

赵宗生, 赵小学, 姜晓旭, 等. 原子荧光光谱测定土壤和水系沉积物中硒的干扰来源及消除方法[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 333 - 340.

ZHAO Zong - sheng, ZHAO Xiao - xue, JIANG Xiao - xu, et al. Interference Sources and Elimination Methods for the Determination of Selenium in Soil and Water Sediment by Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 333 - 340.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201809190106】

# 原子荧光光谱测定土壤和水系沉积物中硒的干扰来源及消除方法

赵宗生<sup>1</sup>, 赵小学<sup>1</sup>, 姜晓旭<sup>2</sup>, 赵林林<sup>1</sup>, 张霖琳<sup>2\*</sup>

(1. 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室, 河南 济源 459000;

2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

**摘要:** 原子荧光光谱法(AFS)具有灵敏度高、结构简单、容易操作等优点,但目前测定土壤和沉积物中的硒等元素的标准方法所采用的消解过程繁琐,易产生干扰。沸水浴可以把土壤和水系沉积物中硒提取完全,本文根据样品中元素丰度和仪器性能,将AFS测定Se的干扰分为Cu和Pb两大类,根据实验提出在水浴消解液加入浓盐酸(不宜加入硫脲-抗坏血酸),通过增加溶液酸度和Cl<sup>-</sup>浓度,即保持样品中盐酸浓度高于23%,可抑制Cu<sup>2+</sup>还原为Cu<sup>0</sup>和Pb<sup>4+</sup>生成PbH<sub>4</sub>,有效降低了Cu的负干扰和Pb的正干扰,提高了AFS测定Se的精密度和准确度。本方法测定Se的检出限为0.008mg/kg,测试标准物质的相对标准偏差为0.5%~11%,相对误差为-16.3%~9.5%;比行业标准HJ 680—2013的检出限(0.01mg/kg)、精密度(0.79%~23.1%)和准确度等技术指标更佳。

**关键词:** 土壤; 水系沉积物; 水浴消解; 硒; 原子荧光光谱法; 干扰消除

**要点:**

- (1) AFS测定土壤和沉积物中Se需控制Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>4+</sup>的干扰。
- (2) 理论和实验表明,Cu、Pb对AFS测定Se分别产生负干扰和正干扰。
- (3) 浓盐酸可抑制Cu<sup>0</sup>、PbH<sub>4</sub>的生成,消除AFS测定Se的干扰。

中图分类号: O657.31; O613.52      文献标识码: B

氢化物发生原子荧光光谱仪(AFS)具有仪器国产化、灵敏度高等特点<sup>[1-5]</sup>,被广泛用于土壤及沉积物中硒的测定,地质行业标准DZ/T 0279.14—2016采用硝酸-高氯酸/电热板法消解样品,环保行业标准HJ 680—2013采用王水/微波消解样品<sup>[4-10]</sup>,农业行业标准NY/T 1104—2006采用硝酸-高氯酸过夜/消化炉消解。现有标准的前处理方法在实际工作中有其不足之处,如DZ/T 0279.14—2016和NY/T 1104—2006适合测定一种元素且消解周期长,DZ/T 0279.14—2016消解步骤关键点难把握,

HJ 680—2013采用微波消解,所用仪器价格较昂贵且不适合大批量样品消解,因此需建立测定多种元素、可批量操作的一次消解方法。另外,现有标准方法并不适合所有样品土壤类型,钱薇等<sup>[4]</sup>、李艳等<sup>[11]</sup>采用NY/T 1104—2006测定GBW07407标准物质中硒的结果为认定值的16%。AFS测定Se存在的主要化学干扰<sup>[12-20]</sup>为Cu、Co等过渡金属元素,Ag、Au、Pt等贵金属元素以及与As、Bi等能形成氢化物的元素,此类元素的共同特点是还原电势在H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>以下或H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>和Se<sup>4+</sup>/Se<sup>0</sup>之间<sup>[14]</sup>。目前降

收稿日期: 2018-09-19; 修回日期: 2019-03-14; 接受日期: 2019-04-09

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项“重点防控重金属关键先进监测技术适用性研究项目”(201309050)

作者简介: 赵宗生,高级工程师,主要从事环境监测工作。E-mail: envirend@aliyun.com。

通信作者: 张霖琳,博士,教授级高级工程师,主要从事环境监测分析技术与方法研究。E-mail: zhangll@cnemc.cn。

低干扰的途径主要为两种,一是采用阳离子柱<sup>[15,17,21]</sup>(如 OnGuard II M 柱)交换吸附消解液中的干扰离子,此途径增加了分析流程,测试成本高且不易监控柱子的饱和状态;二是加入  $\text{Fe}^{3+}$  提高氧化电位<sup>[12-14,18-20]</sup>避免干扰元素单质的生成。相关研究表明<sup>[12-14]</sup>,DZ/T 0279.14—2016 中铁盐去除干扰条件苛刻且抑制干扰能力有限。

GBW 系列 35 个土壤标准物质、40 个水系沉积物标准物质中 Ag 含量最高值/中位数分别为 4.4/0.078mg/kg、3.2/0.097mg/kg,Cu 含量最高值/中位数分别为 390/26mg/kg、1230/27mg/kg,几乎不含 Au、Pt,因此土壤和水系沉积物中的贵金属元素对 AFS 测定 Se 的干扰可忽略;还原剂(硼氢化钠)溶液浓度在 1.0%~3.0% 时 Se 的荧光强度稳定,充足的还原剂使得 As、Bi 竞争造成的液相干扰可能是非常次要的原因<sup>[22-23]</sup>。鉴于土壤和水系沉积物标准物质及实际样品中 Cu 普遍存在且含量较高,需重点关注 Cu 对 AFS 测定土壤和水系沉积物中 Se 的干扰。硒空心灯阴极灯(以下简称硒灯)的阴极材质为 Se、Pb 合金,对无色散系统的 AFS 亦存在光谱干扰,但尚未引起关注。此外,HJ 680—2013 和张立新等<sup>[24]</sup>采用了硫脲-抗坏血酸溶液消除干扰或还原硒,需进一步实验验证和理论剖析其可行性。

本文优化了土壤和沉积物消解过程,通过 11 个国家标准物质验证水浴消解/AFS 测定 Se 的适用性;针对存在的 Cu、Pb 干扰,选取其含量高的标准物质为实验对象,通过 4 种处理方式分析干扰对测试结果的影响,探讨两类干扰产生的原因,试验采用浓盐酸控制干扰的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和设备

原子荧光光谱仪(型号 9320,北京吉天仪器有限公司),测量条件为:灯电流 80mA,负高压 280V,原子化高度 8.0mm,载气流量 300mL/min,屏蔽气流量 800mL/min,延迟时间 0.5s,积分时间 8.0s,积分方式为峰面积。

空心阴极灯(北京有色金属研究总院);恒温数显水浴锅(型号 HH-DZ-40,常州未来仪器制造有限公司),万分之一分析天平(型号 MSE125P-100-DU,德国赛多利斯公司)等。

### 1.2 样品和主要试剂

#### 1.2.1 土壤和水系沉积物标准物质

①方法适用性实验标准物质:GBW07406、

GBW07430、GBW07451、GBW07453、GBW07455、GBW07456、GBW07457 和 GBW07307a、GBW07311、GBW07312、GBW07362 等 11 个国家标准物质。考虑了标准物质类型及来源、待测物 Se 含量。②干扰实验标准物质:GBW07453(Ag、Bi、Cu 和 Pb 含量分别为  $0.092 \pm 0.013\text{mg/kg}$ 、 $0.98 \pm 0.03\text{mg/kg}$ 、 $28 \pm 1\text{mg/kg}$ 、 $40 \pm 2\text{mg/kg}$ ),GBW07311(Ag、Bi、Cu 和 Pb 含量分别为  $3.2 \pm 0.4\text{mg/kg}$ 、 $50 \pm 4\text{mg/kg}$ 、 $79 \pm 3\text{mg/kg}$ 、 $636 \pm 22\text{mg/kg}$ ),GBW07312(Ag、Bi、Cu 和 Pb 含量分别为  $1.15 \pm 0.11\text{mg/kg}$ 、 $10.9 \pm 0.9\text{mg/kg}$ 、 $1230 \pm 33\text{mg/kg}$ 、 $285 \pm 11\text{mg/kg}$ )。本实验所选用的土壤和水系沉积物标准物质中,Bi、Cu 和 Pb 含量中位数/最高值分别为 0.548/50mg/kg、26.6/1230mg/kg、29.5/636mg/kg。其中 GBW07453、GBW07311、GBW07312 分别代表干扰物含量中位数水平、Bi 和 Pb 干扰物含量最高、Cu 干扰物含量最高。③AFS 测定 Se 是否可加硫脲-抗坏血酸体系实验标准物质:随机选取 12 个标准物质 GBW07402、GBW07408、GBW07423、GBW07430、GBW07456、GBW07386、GBW07312、GBW07318、GBW07364、GBW07366、GBW07383、GBW07384,为补充实验。

#### 1.2.2 样品制备试剂

①浓盐酸(37%)、浓硝酸(65%)均为德国 Merck 公司的分析纯级试剂。②消解液:50%的王水。③硫脲-抗坏血酸溶液:用硫脲和抗坏血酸(西陇科学分析纯试剂)配制成质量浓度均为 4.0% 的溶液,介质为 10% 的浓盐酸。④氯化铁溶液:用六水合三氯化铁(国药集团分析纯试剂)配制成质量浓度为 7.0% 的溶液,介质为 1.0% 的浓盐酸。

#### 1.2.3 仪器所用试剂

①硼氢化钾溶液:用氢氧化钾(国药集团优级纯试剂)、硼氢化钾(西陇科学分析纯试剂)配制成质量浓度为 1.0% 的溶液,介质为 0.50% 的氢氧化钾溶液。②载流:5% 的浓盐酸。③硒标准溶液:用 100mg/L 母液(GBW30026,北京坛墨质检科技有限公司)配制成浓度为  $5.00\mu\text{g/L}$  的溶液,介质为 10% 的浓盐酸。

### 1.3 样品测试

#### 1.3.1 样品消解

称取过 0.074mm 尼龙筛的混匀样品 0.20g(精确至 0.0001g)于干燥、具塞的 50.0mL 玻璃比色管底部,沿管壁加入新配制的 50% 的王水 10.0mL,充分轻摇后盖塞、放置水浴锅。待水沸后计时

180min,每间隔30min摇匀消解液一次;样品消解完成后,自然冷却、超纯水定容。同时做样品空白。

### 1.3.2 消解液处理

(1) 方法适用性实验:对于Cu、Pb含量较低的样品直接取上清液上机测试;对于Cu、Pb含量较高的样品(如矿区、冶炼区土壤),移取5.0mL上清液于进样小管,加入1.0mL浓盐酸、摇匀、上机测试。盐酸去除Cu、Pb干扰的可行性实验与此实验相同。

(2)  $Fe^{3+}$ 去除干扰效果实验:移取5.0mL上清液于进样小管,加入浓盐酸、氯化铁溶液各1.0mL,摇匀直接上机测试;移取5.0mL上清液于进样小管,加入1.0mL氯化铁溶液,摇匀直接上机测试。

(3) 硫脲-抗坏血酸溶液对AFS测定Se的影响实验:移取5.0mL上清液于进样小管,加入5.0mL硫脲-抗坏血酸溶液,摇匀、放置30min后上机测试(硫脲-抗坏血酸溶液含量与GB/T 22105—2008中AFS测定As的一致)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法的适用性

#### 2.1.1 仪器参数

标准曲线。①标准使用液浓度的确定:结合标样值的中位数、仪器的线性范围、元素的物理特性,Se的标准曲线溶液浓度最高点可设置为5.000  $\mu\text{g/L}$ 。②标准曲线的建立:Se受酸度影响较小<sup>[19,21]</sup>,可采用仪器自动配制标准溶液、建立标准曲线;仪器自动稀释、建立的标准曲线相关系数易达0.9999及以上,进一步说明了Se荧光信号受酸度影响较小。

优化参数。HJ 694—2014规定Se的方法检出

限为0.3  $\mu\text{g/L}$ ,检出下限为1.2  $\mu\text{g/L}$ ,高于国家标准物质中Se含量最小值折算浓度0.152  $\mu\text{g/L}$ 。本文通过增加灯电流、提高检测器负高压、缩短光程、减少载气流速、增加屏蔽气流量等参数提高仪器灵敏度,如载气流量/屏蔽气流量分别为300/600 mL/min、300/800 mL/min、400/800 mL/min时,1.000  $\mu\text{g/L}$ 的Se溶液荧光强度分别为146.60、156.26、129.90。实验结果说明,提高屏蔽气流量能减少荧光猝灭,适当降低载气流量可使氢化物充分原子化。Se校准曲线的斜率,由仪器默认参数时对应的63.99提升至优化后的118.8,灵敏度提高了近一倍。

#### 2.1.2 水浴消解的适用性

通过11份样品空白进行测试和计算,Se的方法检出限为0.008 mg/kg。土壤及水系沉积物的11个标准物质测试结果(表1)表明,Se的相对标准偏差为0.5%~11.0%,满足HJ/T 166—2004《土壤环境监测技术规范》和DZ/T 0258—2014《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》的最严要求“检测项目含量介于检出限三倍以上与1%之间,精密度不大于15%”。Se的平均相对误差为-16.3%~9.5%,满足HJ/T 166—2004和DZ/T 0258—2014的准确度最严要求“检测项目含量在检出限三倍以上与1%之间(对应的相对误差范围是-20.6%~25%)”。

与标准方法DZ/T 0279.14—2016、HJ 680—2013相比,消解设备水浴锅的成本低,消解环节少、操作简单。本方法检出限比DZ/T 0279.14—2016和HJ 680—2013略低,精密度与三个标准方法相当,相对误差比HJ 680—2013的相对误差(-25.0%~8.6%)更小。

表1 标准物质中硒测定结果

Table 1 Determination results of selenium in certified reference materials of soils and sediments

标准物质编号	标准物质采样地区	Se 认定值 (mg/kg)	Se 含量6次测定 平均值 (mg/kg)	RSD (%)	平均相对误差 (%)	$\overline{\Delta\lg C}$ (GBW)
GBW07406	广东阳春多金属矿区黄色红壤	1.34 ± 0.17	1.440	4.3	7.5	0.031
GBW07430	珠江三角洲	0.51 ± 0.05	0.477	2.4	-6.5	0.029
GBW07451	山东日照市黄海滩涂沉积物	0.11 ± 0.02	0.093	11.0	-15.5	0.073
GBW07453	广东阳江市南海滩涂沉积物	0.20 ± 0.03	0.174	6.4	-13.0	0.060
GBW07455	安徽五河淮河沉积物	0.14 ± 0.02	0.129	4.6	-7.9	0.036
GBW07456	江苏张家港长江沉积物	0.29 ± 0.04	0.285	6.6	-1.7	0.008
GBW07457	湖南益阳市湘江沉积物	0.44 ± 0.05	0.459	0.5	4.4	0.018
GBW07307a	辽宁开原铅锌矿区	(0.26)	0.251	4.9	-3.5	0.015
GBW07311	湖南柿竹园多金属矿区	0.20 ± 0.05	0.219	7.1	9.5	0.039
GBW07312	广东阳春多金属矿区	0.25 ± 0.03	0.241	4.8	-3.6	0.016
GBW07362	青海拉下水铜镍矿区	0.24 ± 0.02	0.201	3.8	-16.3	0.077

## 2.2 干扰来源及消除

### 2.2.1 干扰来源

根据干扰产生的原因和来源,本文将 AFS 测定 Se 的干扰分为两类。一是 Cu 的干扰:硼氢化钾在酸性条件下产生大量活性基态氢,还原  $Cu^{2+}$  为  $Cu^0$  单质;单质微粒以碰撞、吸附、包裹等形式与寿命极短的目标氢化物发生气固相反应,从而减少传输至原子化器目标氢化物,因此造成测试结果偏低,该负干扰在 AFS 测定 Se、As、Sb 等元素中普遍存在。二是 Pb 的干扰:硒灯阴极材质为 Se、Pb 合金,Pb 在特定条件亦可发生氢化反应,生成  $PbH_4$  在氩氢火焰中经热分解、氢自由基碰撞形成基态铅原子,吸收空心阴极灯中经溅射、激发的铅特征谱线跃迁至高能激发态,在返回至低能级过程中辐射 Pb 的特征荧光谱线 205.3nm (3.4%, 相对灵敏度)、217.0nm (100%)、261.4nm (2.1%)、283.3nm (42%)、368.3nm (0.48%)<sup>[25]</sup>。Pb 的特征荧光谱线与待测元素 Se 的分析线 196.0nm (100%)、204.0nm (16%)、206.3nm (3.8%)、207.5nm (0.83%) 的荧光信号,均进入光电倍增管检测器被转化为电信号输出,因而样品中 Pb 对 Se 形成正干扰。该干扰由硒灯材质、样品基体元素和 AFS 分光系统共同造成,具有专一性。

### 2.2.2 干扰消除

AFS 测定 Se 存在 Pb 的干扰,尚未引起阴极灯制造商、AFS 制造商以及学者的注意。郭小伟等<sup>[19]</sup>最先发现 AFS 测定 Se 存在 Cu 干扰并通过  $Fe^{3+}$  控制;此后一些研究进一步佐证了该干扰<sup>[12-14]</sup>,发现  $Fe^{3+}$  需要与酸度保持合适比例才能控制干扰。以干扰物含量处于所有标准物质中位数水平的 GBW07453 和 Pb、Cu 含量最高的标准物质 GBW07311、GBW07312 为研究对象,采用  $Fe^{3+}$ 、浓盐酸、 $Fe^{3+}$ -浓盐酸、不处理等四种处理方式验证  $Fe^{3+}$  的去除干扰效果和浓盐酸抑制干扰情况,测定结果见表 2。

据表 2 可知,对于 Cu、Pb 含量处于标准物质中

位数水平的 GBW07453,各处理方式结果无显著差异且均能满足质控要求;对于 Pb、Cu 含量分别最高的标准物质 GBW07311、GBW07312,只有浓盐酸的处理方式均能满足认定值要求,此时盐酸浓度为 23%,因此保证样品溶液盐酸浓度不低于 23% 可以有效抑制 Cu、Pb 两类干扰对 AFS 测定 Se 的影响。

(1)Pb 的干扰控制:对于 Pb 含量最高的标准物质 GBW07311 和较高的标准物质 GBW07312,Se 含量随上机溶液中酸度的增加而减少,与陈曦等<sup>[26]</sup>测试 BW07358 (Pb 含量为  $210 \pm 16\text{mg/kg}$ ) 结果现象一致;上机溶液盐酸含量超过 23% 时,测试结果落在标准物质不确定度范围。初步说明,对 Pb 含量较高的样品,AFS 测定 Se 的结果随着盐酸体积分数增加而减小,最终能准确分析。该实验规律佐证了戴亚明研究结论<sup>[27]</sup>,氢化反应溶液酸度 pH 为 8.50 时  $PbH_4$  产率最高,pH < 2.0 时几乎不产生  $PbH_4$ ,因而可以通过提高上机溶液酸度控制 Pb 的正干扰。

(2)Cu 的干扰控制:对 Cu 含量最高的标准物质 GBW07312,Se 测试结果随上清液、盐酸-铁盐、铁盐等三种处理方式中  $Fe^{3+}$  含量的增加而增加。AFS 测定 Se 结果与  $Fe^{3+}$  含量呈正相关,表明采用高氧化电位的  $Fe^{3+}$  竞争硼氢化钾能够减缓  $Cu^0$  的生成;值得注意的是并非  $Fe^{3+}$  含量越高测试结果越好,需盐酸、铁盐合适搭配; $Fe^{3+}$  含量高时测试结果明显偏离认定值,其原因可能是  $Fe^{3+}$  与酸度比例不合适<sup>[12-14]</sup>。同时,经盐酸处理的测试结果比未经处理的上清液略高且与认定值吻合,说明采用盐酸即可有效降低  $Cu^{2+}$  的负干扰,其原因可能是  $Cl^-$  的络合作用提高了  $Cu^{2+}$  氧化电位,实现了  $Fe^{3+}$  的部分功能,即:牵制了  $Cu^{2+}$  还原为  $Cu^0$ 。

综上,增加溶液酸度、 $Cl^-$  浓度,可以有效降低 AFS 测定 Se 时 Pb 的正干扰和  $Cu^{2+}$  等离子的负干扰;浓盐酸可同时增加酸度和提供  $Cl^-$ ,盐酸浓度达 23% 时可以有效控制 AFS 测定土壤和水系沉积物中 Se 的干扰。

表 2 不同方式处理土壤及水系沉积物硒的测定结果

Table 2 Analytical results of selenium in soil and sediment pretreated with different methods

样品处理 方式	$Fe^{3+}$ 含量	盐酸浓度 (%) <sup>③</sup>	GBW07453				GBW07311				GBW07312			
			测定值 (mg/kg)		认定值 (mg/kg)		测定值 (mg/kg)		认定值 (mg/kg)		测定值 (mg/kg)		认定值 (mg/kg)	
铁盐	0.83x% + 1.17% (1.20%)	6.25	0.179	0.171	0.175	0.20 ± 0.03	0.502	0.463	0.448	0.20 ± 0.05	0.324	0.310	0.330	0.25 ± 0.03
上清液	x% <sup>①</sup> (0.04%) <sup>②</sup>	7.50	0.162	0.163	0.172	0.20 ± 0.03	0.341	0.331	0.340	0.20 ± 0.05	0.178	0.185	0.176	0.25 ± 0.03
盐酸-铁盐	0.86x% + 1.00% (1.03%)	19.6	0.170	0.164	0.166	0.20 ± 0.03	0.328	0.339	0.339	0.20 ± 0.05	0.288	0.298	0.300	0.25 ± 0.03
盐酸	0.83x% (0.03%)	22.9	0.165	0.161	0.168	0.20 ± 0.03	0.230	0.232	0.229	0.20 ± 0.05	0.245	0.253	0.254	0.25 ± 0.03

注:①x% 为样品中溶出的  $Fe^{3+}$  含量,②括号内取值为所有土壤及水系沉积物中  $Fe_2O_3$  中位数 5.00% 折算后  $Fe^{3+}$  含量,③未考虑消解过程盐酸损失。

### 2.2.3 硫脲-抗坏血酸溶液对 AFS 测定 Se 的影响

经水浴消解的 6 个土壤标准物质、6 个水系沉积物标准物质,分别采用浓盐酸、硫脲-抗坏血酸处理,Se 测试结果见表 3:对于浓盐酸处理,标准物质测试结果虽然没有全部在认定值范围内,但能满足日常分析质量控制要求。对于硫脲-抗坏血酸处理,测试结果明显低于认定值,且回收率差异较大,GBW07423 中 Se 回收率仅有 8.0%;其原因可能是硫脲-抗坏血酸和亚硒酸( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ )、亚硒酸根( $\text{SeO}_3^{2-}$ )的化学反应正在进行。因此,AFS 测定各类样品中 Se 时均加入硫脲-抗坏血酸溶液将使测试结果偏低。

理论实验均表明,砷酸根( $\text{AsO}_4^{3-}$ )、砷酸( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )由 +5 价被硫脲-抗坏血酸溶液还原为 +3 价,继而被

硼氢化钾溶液还原为氢化物  $\text{AsH}_3$ 。据能斯特方程和热力学第三定律可知, $E^\circ$ (硫脲-抗坏血酸/硫脲-抗坏血酸对应的还原态)  $< E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3)$ 。由标准电极电位表<sup>[28]</sup>可知, $E^\circ(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}^0) = 0.740\text{V}$ , $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.559\text{V}$ ,因而  $E^\circ$ (硫脲-抗坏血酸/硫脲-抗坏血酸对应的还原态)  $< E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) < E^\circ(\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}^0)$ ,所以硫脲-抗坏血酸溶液能将  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$  直接还原为单质  $\text{Se}^0$ 。李倩等<sup>[29]</sup>采用硫脲-亚硫酸钠工艺从硒酸泥中制备粗硒,李小芳等<sup>[30]</sup>选用抗坏血酸还原亚硒酸钠获得纳米硒,进一步佐证了硫脲、抗坏血酸可以与  $\text{SeO}_3^{2-}$  发生氧化还原反应生成单质  $\text{Se}^0$ 。因此,AFS 测定 Se 时加入硫脲-抗坏血酸溶液将影响测试结果的准确度,理论分析与实验结果相吻合。

表 3 硫脲-抗坏血酸和浓盐酸处理方式对硒测试的影响

Table 3 Effects of treatment with thiourea-ascorbic acid and hydrochloric acid on selenium in soil sample

样品类型	标准物质编号	标准物质采样地区	Se 认定值 (mg/kg)	浓盐酸处理		硫脲-抗坏血酸处理	
				Se 测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	Se 测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
土壤	GBW07402	内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土	0.16 ± 0.03	0.131	82.0	0.034	21.4
	GBW07408	陕西洛川黄土	0.10 ± 0.01	0.083	80.0	0.013	13.0
	GBW07423	洪泽湖沉积物	0.15 ± 0.03	0.131	87.5	0.012	8.00
	GBW07430	珠江三角洲	0.51 ± 0.05	0.454	88.9	0.049	9.61
	GBW07456	江苏张家港长江沉积物	0.29 ± 0.03	0.276	95.1	0.059	20.4
	GBW07386	江西省南昌市扬子洲	0.30 ± 0.01	0.268	89.4	0.036	12.0
水系沉积物	GBW07312	广东阳春多金属矿区	0.25 ± 0.03	0.273	109	0.101	40.2
	GBW07318	四川西昌多种火成岩和沉积岩分布区	(0.15)	0.178	119	0.085	56.5
	GBW07364	新疆吐鲁番小热泉水铜矿区	1.55 ± 0.34	1.54	99.2	0.277	17.9
	GBW07366	江西德兴银山多金属矿区	0.69 ± 0.08	0.704	102	0.113	16.3
	GBW07383	湖南汝城花岗岩区	0.652 ± 0.066	0.618	94.8	0.100	15.3
	GBW07384	江西资溪花岗岩区	0.261 ± 0.028	0.223	85.3	0.047	17.9

## 3 结论

本文建立了 50% 王水水浴消解,AFS 测定土壤及水系沉积物中 Se 的方法,其检出限、精密度、准确度等技术指标满足 HJ/T 166—2004 和 DZ/T 0258—2014 的质量控制要求。该方法消解设备、过程简便,比现有标准方法的检出限、准确度等指标更有优势。同时研究了 AFS 法测定土壤和沉积物中 Se 的干扰来源和控制方法:对于  $\text{Cu}^{2+}$  等金属离子的负干扰和硒灯阴极材质中 Pb 引起的正干扰,通过增加样品溶液中盐酸含量至 23% 以上可以有效控制;对 Se 灯阴极材质,需研究采用纯 Se 或其他不能与硼氢化物发生氢化反应的金属代替 Pb 的可行性,或 AFS 增加分光系统以减少谱线重叠干扰。

## 4 参考文献

- [1] 吕莉,李源,井美娇,等.氢化物发生-原子荧光光谱法测定三种鸡蛋中硒含量的研究[J].光谱学与光谱分析,2019,39(2):607-611.  
Lü L, Li Y, Jing M J, et al. Determination of selenium in three kinds of eggs by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(2): 607-611.
- [2] 李杰,刘久臣,汤奇峰,等.川西高原地区水体中硒含量及分布特征研究[J].岩矿测试,2018,37(2):183-192.  
Li J, Liu J C, Tang Q F, et al. Study of the contents and distribution of selenium in water samples from the Western Sichuan plateau and the incidence of Kaschin

- Beck disease [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37 (2): 183 - 192.
- [3] 李刚, 胡斯宪, 陈琳玲. 原子荧光光谱分析技术的创新与发展 [J]. *岩矿测试*, 2013, 32 (3): 358 - 376.  
Li G, Hu S X, Chen L L. Innovation and development for AFS analysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32 (3): 358 - 376.
- [4] 钱薇, 唐昊冶, 王如海, 等. 一次消解土壤样品测定汞、砷和硒 [J]. *分析化学*, 2017, 45 (8): 1215 - 1221.  
Qian W, Tang H Y, Wang R H, et al. Determination of mercury, arsenic and selenium in soils by one - time digestion [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45 (8): 1215 - 1221.
- [5] 李自强, 胡斯宪, 李小英, 等. 水浴浸提 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱法同时测定土壤污染普查样品中砷和汞 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2018, 54 (4): 480 - 483.  
Li Z Q, Hu S X, Li X Y, et al. Determination of As and Hg in survey samples of soil pollution by HG - AFS with water bath extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54 (4): 480 - 483.
- [6] 杨常青, 张双双, 吴楠, 等. 微波消解 - 氢化物发生原子荧光光谱法和质谱法测定高有机质无烟煤中汞的可行性研究 [J]. *岩矿测试*, 2016, 35 (5): 481 - 487.  
Yang C Q, Zhang S S, Wu N, et al. Feasibility study on content determination of mercury and arsenic in high organic anthracite by microwave digestion - HGAFS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35 (5): 481 - 487.
- [7] 刘阁, 李清昌. 氢化物原子荧光法同时测定土壤样品中砷 [J]. *有色矿冶*, 2013, 29 (5): 62 - 64.  
Liu G, Li Q C. HG - AFS determination of arsenic and antimony in soil [J]. *Non - Ferrous Mining and Metallurgy*, 2013, 29 (5): 62 - 64.
- [8] 徐国栋, 葛建华, 贾慧娟, 等. 水浴浸提 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱法同时测定地质样品中痕量砷和汞 [J]. *岩矿测试*, 2010, 29 (4): 391 - 394.  
Xu G D, Ge J H, Jia H X, et al. Simultaneous determination of trace arsenic and mercury in geological samples by HG - AFS with water bath soaking sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29 (4): 391 - 394.
- [9] 赵振平, 张怀成, 冷家峰, 等. 王水消解蒸气发生 - 原子荧光光谱法测定土壤中的砷、锑和汞 [J]. *环境监测*, 2004, 20 (1): 44 - 46.  
Zhao Z P, Zhang H C, Leng J F, et al. The method of VG - AFS with clearing by aqua regia to determine As, Sb and Hg in the soil [J]. *Environmental Monitoring of*
- China*, 2004, 20 (1): 44 - 46.
- [10] 李彩虹, 杨春霞, 赵银宝. 氢化物发生 - 原子荧光法测定土壤中砷、汞的方法 [J]. *西北农业学报*, 2013, 22 (7): 200 - 204.  
Li C H, Yang C X, Zhao Y B. Determination of As and Hg in soil by HG - AFS [J]. *Acta Agriculturae Boreali - Occidentalis Sinica*, 2013, 22 (7): 200 - 204.
- [11] 李艳, 程永毅, 陈可雅, 等. 王水加辅助酸微波消解 - 原子荧光法测定土壤砷、硒 [J]. *西南大学学报 (自然科学版)*, 2016, 38 (11): 155 - 160.  
Li Y, Cheng Y Y, Chen K Y, et al. Determination of soil arsenic and selenium by atomic fluorescence under microwave digestion with aqua regia plus assisted acid [J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2016, 38 (11): 155 - 160.
- [12] 苏文峰, 李刚. 焙烧分离 - 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定土壤样品中微量硒 [J]. *岩矿测试*, 2008, 27 (2): 120 - 122.  
Su W F, Li G. Determination of trace selenium in soil samples by HG - AFS with baking separation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27 (2): 120 - 122.
- [13] 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.  
Zhang J M, Fan F, Ren P. Elimination of interference in the determination of selenium in rocks by HG - AFS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1993, 12 (4): 264 - 267.
- [14] 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.  
Xu B L. Interference of elements and its elimination in HG - AFS determination of selenium [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1985, 13 (1): 29 - 33.
- [15] 王丹君. 原子荧光光谱法测定土壤中的硒 [J]. *理化检验 (化学分册)*, 2014, 50 (7): 914 - 915.  
Wang D J. Determination of selenium in soil with AFS [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50 (7): 914 - 915.
- [16] 陈志兵. 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 [J]. *岩矿测试*, 2002, 21 (4): 311 - 314.  
Chen Z B. Determination of trace selenium in soils by HG - AFS in alkaline mode [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21 (4): 311 - 314.
- [17] 邵建辉. 原子荧光法测定土壤中痕量硒元素 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (5): 177 - 178.  
Shao J H. Determination of trace selenium in soil by AFS [J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35 (5): 177 - 178.

- [18] 陶秋丽,韩张雄,熊英,等.微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定粉煤灰中的硒[J].岩矿测试,2013,32(3):445-448.  
Tao Q L, Han Z X, Xiong Y, et al. Determination of selenium in coal ash with microwave digestion and HG-AFS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 445-448.
- [19] 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,1983,2(4):288-292.  
Guo X W, Zhang W Q, Yang M Y. Determination of trace amount of selenium and tellurium in geological samples by HG-AFS[J]. Acta Petrologica Mineralogica et Analytica, 1983, 2(4): 288-292.
- [20] 薛超群,郭敏.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤样品中不同价态的硒[J].岩矿测试,2012,31(6):980-984.  
Xue C Q, Guo M. Analysis of different valence states of selenium in geological samples by HG-AFS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(6): 980-984.
- [21] 张洁,阳国运.树脂交换分离-电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿中钨钼锡锗硒碲[J].岩矿测试,2018,37(6):657-663.  
Zhang J, Yang G Y. Determination of tungsten, molybdenum, tin, germanium, selenium and tellurium in lead-zinc ore by ICP-MS with resin exchange separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 657-663.
- [22] 莫永涛,王琦,谢意南,等.水浴消解-原子荧光法同时测定沉积物中锑与硒[J].广东化工,2015,42(7):167-169.  
Mo Y T, Wang Q, Xie Y N, et al. Simultaneous determination of antimony and selenium in the sediment by nitromurlatic acid water bath digestion-AFS[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(7): 167-169.
- [23] 刘明钟,汤志勇,刘霁欣,等.原子荧光光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2007:229-233.  
Liu M Z, Tang Z Y, Liu J X, et al. Analysis by AFS[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 229-233.
- [24] 张立新,陈志勇,周新青.氢化物发生原子荧光法在测定土壤中浸出硒、总硒的应用[J].中国环境监测,2006,22(2):29-31.  
Zhang L X, Chen Z Y, Zhou X Q. Determination of trace selenium in soil by HG-AFS[J]. Environmental Monitoring of China, 2006, 22(2): 29-31.
- [25] 陶琛,李春生,初威澄,等.非色散原子荧光光谱法同时检测硒和铅的光源干扰校正方法研究[J].分析化学,2019,47(1):163-168.  
Tao C, Li C S, Chu W C, et al. Correction method of light source interference for simultaneous determination of selenium and lead by non-dispersive hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(1): 163-168.
- [26] 陈曦,赵伯燕,陈艳梅,等.不同介质对氢化物发生原子荧光光谱法测定硒的影响[J].微量元素与健康研究,2012,29(5):2.  
Chen X, Zhao B Y, Chen Y M, et al. Effect of different media on determination of selenium by HG-AFS[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2012, 29(5): 2.
- [27] 戴亚明.铅的氢化物发生机理研究及钢铁中痕量铅的测定[J].理化检验(化学分册),2005,41(10):712-717.  
Dai Y M. HG-AFS determination of trace amounts of lead in iron and steel[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2005, 41(10): 712-717.
- [28] 李俊义,徐书绅,张渔夫,等.分析化学[M].北京:高等教育出版社,1984:602-605,629-646.  
Li J Y, Xu S S, Zhang Y F, et al. Analytical Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1984: 602-605, 629-646.
- [29] 李倩,张宝,申文前,等.硒酸泥制备粗硒新工艺[J].中南大学学报(自然科学版),2011,42(8):2209-2214.  
Li Q, Zhang B, Shen W Q, et al. Novel technology for preparation of crude Se from selenium acid mud[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(8): 2209-2214.
- [30] 李小芳,冯小强,章志典,等.羧甲基壳聚糖软模板法制备纳米硒[J].材料科学与工程学报,2013,31(6):886-890.  
Li X F, Feng X Q, Zhang Z D, et al. Preparation of nano-selenium using carboxymethyl chitosan as template[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(6): 886-890.

# Interference Sources and Elimination Methods for the Determination of Selenium in Soil and Water Sediment by Atomic Fluorescence Spectrometry

ZHAO Zong-sheng<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-xue<sup>1</sup>, JIANG Xiao-xu<sup>2</sup>, ZHAO Lin-lin<sup>1</sup>, ZHANG Lin-lin<sup>2\*</sup>

(1. Henan Province Key Laboratory of Heavy-metal Pollution Monitoring and Remediation, Jiyuan 459000, China;

2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The interferences of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{4+}$  need to be controlled for the determination of Se in soil and sediment by AFS.
- (2) Theory and experiment indicate that Cu and Pb can result in negative and positive interference to Se determination by AFS, respectively.
- (3) Concentrated hydrochloric acid inhibited the chemical formation of  $\text{Cu}^0$  and  $\text{PbH}_4$ , eliminating the interference of Se determination by AFS.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS) has advantages of high sensitivity, simple structure and easy operation, but the digestion process of the standard analysis method for determination of Se in soil is cumbersome and readily produces interference.

**OBJECTIVES:** To evaluate the applicability of Se determination in soil and sediment by water bath digestion/AFS, and uncover the main interference and elimination methods.

**METHODS:** Based on the standard method of GB/T 22105—2008, boiling water bath of aqua regia was used to digest Se in soil and sediment. Four treatments, including  $\text{Fe}^{3+}$ , concentrated hydrochloric acid,  $\text{Fe}^{3+}$  with concentrated hydrochloric acid, and water bath solution, were used to eliminate the interference of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{4+}$ .

**RESULTS:** The detection limit of Se by this method was 0.008 mg/kg, the relative standard deviation of the test reference materials was 0.5%–11%, and the relative error was -16.3%–9.5%, better than the detection limit (0.01 mg/kg), precision (0.79%–23.1%) and accuracy of the industry standard HJ 680—2013.

**CONCLUSIONS:** According to the experiment, it is proposed to add concentrated hydrochloric acid to the water bath digestion solution without adding thiourea-ascorbic acid. By increasing the acidity and  $\text{Cl}^-$  concentration of the solution and keeping the concentration of hydrochloric acid in the sample higher than 23%, the reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Pb}^{4+}$  to form  $\text{PbH}_4$  can be inhibited. The negative interference of Cu and the positive interference of Pb are effectively reduced, and the precision and accuracy of Se measured by AFS are improved.

**KEY WORDS:** soil; sediment; water bath digestion; selenium; Atomic Fluorescence Spectrometry; interference elimination