

Se-KI-LUMINOL化学发光体系的研究

呼世斌

薛澄泽

(西北农业大学基础课部)

摘 要

本文通过对酸性溶液中 Se(IV) 可氧化 I^- 生成 I_2 ,而在碱性溶液中 I_2 又可氧化Luminol产生化学发光的研究,确定了 Se(IV)-KI-Luminol 的化学发光体系,建立了硒的化学发光分析方法。该方法操作简便、快速,检出限为 $8 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$,线性范围 $0.04-6 \mu\text{g/ml}$,相对标准偏差为5%。

关键词: 硒测定; 化学发光分析; 亚硒酸; 鲁米诺

硒是一种生物所必须的微量元素,超过一定限度,也会给人畜造成中毒,甚至死亡,这一事实已被人们所认识。因此,它的分析方法受到了医学、生物科学以及环境保护等各个领域的重视。

目前,用于痕量硒的分析方法主要有:荧光分光光度法,石墨炉原子吸收,氢化物发生原子吸收测定法,它们的检测限一般为几个至几十个ppb^[1-3]。但都需要昂贵的仪器设备,难以普遍使用。新型极谱分析虽然仪器设备比较便宜,灵敏度也可达ppb级^[4,5],但人们总是希望尽量避免或不与汞接触。

化学发光以其灵敏度高,仪器便宜,操作方便等特点,近年来在国内发展较快。然而,应用液相化学发光分析测定硒的文章迄今尚未见到。为此,作者根据Kolthoff^[6] Sarin^[7]在酸性水溶液中 H_2SeO_3 可氧化 I^- 生成 I_2 的实验,以及Babko et al.^[8]在碱性介质中 I_2 可氧化Luminol产生化学发光的报道,对用化学发光测定硒的可能性进行了一些探讨,拟定了用化学发光分析测定硒的新方法。实验发现,本方法可测定 $0.04-6 \mu\text{g/ml}$ 的硒,对 $0.04 \mu\text{g/ml}$ 硒进行了11次测定,相对标准偏差为5%。15种干扰离子研究结果表明,方法的选择性不很理想,使用时需借助适当的分离方法。

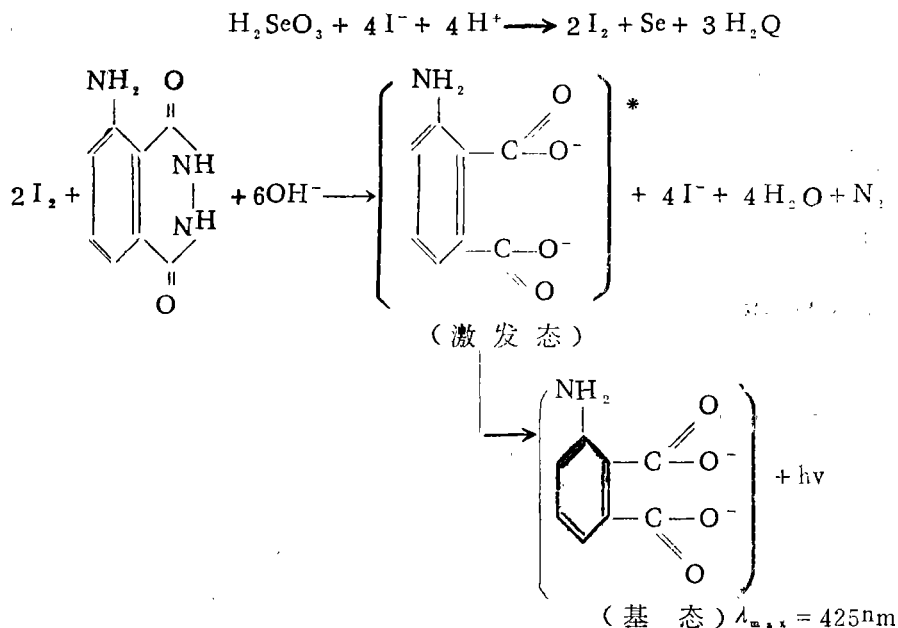
1 实验部分

1.1 方法原理

在酸性介质中, Se(IV) 可氧化 I^- 生成 I_2 ,而 I_2 又能氧化碱性水溶液中的Luminol产生化学发光,在 I^- 和Luminol过量的条件下,化学发光强度在一定范围内与 Se(IV) 的含量成线

本文于1987年6月25日收到

性关系。其反应可能是:



1.2 仪器及试剂

YHF-1型液相化学发光分析仪(西安无线电八厂生产)。

100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Se(IV)标准:称取0.1000g光谱纯的硒,置于50ml小烧杯中,加入6HCl 2ml,在水浴上加热溶解,滴加几滴HNO₃,待分解完全后,移入1L棕色容量瓶中,稀释至标线,摇匀,备用。

1 $\times 10^{-2}\text{M}$ Luminol贮备液:称取荧光纯Luminol 1.7718g,加入4g NaOH,用少量水溶解,移入1L棕色容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,避光保存。

1 $\times 10^{-3}\text{M}$ Luminol分析液(其中含NaOH 0.1N):量取50.00ml Luminol贮备液,加入45.00ml 1N的NaOH溶液,稀释至500ml,摇匀,备用。

0.1MKI溶液(分析纯)。

2N HCl溶液(优级纯)。

1N NaOH溶液(优级纯)

本实验所用水均为二次去离子水。

1.3 标准系列的制备

取一定浓度的Se(IV)标准溶液于若干个50ml的容量瓶中,用水稀释至约10ml,用0.1N NaOH溶液调节pH为7。然后,分别加入2N HCl 5.00ml,摇匀;再分别加入0.1M KI溶液7.00ml,稀释至刻度,摇匀备用。

1.4 测量

准确吸取3.00ml Luminol分析液从仪器的试剂加入口加入反应池中,取1.00ml Se(IV)

试液置于试液贮管中, 打开试液贮管活塞, 将试液加入反应池中。此时, 表头和数显分别响应和显示发光讯号, 记录所得结果。打开废液排放夹, 排出废液, 用二次去离子水将反应池淋洗 2~3 次。按照同样的方法, 进行下一次测定, 直至完毕。将各次测得的发光强度为纵坐标, 相应的浓度为横坐标作图。取一定量的未知溶液, 在同样条件下测出发光强度, 即可在曲线上查出相应的浓度。

2 结果与讨论

2.1 试液酸度的选择

根据文献报道, H_2SeO_3 在 H_2SO_4 和 HCl 介质中, 都可氧化 I^- 生成 I_2 。为选择 H_2SeO_3 — KI — Luminol 发光体系的适宜酸度, 进行了下面的实验。

取 10 个 50ml 容量瓶, 5 个各加 $100\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 $\text{Se}(\text{IV})$ 标准溶液 0.30ml (作为试液), 5 个不加 $\text{Se}(\text{IV})$ 标准 (作为试液空白)。将各溶液用少量二次去离子水稀释后, 再用 0.1N NaOH 溶液调节酸度, 使 $\text{pH} = 7$ 。最后, 分别给试液及试液空白加入 2N HCl (或 H_2SO_4) $1.25, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00\text{ml}$, 并将各个溶液稀释至等体积, 摇动几次, 各加 0.1M KI 溶液 7.00ml , 稀至刻度, 摇匀。分别测量试液与相应空白的发光强度, 以 ΔI ($\Delta I = I_{\text{试液}} - I_{\text{试液空白}}$) 为纵坐标, 酸的浓度为横坐标, 绘制曲线, 即可得图 1。

由图 1 可知, 使用 H_2SO_4 或 HCl 介质时, 溶液的酸度应选用 0.2N 发光强度最大。而且, 使用 HCl 介质时灵敏度较 H_2SO_4 介质高。

2.2 Luminol 浓度的选择

与上边的酸度选择实验类似, 当固定 HCl 的浓度为 0.2N , KI 浓度为 0.014M 时, 分别对 $\text{Se}(\text{IV})$ 浓度为 $6\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 $0.2\mu\text{g}/\text{ml}$ 的二组溶液用不同浓度的 Luminol 溶液进行了测量, 结果都说明在 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 时, 体系的发光强度最大 (见图 2)。

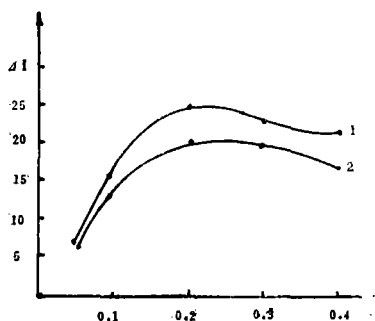


图1 酸度对发光强度的影响

1— HCl 介质, 2— H_2SO_4 介质 $\text{Se}(\text{IV})$ 的浓度: $6 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{ml}$, KI 的浓度: 0.014M , 负高压: 400V 。

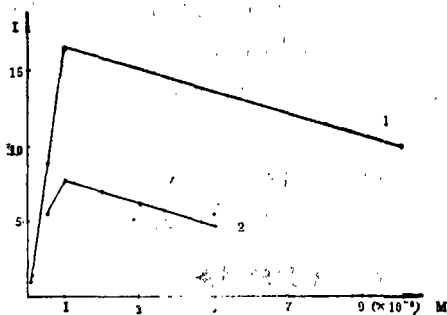


图2 Luminol 浓度对发光强度的影响

曲线 1: $\text{Se}(\text{IV})$ 浓度 = $6\mu\text{g}/\text{ml}$, 负高压 = 320V , KI 浓度 = 0.014M 。曲线 2: $\text{Se}(\text{IV})$ 浓度 = $0.2\mu\text{g}/\text{ml}$, 负高压 = 500V , KI 浓度 = 0.014M 。

2.3 KI浓度的选择

同样,当选用Se(IV)的浓度为 $6 \times 10^{-4} \mu\text{g/ml}$, HCl浓度为0.2N时,改变0.1MKI的加入量,用 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ Luminol溶液测量其发光强度。发现,刚开始发光强度随KI的加入而成比例增加,当KI加入量为6~8 ml时,发光强度基本上趋于稳定阶段(见图3)。

由图3知 KI浓度选0.014M最佳。

2.4 线性范围

在最佳实验条件下(即KI浓度为0.014M, HCl浓度为0.2N),对Se(IV)-KI-luminol化学发光体系测定Se(IV)的浓度范围进行了多次实验,结果表明:当Se(IV)的浓度在0.04~6 $\mu\text{g/ml}$ 之间时,与化学发光强度成线性关系(见图4)。

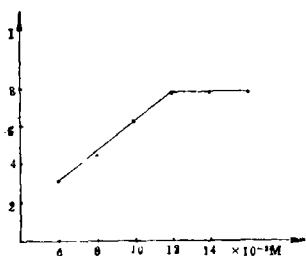


图3 KI 浓度对发光强度的影响

Se(IV)浓度: $6 \times 10^{-4} \mu\text{g/ml}$;

HCl浓度: 0.2N; 负高压: 400V。

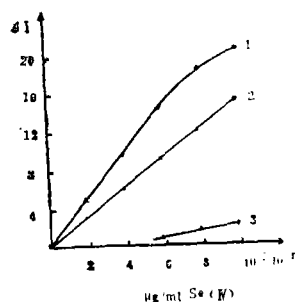


图 4

1— $n=0$, 负高压=340v; 2— $n=-1$, 负高压=400v

3— $n=-2$, 负高压=500v

2.5 检出限

根据检出限的定义:

$$DL = \frac{3 \cdot \sigma \cdot C}{I}$$

式中: DL——检出限;

σ ——空白溶液11次测定值的标准偏差(测定值见表1);

C——略高于空白的标准溶液的浓度;

I——扣除空白后浓度为C的标准溶液信号值(即 $I = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$, $\bar{x}$ 测定值见表2)。

将 $\sigma = 0.05$, $C = 0.04 \mu\text{g/ml}$ 及 I 值代入检出限公式,得:

$$DL = \frac{3 \times 0.05 \times 0.04 \mu\text{g/ml}}{2.0 - 1.2} = 0.008 \mu\text{g/ml} = 8 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$$

表 1

空白测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	$\bar{x}_2$	σ
化学发光强度	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	0.05

表 2

0.04 μ g/ml Se(IV)	1	2	3	4	5	$\bar{x}$
标准溶液的测定次数						
化学发光强度	1.9	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0

2.6 共存离子的干扰

在测定条件下,对常见的15种干扰离子进行考察,结果发现:1000倍于Se的 Cl^- , F^- , CO_3^{2-} - SO_4^{2-} 100倍于Se的 Ni^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , 10倍于Se的 TeO_3^{2-} 无干扰, Fe^{3+} , AsO_4^{3-} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , ClO_4^- 有干扰。因此,进行样品中硒的分析时,应选择合适的分离方法,消除干扰。

参 考 文 献

- 1 Rankin J M. *Environ Sci Technol* 1973; 7(9): 823-824
- 2 周始民译. 化学分离——石墨炉原子吸收光谱法测定煤中硒. 分析化学译刊 1986; (3-4): 131
- 3 章凡译. 岩石中硒的氢化物原子吸收测定法. 分析化学译刊 1985(4): 9
- 4 张锡增等. 痕量硒的示波极谱测定. 北京大学学报(自然科学版) 1985(1): 1-9
- 5 肖文达. 微量硒的催化极谱测定. 兰州大学学报(自然科学版) 1975(1): 99
- 6 Kolthoff I M. *Treatise on Analytical chemistry part I*. New york, A division of John wiley, 1961, 7: 166
- 7 Sarin R, Pande S P. A Modified Iodometric Method For Determination of selenium in water. *J. Inst chemists (India)* 1983; 55(5): 205-208
- 8 Babko A K et al. *J Anal chem USSR* 1968; 23: 330

CHEMILUMINESCENCE ANALYSIS OF SE(IV)-KI-LUMINOL SYSTEM

Hu Shibin Xue Chengze

(Department of Basic Course, Northwestern Agricultural University)

Abstract

In this paper, a chemiluminescence analysis method for the determination of trace selenium has been developed. The method was based on Luminol reducing I_2 in the basic solution. I_2 was produced by iodide with selenious acid reaction in the acidic solution. This method is both simply used and rapidly resulting. The detection limit was $8 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$, and the Se(IV) was determined in the range of $0.04-6 \mu\text{g/ml}$ with a relative standard deviation of about 5%.

Key words: selenium determination; chemiluminescence analysis; selenious acid; luminol