气相色谱法测定硒（IV）、硒（VI）及总硒

王顺荣　徐福正　周恒福　金秀兰　李　从
（中国科学院环境化学研究所）

硒对于生物既属有毒元素又为营养元素，近来还发现硒可能对重金属如汞、镉、铜等有解毒作用．由于对硒深入研究的需要，硒的价态和形态分析工作日益增多，关于它的价态分析已报道的有分光光度法，极谱法，原子吸收分光光度法，萤光分光光度法及气相色谱法等，测定了天然水、生物、食品中的价态硒[1—7]．这些方法大多为测定总硒和硒(IV)，用差减法求得硒（VI）.

我们曾报道天然水中硒（IV）的气相色谱法测定，用4-硝基邻苯二胺与硒(IV)生成挥发性的5-硝基-2，1，3，-苯并硒二唑化合物，可为甲苯萃取，气相色谱法测定．硒(VI)不能与此试剂起作用．基于此，本文探讨了硒（IV）的萃取酸度和用盐酸还原硒(VI)的酸度等条件，找到硒(IV)在0.1—4N的盐酸溶液中能定量萃取．硒(VI)在3.5—5N的盐酸溶液中能定量还原，当酸度低于1N时，硒（VI）不能还原，全部保持六价状态．因此可以在0.3N酸度下萃取硒（IV），萃取后的水相加浓盐酸调节酸度至4N后，加热煮沸，使其中的硒（VI）还原为硒（IV）并与溶液中过量的4-硝基邻苯二胺作用，用甲苯萃取作气相色谱测定，以此连续测得硒(IV)和硒（VI）的含量．还可以在3.5N的盐酸介质中，加入4-硝基邻苯二胺，加热煮沸，硒（VI）还原为硒（IV）和原存在的硒(IV)一起与试剂反应，可一次测得总硒含量.

本方法灵敏度高，操作简便，可以直接测定河水、湖水、及海水中ppb级的硒（IV）、硒（VI）及总硒.

一、仪器及试剂

1. 气相色谱仪 GC6AM 型（日本岛津公司出品），^{63}Ni 电子捕获检测器，R-17 型记录仪.

2. 硒标准溶液　溶解140.5毫克二氧化硒(分析纯)于100毫升蒸馏水中，配成每毫升含1毫克硒（IV）的贮备溶液．用水逐级稀释配成每毫升含0.1微克硒（IV）的工作溶液，此稀溶液隔数天配制一次.

3. 硒（VI）标准溶液　溶解233.9毫克硒酸钠（$Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$，分析纯，120℃烘两小时去除结晶水）于50毫升水中配成每毫升含1毫克硒（VI）的贮备液．用水逐级稀释配成每毫升含0.1微克硒（VI）的工作溶液，此溶液隔数天配制一次.

4. 1% 4-硝基邻苯二胺盐酸溶液　称1克4-硝基邻苯二胺(自制[8]，熔点197±2℃)溶于100毫升1N盐酸中，用10毫升提纯的甲苯萃取洗涤3分钟．重复两次以提纯试剂，此溶液放冰箱中可数月不变质.

5. 甲苯　将分析纯甲苯依次用4N硫酸和4N氢氧化钠摇洗数分钟后，以蒸馏水洗至中性，用氯化钙干燥后蒸馏，收集110—111℃馏份备用.

6. 浓盐酸和 7N盐酸　用优级盐酸配制150毫升，以提纯的甲苯萃取洗涤除去干扰物.

7. 高纯氮气

二、色谱条件

1. 色谱柱 长 1 米，内径 3 毫米的玻璃柱，装涂渍 10% SE-30 的 Shimalite(60—80 目，酸洗硅烷化)。

2. 色谱测定条件 柱温：200℃；检测室与进样温度：220℃；范围：16 × 0.01 伏；灵敏度：10^2 兆欧；脉冲：10 千赫；记录仪纸速：5 毫米/分；高纯氮气流速：60 毫升/分。色谱图见图 1。

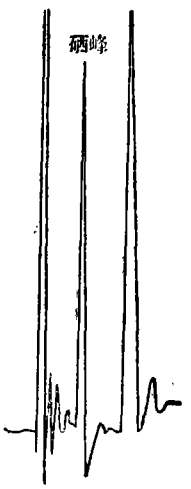

图 1 5-硝基-2,1,3-苯并硒二唑色谱图

三、一般操作步骤

1. 硒（IV）的测定 取一定量硒（IV）和硒（VI）标准溶液于 50 毫升分液漏斗中，加 1 毫升 7N 盐酸，加水至总体积为 20 毫升，然后加 1 毫升 1% 4-硝基邻苯二胺盐酸溶液，混匀后将分液漏斗置于 80℃ 烘箱中加热 15 分钟，取出冷却后，用 1 毫升甲苯萃取 2 分钟，静置分层，将水相仔细放入烧杯中，留作测定硒（VI）用。有机相用 2 毫升 7N 盐酸振摇洗涤 1 分钟，弃去水相，取 2 微升甲苯萃取液，注入气相色谱仪测量硒（IV）的峰高，由峰高对硒（IV）量制得标准曲线如图 2。

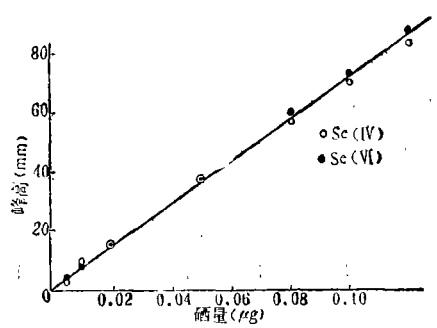

图 2 硒（IV）和硒（VI）的标准曲线

2. 硒(VI)的测定 将上述测硒(IV)分出的水溶液中加入 10 毫升浓盐酸，盖上表面皿，放电炉上加热，微沸 10 分钟，冷却后，将溶液转入分液漏斗，用 5—10 毫升水洗烧杯，洗液并入分液漏斗中。以 1 毫升甲苯萃取 2 分钟，弃去水相，有机相用 2 毫升 7N 盐酸摇洗 1 分钟，分去水相，取 2 微升苯萃取液作气相色谱测定，测得硒（VI）的峰高对硒（VI）量作图，所得硒（VI）标准曲线与硒（IV）的重合，结果见图 2。

3. 总硒的测定 吸取一定量硒（IV）和硒(VI)标准溶液放入烧杯中，加入水和盐酸，使酸度为 3.5N，溶液总体积约为 30 毫升，加 1 毫升 4-硝基邻苯二胺盐酸溶液，放在电炉上加热，微沸 10 分钟后，转入分液漏斗，用水洗涤烧杯并入分液漏斗中，然后将分液漏斗放入 80℃ 烘箱中加液，以下步骤同硒（IV）的测定，经此步骤，硒(VI)已还原为硒(IV)，故测得值为总硒量。

四、结果与讨论

1. 盐酸浓度对萃取硒（IV）的影响 取 0.1 微克硒（IV）放入分液漏斗中，加不同量盐酸，其它同上步骤操作。色谱测定硒（IV）的峰高，以峰高对溶液的酸度作图，如图 3 所示，在 0.1—4N 的盐酸介质中均可定量萃取硒（IV）。以后实验采用 0.3N 盐酸介质萃取硒（IV）。

2. 还原硒（VI）的盐酸浓度影响 硒(VI)的还原方法很多，有用氢溴酸，三氯化钛，二氧化硫以及盐酸等为还原剂的。我们选用盐酸还原，配合萃取条件，可以较为简便地测定硒（IV）和硒(VI)。方法为：取含 0.1 微克硒（VI）的不同盐酸浓度的 20 毫升溶液，在电炉上加热，微沸十分钟，冷却后将溶液移入分液漏斗中，用适量水洗烧杯，加 1 毫升 1% 4-硝基邻苯二胺盐酸溶液，按硒(VI)的标准曲线制作步骤测定硒(VI)的峰高，用峰高对还原酸度作图，得图 4。从图可知当盐酸浓度为 3.5—5N 时，可以将硒(VI)

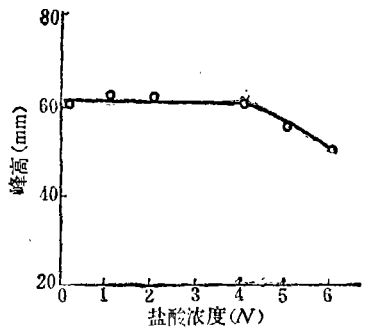

图 3　硒（IV）萃取酸度曲线

定量还原. 盐酸浓度小于 1N时,硒（VI）几乎不还原. 以后实验采用 4N盐酸还原.

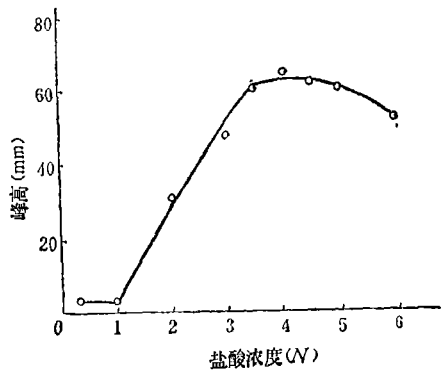

图 4　还原硒（VI）的盐酸浓度影响

3. 影响硒（VI）的还原和硒（IV）萃取的其它因素　温度及时间不仅对硒（IV）的萃取有影响[8]，而且对硒（VI）的还原也有很大关系. 在室温下,硒（VI）在 3.5—5N盐酸介质中只部分还原成硒(IV),若加热煮沸,只需 5 分钟就可使硒（VI）完全还原为硒(IV),但不可激烈沸腾及加热时间过长,否则硒（IV）有损失. 本实验最后采用加热至微沸十分钟以还原硒（VI）.

硒（VI）在 0.3N盐酸溶液中，加 4-硝基邻苯二胺后室温放置 1 小时，80℃ 加热或煮沸 15 分钟，既无明显的还原也不干扰硒(IV)的萃取. 而在 3.5N盐酸介质中有 4-硝基邻苯二胺存在并煮沸的条件下,硒(VI)可以还原并同时与试剂作用,可以定量萃取.

4. 不同比例的硒（IV）和硒（VI）的连续测定　取不同量的硒(IV)和硒(VI),按照前述步骤操作,测得结果见表 1. 硒(IV)和硒(VI)的比例从1:10—10:1都可以测定,回收率在 87—110% 之间.

表 1　不同比例硒（IV）和硒（VI）连续测定结果

硒(IV):硒(VI)	加入硒量 (μg)		测得硒量 (μg)		回收率 (%)	
	硒(IV)	硒(VI)	硒(IV)	硒(VI)	硒(IV)	硒(VI)
1:10	0.01	0.10	0.010	0.11	100	110
3:7	0.03	0.07	0.028	0.068	93	97
5:5	0.05	0.05	0.055	0.049	110	98
7:3	0.07	0.03	0.071	0.031	101	103
10:1	0.10	0.01	0.087	0.011	87	110

表2　硒（IV）、硒（VI）及总硒测定结果比较

样品名称	测得硒量 (μg/l)		
	硒(IV) (μg)	硒(VI) (μg)	总　硒 (μg)
蒸馏水*	0.02	0.02	0.036
	0.04	0.04	0.08
	0.05	0.05	0.091
海河水	0.22	0.43	0.64
东泥沽水	0.30	0.90	1.23
牛　肝 (SMR 1577)**	0.99	0.22	1.21 (NBS 保证值 1.1±0.1)
煤　粉 (SMR 1632a)**	2.0	0.65	2.65 (NBS 保证值 2.6±0.7)

* 硒（IV）与硒（VI）为加入值.

** 牛肝及煤灰样品用硫酸-高氯酸-钼酸钠法消解，测定结果只说明样品经处理后分别测定硒（IV）及硒(VI)与 NBS 的保证值(总硒)相符合,并不意味样品中硒的实际赋存形态.

5. 总硒测定与硒（IV）、硒（VI）连续测定两种方法对照　结果见表 2. 标准硒(IV)和硒(VI)用总硒法测得的结果在误差允许范围内. 两水样的硒（IV）硒（VI）及总硒测定结果相符合. 用美国标准局标准参考物质牛肝和煤粉分别测硒（IV）和硒（VI）含量,两者之和与所给的保证值也一致.

表 3　水样测定结果

样品名称	硒 (IV) 加入量 (μg)	硒 (IV) 测得量 (μg)	硒 (IV) 回收率(%)	硒 (IV) 平均含量 (μg/l)	硒 (VI) 加入量 (μg)	硒 (VI) 测得量 (μg)	硒 (VI) 回收率(%)	硒 (VI) 平均含量 (μg/l)
昆明湖水		0.008		0.50		0.007		
		0.007				0.007		0.46
	0.05	0.058	101		0.05	0.059	104	
运河水		0.014				0.007		
		0.010		0.80		0.004		0.37
	0.05	0.071	118		0.05	0.065	118	
海河水		0.005				0.009		
		0.004		0.20		0.008		0.43
	0.02	0.026	110		0.02	0.025	80	
锚地海水		0.003		0.15		0.013		0.65
	0.02	0.021	103		0.02	0.029	80	
渤海湾海水		<0.002		<0.02		0.003		0.2
	0.02	0.018	90		0.02	0.021	105	
一号海岸水		0.014		0.9		0.008		0.53
	0.04	0.053	98		0.04	0.049	103	
	0.08	0.092	98		0.08	0.088	100	
	0.10	0.113	99		0.10	0.106	98	
二号海岸水		<0.002		<0.02		0.007		0.70
	0.02	0.015	75		0.02	0.025	90	
	0.08	0.085	106		0.08	0.088	101	
地下水		0.021				0.019		
		0.025				0.020		
		0.028				0.025		
		0.025		1.0		0.024		0.84
		0.026				0.019		
		0.027				0.017		
		0.024				0.021		
	平均值: 0.025 标准偏差: ±0.0023 相对标准偏差: ±9.2%				平均值: 0.021 标准偏差: ±0.0029 相对标准偏差: ±14%			

五、水样测定

取 25 毫升澄清水样按连续测定法测定水样中的硒 (IV) 和硒 (VI)，如样品混浊可用 0.45 微米滤膜过滤后测定。测定了湖水、河水、海水等样品，结果见表 3，对地下水进行七次测定，硒 (IV) 含量为 1.0 微克/升时，相对标准偏差为 ±9.2%，硒 (VI) 含量为 0.8 微克/升，相对标准偏差为 ±14%。

参 考 文 献

[1] Desai, G. R. *et al.*, *J. Microchem.*, **22**, 176 (1977).

[2] Williams, L. R. *et al.*, *Anal. Chem.*, **41**, 1138 (1969).

[3] Cutter, G. A., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 59(1978).

[4] Kanada, T. *et al.*, *Talanta*, **25**, 15(1978).

[5] 由井収等, 分析化学(日), **26**, 91(1977).

[6] Shimoishi, Y., *Analyst*, **101**, 298(1976).

[7] Shimoishi, Y. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **100**, 65(1978).