

Comparison of digestion methods for heavy metal selenium in soil samples

Wenjuan Sun

Jiangxi University of Science and Technology, Linfen, Shanxi, 100020, China

Abstract

This study compares the results of total selenium content in soil using different digestion methods, including the electric heating plate method, water bath heating method, and graphite method, with atomic fluorescence spectrophotometry. The results show that the RSD for the certified reference materials GBW08302, GBW07447, and GBW07403 measured by the graphite digestion method is 0.84% to 1.9%, with a relative error ranging from -3.1% to 1.9%. For actual samples and samples with added standards, the RSD is 0.00% to 1.8%, and the recovery rate is 98.6%. These findings confirm that the graphite digestion method offers good reproducibility, higher accuracy, uniform heat distribution, minimal personnel consumption, and a convenient and efficient operation process, making it suitable for large-scale sample processing and easy to promote. This study also provides a research direction for further optimizing the digestion method for measuring total selenium content in soil.

Keywords

soil samples; total selenium; atomic fluorescence method; graphite digestion

土壤样品中重金属硒元素消解方法的比较

孙文娟

江西理工大学, 中国 · 山西 临汾 100020

摘要

本文通过电热板法、水浴加热法、石墨法等不同消解方式, 利用原子荧光光度计对土壤中全硒含量结果做比较对照, 结果表明: 石墨仪消解法测定土壤有证标准物质GBW08302、GBW07447、GBW07403的RSD为0.84%~1.9%, 相对误差为-3.1%~1.9%, 实际样品及实际样品加标的RSD为0.00%~1.8%, 加标回收率为98.6%。证实, 石墨消解法重现性好、准确度更高、受热均匀且人员消耗少、操作过程方便高效, 适合大批样品处理, 便于推广, 为进一步优化测定土壤中全硒含量的消解方法提供了研究方向。

关键词

土壤样品; 全硒; 原子荧光法; 石墨消解

1 引言

硒在地壳中的含量仅为 0.05 ppm, 且分布分散, 年供应量有限。硒在自然界中的存在方式有两种, 无机硒和有机硒^[1]。其中, 无机硒以硒化物 (Se^{2+})、亚硒酸钠 (Se^{4+}) 或硒酸盐 (Se^{6+}) 形式存在, 生物利用率低。有机硒则是硒在生物体内的主要存在形式, 主要包括硒氨基酸, 如硒蛋氨酸、硒胱氨酸、硒半胱氨酸, 以及含硒蛋白质 (其中硒元素多以硒半胱氨酸、硒蛋氨酸残基形式存在) 等。有机硒的生物利用率高, 具有一定的生理活性, 因而与新陈代谢密切相关。目前能够在哺乳动物体内发挥生理功能的仅限于含有硒半胱氨酸残基的硒蛋白, 约有 20 种。其中研究最广泛、也最重要的一种是谷胱甘肽过氧化物酶 (GPx)^[1]。硒的用途非常广

泛, 涉及电子、玻璃、冶金、化工、医疗保健、农业等领域。硒是人体必需得微量元素, 具有预防心血管疾病, 抗氧化和增强人体免疫力的作用, 适当地补充硒能增强人体免疫功能, 但过量的硒却能引起中毒。^[2] 硒 (Se) 是一切植物, 动物和人类硒的最初来源, 土壤中硒含量的多少影响人类健康, 因此测定土壤中全硒含量调查和准确度技术研究至关重要。^[3] 重金属含量是评价环境污染状况指标的主要指标之一, 选择准确、快速、方便的重金属前处理和检测方法显得尤为重要。^[4]

土壤样品为基体复杂固体样品, 土壤中的重金属一般以化合态形态存在。分析过程中, 需要对样品进行前处理消解过程, 去除干扰物质, 使得重金属以离子状态存在于试液中, 才能进行下一步的准确检测。本文以 GBW08302 西藏土壤成分分析标准 GBW07403 土壤成分分析标准物质、GBW07447 土壤成分分析标准物质为研究对象, 采用 3 种不同的消解方式对土壤全硒含量进行测定。实验说明: 1. 电

【作者简介】孙文娟 (1994-), 女, 本科, 助理工程师, 从事化学研究。

热板消解受热不均匀,用酸量大,容易受到酸背景值和环境污染影响,导致重复性差.实验人员耗时长,实验中产生的大量酸雾严重影响人体健康.2.水浴加热法优点是避免样品直接加热造成的过度剧烈与温度的不可控性,但需经常摇匀,放气,否则样品受热不均匀,比色管盖子易崩开,导致样品测定值结果偏低.3.石墨仪法受热均匀,样品处理量多,消解时间短,人工成本少,结果精密度、正确度更高。

2 方法原理

样品经加热消解后试液进入原子荧光光度计,在硼氢化钾溶液还原作用下,生成硒化氢气体.氩氢火焰中形成基态原子,在元素灯硒发射光的激发下产生原子荧光,原子荧光强度与试液中元素含量成正比。

3 实验部分

3.1 主要试剂和仪器

3.1.1 试剂

王水 50%、还原剂:硼氢化钾 2%、氢氧化钠 0.5%、硒标准溶液 GBW(E)080215 (100mg/L)、硒标准中间液 (100ug/l)、氩气(纯度 $\geq 99.99\%$)

3.1.2 仪器

双道原子荧光光度计 AFS-9780 (北京海光)、硒空心阴极灯、水浴锅(天津泰斯特)、石墨仪 BHW-09A45(广东博澳科学仪器有限公司)、电热板、分析天平(精度为 0.0001g)(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、实验室常用设备

3.2 样品预处理

3.2.1 电热板法

称取土样 0.25g (精确至 0.0001) 至 50ml 聚四氟乙烯

烧杯中,加入 8ml 王水 (50%), 摇匀. 盖上盖子将烧杯放至电热板 (100℃) 进行消解, 约每 10min 摇匀一次, 保持 2h 后停止加热. 待冷却后取出, 将烧杯中液体转移并定容至 50ml 离心管后静置, 取上清液待测。

3.2.2 水浴加热法

称取土样 0.25g (精确至 0.0001) 至 50ml 比色管中, 加入 8ml 王水 (50%), 加塞摇匀于水浴 (100℃) 中加热 2h, 约每 10min 摇匀一次. 并打开塞子放气. 加热停止后将比色管取出并冷却, 定容至 50ml 摇匀静置, 取上清液待测。

3.2.3 石墨仪法

称取土样 0.25g (精确至 0.0001) 至消解罐中, 加入 8ml 王水 (50%), 摇匀使样品与混合酸消解液充分接触后, 将消解罐放入石墨仪上盖上盖子进行全封闭式消解, 仪器温度升至 100℃ 后开始计时, 约每 10min 摇匀一次, 保持 2h 后停止加热. 待冷却后取出, 将罐中液体转移并定容至 50ml 离心管后摇匀静置, 取上清液待测。

3.3 标准曲线

以硼氢化钾溶液为还原剂、5% 盐酸溶液为载流, 分别吸取 0.00ml、0.50 ml、1.00ml、2.00 ml、3.00ml、4.00ml、5.00ml 硒标准中间液, 标准浓度分别为 0.00ug/l、1.00ml ug/l、2.000ug/l、4.00 ug/l、6.00 ug/l、8.00 ug/l、10.00 ug/l 于 50mL 容量瓶中, 分别用 5% 盐酸溶液定容至标线. 混匀. 室温放置 30min (室温低于 15℃ 时, 置于 30℃ 水浴中 保温 20min)。由低浓度到高浓度顺次测定校准系列标准溶液的原子荧光强度. 用扣除零浓度空白的校准系列原子荧光强度 (a.u) 为纵坐标, 溶液中相对应的元素浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标. 绘制校准曲线. 得出: 相关系数: $R^2=0.9999$ 回归方程 $Y=-12.217+158.437$ 如表 2 所示。

表 2 原子荧光光度计的工作参数

元素名称	负高压 (V)	总电流 (mA)	辅阴极电流 (mA)	载气流量 (mL/min)	屏蔽气流量 (mL/min)	原子化器高度 (mm)	灵敏线波长 (nm)
Se	300	70	35	400	1100	800	196.0

3.4 样品测定

按照与绘制校准曲线相同仪器工作条件直接取样品上清液进行测定. 如果被测元素浓度超过校准曲线浓度范围, 应稀释后重新进行测定. 如表 2 所示

3.5 标准物质、实际样品精密度及正确度的测定

选择 GBW08302 西藏土壤成分分析标准物质 (标准值 0.16 ug/kg \pm 0.02ug/kg)、GBW07447(GSS-18) 土壤成分分析标准物质 - 内蒙古杭锦后旗盐碱土 (标准值 0.12 ug/kg \pm 0.02ug/kg)、GBW07403(GSS-3) 土壤成分分析标准物质 -

山东掖县焦家黄棕壤 (标准值 0.09ug/kg \pm 0.02ug/kg) 为有证标准物质. 北京市某地块土壤样品编号为 1# 为实际样, 并对其进行加标, 加标量为 0.08ug/kg, 各进行 6 次重复测定. 由表 3 得出: 标准物质 GBW08302、GBW07447、GBW07403 的 RSD 为 0.84%~6.3%, RE 为 -18%~6.4%, 实际样品的 RSD 为 0.0%~7.2%, 加标回收率为 79.2%~98.6%, 其中石墨消解法的标准物质及样品结果最好, 说明该方法具有良好的精密度和正确度. 如表 3 所示

表3 标准物质、实际样品精密度及正确度的测定

消解方法	平均值 (ug/kg)			RSD(%)			RE/ 回收率 (%)		
	石墨	水浴	电热板	石墨	水浴	电热板	石墨	水浴	电热板
GBW08302	0.16	0.15	0.14	1.9	3.3	4.2	-3.1~1.9	-1.3~6.4	-5.0~-16
GBW07447	0.12	0.12	0.11	0.8	3.4	3.8	-2.5~0.8	-2.5~0.8	-8.3~-18
GBW07403	0.09	0.09	0.08	1.1	4.6	5.0	-1.1~0.0	-10~1.1	-7.8~-18
实际样	0.04	0.04	0.03	0.0	2.8	6.3	/	/	/
实际样加标	0.11	0.11	0.1	1.8	3.8	7.4	98.6	87.7	79.2

4 结论

采用3种不同消解方法对样品进行消解,测定土壤中全硒的含量。实验结果表明:1.电热板消解受热不均匀,用酸量大,容易受到酸背景值 and 环境污染影响,导致重复性差。实验人员耗时长,实验中产生的大量酸雾严重影响人体健康,会导致样品测定值结果偏低。2.水浴加热法优点是避免样品直接加热造成的过度剧烈与温度的不可控性,但需经常摇匀,放气,否则样品受热不均匀,比色管盖子易崩开,背景值易受污染,导致样品测定值结果偏低或偏高。3.石墨消解法采用全封闭方式、受热较均匀、人员消耗、环境背景值影响较小、样品处理量多、消解时间短。根据实验数据可得出,电热板法、水浴加热法、石墨法测定标准物质 GBW08302、GBW07447、GBW07403 的 RSD 范围为 0.84%~6.3%, RE 范围为 -18%~6.4%, 实际样品的 RSD 范围为 0.0%~7.2%, 加标回收率为 79.2%~98.6%, 3 种消解方法均满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ 168—

2020 标准要求,其中石墨消解法测定土壤有证标准物质 GBW08302、GBW07447、GBW07403 的 RSD 为 0.84%~1.9%, 相对误差为 -3.1%~1.9%, 实际样品及实际样品加标的 RSD 为 0.00%~1.8%, 加标回收率为 98.6%., 石墨消解法是 3 种方法里重现性最好,精密度、正确度更高,方便高效的方法,适合大批样品处理,是测定土壤中全硒含量消解方式的最佳选择。

参考文献

- [1] 陈蓁蓁,杨燕美,姜中尧,等.生命的神奇元素——硒[J].大学化学,2019,34(12):79-85.
- [2] 唐占谱,章维维,胡前亮,等.石墨炉消解-原子荧光法测定土壤中的全硒[J].广东化工,2021,48(21):173-174+166.
- [3] 王光培.土壤氟化物测定对环境监测结果的影响研究[J].黑龙江环境通报,2025,38(01):107-109.
- [4] 吕玉容,梁敏聪,徐丽繁.超声提取-离子色谱法测定土壤中水溶性氟化物的方法优化[J].环境监控与预警,2025,17(03):65-69+113.