

分光光度法测定褐藻酸钠纯度的研究 ANALYSIS OF THE SODIUM ALGINATE PURITY WITH SPECTROPHOTOMETRY METHOD

乔向英 过绍武

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

Qiao Xiangying Guo Shaowu

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Qingdao 266071)

关键词 褐藻酸钠, 褐藻酸铜, 分光光度法, 纯度

KEYWORDS Sodium alginate, Copper alginate, Spectrophotometry, Purity

褐藻胶工业将褐藻胶的纯度列为一大质量指标, 对成品褐藻胶中褐藻酸钠含量(即纯度)的分析, 以考察产品质量的优劣。

褐藻胶含量的测定方法主要有: 重量法^[3]、胶态滴定法^[4]、醋酸钙法^[5]、比色法^[6,1]等。我们在上述方法的基础上, 研究了用褐藻酸铜分光光度法测定褐藻酸钠的纯度。在探讨铜离子呈色反应的最大吸收峰、反应时间与吸光度的关系, 褐藻酸铜水洗次数对吸光度及其纯度百分率的影响等作了系统试验, 并与国际上常用的醋酸钙法对照, 其结果, 采取分光光度法的国内外褐藻胶产品纯度的数据更为准确可靠。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 测定原理 褐藻酸钠的纯度分析, 系利用其具离子交换的特性, 使其与铜液进行反应, 以取代羧基(COOH)上的 Na^+ , 生成褐藻酸铜 $[\text{Cu}(\text{Alg})_2]$, 过剩的铜离子, 据其在醋酸和醋酸铵溶液中能与三硫代草酰胺(鲁必酰胺)作用而产生黄绿色反应的这一特性^[7], 以分光光度法在最大吸收峰下测出吸光度, 并据与褐藻酸结合的铜离子量计算出所测胶样的纯度。

1.1.2 试剂(均为分析纯) 铜的标准液(1ml=0.1mg Cu)制备: 准确称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.3928克, 以适量蒸馏水溶解, 置入1000毫升容量瓶内, 继加蒸馏水至刻度; 5M HAC; 20% (w/v) NH_4AC ; 1% (w/v) 阿拉伯胶液: 溶解5克阿拉伯胶于适量蒸馏水中, 煮沸以破坏氧化酶, 继加煮沸的蒸馏水至500毫升, 另加少量麝香草酚以防腐; 0.2% (w/v) $\text{NH}_2\text{CSCSNH}_2$; 称取0.4克二硫代草酰胺, 溶于200毫升90%乙醇。

1.1.3 褐藻胶样品 纯褐藻酸钠; 三次酸化, 酒精转化; 日本胶、法国胶; 国产胶。

1.1.4 分析仪器 722光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂制。

1.2 方 法

1.2.1 铜离子呈色反应的吸收曲线 取铜液(30mg/ml $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 7.63mg/ml Cu) 1毫升, 加5M HAC 1毫升、20% NH_4AC 5毫升、1%阿拉伯胶液1毫升, 以蒸馏水稀释至50毫升, 继加二硫代草酰胺0.5毫升, 搅匀, 静置5分钟后, 以分光光度计测定其吸收曲线。

1.2.2 呈色反应时间与吸光度(A)的关系 在分光光度法的测定中, 呈色反应的时间有可能影响吸光度

收稿日期: 1996-01-12。

的测定数据,本项铜离子呈色反应至测定间隔时间,据报道^[7]为5分钟,延长放置时间,会否对测定有所影响,以进一步考察铜离子呈色反应的稳定性。试验取适量铜液,按前法加各试剂使之呈色反应,放置不同时间,测其吸光度。

1.2.3 铜量与吸光度标准曲线绘制试验 取标准铜液10毫升,置入100毫升容量瓶,加蒸馏水至刻度,得10 μ g/ml Cu。分别吸取0.5至20.0毫升,按前法加入各试剂,5分钟后测定。

1.2.4 褐藻酸钠水洗次数对吸光度及其纯度百分率的影响 取自制的纯褐藻酸钠(水分15%)适量,配成0.5%胶液。取20毫升胶液,加10毫升Cu液(10mg/ml),实测为101毫克。反应后过滤所生成的褐藻酸钠铜用蒸馏水洗三次(每次40毫升)。滤液和水洗三次的各次洗液分别置于100毫升容量瓶中,加水至刻度。自容量瓶中各取2毫升样液,使之呈色反应后用分光光度计测出吸光度(取三次平均值)。

1.2.5 与醋酸钙法测定胶样纯度的比较 取自制纯褐藻酸钠、国产胶、日本胶、法国胶等,分别用褐藻酸钠分光光度法和醋酸钙法^[5,2]测定其纯度。

2 结果与讨论

上述试验所得结果如表1、表2、表3、图1、图2所列。

表1 铜离子呈色反应时间与吸光度的关系

Table 1 The relation of colour reaction time of copper ion with absorption

吸光度 Absorbance	放置时间 Laying time	5'	15'	30'	45'	60'
A		0.926	0.925	0.926	0.924	0.924
		0.926	0.927	0.926	0.924	0.924
		0.926	0.926	0.926	0.924	0.924

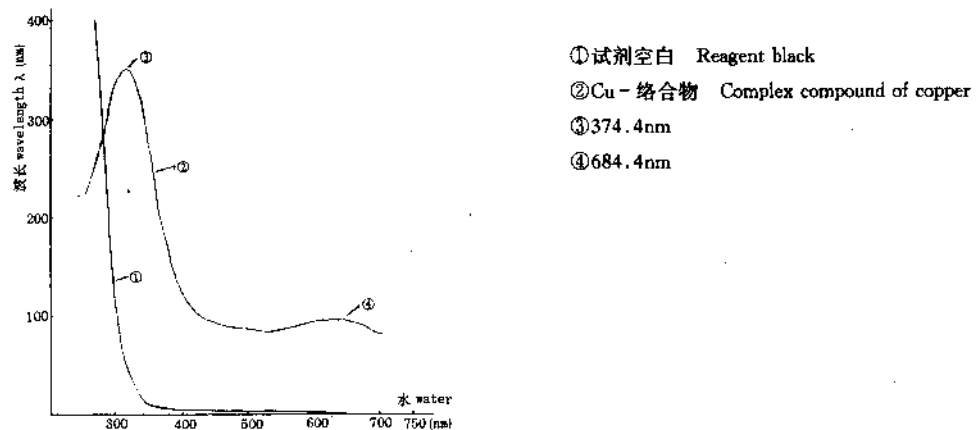


图1 铜离子呈色反应的吸收曲线及最大吸收峰

Fig. 1 The absorption curve and the greatest absorption peak for the colour reaction of copper ion

表 2 褐藻酸钠水洗次数对吸光度及胶纯度的影响
Table 2 The effects of washing times of copper alginate on absorbance and algin purity

纯 胶 Pure algin	过浓滤液 Concentrated filter solution		一次水洗液 First washing solution		二次水洗液 Second washing solution		三次水洗液 Third washing solution		总 液 Total solution									
	标准 Cu^{2+} 添加量 (mg) Additive amount of the standard of copper ion	Cu^{2+} 结合量 (mg) Combinative amount of copper ion	剩余 Cu^{2+} 量 (mg) Surplus amount of copper ion	纯度 (%) Purity	A	Cu^{2+} 总量 (mg) Total amount of copper ion	占百分率 (%) Percent-age	A	Cu^{2+} 总量 (mg) Total amount of copper ion	占百分率 (%) Percent-age	滤液 Cu^{2+} 总量 (mg) Total amount of copper ion in washing filter solution	Cu^{2+} 结合总量 (mg) Combinative amount of copper ion	总百分率 (%) Total percent-age					
101.0	16.00	85.00	99.8	0.343	73.65	86.5	0.888	9.50	11.2	0.125	1.35	1.60	0.056	0.60	0.70	85.1	15.90	99.2

表 3 分光光度法与醋酸钙法测定胶样纯度的比较

Table 3 Comparison between the spectrophotometry and the calcium acetate method for purity determination of algin sample

胶 样 Algin sample	分光光度法 (%) Spectrophotometry	醋酸钙法 (%) Calcium acetate	误 差 (%) Error
精制纯胶 Refined pure algin	99.8	96.6	3.2
国产胶 Chinese algin	97.3	93.9	3.5
日本胶 Japanese algin	96.8	95.2	1.7
法国胶 French algin	97.3	93.6	3.8

由图 1 看出,铜离子呈色反应的吸收曲线呈现二个吸收峰,分别位于 374.4nm 和 684.4nm。前者系最大吸收峰 (λ_{\max}),本试验均选用此最大 λ (nm)。放置时间 5' 至 30' 的 A 值相同,45' 至 60' A 值略有下降,但仅差 0.2% (见表 1),说明此呈色反应后在 30 分钟内测定,不影响 A 值。由图 2 表明,吸光度 A 和铜离子量呈线性关系,是按倍比增加的,所以在本标准曲线范围内,各吸光度所相当的铜离子量,误差很小,数据可靠。

由表 2 结果说明,胶样过滤液铜离子总量为 85.10 毫克,过滤浓液的剩余铜离子量为 86.5%,尚还有 13.5% 的量需经过水洗三次方能获得。此外,第三次水洗液的剩余铜离子量,仅占总液的 0.7%,根据总液所占百分率(99.2%)可不再作第四次水洗。从表 3 中数据可看出,此法与醋酸钙法的比较,结果基本相符,误差较小。

综上所述,本方法操作简单,用时短,影响因素干扰较小,重现性好,可考察和控制褐藻酸钠的纯度。

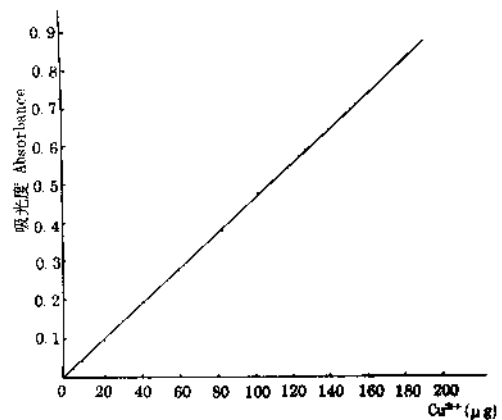


图 2 吸光度—铜离子量的标准曲线

Fig. 2 Absorbance - standard curve of the amount of copper ion

参 考 文 献

- [1] 纪明侯等,1962。海洋科学集刊,第 1 集,196。
- [2] 范晓等编,1983。海藻化学分析方法。16-36。
- [3] 高桥武雄,1941。海藻工业,112。工业图书(东京)。
- [4] Okimasu, S., 1958. Bull. Chem. Soc. Japan, 22: 63.
- [5] MacGee, P. A., W. F. Jr Fowler, and W. O. Kenyon, 1947. J. Am. Chem. Soc, 69: 347.
- [6] Brown, E. G. and T. L. Hayes, 1952. Analyst., 72: 445.
- [7] The Tintometer Limited Salisbury, England, 1953. A handbook of colorimetric chemical analytical methods, third edition, 183.