

原子荧光光度计测定硒的检出限和精密度

李松涛 (广东省广州市海珠区环境监测站,广东广州 510250)

摘要 [目的]验证原子荧光法测定硒的检出限和精密度的准确性。[方法]运用双道原子荧光光度计 AFS-9730 测定硒的检出限和精密度,检验其是否满足环境保护部新颁布的《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)对检出限和精密度的要求。[结果]原子分光光度计测定硒的检出限为 0.005 2 μg/L,相对标准偏差为 0.78%。[结论]原子分光光度计测定硒的检出限和精密度满足环境保护部新颁布的《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)的要求。

关键词 原子荧光光度计;硒;检出限;精密度
中图分类号 S181 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)29-0030-01

Detection Limit and Precision of Selenium Detected by Atomic Fluorescence Spectrometry

LI Song-tao (Environmental Monitoring Station of Haizhu District of Guangzhou City, Guangzhou, Guangdong 510250)

Abstract [Objective] To research the detection limit and precision of selenium detected by atomic fluorescence spectrometry. [Method] Double channel atomic fluorescence spectrometry AFS-9730 was used to detect the detection limit and precision of selenium. We researched whether the detection limit and precision met the requirements of *Water Quality-Determination of Mercury, Arsenic, Selenium, Bismuth and Antimony-Atomic Fluorescence Spectrometry* (HJ694-2014). [Result] The detection limit of selenium was 0.005 2 ug/L by atomic fluorescence spectrometry, with the relative standard deviation being 0.78%. [Conclusion] Detecting the precision and detection limit by atomic fluorescence spectrometry meets the requirements of *Water Quality-Determination of Mercury, Arsenic, Selenium, Bismuth and Antimony-Atomic Fluorescence Spectrometry* (HJ694-2014).

Key words Atomic fluorescence spectrometry; Selenium; Detection limit; Precision

原子荧光光谱分析是一项于 20 世纪 60 年代提出并在近年取得很大发展、成熟可靠的光谱分析技术,它兼具了原子吸收光谱法和原子发射光谱法的优势,并完善了原有方法的不足之处,具有分析灵敏度高、化学干扰和光谱干扰小、线性范围宽、具备多元素同时分析能力等特点,是一种较好的痕量分析技术^[1-3]。

原子荧光法检测的原理是经预处理后的试液进入原子荧光仪,在酸性条件的硼氢化钾(或硼氢化钠)还原作用下,生成气态氢化物和汞原子,氢化物在氩氢火焰中形成基态原子,基态原子和汞原子受元素灯发射光的激发产生原子荧光,原子荧光强度与试液中待测元素的含量在一定范围内呈正比。原子荧光法广泛应用于环境保护、卫生防疫、城市给排水、地质普查等部门对于硒、汞、砷、锑、铋、锡等元素含量的检测。笔者采用原子荧光光度计测定硒的检出限和精密度,以检验其是否满足环境保护部新颁布的《水质 汞、砷、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)对检出限和精密度的要求。

1 材料与方法

1.1 仪器 双道原子荧光光度计 AFS-9730。仪器条件参数见表 1。

1.2 试剂 盐酸,优级纯;氢氧化钠,分析纯;硼氢化钾,优级纯。

1.3 标准溶液的配制 硒标准储备液的浓度为 100 mg/L。标准中间液:移取 5 mL 硒标准储备液于 500 mL 容量瓶中,加入 150 mL 盐酸(V:V=1:1),用水稀释至标线,混匀。硒标准使用液:移取 5 mL 硒标准中间液于 500 mL 容量瓶中,加入 150 mL 盐酸(V:V=1:1),用水稀释至标线,混匀。配制方

法见表 2。

表 1 仪器条件参数

Table 1 Parameters of instrument condition

仪器条件 Instrument condition	参数 Parameter	仪器条件 Instrument condition	参数 Parameter
副高压 PMT Secondary high barometric pressure	300 V	载气流量 Carrier gas flow	400 mL/min
灯电流 Lamp current	80 mA	屏蔽气流量 Shielding gas flow	900 mL/min
原子化器高度 Atomization device level	8 mm	读数时间 Reading duration	16 s
加热温度 Heating temperature	200 ℃	延迟时间 Delay time	4 s

表 2 标准溶液的配制

Table 2 Preparation of standard solution

序号 Code	加入标准使用液体积 Volume of adding standard working solution//mL	加入 V:V=1:1 盐酸体积 Adding V:V=1:1 hydrochloric acid volume//mL	定容体积 Constant volume mL	标准溶液浓度 Concentration of standard solution μg/L
S ₀	0	10	50	0
S ₁	2	10	50	0.4
S ₂	4	10	50	0.8
S ₃	6	10	50	1.2
S ₄	8	10	50	1.6
S ₅	10	10	50	2.0

1.4 还原剂的配制 称取 0.5 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中,加入 2.0 g 硼氢化钾,混匀,存于塑料瓶中。

1.5 载流液的配制 取 50 mL 盐酸,用去离子水定容至 1 L。

2 结果与分析

2.1 精密度 设定好仪器条件参数,点火预热 20~30 min 后开始测定,连续用标准空白进样。待读数稳定后,连续用 2.0 μg/L 标准溶液进样 11 次,以 11 次(第 1 次测量重复 4 次)测定的荧光值标准偏差除以测量平均值,即为相对标准

(下转第 34 页)

- [J]. 湿地科学, 2010, 8(1): 8-14.
- [6] 张继平, 张镜铨, 刘峰贵, 等. 长江源区当曲流域高寒湿地类型划分及分布研究[J]. 湿地科学, 2011, 9(3): 218-226.
- [7] 李玉凤, 刘红玉. 湿地分类和湿地景观分类研究进展[J]. 湿地科学, 2014, 12(1): 102-108.
- [8] 李玫, 曾永刚, 高珊. 不同退化湿地土壤含水量纵向变化分析[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2014, 33(1): 76-78.
- [9] 周华茂, 曾良修, 喻歌农, 等. 川西北高原湿地资源现状及合理利用[J]. 西南农业学报, 1999, 12(S1): 69-74.
- [10] 刘海, 张军. 西部湿地资源现状、问题及可持续发展研究: 以四川省若尔盖高原湿地为例[J]. 四川环境, 2001, 20(4): 47-50.
- [11] 干友民, 罗元佳, 周家福, 等. 川西北沙化草地生态恢复工程对沙地植被群落的影响[J]. 草业科学, 2009, 26(6): 51-56.
- [12] 王乾, 罗鹏, 吴宁, 等. 道路对若尔盖高寒草地植被的影响研究[J]. 世界科技研究与发展, 2007, 29(3): 54-61.
- [13] 韩大勇, 杨永兴, 杨杨, 等. 放牧干扰下若尔盖高原沼泽湿地植被种类组成及演替模式[J]. 生态学报, 2011, 31(20): 5946-5955.
- [14] 林春英, 李希来, 金惠瑛, 等. 黄河上游河曲地区湿地植物多样性及其湿地退化的气候背景分析[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(5): 348-356.
- [15] 崔丽娟, 马琼芳, 郝云庆, 等. 若尔盖高寒沼泽植物群落与环境因子的关系[J]. 生态环境学报, 2013, 22(11): 1749-1756.
- [16] 宁龙梅, 王华静. 若尔盖高原湿地研究 10 年回顾与展望[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(26): 14552-14554.
- [17] 吴鹏飞, 杨大星. 若尔盖高寒草甸退化对中小型土壤动物群落的影响[J]. 生态学报, 2011, 31(13): 3745-3757.
- [18] 张洪芝, 吴鹏飞, 杨大星, 等. 青藏边缘若尔盖高寒草甸中小型土壤动物群落特征及季节变化[J]. 生态学报, 2011, 31(15): 4385-4397.
- [19] 张洪芝, 吴鹏飞, 崔丽娟. 高寒草甸大型土壤动物群落结构特征及其与环境的关系[J]. 土壤学报, 2012, 49(6): 1267-1273.
- [20] 吴鹏飞, 张洪芝, 崔丽娟, 等. 大型土壤动物群落对高寒草甸退化的响应[J]. 土壤学报, 2013, 50(4): 786-799.
- [21] 张国钢, 戴强, 刘冬平, 等. 若尔盖湿地水鸟资源季节变化[J]. 动物学杂志, 2013, 48(5): 742-749.
- [22] 窦亮, 李华, 李凤山, 等. 四川若尔盖湿地国家级自然保护区繁殖期黑颈鹤调查[J]. 四川动物, 2013, 32(5): 770-773.
- [23] 李金晶, 任小凤, 董莹莹. 若尔盖湿地年径流序列趋势识别研究[J]. 水利规划与设计, 2014(7): 50-52.
- [24] 周泽江, 覃光华, 于春平, 等. 若尔盖湿地黑河径流分析及预测[J]. 水电与新能源, 2013(3): 18-22.
- [25] 姜辉, 孙建国, 谢家丽, 等. 近 20a 若尔盖高寒湿地水土流失变化的遥感评估[J]. 遥感技术与应用, 2013, 28(6): 1088-1093.
- [26] SMITH L C, MACDONALD G M, VELICHKO A A, et al. Siberian peatlands a net carbon sink and global methane source since the early holocene[J]. Science, 2004, 303(5656): 353-356.
- [27] 周莉, 李保国, 周广胜. 土壤有机碳的主导影响因素及其研究进展[J]. 地球科学进展, 2005, 20(1): 99-105.
- [28] 张雪雯, 莫熠, 张博雅, 等. 干湿交替及凋落物对若尔盖泥炭土可溶性有机碳的影响[J]. 湿地科学, 2014, 12(2): 134-140.
- [29] 蔡倩倩, 郭志华, 胡启鹏, 等. 若尔盖高寒嵩草草甸湿地不同水分条件下土壤有机碳的垂直分布[J]. 林业科学, 2013, 49(3): 9-16.
- [30] 王丹, 吕瑜良, 徐丽, 等. 水分和温度对若尔盖湿地和草甸土壤碳矿化的影响[J]. 生态学报, 2013, 33(20): 6436-6443.
- [31] 朱晓华, 刘晓端, 刘久臣, 等. 川西高原天然剖面土壤硒的含量及分布特征[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 673-682.
- [32] 辛国省, 龙瑞军, 尚占环, 等. 青藏高原东北缘放牧草地土壤矿物元素含量及分布特征[J]. 草业学报, 2012, 21(2): 8-17.
- [33] 张璐, 陈杜军, 安米基, 等. 若尔盖地区硒土壤地球化学特征[J]. 矿物学报, 2013(52): 280-281.
- [34] 李霞. 放牧干扰对若尔盖高原湿地土壤性质的影响[J]. 农业与技术, 2015, 35(5): 44-46.
- [35] 青焯, 孙飞达, 李勇, 等. 若尔盖高寒退化湿地土壤碳氮磷比及相关性分析[J]. 草业学报, 2015, 24(3): 38-47.
- [36] 何奕忻, 吴宁, 朱求安, 等. 青藏高原东北部 5000 年来气候变化与若尔盖湿地历史生态学研究进展[J]. 生态学报, 2014, 34(7): 1615-1625.
- [37] 肖国杰, 蒋琰, 张红玲. 若尔盖近 55 年热量资源分析[J]. 长江流域资源与环境, 2012, 21(22): 69-73.
- [38] 扎兴初, 黄待富, 郭懋, 等. 若尔盖高原草原湿地 40 年积雪的初步研究[J]. 高原山地气象研究, 2012, 32(4): 61-64.
- [39] 廖捷. 基于 Z 指数的若尔盖湿地干湿变化研究[J]. 长春师范学院学报, 2013, 32(1): 83-86.
- [40] SOLOMON S, QIN D, MANNING M, et al. Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [41] WANG X Y, HUANG D, ZHANG Y J, et al. Dynamic changes of CH₄ and CO₂ emission from grazing sheep urine and dung patches in typical steppe[J]. Atmospheric environment, 2013, 79: 576-581.
- [42] 傅国斌, 李克让. 全球变暖与湿地生态系统的研究进展[J]. 地理研究, 2001, 20(1): 120-128.
- [43] 王长科, 吕宪国, 周华荣, 等. 若尔盖高原沼泽土壤氧化甲烷的研究[J]. 中国环境科学, 2004, 24(6): 646-649.
- [44] 周文昌, 索郎夺尔基, 崔丽娟, 等. 围栏禁牧与放牧对若尔盖高原泥炭地 CO₂ 和 CH₄ 排放的影响[J]. 生态环境学报, 2015, 24(2): 183-189.
- [45] 王爱东, 尚占环, 鱼小军, 等. 东祁连山北坡高寒灌丛草地围栏与放牧干扰下 CO₂ 释放速率的比较研究[J]. 甘肃农业大学学报, 2010, 45(1): 120-124.
- [46] 张晓云, 吕宪国, 沈松平. 若尔盖高原湿地生态系统服务价值动态[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1147-1152.
- [47] 邹孝, 郭燕, 谭钦文, 等. 1998-2008 年川西北若尔盖高原 NDVI 变化趋势分析[J]. 四川环境, 2013, 32(S1): 55-59.
- [48] 黄茜, 蓝岚, 杨武年, 等. 若尔盖高寒湿地景观格局变化分析[J]. 四川林业科技, 2014, 35(6): 60-63.
- [49] 谢家丽, 宋翔, 颜长珍. 人类干扰对若尔盖高原景观格局变化影响的遥感分析[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2012, 26(3): 16-20.
- [50] 贾虎军, 杨武年. 若尔盖国家级自然保护区湿地变化模拟[J]. 地理空间信息, 2014, 12(1): 104-107.
- [51] 王长虎, 孙存举. 基于 3S 技术的若尔盖湿地保护区土地利用变化研究[J]. 四川林勘设计, 2014(3): 20-23.
- [52] 王文丽, 董治宝, 颜长珍. 基于景观结构方法的若尔盖高原土地退化趋势研究[J]. 干旱区资源与环境, 2014, 28(10): 117-122.
- [53] 李志威, 王兆印, 张晨笛, 等. 若尔盖沼泽湿地的萎缩机制[J]. 水科学进展, 2014, 25(2): 172-180.

(上接第 30 页)

偏差(RSD)。经测定,标准偏差为 6.259 4, RSD 为 0.78%。

2.2 检出限 检出限由下式求得: $DL = 3SD/K$ 。式中, SD 为标准偏差,即连续 11 次(第 1 个测定数据要经过 4 次测定)测定空白溶液的荧光信号的标准偏差; K 为工作曲线的斜率, $K = IF/C$, IF 为对应标准溶液的荧光信号值。经测定,检出限为 0.005 2 $\mu\text{g/L}$ 。

3 小结

《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)要求硒的 DL 小于 0.400 0 $\mu\text{g/L}$, RSD 小于 1.00%。经测定,硒的 DL 为 0.005 2 $\mu\text{g/L}$, RSD 为 0.78%, 满足要求。

检出限不仅与仪器的灵敏度有关,还与仪器的稳定性有关,因此提高仪器的灵敏度,降低噪声是降低检出限及提高信噪比的有效方法。此外,检出限与水的纯度、酸的纯度、硼氢化钾溶液的浓度、玻璃器皿的清洁程度等有关。精密度与硼氢化钾溶液中氢氧化钠的浓度有关,同时硼氢化钾溶液应现用现配,避免阳光照射,以保证溶液的稳定性。

参考文献

- [1] 刘斌. 氢化物发生-原子荧光光谱法的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(5): 18-22.
- [2] 杨秀琳. 原子荧光光谱法测定水中的痕量砷、硒、汞[J]. 化学分析计量, 2004, 13(1): 32-34.
- [3] 张锦茂, 梁敬, 董芳. 中国 30 多年来原子荧光光谱仪器的发展与应用[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4): 1-10.