

氢化物-原子荧光光谱法测定地质样中的痕量硒 ——不同溶样方式的比较

樊海峰^{1,2}, 温汉捷¹, 凌宏文¹, 于文修^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所矿床地球化学重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘要: 以确定测试基性岩中痕量硒的最佳溶样方式为目的, 分别采用加压(PTFE)强酸消解和常压强酸消解两种方法消解标准参考物质和地质样品, 直接用氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定。实验选用标准参考物质GWB07105、GWB07107对方法准确度和精确度进行验证, 所测得总硒量与推荐值相符, 标准偏差(SD)小于7.3 ng/g, 相对标准偏差(RSD)小于8.9%。实验测定了5个硒含量不同的岩石样品, 不同方法所测数据基本一致。样品的均匀性在一定程度上影响痕量硒的测定结果。综合评价比较二者的测定结果, 可知加压(PTFE)强酸消解(硝酸+硫酸+氢氟酸)为最佳溶样方式。

关键词: 氢化物发生原子荧光光谱法; 强酸消解; 地质样品; 痕量硒

中图分类号: P599 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2005)03-0200-04

Se在地壳中的平均含量很低(一般50 ng/g)。Se是一个重要的成矿元素, 工业硒来源主要是与火山作用有关的金银矿床和贱金属有关的块状硫化物矿床^[1]。Se也是一种敏感的环境元素: 环境中含硒过低易发硒缺乏症(克山病); 含量过高会导致中毒^[2~4]。随着硒的地球化学应用领域的不断扩展, 精确测定地质样品中的硒含量, 特别是痕量硒的精确测定显得尤为重要。现有的硒测定方法如等离子体质谱法(ICP-MS), 仪器昂贵, 且硒的离子化效率低, 使其灵敏度降低; 石墨炉原子吸收方法(GFAAS)灵敏度较低, 测试的精确度和准确度也低; 分子荧光法的前处理步骤繁杂, 容易造成损失, 且显色剂(DAN)含致癌物质, 不宜推广^[5,6]。本实验采用的氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)是一种灵敏度高、操作简单、仪器成本低的测硒手段^[7]。硒测定有多种溶样方式(酸溶和碱溶), 鲜见对不同溶样方式的比较。本文对比加压(PTFE)和常压强酸消解方式的几种情况, 采用氢化物发生原子荧光光谱法测定了地质样品中的痕量硒, 综合评价了几种方法的测定效果, 具有一定的实用价值。

1 实验方法

1.1 仪器及测试条件

实验所用仪器为AF-920双道原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司), 包括蠕动泵和气液分离器附件。采用特制双阴极硒空心阴极灯(北京朝阳

天官仪器厂)。测定波长196.0nm, 负高压320V, 灯电流60mA, 载气流速400 mL/min。采用室温点火原子化方式(200℃)。采样时间5s, 读数时间7s, 读数方式峰面积(peak area)。顺序式注入进样, 进样量0.01~5mL, 泵速100 r/min, 载流为2%~5%盐酸, 还原剂为1%~2%硼氢化钾(0.2%氢氧化钠/钾溶液)。不锈钢外套PTFE密闭消解罐。

1.2 实验试剂

硒标准储备液Se=1mg/mL, 工作标准液Se=10μg/L, 现用现配。硝酸、硫酸(除硒)、高氯酸、盐酸、氢氟酸、6M盐酸、含三氯化铁(15g/L)的(6M)盐酸、盐酸(2%~5%)、硼氢化钾(1%~2%)溶解于氢氧化钠(0.2%)均为优级纯(GR), 去离子水。

1.3 实验步骤

标准物质GWB07105、GWB07107用来检验实验的精确度和准确度。采用五种不同的溶样方式消解样品: 常压强酸消解: 硝酸+硫酸、硝酸+高氯酸; 加压(PTFE)强酸消解: 硝酸+高氯酸、硝酸+硫酸+氢氟酸、硝酸+高氯酸+氢氟酸。

1.3.1 常压强酸消解

硝酸+硫酸: 称取0.3g标准物质于100mL的锥形瓶中, 加入20mL浓硝酸, 盖上表面皿放置过夜。次日在100℃左右的电热板上加热分解3h, 揭开表面皿并冲洗, 继续蒸发至体积为5mL左右。取下冷却至室温, 加入5mL(1:1)硫酸, 蒸发至冒硫酸烟, 冷却后冲洗瓶壁, 继续加热至冒硫酸浓白烟。稍

收稿日期: 2005-05-09 收到, 06-08 改回

基金项目: 中国科学院知识创新工程资助项目(KZCX3-SW-125); 国家自然科学基金资助项目(60633110, 40003008)

第一作者简介: 樊海峰(1981-), 男, 山西洪洞县人, 硕士研究生, 专业方向: 地球化学。

冷却后加入 10 mL 去离子水,加热溶解盐类。冷却后加入 1 mL 含 FeCl₃ (15g/L) 的 6M 盐酸溶液,移入 25 mL 的比色管中,稀释至刻度,摇匀。静置约 5 h 后测定。

硝酸+高氯酸:称取 0.2 g 标准物质于 100 mL 的锥形瓶中,加入 10 mL 浓硝酸和 5 mL 浓高氯酸,盖上表面皿放置过夜。次日在 100℃ 左右的电热板上加热分解 3 h,揭开表面皿,冲洗表面皿及瓶口,蒸发至冒高氯酸烟。取下冷却,冲洗瓶壁,继续加热至冒高氯酸浓白烟。取下冷却至室温,加入 1 mL 盐酸(6 M)温热 10 min。所得消解液冷却后移入 25 mL 的比色管中,稀释至刻度,摇匀。

1.3.2 加压(PTFE)强酸消解

硝酸+高氯酸:称取 0.1 g 标准物质于 PTFE 消解罐中(10 mL),加入 2 mL 浓硝酸并封闭消解罐,加钢套放置在 120℃ 的恒温箱中 24 h 溶解样品。取出自然冷却至室温,加入 2 mL 浓高氯酸于 100℃ 的低温电热板赶硝酸,至冒高氯酸浓白烟。取下冷却至室温,加入 1 mL(6 M)盐酸温热 10 min。所得消解液冷却后移入 25 mL 的比色管中,稀释至刻度,摇匀。

硝酸+硫酸+氢氟酸:称取 0.1 g 标准物质于 PTFE 消解罐中(10 mL),加入 2 mL 浓硝酸和 1 mL 浓氢氟酸封闭消解罐,加钢套放置在 120℃ 的恒温箱中 24 h 溶解样品。取出自然冷却至室温,加入 2 mL 浓硫酸于 100℃ 的低温电热板赶硝酸和氢氟酸,至冒硫酸浓白烟。其他过程同上。

硝酸+高氯酸+氢氟酸:称取 0.1 g 标准物质于 PTFE 消解罐中(10 mL),加入 2 mL 浓硝酸和 1 mL 浓氢氟酸封闭消解罐,加钢套放置在 120℃ 的恒温箱中 24 h 溶解样品。取出自然冷却至室温,加入 2 mL 浓高氯酸于 100℃ 的低温电热板赶硝酸和氢氟酸,至冒高氯酸浓白烟。其他过程同上。

2 实验结果与讨论

2.1 不同酸介质组合的影响

李刚等^[7]实验考察了硝酸、硫酸、高氯酸、盐酸、磷酸介质对测定硒的影响,结果表明硫酸和高氯酸是溶解硒的良好介质,硒的荧光强度均高于其他介质,硝酸是良好的溶剂,而对硒的还原和测试有影响;盐酸有助于 Se(VI)还原至 Se(IV);磷酸介质中硒的测定灵敏度最低且随酸度变化最大;已有资料^[8]表明 F⁻ 离子的浓度小于 80 μg/L,为允许的干扰范围。因

此所得消解液应尽量除尽硝酸和氢氟酸。

常压强酸消解:用硝酸和硫酸溶解样品时,由于加入的硝酸体积较大(20 mL),样品量较大,赶硝酸时易产生蹦溅。硫酸冒烟时温度较高,因此硫酸冒烟时间不宜太长。硝酸和高氯酸在上述方法的基础上通过减少样量和硝酸的体积,可避免蹦溅现象。但这两种方法所加入硝酸体积较大(10mL 以上)。如果在溶解样品时硝酸没有赶尽,测试结果会偏低,实验过程中要严格控制电热板的温度,硫酸和高氯酸烟冒到瓶口时,取下冷却,冲洗瓶口残留的硝酸后再次冒烟到瓶口,能将残留硝酸除尽。

加压(PTFE)强酸消解:用硝酸+硫酸+氢氟酸和硝酸+高氯酸+氢氟酸两种组合溶解样品时,氢氟酸有助于完全溶解样品,释放出矿物中的硒,测定结果良好。实验要严格控制恒温箱温度(120℃),并确保 PTFE 消解罐的封闭性和耐压强度,在电热板上赶硝酸和氢氟酸也要控制温度在 100℃ 左右,至高氯酸或硫酸冒浓白烟 3min 左右,才能除尽硝酸和氢氟酸,消除其对还原和测定的干扰。

用于还原 Se(VI)的盐酸的浓度和体积也非常重要。6 M 盐酸温热 10~50 min 可以将 Se(VI)完全还原为 Se(IV)^[9]。由于仪器采用载流为 2%~5% 盐酸,实验中加入 6 M 盐酸 1 mL,使消解溶液的最终酸度符合仪器的要求。

2.2 标准工作曲线、线性范围与检测限

采用五种不同的溶样方式测定浓度为 0.0、1.0、2.0、5.0、10.0(μg/g) 的标准溶液,绘制标准工作曲线。其线性范围为 0~10.0 μg/L,线性方程和线性相关系数列于表 1。仪器检测限为 0.01 μg/L。

表 1 线性方程、线性相关系数
Table 1 The linear equations and their relative correlative coefficient

溶样方式	线性方程(ij)	线性相关系数
硝酸+硫酸(常压)	27.4182×C-1.6883	0.9999
硝酸+高氯酸(常压)	31.0932×C-0.5687	0.9998
硝酸+高氯酸(加压)	22.5837×C-2.5375	0.9997
硝酸+硫酸+氢氟酸(加压)	22.9870×C-0.2099	1.0000
硝酸+高氯酸+氢氟酸(加压)	21.3260×C+0.1740	1.0000

注:i,j. 荧光值;C. 所测样品硒的浓度

2.3 精确度与准确度评价

为了评价实验方法的精确度与准确度,实验选用标准物质(GWB07105、GWB07107)对方法进行验证,所测硒含量与推荐值相符。实验标准偏差为 0.2~7.3 ng/g,相对标准偏差为 0.2%~8.9%。标准参考物质测定结果列于表 2。

表 2 标准参考物质分析结果

Table 2 Analytical results of the referencing standard materials

溶样方式	标准参考物质	岩性	推荐值 /ng·g ⁻¹	测定平均值 /ng·g ⁻¹	标准偏差 (SD)/ng·g ⁻¹	相对标准偏差 (RSD)(%)
硝酸+硫酸(常压)	GWB07105	橄榄玄武岩	73±35	58.5	0.7	1.2
	GWB07107	页岩	78±32	82.1	0.8	1.0
硝酸+高氯酸(常压)	GWB07105	橄榄玄武岩	73±35	86.4	1.8	2.1
	GWB07107	页岩	78±32	90.1	5.1	5.7
硝酸+高氯酸(加压)	GWB07105	橄榄玄武岩	73±35	—	—	—
	GWB07107	页岩	78±32	71.5	0.1	0.2
硝酸+硫酸+氢氟酸(加压)	GWB07105	橄榄玄武岩	73±35	70.6	0.5	0.7
	GWB07107	页岩	78±32	72.5	2.4	3.3
硝酸+高氯酸+氢氟酸(加压)	GWB07105	橄榄玄武岩	73±35	72.1	0.2	0.3
	GWB07107	页岩	78±32	81.7	7.3	8.9

注:n=3

采用常压强酸消解样品时样量大,有利于不均匀样品中痕量硒的测定;加压(PTFE)强酸消解时,受消解罐体积和耐压强度的限制,样量受到限制(<0.1g)。对于均匀性样品中痕量硒的测定可以取得理想的结果。用硝酸+高氯酸+氢氟酸组合溶解样品时,测得GWB07107的标准偏差(7.3ng/g)和相对标准偏差为(8.9%)都大于其他方法的测定值,但所得平均值在误差允许范围。而用硝酸+硫酸溶解样品时,测得GWB07105的值(58.5ng/g)低于其他方法,但也在可以接受的范围内。从测定标准物质的标准偏差和相对标准偏差来看,加压(PTFE)强

酸消解(硝酸+硫酸+氢氟酸)的效果最佳。1994年任萍等^[10]所测标准参考物质GWB07105/GWB07107的值分别为59ng/g和80ng/g,与之相比较本实验所采用的不同溶样方法对标准物质中硒的测定数据均很理想。

2.4 样品的处理及实验结果

岩石样品粉碎至过200目筛,按标准物质实验方法和步骤制备测试溶液。实验测定了5个岩石样品和2个不同浓度的标准溶液(STA40, STA60),不同溶样方法的测定结果基本一致。5个岩石样品硒含量在74.5~277.6 ng/g。测定结果见表3。

表 3 样品的测定结果(ng/g)

Table 3 The determined results of samples (ng/g)

样品号	(HNO ₃ +H ₂ SO ₄)		(HNO ₃ +HClO ₄)		PTFE(HNO ₃ +HClO ₄)		(HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +HF)		(HNO ₃ +HClO ₄ +HF)	
	(常压) 测定值	平均值	(常压) 测定值	平均值	(加压) 测定值	平均值	(加压) 测定值	平均值	(加压) 测定值	平均值
LZ-1	244.6	227.2	—	—	235.0	256.3	235.0	225.9	221.0	205.6
	209.7		—	—	277.6		216.8		190.5	
CM-2	154.2	161.4	158.4	164.3	167.1	165.7	194.7	192.5	143.3	121.4
	168.6		170.2		164.3		190.2		99.4	
CF-2	108.7	108.75	122.0	123.1	105.9	102.4	92.5	86.9	95.6	90.4
	108.8		124.2		98.9		81.2		90.4	
XP-6	74.5	80.09	111.2	113.2	—	—	96.1	93.9	74.6	74.8
	87.2		115.2		—		91.6		75.0	
STA40	—	—	—	—	37.5	38.8	42.5	42.5	37.5	37.5
	—		—		40.0		—		—	
STA60	—	—	—	—	60.0	60.0	55.0	55.0	60.0	60.0
	—		—		—		—		—	
CM-5	112.4	111.2	—	—	105.2	102.4	143.0	129.8	188.9	188.9
	109.9		—		99.5		116.6		—	

注:LZ-1为辉长辉绿岩,CM-2、CM-5、CF-2、XP-6为辉绿岩,STA40与STA60为标准溶液($W_{Se}=40ng/g, 60ng/g$);分析结果,采用加压(PTFE)强酸消解CM-2、CM-5的数据分散度较大,很可能是样品的不均匀性所致。称取样品的最小量为0.1g

3 结 论

实验比较了五种不同的溶样方式,发现各有优点与不足之处。就标准参考物质与岩石样品的准确度和精确度而言,加压强酸消解方式效果为佳。笔者建议根据所测定样品的类型和样品的均匀性选取恰当的溶样方式,对难溶和均匀性好的样品最好使用加压强酸消解(硫酸+硝酸+氢氟酸)的方法进行预处理;对于易溶和均匀性差的样品采用常压强酸消解方式即可测得满意的结果。

致谢:感谢在实验中给予帮助的郁云妹老师和朱咏焯老师。

参考文献 (References):

- [1] 温汉捷,裘愉卓,姚林波,卢家烂,彭平安,林清. 中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学特征及生物标志物研究[J]. 地球化学, 2000, 29(1): 28-34.
- Wen Hanjie, Qiu Yuzhuo, Yao Linbo, Lu Jialan, Peng Ping an, Lin Qing. Organic geochemistry and biomarkers of Lower Cambrian high-selenium formations in china[J]. Geochimica, 2000, 29(1): 28-34. (in Chinese with English abstract)
- [2] 杨俊诚,朱永懿. 硒的生物学研究进展[J]. 农业环境与发展, 1994, (4): 37-40.
- Yang Juncheng, Zhu Yongyi. The development of selenic biology [J]. Agri. Environ. Devel., 1994, (4): 37-40. (in Chinese)
- [3] Craig P J. Organometallic compound in the environmental [M]. New York: John Wiley and Sons, 1986. 273-274.
- [4] Shamberger R J. Biochemistry of selenium[M]. New York: Plenum, 1983. 185-204.
- [5] Llorente I, Gómez M, Cámara C. Improvement of selenium determination in water by inductively coupled plasma mass spectrometry through use of organic compounds as matrix modifiers[J]. Spect. Acta Part B, 1997, 52B (12): 18-25.
- [6] Pyrżyńska K, Drzewicz P, Trojanowicz M. Preconcentration and separation of inorganic selenium species on activated alumina[J]. Anal. Chim. Acta, 1998, 363(2/ 3): 141. (in Chinese with English abstract)
- [7] 李刚,李文莉. 氢化物-原子荧光法测定铜矿中微量硒和碲[J]. 岩矿测试, 2002, 21(3): 223-226.
- Li Gang, Li Wenli. Determination of trace selenium and tellurium in copper ores by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21(3): 223-226.
- [8] 杨翼华,杜新军,朱永昌. 流动注射-原子荧光法测定岩矿中痕量硒和碲[J]. 岩矿测试, 1996, 1(1): 61-64.
- Yang Yihua, Du Xinjun, Zhu Yongchang. Determination of trace selenium and tellurium in rocks and minerals by flow injection-atomic fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 1996, 15(1): 61-64. (in Chinese with English abstract)
- [9] Ian D Brindle, Emilia Lugowska. Investigations into mild conditions for reduction of Se(VI) to Se(IV) and for hydride generation in determination of selenium by direct current plasma atomic emission spectrometry[J]. Spect. Acta Part B, 1997, 52: 163-176.
- [10] 任萍,张勤,张锦茂. 焙烧富集分离-氢化物原子荧光法测定地质物料中痕量硒[J]. 分析实验室, 1994, 13(4): 65-67.
- Ren Ping, Zhang Qin, Zhang Jinmao. Determination of trace selenium in geological materials by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Analytical Laboratory, 1994, 13(4): 65-67. (in Chinese)

Determination of Trace Selenium in Geological Samples by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry—A Comparative Experiment of Two Different Dissolution Methods

FAN Hai-feng^{1,2}, WEN Han-jie¹, Ling Hong-wen¹, YU Wen-xiu^{1,2}

1. Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Postgraduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: A comparative experiment of two different dissolution methods was carried out for the purpose of selecting the most effective method for dissolving basic rock samples. The referencing standard materials and rock samples were dissolved by strong acid under atmospheric pressure and under the pressure higher than the atmospheric one respectively, in order to prepare solutions for determining trace selenium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS). The referencing standard materials (GWB07105, GWB07107) were applied for verifying the analytical accuracy and precision. The analytical results of their total selenium contents are in accordance with the referencing values with the standard deviation (SD) of less than 7.3 ng/g and relative standard deviation (RSD) of 8.9 % (n=3) respectively. Then five geological samples were dissolved by the above two methods respectively to prepare solutions for analyzing their total selenium contents with the analytical contents varying from 74.5 ng/g to 277.6 ng/g. The analytical results of solutions prepared by different methods using same samples are very similar. The analytical values could be affected in some extent by the homogenization degrees of samples. In general, the most effective way of dissolving samples is believed to be the strong acid (HNO₃ + H₂SO₄ + HF) dissolution under the applied pressure.

Key words: hydride generation atomic fluorescence spectrometry; strong acid dissolution; geological samples; trace selenium content