

非色散原子荧光光谱法同时检测 硒和铅的光源干扰校正方法研究

陶琛¹ 李春生^{*1} 初威澄¹ 高冉冉¹ 周志恒²
李云梦² 马振予³ 田地^{*1}

¹(吉林大学仪器科学与电气工程学院, 长春 130026)

²(北京博晖创新光电技术股份有限公司, 北京 102206)

³(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

摘 要 空心阴极灯(HCL)是氢化物发生-原子荧光光谱仪(HG-AFS)最为常用的激发光源,实验发现硒(Se)元素 HCL 的发射谱中存在铅(Pb)元素干扰,在 Se、Pb 同时测定时,会造成 Se 结果产生失真。本研究详细地讨论了 Se 元素 HCL 的光谱干扰,并提出一种光源干扰因子法,可对检测结果进行有效校正。此方法具有操作简单、可靠性高等优点,能够有效降低激发光源阴极的纯度要求。对 Se、Pb 同时测定的 $K_3[Fe(CN)_6]$ -HCl-KBH₄ 化学发生体系进行了校正和优化,在 2 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 范围内获得 Se 标准曲线 $r=0.9995$, Pb 标准曲线的 $r=0.9997$,检出限分别为 0.034 $\mu\text{g/L}$ (Se) 和 0.019 $\mu\text{g/L}$ (Pb),方法精密度为 0.85% (10 $\mu\text{g/L}$, Se, $n=9$) 和 0.47% (10 $\mu\text{g/L}$, Pb, $n=9$)。对国家标准样品大米 GBW10010 (GSB-1)、小麦 GBW10011 (GSB-2) 和豆粉进行了测定,校正后的 Se 检测结果与标准值相符。

关键词 原子荧光光谱; 硒; 铅; 干扰校正

1 引言

硒(Se)元素具有抗氧化、提高免疫力等生理生化功能^[1],并因其抗癌作用而被广泛应用于富硒大米、富硒酵母、蒜类植物等食品和营养品中^[2,3]。同时,过多摄入 Se 也会引起中毒^[4],所以对 Se 的准确检测尤为重要。目前,Se 的检测方法主要有比色法^[5]、原子吸收光谱法(Atomic absorption spectroscopy, AAS)^[6]、电感耦合等离子体质谱法(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[7]等,而氢化物发生-原子荧光光谱法(Hydride generation atomic fluorescence spectroscopy, HG-AFS)以其灵敏度高和多元素同时检测等优点被广泛应用^[8~11]。

空心阴极灯(Hollow cathode lamp, HCL)是 HG-AFS 最为常用的激发光源,已有研究发现部分光源存在灯芯干扰问题^[12],如贾亚青等^[13]发现 Se 元素 HCL 发射谱中含有铅(Pb)元素干扰谱线。由于纯 Se 阴极熔点较低(217 $^{\circ}\text{C}$),当采用高强度短脉冲的 HCL 激发方式时,会在很短时间内使得灯芯温度迅速升高,并造成阴极融化和溅射,影响光源的激发强度及使用寿命。而采用 SePb 合金阴极可使阴极熔点升至 1065 $^{\circ}\text{C}$,光源可以拥有更强的激发强度和更长的使用寿命。此外,元素提纯技术的工艺和成本很高,SePb 合金的使用也进一步降低了 HCL 的制造成本。但现有的 AFS 为非色散检测方式,当采用 SePb 合金阴极的 Se 元素 HCL 对 Se、Pb 同时测定时,会导致将样品中的 Pb 误测定为 Se,造成测定结果的失真。由于 Pb 对人体是有毒害^[14,15],上述问题也限制了 HG-AFS 对 Se、Pb 同时测定技术及方法的进一步扩展和应用。

本研究对 Se 和 Pb 元素 HCL 的发射谱线和激发荧光进行检测和分析,根据 HG-AFS 仪器不同检测通道获得的荧光强度关系,提出光源干扰因子法对检测结果进行校正。对 Se 和 Pb 同时测定过程中 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、HCl 和 KBH₄ 浓度进行优化,并通过对实际样品的测试对校正效果进行比较和验证。

2018-08-20 收稿;2018-09-30 接受

本文系国家重点研发计划重大科学仪器设备开发专项基金项目(No. 2016YFF0103303)资助

* E-mail: tiand@jlu.edu.cn; lies@jlu.edu.cn

万方数据

2 实验部分

2.1 仪器及实验条件

采用 Ocean Optics Maya2000 Pro 光谱仪对 Se 和 Pb 元素的 HCL(北京有色院金属研究总院)发射谱线进行检测,光谱仪采集积分时间设置为 500 ms。SA-7800 型非色散-双通道原子荧光光谱仪(北京博晖创新光电技术股份有限公司),仪器结构见图 1,实验条件见表 1。

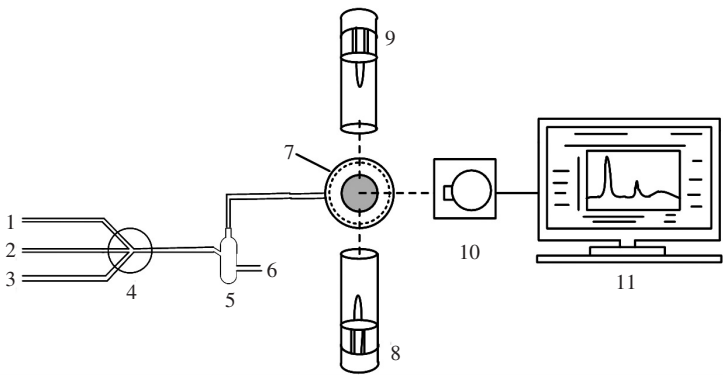


图 1 氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS)装置功能框图:(1)样品;(2)还原剂;(3)载气;(4)反应模块;(5)气液分离器;(6)废液;(7)原子化器;(8) Se 元素空心阴极灯;(9) Pb 元素空心阴极灯;(10)光电倍增管;(11)上位机

Fig. 1 Schematic diagram of experiment setup of hydride generation atomic fluorescence spectroscopy (HG-AFS): (1) Sample; (2) Reducing agent; (3) Carrier gas; (4) Reaction module; (5) Gas-liquid separator; (6) Waste liquid; (7) Atomizer; (8) Se hollow cathode lamp (HCL); (9) Pb HCL; (10) Photomultiplier tube (PMT); (11) Computer

2.2 样品制备

HCl 和 NaOH 为优级纯,KBH₄ 和 K₃[Fe(CN)₆]为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);超纯水(阻抗>18 MΩ cm);Se 标准储备液(1000 μg/mL)、Pb 标准储备液(1000 μg/mL)(国家标准物质中心),用其稀释成浓度为 50 μg/L 的 Pb 标准系列溶液,以及浓度为 2、4、8、10、20 和 50 μg/L 的 Se 和 Pb 标准系列混合溶液,摇匀并放置 10 min 后测定。

称取固体试样加入 HNO₃(5 mL)和 HClO₄(2 mL)于锥形瓶(250 mL)中,置于电热板上低温加热至试样溶解。继续升温至溶液呈微沸状态,至冒浓黄烟,待溶液剩余 1 mL 时,取下,冷却后加入超纯水 20 mL,在电热板上加热赶酸至近干,冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶中,用超纯水定容,待溶液澄清后与标准系列溶液一起测定。

3 结果与讨论

3.1 光源干扰分析

应用 Ocean Optics Maya2000 Pro 光谱仪分别对 Se 和 Pb 元素 HCL 发射谱线进行了比较分析。检测结

表 1 SA-7800 型非色散-双通道原子荧光光谱仪主要工作参数
Table 1 Main analytical parameters of SA-7800 AFS

参数 Parameter	设定值 Setting value
载气流量 Flow rate of carrier gas	400 mL/min
屏蔽气流量 Flow rate of shield gas	850 mL/min
原子化器温度 Temperature of atomizer	200℃
原子化器高度 Height of atomizer	8 mm
样品流速 Sample flow rate	0.1 mL/s
还原剂流速 Reductant flow rate	0.05 mL/s
Se 灯电流 Lamp primary/boost current of Se	60 mA/30 mA
Pb 灯电流 Lamp primary/boost current of Pb	60 mA/30 mA
读数方式 Detecting mode	峰面积 Peak area
读数时间 Detecting time	16 s
PMT 负高压 Negative high voltage of PMT	260 V

果如图 2 所示。在图 2B 中可以观察到 Se 元素 HCL 在 196.0、203.9、206.3 和 207.5 nm 的发射谱线,其中 196.0 和 203.9 nm 为 Se 元素的主要分析线。在 210 ~ 290nm 范围内的发射谱线与图 2A 的 Pb 元素 HCL 发射谱线完全重叠,但强度较弱,分析这部分发射谱线是由于 Se 元素 HCL 阴极中的 Pb 激发造成的,其中 217.0、261.3 和 283.3 nm 为 Pb 的主要分析线。由于 Se 元素 HCL 中存在的 Pb 干扰,当使用非色散 HG-AFS 仪器对 Se、Pb 进行同时测定时,样品中的 Pb 元素产生的所有荧光信号也会作为 Se 元素的荧光信号加以接收,最终导致 Se 元素的测量值偏大,影响对样品中 Se 元素真实含量的检测分析。

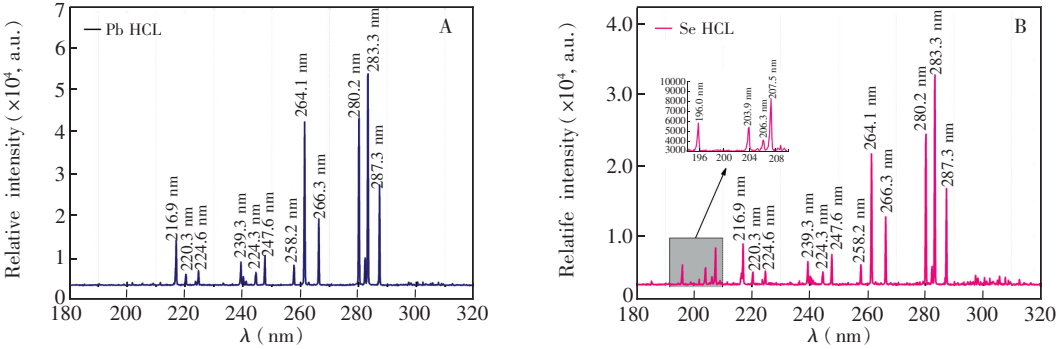


图 2 (A) Pb 元素空心阴极灯的发射谱; (B) Se 元素空心阴极灯的发射谱
Fig. 2 (A) Emission spectrum of Pb HCL; (B) Emission spectrum of Se HCL

3.2 光源干扰校正

3.2.1 光源干扰因子法 当形成原子蒸汽的化学反应条件、原子化器和载气等条件相对固定时,若 i 元素光源中含有 n 种元素的光源干扰时,光源干扰因子为 I_{ni} 和 I_{nn} 的比值, M 为检测总次数,如下式所示。 I_{ni} 表示激发一种只含有 n 元素(光源干扰元素)的标准样品时,用 i 元素灯激发,且在 i 元素(待测元素)通道获得的 n 元素所产生的干扰荧光强度; I_{nn} 表示用第 n 元素灯激发,且在第 n 元素通道获得的荧光强度。

$$K_{ni}^* = \frac{\sum_{m=1}^M \frac{I_{ni}'}{I_{nn}'}}{T} \times 100\% \tag{1}$$

下式中 C_i 和 C_i^0 分别表示 i 元素的校正后浓度(即分析结果)和初测值(即检测结果), C_n 为 n 元素的实测浓度, N 为干扰元素的总数目。

$$C_i = C_i^0 - \sum_{n=1}^N K_{ni}^* \times C_n \tag{2}$$

样品中含量较高,且对待测元素的测定可能产生干扰的主体元素都应分别测定光源干扰因子,并在随后校准曲线和分析样品等工作时,都需要对检测结果进行校正。

3.2.2 Se 光源干扰因子计算 由于 Se 元素 HCL 中仅发现了 Pb 的光谱干扰,为进一步验证光源干扰对检测结果的影响。使用 50 μg/L 的 Pb 标准溶液(纯干扰元素)分别对 11 支北京有色院金属研究总院的 Se 元素 HCL 中的光源干扰因子进行检测,结果如图 3 所示。根据实验结果可知,这 11 支光源干扰因子的分布区间在 13.68% ~ 26.29%。由于激发光源位置和预热时间都会影响干扰因子的计算,每次实验之前需重新对选定光源进行干扰因子的检测实验。在检测过程中,还需要保证光源的激发状态稳定,且检测过程中不能随意调整光源位置和电流强度。为进一步研究 Se 和 Pb 同时测定的其它影响因

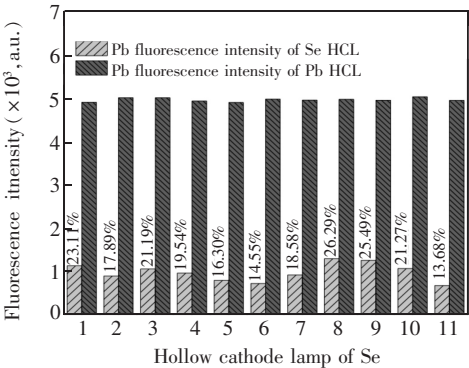


图 3 11 支 Se 灯的光源干扰因子比对
Fig. 3 Interference factors of 11 Se HCLs

素,下列实验选用干扰因子为 26.29% 的 Se 元素 HCL 进行。

3.3 Se 和 Pb 同时测定的条件优化

3.3.1 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度的影响 采用 50 $\mu g/L$ 的 Se、Pb 混合标液,对 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度在 0% 到 1.0% (w/V) 变化时的 Se、Pb 同时测定的荧光信号进行了观察和校正,结果如图 5 所示。增加 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度有利于 Pb 的荧光激发(图 4 曲线 C),由于反应过程中需要加入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 作为氧化剂将 Pb(II) 氧化成 Pb(IV),不稳定的新生态 Pb(IV) 迅速与 Fe 形成稳定的络合物,才可以被 KBH_4 还原生成氢化物。校正后的 Se 荧光强度变化(图 4b)同样说明 Se 不会受到 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度变化的影响。 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为 0.4% (w/V) 时适于 Se 和 Pb 的同时测定,以下实验还会通过同时改变还原剂中 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的含量验证光源干扰因子法对检测结果的校正效果。

3.3.2 HCl 浓度的影响 对 HCl 浓度变化从 1.5% (w/V) 到 8% (w/V) 时 Se 和 Pb 同时测定的激发荧光进行了检测和校正,结果如图 5 所示。校正后的 Se 荧光强度(图 5 曲线 c)与未加 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的还原剂测得的检测结果(图 5 曲线 a)变化趋势基本一致。当 HCl 浓度小于 1% (w/V) 时,Se 荧光信号较低,HCl 浓度增加有利于提高 Se 荧光信号激发,但过高的 HCl 浓度会抑制对 Pb 还原反应。当 HCl 的浓度为 2.8% (w/V) 时,适于 Se 和 Pb 的同时测定,且反应体系稳定。

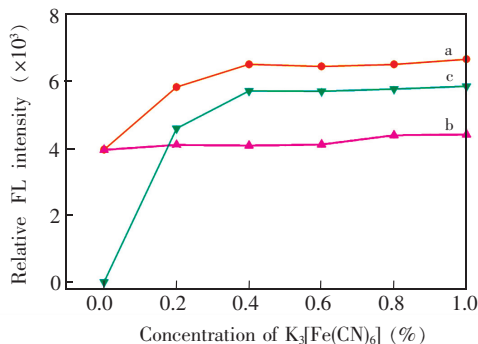


图 4 $K_3[Fe(CN)_6]$ 浓度对 Se 和 Pb 荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of $K_3[Fe(CN)_6]$ concentration on fluorescence intensity of Se and Pb

a. Se (Before correction); b. Se (After correction); c. Pb

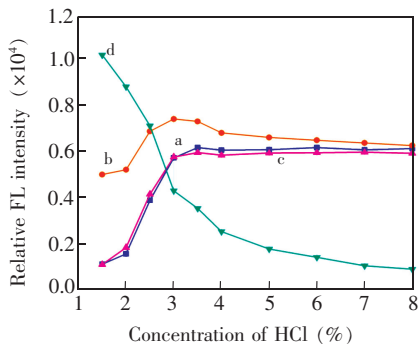


图 5 HCl 浓度对 Se 和 Pb 荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of HCl concentration on fluorescence intensity of Se and Pb

a. $K_3[Fe(CN)_6]$ /Without $K_3[Fe(CN)_6]$; b. Before correction; c. After correction; d. Pb

3.3.3 KBH_4 浓度的影响 KBH_4 作为产生氢化物气体常用的还原剂,若 KBH_4 浓度过高,则可能产生过量的氢气而导致被测元素氢化物气体被稀释,荧光信号强度降低; KBH_4 浓度过低,则可能使被测元素氢化物反应不完全,影响方法的灵敏度。本实验 KBH_4 变化从 6% (w/V) 到 20% (w/V) 时,考察了 KBH_4 浓度与 Se 和 Pb 同时测定时的荧光强度关系,结果如图 6 所示。结果表明,校正后的 Se 荧光强度(图 6 曲线 c)与未加 $K_3[Fe(CN)_6]$ 的还原剂测得的检测结果(图 6 曲线 a)变化趋势基本一致。 KBH_4 浓度为 16% (w/V) 时,Se 的校正信号(图 6 曲线 c)和 Pb (图 6 曲线 d)表现出较好激发效果。

3.4 方法的分析性能和实际样品分析

在最佳实验条件下,2~50 $\mu g/L$ 范围内获得 Se 的标准曲线 $r_1=0.9995$,Pb 的标准曲线 $r_2=0.9997$ 。

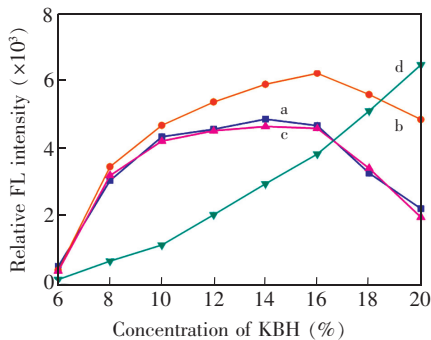


图 6 KBH_4 浓度对 Se 和 Pb 荧光强度的影响

Fig. 6 Effect of KBH_4 concentration on fluorescence intensity of Se and Pb

a. $K_3[Fe(CN)_6]$ /Without $K_3[Fe(CN)_6]$; b. Before correction; c. After correction; d. Pb

检出限分别为 0.034 μg/L (Se) 和 0.019 μg/L (Pb)。方法精密密度为 0.85% (10 μg/L, Se, $n=9$) 和 0.47% (10 μg/L, Pb, $n=9$)。满足食品样品的分析要求。

对国家标准物质大米 GBW10010 (GSB-1) 和小麦 GBW10011 (GSB-2) 的 Se 和 Pb 元素进行同时测定, 实验结果见表 2。由于标准曲线及样品测定过程中 Se 元素检测结果受到 Pb 元素的干扰, 未校正的结果产生失真, 无法反映检测结果的真实情况, 用本方法校正后的 Se 测定结果与标准值吻合。此外, 对豆奶中的 Se 和 Pb 元素进行加标回收实验, 结果见表 3。未校正的 Se 元素检测结果虽然满足回收率要求, 但检测过程中同样受到了 Pb 元素的干扰, 因此结果不可信。用本方法校正后的 Se 和 Pb 元素回收率在 94.5% ~ 108% 之间, 满足检测要求。

表 2 标准样品测定
Table 2 Test results of standard sample

标准样品 Standard sample	标准值 Certified value (μg/g)		测定值 Found (μg/g)		
	Se	Pb	Se		Pb
			未校正 Not corrected	校正 Corrected	
大米 GBW10010 (GSB-1)	0.061	0.080	0.069±0.07	0.058±0.08	0.074±0.03
小麦 GBW10011 (GSB-2)	0.053	0.065	0.058±0.09	0.051±0.06	0.071±0.07

表 3 豆粉样品回收率实验结果
Table 3 Recovery of soy flour sample

加量量 Spiked (μg/L)		测定值 Found (μg/L)			加标回收率 Recovery (%)		
		Se		Pb	Se		Pb
		未校正 Not corrected	校正 Corrected		未校正 Not corrected	校正 Corrected	
Se	Pb						
0	0	0.08±0.06	0.12±0.05	N. D.	—	—	—
1	1	1.14±0.08	1.21±0.08	1.08±0.06	107	109	108.0
2	2	2.17±0.07	2.28±0.07	1.89±0.09	106	108	94.5

上述结果表明, 采用光源干扰因子校正方法可以对 Se 和 Pb 同时测定的 Se 检测结果进行有效校正, 校正后的检测结果与标准值相符。

References

- 1 Bidlack W R. *J. Am. College Nutrition*, **1994**, 14(6): 668–670
- 2 McKenzie R C, Beckett G J, Arthur J R. *Biomed. Life Sci.*, **2006**: 311–322
- 3 Lippman S M, Klein EA, Goodman P J. *J. Am. Med. Assoc.*, **2009**, 301: 1877–1878
- 4 Li P, Li Y F, Feng X B. *Sci. Total Environ.*, **2016**, 573: 376–381
- 5 LIU Yuan-Yuan, ZHOU Huan-Ying, ZHOU Zhi-Jiang, GAO Zhi-Xian. *Acta Nurimenta Sinica*, **2012**, 34(1): 79–81
刘媛媛, 周焕英, 周志江, 高志贤. *营养学报*, **2012**, 34(1): 79–81
- 6 Fragueiro S, Lavilla I, Bendicho C. *Talanta*, **2006**, 68(4): 1096–1101
- 7 WANG Xin, XING Yuan-Na, CHEN Ze-Yong, LIANG Bo. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(11): 1669–1674
王 欣, 幸苑娜, 陈泽勇, 梁 波. *分析化学*, **2013**, 41(11): 1669–1674
- 8 Fu J, Zhang X, Qian S. *Talanta*, **2012**, 94(6): 167–171
- 9 Shishov A, Wieczorek M, Kos'cielniak P. *Talanta*, **2018**, 181: 359–365
- 10 García J B, Krachler M, Chen B. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 534(2): 255–261
- 11 WEI Chang-Jin, LIU Ji-Xin, PEI Xiao-Hua. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2008**, 36(8): 1061–1065
韦昌金, 刘霁欣, 裴晓华. *分析化学*, **2008**, 36(8): 1061–1065.
- 12 GUO Rui-Ti, CHEN Su-Ting. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, **2010**, (2): 195–196
郭瑞娣, 陈苏婷. *理化检验 (化学分册)*, **2010**, (2): 195–196
- 13 JIA Ya-Qing, WU Hong, SHEN Zheng-Sheng. *Acta Metrological Sinica*, **2017**, 38(4): 504–506
贾亚青, 吴 红, 沈正生. *计量学报*, **2017**, 38(4): 504–506
- 14 García-Lestón J, Roma-Torres J, Vilares M. *Environ. Inter.*, **2012**, 43(12): 29–36
- 15 Ollson C J, Smith E, Herde P. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 595: 660–665

Correction Method of Light Source Interference for Simultaneous Determination of Selenium and Lead by Non-dispersive Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

TAO Chen¹, LI Chun-Sheng^{*1}, CHU Wei-Cheng¹, GAO Ran-Ran¹, ZHOU Zhi-Heng²,

LI Yun-Meng², MA Zhen-Yu³, TIAN DI^{*1}

¹(College of Instrumentation & Electrical Engineering, JiLin University, Changchun 130023, China)

²(Beijing Bohui Innovation Optoelectronic Technology Co., Ltd, Beijing 102206, China)

³(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract Hollow cathode lamps (HCL) are the most commonly used excitation sources for hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS). In general, there was lead (Pb) interference in selenium (Se) HCL. This kind of light source interference affected the accuracy of the detection results when Se and Pb simultaneously were determined by HG-AFS. In this work, the effects of light source interference were discussed and analyzed, and a light source interference factor method was proposed to correct the spectral interference. This method had many advantages including simple operation and high reliability, and appropriately reduced the purity of the cathode of the light source. The spectral interference of Se HCL was discussed. The conditions of simultaneous determination of Se and Pb in $K_3[Fe(CN)_6]$ - KBH_4 -HCl chemical generation system were optimized, and the influence of Pb interference in HCL of Se was discussed. In the concentration range of 2–50 $\mu\text{g/L}$, the detection limit of Se was 0.034 $\mu\text{g/L}$ ($r=0.9995$), and the detection limit of Pb was 0.019 $\mu\text{g/L}$ ($r=0.9997$). The method precisions were 0.85% (10 $\mu\text{g/L}$, Se, $n=9$) and 0.47% (10 $\mu\text{g/L}$, Pb, $n=9$), respectively. The feasibility of the method was confirmed by the simultaneous detection of national standard sample rice GBW10010 (GSB-1), wheat GBW10011 (GSB-2) and soy flour. The results of the light source calibration were consistent with the standard values.

Keywords Atomic fluorescence spectroscopy; Selenium; Lead; Interference correction

(Received 20 August 2018; accepted 30 September 2018)

This work was supported by the National Major Scientific Instruments and Equipment Development Special Funds (No. 2016YFF0103303)