

程序控温石墨消解-原子荧光光谱法 测定土壤中的硒

张维宇 张土秀 倪天增

(中国广州分析测试中心, 广州 510070)

摘要 研究了程序控温石墨消解系统消解样品, 原子荧光光谱法测定土壤中硒的方法, 建立了测定土壤中硒时石墨消解过程中的消解液、消解温度、消解时间和消解程序, 确定了氢化物发生-原子荧光光谱仪的仪器工作条件及最佳氢化反应条件, 获得了满意的分析结果。方法在 1~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系, 检出限为 0.15 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 3.2%, 加标回收率在 92%~108% 之间。石墨消解-原子荧光光谱法测定土壤中的硒具有操作简便、消解时间短、消解液用量少、消解过程自动化、精密度高、准确性好等优点, 大大减轻了检测人员的劳动强度、减少了对检测人员身体的伤害, 并适合快速测定大批量土壤样品中的硒。

关键词 石墨消解; 原子荧光法; 硒; 土壤

中图分类号: O657.31; TH744.11 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)04-0036-04

Determination of Total Selenium in Soil by Atomic Fluorescence Spectrometry with Program Temperature-Controlled Graphite Digestion

ZHANG Weiyu, ZHANG Tuxiu, NI Tianzeng

(Guangzhou National Instrumental Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract A program temperature-controlled graphite digestion method was developed and used in the determination of total selenium in soil using atomic fluorescence spectrometry (AFS). Digestion fluid, digestion temperature, digestion time and digestion procedure were determined. Working conditions of hydride generation-atomic fluorescence spectrometer (HG-AFS) and optimal hydrogenation reaction conditions were found under which satisfactory analytical results were obtained. The linear range was 1~10 $\mu\text{g/L}$, the detection limit of selenium was 0.15 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviation was 3.2%, and the recoveries were 92%~108%. The advantages of this method include simple operation, short digestion time, small amount of digestion fluid, automatic digestion process, high precision, high accuracy, greatly reduced labor intensity and physical harm for users. It is particularly suitable for the rapid determination of large quantities of soil samples.

Keywords program temperature-controlled graphite digestion; atomic fluorescence spectrometry; selenium; soil

1 前言

硒是人体必需的微量元素之一。人体硒的摄取来源主要是人类赖以生存的土壤上生长的农副产品^[1],适当地补充硒能增强人体免疫功能,但过量的硒却能引起中毒^[2-3],因此,土壤含硒量的测定至关重要。目前,土壤中硒的前处理方法主要有:硝酸+高氯酸电热板消解法^[4]、硫酸+硝酸+氢氟酸电热板消解法^[5]、王水沸水浴消解法^[6-7]、硝酸+氢氟酸+高氯酸微波消解法、王水微波消解法^[8-10]等,其测定方法主要有:荧光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、氢化物发生-原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法^[11-14]等。传统电热板消解法、水浴消解法和微波消解法(后处理需用到电热板)^[8]具有以下缺点:操作繁琐、消解时间长或消解过程需全程看守。研究采用程序控温石墨消解-原子荧光法测定土壤中的硒,获得了令人满意的结果,方法具有操作简便、消解时间短、消解液用量少、消解过程自动化、精密度高、准确性好等优点,大大减轻了检测人员的劳动强度、减少了对检测人员身体的伤害,并特别适合快速测定大批量土壤样品中硒。

2 实验部分

2.1 实验材料

取自中山市各地农田的土壤样品和标准土壤样品(国家标准物质 GBW-07407,地矿部物化探所、测试所,样品编号为 GSS-7)。

2.2 仪器

胜谱 DS-360 型石墨消解仪(中国广州分析测试中心);

AF-610B 型原子荧光光谱仪(北分瑞利分析仪器公司)。

2.3 工作条件

2.3.1 石墨消解仪升温程序

基于石墨消解仪升温速度、消解对温度的要求、消解过程中消解液的变化等影响,确定了石墨消解仪最佳的升温程序为:温度 200 °C,升温时间 20 min,保持时间 30 min。

2.3.2 原子荧光光谱仪工作条件

基于灯电流、光电倍增管负高压、载气流量和反应介质等对分析灵敏度、精密度和准确度的影响^[15],确定了最佳工作条件(表 1)。

2.4 试剂及标准溶液

硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸均为优级纯;

硼氢化钾溶液(10 g/L):称取 2 g 氢氧化钾溶于约 500 mL 水中,加入 10 g 硼氢化钾,缓缓摇动使其溶解,定容至 1000 mL,混匀;

载流:盐酸溶液(2%);

硒标准溶液(100 mg/L):(中国环境保护局标样研究所购买),使用时,用 10%的盐酸逐级稀释成 50 μg/L 的使用液。

表 1 原子荧光光谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of the atomic fluorescence spectrometer

项目	条件	项目	条件
元素	Se	采样泵速	100 r/min
PMT 电压	260 V	采样时间	8 s
HCL 主阴极电流	60 mA	注入泵速	100 r/min
HCL 辅助阴极电流	0 mA	注入时间	20 s
载气流量	700 mL/min	分析信号	峰面积
原子化器温度	室温	读数时间	16.0 s
原子化方式	火焰法	延时时间	2.0 s

2.5 样品测定

称取经风干、粉碎、过 0.15 mm 筛的样品 0.2~0.5 g(精确至 0.0001 g)于专用聚四氟乙烯消解管中,滴加少量水润湿,加入 5 mL 硝酸、1 mL 氢氟酸、1.5 mL 高氯酸,待反应平稳后,置于石墨消解仪消解孔中,按设定好的石墨消解仪升温程序,20 min 达到 200 °C,保持 30 min,取出冷至室温,转移至 25 mL 比色管中,加入 5 mL 盐酸,用纯水定容至 25 mL,加盖摇匀,静置约 30 min,取上清液测定,同时做试剂空白。

3 结果与讨论

3.1 消解体系的选择

比较了王水^[16]、硝酸+高氯酸^[17]、硝酸+硫酸+氢氟酸、硝酸+氢氟酸+高氯酸 4 种消解液。结果表明(见表 2),用王水消解,样品消解很不完全,测定结果偏低很多;用硝酸+高氯酸消解,延长消解时间至 2 h 左右,样品还是消解不完全,测定结果稍偏低;用硝酸+硫酸+氢氟酸消解,试剂空白很高,测定结果偏高;用硝酸+氢氟酸+高氯酸消解,取得较好的消解效果,不仅试剂空白令人满意,而且消解时间不长,测量结果准确。实验一般取样品 0.2~0.5 g,选择硝酸+氢氟酸+高氯酸体积分别为 5、1、1.5 mL,消解温度 200 °C,消解时间 30 min,取得较好的结果。

3.2 消解液用量的选择

实验比较了硝酸+氢氟酸+高氯酸(5+2+3)mL、

硝酸+氢氟酸+高氯酸(10+2+3) mL、硝酸+氢氟酸+高氯酸(5+1+1.5) mL 3种比例,测定结果均能达到要求,对于一般的土壤样品,其含硒量不会很高,出于节约试剂、环保等方面考虑,实验选用硝酸+氢氟酸+高氯酸(5+1+1.5) mL。如遇含硒量高的土壤样品,可适当减少称样量或增加消解液,以求达到检测准确的目的。

表2 不同消解液试验结果

Table 2 Testing results for different digestion fluids

样品	消解液/mL	mg/kg	
		测定结果	标准值
GSS-7	HCl+HNO ₃ =1+1	0.232~0.244	0.32±0.05
	HCl+HNO ₃ =3+1	0.109~0.221	
GSS-7	HNO ₃ +HClO ₄ =3+2	0.242~0.281	0.32±0.05
	HNO ₃ +HClO ₄ =5+1	0.163~0.238	
	HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +HF=5+2.5+2.5	0.560~0.892	
	HNO ₃ +HF+HClO ₄ =5+1+1.5	0.292~0.345	

3.3 消解温度的选择

实验采用硝酸+氢氟酸+高氯酸(5+1+1.5)mL,消解时间30 min,消解温度分别在160、180、190、200、210、220℃下消解GSS-7标准样品,实验结果(见表3)表明:消解温度在160~190℃下,消解完成后消解液还剩余较多,造成结果偏高;消解温度在210℃或更高时,消解液在消解过程中会暴沸,并且会溅出消解管,造成结果偏低;而消解温度在190~210℃下,消解过程平稳进行,消解完成后消解液差不多蒸干,约剩余1~2 mL,测定结果均在标准值范围内。实验选用消解温度为200℃。

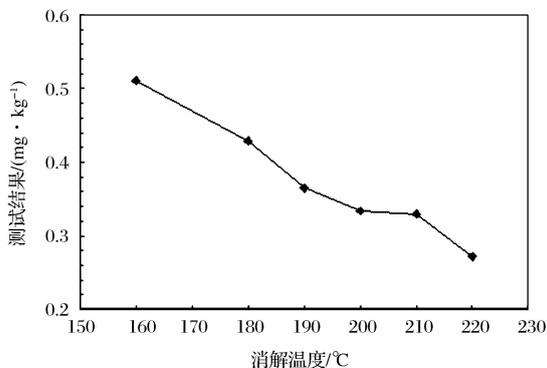


图1 不同消解温度下实验结果

Figure 1. Testing results at different digestion temperatures.

3.4 消解时间的选择

消解液为硝酸+氢氟酸+高氯酸(5+1+1.5)mL,

消解温度为200℃,消解时间分别为20、30、40、60 min时消解样品。实验发现,消解时间在20~40 min内均能使测定结果符合要求,但在40 min以上,消解液已蒸干,可能会造成硒挥发损失、测量结果不可信,且消解时间长。实验选用消解时间为30 min。

3.5 方法的工作曲线、检出限、回收率和精密度

分别取50 μg/L的硒标准工作液0.00、0.05、1.00、2.00、4.00、5.00 mL于25 mL比色管中,加入5 mL盐酸,用水定容至刻度,配制成0.00、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 μg/L的标准系列。在选定的条件下测定,硒标准系列质量浓度 x 和荧光强度 y 的线性回归方程为: $y = -4.55 + 77.1x$,相关系数为 $r = 0.9998$ 。

用单标标准系列的空白分别连续测量11次,并进行标准曲线测试,最后显示该方法的检出限为0.15 μg/L,若称取土壤样品0.25 g,消解定容到25 mL,土壤样品中硒的检出限为0.015 mg/kg。

以8.0 μg/L硒标准溶液连续进行11次测定,荧光值的相对标准偏差RSD为3.2%。

按实验方法对GSS-7标准物质和土壤样品进行测定,同时进行加标回收试验(表3),测得回收率在92%~108%之间,说明方法是准确可靠的。

表3 土壤样品分析和加标回收试验结果

Table 3 Testing results and recoveries for the soil samples

样品	mg/kg			
	测定值	标准加入量	测定总量	回收率/%
GSS-7标准物质	0.318	0.300	0.628	108
土壤样品1	0.152	0.200	0.357	105
土壤样品2	0.351	0.300	0.660	106
土壤样品3	0.436	0.400	0.824	92
土壤样品4	0.566	0.500	1.009	95
土壤样品5	0.693	0.600	1.263	97

4 结语

用石墨消解仪消解土壤样品,操作简单,消解过程自动化、可实现无人看守,消解时间短,克服了传统消解法的繁琐,减轻了检测人员的劳动强度、减少了对检测人员身体的伤害。另外,石墨消解仪售价不高,一般实验室均能接受,且其在食品、土壤、水质等领域均有着广泛的应用。

石墨消解仪消解,原子荧光光谱法测定土壤中硒,操作简便、精密度高、准确性好,可方便、快捷测定大批量土壤样品。

参考文献

- [1] 鲁绪会,王浩东,周云,等. 氢化物-原子荧光法测定土壤硒含量的样品处理研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(34):14843-14845.
- [2] 黄福波,朱金秀. 氢化物-原子荧光光谱法测定土壤中硒[J]. 辽宁城乡环境科技, 2007, 27(2):37-39.
- [3] 万明,曹江峪,李文东,等. 微波消解-紫外分光光度法测定彝药中微量元素硒[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 62-65.
- [4] 魏复盛,王惠琪. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992:117-119.
- [5] 国家环境保护总局科技标准司. 最新中国环境标准汇编-土壤、固体废物、噪声和振动分册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001:50-51.
- [6] 李连仲,主编. 岩石矿物分析(第三版)[M]. 北京:地质出版社, 1991:109-113.
- [7] 谢海涛. 原子荧光光谱法测定背景土壤中的硒[J]. 环境科学导刊, 2008, 27(4):95-96.
- [8] 袁菊,洪涛,陈凤凰,等. 微波消解-氢化物发生原子荧光法测定土壤中硒[J]. 福建分析测试, 2008, 17(2):25-27.
- [9] 刘灿平,方亚. 微波消解技术在元素分析方面的应用[J]. 安徽预防医学杂志, 2003, 9(4):252-253.
- [10] 张朝阳,马名扬,毕鸿亮. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中砷和硒[J]. 光谱实验室, 2006, 23(1):58-61.
- [11] 张万锋. 超声波辅助消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中全硒[J]. 理化检验:化学分册, 2009, 45(7):805-809.
- [12] 张万锋,鲁绪会,王浩东,等. 超声波提取氢化物发生原子荧光测定土壤中全硒[J]. 陕西农业科学, 2009(1): 47-48.
- [13] 季海冰,潘荷芳. 异丙醇增感电感耦合等离子体质谱法直接测定土壤和沉积物中硒[J]. 中国环境监测, 2010, 26(6):16-19.
- [14] 杨文琴,王晶,耿立威. 紫外光谱法测定土壤中微量 Se(IV)[J]. 理化检验:化学分册, 2002, 38(1):42-45.
- [15] 张立新,陈志勇,周新青. 氢化物发生原子荧光法测定土壤中浸出硒、总硒的应用[J]. 中国环境监测, 2006, 22(2):29-31.
- [16] 杨力,戴晖,徐晓宇,等. 王水消解-原子荧光法测定土壤中的硒[J]. 环境研究与监测, 2010, 23(2):44-46.
- [17] 中华人民共和国农业部. NY/T 1104—2006 土壤中全硒的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.

(上接第 35 页)

参考文献

- [1] 陈银生,张新胜,袁渭康. 印染废水处理技术[J]. 化工进展, 2001(5):29-32.
- [2] 阮新潮,曾庆福,黎谦,等. 纺织印染废水处理技术进展[J]. 武汉科技学院学报, 2001, 14(2):66-71.
- [3] 侯文俊,余发健. 印染废水处理工艺进展[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(2):57-60.
- [4] 洪俊明,洪华生,熊小京. 生物法处理印染废水研究进展[J]. 现代化工, 2005, 25(S1):98-101.
- [5] 徐成勇,郭波,周莲. 白腐菌对染料脱色和降解作用的研究进展[J]. 生物工程进展, 2002, 22(1):57-60.
- [6] 李国平,薛娟琴,刘漫博,等. 离子交换法处理曝气后氯化亚铜的废水研究[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 32-34.
- [7] 杨克莲,叶征琦,杜宗杰,等. 纳米 TiO₂ 多孔微粒阳光催化降解活性艳蓝染料[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(1):18-21.
- [8] 涂代惠,等. TiO₂ 膜光催化氧化法深度处理印染废水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(2):53-55.
- [9] 潘碌亭,等. 新型絮凝剂 COF 强化处理印染废水的试验研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(13):55-57.
- [10] 范大和,蔡照胜. 两性壳聚糖复合絮凝剂对印染废水的絮凝性能研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(9):47-50.
- [11] 许佩瑶,贾丽娟. 聚铁硅絮凝剂的制备及形态分布研究[J]. 应用化工, 2008, 37(5):533-535.
- [12] 霍彦强,等. 超滤膜处理洗毛废水中的 Dean 涡流效应[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(6):492-496.
- [13] 郑祥,刘俊新. 厌氧反应器与好氧 MBR 组合工艺处理毛纺印染废水试验研究[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 102-105.
- [14] Brik M, Schoeberl P, Chamam B, et al. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor[J]. Process chemistry, 2006, 41(8):1751-1757.