

在线浓缩富集石墨炉原子吸收光谱法测定饮用水中硒的研究*

申屠超¹, 蒋竹燕², 李立¹, 潘主安², 陆龙辉²

(1 浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州 310015; 2 浙江树人大学生物与环境工程学院应用化学专业, 杭州 310015)

摘要 目的: 建立在线浓缩富集石墨炉原子吸收光谱法测定饮用水中硒的方法。方法: 利用 Thermo Elemental Solar M 5 原子吸收光谱仪的石墨炉升温工作程序, 在一个分析测定程序周期内进行 5 次进样与干燥, 在线浓缩富集 5 次后再进行灰化、原子化过程测定吸光度。硒空心阴极灯电流 5.0 mA, 测定波长 196.0 nm, 光谱通带宽度为 0.5 nm。结果: 在选定的实验条件下, 0~25 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间硒有较好的线性关系, 相关系数为 0.9981, 检出限为 $1.38 \times 10^{-11} \text{g}$ ($n=11$), 15 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硒标准溶液平行进样测定 13 次, 所得硒吸光度的 RSD 为 4.4% ($n=13$), 加标回收率在 94.8% ~ 106% 之间。结论: 本法测定硒的精密度好, 准确度高, 本法可应用于实际饮用水水样中痕量硒的测定。

关键词: 在线浓缩富集; 石墨炉原子吸收光谱法; 饮用水; 硒

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2011)01-0131-04

Determination of trace Se in drinking water using online concentration graphite furnace atomic absorption spectrometry*

SHEN-TU Chao¹, JIANG Zhu-yan², LI L¹, PAN Zhu-an², LU Long-hui²

(1 College of Biology and Environmental Engineering Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China)

2 Applied Chemistry Major, College of Biology and Environmental Engineering Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China)

Abstract Objective To establish an online concentrating graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) method for the determination of trace selenium (Se) in water. **Methods** By setting the temperature control program of Thermo Elemental Solar M 5 graphite furnace atomic absorption spectrometer, the sample injection, drying and online concentration processes were repeated 5 times within one analysis period and then the absorbance was measured after ashing and atomizing procedures. The electric current of the Se light was 5.0 mA, determined wavelength was at 196.0 nm, the slit width was 0.5 nm. **Results** Under selected conditions, Se appeared to have a good linearity ($r=0.9981$) in the range of 0~25 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit ($n=11$) was $1.38 \times 10^{-11} \text{g}$. The results showed that RSD obtained by thirteen repetitions using standard solution with 15 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ of Se was 4.4% ($n=13$). The recoveries were 94.8% - 106%. **Conclusion** The proposed method has good repeatability and can be applied in the determination of trace Se in drinking water.

Key words online concentration; graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); drinking water; selenium (Se)

硒是人体不可缺少的微量元素, 缺硒可引起某些疾病, 但是过量摄入硒也会引起硒中毒现象^[1]。水与人类的健康密切相关, 我国现行的 GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准中规定硒的含量不得高于 10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2]。分析硒的常用方法有吸光光度法、荧光光度法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、

电化学分析方法等。但由于样品中硒的含量一般都非常低, 测定前常需要对试样进行分离富集 (如溶剂萃取法、吸附分离法、共沉淀法等), 操作较麻烦且易导致硒的损失^[3-6]。迄今仅有学者做过原子吸收石墨炉法二次进样浓缩富集测试自来水中砷、硒含量的研究^[7], 未见有关原子吸收石墨炉法二次以

* 浙江省大学生科研创新团队项目; 浙江省分析测试科技计划项目 (No. 2009F7002); 浙江省自然科学基金 (No. Y408006) 资助

第一作者 Tel: (0571) 88297171; E-mail: hzst@sina.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

上在线富集测定方面的报道。因此, 本文利用 Thermo Elemental Solaar M5 原子吸收光谱仪的石墨炉升温工作程序, 在一个分析测定程序周期内进行多次进样与干燥, 实行在线浓缩富集后再进行灰化、原子化过程, 对在线浓缩富集石墨炉原子吸收光谱法测定饮用水中的硒作一研究与探索。

1 仪器与试剂

Thermo Elemental Solaar M5 原子吸收光谱仪 (美国热电公司, 配置 FS95 石墨炉自动进样器),

表 1 石墨炉升温工作程序

Tab 1 Temperature program of the graphite furnace

步骤 (step)	温度 (temperature) / $^{\circ}\text{C}$	斜坡升温 (temperature ramp) / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	保持时间 (holding time) /s	Ar 流量 (Ar flow rate) / $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	RD	RS	TC
干燥 1 (drying 1)	98	20	40	0.2			
干燥 2 (drying 2)	110	5	10	0.2		✓*	
灰化 (ashing)	900	50	20	0.2			
原子化 (atomization)	2100	0	3	0	✓		✓
清扫 (cleaning)	2500	1	2	0.2			

* 饮用水样品测定时使用 (RS return to standby)

3 标准系列溶液的配制与测定

将 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硒标准储备液 1% 盐酸逐步稀释配制至 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分别移取 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硒标准溶液 0.00, 1.25, 2.50, 3.75, 5.00, 6.25 mL 于 25 mL 量瓶中, 用去离子水定容后摇匀, 即得浓度分别为 0.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准系列溶液。在选定的仪器测定条件下, 进样量 20 μL , 再加基体改进剂硝酸镍溶液 25 μL ($40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 镍), 测定其吸光度。

4 饮用水中硒的测定

在选定的仪器测定条件下, 饮用水水样进样量 20 μL , 再加基体改进剂硝酸镍溶液 5 μL ($40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 镍), 在石墨炉升温程序的干燥步骤 2 中加入命令 “RS” (return to standby), 即取一定量样品与基体改进剂于石墨管中, 石墨炉对试样进行干燥, 再返回吸取第 2 次, ……至第 5 次浓缩富集完成后, 再进行下面的灰化、原子化程序测定其吸光度。

5 结果与讨论

5.1 基体改进剂用量的选择 由于硒是易挥发元素, 不加基体改进剂硒在 300°C 左右就开始挥发损失, 而石墨炉灰化温度低于 600°C 则不利于待测样品中有机物的灰化清除, 灰化温度过低将影响原子化阶段的测定结果。以硝酸镍作为基体改进剂, 在一定温度下镍能与硒结合形成热稳定性良好的金属化合物, 提高了硒元素的热稳定性, 使其在较高的灰

SOLAAR 数据工作站, 硒空心阴极灯 (衡水宁强光源有限公司)。

$100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硒标准储备液 (国家标准物质研究中心), 六水硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 优级纯, 广东省台山市粤侨试剂塑料有限公司], 盐酸 (优级纯, 上海振兴化工二厂), 去离子水。

2 仪器工作条件

波长 196.0 nm , 灯电流 5 mA , 狭缝 0.5 nm , 四线氙灯扣背景, 石墨炉升温工作程序见表 1。

化温度下也不至于蒸发损失, 在较高的灰化温度下可除去共存的基体成分, 消除基体干扰。经试验测定时加入 $0.020 \sim 2.0 \mu\text{g}$ 镍能将硒的灰化温度提高至 700°C 以上, 由于加入的镍量不同, 对硒的灰化温度与原子化温度略有影响, 故本法在测定标准系列溶液与测定含硒水样时, 控制加入的镍总量均为 $1.0 \mu\text{g}$ 。

5.2 灰化温度的选择 含硒水样进样量 20 μL , 再加含镍 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 基体改进剂硝酸镍溶液 5 μL , 石墨炉在线浓缩富集 5 次, 固定原子化温度为 2200°C , 对灰化温度进行选择, 其实验结果见图 1。灰化温度选择的实验结果表明, 灰化温度 900°C 时吸光度为最大值。当灰化温度 $> 900^{\circ}\text{C}$ 时, 因灰化温度过高元素硒在灰化过程中部分损失掉而导致吸光度值降低。因此, 选择最佳的灰化温度为 900°C 。

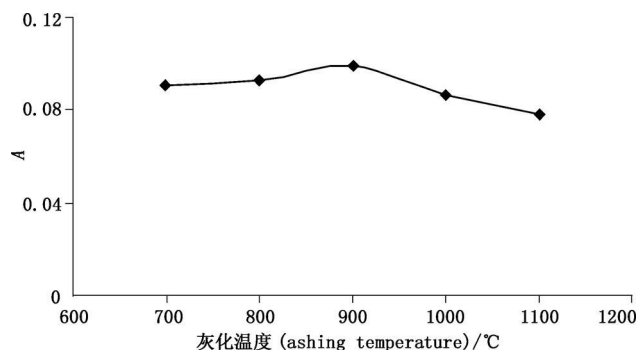


图 1 灰化温度的选择 (原子化温度为 2200°C)

Fig 1 Selection of ashing temperature (atomization temperature 2200°C)

5.3 原子化温度的选择 含硒水样进样量 20 μL , 再加含镍 $40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 基体改进剂硝酸镍溶液 5 μL , 石墨炉在线浓缩富集 5 次, 固定灰化温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对原子化温度进行选择, 其实验结果见图 2。原子化温度选择的实验结果表明, 原子化温度 $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时吸光度为最大值。当原子化温度 $< 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 因原子化温度过低不能使元素硒全部原子化而导致吸光度偏低; 当原子化温度 $> 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 因原子化温度过高元素硒在原子化过程部分损失掉而导致吸光度值降低。因此, 选择最佳的原子化温度为 $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

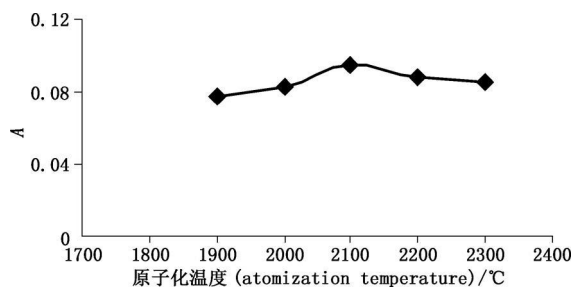


图 2 原子化温度的选择 (灰化温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig 2 Selection of atomization temperature (ashing temperature $900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

5.4 线性范围、检出限、精密度 进样量 20 μL , 再加含镍 $40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 基体改进剂 25 μL , 在选定的仪器实验条件下测定硒浓度分别为 0.00 5.00 10.00 15.00 20.00 25.00 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准系列溶液。结果硒的线性范围为 $0.00 \sim 25.00\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性方程为:

$$A = 0.0035X + 0.0026 \quad r = 0.9981$$

检出限 (对空白进行 11 次测定, 据 IUPAC 建议能给出 3 倍于标准偏差的吸光度读数时所需要的待测元素的质量) 为 $1.38 \times 10^{-11}\text{ g}$ ($n = 11$)。以 $15\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硒标准溶液平行进样测定 13 次, 所得硒吸光度的 RSD 为 4.4% ($n = 13$)。

5.5 饮用水样品测定 在选定的仪器测定条件下, 饮用水水样进样量 20 μL , 再加含镍 $40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的基体改进剂硝酸镍溶液 5 μL , 石墨炉在线浓缩富集 5 次后测定其吸光度, 计算含量。结果翠牌天然含硒矿泉水 (江西、润田饮料股份有限公司)、农夫山泉牌矿泉水 (浙江、农夫山泉股份有限公司) 和杭州自来水中硒的含量分别为 $4.30 \pm 0.0044\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测定结果表明, 杭州自来水中不含硒; 农夫山泉牌矿泉水中含硒量极微; 翠牌天然含硒矿泉水中的含硒量为 $4.30\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 翠牌天然含硒矿泉水产品成分表中的硒含量为 $2 \sim 15\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 本法测定结果表明翠牌天然含硒矿泉水中的含硒量符合产品质量要

求。

5.6 回收率实验 分别取翠牌天然含硒矿泉水样 12.50 mL 于 2 只 25 mL 量瓶中, 再分别加入 $25\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硒标准溶液 1.00 mL 和 2.00 mL, 用去离子水定容、摇匀, 石墨炉在线浓缩富集 5 次后测定其吸光度, 计算回收率。结果低、高加入水平的回收率分别为 94.8% 和 106%。实验结果表明, 回收率在 94.8% ~ 106% 之间。因此, 本法可应用于实际水样中痕量硒的测定。

6 结论

利用 Thermo Elemental Solar M 5 原子吸收光谱仪的石墨炉升温工作程序, 在选定的实验条件下, 饮用水水样进样量 20 μL , 再加含镍 $40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的基体改进剂硝酸镍溶液 5 μL , 石墨炉在线浓缩富集 5 次后测定饮用水水样吸光度, 使测定的吸光度增加了 5 倍, 扩大了直接测定饮用水中痕量硒的样品范围和提高了测定的准确度, 免除了待测试样进行预分离富集的繁杂过程, 提高了分析测定的工效, 减少了化学试剂使用对环境的污染。以 $15.00\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硒标准溶液平行进样测定 13 次, 所得硒吸光度的 RSD 为 4.4% ($n = 13$), 饮用水水样加标回收率在 94.8% ~ 106% 之间。本法测定硒的精密度好、准确度高, 可应用于饮用水水样中痕量硒的测定, 具有重要的应用意义和环保意义。

参考文献

- Gomez MM, Gasparik T, Pakcioglu MA, et al. Determination of five selenium compounds in urine by liquid chromatography with focused microwave assisted digestion and hydride generation-atomic absorption spectrometric detection. *Anal Chim Acta*, 1998, 374: 241
- GB 5749-2006 Standards for Drinking Water Quality (生活饮用水卫生标准). Beijing (北京): Standards Press of China (中国标准出版社), 2007
- CHEN Da-wei (陈大伟), SHI Jin-e (石金娥), WANG Yue-hong (王悦宏), et al. Progress on research and application for trace analysis methods of selenium (硒的痕量分析方法研究与应用进展). *Metallurg Anal* (冶金分析), 2008, 28(4): 31
- WANG Wei-xiao (王未肖), DUAN Hui-min (段惠敏), LI Jing-yin (李景印), et al. Review of analytical methods for selenium (硒的分析方法). *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal* (理化检验-化学分册), 2006, 42(6): 505
- SHI Li-ying (史丽英). A review of the determination methods for microelement selenium (微量元素硒的测定方法综述). *Stud Trace Elements Health* (微量元素与健康研究), 2007, 24(4): 63
- ZHANG Jun (张俊), CAI Chun-hua (蔡春花). Determination of selenium in drinking water by furnace atomic absorption spectrometer (石墨炉原子吸收光谱法快速测定饮水中硒). *Phys Test Chem Anal Part*

- B *Chem Anal*(理化检验 - 化学分册), 2003 39(2): 124
- 7 LI Jian-jun(李建军). Determination of trace As Se in water by using AA graphite furnace(原子吸收石墨炉(AA GF)法测试自来水中 As Se的含量). *Mod Sci Inst*(现代科学仪器), 2001 5 47
 - 8 DONG Yin-gen(董银根), SHEN Hui-jun(沈惠君). Determination of trace selenium in milk cow serum with graphite furnace atomic absorption spectrophotometry(石墨炉原子吸收光谱法测定奶牛血清中硒). *Spectrosc Spect Anal*(光谱学与光谱分析), 2002 22(4): 691
 - 9 SHU Yong-hong(舒永红), MU De-hai(牟德海). Determination of germanium and selenium in malt powder by GFAAS(石墨炉原子吸收法测定麦芽粉中的锗和硒). *Spectrosc Spect Anal*(光谱学与光谱分析), 1998 18(6): 703
 - 10 DENG Xiao-qing(邓晓庆). Determination of selenium in water sample by furnace atomic absorption spectrometer(石墨炉原子吸收法测定水中硒). *Environ Monitor China*(中国环境监测), 2004 20(6): 21
 - 11 LI Yun-qing(李云清). Study on determination of selenium in groundwater by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry(石墨炉原子吸收分光光度法测定地表水中硒的研究). *Environ Monitor China*(中国环境监测), 2004 20(1): 39
 - 12 ZHOU Chang-zhi(周昌芝), HU Xiao-yun(胡晓云), PENG Shan-shan(彭珊珊), *et al* Determination of Se, Mo, Ge and V in diet of undergraduates by graphite furnace atomic absorption spectrometry(石墨炉原子吸收光谱法测定大学生膳食中的 Se, Mo, Ge, V). *Chin J Spectrosc Lab*(光谱实验室), 2002 19(5): 634

(本文于 2010年 7月 12日收到)

新一代药品快检示范旗舰车载誉凯旋

2011年 1月 10日上午,中国食品药品检定研究院举行仪式欢迎在广州亚运会期间的新一代药品快检示范旗舰车圆满完成任务凯旋。广州市药品检验所所长江英桥向李云龙院长介绍了检测车的使用情况,称这台检测车不愧为旗舰车,为保障亚运会期间的药品质量安全发挥了重要的监管作用。

为落实国家食品药品监督管理局关于保证 2010年广州亚运会、亚(残)运会期间药品质量安全的要 求,中国食品药品检定研究院投入 180余万元,装备了这台目前我国技术最先进,设备最齐全,各种仪器设备配备最新的新一代药品快检示范旗舰车。李云龙院长高度重视此项工作,强调要发挥药品快检技术在大型赛事及应急处理方面的重要作用。成立了由李波副院长任组长的广州亚运会药品质量快速检测保障工作领导小组,进行周密部署,精心安排,无条件提供技术支持。这台旗舰车从 2010年 11月 12日亚运会开幕式起,至 12月 20日亚(残)运会结束,共运行 26天,行驶 2175公里,共巡查药店近 200家,运用近红外光谱仪快筛样品 52 个品种 58批次,并新增 4 个自制一致性检验模型;车载高效液相色谱仪快筛样品 5 个品种 8批次,其中 3批样品检出阳性;拉曼光谱仪扫描样品 67 个品种 102批次,成功建立标准图谱 30 个品种 65张,主要涉及供应亚运会样品和基本药物中的液体制剂。在该旗舰车运行前,中国食品药品检定研究院派出 2名技术人员对广州市药品检验所全体快检人员进行了为期 2天的仪器使用培训,确保了这台旗舰车运转顺畅,高质量地履行了光荣使命。

详见 www.nicpbp.org.cn