

# 原子荧光光谱法测定天然水体中的 Se(IV)

姚庆祯<sup>1</sup> 张 经<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup> 上海水产大学渔业学院 上海 200090)

(<sup>2</sup> 华东师范大学河口海岸研究所 上海 200062)

(<sup>3</sup> 青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

**摘要** 采用氢化物-原子荧光光谱法(HG AFS),在 1 mol/L HCl 介质中用  $\text{KBH}_4$  作还原剂测定天然水体中痕量 Se(IV)。利用正交实验对实验条件进行了优化选择,在确定的条件下,方法的检出限为 0.06 nmol/L,对 Se(IV) 含量为 0.51 nmol/L 和 1.14 nmol/L 的样品分析精密度的回收率为 96%~105%,线性范围为 0.06~250 nmol/L。在不同介质中工作曲线的变动范围小于 5%。

**关键词** 氢化物-原子荧光光谱法, Se(IV), 天然水

**中图分类号** P734.4 **文献标识码** A **文章编号** 1000-3096(2003)04-0063-05

天然水体中溶解态硒的浓度很低,一般低于 10 nmol/L,属于痕量组分<sup>[1]</sup>。天然水中痕量硒的测定方法很多,但除氢化物发生原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、伏安法等少数方法<sup>[2,3]</sup>可直接测定天然水中痕量硒外,其它方法皆需经过富集、分离以后才能测定。原子荧光光谱法(AFS)在 60 年代初被作为一种分析方法提出,在近年取得了较大发展。原子荧光在本质上是一种发射光谱,它的测定灵敏度可通过提高光源强度和仪器的光学灵敏度来提高。Thompson 将  $\text{NaBH}_4$  酸体系用于氢化物发生原子荧光光谱法(HG AFS)中,将形成的氢化物直接导入氩氢火焰,从而提出了测定砷、锑、硒和碲的原子荧光光谱法。原子荧光光谱法与自动化技术的结合使分析速度和灵敏度都获得了较大提高<sup>[2]</sup>。本文利用正交实验对氢化物原子荧光光谱法测定硒的实验条件进行了优化选择,方法的灵敏度与精密度皆得到了较大的提高。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器和试剂

(1) XGY1011A 型原子荧光光谱仪,地矿部物探化研究所工厂(河北廊坊)。

(2) Se(IV) 标准贮备液:准确称取  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.3350g,用 1% 的盐酸稀释至 1L,得到浓度为 0.1g/L 的标准贮备液,稳定 1 年。

使用液(I):用移液管移取 1.00 mL Se(IV) 标准贮备液于 100 mL 容量瓶中,用重蒸水稀释至刻度,浓度

为 1 mg/L,置于冰箱中保存,稳定 1 周。

使用液(II):用移液管移取 1.00 mL 使用液(I)于 100 mL 容量瓶中,用重蒸水稀释至刻度,浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ ,现用现配。

(3)  $\text{KBH}_4$  溶液(0.7%, M/V):称取 2.1 g 固体  $\text{KBH}_4$ ,溶于 100 mL 已配好的 0.6% NaOH 溶液中,然后加入 0.5 g 优级纯  $\text{BaCl}_2$ ,振荡,放置 0.5 h 后,过滤;滤液置于冰箱中保存(可存放 1 周),使用时稀释 3 倍(经过处理后,空白降低为原来的 1/3)。

(4) 人工海水(盐度 30):在 1 000 mL 重蒸水中加入 NaCl 25.77g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  6.38g 配成盐度为 30 的人工海水。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 标准曲线的制作

(1) 在 50 mL 的聚乙烯瓶中分别加入 10  $\mu\text{g/L}$  的标准使用液 0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 mL,然后用重蒸水准确称至 20 g,配成浓度为 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20  $\mu\text{g/L}$  的 Se(IV) 标准系列。

(2) 分别加入 2 mL 浓盐酸,调节溶液酸度约为 1 mol/L。

第一作者:姚庆祯,出生于 1972 年,硕士,讲师。E-mail: qzhyao@shfu.edu.cn

收稿日期:2001-03-08;修回日期:2001-11-20

(3) 用原子荧光光谱仪进行测定,  $\text{KBH}_4$  以  $0.6 \sim 0.7 \text{ mL/s}$  的流量自动加入。

### 1.2.2 水样的测定

准确称取  $20 \text{ g}$  水样于  $50 \text{ mL}$  聚乙烯瓶中, 然后加入  $2 \text{ mL}$  浓盐酸, 以制作标准曲线相同的方法用原子荧光光谱仪进行测定。对于高浓度的水样可采用减少进样量或稀释的方法进行测定。根据工作曲线斜率和荧光信号值计算水样中  $\text{Se(IV)}$  浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器最佳条件的选择

#### 2.1.1 正交实验

正交实验是利用正交表, 安排多因素、多水平的一种常用的实验设计方法。本实验选取了原子荧光光谱法测定硒时的 6 个主要参数作为正交实验所考虑

的具体因素, 参照仪器本身的参数设置及前人的实验基础, 对每个因素选取两水平 (表 1), 通过正交表对不同因素、不同水平进行优化组合。所采用正交表是  $L_4(2^5)$ , 其设计如表 2。

每次实验都是在  $50 \text{ mL}$  含  $\text{Se(IV)}$  为  $2 \mu\text{g/L}$  的

表 1 因素及水平

Tab.1 Factors and levels

因素	水平	
	1	2
灯电流 A (mA)	60	100
Ar 气流量 B (L/min)	800	1000
负高压 C (V)	280	320
积分时间 D (s)	15	8
加液时间 E (s)	6	8
酸度 F (mol/L)	2	4

表 2 正交实验的表头设计

Tab.2 Orthographic test design

列号	1	2	3	4	5	6	7	8
因素	A	B	A × B D × E	C	A × C D × F	B × C E × F	误差	D
列号	9	10	11	12	13	14	15	
因素	A × D B × E C × F	A × E B × D	E	D × C A × F	F	误差	C × E B × F	

表 3 正交实验结果分析

Tab.3 Results of orthographic test

变异来源	$K_1$	$K_2$	极差 (R)	均方	$F'$
A	22	443	222	3 080 .25	83 .25
B	343	321	22	30 .25	0 .82
A × B, D × E	316	348	32	64	1 .73
C	172	492	320	6 400	173 .0
A × C, D × F	391	273	118	870 .25	23 .52
B × C, E × F	319	345	26	42 .25	1 .14
误差	342	322	20	25	
D	377	287	90	506 .25	13 .7
A × D, B × E, C × F	33	334	4	1	0 .03
B × D, A × E	348	316	32	64	1 .73
E	297	367	70	306 .25	8 .28
C × D, A × F	323	341	19	22 .6	0 .61
F	322	342	20	25	0 .68
误差	318	346	28	49	
C × E, B × F	349	315	34	72 .25	1 .95

注:  $K_1 = \sum X_{1j}$ ,  $K_2 = \sum X_{2j}$ ;  $F'$  = 较大方差/较小方差, 均方  $s^2 = Q/f$ ,  $f$ : 自由度,  $Q$ : 差方和

MiliQ水体系中进行,固定原子化器预加热温度为室温(15~20℃),其它条件由正交表决定。进样体积均为2 mL。实验安排与结果总结在表2、表3中,根据方差分析的结果可以得到以下结论:在选择最佳仪器条件时,荧光信号主要取决于灯电流(mA)、负高压(V),其次为积分时间(s)及第5交互作用列(A×C, D×F)。积分时间确定为15 s,硼氢化钾进样量的改变对结果几乎没有影响,从节约试剂方面考虑,选用6 s。

由于在正交实验中,每种因素仅考虑了两水平,这对于主要因素的选择是不够的,因此有必要增加水平数进行细致的考察。

### 2.1.2 单因素条件实验

(1) 原子化器预加热温度 作了硒含量为25 nmol/L时预加热温度的影响实验(图1),灵敏度最初随预加热温度的升高而增加,在200℃达到最大值,从400℃开始灵敏度逐渐降低。因此本实验选择300℃为最佳预加热温度。

(2) 灯电流 根据原子荧光光谱法的原理,荧光

强度与激发光源的辐射强度成正比。对于脉冲供电的空心阴极灯,荧光强度会随着灯电流的增加而增加。实验结果表明(图2),灵敏度随灯电流的增加而不断增加,为保证足够的灵敏度和延长灯的使用寿命,实验选择灯电流为100 mA。

(3) 负高压 负高压的大小直接影响仪器的检测灵敏度,一般在待测元素的线性范围内,每增加20 V,灵敏度增加约1倍。负高压的选择原则是当有足够的灵敏度时,选择较低的负高压;选择高的负高压,仪器噪声和空白值也相应增加,从而影响测定精密性。根据实验结果(图3),选择负高压为320 V。

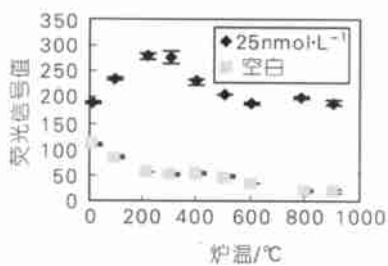


图1 炉温的影响

Fig.1 The effect of temperature  
误差棒为两次平行测定的标准偏差,以下相同

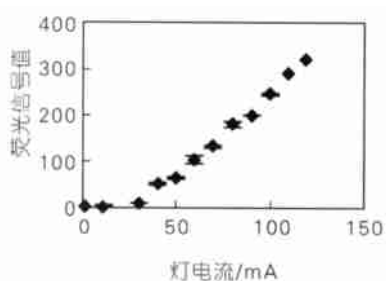


图2 灯电流的影响

Fig.2 The effect of electricity  
Se(IV):25 nmol/L

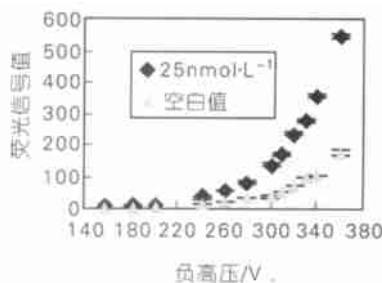


图3 负高压的影响

Fig.3 The effect of voltage

(4) 载气流量 在气体发生技术中,一定流量的载气是需要的,而且载气从反应溶液中通过,可以加速反应。但是,载气量过大,会冲稀火焰中基态原子的浓度和缩短基态原子在火焰中停留时间,从而降低灵敏度。从实验结果(图4)看,当氩气流量大于1000 mL/min时灵敏度开始下降,本实验选择氩气流量为800 mL/min。

### 2.2 盐酸酸度的影响

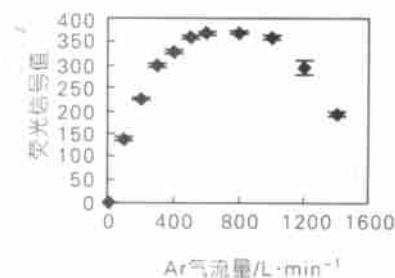


图4 Ar流量的影响

Fig.4 The effect of the flux of Ar

图 5 给出了酸度对灵敏度的影响曲线。从图中可以看出,在盐酸浓度为 0.5 ~ 8 mol/L 的介质中,酸度对灵敏度几乎没有影响。从节约试剂角度考虑,选择酸度为 1 mol/L。

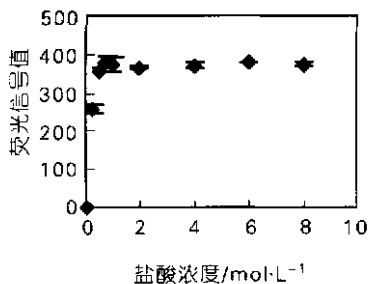


图 5 酸度的影响

Fig. 5 The effect of acid concentration

### 2.3 水蒸气干扰的消除

在原子荧光分析出现的早期,来自非挥发性的气溶胶颗粒的散射光干扰曾是限制其发展的一个主要因素。而氢化物发生技术的应用,使待测元素与基体分离开来,较好地解决了这一问题。但随着载气进

入原子化器的水蒸气仍会对光源辐射及荧光产生散射,从而降低测定灵敏度。作者曾对一些常用的干燥剂如 NaOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、硅胶、冷阱捕获(冰+盐水, - 2 °C),进行了比较(表 5),发现冷阱捕获是唯一合适的方法,其它干燥剂对 SeH<sub>2</sub> 都有较大的吸附。因此作者采用冷阱捕获(冰+盐水, < 0 °C)来消除水蒸气的干扰。实验结果显示,灵敏度比未消除水蒸气时提高了 50% ~ 60%。

表 5 一些干燥剂对水蒸气的消除效果

干燥剂	未加干燥剂	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaOH	硅胶	盐+冰水
空白	70	36	60	9	36	50
0.2 μg/L	146	44	80	10	58	243

### 2.4 不同介质对 Se(IV) 测定的影响

分别以重蒸水、黄海水、渤海水、黄河水以及不同盐度的人工海水为基质,配制标准系列,制作工作曲线。表 6 给出了上述几种介质中工作曲线的斜率。由表中数据可见,不同介质中工作曲线斜率的变动范围小于 5%。因此以重蒸水中的工作曲线来对复杂的天然

表 6 不同介质中工作曲线的斜率

基质	重蒸水	黄海水	渤海水	黄河水	人工海水 (盐度 12)	人工海水 (盐度 24)	人工海水 (盐度 34)
斜率 K	807.2	813.2	806.8	830.7	804	793.4	820.9
K/K <sub>重蒸水</sub>	100	101	99.9	103	99.6	98.3	101.7

样品进行直接分析是可行的。

### 2.5 方法的线性范围

图 6 是原子荧光光谱法测定 Se(IV) 的工作曲线

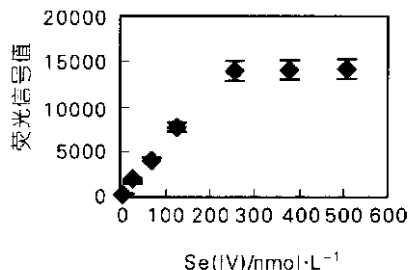


图 6 Se(IV) 的线性范围

Fig. 6 The linearity range of Se (IV)

(进样量为 10 mL)。由图可见,当 Se(IV) 含量大于 250 nmol/L 时工作曲线的斜率开始偏离,即在选定的实验条件下,方法的线性范围为 0.06 ~ 250 nmol/L。对于高浓度的样品可采用减少进样量或稀释的方法进行测定。

### 2.6 方法的精密度与回收率

取一黄海水样品和对其加标 0.63 nmol/L 的两份样品各分别进行 7 次平行测定,其相对偏差分别为 3.9%、3.5%。

分别对浓度为 0.48, 0.87, 1.52 nmol/L 的黄海水、渤海水、黄河水加标(0.63, 0.63, 1.27 nmol/L)进行回收率实验,其回收率分别为 96%, 101%, 104%。从回收率与精密度实验可看出,该方法适合于天然水

中 Se(IV) 的测定。

### 2.7 方法的检出限

对空白平行进行 10 次测定(空白为 0.25 nmol/L), 得到本方法的检出限(3 倍标准偏差 3 $\sigma$ ) 为 0.06 nmol/L。本方法的绝对检出限(即空白的荧光信号除以工作曲线的斜率再乘以进样体积) 为 0.19 nmol。因而适用于低浓度样品的测定。

## 3 结论

建立了天然水中 Se(IV) 的原子荧光光谱测定方法。采用冷阱(冰 + 盐水) 捕获水蒸气, 灵敏度提高了 50% ~ 60%。方法的精密度优于 5%, 回收率在 96% ~ 106% 范围内变动, 线性范围为 0.06 ~ 20 nmol/L, 检出限为 0.06 nmol/L。在不同介质中工作曲线斜率的变

动范围小于 5%。因而该方法适合于天然水中 Se(IV) 的测定。

### 参考文献

- 1 徐碧辉, 黄开勋. 硒的化学. 生物化学及其在生命科学中的应用. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994. 283
- 2 Branch C H, Hutchison D. Simultaneous determination of arsenic and selenium in geochemical samples by hydride evolution and atomic absorption spectrometry: success and failure. *Analyst*, 1985, 110(2): 163
- 3 韩润平, 李建军, 金强. 氢化物发生-原子荧光法研究天然水体中亚硒酸盐的微生物转化. *光谱学与光谱分析*, 1999, 19(2): 196-197
- 4 张忠, 周丽沂, 张勤. 水样中硒的价态分析. *分析实验室*, 1997, 16: 56-58

# DETERMINATION OF Se(IV) IN NATURAL WATER BY ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRY

YAO Qing-Zhen<sup>1</sup> ZHANG Jing<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup> Fisheries College, Fisheries University of Shanghai, Shanghai, 200090)

(<sup>2</sup> State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062)

(<sup>3</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

Received: Mar., 8, 2001

Key Words: Se(IV), AFS, Water

## Abstract

A method for the determination of selenite by atomic fluorescence spectrometry (AFS) in natural water is established in this study. The optimum experimental conditions are selected by orthogonal design. The detection limit (3 $\sigma$ ) of selenite of 0.06 nmol/L, and the precision (relative standard deviation) was 3.9% and 3.5% for the selenite level of 0.51 nmol/L and 1.14 nmol/L, respectively. The recovery of the determination for Se(IV) was 95% ~ 105%. The calibration curve shows a straight line in the concentration range of 0.06 ~ 250 nmol/L. This method can be used directly to the determination of selenite in natural water.

(本文编辑: 张培新)