

# 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法 测定土壤样品中微量硒

刘汉东, 刘延湘, 涂平, 刘力

(江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:** 采用悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤样品中微量硒, 选用钼-抗坏血酸为基体改进剂、锗涂覆石墨管, 以标准物质制作校正曲线等一系列措施, 有效消除共存元素的干扰, 并保证了标准系列与土壤样品的原子化条件的一致性, 获得了满意的分析结果。

**关键词:** 悬浮液; 石墨炉原子吸收光谱法; 土壤; 硒

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-639X(2002)02-0044-03

## 0 引言

土壤中硒元素的含量关系到周围生物的发育和疾病状况, 测定土壤硒元素的含量有着重要意义。常用测定微量硒的方法有氢化物—原子荧光法<sup>[1]</sup>、氢化物—原子吸收法<sup>[2]</sup>、石墨炉原子吸收法<sup>[3, 4]</sup>及可见—紫外分光光度法<sup>[5]</sup>等。这些方法对固体样品, 一般都需要干法和湿法预先进行消解, 防止极易挥发硒元素的损失使得上述方法的前处理过程都较为复杂。本文以悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤样品中微量硒, 可以避免硒元素在前处理过程中的损失和沾污。本法还选用锗涂覆石墨管, 有助于提高分析方法的精密性; 以标准物质制作校正曲线, 保证了标准系列与土壤样品的原子化条件的一致性。同时对基体改进剂、灰化—原子化条件、悬浮液的均匀稳定性等进行了实验选择, 有效消除共存元素的干扰。结果表明: 本法的检出限( $k=3$ ) 为  $8.7 \times 10^{-9} \text{g}$ , 相对标准偏差 (RSD) 为  $4.9 \sim 6.5\%$ , 加标回收率为  $90 \sim 97\%$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

AA-670 型原子吸收光谱仪 (日本, 岛津公司) 及其配套的 GFA-4A 型石墨炉原子化器、

AIV-1 型自动进样器; HTV-L733 型硒空心阴极灯 (日本, 滨松公司); JL-1155 型激光粒度分布测试仪 (中国, 四川轻工业研究设计院); ND<sub>2</sub>-2L 型变频式球磨机 (中国, 南京大学校办厂)。

1.0 mg/mL 硒标准储备液、硒工作溶液由储备液逐级稀释、300  $\mu\text{g/mL}$  PdCl<sub>2</sub> 水溶液、抗坏血酸、丙三醇、HCl 等。

以上试剂选用优级纯或分析纯, 实验室用去离子水配制溶液。

### 1.2 仪器测量条件

本法选用波长为 196.0 nm, 锗涂覆石墨管, 氘灯校正背景, 采用加权单纯形优化法对仪器测量条件进行优选<sup>[6]</sup>, 确定最佳操作条件为: 灯电流 12 mA、光谱通带 0.4 nm、氩气流速 1.2 L/min、干燥温度 [I] 90℃ (斜坡 2 s/保持 5 s)、干燥温度 [II] 120℃ (15 s/10 s)、灰化温度 1000℃ (20 s/15 s)、原子化温度 2300℃ (0/3 s)、净化温度 2600℃ (1 s/3 s)。

### 1.3 实验方法

分别取适量过 200 目筛的土壤标准样品 GBW07410、07407、07411、07404、07406 于球磨机中研磨 15 min, 用激光粒度分布测试仪测得 90% 的样品粒径小于 5  $\mu\text{m}$ ; 置于干燥箱中 100℃ 干燥 2 h, 称取上述样品各 1.000 g 分别置于 5 支 25 mL 比色管中, 加水少许及 5.0 mL 丙

收稿日期: 2002-01-10

作者简介: 刘汉东 (1944—), 男, 重庆市人, 副教授, 从事原子光谱分析教学和研究。

三醇,加入抗坏血酸 0.04 g,用 1% HCl 定容备用。取 20  $\mu\text{L}$  浓度为 300  $\mu\text{g/mL}$  的  $\text{PdCl}_2$  溶液注于石墨管中,按干燥温度 [I] 的条件操作。然后将备用悬浮液样品在电磁搅拌器的搅拌中,用自动进样器取 20  $\mu\text{L}$  注入石墨管,按干燥温度 [II] 至净化温度的条件操作,测量吸光度,制作校正曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体改进剂的选择

硒元素极易挥发是石墨炉原子吸收光谱法中最难测定的元素之一,选择理想的基体改进剂是多年来分析工作者研究的重要课题。本文选用不同浓度的镍、钼、铜、钼-硝酸镁、钼-抗坏血酸为基体改进剂分别实验。结果表明钼-抗坏血酸为基体改进剂的效果最佳。当钼溶液的浓度为 300  $\mu\text{g/mL}$  的进样体积选择见表 1; 抗坏血酸的浓度选择见表 2。

表 1 钼溶液进样体积的选择

进样体积 ( $\mu\text{L}$ )	5	10	15	20	25	30	35	40
吸光度	0.037	0.044	0.053	0.058	0.057	0.054	0.049	0.043

表 2 抗坏血酸浓度的选择

浓度 (%)	0.01	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
吸光度	0.042	0.050	0.056	0.058	0.055	0.054	0.047

根据测定结果,本法选择 300  $\mu\text{g/mL}$  的钼溶液进样体积为 20  $\mu\text{L}$ ; 抗坏血酸浓度为 0.15%。

### 2.2 最佳灰化和原子化条件的选择

按实验方法制作了灰化和原子化曲线,见图 1。

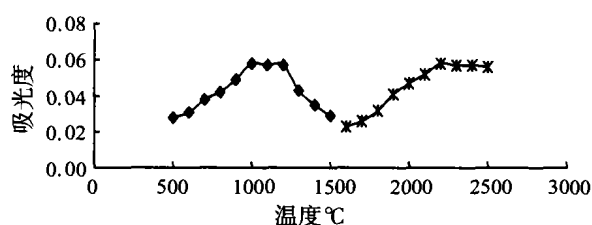


图 1 灰化和原子化曲线

图 1 为钼溶液浓度为 300  $\mu\text{g/mL}$ , 进样体积为 20  $\mu\text{L}$ ; 抗坏血酸浓度为 0.15%; 在灰化阶段采用斜坡升温 20s, 保持时间 15 s; 原子化阶段采用阶梯升温, 保持时间 3 s 的条件下进行的实验。结果表明灰化温度低于 900  $^{\circ}\text{C}$  硒的吸光度较

小, 干扰较严重; 在 900~1200  $^{\circ}\text{C}$  时信号强、干扰少; 大于 1200  $^{\circ}\text{C}$  时硒的挥发损失增大, 吸光度随之降低。原子化温度在 2200~2500  $^{\circ}\text{C}$  之间吸光度最佳。本法选择灰化温度为 1000  $^{\circ}\text{C}$ , 原子化温度为 2300  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.3 悬浮液均匀稳定性实验

本文采用 GBW07411 土壤标准样品, 按实验方法处理, 分别选用了丙三醇、三乙醇胺、琼脂、阿拉伯树胶、十二烷基苯磺酸钠为稳定剂, 进行了实验。结果表明, 以上稳定剂均有一定的效果, 其中以丙三醇效果最佳; 进而对丙三醇的浓度进行了选择, 见表 3。

表 3 稳定剂丙三醇浓度选择

浓度 (%)	10	20	30	40	50	60
吸光度	0.044	0.057	0.056	0.052	0.050	0.047
RSD (%)	12.1	5.7	5.9	7.4	8.2	9.6
稳定时间(min)	4	15	23	31	44	58

由表可知: 丙三醇浓度为 10% 时, 悬浮液稳定时间短, 均匀稳定性差; 其浓度在 30% 以上虽然稳定性较好, 但是粘度增大易附着, 影响到测定的精密度; 综合考虑本法选择丙三醇浓度为 20%。

### 2.4 干扰实验

以土壤主量元素为依据进行干扰实验。配制浓度为 0.02  $\mu\text{g/mL}$  的硒标准溶液, 分别加入干扰元素的标准溶液与不加干扰的硒标准溶液相比较, 结果表明, 在土壤主量元素中仅铁在硒的主共振线 196.0 nm 附近有较强的背景吸收, 但其引起的相对偏差小于 5%, 对测定的影响不大。

### 2.5 精密度、准确度和检出限

将湖北省武汉市辛安渡农场、孝感市朱湖农场、南漳县清河农场的土壤样品按实验方法平行处理 (每种样品测定 6 次), 测定硒平均含量并计算相对标准偏差 (RSD), 见表 4。

对上述样品加入一定已知浓度的硒标准溶液, 测定其含量, 计算加标回收率, 结果见表 4。

表 4 精密度和准确度实验结果

土壤样品	测定平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD (%)	加标量 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定总值 ( $\mu\text{g/g}$ )	回收率 (%)
辛安渡	0.34	6.5	0.30	0.63	97
朱湖	0.31	4.9	0.30	0.58	90
清河	0.28	5.1	0.30	0.56	93

以仅含极微量硒的标准样品 GBW07409 为测定检出限的分析对象,按实验方法进行测定,依据测定值计算出标准偏差的3倍,进而可得出方法的检出限为  $8.7 \times 10^{-9} \text{g}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 邹菁,张平,杨志刚,等.氢化物-无色散原子荧光法测定螺旋藻胶囊中的微量硒[J].分析试验室,1998,17(5):84-86.
- [2] 雷郑莉,郭丽萍,孙丽英.氢化物发生-原子吸收法测定食品中硒[J].食品科学,1998,19(7):51-53.
- [3] 徐德选,杨根圆.石墨炉原子吸收法测定人红细胞膜结合硒[J].光谱实验室,1996,13(2):20-22.
- [4] 陈燕萍,黄汉树.测定鱼中痕量硒的横向石墨炉原子吸收分光光度法[J].分析测试学报,1999,18(4):64-66.
- [5] 李岱.分光光度法测定香菇中硒的研究[J].光谱实验室,2000,17(6):656-657.
- [6] 邓勃,闵顺耕.几种单纯形优化方法优化性能的比较研究[J].分析化学,1994,22(3):272-277.

## Determination of Trace Selenium in Soil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Suspension Sampling

LIU Han-dong, LIU Yan-xiang, TU Ping, LIU Li

(School of Chemistry & Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

**Abstract:** Graphite furnace atomic absorption spectrometry with suspension sampling was used for the determination of trace selenium in soil. Palladium-ascorbic acid was selected for improvement of matrix, graphite tube was covered with zirconium. The method was used to the analysis of selenium in soil without effects of coexisting elements, so the results were satisfactory.

**Keywords:** suspension sampling; graphite furnace atomic absorption spectrometry; soil; selenium