

文章编号: 0254- 5357(2002)04- 0311- 03

碱性模式氢化物发生- 原子荧光光谱法 测定土壤中的痕量硒

陈志兵

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 土壤样品经王水分解, 转化成 HCl 溶液, 再用 NaOH 溶液调至碱性。样品溶液首先与 KBH_4 混合, 然后与酸作用完成氢化物发生, 用原子荧光光谱法测定样品中的痕量硒。方法检出限为 $0.01 \mu\text{g/g}$, 线性范围为 $1 \sim 200 \mu\text{g/L}$, 样品中硒的含量为 $0.082 \mu\text{g/g}$ 和 $0.34 \mu\text{g/g}$ 时, RSD ($n=12$) 分别为 4.9% 和 2.9%。方法经土壤国家一级标准物质中硒的测定验证, 结果与标准值相符。

关键词: 氢化物发生; 原子荧光光谱法; 碱性模式; 土壤; 硒

中图分类号: O657.31; O613.52

文献标识码: B

氢化物原子荧光光谱法是测定硒的高灵敏度分析方法之一, 一般采用不经分离直接测定样品中的硒^[1,2], 也有采用有机试剂萃取^[3]或巯基棉富集测定样品中的痕量硒^[4]。分离富集手续繁琐, 不适合大批量生产。若直接测定遇到的最大问题是在酸性介质中与氢化元素硒共存的铁族、铂族、铜分族金属元素对氢化物发生有严重的化学干扰。碱性模式氢化物发生法由于在 NaOH 强碱性介质中, 氢化元素形成可溶性含氧酸盐, 能避免 VIII 族、IB 族金属元素的化学干扰^[5]。

本文采用特种空心阴极灯作激发光源, 将土壤样品酸溶后, 用 NaOH 溶液调至碱性, 使硒与干扰元素分离, 在原子荧光光度计上, 用流动注射、多道进样的方法直接测定。该方法分离干扰完全, 操作简单快速, 能够满足多目标地球化学调查样品中硒的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

AFS- 230a 双道原子荧光光度计(北京万拓仪

器有限公司); 硒特制空心阴极灯; 130 位自动进样器; 双泵断续流动氢化物发生以及气液分离系统。

HCl HNO_3 HClO_4 NaOH 均为分析纯; KBH_4 溶液: $\rho(\text{KBH}_4) = 20 \text{ g/L}$ (2 g/L NaOH 介质), 现用现配; 王水 ($\varphi = 50\%$): 75 mL HCl 与 25 mL HNO_3 混合后, 加入 100 mL 水, 搅匀, 现用现配; NaOH 溶液: $c(\text{NaOH}) = 10.0 \text{ mol/L}$, 称取 40 g NaOH, 加水溶解, 定容至 100 mL ; Se 标准溶液: $\rho(\text{Se}) = 0.1000 \text{ g/L}$, 1.2 mol/L HCl 介质; $\rho(\text{Se}) = 0.10 \text{ mg/L}$, 用 $\rho(\text{Se}) = 0.1000 \text{ g/L}$ 标准溶液逐级稀释, 1.2 mol/L HCl 介质。

1.2 仪器工作参数

负高压 310 V ; 原子化器温度 200°C ; 原子化器高度 8 mm ; 灯电流 70 mA ; 载气流量 400 mL/min ; 屏蔽气流量 1000 mL/min ; 读数时间 10 s ; 延时时间 1 s ; 断续流动工作方式。

1.3 实验方法

将样品及标准溶液调成碱度为 0.5 mol/L NaOH 介质, 直接由双泵断续流动进样装置导入, 首先与 20 g/L KBH_4 溶液混合, 然后与 3.0 mol/L

收稿日期: 2002-01-21; 修订日期: 2002-06-17

作者简介: 陈志兵(1964-), 男, 江苏如东人, 工程师, 从事分析测试工作。

HCl 溶液一起进入气液分离器,生成的氢化物由氩气载入石英炉中,以原子荧光光谱法进行测定。碱性模式氢化物发生进样流路如图1所示。

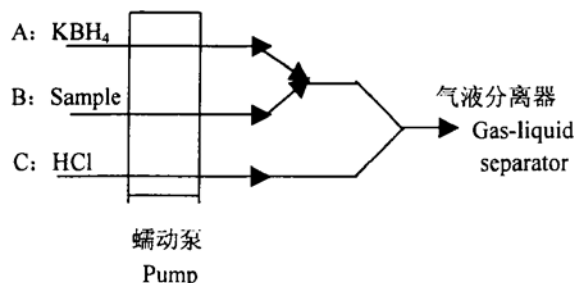


图1 碱性模式氢化物发生流路图

Fig. 1 The flow diagram of hydride generation in alkaline mode

2 结果与讨论

2.1 KBH_4 浓度选择

A 道中,在不同的 KBH_4 浓度下,测定标准溶液 $4.0 \mu\text{g/L}$ Se 的荧光强度,试验结果见表1。

表1 KBH_4 浓度的影响

Table 1 Effect of KBH_4 concentration on fluorescence intensity

$\rho(\text{KBH}_4) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	I_f	$\rho(\text{KBH}_4) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	I_f
0	2.1	20	325
5	1.7	25	312
10	282	30	306
15	326		

由表1可见: $\rho(\text{KBH}_4) \geq 15 \text{ g/L}$ 时,荧光强度最大,且基本一致。由于 $\rho(\text{KBH}_4) > 25 \text{ g/L}$ 时,反应太激烈,噪声大,影响测定精度,故选择 $\rho(\text{KBH}_4) = 20 \text{ g/L}$ 。

2.2 碱度试验

在B道中,改变NaOH浓度,不同浓度标准溶液测定的荧光强度见表2。实验表明: $c(\text{NaOH})$ 在 $0.05 \sim 0.50 \text{ mol/L}$,碱度的影响很小。考虑到NaOH过量有利于沉淀分离大部分干扰元素,故选择 $c(\text{NaOH}) = 0.50 \text{ mol/L}$ 。

2.3 酸度试验

在C道中,改变HCl浓度,测定标准溶液的荧光强度。试验结果表明,在 $1.2 \sim 3.6 \text{ mol/L}$ 的HCl介质中,荧光强度测定值无明显变化。由于在

分解样品提取还原时,HCl有部分损失,而酸度偏低时,在与NaOH中和后,氢化反应不完全,表现为荧光吸收峰不完整,结果偏低,故实验选择 3.0 mol/L HCl。

表2 NaOH浓度的影响

Table 2 Effect of NaOH concentration on fluorescence intensity

$c(\text{NaOH}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	I_f ①		
	1	2	3
0.05	76	146	322
0.10	81	153	325
0.20	82	159	315
0.30	78	152	315
0.40	76	162	316
0.50	81	162	325

①Se的质量浓度依顺序号分别为 $1.2, 4 \mu\text{g/L}$ 。

2.4 线性范围

按实验方法绘制工作曲线。Se的质量浓度在 $1 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 时与荧光强度(I_f)呈线性关系,线性方程为 $I_f = 3.6299 \times C + 1.4770$ (C 为质量浓度 $\mu\text{g/L}$),相关系数 $r = 0.9998$;在 $1 \sim 1000 \mu\text{g/L}$ Se时,采用二次回归,相关系数 $r = 0.9999$ 。

2.5 干扰试验

对于Se的原子荧光法测定,干扰元素甚多^[1,6]。以往通过加入铁盐和提高酸度来降低干扰程度,或适当降低取样量来减少干扰。使用碱性模式,由于严重干扰Se测定的铁族、铂族、铜分族干扰元素生成金属氢氧化物沉淀而与Se分离,且分离效果优于铁盐的抑制作用。在选定的条件下测定 $5.0 \mu\text{g/L}$ Se,共存离子的允许量(mg/L)为: $\text{Fe}^{3+} 5000$, $\text{Al}^{3+} 2000$, $\text{Co}^{2+} 100$, $\text{Zn}^{2+} 50$, Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $\text{Pb}^{2+} 10$, $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{Cu}^{2+} 5$, $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Bi}(\text{III})$ 、 $\text{Sn}^{2+} 2$, Hg^{2+} 、 $\text{Te}(\text{IV})$ 、 Ag^+ 、 $\text{Au}^+ 0.1$, $\text{Ge}(\text{IV})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI}) 0.05$ 。在土壤样品中,这些组分基本均低于上述含量。

2.6 检出限及精密度

在选择的最佳测试条件下,对空白溶液连续测定13次,测得该方法的检出限($3s$)为 $0.01 \mu\text{g/g}$ 。随机取2个日常工作中的地球化学样品进行精密度试验,Se的含量为 $0.082 \mu\text{g/g}$ 和 $0.34 \mu\text{g/g}$,其RSD($n=12$)分别为4.9%和2.9%,测定结果见表3。

表 3 精密度试验

Table 3 Results of precision test

样品号	$w(\text{Se}) / 10^{-6}$												RSD/ %		
sample No.	测定值						found								$\bar{x}$
HT- 1	0.086	0.085	0.078	0.083	0.085	0.082	0.078	0.074					0.082	0.0040	4.9
			0.086	0.084	0.077	0.080									
HT- 2	0.33	0.34	0.33	0.33	0.35	0.34	0.32	0.33	0.34	0.35	0.35	0.33	0.34	0.0098	2.9

2.7 样品分析

称取 0.5000 g 样品置于 50 mL 烧杯中, 用少量水润湿, 加入 20 mL 新配制的 $\varphi=50\%$ 王水, 摇匀, 盖上表面皿, 置于中温电热板上, 加热煮沸 0.5 h。除去表面皿, 加入 1 mL HClO_4 , 加热至冒白烟, 加入 5 mL 浓 HCl , 盖上表面皿, 加热煮沸, 取下冷却。加入 10 mol/L NaOH 溶液 10 mL, 冷却后移入 50 mL 容量瓶中, 并稀释至刻度, 摇匀备用。吸取上层清液, 按试验方法测定。

用本法对土壤国家一级标准物质 GBW 07401 ~ 07408 进行测定, 结果见表 4。

3 参考文献

[1] 郭小伟, 张文琴, 杨密云. 氢化物- 无色散原子荧光法测定地质样品中微量硒及碲[J]. 岩石矿物及测试(岩矿测试). 1983, 2(4): 288—292.

[2] 张锦茂, 范凡, 任萍. 氢化物- 原子荧光法测定岩石中痕量硒的干扰及消除[J]. 岩矿测试. 1993, 12(4): 264—267.

[3] 郑毅, 吕江南, 金泽祥, 等. 溶剂萃取- 氢化物无色散原子荧光光谱法直接测定饮用水中痕量硒[J]. 分析化学. 1989, 17(10): 909—912.

表 4 标样分析结果对照

Table 4 Analytical results of selenium in reference materials

样品号 sample No.	$w(\text{Se}) / 10^{-6}$		RE/ %
	标准值 standard	测定值($n=2$) found	
GBW 07401	0.14±0.04	0.14	0
GBW 07402	0.16±0.04	0.16	0
GBW 07403	0.094±0.045	0.087	- 7.4
GBW 07404	0.64±0.18	0.68	6.2
GBW 07405	1.60±0.3	1.68	5.0
GBW 07406	1.34±0.24	1.30	- 3.0
GBW 07407	0.32±0.09	0.36	12.5
GBW 07408	0.12±0.04	0.088	- 26.7

[4] 戴建中, 周春波. 巯基棉分离- 氢化物无色散原子荧光法测定岩矿中的硒和碲[J]. 理化检验. 1991, 27(4): 232—233.

[5] 丘德仁, 陈治江, 罗小雯. 氢化物发生的碱性模式[J]. 光谱学与光谱分析. 1994, 14(1): 77—79.

[6] 徐宝玲. 氢化物- 原子荧光法测定硒时元素的干扰及其消除[J]. 分析化学. 1985, 13(1): 29—33.

Determination of Trace Selenium in Soils by
Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry
in Alkaline Mode

CHEN Zhi-bing

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nangjing Jiangsu 210018, China)

Abstract: A method for the determination of selenium in soils by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in alkaline mode is reported in this paper. The sample is dissolved in aqua regia and transferred to HCl medium. The sample solution is mixed with KBH_4 solution after adjusting to alkaline solution with NaOH

and then mixed with acid to produce selenium hydride. Trace selenium is determined by AFS. Under the optimized condition the detection limit is 0.01 $\mu\text{g/g}$ for Se with dynamic linear range of 1~200 $\mu\text{g/L}$. The method has been applied to the determination of trace Se in standard soil samples. The results are in agreement with certified values with precision of 4.9% and 2.9% RSD ($n=12$) when the contents of Se in the samples are 0.082 $\mu\text{g/g}$ and 0.34 $\mu\text{g/g}$ respectively.

Key words: hydride generation; atomic fluorescence spectrometry; alkaline mode; soil; selenium