

# 氢化物发生-原子荧光法同时测定土壤样品中 As 和 Se

常青, 张培新, 高孝礼 (江苏省地质调查研究院, 江苏南京 210018)

**摘要** [目的] 研究采用氢化物发生-原子荧光法同时测定土壤样品中 As 和 Se 含量的可行性。[方法] 研究炉高、负高压、灯电流、载气流速、屏蔽气流速、还原剂种类、酸度浓度、硼氢化钾浓度对原子荧光法同时测定 As 和 Se 含量的影响, 采用氢化物原子荧光光谱法同时测定土壤样品 As 和 Se 含量。[结果] 氢化物发生-原子荧光法测定 As 的检出限为 0.370 ng/mL, Se 的检出限为 0.430 ng/mL, As 和 Se 的相对标准偏差分别为 1.28% 和 2.73%。[结论] 氢化物发生-原子荧光法用于同时测定土壤样品中 As 和 Se 含量可行, 能完全满足土壤样中 As、Se 的测定要求。

**关键词** As; Se; 原子荧光法

中图分类号 S158.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)14-162-04

## Simultaneous Determination of As and Se in Soil Samples by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

CHANG Qing, ZHANG Pei-xin, GAO Xiao-li (Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018)

**Abstract** [Objective] To research the feasibility of simultaneous determination of As and Se in soil samples by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry. [Method] we researched the effects of furnace height, negative high voltage, lamp current, flow rate of carrier gas, flow rate of shield gas, type of reducing agent, acidity concentration and potassium borohydride concentration on the As and Se contents by Atomic Fluorescence Spectrometry. Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry were used to simultaneously detect the As and Se contents in soil samples. [Result] Detection limits of As and Se by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry were 0.370 and 0.430 ng/mL, respectively. The relative standard deviations of As and Se were 1.28% and 2.73%, respectively. [Conclusion] It is feasible to use Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry to detect the As and Se contents in soil samples, which fully meets the detection requirements of As and Se in soil samples.

**Key words** As; Se; Atomic Fluorescence Spectrometry

砷(As)是地壳中普遍存在的一种非金属元素, 主要以硫化物的形式存在, 如雄黄( $As_4S_4$ )、雌黄( $As_2S_3$ )、黄铁矿( $Fe-AsS$ )等<sup>[1]</sup>。因其特殊的类金属性和韧性<sup>[2]</sup>, As 主要用于与 Cu、Pb 及其他金属形成合金。随着社会经济和工业的发展, 许多国家面临严重的 As 污染威胁, As 污染已成为人们普遍关注的环境问题之一。硒(Se)是生命活动中必需的微量元素, 在人体中以硒蛋白的形式存在, 具有提高免疫、抗氧化、抗肿瘤、延缓衰老、解毒和抗辐射等生物与生理功能。人体 Se 缺乏会降低硒蛋白的表达及生物学功能的正常发挥, 会引起贫血、冠心病、高血压、癌症等 40 余种疾病, 适量补 Se 有利于人体健康<sup>[3-5]</sup>。但 Se 对人体的有益生理功能必需控制在安全浓度范围之内, 过量补 Se 又会引起生物体中毒<sup>[6]</sup>。

As 的主要检测技术包括原子光谱(原子吸收和原子荧光)、电感耦合等离子体质谱、有机质谱<sup>[7-9]</sup>。这几种检测技术各有优势, 如原子荧光光谱具有运行成本低、仪器价格低廉、便于维护的特点; 电感耦合等离子体质谱具有检测限低、线性范围宽、稳定的优点; 有机质谱(电喷雾)则能提供化合物的结构信息, 便于化合物的定性。近年来, 原子荧光光谱技术逐步被完善, 可以实现 As 与其他多种元素的同时测定<sup>[10-11]</sup>。目前, 测定 Se 的方法主要有光学分析法(分光光度法、荧光法、原子荧光光谱法、原子吸收法等)<sup>[12-14]</sup>、电化学分析法(阴极溶出伏安法、极谱法等)<sup>[15-16]</sup>、色谱学分析法(离子色谱法、高效液相色谱法、气相色谱法等)<sup>[17]</sup>、联用技术(电感耦合等离子体质谱法)等<sup>[18-19]</sup>, 每种方法都有其优缺点, 可针对不同情况选择适当的检测方法。以上方法都是

单独测定 As 和 Se, 分析操作繁琐, 易造成大量试剂浪费。笔者采用王水一次消解土样, 用原子荧光光度法同时测定土壤中的 As、Se 含量, 旨在为提高 As 和 Se 含量测定的精密度和准确度提供科学依据。

## 1 材料与方法

**1.1 供试仪器** 氢化物发生双道原子荧光分光光度计(北京吉天, AFS820)。

**1.2 供试剂** 1+1 王水(盐酸与硝酸按体积比 1:3 混合后, 加入等体积蒸馏水稀释), 2% 硼氢化钾溶液(取 1.00 g 氢氧化钾加入 200 mL 蒸馏水溶解, 加入 4.00 g 硼氢化钾), 10% 硫脲溶液, 10% 抗坏血酸溶液, 10% 草酸溶液, 100  $\mu\text{g/L}$  As 标准储备液, 100  $\mu\text{g/L}$  Se 标准储备液, 1.00  $\mu\text{g/mL}$  As 标准使用液(吸取 1.00 mL As 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 蒸馏水定容), 1.00  $\mu\text{g/mL}$  Se 标准溶液(吸取 1.00 mL Se 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 蒸馏水定容)。

**1.3 试验步骤** 50 mL 比色管中加入 1.00  $\mu\text{g/mL}$  As、Se 标准使用液各 0.5 mL, 1+1 王水 15 mL, 还原剂 0.5 g,  $\text{Fe}^{3+}$  50 mg, 摇匀放置 30 min, 在原子荧光光度计上与 2%  $\text{KBH}_4$  反应, 测定荧光强度值。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件试验

**2.1.1 灯电流。** 加大空心阴极灯灯电流主要为了增加元素灯发射的谱线强度, 元素蒸气被照射后被激发强度加大, 从而增加荧光强度, 提高灵敏度。从图 1 可见, As 的灯电流大于 100 mA、Se 大于 120 mA 时, 荧光强度反而随着灯电流的增加而减小, 这是由于灯电流过大, 激发元素浓度过大造成自吸, 从而激发强度变小。根据测定浓度大小确定测定灵敏度, 在小于自吸的电流内选择合适灯电流。

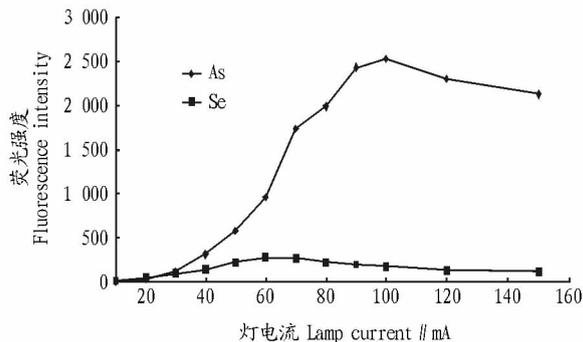


图1 灯电流对 As 和 Se 荧光强度的影响

Fig. 1 Effects of lamp current on the fluorescence intensities of As and Se

**2.1.2 负高压。**负高压作用主要增加光电倍增管电压,放大荧光强度转化成的电信号,负高压过低,没有足够的灵敏度;负高压过高,一方面减少光电倍增管寿命,另一方面超出光电倍增管线性范围,导致信号变得不稳定。从图 2 可见,根据浓度大小测定灵敏度,在光电倍增管线性工作区间选择合适的负高压。随着负高压的增长,As 和 Se 的荧光强度随之升高,负高压为 450 V 时,二者荧光强度达最大,之后反而下降。

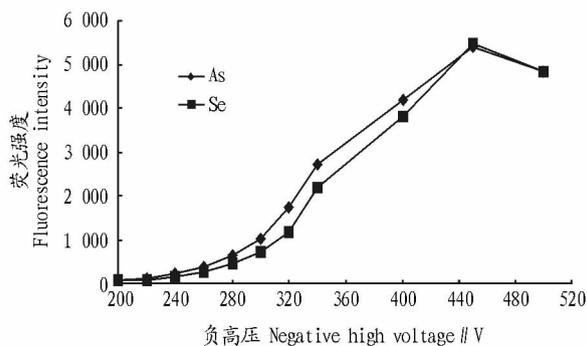


图2 负高压对 As 和 Se 荧光强度的影响

Fig. 2 Effects of negative high voltage on the fluorescence intensities of As and Se

**2.1.3 炉高。**生成的氢化物在炉口不同高度的浓度不同,接近炉口未分解的氢化物浓度较高,远离炉口氢化物分解的元素蒸气浓度由于扩散作用变小,只有在合适的高度才有最大灵敏度。不同元素在炉口最大蒸气浓度所处高度不同,如双道测定需要综合考虑 2 个元素的合适高度。从图 3 可见,当炉高低于 6 cm 时,As 和 Se 的荧光强度急剧上升,其实这是假信号,主要由于炉口接近日盲管口,造成部分遮挡。炉高为 6 ~ 15 cm,As 的荧光强度相差不大,说明 As 相对稳定。而 Se 则随炉高的增加,荧光强度缓慢下降,说明 Se 稳定性稍差。当炉高为 7 ~ 9 cm 时灵敏度较高,且随着炉高的增加,Se 的灵敏度明显下降,因此选择炉高 8 cm 较为合适。

**2.1.4 载气。**载气的作用一是将测定溶液与硼氢化钾混合后送至气液分离器,二是将生成的氢化物载至原子化器,氢化物在炉口点火后生成元素蒸气。没有载气易造成因生成氢气使局部气压过高发生爆裂等安全事故,因此,从安全角度,仪器默认设置如果没有载气将不能测定。气流量过小,

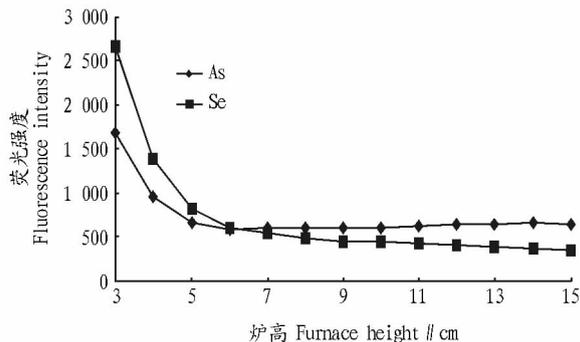


图3 炉高对 As 和 Se 荧光强度的影响

Fig. 3 Effects of furnace height on the fluorescence intensities of As and Se

造成氢化物输送不畅,火焰无力,记忆严重,但灵敏度较高,仪器默认最低流量(300 mL/min)。气流量过大,会造成生成的氢化物在炉口停留时间过短,难以生成火焰,分解成原子蒸气过程不完全,灵敏度急剧下降,仪器默认最高流量(800 mL/min)。

设定载气流速为 300 ~ 1 000 mL/min 时,载气流速越大,荧光强度越低,选择载气流速为 300 mL/min(图 4)。

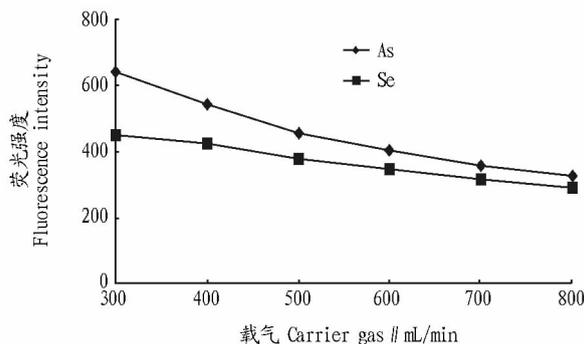


图4 载气对 As 和 Se 荧光强度的影响

Fig. 4 Effects of carrier gas on the fluorescence intensities of As and Se

**2.1.5 屏蔽气。**屏蔽气主要作用是在火焰周围形成稳定的屏蔽层,通常要比载气流量大。一方面,防止火焰受周围气流影响,使火焰不稳定,另一方面,防止火焰周围空气中氧气参与火焰的化学反应,确保火焰的化学稳定性。气流量过小,起不到屏蔽作用,仪器默认最低(500 mL/min)。气流量过大,将造成生成的氢化物在炉口停留时间过短,难以生成火焰,分解成原子蒸气过程不完全,灵敏度急剧下降,仪器默认最高流量(1 200 mL/min)。

从图 5 可见,屏蔽气影响比载气小得多,屏蔽气为 500 ~ 900 mL/min 时,随着气流量增加,As 的荧光强度下降,Se 的荧光强度几乎不变。这主要是由于 As 原子蒸气在火焰各高度分布均匀,受火焰周边气流影响较大,Se 原子蒸气最高浓度主要在炉口附近,外围火焰中 Se 浓度较低,受火焰周边气流影响较小。屏蔽气为 900 ~ 1 200 mL/min 时,随着气流量的增加,As 的荧光强度变化不大,Se 的荧光强度下降。这主要是由于 As 原子蒸气分布相对均匀,达到一定气流量后,As 原子蒸气浓度变化不大,而此时 Se 原子蒸气被吹至火焰外围,受周围

气流的影响较大。由于As灵敏度较高,Se相对较低。综合两元素屏蔽气影响结果,选择屏蔽气为800 mL/min。

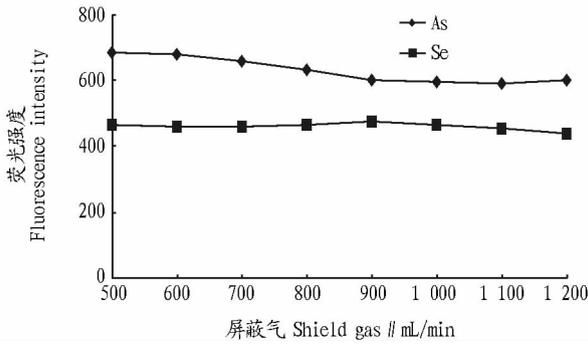


图5 屏蔽气对As和Se荧光强度的影响

Fig. 5 Effects of shield gas on the fluorescence intensities of As and Se

2.2 测定条件试验

2.2.1 酸度浓度。从图6可见,王水浓度为5%~30%时对As荧光强度的影响小,5%~15%时,Se的荧光强度呈上升趋势,15%~30%时,Se的荧光强度相对稳定。大于30%时As和Se的荧光强度反而下降。因此,王水的最佳浓度为15%。

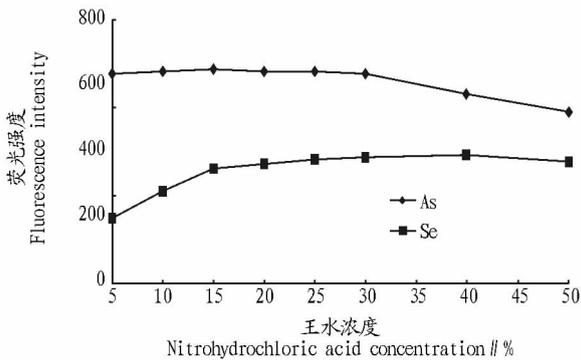


图6 王水浓度对As和Se的荧光强度的影响

Fig. 6 Effects of nitrohydrochloric acid concentration on the fluorescence intensities of As and Se

2.2.2 硼氢化钾浓度。硼氢化钾主要用来生成氢化物,不同元素生成氢化物的最佳硼氢化钾浓度不同。从图7可见,硼氢化钾浓度小于1.00%时,灵敏度较低,1.50%~3.00%

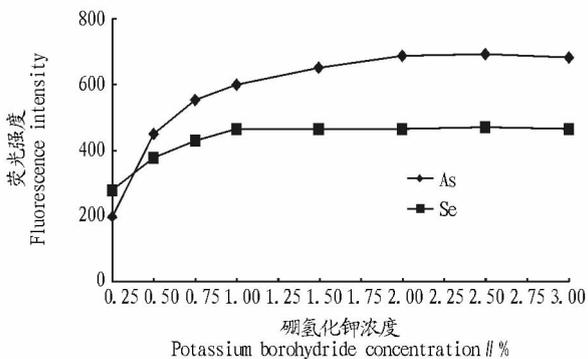


图7 硼氢化钾浓度对As和Se荧光强度的影响

Fig. 7 Effects of potassium borohydride concentration on the fluorescence intensities of As and Se

时,As和Se的荧光强度高且稳定。因此,硼氢化钾的最佳浓度为2.00%。

2.2.3 预还原剂种类及浓度。由表1可知,硫脲、抗坏血酸对As和Se的荧光强度的测定不利,而草酸的测定效果稳定。因此,选择1.0%草酸作为还原剂。

表1 还原剂种类及浓度对As和Se荧光强度的影响

Table 1 Effects of reducing agent type and concentration on the fluorescence intensities of As and Se

还原剂种类 Type of reducing agent	还原剂浓度 Concentration of reducing agent // %	荧光强度 Fluorescence intensity	
		As	Se
硫脲 Thiourea	0.2	414.39	4.73
	0.4	371.34	4.55
	0.6	397.12	9.32
	0.8	427.36	10.61
	1.0	372.63	3.90
抗坏血酸 Ascorbic acid	0.2	111.74	204.41
	0.4	97.37	193.51
	0.6	109.58	3.81
	0.8	117.87	3.40
草酸 Oxalic acid	1.0	120.50	4.64
	0.2	694.93	486.80
	0.4	677.94	480.18
	0.6	635.35	474.92
	0.8	681.10	492.51
	1.0	642.54	470.69

2.3 方法评价试验

2.3.1 线性关系。根据土壤样品通常含量,按操作后溶液中的浓度确定曲线浓度范围,在1份溶液中加入As和Se的标准溶液,同时测定As和Se的荧光强度绘制As和Se的校准曲线(图8,9)。

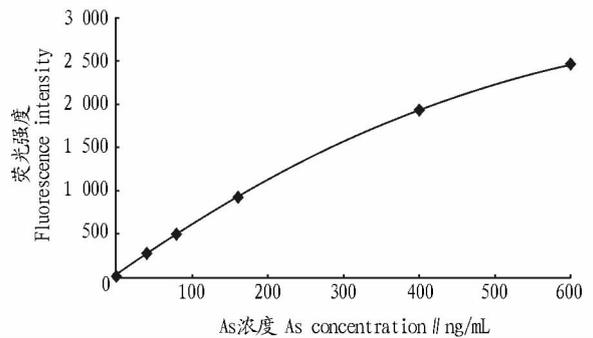


图8 As的校准曲线

Fig. 8 Calibration curve of As

2.3.2 检出限。原子荧光法同时连续测定11个空白溶液中的As和Se,检出限=空白绝对值的平均值+3×空白标准偏差。经计算,As的检测限为0.370 ng/mL,Se的检测限为0.430 ng/mL(表2)。

表2 As和Se的检出限

Table 2 Detection limits of As and Se ng/mL

元素 Element	平均浓度 Average concentration	标准偏差(SD) Standard deviation	检出限(DL) Detection limit
As	0.181	0.063	0.370
Se	0.302	0.043	0.430

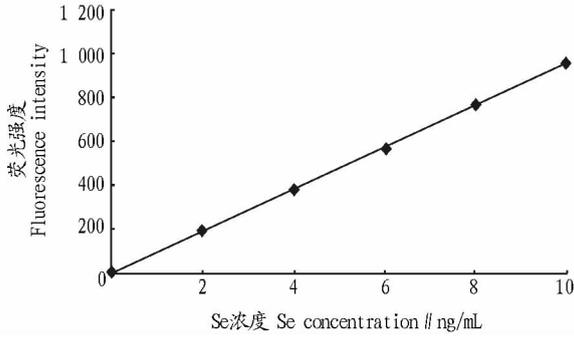


图9 Se的校准曲线

Fig.9 Calibration curve of Se

2.3.3 精密度。10 ng/mL 浓度检测 11 次, As 的 RSD 为

1.28%, Se 的 RSD 为 2.73% (表 3)。

表 3 As 和 Se 的精密度

Table 3 Precision degree of As and Se

元素 Element	平均值 Average value	标准偏差 Standard deviation (SD)	相对标准偏差 Relative standard deviation (RSD)
As	9.95	0.13	1.28
Se	10.19	0.27	2.73

2.4 样品分析 称取 0.5 g 土壤样品于 50 mL 比色管中, 加入 15 mL 1+1 王水, 水浴溶解 1 h, 取下, 加入 5 mL 10% 草酸, 摇匀, 采用原子荧光法测定 As、Se 的分析值。由表 4 可知, 样品测定结果误差均小于 0.100, 符合 DZ/T 0130—2005 多目标地球化学样品测定误差要求。

表 4 土壤标准样品测定结果

Table 4 Detection results of soil standard samples

标样号 Code of standard sample	Se			As		
	分析值 Analyzed value	推荐值 Recommended value	logΔC	分析值 Analyzed value	推荐值 Recommended value	logΔC
GSS-4	0.560	0.640	-0.058	54.500	58.000	-0.027
GSS-21	0.068	0.080	-0.092	8.920	9.700	-0.036
GSS-22	0.095	0.110	-0.064	6.820	7.800	-0.059
GSS-23	0.140	0.130	0.032	11.200	11.800	-0.022
GSS-24	0.220	0.200	0.040	15.200	15.800	-0.017
GSS-26	0.120	0.140	-0.067	8.290	8.900	-0.031
GSS-27	0.300	0.290	0.017	13.800	13.300	0.016
GSS-28	0.380	0.440	-0.069	29.600	28.500	0.017

3 结论

氢化物发生-原子荧光光度法是测定能生成氢化物痕量元素的高灵敏度方法。该研究结果表明, As 的检出限为 0.370 ng/mL, Se 为 0.430 ng/mL, 11 次测定的相对标准偏差为 1.28% 和 2.73%, 说明该方法简便、快速、灵敏, 因此, 可用于土壤样品中 As 和 Se 的同时测定。

参考文献

[1] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.

[2] 王箴. 化工词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.

[3] FERGUSON L R, KARUNASINGHE N, ZHU S, et al. Selenium and its role in the maintenance of genomic stability[J]. Mutation research/fundamental and molecular mechanisms of mutagenesis, 2012, 733(1/2): 100-110.

[4] WANG K. Trace elements in life science[M]. 2nd ed. Beijing: Chinese Metrology Press, 1996: 650.

[5] BAO J M, YU X Y, LIU W, et al. Purification and detection of selenoprotein -P in human plasma by affinity chromatography - HG - AFS[J]. Journal of instrumental analysis, 2012, 31(7): 804-809.

[6] REIDE M E, STRAITTON B M S, LILLICOC A J, et al. A report of high-dose selenium supplementation: Response and toxicities [J]. Journal of trace elements in medicine and biology, 2004, 18(1): 69-74.

[7] 苑春刚, LE X C. 砷形态分析[J]. 化学进展, 2009(21): 467-474.

[8] LIANG J, WANG Q, HUANG B. Concentration of hazardous heavy metals in environmental samples collected in Xiamen, China, as determined by vapor generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry[J]. Analytical sciences, 2004, 20: 85-88.

[9] GONG Z, LU X, MA M, et al. Arsenic speciation analysis[J]. Talanta, 2002, 58: 77-96.

[10] 王振华, 何滨, 史建波. 液相色谱-双通道原子荧光检测联用法同时测定砷和硒的形态[J]. 色谱, 2009, 27(5): 711-716.

[11] WANG F, ZHANG G. Simultaneous quantitative analysis of arsenic, bismuth, selenium, and tellurium in soil samples using multi-channel hydride-generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Appl spectrosc, 2011, 65: 315-319.

[12] FILIPE C, MIGUEL M, CARLOS C, et al. Selenium content of Portuguese unifloral honeys [J]. Journal of food composition and analysis, 2011, 24(3): 351-355.

[13] 王世成, 王颜红, 刘艳辉, 等. 氢化物发生-原子荧光法测定鸭蛋中无机硒和有机硒[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 183-185.

[14] SOUNDERAJAN S, KUMAR G K, UDAS A C. Cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry of Se (IV) -3,3 diamino-benzidine for the estimation of trace amounts of Se (IV) and Se (VI) in environmental water samples and total selenium in animal blood and fish tissue samples [J]. Journal of hazardous materials, 2010, 175(1/2/3): 666-672.

[15] ZVONIMIR S, JAROSLAVA S G, NIKOLA M, et al. Development of a chronopotentiometric stripping method for the determination of selenium in mixed diets [J]. Food chemistry, 2005, 92(4): 771-776.

[16] 常银甫. 催化极谱法测定白菜中微量硒[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(8): 970.

[17] 张浩, 莫海珍, 周全霞, 等. 气相色谱串联质谱法测定加工工艺对毛豆硒蛋氨酸含量的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 216-220.

[18] 王欣, 幸苑娜, 陈泽勇, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法检测富硒食品中 6 种硒形态[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1669-1674.

[19] 陈永欣, 黎香荣, 韦新红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2011(5): 560-565.

(上接第 158 页)

[2] SUAUKIO Y. Cadmium metabolism and toxicity in rats after longterm subcutaneous administration [J]. J Toxicol Environ Health, 1980, 6(3): 469-483.

[3] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 225-230.

[4] 庞金华. 上海粮食中元素的含量及土壤的安全值[J]. 长江流域资源与环境, 1997, 6(2): 149-154.