

文章编号: 0254-5357(2005)04-0311-03

巯基棉分离富集-荧光分光光度法 测定地下水中的痕量硒

李迎霞¹, 王未肖², 哈 婧²

(1. 河北省地矿中心实验室, 河北 保定 071051; 2. 河北科技大学理学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 在盐酸介质中, 利用巯基棉分离富集地下水中痕量硒, 然后在 $\text{HCl}-\text{HNO}_3$ 混合酸溶液及沸水浴加热条件下解脱富集的硒。通过测定 2,3-二氨基萘与 Se(IV) 反应生成 4,5-苯并芘硒脑的荧光强度, 进而实现地下水中痕量硒的测定。实验表明, 荧光光度法测定硒的线性范围为 $0 \sim 1.0 \mu\text{g}$, 最低检测浓度为 $0.03 \mu\text{g/L}$, 应用此法测定 $0.1 \mu\text{g/L}$ 硒的地下水, 相对标准偏差小于 7%, 回收率达 91%~105%, 可满足地下水中硒的测定要求。

关键词: 荧光光度法; 硒; 巯基棉; 地下水

中图分类号: O657.32; O613.52

文献标识码: B

硒是生物体生长发育所必需的微量元素之一。测定硒常用荧光光度法、原子荧光法、中子活化法、原子吸收法、色谱法、电化学法等^[1]。实验表明, 地下水中硒含量极低, 即使采用十分灵敏的国家标准方法——荧光光度法^[2]进行测定, 得到的荧光强度仍与空白值非常接近, 因此直接采用荧光光度法难以实现地下水中硒含量的测定。

本文在参考前人工作的基础上^[3~5], 采用巯基棉对地下水中的硒进行富集, 解脱后再与 2,3-二氨基萘(DAN)反应生成具有荧光强度的 4,5-苯并芘硒脑, 利用其荧光强度与硒含量成正比的关系, 从而实现了地下水中硒的测定。此法灵敏、准确、重现性好。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

RF-540 荧光分光光度计(岛津公司); 巯基棉分离柱(自制), 参见文献[5]。

硒储备液: 准确称取硒粉 0.2500 g 于小烧杯中, 加少许水调成糊状, 再加 5 mL 浓 HNO_3 , 微热全溶后, 用水冲洗表皿及杯壁, 微热蒸去 HNO_3 , 直

至杯底剩下一薄层粘稠透明溶液, 取下冷却后, 加入 $10 \text{ mL } 6 \text{ mol/L HCl}$, 转入 250 mL 容量瓶中, 定容、摇匀, 再转入聚乙烯瓶中贮存。该储备液的浓度为 1.0000 g/L , 其他浓度的标准溶液均由储备液逐级稀释而成。

2,3-二氨基萘溶液、 $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 混合溶液、EDTA-盐酸羟胺溶液、甲酚红指示液、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液、 HCl 溶液等实验所用试剂均按国家标准^[2]配制。实验所用试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

1.2 水样处理

取一定量的地下水试样, 用 HCl 酸化为 1 mol/L , 加入适量的 TiCl_3 溶液(每 100 mL 水样加入 $150 \sim 200 \text{ g/L TiCl}_3$ 溶液 0.8 mL), 混匀, 室温放置 0.5 h , 再加入适量的 H_2O_2 (每 100 mL 水样需加 $0.5 \text{ mL } \varphi = 30\%$ 的 H_2O_2), 摇匀, 沸水浴中加热 7 min 取出, 冷却后以 5.0 mL/min 的流速通过预先经 1 mol/L HCl 饱和的巯基棉分离管。过滤完成后, 用 4 mL 以 NaCl 饱和的 4 mol/L 沸 HCl 吹洗, 小心取出巯基棉放入小烧杯中, 加入 4 mL 浓 HCl 和 4 滴浓 HNO_3 , 于沸水浴中加热 $6 \sim 7 \text{ min}$, 取下冷却。

收稿日期: 2005-05-23; 修订日期: 2005-07-15

作者简介: 李迎霞(1969-), 女, 河南南阳人, 工程师, 从事试验测试工作。

1.3 分析测定

分别量取一定量硒标准溶液及处理过的水样,转入 50 mL 烧杯中,加入水至约 20 mL,加入 5 mL 混合酸溶液($\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$),在沙浴中加热消化至冒浓白烟,溶液变黄,取下冷却至室温,溶液恢复为无色,用水稀释至约 10 mL。加入 5 mL HCl ,将烧杯放在沙浴中加热至溶液变黄为止。取下冷却至室温。将溶液移到 50 mL 比色管中,用少量水冲洗烧杯,洗液并入比色管中,加入 5 mL $\text{EDTA} - \text{盐酸羟胺}$ 混合溶液,4 ~ 5 滴 0.4 g/L 甲酚红指示剂,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 HCl 溶液调节 pH 值 1.5 ~ 2.0(粉橙色),加入 3.0 mL 1 g/L 2,3 - 二氨基萘溶液,摇匀,置沸水浴中加热 5 min 取下冷却至室温。溶液移入分液漏斗中,加入 3.0 mL 环己烷,振摇 4 min,取上层清液至 1 cm 测定池中,以 376 nm 为激发波长,520 nm 为发射波长,测定荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 吸附条件的选择

2.1.1 酸度的选择

巯基棉对 Se(IV) 的富集效率与溶液的酸度有关。移取 0.50 mL 0.100 mg/L 的 Se(IV) 标准溶液,按实验方法处理,溶液酸度对富集效率影响见表 1。试验表明,在 $\text{pH} > 1$ 的 HCl 溶液中,巯基棉均可定量富集水样中的 Se(IV) 。本试验采用 1 mol/L HCl 介质进行富集。

表 1 溶液酸度对富集效率的影响^①

$\alpha(\text{HCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	富集后残留量 $m(\text{Se})/\text{ng}$	富集效率 $E/\%$
0.001	1.3	97.4
0.01	0.8	98.4
0.1	0.3	99.4
1.0	0.1	99.8
2.0	0.05	99.9
3.0	<0.05	>99.9
4.0	0.00	100

① 加入的 Se(IV) 量为 50 ng。

2.1.2 流速的选择

巯基棉对 Se(IV) 的富集效率与吸附速度有关。移取 0.50 mL 0.100 mg/L 的 Se(IV) 标准溶液,按实验方法处理,流速对富集效率影响见表 2。试验表明,当试液流速低于 6.0 mL/min, Se(IV) 的富集效率可达

98.8% 以上,本试验选用流速为 5.0 mL/min。

表 2 流速对富集效率的影响^①

流速 $v/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	富集后残留量 $m(\text{Se})/\text{ng}$	富集效率 $E/\%$
1.0	0.00	100
2.0	0.00	100
3.0	<0.05	>99.9
4.0	0.1	99.8
5.0	0.3	99.4
6.0	0.6	98.8
7.0	0.9	98.2
9.0	1.2	97.6

① 加入的 Se(IV) 量为 50 ng。

2.2 共存离子的影响

巯基棉对地下水中 Se 定量吸附后,根据巯基棉与不同离子结合强度的不同,以 NaCl 饱和的 4 mol/L 沸 HCl 吹洗巯基棉柱进行预洗脱,这样便可有效地消除共存离子的干扰。

试验表明,采用巯基棉分离富集 - 荧光光度法测定 Se 时,当 Se 的浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 时,90 $\mu\text{g/L}$ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、10 mg/L Fe^{3+} 对测定无干扰。由于水样中上述元素的含量均低于干扰量,故采用本方法可有效消除地下水中共存离子的干扰。

2.3 工作曲线的绘制

取 7 个 50 mL 烧杯,分别加入 0.0、0.50、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 mL 浓度为 0.100 mg/L 的 Se(IV) 标准溶液,加水稀释至约 20 mL,混匀。按照实验方法对标准系列的荧光强度(I_f)进行测定,得荧光光谱,见图 1。

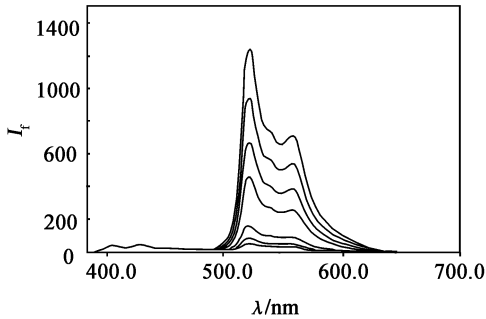


图 1 4,5 - 苯并砷脑荧光光谱

Fig. 1 Fluorescent spectra of 4,5-benzopiaselenol
自下而上曲线分别对应于空白、0.50、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 mL 0.100 mg/L Se(IV) 标准溶液。

以荧光强度为纵坐标,以标准系列中硒的质量为横坐标作图,得工作曲线,见图 2。

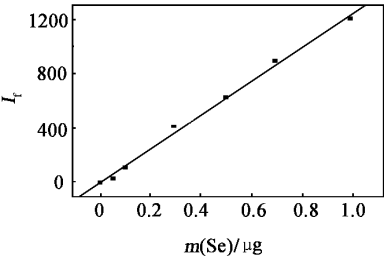


图 2 Se 的工作曲线
Fig.2 Calibration curve of Se

由图 2 可知,本方法最低检出量为 10 ng,硒的质量在 0 ~ 1.0 μg 时,荧光强度与硒的质量 (m , μg) 呈线性关系,其线性回归方程为: $I_f = 1\,240.7m + 16.5$, 相关系数 r 为 0.999 1。

2.4 水样的测定

取 600 mL 地下水试样,按照水样处理步骤及分析方法进行荧光强度的测定,同时取相同体积的水样作加标回收率试验,结果列于表 3。

由实验结果可知,采用巯基棉分离富集-荧光光

度法测定地下水中硒的含量,回收率在 91% ~ 105% , 相对标准偏差(RSD) 小于 7% , 可满足地下水中硒测定对准确度的要求。

表 3 地下水中硒的测定结果
Table 3 Analytical results of selenium in underground water

$\rho(\text{Se})/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			RSD/%	$m(\text{Se})/\mu\text{g}$		回收率/%
测定值	平均值			加标量	测定值	
0.103	0.102			0.10	0.213	105.0
0.106	0.115	0.108	6.9	0.10	0.199	91.0
0.104	0.120			0.10	0.205	97.0

3 参考文献

[1] 姚庆桢,张经,于志刚,等.海水中硒的分析方法[J].海洋环境科学,2000,19(3):68—74.
[2] GB-17378.4—1998,海水监测规范第四部分[S].
[3] 俞穆清,刘桂琴.巯基棉富集分离-氢化物发生原子吸收法分别测定水中痕量不同价态的硒[J].环境科学,1982,1(6):467—473.
[4] 耿学道.氢化原子吸收法测定矿石及地球化学样品中微量硒碲[J].岩矿测试,1986,5(1):58—61.
[5] 李方一.巯基棉分离-氢化物无色散原子荧光法测定岩矿中硒碲[J].冶金分析,1987,6(6):41—44.

Fluorometric Determination of Selenium in Underground Water
after Sulfhydryl Cotton Preconcentration

LI Ying-xia¹, WANG Wei-xiao², HA Jing²

(1. The Geoanalytical Laboratory of Hebei, Baoding 071051, China;
2. College of Science, Hebei University of Technology & Science, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: A fluorometric method for determination of trace selenium in underground water after preconcentration by sulfhydryl cotton is proposed . The method is based on the selective reaction of 2,3-diminonaphthalene with Se (IV) in acid medium. The preconcentration conditions are discussed. The experiment results show that Beer’s law is obeyed in the range of 0 ~ 1.0 μg for Se(IV) with detection limit of 0.03 μg/L. The recovery of standard addition is 91% ~ 105% with precision of less than 7% RSD ($n=6$). The method has been applied to the determination of Se in the underground water with the satisfactory results.

Key words: fluorometry; selenium; sulfhydryl cotton; underground water