

紫外可见分光光度法测定里松温泉水中硒的含量

陈秋娟¹, 谢微^{2,3}, 苏辉兰^{2*}, 黄志强¹

(1. 贺州学院材料与环境工程学院, 广西贺州 542899; 2. 贺州学院食品与生物工程学院, 广西贺州 542899; 3. 贺州学院食品科学与工程技术研究院, 广西贺州 542899)

摘要: 为了测定温泉水中硒的质量浓度, 以邻苯二胺为显色剂, 采用紫外可见分光光度法测定里松温泉源头水中硒的质量浓度。实验结果表明, 体系测定波长为 333 nm, 硒质量浓度在 0.05~0.40 μg/mL 范围内具有良好的线性关系, 其线性方程为 $y = 1.598x + 0.0995$, 相关系数为 0.9995, 回收率为 98.5%~101.6%, 体系在 2 h 内稳定。该方法操作简便、准确率高, 可用于温泉水中硒质量浓度的测定。

关键词: 邻苯二胺; 紫外可见分光光度法; 里松温泉水; 硒

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0233-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.054

Determination of selenium content in Lisong hot spring water by UV-visible spectrophotometry

CHEN Qiu-juan¹, XIE Wei^{2,3}, SU Hui-lan^{2*}, HUANG Zhi-qiang¹

(1. College of Materials and Environmental Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China;

2. College of Food and Biological Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China;

3. Research Institute of Food Science & Engineering Technology, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

Abstract: The concentration of selenium in the source water of Lisong hot spring is determined by UV-visible spectrophotometry with *o*-phenylenediamine as color reagent. The results show that the detection wavelength for the system is 333 nm, and selenium content exhibits a good linear relationship in the range of 0.05–0.40 μg·mL⁻¹, with a linear equation of $y = 1.598x + 0.0995$ and a correlation coefficient of 0.9995. The recovery rate remains in the range of 98.5%–101.6%. The system can keep stable within 2 h. This method features with simple and high accuracy, and can be applied for the determination of selenium content in hot spring water.

Key words: *o*-phenylenediamine; UV-visible spectrophotometry; Lisong hot spring water; selenium

温泉中一般含有多种活性作用的微量元素, 有一定的矿化度, 对改善体质、增强抵抗力和预防疾病有一定的帮助。温矿泉可对以下疾病具有医疗作用: 肥胖症、运动系统疾病(如创伤、慢性风湿性关节炎等)、神经系统疾病(神经损伤、神经炎等)、早期轻度心血管系统疾病、痛风、皮肤病等^[1]。

硒具有活化免疫系统、预防癌症的功效, 是必要的微量矿物质。其主要功效是: 帮助维持组织的柔软性; 有助于预防和治疗头皮屑; 具有中和某些致癌物或预防某些癌症的功能^[1-2]。

硒的检测方法主要有原子荧光法^[3]、电感耦合等离子体质谱法^[4]、原子吸收光谱法^[5]、原子发射光谱法^[6]、极谱法^[7]等, 这些方法操作繁琐、费时, 且成本高。而紫外分光光度法的仪器设备和操作都比较简单, 费用少, 分析速度快, 灵敏度高, 选择性好, 精密度和准确度较高, 用途广泛。因此, 笔者采用紫外可见分光光度法对里松温泉水中的硒质量浓度进行测定。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

里松温泉水; 盐酸、硝酸、双氧水、甲苯、邻苯二胺、EDTA、氢氧化钠、硒粉, 均为分析纯; 实验用水为超纯水。

TU-1901 紫外-可见分光光度计; 沃特浦 Water purifier[®] 实验室专用超纯水机; pHS-2C pH 计; MG823LA3-NR 美的微波炉。

1.2 样品处理

取 100 mL 冷却后温泉水于 250 mL 锥形瓶中, 加入 8 mL 浓硝酸、2 mL 30% H₂O₂ 后, 用分频加热的方法微波消解 10 min, 冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度, 摇匀备用。

1.3 实验原理

在酸性条件下, 显色剂邻苯二胺与亚硒酸发生络合反应生成 3,4-苯并-1,2,5-重氮苯硒脑, 再以甲苯萃取, 用紫外可见分光光度法测定萃取液。此

收稿日期: 2017-10-09

基金项目: 广西高校中青年教师基础能力提升项目(KY2016LX381); 广西高等教育本科教学改革工程项目(2017JGA310); 贺州学院教授科研启动基金(HZUJS201611)

作者简介: 陈秋娟(1983-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为天然产物提取、纯化与分析, 2002090099@163.com; 苏辉兰(1984-), 女, 硕士, 实验师, 研究方向为微生物学, 通讯联系人, 286578231@qq.com。

络合物在酸性介质中能被甲苯萃取并在紫外 290~410 nm 波长范围有最大光吸收。

1.4 实验方法

用移液管依次加入适量的 4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硒标准溶液、1% 邻苯二胺溶液、1 mol/L HCl 溶液于锥形瓶中,振荡,室温避光放置 60 min 后用 10 mL 甲苯萃取,振荡 3 min,静置 5 min,分液后取甲苯层于 25 mL 比色管中,待测。以试剂空白为参比溶液,在一定波长下测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的确定

准确量取 5.00 mL 硒标准溶液于锥形瓶中,加入 5 mL 超纯水,再加 4 mL 1% 邻苯二胺溶液,用 1 mol/L HCl 调节 pH 为 2 后振荡,室温避光放置 60 min 后用 10 mL 甲苯萃取,振荡 3 min,静置 5 min,分液后取甲苯层于 25 mL 比色管中,待测。以试剂空白为参比溶液,在 290~410 nm 波长范围内扫描,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 333 nm 波长处有最大吸收,故选用 333 nm 为测定波长。

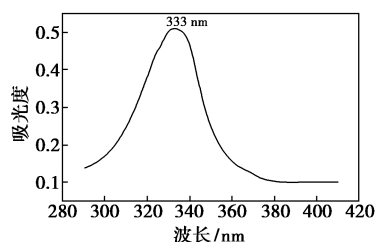


图 1 硒-邻苯二胺络合物的紫外可见光谱图

2.2 络合酸度的影响

准确量取 5 份 5 mL 硒标准溶液于 5 个锥形瓶中,分别加入 5 mL 超纯水、4 mL 1% 邻苯二胺溶液,用 1 mol/L HCl 调节 pH 分别为 1、2、3、4、5,室温避光放置 60 min 后用 10 mL 甲苯萃取,振荡 3 min,静置 5 min,分层后将甲苯层移入比色管中。以试剂空白为参比,在 333 nm 波长处测其吸光度,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,体系的吸光度随着 pH 增大而增大,当体系 pH=2 时吸光度最大,继续增大

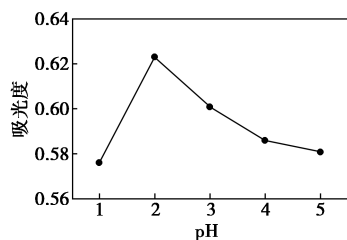


图 2 酸度对吸光度的影响

体系 pH,吸光度逐渐减小,故选择体系 pH=2 为最佳络合酸度。

2.3 络合剂用量的影响

准确量取 5 份 5.00 mL 硒标准溶液于 5 个锥形瓶中,各加入 5 mL 水,分别加入 1、2、3、4、5 mL 1% 邻苯二胺溶液,用 1 mol/L HCl 调节 pH=2,振荡后室温避光放置 60 min,再用 10 mL 甲苯萃取,振荡 3 min,静置 5 min,分层后将甲苯层移入比色管中,以试剂空白为参比,在 333 nm 处测其吸光度,测定结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,体系的吸光度随着络合剂用量的增加而增大,当络合剂用量为 4 mL 时,继续增加络合剂用量,体系的吸光度变化不大,故选择络合剂用量为 4 mL。

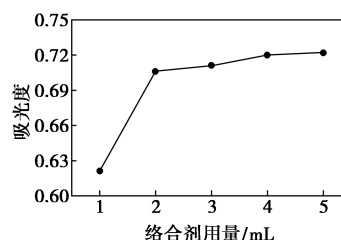


图 3 络合剂用量对吸光度的影响

2.4 络合时间的影响

准确量取 6 份 5.00 mL 硒标准溶液于 6 个锥形瓶中,各加入 5 mL 水和 4 mL 1% 邻苯二胺溶液,用 1 mol/L HCl 调节 pH=2,振荡,在室温下分别避光放置 30、40、50、60、70、80 min。再用 10 mL 甲苯萃取,振荡 3 min,静置 5 min,分层后将甲苯层移入比色管,以试剂空白为参比,在 333 nm 处测其吸光度,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,体系的吸光度随着络合时间的增加而增大,当络合时间为 60 min 时,继续增加体系的络合时间,体系的吸光度基本不变,说明在室温下避光放置 60 min 络合反应完成,故选择络合时间为 60 min。

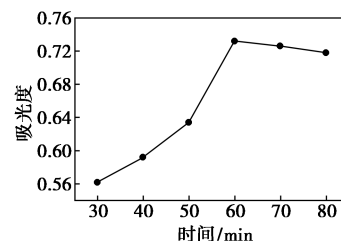


图 4 络合时间对吸光度的影响

2.5 干扰离子的影响

测定硒的质量浓度时,在误差不超过 $\pm 5\%$ 时共存离子允许量(以质量倍数计)为 K^+ , Na^+ , Cl^- (1 000 倍); Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} (400 倍); Cu^{2+} (200 倍);

Pb^{2+} (1.0倍); Fe^{3+} (0.5倍)。当 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 大量存在时,可用 EDTA-Na_2 进行掩蔽。

2.6 标准曲线的制作

分别取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 硒标准溶液于 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度配制不同质量浓度的硒标准溶液,摇匀。分别取不同质量浓度的硒标准溶液 10 mL 于 8 个锥形瓶中,分别加入 4 mL 1% 邻苯二胺溶液,用 1 mol/L HCl 调节 pH=2,振荡后室温避光放置 60 min,再用 10 mL 甲苯萃取,振荡 3 min,静置 5 min,分层后将甲苯层移入比色管,以试剂空白为参比,在 333 nm 波长处测其吸光度,结果如图 5 所示。结果表明,硒质量浓度在 0.05~0.40 $\mu\text{g/mL}$ 范围内有良好的线性关系,线性方程 $y = 1.598x + 0.0995$,相关系数 $R^2 = 0.9995$ 。

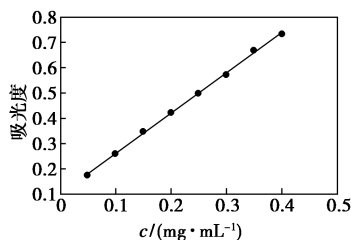


图5 硒标准曲线

2.7 温泉水样的测定

取 3 份消解后的温泉水样各 5 mL,加入 2.5% EDTA-Na_2 5 mL,1% 邻苯二胺溶液 4 mL,用 1 mol/L NaOH 调节 pH=2 后,按照实验方法进行平行测定,结果如表 1 所示。

取 3 次测定的平均值,根据标准曲线计算里松温泉水中的硒质量浓度,结果为 0.44 $\mu\text{g/mL}$ 。由国家标准^[8]可知,水中硒的限量标准为 0.05 mg/mL 即 50 $\mu\text{g/mL}$,里松温泉水中的硒质量浓度低于 50 $\mu\text{g/mL}$,故不会引起中毒。

2.8 稳定性实验

选取其中的 1 份温泉水样,每隔 30 min 测 1 次吸光度,结果如 6 所示。由图 6 可以看出,样品液的吸光度在 2 h 内基本无变化,表明体系在 2 h 内稳定。

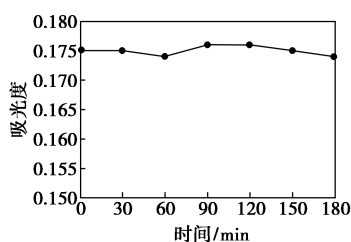


图6 稳定性实验结果

2.9 加标回收率实验

在编号为 1、2、3 的 25 mL 的容量瓶中分别加入 2.00、3.00、4.00 mL (即 0.88、1.32、1.76 μg) 消化后的水样,各加入 5 mL 0.08 $\mu\text{g/mL}$ 硒标准溶液,定容至 25 mL,取 25 mL 超纯水为参比,结果如表 1 所示。按实验方法进行测定可得加标回收率为 98.5%~101.6%,因此,用紫外可见分光光度法测定硒具有高的准确度和回收率。

表1 回收率实验结果

编号	本底值/ μg	加入量/ μg	测定值/ μg	回收率/%
1	0.88	0.4	1.300	101.6
2	1.32	0.4	1.694	98.5
3	1.76	0.4	2.144	99.3

3 结论

以里松温泉水为研究对象,用浓硝酸和 30% H_2O_2 消解水样,以邻苯二胺为显色剂,EDTA- Na_2 为掩蔽剂,利用紫外可见分光光度法测定温泉水中的硒的质量浓度,测定最大吸收波长为 333 nm,通过对络合酸度、络合时间、络合剂用量对比实验,得出该反应体系对络合酸度、络合时间、络合剂用量都有一定的选择性。实验表明,硒质量浓度在 0.05~0.40 $\mu\text{g/mL}$ 范围内有良好的线性关系,线性方程 $y = 1.598x + 0.0995$,相关系数 $R^2 = 0.9995$ 。测得里松温泉水中硒质量浓度为 0.44 $\mu\text{g/mL}$,其硒质量浓度并没有影响水的保健效果。利用紫外可见分光光度法测定硒,操作简便、快速,灵敏度好,回收率高。

参考文献

- [1] 胡清泉.富硒温泉水对增生性瘢痕成纤维细胞增殖的影响[D].江西:南昌大学,2012.
- [2] 罗发香,熊赛君.富硒温泉水浸浴治疗足部慢性难愈性溃疡的效果观察[J].中国医学创新,2015,12(29):114-117.
- [3] 王世成,王颜红,刘艳辉,等.氢化物发生-原子荧光法测定鸭蛋中无机硒和有机硒[J].食品科学,2013,(4):183-185.
- [4] 曹玉婷,闫丽珍,黄红丽,等.超声辅助提取结合高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定牛蒡和三七中硒形态[J].分析化学,2015,(9):1329-1334.
- [5] 刘爽,刘冬莲.氢化物发生-原子吸收光谱法测定黄芪中硒[J].理化检验(化学分册),2013,(1):81-83.
- [6] 傅慧敏,周益奇,王巧环.氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境样品中痕量硒[J].理化检验(化学分册),2015,(2):157-159.
- [7] 徐燕,邱诗春.大豆中硒的示波极谱法测定[J].江苏农业科学,2015,(11):406-407.
- [8] 中华人民共和国国家标准 GB 8537—2008.饮用天然矿泉水[S].北京:中国标准出版社,2008.■