

极谱催化波测定海水中硒(IV)

苏循荣 江云宝 杨孙楷

(厦门大学化学系)

硒是一种人体健康必不可少的痕量元素^[1]。近年来测定硒的方法很多,例如萤光法^[2]、分光光度法^[3]、气相色谱法^[4]、原子吸收分光光度法^[5]、中子活化法^[6]及电化学分析法^[7]等。这些方法中多以测四价形态的硒为主,并需经富集等处理步骤。本文综合前人的工作,对极谱催化波的底液体系作了研究,并且应用于海水中Se(IV)的测定。在0.2mol/l HClO₄-0.2mol/l Na₂SO₄-0.68mol/l NH₃·H₂O-0.65mol/l NH₄Cl-3.5×10⁻⁴mol/l KIO₃底液中,海水中Se(IV)浓度与催化波峰高呈线性关系,检出下限可达0.02ppb。本方法灵敏度高,选择性好,波形稳定,操作简便。但是,底液的空白峰电位与Se(IV)催化波峰电位相毗邻,影响进一步提高测定Se(IV)的灵敏度。

一、实验部分

(一) 仪器与试剂

JP-1A型示波极谱仪;滴汞电极为指示电极;饱和甘汞电极为参比电极;铂丝电极为辅助电极。

硒(IV)标准溶液:称取0.1000g分析纯硒粉,置于烧杯中,加入8ml优级纯浓HNO₃溶解,然后加入3ml HClO₄,把烧杯置于水浴上加热蒸发至冒白烟,冷却后加入水使之溶解,将溶液转移到1l容量瓶中冲至刻度,摇匀。作为标准硒贮备液[100μg/ml Se(IV)]。使用时再逐级稀释作为标准操作液。

20%Na₂SO₄, NH₄Cl-NH₃·H₂O缓冲溶液,2%KIO₃均用分析纯试剂及二次重蒸水配制。

(二) 试验步骤

移取硒标准操作溶液于50ml容量瓶中,加水至25ml,然后加入15滴HClO₄及20%Na₂SO₄6ml,放置10分钟后再依次加入NH₄Cl-NH₃·H₂O缓冲液10ml,2%KIO₃2ml,用水冲至刻度,摇匀。将此试液倾入电解池调示波极谱仪原点电位为-0.70V及适当的电流倍率进行阴极扫描,在峰电位-0.90V左右测量峰的高度。

(三) 条件实验

1. HClO_4 用量对电流的影响

分别移取硒标准溶液(浓度为 $0.01\mu\text{g}/\text{ml}$) 3ml 于 50ml 容量瓶中,先以水稀释至 25ml ,再依次加入不同量的 HClO_4 及上述有关试剂,测定结果如图1所示。 HClO_4 用量为 0.8ml 较适宜。若以 HCl 替代 HClO_4 ,也可得到同样的结果。

2. Na_2SO_3 用量对电流的影响

用上述方法进行试验,但改变 Na_2SO_3 的用量,结果如图2所示。 20% Na_2SO_3 溶液用量在 $2-10\text{ml}$ 范围内极谱电流 i_p 略有增加,本试验选择用量为 6ml 。

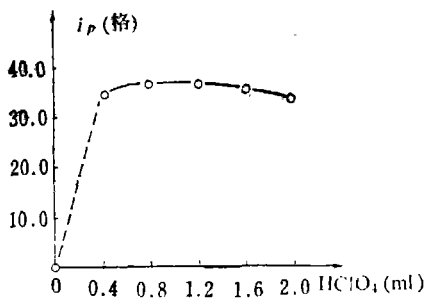


图1 HClO_4 用量的影响

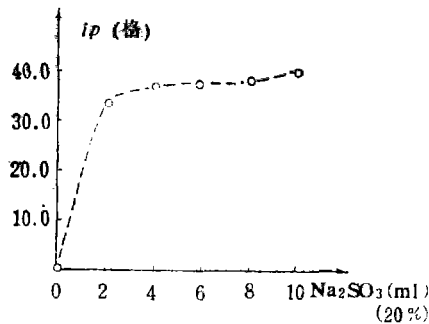


图2 Na_2SO_3 用量的影响

3. 氨性介质的影响

试验结果表明,以加入 25% NH_4Cl 7ml 及浓氨水 5ml 为宜。试验时预先将二者配成混合溶液,加入量为 10ml 。

4. KIO_4 用量的影响

按表1移取 $\text{Se}(\text{IV})$ 标准溶液分置于 50ml 容量瓶中,同上述试验方法,依次加入不同量的 KIO_4 进行试验。结果表明,加入不同量的 KIO_4 对 $\text{Se}(\text{IV})$ 浓度与催化电流峰高均有良好的线性关系(表1)。加入 KIO_4 量越多,峰电流值越大。但是底液的空白峰亦随

表1 KIO_4 溶液用量对峰电流的影响(电流倍率: $0.06\mu\text{A}$)

| KIO_4 加入量 | 浓度(%) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 |
|-----------------------|--------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 体积(ml) | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 5.00 | 7.00 |
| 硒 浓 度 (ppb) | 0.2 | 8.3 | 11.0 | 15.0 | 18.3 | 41.0 | 65.0 | 58.3 | 175.0 |
| | 0.6 | 13.9 | 21.2 | 43.5 | 72.9 | 116.0 | 196.0 | 406.7 | 629.2 |
| | 1.0 | 21.2 | 32.3 | 68.8 | 123.3 | 161.0 | 323.0 | 735.0 | 1008.3 |

着 KIO_4 的用量增加而增高,所以 KIO_4 用量过大反而影响了测定的灵敏度.本试验选用0.2% KIO_4 2ml,节省了试剂用量又提高了实际测定的灵敏度.

5. 硒(IV)的浓度与峰电流关系

按上述试验条件,配制一套标准系列测定的关系曲线如图3所示,其线性关系甚佳.

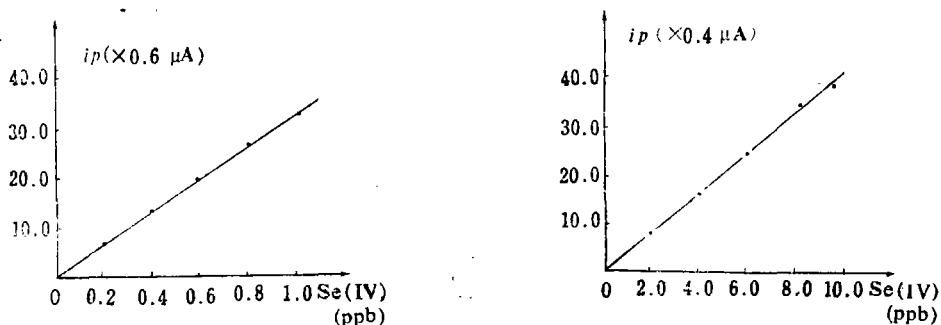


图3 硒浓度与催化电流关系曲线

(四) 干扰试验

根据海水主要组分,我们对 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 等离子进行了干扰试验,结果表明,在25ml水中含615mg Cl^- , 350mg Na^+ , 3mg Mg^{2+} , 15mg Ca^{2+} 和750mg SO_4^{2-} 对测定均无影响.

(五) 样品分析及回收率试验

移取经 $0.45\mu m$ 薄膜过滤的海水25.00ml,用以上试验步骤进行分析,并应用外推法或标准加入法进行样品中含Se(IV)量的测定,同时进行回收率计算.结果列于表2,回收相对误差在 $\pm 10\%$ 以内.

表2 海水中Se(IV)含量的分析及回收率

| 海水样品 | 测得含Se(IV)量(ppb) | 加入标准Se(IV)量(ppb) | 回收Se(IV)量(ppb) | 回收率(%) |
|------|-----------------|------------------|----------------|--------|
| 1 | 0.10 | 0.60 | 0.605 | 100.8 |
| 2 | 0.067 | 1.20 | 1.14 | 95.0 |
| 3 | 0.17 | 1.20 | 1.20 | 100.0 |
| 4 | 0.080 | 1.20 | 1.18 | 98.3 |

(六) 精密度试验

表3 精密度试验结果

| Se (IV) (ppb) | 测 得 峰 高 (格) | | | | | 平均峰高 (格) | 变动系数 (%) |
|------------------|-------------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| | I | II | III | IV | V | | |
| 0.20 | 10.3 | 10.2 | 10.5 | 10.6 | 10.5 | 10.4 | 1.59 |
| 0.80 | 31.2 | 31.0 | 31.5 | 29.1 | 31.6 | 30.9 | 3.31 |
| 1.60 | 30.9 | 33.4 | 32.5 | 31.8 | 33.1 | 32.3 | 3.13 |

二、讨 论

1. 我们认为 Se(IV) 与 SO_3^{2-} 反应在酸性条件下形成 SeSO_3^{2-} 后, 再在碱性底液中与 KIO_4 反应得到灵敏的极谱催化波, 进行电化学反应时 pH 必须大于 9, 否则不出现催化波。

2. 在碱性介质中, 不加入 Na_2SO_3 时, 只出现基体空白峰。而在碱性介质中, 不加入 KIO_4 时, 则不出现极谱峰。我们认为基体空白峰是 KIO_4 试剂的还原峰。由于 Se(IV) 催化波只比基体空白峰电位正约 0.2V, 且空白峰高较催化波峰高大, 所以当 Se(IV) 浓度较小时, 其催化波将被基体空白波掩盖, 不仅影响了检出下限, 而且也限制了仪器功能的充分发挥。为此, 我们在试验中较大幅度地减少 KIO_4 用量, 有效地减小了空白峰, 提高了实际测定的灵敏度, 明显地扩大了线性范围。

3. 本方法测定海水样品时无需前处理或富集, 并且操作简单, 测定海水样品中含 10^{-11} — 10^{-8} g/ml 范围内的 Se(IV) 十分方便, 灵敏度高, 选择性好, 结果稳定, 便于推广和普及。

参 考 文 献

- [1] H. A. 施罗德著, 陈荣三等译, 痕量元素与人, 科学出版社, 1979, 35.
- [2] Yukio sugimora et al., New fluorimetric method of analysis of selenium in sea water, *J. Ocean. Sci. Japan*, 33 (1977), 23—29.
- [3] Chau, Y. K. and Riley, J. P., Determination of selenium in seawater silicates and marine organisms, *Anal. Chim. Acta*, 33 (1965), 36—49.
- [4] Shimoishi, Y. and Toei, K., The gaschromatographic determination of Se(IV) and total Se in natural waters with 1, 2-diamino-3, 5-dibromobenzene, *Anal. Chim. Acta*, 100 (1978), 65—73.
- [5] Cutter, G. A., Species detd. of Se in natural water, *Anal. Chim. Acta*, 98 (1978), 59—63.
- [6] Kari, J. and Erit, S., Determination of trace elements in seawater by neutron activation analysis and electrochemical separation, *Anal. Chem.*, 52 (1980), 4:672—676.
- [7] 许宏鼎等, 阴极溶出催化极谱法测定微量硒, 高等学校化学学报, 4 (1983), 1: 36—41.