

红树属植物体中硒的示波极谱法测定

苏循荣 林 淳 杨孙楷

(厦门大学化学系)

提要 本文介绍了用催化示波极谱法测定红树属植物中微量硒的分析方法。并通过条件试验及对红树属植物中微量硒分析的结果中得出,该法具有选择性好、操作简便等优点。

一、条件试验

(一) 仪器与试剂

1. 仪器: JP-1 型示波极谱仪, 采用导数部分及三电极系统。

2. 2% KIO_4 溶液: 称取 2 g KIO_4 , 用二次蒸馏水溶解后, 加入 2 ml 浓氨水碱化, 移入 100 ml 容量瓶中, 冲至刻度, 摇匀。

3. $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{EDTA}$ 混合液: 称取 100 g NH_4Cl , 10 g EDTA 于 800 ml 烧杯中, 加入 200 ml 浓氨水和适量水溶解, 用二次水稀释至 500 ml, 搅匀, 贮于试剂瓶中。

4. Se 的标准溶液: 称取 0.100 g (含 Se 99.94% 以上) Se 粉于烧杯中, 加入 5—10 ml 浓 HNO_3 溶解, 把烧杯置于水浴上加热至溶解后, 加入 3 ml HClO_4 蒸发至刚冒白烟, 即取下冷却, 然后, 用水冲洗杯内壁, 再置于水浴上蒸至冒白烟, 冷却后倾入 1 L 容量瓶中, 冲至刻度, 摇匀。此溶液浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。使用时再逐级稀释。

其它试剂, 如 20% Na_2SO_3 、1:1 $\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 等均用分析纯试剂, 用二次去离子水配制。

(二) 分析方法

1. 样品的硝化: 将红树林样品按不同的采集部位拣晒干, 研磨成粉。在 105℃ 温度中烘 2 小时, 分别装于样品瓶中。称取烘干粉末样

品 0.5 g ($\pm 0.1\text{mg}$) 装在放有硝化球的 50 ml 锥形瓶中, 加入 5 ml $\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 混合酸, 在电热板上低温加热硝化, 待锥形瓶中充满白色烟雾时, 即取下冷却, 转移入 50 ml 容量瓶中, 冲洗烧杯并定容。

2. 分析方法: 移取几份硝化好的试液 10.00 ml 置于 25 ml 容量瓶中, 采用标准加入法加入不同量的 Se 标准溶液, 再加入 0.40 ml HClO_4 及 20% Na_2SO_3 2 ml, 充分摇匀, 放置 10 分钟后, 依次加入 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{EDTA}$ 混合液 5 ml 及 2% KIO_4 4 ml, 定容并摇匀后, 倒入电解杯中。在示波极谱仪上选择适当

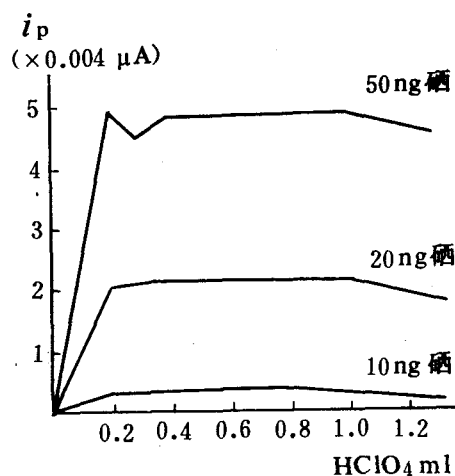


图1 HClO_4 浓度对峰电流的影响

Fig. 1 Effect of HClO_4 concentration upon the peak current

灵敏度,用导数法从 -0.6 V 扫描至 -1.0 V ,峰电位约为 -0.85 V 。

(三) 条件试验

1. HClO_4 用量的影响: 以不同量的 HClO_4 , 按上述分析方法进行试验, 结果见图 1,

由图 1 可见, HClO_4 用量在 $0.3\text{--}1.0\text{ ml}$ 间对峰电流几乎不影响。

2. Na_2SO_3 用量的影响: 从图 2 上可看出 20% Na_2SO_3 加入量在 $2\text{--}5\text{ ml}$ 内, 峰电流基本恒定。所以在实验中, 我们加入 $2\text{ ml } 20\%$ Na_2SO_3 。

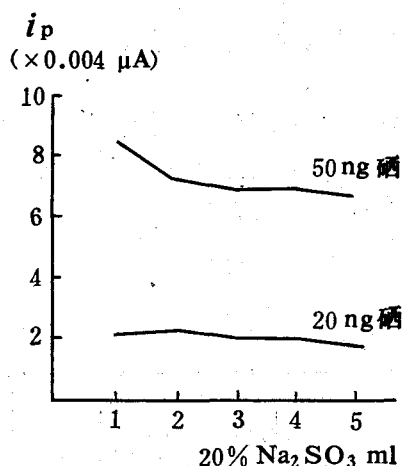


图2 Na_2SO_3 浓度对峰电流的影响

Fig. 2 Effect of Na_2SO_3 concentration upon the peak current

3. KIO_4 用量的影响: 由图 3 可见, 催化电流随 KIO_4 用量增加而升高。但当 2% KIO_4 加入量超过 5 ml 时, 则 Se 浓度与极谱催化电流

的线性关系欠佳。所以实验时选用 $4\text{ ml } 2\%$ KIO_4 。

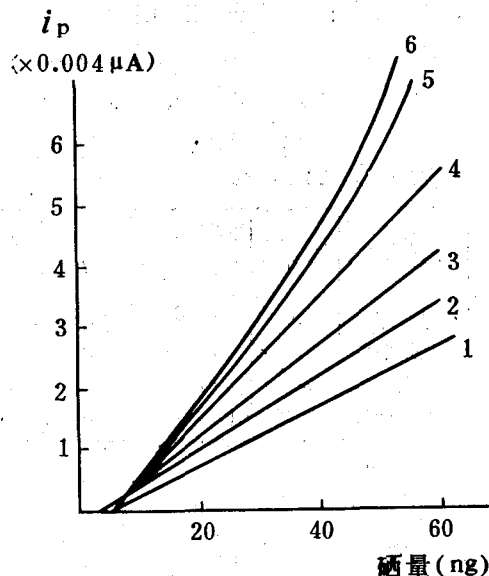


图3 KIO_4 用量与峰电流的关系

Fig. 3 The relation between KIO_4 content and peak current

4. 峰电流与 Se 浓度的关系: 配制一套标准 Se 溶液, 按上述分析方法进行实验。结果表明, Se 含量在 $0.01\text{--}0.20\text{ }\mu\text{g}/25\text{ ml}$ 范围内, 工作曲线的线性关系良好。但当 Se 浓度大于 $0.20\text{ }\mu\text{g}/25\text{ ml}$ 时, 导数波形变异。

5. 干扰试验: 在 $0.050\text{ }\mu\text{g Se}$ 标准液中, 分别加入经原子发射光谱法检查的红树林样品中可能共存的离子, 按分析方法作干扰试验。结果列于表 1。实验结果表明: 在红树林中, 元素

表 1 干扰试验¹⁾

Tab. 1 The experiment of harassment

干扰离子	干扰离子加入量 (mg)	Se回收量 (ng)	回收率 (%)	干扰离子	干扰离子加入量 (mg)	Se回收量 (ng)	回收率 (%)
Fe^{3+}	5.000	48	96	Bi^{3+}	0.01	50	100
Ca^{2+}	1.000	50	100	Mn^{2+}	1.00	50	100
Pb^{2+}	0.500	46	92	Ni^{2+}	5.00	50	100
Mg^{2+}	5.000	50	100	Co^{2+}	5.00	52	104
Mo(VI)	1.000	50	100	V(V)	0.50	45.5	91
Sn(IV)	1.000	46	92	Cr(VI)	1.00	52	104
NO_3^-	0.005N	50	100	NO_3^-	0.01N	43	86

1) NO_3^- 浓度系指测定溶液中的浓度; 加入 Se 量为 50 ng 。

在正常含量下不干扰测定。但当试液中 NO_3^- 离子浓度达 0.01 N 时,即可见严重抑制波高。

6. 回收试验: 在制备好的红树林样品溶液中,各加入 0.01 μg Se,按样品分析方法进行试验。计算回收率。结果列于表 2。

表 2 回收率

Tab. 2 The rate of recovery

样号	样品名称	原含Se量(μg)	加入标准Se后测得量(μg)	Se回收量(μg)	回收率(%)
1	秋茄多年枝	0.089	0.184	0.095	95
2	秋茄胚轴	0.100	0.189	0.089	89
3	秋茄树皮	0.160	0.265	0.105	105
4	白骨壤幼枝	0.080	0.166	0.086	86

二、结果与讨论

(一) 样品的分析结果

采用本文方法分析红树林样品,样品为:秋茄 (*Kandelia Candel*)、白骨壤 (*Avicennia*).

rina)、桐花树 (*Aegiceras Carniculatum*),其结果与采用气相色谱法分析结果对照列于表 3。

从条件试验和样品的分析结果中看出,用催化示波极谱法测定红树属植物中微量 Se 的分析方法,其选择性好,操作简便。

(二) 讨论

1. 红树属植物是海洋潮间带植物,盐类含量甚高,组份也有所差异,所以测定时宜采用标准加入法。

2. 试样的硝化条件须严格控制。硝化时,要注意当 NO_2 气体刚冒尽且锥形瓶内充满 HClO_4 白烟时,即应停止加热。硝化时间过长,结果将会偏低。

3. 本方法可不经分离富集预处理过程,所以方法简便快速。样品分析结果与气相色谱法对照相当吻合。本方法尚可应用于测定其它海洋生物体中 Se 含量,结果亦佳。

表 3 分析结果

Tab. 3 The results of analysis

方法	样品 $10^{-3}\%$ Se	秋 茄					桐花 树根	桐花多 年枝树皮	白骨壤 幼枝	白骨壤 多年枝
		胚轴	多年枝	树皮	树干	幼枝				
本 法		2.00	1.87	3.20	5.10	3.30	8.40	3.40	1.60	4.20
气相色谱法		2.10	2.00	3.50	5.60	3.60	9.00	3.60	1.60	4.50

参 考 文 献

- [1] 陆宗鹏、谢光国、曾宪英, 1980. 用黄金电极逆向伏安法测定硒。分析化学 8(3): 223—225。
- [2] 张锡瑜、何成杰、许春风, 1985. 痕量硒的示波极谱测定 H SeSO_3^{2-} — KIO_3 催化波法测定水中的硒(VI)和硒(IV)。北京大学学报 1: 1—6。
- [3] 许宏鼎等, 1983. 阴极溶出催化极谱法测定微量硒。高等学校化学学报 4(1): 36—41。
- [4] 苏循荣、江云宝、杨孙楷, 1986. 极谱催化波测定海水中硒(IV)。海洋学报 8(5): 653—656。
- [5] Chan, Y. K. and J. P. Riley, 1965. The determination of selenium in sea water, silicates and marine organisms. Anal. Chim. Acta, 33: 36—49。
- [6] Andrews, R. W. and D. C. Jahrsen, 1976. Determination of Se(IV) by anodic stripping voltammetry in flow system with ION exchange separation. Anal. Chem. 48: 1056—1060。

THE DETERMINATION OF SELENIUM IN MANGROVE BY OSCILLOSCOPE POLAROGRAPHY

Su Xunrong, Lin Chun and Yang Sunkai

(Chemistry Department, Xiamen University)

Abstract

Determination of Se(IV) in mangrove plants by Oscilloscope polarography method.

This paper describes an analysis of trace selenium in mangrove plants by catalytic oscillopolarography. The samples of mangrove plants is digested with 1:3 $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ on a lower temperature hot-plate. In $\text{HClO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH-EDTA-KIO}_4$ system a clear, sensitive and stable Catalytic polarographic wave of Se (IV) is obtained. Its largest peak potential in differential oscilloscope is -0.85V . The peak current of the wave is proportional to the concentration of Se(IV) in the range of $0.01\text{--}0.2\mu\text{g}/25\text{ml}$, detection limit of 0.2ppb was obtained. The productivity is over 90%.