

痕量硒的示波极谱测定*

蒋治良 邓 晔

蒋治利

(广西师范大学化学系, 桂林 541004) (扬州大学水利学院水文系, 扬州 225001)

摘要 在 0.60mol/L 醋酸-0.0020mol/L 对氨基苯磺酸介质中, Se(IV)-对氨基苯磺酸配合物于 -0.63V 处产生一敏锐的单扫描示波极谱波。硒含量在 0.3—80ng/ml 范围内与波高有线性关系, 检出限达 0.15ng/ml。利用该波测定实际试样中痕量硒, 结果较好。

关键词 硒, 对氨基苯磺酸, 示波极谱法。

硒是人体必需的微量元素, 过量又会中毒。因此, 建立一种高灵敏、高选择性、简便、快速、试剂易得且稳定的测定生物材料中痕量硒的分析方法对硒的生物无机化学研究及临床医学研究等具有重要意义。

硒的测定方法有分光光度法、荧光法、原子吸收法、气相色谱法、高效液相色谱法及中子活化分析法等^[1,2]。这些方法均存在一些缺点, 或方法灵敏度低, 或试剂空白值高, 或选择性差, 或仪器昂贵而不易推广。硒的极谱法已有报道^[1,3]。在 H_3PO_4 -As(III) 底液中, 用示波极谱法可测定 6×10^{-9} Se^[3]。文献[4]报道, 用吸附伏安法可测定低至 0.02ng/ml Se, 但需通 N_2 除氧富集, 且选择性不佳。文献[5]采用差示脉冲极谱可测定 10^{-9} mol/L Se, 但所用试剂邻苯二胺稳定性差且毒性较大。对氨基苯磺酸是一种常用的试剂且稳定性好, 尚未见用于硒的示波极谱分析。实验表明, 在 0.6mol/L HOAc 介质中, Se(IV)-对氨基苯磺酸配合物于 -0.63V vs. SCE 产生一灵敏的 ($DL=0.15ng/ml$)、高选择性的吸附液。本文对该新体系进行了研究, 建立了一个测定痕量硒的简便快速的示波极谱法, 已用于实际试样分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

JP-2 型示波极谱仪, 三电极系统。

1mg/ml Se(IV) 标准溶液, 用前逐级稀释至所需浓度。0.020mol/L 对氨基苯磺酸(SA);

2.0mol/L HOAc。

1.2 实验方法

在一个 10ml 容量瓶中, 分别加入一定量硒、1.0ml 0.020mol/L 对氨基苯磺酸及 3.0ml 2.0mol/L HOAc 溶液, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 混匀。倒入极谱池中, 测量其二阶导数波峰电流 I''_p 。

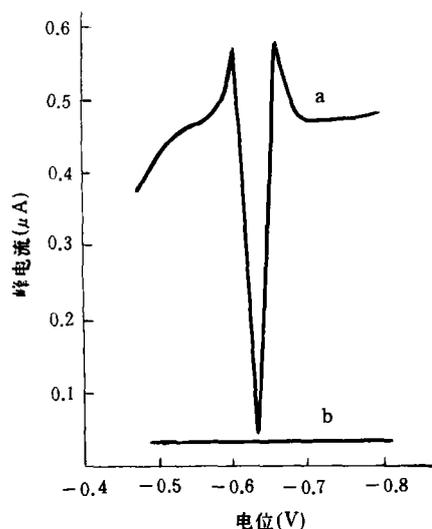


图1 Se(IV)配合物的二阶导数波
a. 40ng/ml Se(IV)- 2.0×10^{-3} mol/L 对氨基苯磺酸-0.60mol/L HOAc
b. 40ng/ml Se(IV)-0.60mol/L HOAc

2 结果与讨论

* 广西师范大学青年基金资助项目
1993年4月12日收到修改稿

2.1 介质的选择

试验过 HOAc、HOAc-NaOAc、NaOH、HCl、HClO₄、H₃PO₄ 及 HNO₃ 介质,结果表明在 HOAc 介质中 Se(IV)-对氨基苯磺酸配合物产生的示波极谱波最灵敏且波形较好(图 1)。

2.2 试剂用量的选择

采用单变量变换法分别研究了 HOAc 和对氨基苯磺酸浓度对峰电流 I''_p 的影响。结果表明,选择 0.60mol/L HOAc 和 2.0×10^{-3} mol/L 对氨基苯磺酸较佳。

2.3 干扰试验

笔者考查过 23 种离子对测定 2ng/ml Se(IV) 的影响。结果表明, 1×10^4 倍的 SiO^{2-} 、 3Zn^{2+} , 5×10^3 倍的 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} , 2.5×10^3 倍的 Bi^{3+} , 1×10^3 倍的 Fe^{3+} , 5×10^2 倍的 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Ni^{2+} , 2.5×10^2 倍的 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 As^{3+} 、 Ag^+ , 1×10^2 倍的 V^{5+} 、 Cu^{2+} 、 Te^{4+} 、 Ti^{4+} , 25 倍的 Mo^{6+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 不干扰测定,这说明该法的选择性较高。

2.4 工作曲线

在选定条件下,硒浓度在 0.3—80ng/ml 范围内与峰电流 I''_p 成良好线性关系(图 2 a、b、c)。

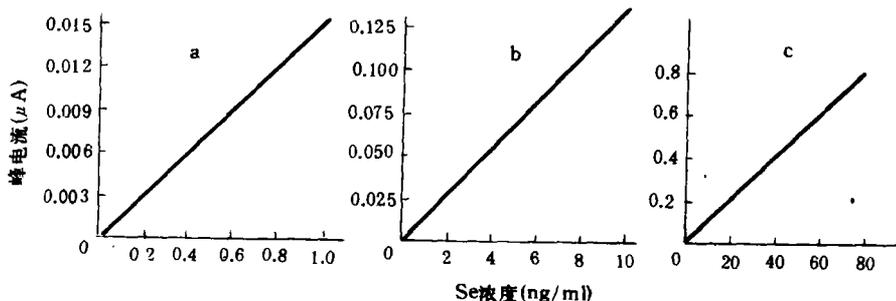


图 2 工作曲线

a. 0.2—1.0ng/ml Se b. 2—10ng/ml Se c. 20—80ng/ml Se

本法的检出限为 0.15ng/ml。

2.5 Se(IV)-对氨基苯磺酸配合物吸附波的示波极谱特性

(1)配合物组成 采用摩尔比法测得该配合物组成为 $(\text{Se}(\text{IV})):(\text{对氨基苯磺酸})=1:2$ 。

(2)电毛细管曲线 实验表明,40ng/ml Se(IV)-0.0020mol/L 对氨基苯磺酸-0.60mol/L HOAc 体系的电毛细管曲线较不含 Se(IV)体系的电毛细管曲线低。这说明该配合物具有吸附性。

(3) $C_{\text{Se}}-I''_p$ 曲线 当硒浓度大于 200ng/ml 时, I''_p 趋于稳定。这亦说明该波具有吸附性。

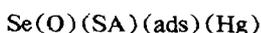
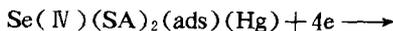
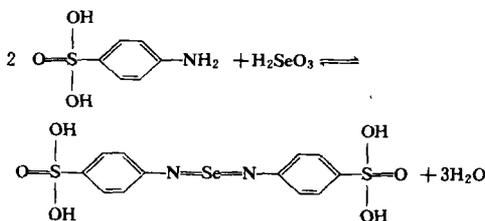
(4)汞滴静止时间的影响 当电位扫描速度为 250mV/s 时,随着汞滴静止时间的延长,峰电流增大。

(5)起始扫描电位的影响 起始扫描电位(-0.2—-0.46V)越负,峰电流越小。

(6)汞柱高度的影响 实验表明,随着汞柱高度(20—55cm)升高,峰电流线性增大。

(7)表面活性剂的影响 当分别加入表面活性剂四甲基碘化铵、十二烷基硫酸钠、聚乙烯醇、Tween-80、TX-10 及 CTMAB 时,峰电流均迅速降低甚至消失。

综合上述实验结果及参考文献[5],本体系的电极反应为:



2.6 生物材料中痕量硒的测定步骤^[6]

取一定量试样于 125ml 高型烧杯中,加入

表 1 生物试样中硒的分析结果

试样	加入硒量(ng)	测得硒量(ng)	硒含量	回收率(%)
人发	0	65.0	0.65 μ g/g	
	40	102		92.5
	60	121		93.3
	80	140		93.8
井水	0	40	0.01 μ g/ml	
	20	58		90
	30	71		103
	40	80		100
茶叶	0	98	0.98 μ g/g	
	50	145		94
	100	193		95
	150	250		101

5ml HNO₃, 在电热板上加热(T < 150℃)使试样

溶解,直至样品消化完全,棕色烟雾变淡,然后升温浓缩至 0.5ml 左右,冷却。加入 1ml HIO₄, 在电热板上蒸干,冷却,水洗杯壁至 10ml。加入 1ml 30% H₂O₂ 和 5ml HCl, 在 100℃ 以下加热,使余下的 H₂O₂ 分解,冷却,水洗杯壁,转移到 100ml 容量瓶中,用水定容。取适量试液按实验方法步骤测定硒的含量。在试样中加入一定量 Se 标液做回收率。结果如表 1。

参考文献

- 1 蔡乾涛,施文赵. 分析试验室. 1988,7(9):26
- 2 Handelman G J et al. . *Anal. Chem.* . 1989,61:2244
- 3 沈阳冶炼厂二车间. 分析化学. 1972,2(2):42
- 4 蔡乾涛等. 高等学校化学学报. 1988,9(3):287
- 5 孙长林等. 分析化学. 1991,19:139
- 6 张锡瑜等. 北京大学学报(自然). 1985,(1):1

《环境科学》征稿简则

1. 《环境科学》由中国科学院环境科学委员会和中国科学院生态环境研究中心主办,创刊于 1976 年,是我国最早正式出版的关于环境科学的学术期刊。本刊宗旨是:面向经济建设和环保实践,报道我国环境科学的最新研究成果,新技术和新方法,交流环境管理经验,介绍国内外环境科学进展和动态,促进环境污染控制和生态环境建设,推动我国环境保护工作和环境科学事业的发展。

2. 本刊辟有研究报告,治理技术,监测分析,专论与综述,调查与评价,问题讨论等栏目。主要读者对象为环境科学研究人员,工程技术人员,环境管理干部和大专院校有关专业的师生等。

3. 本刊欢迎投稿。来稿请注意下列事项:

(1) 稿件力求观点明确,数据可靠,层次分明,结构完整,文字精练。

(2) 研究报告一般不超过 6000 字(含图表文献),专论综述不超过 7000 字(含图表文献)。

(3) 来稿附中英文摘要,关键词,英译题目,作者姓名汉语拼音和工作单位英文名称。

(4) 来稿应达到定稿要求。钢笔、圆珠笔稿纸誉写或打字,300—400 字稿纸,要求字迹工整,标点准确,勿用自造简化字。

(5) 易混淆的外文字母请用铅笔标明文种,大小写,正斜体。文中首次出现的生物名称应注明拉丁学名。

(6) 插图用绘图墨精绘,并在文中注明图的位置,图题,图注等。图中文字标写清楚,照片必须黑白清晰。

(7) 来稿必须使用国务院颁发的《中华人民共和国法定计量单位》(SI 单位)。论文中物理计量单位用符号表示,如 mg, m, h, d 等。科技名词术语用国内通用写法。作者译的新名词术语,文中第一次出现时请注明原文。

(8) 参考文献择主要的列出,不列入未公开发表的资料。文献按文中出现先后次序编排,书写格式:

期刊:作者(外文也要姓列名前)。期刊名. 年,卷(期):页

书籍:作者、书名。版次(第 1 版不标注),出版地:出版者,出版年:页码。

文集:作者;编者。余同书籍。

专利文献:作者。题(篇)名。专利文献种类,专利号,年:页码。

(9) 来稿文责自负。编辑对来稿可作文字上和编辑技术上修改或删节。切勿一稿两投,三个月内未见通知者,作者可另行处理。对未刊稿件一般不退,请自留底稿。

(10) 来稿请注明是否为国家或省部级科技攻关项目,国家自然科学基金项目,国际合作项目等。

(11) 来稿请附单位业务介绍信及详细地址,邮政编码,挂号至北京 1871 信箱《环境科学》编辑部,邮政编码:100085,电话 2555129 或 2545511—2138。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

compounds.

Key words: pollution of indoor air, oxygen consumption, total organic compounds.

Development of a Novel Automatic Water Sampler.

Huang Juwen et al. (School of Environmental Engineering, Tongji University, Shanghai); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 63—65

For this development, computer technique was applied to the sampling instrument to realize the mankind-machine interaction, and to achieve the goal of intelligentialization. Some reliable, lower cost elements for water sampling, memory and convention were used to realize auto-sampling. The control system of this sampling instrument adopted a monistic microprocess. The 8031 chip was used as a microprocessor, coordinated with peripheral interface circuits and function keyboard, to make it compact and low cost. The sampling and storage system consists of a wriggle pump, electromagnet, machanical transfer devices, water sample storage tank and container. This system has a simple structure with a smooth and steady operation and can be operated continuously or intermittently. Sampling time, sampling period and sampling bottle switching can be adjusted arbitrarily to collect water sample accurately, reliably and conveniently.

Key words: computer's technique, control, water sampling.

Determination of Trace Amounts of Se with Oscillopolarography.

Jiang Zhiliang et al. (Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin 541004); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 66—68

In 0.60mol/L acetic acid medium, the complex of Se(IV) and sulfanilic acid exhibits a sensitive and selective oscillopolarographic wave at -0.63 V vs. SCE. This provides a new oscillopolarographic method for the determination of Se in the range of 0.3—80ng/ml. The detection limit is achieved at 0.15ng/ml. Se in real samples was analysed by this method, with satisfactory results.

Key words: Se, sulfanilic acid, oscillopolarography.

Study on the Environmental Impact Caused by the Electromagnetic Radiation of Weihai Broadcasting Station.

Lu Deming et al. (Dept. of Physics, Qingdao University of Oceanography, Qingdao); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 69—72

The attenuation of the electrical field strength E of an electromagnetic source was investigated theoretically and experimentally. For the 10kW medium wave transmitter, the electrical field E is

less than 25V/m for distances $r > 75$ m near the ground (2m above the ground), which is lower than the "Second Class Standard" stipulated in the State Standard GB9175-88. For distances $r > 150$ m, the field strength near the ground is less than 10V/m, which is lower than the "First Class Standard". However, it is discovered from the measurements that at places such as the platforms on top of high buildings within 200m the field strength can be so strong that it exceeds the State Standard value, and that injures to human bodies can be caused by metal structures poorly earthed due to induction charge and secondary radiation.

Key words: environmental impact assessment, electromagnetic radiation, broadcasting station.

Vector-operator: A New Method for Environmental Quality Assessment and Environmental Management.

Wang Haifeng et al. (Institute of Environmental Science, Beijing Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 73—76

This paper deals with a systematical analysis on the common methods for environmental quality assessment and a new method suggested for environmental quality assessment, called Vector-Operator. This method, by mainly considering the most important environment elements while not neglecting other environment elements, uses some special arithmoprocess but maximal operator and cluster analysis. It is able to present better the real conditions of the environment. It is of general purpose and of comparability. It can be extended, repaired, modified and modelled. It not only serves effectively for science research but also provides a convenient means for decision-making, management and evaluation.

Key words: environmental assessment, environmental management, Vector-Operator.

Influence of Cloud on Solar Ultraviolet Radiation.

Bai Jianhui (Institute of the Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 77—78

Cloud has an important effect on the solar ultraviolet radiation reaching the ground. Based on one year data in Xianghe Synthetical Observation station, an empiric epuation for calculating the solar ultraviolet radiation under cloudy sky conditions is obtained by using correlation analysis, and the results of the calculation are satisfactory. A simple analysis for the decrease in the solar ultraviolet radiation under cloudy sky conditions is given.

Key words: cloud, solar ultraviolet radiation, cloud fraction.