲线可以看出,利用自吸扣背景后,灵敏度又有了较大幅度的下降,考虑到实验的工作曲线是萃取后的标准曲

表3 自吸扣背景方式下铁的校正曲线

浓度/(mg/L)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸光度	0.000	0.044	0.088	0.156	0.205	0.231

线所得,需分析的样品也是经甲基异丁酮萃取后再进行分析,样品的背景和基体影响应该不大。

2.3 空白实验

将少量的蒸馏水放在250 mL锥形瓶中,加同样量的浓硝酸和高氯酸与样品一起进行预处理,经甲基异丁酮萃取后再进行分析,实验表明,同样批号的硝酸和高氯酸空白波动很小,12只全程序空白的标准偏差为0.0138。

2.4 方法的精密度

将同一样品按前述方法分别称取五份,做方法的精密度实验,5份样品分析结果如表4。

表4 医药中间体样品的铁的含量精密度分析

样品序号	分析次数	含量/%	标准偏差
1	6	1.54	0.0098
2	6	1.48	0.0120
3	6	3.61	0.0159
4	6	1.49	0.0197
5	6	1.67	0.0069

2.5 方法的准确度

取上述5只样品做方法的准确度实验,用直接测定法和标准加入法进行分别测试,结果如表5。



表5 医药中间体样品的铁的含量准确度分析

样品序号	实验次数	直接测试法	标准加入法
1	6	1.54	1.61
2	6	1.48	1.46
3	6	3.61	3.54
4	6	1.49	1.51
5	6	1.67	1.78

由上表可见, 尽管未采用自吸扣背景, 两者差异不是太大。

2.6 方法检出限

以扣除空白值后的吸光度为 0.01 相对应的浓度值作为

检出限, 称样量以 0.1g 计, 预处理后定容至 100 mL, 方法检出限为 0.005%。

3 结论

通过实验可知, 用原子吸收分光光度计可以测定医药中间体中的铁。

参考文献

- [1] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- [2] [西德]威尔茨. 原子吸收光谱法. 北京: 地质出版社, 1985.
- [3] 邱得仁. 原子吸收光谱分析. 上海: 复旦大学出版社, 2001.

『仪器使用知识』

MG2 血液铅镉分析仪使用注意事项

MG2 血液铅镉分析仪是精密仪器, 为了提高仪器的工作质量及延长仪器使用寿命提出以下几点建议:

1 使用环境的注意事项

- 1.1 环境温度 15~35℃。
- 1.2 室内相对湿度不大于 70%。
- 1.3 仪器应放置在稳定的平面工作台上, 附近不能有强烈的震动源, 应避免日光直射。
- 1.4 室内无强磁场、有害气体、腐蚀气体等干扰。
- 1.5 电源电压应为 (AC) 380V, 既具有不同相位的两组相对稳定的交流 220V ± 10%, 频率 50Hz ± 1Hz 电源。
- 1.6 仪器所使用的电源最好避开其他大型用电设备, 如: 冰箱、冰柜、空调、电取暖设备, 以免产生干扰。
- 1.7 具有可以提供 0.3 MPa 以上压力、纯度大于 99.9% 的氩气钢瓶。
- 1.8 对分析中产生的废气, 仪器上方须建立排风系统, 及时排至室外。

2 使用氩气钢瓶的注意事项

氩气钢瓶在使用过程中应严格遵守其使用说明书中规定的关于使用、运输、存储当中的注意事项。同时应注意以下各点:

- 2.1 氩气钢瓶标定纯度应大于 99.9%。
- 2.2 当氩气钢瓶总压力小于 1.0 MPa 时, 请停止使用, 立即更换新氩气钢瓶。
- 2.3 氩气钢瓶应单独设立存放地点, 使用氩气钢瓶禁止强烈碰撞。
- 2.4 不得靠近热源和电气设备; 夏季要防止暴晒。
- 2.5 瓶阀结冻时, 严禁用火烘烤, 必须时, 可用 40℃ 以下的温水解冻。
- 2.6 使用时要注意固定, 防止倾倒, 严禁卧放使用; 开启时, 操作者应站在阀口的侧后方, 动作要轻缓。
- 2.7 定期用肥皂水严格检查氩气压力表是否漏气。
- 2.8 在压力表完好的前提下, 将氩气钢瓶的总开关打开, 并立即关闭。用眼睛观察氩气钢瓶的总压力表 (示值 25 MPa 表) 的表针 3 分钟, 3 分钟的压力变化不得多于 1 格 (1.0 MPa)。

3 使用冷却水的注意事项

- 3.1 使用自来水作为冷却水时, 自来水管路的压力应大于 0.1 MPa, 确保水流量开关 (>1 L/min) 能打开。
- 3.2 使用循环水装置作为冷却水时, 水温应设置为 23℃。过低的水温, 将使炉体及石英窗结水雾, 影响测试。

4 氩气气路的注意事项

- 4.1 仪器打开外壳碰到了氩气路上的器件或更换了氩气气路上的器件后, 就必须检查氩气气路密封性。可以使用肥皂水检查各接头处是否漏气。
- 4.2 为避免主机外的氩气气管路橡胶管老化引起气体泄露, 建议客户根据实际情况选择两至叁年更换一次橡胶管。
- 4.3 氩气的流量出厂时已经调整为最佳位置 (主气路流量 0.6~0.8 升/分; 外气路流量 0.6~0.8 升/分), 如果发生了变化, 必须调整时, 维修人员一定要确认用户的乙炔钢瓶出口压力为 0.08 MPa。

(待续)



研究简报

PORS-15 便携光谱测定仪测定 Cd、Pb、Ni、Cu、Zn

陈连明 李东明

(北京普析通用仪器有限责任公司 北京 100081)

摘要: 在 PORS-15 便携光谱测定仪上建立了测定 Cd、Pb、Ni、Cu、Zn 等五种金属的分光光度法, 通过大量实验说明了五种方法具有很好的应用价值。

关键字: PORS-15; Cd、Pb、Ni、Cu、Zn; 分光光度法

1 前言

PORS-15 系列便携光谱测定仪, 波长范围在 380~800 nm, 其数据分辨率为 0.6 nm。在传统可见分光光度计上进行分析测试的项目都可以在该平台上实现。同时, 该仪器体积小, 重量轻, 配有大容量充电电池, 非常方便的实现在线测量和野外现场快速监测分析。

目前该仪器内置的分析方法已有 30 多种, 随着社会的发展及行业的需要, 更多的方法正在相继的被开发出来。现在我们又开发了镉、铅、镍、铜、锌五种金属分析方法, 这五种方法可以应用在工业废水监测及应急监测等领域。经过大量的研究及实验证明该五种方法可行、实用。

2 实验方法

2.1 镉

金属镉与镉试剂及其它配合试剂形成多元络合显色体系, 灵敏度高, 选择性好, 在混合掩蔽剂作用下, 其他共存离子基本不干扰测定。测定范围: 0.01~0.50 mg/L。

操作步骤: a. 取水样 5.0 mL, b. 加入混合掩蔽剂 2.0 mL, 摇匀, c. 再加入镉试剂显色溶液 2.0 mL, 摇匀, d. 静置 10 min 后, 用仪器测定。

用多台 PORS-15 (每台平行测 3 次) 做国家环境保护总局标准样品研究中心的标准样品, 相对误差值为 5.2%, 标准偏差为 3.5%。

2.2 铅

在碱性溶液中, 铅与显色剂反应生成粉红色物质, 可以用来定量测定铅。测定范围: 0.02~5.0 mg/L。

操作步骤: a. 取水样 5.0 mL, b. 加入碱性缓冲溶液 1.0 mL, 摇匀, c. 加入铅显色溶液 1.0 mL 摇匀, d. 加入掩蔽剂, 摇匀, 用仪器测定。

用多台 PORS-15 (每台平行测 3 次) 做国家环境保护总局标准样品研究中心的标准样品, 相对误差值为 4.8%, 标准偏差为 5.8%。

2.3 镍

在碱性溶液中, 有氧化剂存在时, 镍与显色剂作用, 形

成酒红色可溶性络合物。可以用来定量测定镍。测定范围: 0.02~4.0 mg/L。

操作步骤: a. 取水样 5.0 mL, b. 加入铵溶液 1.0 mL, 摇匀, c. 加入碘溶液 1.0 mL, 摇匀, d. 加入镍显色溶液 1.0 mL, 摇匀, e. 加入螯合剂 1.0 mL, 摇匀, 用仪器测定。

用多台 PORS-15 (每台平行测 3 次) 做国家环境保护总局标准样品研究中心的标准样品, 相对误差值为 2.4%, 相对标准偏差为 5.5%。

2.4 铜

铜离子在弱酸性溶液中与显色剂作用显色, 用直接光度法测定。测定范围: 0.05~4.0 mg/L。

操作步骤: a. 取水样 2.0 mL, b. 加入酸性缓冲液 1.0 mL, 摇匀, c. 加入掩蔽剂 1.0 mL, 摇匀, d. 加入稀释液 5.0 mL, 摇匀, e. 加入铜显色溶液 4 滴, 摇匀, 静置 15 min, 用仪器测定。

用多台 PORS-15 (每台测 3 次) 做国家环境保护总局标准样品研究中心的标准样品, 相对误差值为 5.5%, 标准偏差为 3.9%。

2.5 锌

在碱性溶液中, 锌试剂与锌离子生成蓝色配合物, 用分光光度法测定其吸光度。测定范围: 0.32~4.0 mg/L

操作步骤: a. 取水样 5.0 mL, b. 加入缓冲溶液 2.0 mL, 摇匀, c. 加入锌试剂 1.0 mL, 摇匀, d. 静置 10 min, 用仪器测定。

用多台 PORS-15 (每台平行测 3 次) 做国家环境保护总局标准样品研究中心的标准样品, 相对误差值为 2.7%, 标准偏差为 5.3%。

3 结论

从方法简述中, 可以看到采用 PORS-15 系列便携光谱测定仪测定金属成分, 测定范围宽, 可以满足工业废水实际检测需要, 每次取样量很少 (最多 5.0 mL), 加入的试剂量少 (最多 5.0 mL), 利于携带; 反应时间短 (最多 15 min), 试剂都是配制好的, 操作步骤简单, 利于不同水平的人员操作。实测结果的准确度和精密度都保持在较高的水平, 与标准方法相比没有显著性差异, 鉴于该仪器便携的特点, 此五种方法更适宜于野外现场的监测使用。

Determination of Cd、Pb、Ni、Cu、Zn by Portable Spectrophotometer PORS-15

CHEN Lian-ming LI Dong-Ming

(Beijing Pukinje General Instrument Co., Ltd Beijing 100081)

Abstract: Five methods of spectrophotometry for determination of Cd、Pb、Ni、Cu、Zn were developed by portable Spectrophotometer PORS-15, which are proved to have a widely applied value by lots of experiments

Key word: PORS-15; Cd、Pb、Ni、Cu、Zn; Spectrophotometry



宝鸡市十里铺污水处理厂进水水质与运行特点

刘芳荣¹ 卢炎秋²

(1 陕西省宝鸡市污水处理厂筹建处 陕西 宝鸡; 2 湖北民族学院环境工程学院, 湖北 恩施)

宝鸡市十里铺污水处理厂服务于宝鸡市渭河以北的福临堡、八里桥、市中心、上马营、十里铺地区。污水处理采用改良型的SBR工艺(Sequencing Batch Reactor序批式间歇活性污泥法),设计规模9万t/d,目前实际处理水量约7.8万t/d。从2004年6月正式运行至今,污水厂化验室定时定期对原水水质、出水水质以及运行控制参数进行检测,积累了大量的原始数据。对水厂的工艺运行进行技术控制的同时还对工艺特点进行数据分析。

SBR法是近年来在国内外引起广泛重视和研究日趋增多的一种污水生物处理新技术,目前已有一些生产性装置在运行之中。我国是近10多年来才开始对SBR污水生物处理工艺进行研究的,经几年的实际运行实践表明其具有良好的处理效果。SBR法能够有效地控制丝状菌的过量繁殖,这一特性是由缺氧好氧并存、反应中底物浓度较大、泥龄短、比增长速率大决定的。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

1.1.1 TU-1800型紫外可见分光光度计:(北京普析通用仪器有限公司)(总氮、总磷、氨氮测量)

总氮用碱性过硫酸钾消解(预处理),紫外分光光度法测量,选择波长220 nm 275 nm;总磷用过硫酸钾消解(预处理),抗坏血酸还原法测量,选择波长为700 nm;氨氮用混凝沉淀法预处理,纳氏试剂法测量,波长为420 nm;测量数值稳定,标准曲线相关系数都在0.9999。

1.1.2 HACH BODtrak系统(BOD₅测量)

1.1.3 显微镜、回流冷凝装置、滴定管等

1.2 试剂

5%碱性K₂S₂O₈、5%K₂S₂O₈、1:9盐酸、10%抗坏血酸、钼酸盐溶液、0.25 mol/L K₂Cr₂O₇标准溶液、纳氏试剂、酒石酸钾钠等。

2 进水水质状况

宝鸡市十里铺污水处理厂服务区内约60%生活污水、40%的工业污水和医用废水,2005年进水COD_{Cr}变化如图1所示。

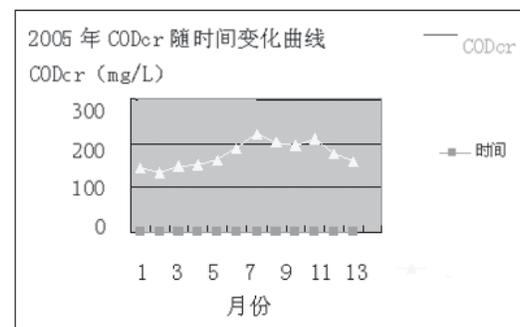


图1 2005年进厂水水质情况

通过测定可知,冬季COD_{Cr}平均值为160 mg/L,春季平均值为148 mg/L,夏季平均值为219 mg/L,秋季平均值为194 mg/L。TN冬春季平均值为27.85 mg/L,夏秋季为33.47 mg/L,春冬季平均水温为18.0℃,最低水温为14.7℃,夏秋季平均水温为24.0℃,最高水温为29.0℃。即水厂运行在夏秋季负荷较高,冬春季负荷相对较低,宝鸡市冬季地表最低气温到达-10℃,冬季SBR内最低水温才10℃,夏季地表温度达50℃以上,SBR内夏季最高水温达30℃以上,在此情况下要保证运行稳定并控制出水稳定达标需要对运行进行严格控制。

3 污水厂工艺运行特点

宝鸡市十里铺污水处理厂的循环SBR工艺运行稳定,自动化程度较高,对氨氮、总磷去除率较高,在两年的运行中发现:

3.1 工艺运行稳定,有机物去除率较高

污水处理厂COD_{Cr}去除率在90%以上,宝鸡市污水中有60%的是生活污水,其BOD₅/COD_{Cr}约为0.5,污水的生化性比较好。在工艺运行稳定时,污水处理厂的出水COD_{Cr}、BOD₅基本都能做到稳定达标。

3.2 脱氮除磷控制

污水脱氮要求低负荷高泥龄,除磷要求高负荷低泥龄,要达到脱氮除磷同时高效,就要严格控制溶解氧、污泥龄等



参数。由于宝鸡市十里铺污水厂采用浮筒式曝气机机械曝气,溶解氧的控制只能通过曝气机开启的台数来控制,为了保证SBR内溶解氧分布均匀所以不能随意开启或关闭曝气机,而达到脱氮除磷最有效的办法就是控制泥量即泥龄控制。此时SBR池内活性污泥生物相是个重要指示指标,首先,冬春季水温低,进水负荷低,氧传递速率低,活性污泥增长速率慢,SBR池微生物主要以楯纤虫、轮虫、累枝虫等为优势菌群,活性污泥絮凝性较差,沉降性较好。所以减少排泥,一般控制泥龄到12天以上比较适宜。其次,夏秋季水温高,负荷高,SBR池活性微生物增长速率较快,污泥絮

体与冬季相比较松散,絮凝性较好,沉降性较差。活性微生物主要以游离的纤毛累微生物和钟虫等为优势菌群,所以增加排泥量缩短泥龄,一般适宜为8~10天。

4 结论

我们利用紫外可见分光光度计测定总氮、总磷、氨氮的指标,结合COD、BOD和细菌的测定,来指导污水处理厂的运行,获得了较为满意的效果。

『仪器使用知识』

As-90 砷元素形态分析仪

1 日常保养

- 1.1 严格遵循开、关机程序,详情参见说明。
- 1.2 观察管路的密闭性能,如果管路漏液应及时停止转泵,查清漏源再次连接好管路,应及时清除漏液避免液体腐蚀仪器表面。
- 1.3 流动相配制完成以后必须进行10~15 min的脱气,在进入色谱柱时必须进行排气,避免气泡进入色谱柱时,影响柱压的稳定性和寿命,及结果的准确度。
- 1.4 测试完成以后,应及时取下蠕动泵泵管卡,避免泵管长时间压制变形而影响其寿命。变形后可用10%盐酸浸泡48h,用去离子水清洗干净备用。
- 1.5 仪器的表面清洁 仪器的外壳表面经过了喷漆工艺的处理,在使用过程中请不要将溶液遗洒在外壳上,否则会在外壳上留下斑痕,如果不小心将溶液遗洒在外壳上请立即用湿毛巾擦拭干净,杜绝使用有机溶液擦拭。
- 1.6 气液分离器和加热石英管为石英玻璃件,应避免碰撞以免破碎,使用过程中可用10%硝酸浸泡24小时来清除杂质,用去离子水清洗干净晾干备用。

2 故障排除

- 2.1 灵敏度低
检查元素灯光斑是否通过石英管;加热温度是否过低,可调节加热温度,但设置温度不能够超过1000℃;标准溶液保存时间是否过长,更换标准溶液来解决;载液是否流畅和反应正常,可检查管路和泵管流速是否流畅。
- 2.2 气源
如果氩气气源已经打开程序运行正常,但在测试过程中听到噼啪声响,有可能是氩气没有进入反应管造成的,可通过调节氩气流量来改变。通过调节氩气流量还不能解决,可以拆下流量阀来进行修理。
- 2.3 色谱柱没有柱压
一是由于在排气时没有拧紧排气阀造成的;二是由于在配制流动相时,液体中有微小的颗粒堵住了进液过程中的单向阀,造成色谱柱没有柱压,方法是打开单向阀,用吸耳球按进液方向吹动数次,装上单向阀查看柱压。
- 2.4 蠕动泵停止转动
检查原子吸收主机与色谱主机的通信连线是否正确。
- 2.5 测试过程整个出峰时间延长
流动相浓度过低,改变流动相的浓度。
- 2.6 测试过程峰形分不开
流动相的pH值发生变化,从新配制流动相。

(待续)



热点应用与最新方法

《应用原子吸收和原子荧光光谱分析（第二版）》

由邓勃教授主编的《应用原子吸收和原子荧光光谱分析（第二版）》一书是在第一版的基础上修订而成的，本书以工厂、研究所、学校、检验检疫、环境等各领域实验室从事实际化验工作、具有高中以上文化程度的分析人员为基本对象，希望通过这本书让他们对原子吸收基本理论有较好的了解，并清楚基本的实验技术和方法，因而在介绍方法时，宜选择已在各相应领域有过多年实际应用考验的分析方法为主，通过对目前又有条件推广普及的技术（如基体改进、氰化物发生、流动注射、连用技术等）进行了较为详细的介绍，为他们在实际工作中灵活应用各种新技术提供必要的技术准备和经验借鉴。

本书在扼要地介绍原子吸收光谱分析和原子荧光光谱分析原理的基础上，全面地介绍了原子吸收和原子荧光光谱分析的仪器、分析技术、干扰及其排除技术、分析测试数据的处理方法等，重点介绍了这两种方法在地质、冶金、石化、轻工、农林、生物、医药、食品、保健品、环境、电子电器各个领域中的应用。对我国科技工作者在原子吸收分析和原子荧光分析的基础研究、分析方法开发、仪器制造、实际应用等各方面的成就亦作了适当的介绍。全书共分17章，共73.5万字。

本书理论与实际紧密结合，内容丰富，实用性强，文字表述流畅，可读性好。可供工厂、研究所、学校、检验检疫、环境等部门实验室从事分析化验工作的科技人员、大专院校相关专业师生参考，也可作为分析检验人员职业培训的教学参考书。

新版《生活饮用水卫生标准》中的仪器分析

由中华人民共和国卫生部和中国国家标准化委员会制定的《生活饮用水卫生标准》新版GB5749-2006取代了原有的GB5749-1985，其中水质指标由原有的35项增加到106项，本标准于2006年12月29日发布，2007年7月1日起实施。我们很高兴地注意到在106项水质指标的监测方法中，绝大多数是采用仪器法测定的，这些仪器包括紫外可见分光光度计（包括PORS15）、原子吸收分光光度计、原子荧光光度计、气相色谱仪、液相色谱、等离子体发射光谱等。

生活饮用水水质检验应按照GB/T 5750执行。

卫生部和国家标准化委员会对原有《生活饮用水卫生标准》进行了修订，联合发布新的标准。新标准于今年7月1日正式实施。

随着经济的发展，人口的增加，不少地区水源短缺，有的城市饮用水水源污染严重，居民生活饮用水安全受到威胁，1985年发布的《生活饮用水卫生标准》已不能满足保障人民群众健康的需要。

据卫生部政策法规司张成玉介绍，新标准具有以下三个特点：一是加强了对水质有机物、微生物和水质消毒等方面的要求，新标准中的饮用水水质指标由原标准的35项增至106项，增加了71项；二是统一了城镇和农村饮用水卫生标准；三是参考了世界卫生组织的《饮用水水质准则》，实现饮用水标准与国际接轨。

表1 水质常规指标及限值

指 标	限 值	检测方法
1、微生物指标 ^①		
总大肠菌群 (MPN/100mL 或 CFU/100mL)	不得检出	
耐热大肠菌群 (MPN/100mL 或 CFU/100mL)	不得检出	
大肠埃希氏菌 (MPN/100mL 或 CFU/100mL)	不得检出	
菌落总数 (CFU/mL)	100	
2、毒理指标		
砷 (mg/L)	0.01	氢化物原子荧光 / 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 / 铈-硫酸系统新银盐分光光度法 / 砷斑法 / ICP
镉 (mg/L)	0.005	无火焰 AAS / 火焰 AAS / 双硫脲分光光度法催化示波极谱法 / 原子荧光法 / ICP
铬(六价) (mg/L)	0.05	二苯碳酰二肼分光光度法

(续表)

铅 (mg/L)	0.01	无火焰 AAS/ 火焰 AAS/ 双硫脲分光光度法催化示波极谱法 / 氢化物原子荧光法 / ICP
汞 (mg/L)	0.001	原子荧光法 / 冷原子吸收 / 双硫脲分光光度法 / ICP
硒 (mg/L)	0.01	二氨基萘荧光法 / 氢化物 AAS/ 催化示波极谱法 / 二氨基萘胺分光光度法 / ICP
氰化物 (mg/L)	0.05	异烟酸 - 吡唑酮分光光度法 / 异烟酸 - 巴比妥酸分光光度法
氟化物 (mg/L)	1.0	离子选择型电极法 / 氟试剂分光光度法 / 双波长系数倍率氟试剂分光光度法 / 锆盐茜素比色法
硝酸盐 (以 N 计, mg/L)	10 (地下水源限制时为 20)	麝香草酚分光光度法 / 紫外光度法 / 离子色谱法 / 镉柱还原法
三氯甲烷 (mg/L)	0.06	填充柱 GC
四氯化碳 (mg/L)	0.002	填充柱 GC
溴酸盐 (使用臭氧时, mg/L)	0.01	离子色谱 - 氢氧根系统淋洗液 / 离子色谱 - 碳酸盐系统淋洗液
甲醛 (使用臭氧时, mg/L)	0.9	4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂 (AHMT) 分光光度法
亚氯酸盐 (使用二氧化氯消毒时, mg/L)	0.7	碘量法 / 离子色谱法
氯酸盐 (使用复合二氧化氯消毒时, mg/L)	0.7	离子色谱法
3. 感官性状和一般化学指标		
色度 (铂钴色度单位)	15	铂钴比色法
浑浊度 (NTU- 散射浊度单位)	1 水源与净水技术条件限制时为 3	散射法 - 福尔马肼标准
臭和味	无异臭、异味	
肉眼可见物	无	玻璃电极法 / 标准缓冲溶液比色法
pH (pH 单位)	不小于 6.5 且不大于 8.5	
铝 (mg/L)	0.2	铬天青 S 分光光度法 / 水杨酸荧光酮分光光度法 / 无火焰 AAS
铁 (mg/L)	0.3	AAS/ 二氮杂菲分光光度法 / ICP
锰 (mg/L)	0.1	AAS/ 过硫酸盐分光光度法 / 甲醛脲分光光度法 / 高碘酸银分光光度法 / ICP
铜 (mg/L)	1.0	无火焰 AAS/ 火焰 AAS/ 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 / 双甲醛草酰二脲分光光度法
锌 (mg/L)	1.0	AAS/ 锌试剂 - 环己酮分光光度法 / 双硫脲分光光度法 / ICP
氯化物 (mg/L)	250	硫酸银容量法 / 离子色谱法
硫酸盐 (mg/L)	250	比浊法 / 离子色谱法 / 铬酸钡分光光度法 (热法、冷法) / 重量法
溶解性总固体 (mg/L)	1000	重量法
总硬度 (以 CaCO ₃ 计, mg/L)	450	EDTA 滴定法
耗氧量 (COD _{Mn} 法, 以 O ₂ 计, mg/L)	3 水源限制, 原水耗氧量 > 6mg/L 时为 5	酸性高锰酸盐氧化法
挥发酚类 (以苯酚计, mg/L)	0.002	4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法 / 4-氨基安替比林直接分光光度法
阴离子合成洗涤剂 (mg/L)	0.3	亚甲蓝分光光度法 / 二杂氮菲萃取分光光度法
4. 放射性指标 ^① (指导值)		
总 α 放射性 (Bq/L)	0.5	
总 β 放射性 (Bq/L)	1	

① MPN 表示最可能数; CFU 表示菌落形成单位。当水样检出总大肠菌群时, 应进一步检验大肠埃希氏菌或耐热大肠菌群; 水样未检出总大肠菌群, 不必检验大肠埃希氏菌或耐热大肠菌群。

② 放射性指标超过指导值, 应进行核素分析和评价, 判定能否饮用。

表 2 饮用水中消毒剂常规指标及要求

消毒剂名称	与水接触时间	出厂水中限值	出厂水中余量	管网末梢水中余量	监测方法
氯气及游离氯制剂 (游离氯, mg/L)	至少 30 min	4	≥ 0.3	≥ 0.05	N, N-二乙基对苯二胺 (DPD) 分光光度法 / 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法
一氯胺 (总氯, mg/L)	至少 120 min	3	≥ 0.5	≥ 0.05	N, N-二乙基对苯二胺 (DPD) 分光光度法
臭氧 (O ₃ , mg/L)	至少 12 min	0.3		0.02 如加氯, 总氯 ≥ 0.05	碘量法 / 靛蓝分光光度法
二氧化氯 (ClO ₂ , mg/L)	至少 30 min	0.8	≥ 0.1	≥ 0.02	N, N-二乙基对苯二胺硫酸亚铁滴定法 / 甲酚红分光光度法

表 3 水质非常规指标及限值

指 标	限 值	检 测 方 法
1、微生物指标		
贾第鞭毛虫 (个/10L)	< 1	
隐孢子虫 (个/10L)	< 1	
2、毒理指标		
锑 (mg/L)	0.005	氢化物原子荧光法 / 氢化物 AAS/ICP
钡 (mg/L)	0.7	无火焰 AAS/ICP
铍 (mg/L)	0.002	桑色素荧光分光光度法 / 无火焰 AAS/ 铝试剂分光光度法 / ICP
硼 (mg/L)	0.5	甲酰胺 -H 分光光度法 / ICP
钼 (mg/L)	0.07	无火焰 AAS/ ICP
镍 (mg/L)	0.02	无火焰 AAS/ICP
银 (mg/L)	0.05	无火焰 AAS/ 巯基棉富集 - 高碘酸钾分光光度法 / ICP
铊 (mg/L)	0.0001	无火焰 AAS/ICP
氯化氰 (以 CN 计, mg/L)	0.07	异烟酸 - 巴比妥酸分光光度法
一氯二溴甲烷 (mg/L)	0.1	填充柱 GC
二氯一溴甲烷 (mg/L)	0.06	填充柱 GC
二氯乙酸 (mg/L)	0.05	填充柱 GC
1,2-二氯乙烷 (mg/L)	0.03	液液萃取衍生 GC
二氯甲烷 (mg/L)	0.02	顶空 GC
三卤甲烷 (三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷的总和)	该类化合物中各种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不超过 1	填充柱 GC
1,1,1-三氯乙烷 (mg/L)	2	GC
三氯乙酸 (mg/L)	0.1	液液萃取衍生 GC
三氯乙醛 (mg/L)	0.01	GC
2,4,6-三氯酚 (mg/L)	0.2	衍生化 GC/ 顶空固相微萃 GC
三溴甲烷 (mg/L)	0.1	填充柱 GC
七氯 (mg/L)	0.0004	HPLC
马拉硫磷 (mg/L)	0.25	填充柱 GC/ 毛细管 GC
五氯酚 (mg/L)	0.009	衍生化 GC/ 顶空固相微萃 GC
六六六 (总量, mg/L)	0.005	填充柱 GC/ 毛细管 GC
六氯苯 (mg/L)	0.001	GC
乐果 (mg/L)	0.08	GC
对硫磷 (mg/L)	0.003	填充柱 GC/ 毛细管 GC
灭草松 (mg/L)	0.3	GC
甲基对硫磷 (mg/L)	0.02	填充柱 GC/ 毛细管 GC
百菌清 (mg/L)	0.01	GC
呋喃丹 (mg/L)	0.007	HPLC
林丹 (mg/L)	0.002	填充柱 GC/ 毛细管 GC
毒死蜱 (mg/L)	0.03	GC
草甘膦 (mg/L)	0.7	HPLC
敌敌畏 (mg/L)	0.001	GC
莠去津 (mg/L)	0.002	HPLC
溴氰菊酯 (mg/L)	0.02	GC/ HPLC
2,4-滴 (mg/L)	0.03	GC
滴滴涕 (mg/L)	0.001	填充柱 GC/ 毛细管 GC
乙苯 (mg/L)	0.3	溶剂萃取 - 填充柱 GC/ 溶剂萃取 - 毛细管 GC/ 顶空 - 填充柱 GC/ 顶空 - 毛细管 GC
二甲苯 (mg/L)	0.5	溶剂萃取 - 填充柱 GC/ 溶剂萃取 - 毛细管 GC/ 顶空 - 填充柱 GC/ 顶空 - 毛细管 GC
1,1-二氯乙烯 (mg/L)	0.03	吹脱捕集 GC
1,2-二氯乙烯 (mg/L)	0.05	吹脱捕集 GC
1,2-二氯苯 (mg/L)	1	GC
1,4-二氯苯 (mg/L)	0.3	GC

三氯乙烯 (mg/L)	0.07	填充柱 GC
三氯苯 (总量, mg/L)	0.02	GC
六氯丁二烯 (mg/L)	0.0006	GC
丙烯酰胺 (mg/L)	0.0005	GC
四氯乙烯 (mg/L)	0.04	填充柱 GC
甲苯 (mg/L)	0.7	溶剂萃取-填充柱 GC/溶剂萃取-毛细管 GC/顶空-填充柱 GC/顶空-毛细管 GC
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (mg/L)	0.008	GC
环氧氯丙烷 (mg/L)	0.0004	GC
苯 (mg/L)	0.01	溶剂萃取-填充柱 GC/溶剂萃取-毛细管 GC/顶空-填充柱 GC/顶空-毛细管 GC
苯乙烯 (mg/L)	0.02	GC
苯并(a)芘 (mg/L)	0.00001	HPLC/纸层析-荧光分光光度法
氯乙烯 (mg/L)	0.005	填充柱 GC/毛细管 GC
氯苯 (mg/L)	0.3	GC
微囊藻毒素-LR (mg/L)	0.001	HPLC
3、感官性状和一般化学指标		
氨氮 (以 N 计, mg/L)	0.5	纳氏试剂分光光度法 / 酚盐分光光度法 / 水杨酸盐分光光度法
硫化物 (mg/L)	0.02	N, N-二乙基对苯二胺分光光度法 / 碘量法
钠 (mg/L)	200	火焰 AAS/离子色谱 / ICP

表 4 农村小型集中式供水和分散式供水部分水质指标及限值

指 标	限 值	检测方法
1、微生物指标		
菌落总数 (CFU/mL)	500	
2、毒理指标		
砷 (mg/L)	0.05	氢化物原子荧光 / 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 / 锌-硫酸系统新银盐分光光度法 / 砷斑法 / ICP
氟化物 (mg/L)	1.2	离子选择型电极法 / 氟试剂分光光度法 / 双波长系数倍率氟试剂分光光度法 / 钼盐茜素比色法
硝酸盐 (以 N 计, mg/L)	20	麝香草酚分光光度法 / 紫外光度法 / 离子色谱法 / 镉柱还原法
3、感官性状和一般化学指标		
色度 (铂钴色度单位)	20	铂钴比色法
浑浊度 (NTU-散射浊度单位)	3 水源与净水技术条件限制时为 5	
pH (pH 单位)	不小于 6.5 且不大于 9.5	
溶解性总固体 (mg/L)	1500	
总硬度 (以 CaCO ₃ 计, mg/L)	550	
耗氧量 (COD _{Mn} 法, 以 O ₂ 计, mg/L)	5	酸性高锰酸盐氧化法
铁 (mg/L)	0.5	AAS/二氮杂菲分光光度法 / ICP
锰 (mg/L)	0.3	AAS/过硫酸盐分光光度法 / 甲醛肟分光光度法 / 高碘酸银分光光度法 / ICP
氯化物 (mg/L)	300	硫酸银容量法 / 离子色谱法
硫酸盐 (mg/L)	300	比浊法 / 离子色谱法 / 铬酸钡分光光度法 (热法、冷法) / 重量法

由卫生部和国家标准化委员会联合发布的新《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)已于今年7月1日起开始实施。我国原有的《生活饮用水卫生标准》出台于21年前,检测项目只有35项,其中关于无机污染物的检测项目居多,涉及的有机污染物、农药较少,而且其中根本没有检测如藻毒素等微生物的指标。21年来,随着工业化的快速推进,不少地方的水环境受到了不同程度的污染,如2005年的松花江水污染事件,今年的无锡太湖蓝藻危机等都给人留下深刻的印象。这些随着水环境污染不断加重而出现在居民用水中的有毒有害物质,旧的饮用水国家标准没有相关规定,出现了部分城市自来水水质明显较差,但却符合国家标准的现象。新《生活饮用水卫生标准》的实施将对保障广大人民的饮水安全起到巨大的作用。



《普析通用》稿约

《普析通用》杂志是沟通公司与用户的桥梁，编辑部真诚地向广大用户征集稿件，将我们的杂志办得更好。

1. 凡使用普析通用公司生产的仪器的用户，均可投稿。稿件内容可以是使用我公司仪器发表的论文、工作体会、实验心得、经验交流等。已在其它刊物上登载过的文章也可投稿，但需要注明登载此文章的刊物的期号。

2. 稿件要求立题清楚、论点鲜明、数据可靠、图表规范，物理量和单位符合国家规定。一般综述或专题稿件不超过4000字，学术报告不超过3000字，工作简报在2000字左右。但必须包括（按顺序）：中、英文题名，中、英文作者姓名及工作单位和通信地址，中、英文摘要（内容应包含研究目的、方法、结果和结论或讨论，字数一般在200~300之间）和关键词（3~8个），中图分类号，正文，参考文献。表题、图例请用中英文对照。请在首页地脚处注明第一作者简介（作者姓名、职称、从事工作、联系方式）。

3. 英文摘要与中文摘要内容上一般应对应，包括题名、作者姓名（用汉语拼音）、作者工作单位译名、摘要正文和关键词。摘要用第三人称撰写，并符合英语语法规范，要求150词左右。

4. 正文采用三级标题，一级标题为1, 2···；二级标题为1.1, 1.2···；三级标题为1.1.1, 1.1.2···。序号及标题一律左顶格书写。

5. 文中图表要精选，凡文字能表达清楚的内容一律不用图表。同一数据不宜用图和表重复表达，也不宜在文中重复描述。表和图的表达应科学、明确、简捷，具有自明性。图、表内容可以用中文表示，也可完全用英文表示，但不宜中英文混杂。本刊采用三横线表（顶线、表头线和底线），表格请用白纸写清，附于相应的正文段落之后。表格按在文中出现的先后顺序，用阿拉伯数字连续编号。每个表均应冠以简明的表题。说明性资料放在表注内，表中使用的全部非标准缩写应在表注中说明。表中的参数应标明量和单位符号，若所有栏或大部分栏的单位相同，可将该单位标注在表的右上角，表中的术语、符号、单位等应与图及文字表达所用的一致；表内数字一律用阿拉伯数字，同类数据小数点后的取舍位数要一致，数字为零的例数或百分数均写“0”，未取得数据者以“-”表示，未做者则空白之，并在需要时于表下分别注明，如t值等。插图按在正文中出现的顺序连续编号，计算机作图并提供激光打印图样，线条应光滑、均匀，图中文字符号、单位、数字用6宋。摄影照片图尽量选用黑白照片，对比要鲜明。在图的背面注明图号、作者姓名及图的上下方向。线条图请附上作图数据以便计算机作图。

6. 参考文献（综述不限、研究报告5~6条）。只选主要的列入（未公开发表的资料请勿列作参考文献，必要时可在文中加注或脚注，说明作者、题名和来源）。在引文处按引文出现的先后顺序用阿拉伯数字连续编码并用方括号括起，文后参考文献表中的各条按此数码排序。其格式请按如下规定表达：

序号 主要责任者.文献题名[J].刊名,年,卷(期):引文所在页码.(对于期刊)

序号 主要责任者.文献题名[文献类型标识].版次(初版不写).出版地:出版者,出版年.引文所在页码.(对于专著)

附 文献类型标识:

专著[M]、论文集[C]、报纸文章[N]、期刊文章[J]、学位论文[D]、报告[R]、标识[S]、专利[P]

7. 文稿最好提供电子版（E-mail: zz@pgeneral.com）。编辑部对录用文稿将做技术性和文字性修改与加工。来稿发表后，即付给稿酬，并赠送该期刊物。不拟用稿件恕不退还，请自留底稿。

8. 来稿请寄：北京市海淀区中关村南大街甲8号 威地科技大厦1层《普析通用》编辑部（邮编100081）

《普析通用》编辑部