

# 原子荧光法测定土壤中的痕量硒元素

邵建辉

(江苏省无锡市锡山区环境监测站,江苏无锡214101)

**摘要:**建立了微波消解原子荧光法测定土壤中痕量硒元素的方法,优化了微波消解条件。方法的检出限为0.01 μg/g,加标回收率为89.5%~96.9%,标准样品平行测定的相对标准偏差均小于5%。该方法具有操作简便、快速、准确度高和用量少等优点。

**关键词:**微波消解;原子荧光法;土壤;硒

**中图分类号:**X833

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)05-0177-02

## Determination of trace selenium in soil by atomic fluorescence spectrometry

SHAI Jian-hui

(Xishan District Environmental Monitoring Station of Jiangsu Province, Wuxi 214101, China)

**Abstract:** To establish the method of microwave digestion and determination of trace selenium in soil by atomic fluorescence spectrometry, microwave digestion conditions are optimized. The detection limit is 0.01 μg/g and the recovery is 89.5% - 96.9%. The relative standard deviation of parallel determination of standard samples is less than 5%. The method has the advantages of simple operation, rapid, high accuracy and less acid employment.

**Key words:** microwave digestion; Atomic Fluorescence Spectrometry; soil; selenium

硒是人体中必需的微量元素,但过量硒能引起中毒,同时硒也是环境地球化学研究中很好的示踪剂,因此准确测定土壤中痕量硒具有一定的现实意义<sup>[1]</sup>。目前土壤中硒的分析方法主要是原子荧光法,但土壤中铜、镍、钴等金属元素会对硒的测定产生严重的光谱干扰。传统的土壤样品湿法消解技术时间较长,步骤繁琐,酸用量大,给分析人员带来极大不便<sup>[2]</sup>。微波消解技术具有快速、完全、低空白的优点,是一种广泛应用于各种样品预处理的技术。笔者采用微波消解方式分解土壤样品,赶酸后用OnGuard II M柱过滤去除消解液中金属离子,原子荧光法测定硒,该方法具有快速简便,消解液不易污染,测定结果准确,精密度高等优点。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

AFS-2300型原子荧光分光光度计(北京吉天生产),硒特种空心阴极灯;MDS-10型微波消解装置(上海新仪生产),最大消解功率为1800W;石墨赶酸仪(南京瑞尼克生产);OnGuard II M前处理柱(美国戴安生产);艾柯KL-UP-III精密型超纯水器;载气为高纯氩气。

硝酸、氢氟酸、盐酸、硼氢化钾、氢氧化钠等试剂均为优级纯;30%过氧化氢、硫脲为分析纯;硒标准贮备液质量浓度为100 μg/mL(环境保护部标准样品研究所生产);1.0%硼氢化钾和0.1%氢氧化钠混合再生液;5%盐酸载液;5%硫脲溶液;ESS-2、ESS-3环境土壤标准物质;GSS-4、GSS-5、GSS-6土壤标准物质;试验用水为艾柯超纯水器制备的去

离子水。

### 1.2 仪器工作条件

灯电流:60 mA;负高压:280 V;原子化器高度:8 mm;载气流量:400 mL/min;屏蔽气流量:1000 mL/min;进样体积:0.5 mL;读数方式:峰面积。

### 1.3 样品处理

准确称取经风干、粉碎、过滤的土壤样品0.2500 g于消解罐中,加入硝酸4 mL、盐酸2 mL、氢氟酸1 mL、双氧水1 mL,拧紧盖子后水平摇晃30 s,放入微波消解装置中,按表1所示的消解程序消解<sup>[3]</sup>。消解完毕并冷却后转移至石墨炉电热赶酸仪于115℃赶酸尽干。转移至50 mL比色管中,加入5 mL 5%硫脲溶液,用5%盐酸溶液定容至标线,摇匀,消解液经OnGuard II M前处理柱过滤后进仪器分析。同时准备全程序空白溶液2份。

表1 微波消解程序

步骤	升温时间/min	功率/W	温度/℃	保持时间/min
1	7	800	120	5
2	5	1000	150	5
3	5	1500	200	15

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解体系选择

考察了硝酸+氢氟酸+盐酸、硝酸+盐酸、盐酸+硝酸+氢氟酸+双氧水、盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸等消解体系对样品的消解效果。采用硝酸+盐酸体系消解所需酸量大且消解不完全;土壤有机物含量较高,消解时应加入高氯酸或双氧水以破坏有机物。盐酸+硝酸+氢氟酸+双氧水、盐

酸 + 硝酸 + 氢氟酸 + 高氯酸 2 种消解体系消解土壤样品快且完全,但高氯酸氧化性极强,与有机物混合有爆炸的危险,在微波消解中应尽可能不使用,因此选择盐酸 + 硝酸 + 氢氟酸 + 双氧水消解体系。

## 2.2 样品消解条件优化

微波消解土壤时,采用梯度升温程序,步骤 1、步骤 2 缓慢升温并进行短暂保持,步骤 3 的温度和时间设计较为重要,温度过低或保持时间过长会使样品测定结果的准确度和精密性较差。试验表明,当步骤 3 的温度设置小于 180℃ 时消解不完全,土壤标准样品的测定值比标准值偏低;设置为 200℃ 时,样品消解后清亮无残渣,标样的测定值较准确。

## 2.3 消解方法比较

用电热板消解法和微波消解法 2 种处理方法对 GSS-5、GSS-6 土壤标准物质进行消解后分析,结果如表 2 所示。结果表明,2 种消解方法消解样品的测定值均在定值范围内,微波消解能使氧化剂氧化能力得以提高,加速样品分解。微波消解是密闭的高温高压系统,样品在消解过程中不易损失,参加消解的酸用量较少,解决了电热板消解法用酸量消耗多,消解时间长,操作繁琐的问题。因此,采用微波消解法消解样品。

表 2 电热板消解法和微波消解法测定结果比较

样品	消解体系	测定值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	RSD/ %	平均值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	标准值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
GSS-5	电热板	1.44、1.50、1.48、	2.41	1.50	1.6 ± 0.3
	消解法	1.54、1.49、1.53			
	微波	1.42、1.38、1.35、	2.39	1.39	
	消解法	1.44、1.40、1.37			
GSS-6	电热板	1.25、1.20、1.23、	3.02	1.25	1.34 ± 0.24
	消解法	1.28、1.30、1.22			
	微波	1.23、1.19、1.17、	3.14	1.20	
	消解法	1.26、1.20、1.16			

## 2.4 金属离子的干扰及去除

用原子荧光法测定土壤中的硒,铜、镍、锌、铁等金属离子对硒的测定产生干扰<sup>[4]</sup>。利用吸附剂为  $\text{NH}_4^+$  型的亚氨基二乙酸基螯和树脂的 OnGuard II M 前处理柱对土壤消解液进行过滤,吸附剂能对复杂样品基体中的重金属离子进行吸附浓缩,被测物质通过吸附剂。结果表明,当消解液经 OnGuard II M 柱过滤后,可以消除铜、镍、锌、铁等金属对硒测定的干扰。

## 2.5 标准曲线

将 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的硒标准液稀释至质量浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  的硒使用液,配制 1.00、3.00、6.00、10.0、12.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的标准曲线质量浓度,加入 10 mL 5% 硫脲溶液使硒还原成四价,用 5% 盐酸定容到 100 mL,摇匀待测。在 1.2 所述的仪器工作条件下测定荧光

强度值,线性回归方程为  $Y = 324.56X - 8.409$ ,相关系数为 0.999 4,表明本方法在质量浓度范围内有较好的线性关系。

## 2.6 方法的检出限

连续分析 7 个 1.00  $\mu\text{g}/\text{L}$  硒标准溶液,计算硒测定值的标准偏差  $S$  为 0.023  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2010)对检出限的规定,检出限  $MDL = S \cdot t_{(n-1,0.99)}$ ,当  $n = 7$  时, $t$  取 3.143,计算得硒的检出限为 0.07  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。对于 0.250 0 g 土壤样品,定容体积按 50 mL 计,则该方法中硒的检出限为 0.01  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

## 2.7 精密度和准确度

准确称取 GSS-5、GSS-6 土壤标准物质各 6 份,按 1.3 所述方法微波消解样品,用原子荧光法测定土壤样品中硒,精密度和准确度如表 2 所示。该方法精密度和准确度较好。

## 2.8 加标回收率试验

准确称取 GSS-4 土壤样品 4 份和 ESS-2、ESS-3、GSS-5、GSS-6 土壤标准样品(均为 0.250 0 g),以 GSS-4 样品为本底,在上述条件下做加标回收试验,结果如表 3 所示。硒的加标回收率为 89.5% ~ 96.9%。

表 3 加标回收率试验结果

样品	加标量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	本底值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	加标测定值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	回收率/ %
1	0.24	0.64	0.86	91.6
2	0.19	0.64	0.81	89.5
3	1.60	0.64	2.19	96.9
4	1.34	0.64	1.90	94.0

## 3 结论

微波消解土壤样品破坏硅酸盐和有机质后,用石墨炉、赶酸仪赶尽酸后,利用 OnGuard II M 前处理柱去除消解液中金属离子干扰,原子荧光法测定土壤中的痕量硒元素。该方法能有效去除土壤金属元素,与电热板消解法相比,具有操作简便、快速、准确度高和用酸量少等优点,减轻实验人员的工作强度,是一种准确、高效的分析方法。

## 参考文献

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第 4 版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:306-311.
- [2] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992:114-121.
- [3] 杨启霞,孙海燕,秦绍燕. 微波消解原子吸收光谱法测定土壤中的铅、镉[J]. 环境科学与技术,2005,28(5):47-48.
- [4] 郭小伟,李立. 氢化物-原子吸收和原子荧光法中的干扰及其消除[J]. 分析化学,1986,14(2):151-158. ■