

水系沉淀物等地球化学试样中硒的测定

黄泳铭

深圳市威标检测技术有限公司 广东深圳

【摘要】硒是自然界中必然元素之一，在金矿成矿规律研究中是必测要素。在生物体中也含有微量硒，当硒含量超高时，便会对人体有害，同时硒存在于土壤和岩石中，但含量极低，只有 6×10^{-7} 。硒在工业上的用途广泛，可以用来制作颜料、半导体以及一些电子器材。随着我国工业化进程逐渐加快，工业废水的排放，会导致农作物中硒的含量增多，对人的健康造成影响，因此对工业废水的硒含量测定具有重要意义^[1]。其中最常见的是荧光分光光度法以及石墨炉原子吸收法。但是在实际检验中，由于硒含量不高，测定结果无法准确估计。为了有效测得样品中硒的含量，本文采取了氢化物—原子荧光法，并且进行了多种测量条件的研究，实验中利用抗坏血酸和硫脲还原硒提纯硒，在降低成本，提高效率的基础上，总结出了几点有效办法。

【关键词】水系沉淀物；地球化学试样中；硒；测定

Determination of selenium in geochemical samples such as drainage sediment

Yongming Huang

Shenzhen Weibiao Testing Technology Co., LTD., Shenzhen, Guangdong

【Abstract】Selenium is one of the inevitable elements in nature, which is required in the study of gold mineralization law. organisms also contain trace amounts of selenium, which is harmful to humans when it is extremely high. It is found in soil and rocks, but it is extremely low at 6×10^{-7} . Selenium is widely used in industry, and can be used to make pigments, semiconductors, and some electronic equipment. With the gradual acceleration of China's industrialization process, the discharge of industrial wastewater will lead to the increase of selenium content in crops and affect people's health, so it is of great significance to the determination of selenium content of industrial wastewater. Among the most common^[1] is fluorescence spectrophotometry and graphite furnace atomic absorption method. However, in the actual test, the measurement results could not be accurately estimated due to the low selenium content. In order to effectively measure the content of selenium in the sample, the hydride-atomic fluorescence method was adopted, and various measurement conditions were studied. In the experiment, ascorbic acid and thiourea were used to reduce selenium and purify selenium. On the basis of reducing the cost and improving the efficiency, several effective methods are summarized.

【Keywords】Water system sediment; Geochemical test sample; Selenium; Determination

前言

近 20 年来，硒在毒理学，生理学及环境科学上的重要性愈来愈为人们重视在水系沉积物中，硒为痕量元素，目前国内外测定硒的方法主要有荧光光度法，中子活化法，原子吸收法，色谱法，电化学法等。在各种方法中，荧光光度法准确度好，灵敏度

高，但操作手续繁琐，测定速度慢，且较易受到干扰中子活化法灵敏度高，且不损伤试样，但所需仪器设备昂贵。色谱法和原子吸收法灵敏度高，但精密密度较差。电化学法近年发展较快，灵敏度也能满足要求，其缺点是测定速度慢重现性较差”。氢化物原子荧光法是一种测定痕量硒的高灵敏度分析方法，

作者简介：黄泳铭（1996-）男，汉族，广东博罗，本科，研究方向：应用统计学。

操作简便且所需仪器设备在大多实验室都可得到,其存在主要问题是一些共存元素(如 CuAgSb 等)的干扰较为严重,必须采取一定的方法加以消除。

1 测定水系沉淀物的硒的方法

1.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法是基于气态的基态原子外层电子对紫外光和可见光范围的相对应原子共振辐射线的吸收强度来定量被测元素含量为基础的分析方法,是一种特定气态原子对光辐射的吸收的方法。^[1]原子吸收光谱法是上世纪 50 年代中期出现并逐渐发展起来的一种新型的仪器分析方法,在冶金、机械、化工、食品等方面得到了广泛的运用,它主要适用于样品中的微量及痕量组分分析。

每一种元素的原子不仅可以发射一系列特征谱线,也可以吸收与发射线波长相同的特征谱线。当光源发射的某一特征波长的光通过原子蒸气时,即入射辐射的频率等于原子中的电子由基态跃迁到较高能态(一般情况下都是第一激发态)所需要的能量频率时,原子中的外层电子将选择性地吸收其同种元素所发射的特征谱线,使入射光减弱。

由于原子能级是量子化的,因此,在所有的情况下,原子对辐射的吸收都是有选择性的。由于各元素的原子结构和外层电子的排布不同,元素从基态跃迁至第一激发态时吸收的能量不同,因而各元素的共振吸收线具有不同的特征。

1.2 原子发射光谱法

原子发射光谱法是依据各种元素的原子或离子

在热激发或电激发下,发射特征的电磁辐射,而进行元素的定性与定量分析的方法,是光谱学各个分支中最为古老的一种。元素波长的光线可以表现出元素的某些特征,原子发射光谱法就是利用一定的仪器和手段来获得元素的光谱,对获得的光谱进行分析,得出结论。原子发射光谱法是一个适用范围非常广的方法,无论是固体还是液体的样品,都可以直接进行分析,而且对一个样品中的不同元素也可以同时进行分析判断。

2 实验部分

2.1 仪器

原子荧光光度计(深圳科技有限公司)。

2.2 试剂

硒标准储备液: $p(\text{Se})=80\text{ug/ml}$ 。

硒工作液: 分别在 100ml 的烧杯中,加入不同容量的硒标准储备液,并且在每个实验组中加入盐酸 40 毫升,高氯酸 5 毫升,15g/L 的抗坏血酸和硫脲混合液 3ml。其中盐酸,高氯酸为优质纯,抗坏血酸、硫脲、KBH、KOH 是分析纯,水为去离子水。

2.3 仪器工作条件(见表 1)。

3 原子化炉高度及载气流量的选择

适当调节原子化炉的高度,对其高度进行分析,通过研究表明,原子化炉的高度越高,灵敏度会随之降低,而高度越低时,会产生气相干扰现象,过高或过低的原子化炉的高度都会影响实验效果。试验中所选条件如下表 2。

表 1 仪器工作条件

项目	选择条件参数
光电倍增管负高压	220V
原子化炉高度	10mm
灯电流	100mA
辅助阴极电流	50mA
载气流量	500ml/min
屏蔽气流量	600ml/min
测量方式	STD
读数方式	峰面积
延迟时间	0.5 秒
读数时间	13 秒
进样体积	3 毫升

表 2 原子化炉高选择试验

原子化炉高度	荧光值变化度
10mm	>110%
8mm	<3%
6mm	>50%

4 样品采集及分析测试

4.1 分析测试

土壤样品经风干并过 20 目尼龙筛加工处理后,在国土资源部南昌矿产资源监督检测中心完成分析测试工作。采用密码插入法,按照分析样品数插入一定数量的一级土壤标准物质(GBW 系列)监控测试质量,保证样品分析测试的准确度和精密度[10]。X 射线荧光光谱法(XRF)测定 SiO₂、P、Pb、CaO、Cr、Zn、N、S、Cl、Co、Cu、TFe₂O₃、MgO、Mn、Na₂O、K₂O、Ni;石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定 Cd;深孔对电极摄谱法(ES)测定 B;原子荧光法(AFS)测定 Hg、As、Se;分光光度法(COL)测定 I;催化极谱法(POL)测定 Mo;离子选择性电极法(ISE)测定 F、pH 值;氧化还原容量法(VOL)测定有机质。用于监控准确度和精密度的国家一级标准物质(GBW 系列)各元素或指标合格率为 100%,实验室内部检查合格率>98%,密码样抽查合格率>90%,异常点检查合格率>85%。

4.2 样品处理

首先准确称量化学 0.5000-0.7500g 试样,加入到 100ml 的烧杯中,倒入一些去离子水使其湿润,加入约 20ml 的 HNO 使其充分溶解,并且持续加热,至最终溶液为 10 毫升,将样品取下,并加上适量 HNO 使溶液加热至 5 毫升,等待温度降至常温,用少量去离子水清洗烧杯内壁,再加入 30 毫升的 HCl 搅拌均匀再倒入 100 毫升的比色管中,加入准备好的抗坏血酸和硫脲混合溶液共 5 毫升,并加入适量去离子水稀释。

5 结果讨论

5.1 仪器工作条件选择

(1) 灯电流选择

改变灯电流观察荧光信号得两者关系图(图 1)试验表明随灯电流增大荧光强度增大,而硒的 RSD 也不断改善,当灯电流达到 80mA 以上时,RSD 基本恒定,所以本法选 80mA。

(2) 原子化炉高度及载气流量的选择

①调节炉高进行测定,实验表明,炉高对荧光信号影响较大,当炉高过高时,会导致灵敏度下降;过低时,将导致气相干扰,使检出限变坏。试验中所选条件如表 2。

可见,高度为 8mm 时其荧光值读数最稳定,故选 8mm。

②我们知道。硼氢化钾仅在产生的新生态氢与样品中待测元素反应后,生成的硒化氢是由载气运送至原子化炉中。因此载气流速与荧光强度有很大关系,试验表明,较小载气流速可以得到较大的荧光强度,但流速过小时,氢化物不能迅速溢出进入原子化器,荧光强度较低载气流速过大,将冲稀氢氟焰中硒原子蒸气的浓度使之在光路中停留时间较短,氢氟焰不稳定,增加了噪声水平荧光强度下降,重现性及检出限变差,经试验确定,载气流速为 450ml/min 可获得较好荧光值。

(3) 负高压的选择

①实验结果表明随着负高压增大,荧光值增大,当负高压大于 300V 时,负高压一相对荧光值曲线为一直线,并且有较大斜率如图 2 所以本法选择 300V。

②样品酸度的影响

从试验所得曲线可以看出如图 3 在 0.1--5mol/L HCl 介质下,酸度对测定结果影响不大,本法采用 0.6mol/L。

③硒的价态与荧光强度的关系

硒有二、四、六价形态,只有以亚硒酸根 Se²⁻形式存在时,才能与硼氢化钾反应形成 SeH,因此当试样中 Se⁶⁺Se⁴⁺共存时,在氢化反应之前,需将 Se⁶⁺还原成 Se⁴⁺,如不预先还原,所测荧光强度只有还原后所测荧光强度的三分之一。

④KBH 的用量

试验结果如图 4 当 KBH 的浓度为 8-20g/L 时信号有一平台,本法采用 15g/L 的 KBH 的浓度。

⑤干扰的消除

Cu²⁺+Ni²⁺+Co²⁺等离子会干扰硒的测定，需加铁氰化钾掩蔽，由于本法所用还原剂中的抗坏血酸和硫脲能与 Cu²⁺+Ni²⁺+Co²⁺等离子形成稳定的络合物，对 Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺等离子均有掩蔽作用，从而大大降低了干扰，对一般水系沉积物及化探样均能满足分析要求。

⑥方法检出限、精密度和准确度、线性范围
在样品和载流均采用 0.6mol/LHCl 用 15g/L 的

抗坏血酸和硫脲做还原剂、KBH₃ 的浓度 15g/L 的条件下，硒在 0.0005-0.2ug/ml 范围内，标准曲线线性良好 r=0.9995；硒检出限（三倍空白的标准偏差）为 0.353ng/ml；用 0.1ug/ml 硒标液测定的相对标准偏差为 1.96%（n=11）。

⑦分析结果对照及样品（RSD%）测定

用本法对地矿部水系沉积物标样进行分析结果列于表（3）：样品（RSD%=12）测定结果见表 4。

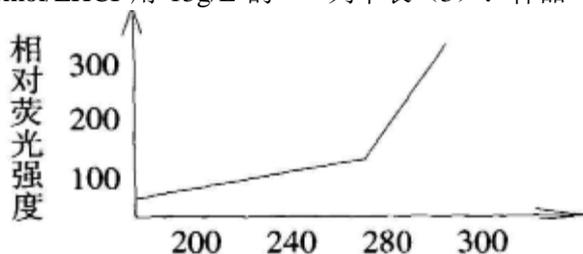


图 2 负高压 (V)

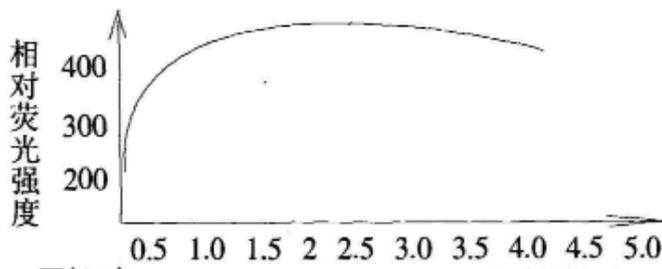


图 3 负高压 (V)

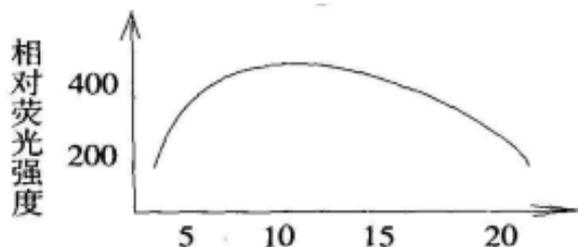


图 4 KHB4 浓度 (g/L)

表 3 水系沉积物标样结果对照表

样品	本法结果 (x10 ⁻⁶)	标准结果 (x10 ⁻⁶)
GSD-1	0.11	0.11
GSD-2	0.23	0.21
GSD-3	0.95	1.06
GSD-4	0.30	0.28
GSD-5	0.44	0.36
GSD-6	0.31	0.30
GSD-7	0.28	0.31
GSD-8	0.1	0.15

表 4 样品精密度测定结果表

样品	RSD% (n=12)
GSD-3	3.12
GSD-6	4.27

6 结论

本次实验中利用抗坏血酸和硫脲还原硒提纯硒,与传统的将浓盐酸用沸水加热更加简单方便。还可以避免离子对实验产生干扰。无需添加掩蔽剂。可以降低成本,加快样品分解速度。可以满足试剂测定要求,不仅可以准确算出样品中硒的含量。对未来硒的测定具有重要意义。

参考文献

- [1] 王光亚. 生物样品、水及土壤中痕量硒的荧光测定法——发、血、尿和其它组织中痕量硒的测定[J]. 卫生研究, 1983(03):1-6.
- [2] 侯少范, 王五一. 微量硒的测定方法简介[J]. 分析化学, 1980(02):87-92.
- [3] 涂彩霞, 陈海波, 林熙然. 白癜风患者血清及皮肤组织液硒元素测定[J]. 中华皮肤科杂志, 1999, 32(3):184-185.

- [4] 刘升一, 王雪耘, 李丽莉, 等. 芦笋中氨基酸和微量元素锌、铜、铁、锰、硒含量测定[J]. 营养学报, 1990.
- [5] 郝素娥, 滕冰. 硒酵母中硒含量测定方法的研究[J]. 理化检验: 化学分册, 1999, 35(4):3.

收稿日期: 2022 年 8 月 20 日

出刊日期: 2022 年 9 月 30 日

引用本文: 黄泳铭, 水系沉淀物等地球化学试样中硒的测定[J]. 化学与化工研究, 2022, 2(2): 22-26
DOI: 10.12208/j.jccr.20220012

检索信息: 中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS