

金电极不除氧阳极溶出伏安法测定发硒含量

刘训健 屠一锋 陈荣妹* 王红艳* 周志芹*

施绍军* 吴忠祥* 程薇* 朱琳** 赵阳**

(苏州大学化学系)

提 要

用金电极阳极溶出伏安法测定人头发中的硒,可不除氧进行。发样在 105℃ 烘 2—3 小时,大大缩短了测量周期。健康青年人头发硒含量水平:算术平均值为 0.960ppm,几何平均值为 0.860ppm。人发中硒含量水平不仅反映了人体硒含量水平,而且也反映了环境中硒含量水平。

目前国内外较多采用荧光分光光度法测定微量的硒^[1,2],但该法仪器昂贵,普遍使用尚有困难。国内外也有用金电极阳极溶出伏安法测定水、土壤、粮食和人发中的硒^[3-6],但均采用通氩气或通氮气除氧的方法。本文采用金电极不除氧阳极溶出伏安法测定人发中痕量硒,结果令人满意。洗涤后之发样,在 105℃ 烘 2—3 小时,与文献[6]报道在 60—70℃ 烘 24 小时相比,大大缩短了时间,硒并无挥发损失。此两点改进,不仅缩短了测定周期,又节约了氮气。本文数据都是采用不除氧方法测得。

一、仪器与试剂

SDP-1 型半微分极谱仪, X-Y 函数记录仪, TJP-1 型通用极谱工作台。工作电极为金电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极(内充 1mol/L KCl),辅助电极为铂电极。高压釜。

Se(IV) 标准溶液用光谱纯硒粉配制,贮备液为 500ppm,操作液为 10ppm。混合酸消化液为无硒硫酸:高氯酸=3:4。5% 钼酸铵溶

* 为化学系 86 届、87 届毕业生。

** 为化学系 84 级学生。

本文所提的迭代法在求出 4 个参数值的同时,并可求出其 95% 可信限,以便对所估计参数的波动范围作出统计学推断。以下为由 Barlow 方法、改良作图法与计算机的迭代法所估计参数值的比较(表 3)。

用迭代法求得的 K_1 介于 Barlow 与改良作图之间,其 95% 可信限较大,说明 K_1 的波动大,这显然是由于估计 K_1 值的实验点过少所引起的,反之,估计 K_2 , N_1 , N_2 的 95% 可信限很小,因此这 3 个参数估计的可信程度要比 K_1 大得多。

用 Barlow 与改良作图法对参数估计仅决

定于双曲线两端的实验点,而与中间实验点几乎无关。迭代法乃利用曲线拟合,它与所有的实验点有关,因此利用的信息量要大于作图法。本文的计算机程序有较强的作图功能,它可使试验者更直观理解放射配体结合系统的性质。

参 考 文 献

- [1] Barlow, R. B.: *Quantitative Aspects of Chemical Pharmacology*, Croom Helm, London, 1980, 127—129.
- [2] Rosenthal, H. E.: *Anal. Bioch.*, 1967, 25, 525.
- [3] Feldman, H. A.: *Anal. Bioch.*, 1972, 48, 317.

[本文于 1986 年 12 月 27 日收到]

液。全部试剂均为分析纯以上,用水为石英亚沸蒸馏水。

二、测定步骤

发样放入 60—70℃1% 海鸥洗涤液中浸泡半小时,然后分别用自来水、蒸馏水、亚沸水冲

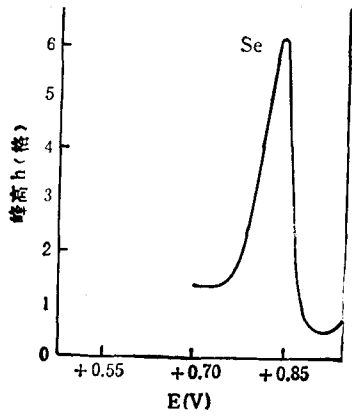


图 1 Se 的阳极溶出峰

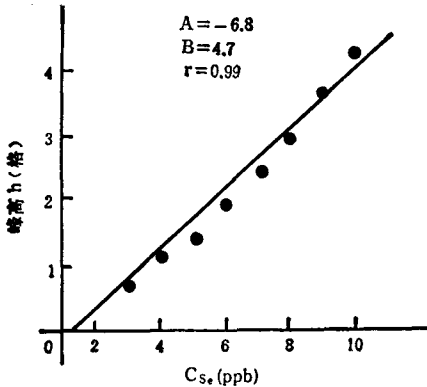


图 2 Se 的工作曲线

表 1 不同硒含量的重现性

含量	2ppb	4ppb	10ppb
峰 (格)	67.0	60.8	27.0
	67.0	61.0	28.0
	66.0	60.0	28.0
	66.0	60.8	27.5
	66.0	60.0	27.5
	66.0	60.0	28.0
	65.5	60.5	27.5
	65.5	59.0	28.0
变异系数	1.1%	1.3%	1.3%
	扫描范围 -0.2—+1.7V	灵敏度 50μA/s ^{1/2}	灵敏度 100μA/s ^{1/2}
	扫描速度 100mV/s	记录仪Y轴量程 5mV	记录仪Y轴量程 5mV
	富集 1分钟 静止 1分钟 溶出 15秒钟 灵敏度 200μA/s ^{1/2} 记录仪Y轴量程 1mV	其余同前	其余同前

[注]使用之 SDP-1 型灵敏度 50μA/s^{1/2}>100μA/s^{1/2}>200μA/s^{1/2}

洗干净,于 105℃ 烘 2—3 小时。称取 0.3 克发样,置于高型烧杯中,加入 6.6ml 混合酸,100 微升 5% 钼酸铵溶液,在 230±3℃ 电热陶瓷板上加热,至呈亮黄绿色后,继续加热 2 分钟,冷却后,加水定容至 50ml。将处理好之试液倒入电解杯中,于 -0.2V 富集(富集时间视含量而定,一般 3 分钟),然后正向扫描至 +1.7V,并继续溶出 15 秒。用标准加入法定量,其计算公式

表 2 除氧与不除氧峰高比较 (20ppb)

条件	次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值 (x̄)	标准偏差 (SD)	变异系数
除 氧		13.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.0	12.0	12.0	12.0	12.35	0.33	2.7
不 除 氧		26.0	25.5	26.0	26.5	27.0	27.0	26.0	27.0	26.0	26.0	26.30	0.54	2.0

表 3 除氧与不除氧准确度比较

Se 标 (ppb)	条件	测 定 结 果				
		h	加标量(10ppm)	H	C _{Se} (ppb)	相对误差(%)
48.0	除氧	9.5	40μl	11.2	44.7	-6.9
48.0	不除氧	18.0	40μl	21.0	48.0	0

表4 同一发样不同温度烘干之测定结果 (ppm)

条件 \ 次数	1	2	3	4	5	6	7	8	均值 ($\bar{x}$)	标准偏差 (SD)	变异系数 (%)
70℃	0.879	0.861	0.875	0.870	0.873	0.858	0.898	0.872	0.873	0.012	1.4
105℃	0.889	0.872	0.864	0.895	0.878	0.885	0.882	0.884	0.881	0.0097	1.1

为:

$$= 1.454$$

$$C_{\text{Se}} = \frac{h C_s V_s}{(H - h) \times W} \text{ (ppm)}$$

h ——加标前 Se 峰高(格)

H ——加标后 Se 峰高(格)

C_s ——Se 标准溶液浓度 (ppm)

V_s ——加入 Se 标液体积 (ml)

W ——发样重量 (g)

硒的溶出峰在 +0.85v 左右(图1), 工作曲线见图2, 精密度见表1。

三、测定方法的特点

1. 不除氧是本文测定方法特点之一 现将除氧与不除氧之测定结果比较列于表2.3。

从以上比较可以看出, 用不除氧方法直接测定, 结果是可靠的。

2. 在 105℃ 烘干发样是本文测定方法特点之二 同一发样在 70℃ 与 105℃ 分别烘干后, 置高压釜中保持 150℃ 消化 6 小时, 测定结果比较见表4:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = 1.53 \quad F_{\alpha}(\text{置信度 } 95\%) = 7.58$$

$$F < F_{\alpha}$$

两组数据合并标准偏差^[7]

$$S_{D70^{\circ}\text{C}+105^{\circ}\text{C}} = \sqrt{\frac{\sum(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{n_{70^{\circ}\text{C}} + n_{105^{\circ}\text{C}} - 2}}$$

$$= 0.011$$

$$t_{\text{计算}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{D70^{\circ}\text{C}+105^{\circ}\text{C}}} \cdot \sqrt{\frac{n_{70^{\circ}\text{C}} \cdot n_{105^{\circ}\text{C}}}{n_{70^{\circ}\text{C}} + n_{105^{\circ}\text{C}}}}$$

$$t_{\alpha 0.05, 14} = 2.145 \quad t_{\text{计算}} < t_{\alpha 0.05, 14} \quad (P < 0.05)$$

经 F 检验与 t 检验后, 证明 70℃ 与 105℃ 烘干发样两组数据之间无显著性差异, 亦即说明 105℃ 烘干发样硒并无挥发损失。

四、结果与讨论

从表5可以看出, 男女健康青年人头发硒含量, 算术均值男性略高于女性, 而几何均值女性略高于男性, 说明女性个体之间差异较小。

表5 48例20--30岁健康青年人发硒含量 (ppm)

分析对象	性别	例数	硒含量 (ppm)		
			范围	算术平均值	几何平均值
大学生	男	30	0.42—3.7	0.975	0.846
大学生	女	18	0.44—1.6	0.936	0.885
总计		48	0.42—3.7	0.960	0.860

参 考 文 献

- [1] Rankin, J. M.: *Environ. Sci. Technol.*, 1973, 7(9), 823—824.
- [2] Westermarck, T. et al.: *Acta Pharmacol. Toxicol.*, 1977, 40, 465.
- [3] Andrews, R. W. et al.: *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1056.
- [4] 陆宗鹏等: 《分析化学》, 1980, 8(3), 223.
- [5] 张佛珍等: 《化学世界》, 1984, 25(4), 132.
- [6] 张佛珍等: 《痕量分析》, 1985, (2), 21.
- [7] 武汉大学主编: 《分析化学》, 高等教育出版社, 1984, 127—128.

[本文于 1987 年 6 月 2 日收到]