D

# 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法 测定土壤中砷和硒

# 张朝阳<sup>①</sup> 马名扬 毕鸿亮

(广东省生态环境与土壤研究所分析测试中心 广东省农业环境综合治理重点实验室 广州市 510650)

摘 要 采用王水(1+1)作消解剂,以微波消解的方法处理土壤样品,氢化物发生-原子荧光光谱法 测定土壤中砷、硒,设定了最佳的样品处理条件和仪器测定条件。利用加标回收试验,对分析方法进行了验证。砷、硒的检出限分别为 0.94µg/L 和 0.15µg/L,测定土壤中砷、硒的回收率分别为 90%—105%、89%— 104%,RSD 分别为 2.2%—4.0%、1.9%—3.1%。

关键词 土壤,微波消解,原子荧光光谱法,砷,硒。 中图分类号:O657.31 文献标识码:B 文章编号:1004-8138(2006)01-0058-04

1 前言

砷是环境中有毒污染元素,被砷污染的土壤可能使农作物大量减产,长期食用被砷污染的粮 食、蔬菜、水果等能引起砷慢性中毒。硒与动物和人体健康有密切关系,土壤缺硒会导致农作物缺 硒,因而影响人体健康,但人体内硒过量会引起硒毒症。因分析方法不同,目前测定土壤中砷、硒的 消解方法一般单独进行。测定土壤中砷的方法较多,有分光光度法、氢化物发生-原子吸收光谱法, 石墨炉原子吸收法等<sup>[1,2]</sup>。分光光度法操作较为繁琐,影响因素较多,氢化物发生-原子吸收光谱法 虽然灵敏度较高,但需要特殊的仪器设备,操作条件也较难控制,石墨炉原子吸收法需要解决基体 干扰的问题。测定土壤中硒的方法也较多,有荧光光度法、氢化物发生-原子吸收光谱法等<sup>[3,4]</sup>,荧光 光度法操作繁琐。

氢化物发生-原子荧光光谱法具有高的选择性和灵敏度,近十几年来发展迅速,在环境、食品、 医药卫生等领域中的应用日益广泛<sup>[5-7]</sup>。对于一次性消解土壤样品测定砷和硒尚未见报道,本文采 用微波酸消解法一次性消解土样,用原子荧光光谱法测定土壤中的砷、硒,方法简便,测定结果准 确。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

MARS-5 微波消解仪(美国 CEM 公司); AFS-820 型双道原子荧光光度计(北京吉大小天鹅仪 器公司,微机化系统),砷、硒编码特种空心阴极灯。

所用玻璃器皿使用前经硝酸(1+4)浸泡过夜,取出用去离子水冲洗干净、备用。

国家标准物质中心研制的单元素标准溶液(Se、As)均为1000mg/L;所用酸均为优级纯,其他 试剂均为分析纯;实验用水为密理博纯水机制备的超纯水,电导率达到18.2MΩ・cm;王水(1+1);

<sup>(1)</sup> 联系人,电话,(020)87024746(办);(020)87024528(宅);E-mail,zyzhang@soil.gd.cn

作者简介:张朝阳(1972一),男,湖南省涟源市人,助理研究员,硕士,从事光谱分析及相关研究。

收稿日期,2005-08-29;接受日期;2005-09-11

5% 硫脲-5% 抗坏血酸混合液;15% 硼氢化钾-0.5% 氢氧化钠溶液, 临用时现配。

#### 2.2 仪器工作条件

经优化后的砷、硒仪器条件及工作参数如下,负高压:均为 260V;原子化器温度:均为 200 C; 灯电流:砷为 30mA,硒为 50mA;原子化器高度:均为 8mm;载气流量:均为 400mL • min<sup>-1</sup>;屏蔽气 流量:均为 800mL • min<sup>-1</sup>;读数时间:均为 10s;延迟时间:均为 1s;测定方式:均为校准曲线;积分 方式:均为峰面积;进样量:均为 0.5mL;KBH, 溶液:2%;HCl 酸度(V/V):5%。

## 2.3 实验方法

2.3.1 样品处理及测定

称取经风干、碾碎(过 100 目筛)的土壤样品 0. 2500g(精确至 0. 0001g)于消化罐内,加入 3mL 王水(1+1),盖好密封盖,将消化罐放入微波消解体系中,设置土壤消解的最佳分析条件,至消解完 全,冷却至室温后取出,转移至三角瓶,置于 160 C的电热板上加热分解,待烧杯内白烟冒尽,至溶 液剩下约 5mL 时取下,稍冷后加入 6mol/L 盐酸溶液 10mL,加热煮沸 3—5min,取下,冷却至室温 后过滤,用 5%的盐酸溶液定容至 50mL。

按仪器操作规程,调好仪器工作条件,测定硒,同时做全程序空白试验。因土壤中硒含量较低, 试样可直接测定,而砷的含量较硒高几十至数百倍,测定砷时取消解液 5mL于 50mL 比色管中,加 入 50g/L 硫脲-抗坏血酸混合溶液 10mL、浓盐酸 5mL,用水稀释至 50mL,反应约 20min 后,按仪器 操作规程,调好仪器工作条件,测定砷,同时做全程序空白试验。

#### 2.3.2 校准曲线的绘制

分别准确吸取砷、硒标准使用液(浓度分别为:As 1000μg/L,Se 50μg/L):(As)0.00、0.50、 1.00、2.00、4.00、8.00mL;(Se)0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00mL 置于 50mL 容量瓶中,用 5% 的盐酸溶液稀释至刻度,摇匀,配制成浓度为(As)0.00、10.00、20.00、40.00、80.00、160.00;(Se) 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00μg/L 的系列标准溶液,按照仪器操作规程,调好仪器工作条件, 测定系列标准溶液。

3 结果与讨论

#### 3.1 样品处理

#### 3.1.1 微波消解酸的选择

土壤样品基体组成复杂而且是未知的,由无机物和有机物组成。因此必须对密闭微波消解法的 各种参数进行详尽的研究,以便安全、有效实现土壤的消解。通过对大量土壤样品进行实验,本文提 出(1+1)王水体系为消解土壤的最佳体系,在中温下可以完全消解大多数土壤试样。

3.1.2 微波温度与时间的选择

本实验采用直接监控温度。称取几份土壤样品(0.2500g)分别置于消解罐中,加入 3mL(1+1) 王水消解液,进行不同消解时间、温度实验,在综合考虑砷和硒的易挥发性特点的基础上,实验采用 梯度升温消解程序(表 1),用低温(100°C)微波加热 10min,中温(160°C)微波加热 20min,效果良 好。

	 功率(W)	排风量(%)	爬坡时间(min)	温度(C)	保持时间(min)
1	1200	100	5	100	10
2	1200	100	3	160	20

表 1 微波消解程序

#### 3.2 仪器工作及测定条件的选择

#### 3.2.1 载流液及其酸度

分别选择 2%—20%(体积分数)的盐酸、硝酸及硫酸溶液作介质进行实验,结果表明,以盐酸 溶液作为介质时,砷、硒的荧光强度较高,且线性范围较宽。综合考虑,本实验选用 5%的盐酸溶液 作为载流液。

3.2.2 负高压及灯电流

随着负高压及灯电流的增大,砷、硒的荧光强度也增大,但同时背景强度也增大,在灵敏度满足 条件下,较低的负高压和灯电流有助于延长仪器光电倍增管和空心阴极灯的使用寿命。本实验选择 负高压为 250V,砷、硒灯电流分别为 30mA、50mA。

3.2.3 载气及屏蔽气流量

载气流量过大,会稀释氢化物,降低灵敏度;载气流量过小形成的氢化物无法迅速进入原子化器,适当的屏蔽气流量可防止周围空气进入,保证火焰状态稳定。本实验选择载气流量为400mL/min,屏蔽气流量为800mL/min。

3.2.4 原子化器高度

原子化器高度与试样的原子化率有关,当原子化器观察高度为 8mm 时,砷、硒的荧光强度均 较强,本实验选择原子化器高度为 8mm。

3.2.5 硼氢化钾溶液的浓度

硼氢化钾溶液的浓度太高,会产生大量的氢气稀释待测成分,导致荧光强度下降;浓度太低,不利于待测成分还原,本试验选择硼氢化钾溶液的浓度为 20g/L。

3.2.6 校准工作曲线及检出限

分别以砷、硒的荧光强度 *I<sub>t</sub>* 对其浓度 *C* 进行现行回归,绘制校准曲线,结果列于表 2。根据仪器设定的测定检出限程序,连续测定空白溶液 11 次,用 3 倍空白样品荧光强度值的标准偏差除以校准曲线的斜率计算本方法的检出限,结果列于表 2。

 待测成分	线性范围(μg・L <sup>-1</sup> )	线性回归方程	相关系数	检出限(µg・L <sup>-1</sup> )
砷	10.00-160.00	$I_f = 1.7135C + 2.8291$	0.9999	0.94
硒	0.50-10.00	$I_f = 4.9880C + 0.2640$	0.9999	0.15

表 2 校准工作曲线及检出限

### 3.3 加标回收试验

按照实验方法,对标准土壤样品(编号为 GSS-8)进行加标回收试验,计算回收率,结果列于表 3、由表 3 可知,砷、硒回收率分别为 90%—105%、89%—104%,测定结果的相对标准偏差分别为 2.2%—4.0%、1.9%—3.1%,表明本方法的准确度和精密度较高。

待测成分	本底値(μg・g <sup>-1</sup> )	加标量(μg・g <sup>-1</sup> )	<b>測定值(μg・g<sup>-1</sup>)</b>	回收率(%)	RSD(%)
		1	13.63	105	3. 1
As	12.7	2	14.94	90	2. 2
		4	16.13	101	4.0
Se	0. 12	0.05	0.18	90	1.9
		0.1	0. 21	89	3. 1
		0.2	0.33	104	2.8

表 3 样品加标回收试验

#### 3.4 标准样品的分析

对国家环保总局标准样品研究所的标准土样(编号为 GSS-8)进行分析,所得结果列于表 4。由表 4 可知,测定值均在标准值范围内。

表 4 标准样品分析

待测成分	标准样品编号	标准值(µg・g <sup>-1</sup> )	11 次测定平均值(µg・g <sup>-1</sup> )	RSD(%)
As	GSS-8	12.7±1.7	12.9	2.2
Se	GSS-8	$0.12 \pm 0.04$	0.11	1.6

# 4 结论

采用微波消解-氢化物发生-原子荧光光光谱法测定土壤中的砷、硒,具有准确度及精密度较高、检出限低、基体干扰少,线性范围宽,试剂毒性小等优点,试样经过一次性消解后,可分别测定砷、硒两种元素,提高了工作效率。

参考文献

[1] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,1999. 474-477.

- [2] 周爱国,张谊理,路柳. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的微量砷[J]. 中国环境监测,1996,12(1):26-28.
- [4] 刘汉东,刘廷湘,涂平. 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤样品中微量硒[J]. 江汉大学学报(自然科学版),2002,19 (2):44-46.
- [5] 于铁力,李洵,王艳茹. 巯基棉富集-氢化物原子荧光法连续测定地下水中硒、砷[J]. 分析与监测,1997,17(6):28-30.
- [6] 彭琨,吴珩. 原子荧光法测定食品中的砷和硒[J]. 理化检验(化学分册),2000,36(12):557-558.

[7] 索有瑞. 氢化物发生原子荧光光谱法测定临床样品微量砷和硒[J]. 分析科学学报,1997,13(4):312-315.

# Determination of As and Se in Soils by Microwave Digested-Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

ZHANG Chao-Yang MA Ming-Yang BI Hong-Liang

(Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Science, Guangzhou 510650, P. R. China)

Abstract The samples were first treated by aqua regia of microwave digestion, then the trace arsenic and selenium in soil were determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The experimental conditions for treating and analyzing samples were optimized. The detection limits were 0.  $94\mu g/L$  and 0.  $15\mu g/L$  with recoveries of 90%—105% and 89%—104% and relative standard deviations of 2. 2%—4. 0% and 1. 9%—3. 1% for As and Se, respectively.

Key words Soil, Microwave Digestion, Atomic Fluorescence Spectrometry, Arsenic, Selenium.