

催化动力学光度法测定痕量硒

李成平^① 施青红^a 刘文涵^b

(浙江树人大学生物与环境工程学院 杭州市 310015)

^a(浙江工商大学食品生物与环境工程学院 杭州市 310035)

^b(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州市 310032)

摘要 α, α' -联吡啶为活化剂, 硒(IV)催化过氧化氢氧化铬天青 S 褪色的指示反应, 催化光度法测定痕量硒。方法具有一定的选择性。测量的线性范围为 0—20.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.25 $\mu\text{g/L}$, 本法可直接用于大米、茶叶、玉米、牛肉等样品中痕量硒的测定, 结果令人满意。

关键词 硒, 催化动力学光度法, 铬天青 S。

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)01-0104-04

1 前言

硒是一种生命必需的微量元素, 它在营养学、人体健康等研究中占有十分重要的地位。测定硒的方法很多, 主要有原子吸收光谱法^[1]、原子荧光法^[2]和液相色谱法^[3]等。催化光度分析法灵敏度高, 操作简便, 已广泛应用于硒的测定^[4-7]。本文研究了在活化剂 α, α' -联吡啶存在下, Se(IV)对 H_2O_2 氧化铬天青 S(CAS)的催化褪色反应, 通过对催化褪色反应的最佳条件优化, 建立了在活化剂 α, α' -联吡啶存在下的催化光度法测定痕量硒(IV)的新方法。测定了催化反应的反应级数及建立了催化动力学方程; 本方法的线性范围为 0—20.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。并可直接用于大米、玉米、牛肉、茶叶等样品中痕量硒的测定, 方法的回收率在 92.0%—105.0%之间, 相对标准偏差为 2.29%—3.93%。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

7220 型分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); CS501 型超级恒温槽(上海实验仪器厂)。

硒(IV)标准溶液: 准确称取 0.2550g 纯硒粉, 用 40mL(1+3)的 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 溶液加热溶解, 然后继续加热至完全赶走浓 HNO_3 , 冷却, 移入 250mL 的容量瓶, 然后以二次蒸馏水逐级稀释至 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的硒标液, 并调至中性。

pH3.5 Britton-Robinson 缓冲溶液; 0.1% H_2O_2 溶液; 0.01mol/L CAS 溶液; 0.02mol/L α, α' -联吡啶; 4mol/L 氢氧化钠溶液。

实验用水为二次蒸馏水, 所用试剂均为 AR 以上。

2.2 实验方法

于两只干燥的具塞 25mL 比色管中加入 0.1 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 的硒(IV)(催化反应)和不加硒(IV)(非催化反应), 分别加入 0.01mol/L CAS 2.8mL、pH 3.50 缓冲液 5mL、0.02mol/L α, α' -联吡啶

① 联系人, 电话: (0571)88297103; E-mail: cci001@163.com

作者简介: 李成平(1963—), 女, 山东省安邱市人, 副教授, 从事分析化学教学与科研。

收稿日期: 2005-09-09; 接受日期: 2005-09-28

1.5mL,以吸管加水至 20.0mL,放入 65 ± 0.2 C 恒温槽中恒温 5min,再加入 0.1% H_2O_2 溶液 2.5mL,恒温反应 15min,加入 4mol/L NaOH 终止反应并定容至 25.00mL,冷却至室温,以二次蒸馏水作参比,在 7220 型分光光度计 ($L=1\text{cm}, \lambda=600\text{nm}$) 上测定非催化体系和催化体系的吸光度 A_0 和 A ,计算褪色反应速度 $\lg(A_0/A)$ 值,对有关试验参数作图。

3 结果与讨论

3.1 吸收曲线

按实验方法中的操作配制出不同组成的反应体系,绘制吸收光谱曲线如图 1 所示。从图 1 可见,铬天青 S 的最大吸收波长为 476nm。用 NaOH 不仅能终止反应,还使最大吸收波长从 476nm 移至 600nm,且灵敏度增加。曲线 2、3、4 说明硒(IV)对过氧化氢氧化铬天青 S 有明显的催化作用,且当 α, α' -联吡啶存在时对硒催化过氧化氢氧化铬天青 S 具有活化作用。本文选择 600nm 为工作波长。

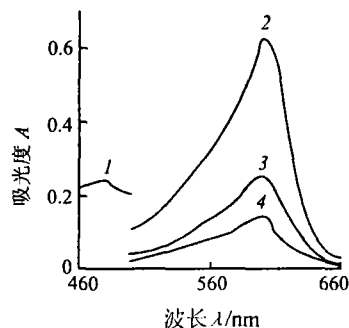


图 1 吸收光谱

- 1—CAS;
2—1+B-R 缓冲溶液+ H_2O_2 +NaOH;
3—1+B-R 缓冲溶液+Se(IV)+ H_2O_2 +NaOH;
4—3+ α, α' -联吡啶。

3.2 适宜介质和反应酸度的选择

试验表明,用 Britton-Robinson 缓冲溶液催化活性高,反应酸度在 pH 3.2—3.8 之间,反应速度大且恒定,本文选用 pH3.5。

3.3 试剂用量的选择

实验表明,在试剂用量为: H_2O_2 2.5mL、铬天青 S 2.8mL、 α, α' -联吡啶 1.5mL,缓冲液 5mL 情况下,能保证催化反应有足够高的灵敏度和稳定性。

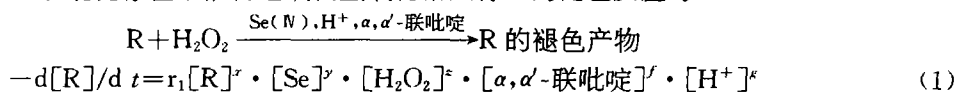
3.4 催化褪色反应的动力学特性

3.4.1 反应速度

催化褪色反应速度 $\lg(A_0/A)$ 随时间变化反应速度不断加快,并在 5—20min 之间与时间呈线性关系,说明本反应在一定浓度范围内,在 5—20min 区间为一级反应。本文选择体系的反应时间为 15min。

3.4.2 反应级数和动力学测定方程

硒(IV)在 α, α' -联吡啶存在下催化过氧化氢氧化铬天青 S 的褪色反应为:



催化剂是循环使用的。当硒(IV)浓度一定时,过氧化氢的浓度、 α, α' -联吡啶的浓度及 Britton-Robinson 缓冲液的浓度远大于所需量,所以其速率方程可表示为:

$$-d[R]/dt = r_2 [R]^x [Se]^y \quad (2)$$

用作图法,当硒(IV)浓度一定时,在一定时间范围内 $\lg(A_0/A)$ 与 t 呈线性关系。则说明该反应为 R 的一级反应。

$$-d[R]/dt = r_3 [R] \quad (3)$$

将上式积分,并代入 Lambert-Beer 定律 $A = \epsilon bc$ 得

$$\lg(A_0/A) = r_3 t \quad (4)$$

同样,改变某一种反应物浓度,固定其他反应条件,绘制 $\lg(A_0/A)-t$ 曲线,得相应 r 值,用 $\lg r$ 对反应物浓度的对数作图,得该反应物的反应级数,本实验测得的反应级数 z, f, g, x, y 为 0, 代入(1)式整理积分,并代入 $A = \epsilon bc$,得速率方程

$$\lg(A_0/A) = r_4 [Se] t \quad (5)$$

当采用固定时间法时,则

$$\lg(A_0/A) = r[\text{Se}] \quad (6)$$

式中:R 为铬天青 S; r_1-r_4 为动力学参数。

这是定量测定硒的依据。

3.1.3 反应温度与表现活化能

实验表明,当温度低于 40℃时,无明显的催化反应,50℃以上随温度升高,催化反应加快。在 65℃时 $\lg(A_0/A)$ 达最大值。温度再升高,由于非催化反应已有较大速度, $\lg(A_0/A)$ 反而减少。在 55--65℃范围内, $\lg(A_0/A)$ 与温度呈线性关系。顾本文选用 65℃。固定各组分浓度,改变温度,根据各温度下的 $\lg(A_0/A)-t$,求出反应速率常数 r 。用 $\lg r-1/T$ 作图,测得硒(Ⅳ)催化铬天青 S 褪色反应的表现活化能为 86.29KJ/mol。

3.5 校准曲线

在选定的分析条件下,Se(Ⅳ)浓度在 0—20.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内与反应速度呈线性关系,其回归方程为:

$$\lg(A_0/A) = 0.00427C(\mu\text{g/L}) + 0.00305 \quad (n=5, r=0.9994)$$

经 11 次空白试验求得标准偏差,并用 3 倍的标准偏差除以校准曲线的斜率,求得本方法的检出限 $C_L = 3SD/K = 0.25\mu\text{g/L}$ 。

3.6 共存离子的影响

在实验条件下,就 20 多种阴、阳离子对该体系的吸光度影响情况进行了试验,结果表明 Se(Ⅳ)量为 0.1 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 时,相对误差 $< \pm 5\%$ 时,1000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} ; 800 倍的 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Se(Ⅵ) 、 F^- 、 Cl^- ; 500 倍的 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ; 50 倍的 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 及 Fe^{3+} 等不干扰测定。

3.7 样品分析

称取茶叶或洗净烘干的发样或搅拌混匀的肉类样品 0.5g—1.0g,置于 125mL 三角烧瓶中,加少量水湿润,各加入 6—10mL 浓 HNO_3 ,加盖浸泡过夜(茶叶不用过夜),次日再加入 4mL HClO_4 ,于 $140 \pm 1^\circ\text{C}$ 电热板上加热消化至透明,蒸至 HClO_4 的烟冒尽为止,冷却后,加入 4% HCl 溶解内容物,转入 100mL 容量瓶中,以蒸馏水多次洗涤烧瓶,合并于容量瓶中定容至刻度。如果样品中含有较多的 Se(Ⅵ),则需在消化液冷却后,再加入 10mL 10% HCl 继续加热,使 Se(Ⅵ)还原为 Se(Ⅳ),然后定容。取 1.00mL 试液按分析步骤测定 Se(Ⅳ)含量。结果见表 1。

表 1 试样中硒的测定结果

| 试样 | 测得值 (ng/g) | 加入量 (ng) | 加标测得值 (ng) | | | 回收率 (%) | | | 相对标准偏差 (%) |
|----|---------------|-------------|---------------|------|------|------------|-------|-------|---------------|
| 大米 | 25.0 | 20.0 | 19.3 | 19.8 | 20.7 | 96.5 | 99.0 | 103.5 | 3.09 |
| | | | 21.0 | 19.6 | 20.5 | 105.0 | 98.0 | 102.5 | |
| 玉米 | 92.0 | 20.0 | 19.7 | 20.3 | 20.9 | 98.5 | 101.5 | 104.5 | 3.00 |
| | | | 19.2 | 19.6 | 19.9 | 96.0 | 98.0 | 99.5 | |
| 牛肉 | 86.0 | 20.0 | 19.8 | 20.5 | 19.3 | 99.0 | 102.5 | 96.5 | 3.93 |
| | | | 19.6 | 18.4 | 20.4 | 98.0 | 92.0 | 102.0 | |
| 茶叶 | 155 | 20.0 | 20.1 | 19.2 | 19.6 | 100.5 | 96.0 | 98.0 | 2.29 |
| | | | 18.9 | 19.3 | 19.0 | 94.5 | 96.5 | 95.0 | |

参考文献

- [1] Denkhau E, Beck F, Bueschler P, Gerhard R, Golloch A. Electrolytic Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Antimony, Arsenic, Selenium, and Tin-Mechanistic Aspects and Figures of Merit[J]. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, **370**(6):735—743.
- [2] 艾军, 张平, 李强明, 黄冰海. 碱性体系氢化物发生-原子荧光光谱法测定矿物中的痕量硒[J]. *分析科学学报*, 2001, **17**(1):49—52.
- [3] 高愈希, 王子健, 冷春华. 利用微波消解和高效液相色谱荧光检测法测定环境水样中痕量硒[J]. *分析化学*, 2001, **29**(6):629—632.
- [4] Gainutdinova D F, Shirshova N V, Toropova V F, Budnikov G K, Garifzyanov A R. Reaction of 2, 3-Dimethylmercaptopropionic Acid with Methylene Blue as an Indicator Reaction for the Kinetic Determination of Selenium[J]. *Anal. Chem.*, 2001, **56**(6):564—566.
- [5] 樊静, 叶存玲, 冯素玲, 张一敏, 郝大情, 田国均. 在非离子表面活性剂存在下流动注射催化光度法测定硒(IV)[J]. *分析化学*, 2001, **29**(9):1062—1064.
- [6] 许卉, 贺萍. 催化褪色光度法测定海洋生物中痕量硒[J]. *分析化学*, 2003, **31**(10):1244—1246.
- [7] 王秀梅, 单金缓, 周海洋. 催化动力学光度法测定富硒茶叶中痕量硒[J]. *分析科学学报*, 2003, **19**(5):480—481.

Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Selenium(IV) by Catalytic Kinetics

LI Cheng-Ping SHI Qing-Hong^a LIU Wen-Han^b

(College of Biology and Environment Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, P. R. China)

^a(College of Food Science and Biotechnology and Environmental Engineering, Zhejiang Technology and Business University, Hangzhou 310035, P. R. China)

^b(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract A new catalytic spectrophotometric method for the determination of trace selenium was developed based on the catalytic effect of Se(IV) on the decolorizing reaction resulted from the oxidation of chrome azyrol S with hydrogen peroxide. The optimum conditions influencing the rate of the reaction were obtained. The linear range of 0—20.0 μg/L, the detection limit of 0.25 μg/L and relative standard deviation of 2.29%—3.93% were obtained for Se(IV). The method was used to determine trace selenium in samples with satisfactory results.

Key words Selenium, Catalytic Kinetics Spectrophotometry, Chrome Azyrol S.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2003 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpss.chinajournal.net.cn>