

# 原子荧光光谱法测定土壤中的硒

郑 锋

(福建省三明市环境监测站 福建省三明市绿岩新村 73 幢 365000)

**摘 要** 应用原子荧光光度计测定土壤中的硒, 用 1+1 王水消解样品, 对消解方式、仪器条件和共存元素的干扰及消除进行了探讨, 确定最优检测条件, 得到检出限  $0.13 \mu\text{g/L}$ , 相对标准偏差  $5.46\%$ , 测定标准样品与推荐值接近, 该法简单, 有较好的精密度和准确度。

**关键词** 原子荧光光谱法, 土壤, 硒

中图分类号: O 657.31 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2007)04-0702-03

## 1 前言

硒是人体所必需的微量元素, 适当补硒可抑制肿瘤和心血管病的发生, 但其有用性和致毒性之间范围很小, 过量的硒能引起中毒, 使人脱发, 脱指甲, 四肢发麻甚至偏瘫。目前, 测定硒的主要方法有 2,3-二氨基萘荧光法, 3,3'-二氨基联苯胺光度法, 石墨炉原子吸收光谱法, 气相色谱法, 中子活化法和原子荧光光谱法等。原子荧光光谱法灵敏度高, 操作简便, 在消除了共存元素 Cu, Ag, Au, Sb, Bi, Hg, As 等的干扰后, 有较好的精密度和准确度, 是近年采用最多的方法。

## 2 实验部分

### 2.1 原理

样品经 1+1 王水加热消解, 去除干扰, 在 HCl 介质中, 样品中的四价硒与硼氢化钾反应, 生成硒化氢, 由载气带入原子化器中进行原子化, 在硒特制空心阴极灯的照射下, 基态硒原子被激发至高能态, 在去活化回到基态时, 发射出特征波长的荧光, 其强度与硒含量成正比, 与标准系列比较。

### 2.2 仪器和试剂

XGY-1012 原子荧光光度计(国土资源部地球物理地球化学勘查研究所实验工厂), 本方法所用试剂均为分析纯以上试剂, 实验用水为去离子水; 硝酸、盐酸均为优级纯; 硒标准贮备溶液  $100 \text{mg/L}$  (国家标准物质中心), 硒标准使用溶液  $0.1 \text{mg/L}$ ,  $\text{KBH}_4$  3% (W/V) (在 0.5% KOH 溶液中), 王水(1+1, V/V), (15%—20%) TCl<sub>4</sub> (AR), 固体尿素 (AR),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (AR) 盐酸 Fe 盐 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.4g+500mL  $\text{H}_2\text{O}$ +500mL HCl)。

### 2.3 样品的处理

称取 0.25g 过 100 目土壤风干样品至 50mL 硬质玻璃比色管中, 加入 20mL 新配制 1+1 王水, 摇匀, 使样品不沾在底部, 置于沸水浴中分解 1.5h (中途摇动三次), 取下冷却, 用水稀释至刻

联系人, 电话: (0598) 8264441; 传真: (0598) 8236863; 手机: (0) 13507560930; E-mail: zf6872@tom.com

作者简介: 郑锋(1968—), 男, 福建省三明市人, 工程师, 主要从事水质分析工作。

收稿日期: 2007-07-04; 接受日期: 2007-07-09

度, 摇匀, 澄清, 分取 5mL 样品清液于 25mL 小烧杯中, 加入少许尿素, 充分摇匀, 使尿素溶解, 再继续摇匀, 再加 1 滴  $\text{TiCl}_3$ , 摇匀, 1 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 摇匀, 加入盐酸 Fe 盐 2.5mL, 摇匀, 用此溶液上机测定 Se。

## 2.4 校准曲线绘制

吸取 0, 2, 4, 10, 20mL Se 标准使用液 ( $100\mu\text{g}/\text{L}$ ) 于 100mL 容量瓶中, 用 (1+4)HCl 定容至刻度, 分取校准曲线溶液各 5mL 于 25mL 小烧杯中, 加入少许尿素 (约 0.2g), 以下同样品分析手续一样进行测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 消解方式选择

传统方法测定土壤中的 Se, 消解方式一般采用  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  混合酸消解样品 (文献 [1]), 由于加入  $\text{HClO}_4$ , 在电热板上加热, 反应剧烈, 易爆, 且又要赶  $\text{HNO}_3$ , 导致样品易冲出而遭损失, 样品处理后, 只能测定 Se, 因为传统方法消解土壤中的 Hg, As 需要加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  含有 Se, 干扰 Se 的测定, 而本方法采用 1+1 王水消解样品, 所消解样品可用于测定 Hg, As, Se, Sb, Bi, 大大减轻了前处理土壤样品的工作量, 高效多用, 是目前使用原子荧光光度计测定土壤样品的最佳消解方式。

### 3.2 酸介质的选择

在实验中发现, HCl, 王水,  $\text{HNO}_3$  对原子荧光光度计的荧光强度有影响, HCl 效果最佳, 王水次之,  $\text{HNO}_3$  最差, 同时经调查发现, 目前市面所使用各种厂家的原子荧光光度计如有以  $\text{HNO}_3$  作为溶剂或载液的, 在测定 Se 时会产生结果偏低的现象 (Hg, As 也如此), 这可能是  $\text{HNO}_3$  中  $\text{NO}_2^-$  具有氧化作用, 使 4 价 Se 氧化为 6 价 Se, 6 价 Se 不会与  $\text{KBH}_4$  反应生成  $\text{H}_2\text{Se}$ , 使测定结果偏低, 本方法采用加入少许尿素除去  $\text{NO}_2^-$ , 用 HCl 作为酸介质, 使测定 Se 的荧光强度最大, 提高了灵敏度。

### 3.3 6 价 Se 的还原

6 价 Se 不能与  $\text{KBH}_4$  反应生  $\text{H}_2\text{Se}$ , 而 4 价 Se 可以。据文献 [2], 姚庆祯论证采用大于  $2\text{mol}/\text{L}$  的盐酸在沸水浴中加热 20min, 大部分 6 价 Se 都转化为 4 价 Se, 而本方法在消解过程中, 采用 (1+1) 王水, 相当于  $4\text{mol}/\text{L}$  盐酸, 沸水加热 1.5h, 又另取样品加入  $\text{TiCl}_3$ , 使 6 价 Se 转化为 4 价 Se 更完全, 效果更好。

### 3.4 共存元素的干扰及去除

土壤中的金属成分很多, 据目前来看, Cu, Ag, Au, Sb, Bi, Hg, As 等元素在测定 Se 时均有严重干扰, 消除干扰的方法有加入掩蔽剂:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  或硫脲, 但本实验中, HCl 浓度很高, 硫脲会与 HCl 反应, 影响测定, 当盐酸浓度大于  $6\text{mol}/\text{L}$  时,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  会沉淀。本实验采用加入盐酸 Fe 盐 2.5mL, 同样能减少共存元素对测定 Se 的干扰, 并排除了  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  在高浓度会沉淀的缺点。

### 3.5 仪器条件选择

原子荧光光度计的使用目前已很成熟, 本实验测定时采用负高压 280V, 灯电流 100mA, 载气流量  $500\text{mL}/\text{min}$ , 原子化温度为室温, 据调查, 目前市面上所售原子荧光光度计都有炉温 200—300, 而廊坊物探所 XGY-1012 采用低温点火原子化技术 (自有专利 专利号 94207732.6), 除延长石英炉寿命外, 对测定的灵敏度也有极大的提高, 同时记忆效应也明显降低。

### 3.6 检出限、精密度和准确度

按照选定的工作条件, 测定校准曲线, 对全程序空白进行 11 次测定, 得到检出限  $0.13\mu\text{g}/\text{L}$ , 相

对标准偏差(RSD)5.46%,测定标准样品(环境土壤标准样品 ESS-3),结果为 $0.195\text{mg/kg}$ ,与推荐值( $0.19 \pm 0.03\text{mg/kg}$ )类似。

综上所述,采用本法测定土壤中的 Se,操作简便快速,准确性高,精密度好。

## 参考文献

- [1] 魏复盛.水和废水监测分析方法[M].第三版.北京:中国环境科学出版社,1989.200—208  
[2] 姚庆祯.海水中硒的分析方法[J].海洋环境科学,2000,19(3):68—73

## Determination of Selenium in Soil by Atomic Fluorescence Spectrometry

ZHENG Feng

(Municipal Environmental Monitoring Station of Saming, Fujian 36500, P. R. China)

**Abstract** Selenium in soil were determined by atomic fluorescence spectrometry. The samples were digested in (1+1) aqua regia. The effects of the ways of digestion, the work condition of apparatus and the interference and elimination of coexistent elements for the determination of Se are discussed, the operating condition of apparatus was optimized. The detecting limit is  $0.13\mu\text{g/L}$ , and the relative standard deviation is 5.46%. The results are in agreement with the recommended value of the standard material(ESS-3). The method is simple with high accuracy and good precision.

**Key words** Atomic Fluorescence Spectrometry, Soil, Selenium.

### 本刊编辑部再次忠告: 请作者将联系地址写详细点! 尽管你单位的名称和你的姓名大名鼎鼎,但并非人人皆知

某作者只告诉了本编辑部他所在单位的所在城市,未告知详细地址。确实,他单位是该城市鼎鼎有名的大单位,所以编辑部发给他的信每次都能收到,但是后来给他寄样刊时,印刷品却被退回了,邮局在上盖了个戳:地址不详,退!可见,虽然你单位大名鼎鼎,但并不是邮局人人皆知。“退”!这还是碰上一个好运,因为“退”!毕竟你还碰上一个负责任的人,他还要花费人力物力来“退”!也只好让邮件寄出者清楚“退”的缘故。若碰上一个不负责任的,将邮件丢进了垃圾箱,你到哪儿去叫苦呢!

有的作者联系地址只写上他单位的大名,好像他在本单位也是大名鼎鼎,人人皆知的,但往往并非如此。这种邮件,单位的收发室,也通常予以退回,甚至丢进垃圾箱。所以,请各位作者将你单位详细地址(应包括作者所在的省、市、县、区、街道名称,门牌号,单位名称,邮编等)和你自己的详细地址(应包括作者所在的校、院、公司、部、系、处、室、科、组,邮编等)写清楚点,举手之劳,何乐不为?邮件丢失才是一件大事,请勿因小失大。

若作者对我们的再次提示和忠告置之不理,本刊不得不停发邮件,直到作者补齐详细地址后恢复。因此而延误邮寄和出版的责任,只好由你自己负责。

《光谱实验室》编辑部