

Determination of Trace Selenium by Fluorescence Method of Catalysis Dynamics

Anyin Chen^{1,2}, Li Yang^{1,2}, Shangfen Gao¹, Ping Zhang²

¹ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, P. R. China

² SiChuan Higher Education Key Laboratory of characteristic plant development and research, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, P. R. China

Email: anyinchen@163.com

Abstract: Trace Se (IV) can catalyze the discolouring oxidizing of rhodamineb with potassium bromate in nitric acid medium, and the condition of kinetics has been studied in detail, Established fluorescence determination of trace selenium (IV) method, applicable to trace analysis, The sensitivity of 0.901 ug/L. The method is rapid, accurate, reproducible and selective.

Keywords: fluorescence method of catalysis; trace selenium(IV); rhodamine B

催化动力学荧光法测定痕量硒

陈安银^{1,2}, 杨莉¹, 高尚芬^{1,2}, 张萍²

¹ 四川文理学院化学与化学工程系, 达州, 中国, 635000

² 四川文理学院特色植物开发研究四川省高校重点实验室, 达州, 中国, 635000

Email: anyinchen@163.com

摘要: 本文研究了硝酸介质中痕量硒(IV)催化溴酸钾氧化罗丹明B的褪色反应及动力学条件, 建立了动力学荧光法测定痕量硒(IV)的方法, 适用于痕量分析, 其灵敏度为0.901ug/L。该方法快速、准确、重现性与选择性好。

关键词: 动力学荧光法; 痕量硒(IV); 罗丹明B

1 引言

硒是人体必需的微量元素, 具有多种生理功能和药理作用。适量的硒具有增强机体免疫功能、抗癌和防治疾病的作用。缺硒可导致克山病等多种疾病, 而高硒也会损害健康。因此, 硒的分析在生命科学、医药卫生等方面具有重要意义。

测定硒的方法有原子吸收光谱法^[1]、色谱法^[2-3]、极谱法^[4]、中子活化分析法、催化分光光度法^[1]等, 这些方法易受干扰, 仪器昂贵, 操作费时或试剂有毒或试剂必须纯化, 因而不易于推广使用。

催化动力学荧光法可方便的用于测定多种元素, 但是该方面的文献报道不多, 本文研究了硝酸介质中痕量硒(IV)催化溴酸钾氧化罗丹明B的褪色反应及动力学条件, 建立了动力学荧光法测定痕量硒(IV)的方法。在实验中, 硒在酸性环境中催化溴酸钾氧化罗丹明B的褪色反应及其动力学条件, 表明催化反应速率 $\lg(F_0/F)$

与硒的含量呈线性关系, 建立了测定痕量硒的新方法。该方法具有快速, 简单, 准确等优点。具有很高的应用价值, 该方法可以用于测定水样、食品等其他样品中的痕量硒。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

970CRT型荧光分光光度计, SSY2型恒温水浴锅, FA1004N型电子天平。

标准硒溶液: 1.0000mg/L

罗丹明B溶液: 8.0×10^{-5} mol/L

硝酸溶液: 0.0250mol/L

溴酸钾溶液: 0.1000mol/L

所用试剂均为分析纯, 分析用水为二次亚沸石英水。

2.2 实验方法

取两只规格一致的 10 mL 具塞比色管，其中加入一定量的 Se (IV) 作催化反应，另一只不加 Se (IV) 标液作对比。然后分别加入 HNO₃ 溶液 0.8 mL，罗丹明 B 溶液 1mL，KBrO₃ 溶液 2.0 mL，用二次水稀释至刻度，摇匀，同时置于 84℃ 的恒温水浴锅中加热，准确反应 18min（秒表计时），立即取出自来水冲淋冷却 5min，与室温平衡后，本实验中罗丹明 B 的激发波长为 537nm，发射波长为 564nm，测定荧光强度 F，结果表明加 Se(IV) 的荧光强度明显小于不加 Se(IV) 的荧光强度，表明 Se (IV) 催化 KBrO₃ 对罗丹明 B 的氧化反应，并计算 lg(F₀/F) 的值。

3 结果与讨论

3.1 酸度的影响

实验结果表明，在硝酸介质中加 Se (IV) 催化溴酸钾氧化罗丹明 B 与不加 Se (IV) 两组，在 84℃ 加热 18min，用水冷却 5min 测定两组的荧光强度，荧光强度 ΔF 最大时，硝酸的用量为 0.8 mL，所以该体系采用 0.8 mL 的硝酸。

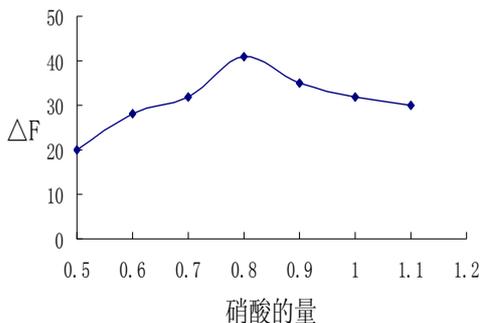


Figure 1. The influence of the amount of nitric acid
图 1. 硝酸用量的影响

3.2 罗丹明 B 用量的影响

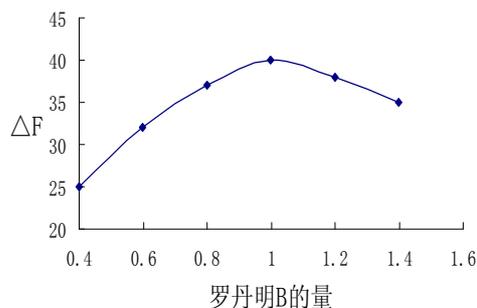


Figure 1. The influence of the amount of rhodamine B
图 2. 罗丹明 B 用量的影响

实验表明，当温度在 84℃ 时，硝酸用量在 0.8 mL，罗丹明 B 的用量在 1 mL 左右时 ΔF 的值最大，所以该实验采用 1 mL 的罗丹明 B 溶液。

3.3 温度的影响

实验表明，当取 Se (IV) 标液 1 mL，硝酸 0.8 mL 的量，罗丹明 B 1 mL，溴酸钾 2.0 mL，定容至 10 mL 时，室温下该反应的几乎不反应，加热溶液随着温度的升高，催化反应速度加快，在温度到达 84℃ 左右时 ΔF 最大，故该实验的最佳温度为 84℃。

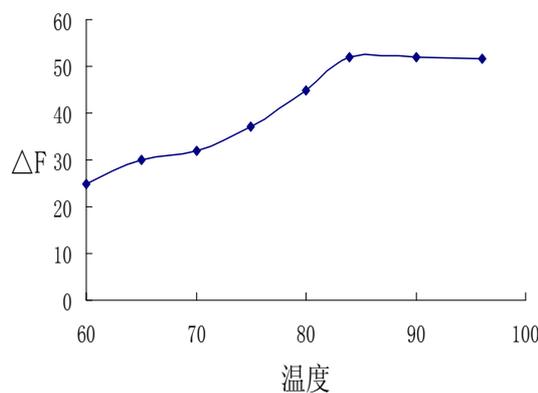


Figure3. The influence of the temperature
图 3. 温度的影响

3.4 溴酸钾用量的影响

在本实验中按实验方法，其他试剂的量确定的情况下溴酸钾的用量在 2.0 mL 时，ΔF 值最大，故本实验中采用溴酸钾的用量为 2.0 mL。

3.5 工作曲线

在实验确定最优条件下，取 8 支比色管，分别加入标准硒溶液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mL，然后再分别向 8 支比色管中，加入 0.8mL 的硝酸溶液，1.0 mL 的罗丹明 B，2.0 mL 的溴酸钾溶液。在恒温水浴锅中保持 84℃ 加热 18min，然后立即冷却 5min 至室温，测定荧光强度，标记未加入硒的溶液荧光强度为 F₀，依次将 F₀ 与含硒溶液测定的荧光强度 F 相除然后再取对数，可以得到硒含量的工作曲线，由下图可知其线性回归方程为 $lg(F_0/F) = 0.00461 + 0.1253C_{Se}$ ，相关系数 $r=0.9995$ 。

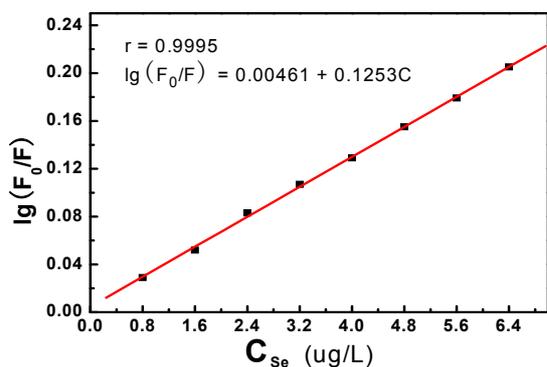


Figure 4. curve of work
图 4. 工作曲线

3.6 共存离子的影响

当相对误差控制在±5%之内，测定 Se (IV) 时允许 1200 倍的 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ; 200 倍量的 Cu^{2+} , Zn^{2+} ; 100 倍量的 Cd^{2+} , Ba^{2+} 存在。而 NO_2^- 强烈干扰，不允许存在。

3.7 样品分析

准确称取 1.5g 的橄榄叶样品粉末置于 100 mL 烧杯中，加入 60 mL 的浓硝酸，在 150℃ 加热 50 min 左右，在加入 20 mL HNO_3-HClO_4 (体积比 3 比 1) 的混酸，加热浓缩至 1~2 mL，冷却至室温，加入少量水。将此溶液转入 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀。取 2 支 10 mL 比色管 1 支加入样品 1mL 溶液，另外一只加入 0.5 mL 样品溶液和 0.5mL Se (IV) 溶液，按实验方法测定硒含量和回收率。测定结果 (5 次平均值) 列于表 1。由此可知本方法简单，快速，准确度较高，适用于痕量分析，具有很高的应用价值。

Table 1. The analysis results of sample

表 1. 样品分析结果

样品	平均硒含量 (ug/Kg)	加入硒量 (ug/L)	回收率 (%)	RSD (%)
橄榄叶	4.34	2.03	97.3-101.2	3.8

4 结论

本实验建立了催化动力学荧光法测定痕量硒的方法，应用于样品橄榄叶中痕量硒的检测。方法简单，快速，精密度好，准确性高，适用于痕量分析，具有很高的应用价值，该方法可以用于测定水样、食品等其他样品中的痕量硒。

致 谢

感谢四川文理学院特色植物开发研究四川省高校重点实验室杜惠蓉教授的指导和帮助。

References (参考文献)

- [1] Maleki N, Safavi A, Doroodmand M M. Determination of selenium in water and soil by hydride generation atomic absorption spectrometry using solid reagents[J]. *Talanta*, 2005, 66(4): 858-862.
- [2] Mazej D, Falnoga I, Veber M. Determination of selenium species in plant leaves by HPLC UV-HG—AFS[J]. *Talanta*, 2006, 68(3): 558-568.
- [3] El-Ghawi U M, Ai-Sadeq A A, Bejey M M. Determination of selenium in Libyan food items using pseudocyclic in strumenta I neutron activation analysis[J]. *Biological TraceElement Research*, 2005, 107(1): 61 -72.
- [4] Stozhko N Y, Morosanova E I, Kolyadina L I. Ceramic composite electrode for the determination of selenium (IV) by stripping voltammetry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 61(2): 158-165.