

# 氢化物发生-原子荧光光谱法测定多目标区域地球化学调查样品中的硒

唐耀, 郑松

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

**[摘要]**建立了氢化物发生-原子荧光光谱法测定多目标区域地球化学调查样品中的硒的分析方法。通过采用氢氟酸-硝酸-高氯酸分解样品,在40%盐酸溶液中,用硼氢化钾作为还原剂进行硒的氢化物发生-原子荧光光谱法测定。方法检出限为0.007  $\mu\text{g/g}$ ,测定范围为0.021~10  $\mu\text{g/g}$ 。该方法操作简便,测定结果稳定,灵敏度和准确度高,适用于水系沉积物、土壤中硒量的测定。

**[关键词]** 硒;氢化物发生-原子荧光光谱法;多目标区域地球化学调查

**[中图分类号]** 657.31 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2015)03-0233-03

多目标区域地球化学调查是以基础地质、资源潜力与生态环境等三大方面为主要目标开展的基础性地质调查工作,其样品分析要求具有较低检出限以及较高准确度和精密度。氢化物发生-原子荧光光谱分析技术经过三十余年的发展日渐成熟,且应用广泛<sup>[1-2]</sup>。目前测定硒的方法较多,原子荧光光谱法测定硒已广泛应用于多种领域<sup>[2-7]</sup>。通过采用氢氟酸-硝酸-高氯酸分解样品,在40%盐酸溶液中,用硼氢化钾作为还原剂进行硒的氢化物发生-原子荧光光谱法测定,测定结果准确稳定,方法检出限和精密度均达到多目标区域地球化学调查样品分析要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

AFS-3100型原子荧光光谱仪(北京海光仪器公司);硒空心阴极灯(北京海光仪器公司)。通过实验优化选择仪器最佳的工作条件见表1。

### 1.2 标准和主要试剂

硒标准储备溶液 $[\rho(\text{Se})=100 \mu\text{g/ml}]$ :称取0.0500 g $[\omega(\text{Se})=99.95\%]$ 的硒粉于100 ml烧

表1 仪器工作条件

Table 1 Operating conditions of instrument

参数	设定值
灯电流/mA	80
负高压/V	260
原子化器高度/mm	8.0
载气流量/(ml·min <sup>-1</sup> )	400
屏蔽气流量/(ml·min <sup>-1</sup> )	900
注入量(ml)	0.5
读数时间(s)	10
延迟时间(s)	1.0
测定方式	标准曲线测量/精密度测量
积分方式	峰面积

杯中,盖上表皿,沿杯壁加入20 ml硝酸(1+1),于低温控温电热板上加热溶解。取下,加入3 ml高氯酸,继续加热至冒烟,取下冷却,用少量水吹洗表皿和杯壁,再加热至冒烟,取下冷却。移入500 ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

硒标准溶液:精确吸取硒标准储备溶液,用40%的盐酸溶液稀释至100 ng/ml。

盐酸,硝酸,氢氟酸,高氯酸(分析纯)氢氧化钾,硼氢化钾(分析纯),三氯化铁 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)。

盐酸溶液(40%):60 ml盐酸与90 ml水

混匀。

硝酸溶液(1+1):50 ml 硝酸与50 ml 水混匀。

硼氢化钾溶液(20 g/l):称取2 g 氢氧化钾,置于1 000 ml 烧杯中,加入1 000 ml 水搅拌溶解后,加入20 g 硼氢化钾(分析纯),搅匀。用时配制。

铁盐溶液[ $\rho(\text{Fe})=10 \text{ mg/ml}$ ]:称取24.36 g 三氯化铁  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)于250 ml 烧杯中,加入40 ml 盐酸,溶解后,用水稀释至500 ml,混匀,备用。

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和蒸馏水(去离子水)。

### 1.3 实验方法

称取0.250 0 g 样品于50 ml 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,依次加入5 ml 氢氟酸、10 ml 硝酸、1 ml 高氯酸,置于电热板上加热分解,蒸至刚冒尽白烟,用约5 ml 水冲洗杯壁,加入10 ml 盐酸,置于低温电热板加热10 min,取下冷却后加入2.5 ml 铁盐溶液,用水转移至25 ml 比色管中并稀释至刻度,摇匀,30 min 后待测。同时分析全过程做双份空白试验,按选定的仪器工作条件进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 盐酸酸度的选择

不同浓度的盐酸介质对硒荧光强度有影响,盐酸浓度在1.0 mol/l~5.0 mol/l 范围内荧光信号值较恒定,且灵敏度高;考虑硒的价态对原子荧光光谱法测定的影响,保证硒全部还原成四价态,选择测定溶液体系为40% HCl 介质。

### 2.2 硼氢化钾浓度的选择

实验表明,硒的荧光强度随着硼氢化钾浓度的增大而增大,但是浓度过高导致反应过于剧烈,荧光强度不稳定。硼氢化钾浓度为10 g/l~30

g/l 时,其荧光强度大且稳定。故选择硼氢化钾浓度为20 g/l。

### 2.3 仪器工作条件的选择

通过试验表明测定硒的仪器条件中,灯电流在80~100 mA 的范围内,负高压在250~280 V 的范围内均符合测定要求,综合考虑灯的使用寿命和空白值的因素,选取表1中所选条件为最佳条件。其它条件均满足测定要求。

### 2.4 工作曲线绘制

于一组50 ml 容量瓶中,各加入20 ml 盐酸,分别移入0.0 ml、0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml、5.0 ml、10.0 ml 100 ng/ml 硒标准溶液,加入5 ml 铁盐溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置30 min。按照选定的仪器工作条件进行测定。测量完毕,以硒的示量为横坐标,荧光峰高值为纵坐标,绘制工作曲线。本方法标准曲线在0~100 ng/ml 之间线性关系良好,相关系数为0.999 9。

### 2.5 方法检出限

按测定步骤处理12份样品空白,测定荧光强度。在相应的工作曲线上查得硒含量,以3倍标准偏差计算硒的检出限为0.007  $\mu\text{g/g}$  硒。

### 2.6 方法精密度与准确度

按照《生态地球化学调查样品测试能力(52种元素)考核办法和管理规定》,对12个国家土壤一级标样 GSS-4~GSS-6、GSS-8~GSS-16 系列进行12次测试,标准物质测量值与推荐值吻合。质量参数见表2。

## 3 结语

采用氢氟酸—硝酸—高氯酸分解样品,选择了最佳条件,用氢化物发生—原子荧光光谱法测定多目标区域地球化学调查样品中的硒,经国家一级土壤标样验证,其测定结果是准确可靠的。本方法操作简便快速,实用性强,适合广泛使用。

表 2 方法精密度与准确度

Table 2 Accuracy of this method

检测项目: Se	检测方法: AFS												计量单位: 10 <sup>-6</sup>
标准物质批次	GSS-4	GSS-5	GSS-6	GSS-8	GSS-9	GSS-10	GSS-11	GSS-12	GSS-13	GSS-14	GSS-15	GSS-16	
1	0.649	1.52	1.19	0.095	0.144	0.190	0.206	0.144	0.156	0.180	0.287	0.477	
2	0.659	1.56	1.24	0.094	0.142	0.195	0.205	0.146	0.146	0.166	0.286	0.488	
3	0.629	1.55	1.30	0.096	0.141	0.187	0.212	0.150	0.147	0.169	0.279	0.480	
4	0.652	1.64	1.27	0.092	0.138	0.192	0.199	0.148	0.138	0.172	0.277	0.486	
5	0.634	1.54	1.31	0.093	0.138	0.200	0.209	0.151	0.142	0.164	0.283	0.489	
6	0.616	1.70	1.27	0.091	0.142	0.189	0.205	0.142	0.149	0.169	0.281	0.476	
7	0.599	1.63	1.27	0.095	0.144	0.187	0.213	0.150	0.149	0.173	0.285	0.487	
8	0.625	1.62	1.27	0.087	0.143	0.196	0.203	0.145	0.142	0.172	0.276	0.488	
9	0.643	1.57	1.30	0.087	0.141	0.192	0.211	0.143	0.148	0.177	0.283	0.495	
10	0.593	1.47	1.31	0.089	0.140	0.191	0.203	0.148	0.144	0.175	0.282	0.493	
11	0.596	1.52	1.29	0.095	0.145	0.195	0.216	0.147	0.143	0.178	0.282	0.475	
12	0.603	1.49	1.30	0.091	0.148	0.193	0.211	0.139	0.143	0.173	0.285	0.484	
平均值	0.625	1.57	1.28	0.092	0.142	0.192	0.21	0.146	0.146	0.172	0.282	0.485	
推荐值	0.64	1.60	1.34	0.10	0.15	0.21	0.20	0.16	0.16	0.16	0.31	0.51	
标准偏差	0.028	0.076	0.075	0.009	0.009	0.019	0.009	0.015	0.016	0.014	0.029	0.027	
ΔlgC	-0.011	-0.009	-0.021	-0.036	-0.024	-0.039	0.016	-0.040	-0.041	0.032	-0.041	-0.022	
RSD/%	4.41	4.75	5.61	8.85	5.86	9.08	4.72	9.42	9.82	8.55	9.48	5.32	

[参考文献]

[1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析第四分册(第4版)[M]. 北京:地质出版社,2011.  
 [2] 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):358-367.  
 [3] 韦山桃,唐沈. 原子荧光法快速测定火探样品中微量硒和碲[J]. 矿产与地质,2007,21(5):601-605.  
 [4] 周姣花,汪建宇,钟莅湘,陈浩风,王玉林. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定生物样品中的硒[J]. 岩矿测试,2011,

30(2):214-216.  
 [5] 陈殿耿,袁玉霞,王皓莹. 氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定特硬铝合金中硒和碲[J]. 中国无机分析化学,2012,2(2):38-40.  
 [6] 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):980-983.  
 [7] 陶秋丽,韩张雄,熊英,牟乃仓,雒虹,王曦婕. 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.

Determination of Selenium in Geochemical Sample by Hydride Generation-atomic Fluorescence Spectrometry in Multiple-targets Area

TANG Yao, ZHENG Song

(MLR Guiyang Supervision and Testing Center of Mineral Resources, Guiyang 550004, Guizhou, China)

[Abstract] The analytical method which uses hydride generation-atomic fluorescence spectrometry to determine the selenium in geochemical samples is set up. In the 40% hydrochloric acid solution, potassium borohydride as the reducing agent, selenium in hydrofluoric acid-nitric acid-perchloric acid samples is determined by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. The MDL is 0.007 μg/g, the range is 0.021 to 10 μg/g, the method is easy to operate, the result is stable, it has high sensitivity and accuracy, this is suitable for selenium determination in strata sediment and soil.

[Key words] Selenium; Hydride generation-atomic fluorescence spectrometry; Geochemical investigation of multiple-targets area