

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 811-2016

水质 总硒的测定 3,3'-二氨基联苯胺分光光度法

**Water quality—Determination of total selenium
—3,3'-Diaminobenzidine spectrophotometric method**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-07-26发布

2016-10-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	1
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中总硒的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中总硒的 3,3'-二氨基联苯胺分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：兰州市环境监测站。

本标准验证单位：甘肃省环境监测中心站、成都市环境监测中心站、金昌市环境监测站、中国石油集团公司兰州公司检验中心、白银市环境监测站和兰州大学分析测试中心。

本标准环境保护部 2016 年 7 月 26 日批准。

本标准自 2016 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 总硒的测定 3,3'-二氨基联苯胺分光光度法

警告：硝酸和高氯酸具有强腐蚀性和强氧化性，盐酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。所有样品的消解过程应在通风橱内操作。甲苯和 3,3'-二氨基联苯胺属有毒试剂，实验中产生的废液应收集处理。

1 适用范围

本标准规定了测定水中总硒的 3,3'-二氨基联苯胺分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总硒的测定。

当取样体积为 200 ml，使用 30 mm 比色皿时，本标准的方法检出限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 8.0 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

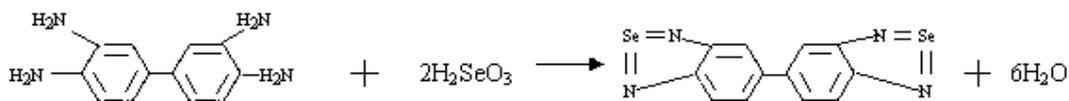
下列术语和定义适用于本标准。

3.1 总硒 (Total selenium)

样品经消解后测得的硒，即样品中有机硒和无机硒的总和。

4 方法原理

经混合酸消解后，样品中的总硒被盐酸羟胺全部还原至四价，在酸性条件下与显色剂 3,3'-二氨基联苯胺 (3,3'-Diaminobenzidine) 产生络合反应生成黄色化合物，经甲苯萃取后在 420 nm 波长处测量吸光度。在一定浓度范围内，总硒的含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。化学反应方程式如下：



5 干扰和消除

水中常见离子一般不会干扰本方法总硒的测定。铁离子浓度大于 50 mg/L 时会产生干扰，可用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 混合试剂掩蔽或消除干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6.1 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

- 6.2 硝酸: ρ (HNO_3) = 1.42 g/ml, 优级纯。
- 6.3 高氯酸: ρ (HClO_4) = 1.67 g/ml, 优级纯。
- 6.4 甲苯: ρ (C_7H_8) = 0.87 g/ml, 农残级。
- 6.5 氨水: ρ ($\text{NH}_3 \text{H}_2\text{O}$) = 0.91 g/ml, 优级纯。
- 6.6 氢氧化钠 (NaOH)。
- 6.7 乙二胺四乙酸二钠二水合物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$)。
- 6.8 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$)。
- 6.9 甲酚红 ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$)。
- 6.10 硒粉 (粒): 质量分数 $\geq 99.9\%$ 。
- 6.11 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot 4\text{HCl}$), 优级纯。
- 6.12 盐酸溶液: 1+4 (v/v)。
用盐酸 (6.1) 配制。
- 6.13 盐酸溶液: $c = 0.1 \text{ mol/L}$ 。
用盐酸 (6.1) 配制。
- 6.14 硝酸溶液: 1+1 (v/v)。
用硝酸 (6.2) 配制。
- 6.15 硝酸-高氯酸溶液
用等体积硝酸 (6.2) 和高氯酸 (6.3) 混合配制。
- 6.16 氢氧化钠溶液: $\rho = 100 \text{ g/L}$ 。
称取 50 g 氢氧化钠 (6.6) 溶于适量水中, 待冷却后, 稀释至 500 ml。
- 6.17 甲酚红溶液: $\rho = 0.2 \text{ g/L}$ 。
称取 20.0 mg 甲酚红 (6.9) 溶于适量水中, 加入 1 滴氨水 (6.5), 溶解后转移至 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。
- 6.18 乙二胺四乙酸二钠混合试液贮备液
称取 10.0 g 乙二胺四乙酸二钠二水合物 (6.7) 溶于适量水中, 加热溶解, 冷却后加入 10 ml 甲酚红溶液 (6.17), 用水定容至 200 ml, 摇匀。贮于塑料瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、密封可保存半年。
- 6.19 乙二胺四乙酸二钠混合试液使用液
将乙二胺四乙酸二钠混合试液贮备液 (6.18) 用水稀释 10 倍即为使用液, 临用现配。
- 6.20 盐酸羟胺溶液: $\rho = 20 \text{ g/L}$ 。
称取 2.0 g 盐酸羟胺 (6.8), 溶于适量水中, 用水定容至 100 ml, 临用现配。
- 6.21 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐溶液: $\rho = 5 \text{ g/L}$ 。
称取 0.5 g 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐 (6.11) 溶于适量水中, 用水定容至 100 ml。该溶液易变质, 应临用现配。
- 6.22 硒标准贮备液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。
准确称取 0.1 g (精确至 0.0001 g) 硒粉 (粒) (6.10) 于 100 ml 烧杯中, 加入 10 ml 硝酸 (6.2), 低温加热溶解后, 加入 2 ml 高氯酸 (6.3), 于电热板上缓慢搅拌加热至烧杯内充满浓白烟后, 继续加热至白烟逐渐消失, 以除尽硝酸, 取下。稍冷后加入少量水, 加入 8 ml 盐酸 (6.1), 继

续加热至白烟冒尽，取下，冷却后全量转入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀。此溶液每毫升含硒 100 微克。亦可直接购买市售有证标准溶液。

6.23 硒标准使用溶液： $\rho=1.00$ mg/L。

准确移取 10.00 ml 硒标准贮备液（6.22）至 1000 ml 容量瓶中，用盐酸溶液（6.13）稀释定容至标线，摇匀。若采用市售有证标准溶液，亦可直接配制成硒标准使用液。

7 仪器和设备

- 7.1 分光光度计：配有光程为 30 mm 的比色皿。
- 7.2 可调温电热板：加热功率 0~2.4 kW，温度范围室温~400℃。
- 7.3 梨形分液漏斗：250 ml。
- 7.4 锥形瓶：250 ml。
- 7.5 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 的相关规定采集样品。样品瓶为玻璃或聚乙烯瓶，使用前须用硝酸（6.14）荡洗，并依次用自来水和实验用水冲洗干净。每批次样品应至少带一个全程序空白（以同批次实验用水代替样品）。

8.2 样品的保存

采样后，若不能及时测定，应按比例（1000 ml 样品加入 10 ml 硝酸）加入硝酸（6.2），于 4℃ 以下冷藏保存，14 d 内完成分析测定。

8.3 试样的制备

移取 200 ml 混匀后的样品至 250 ml 锥形瓶（7.4）中（可根据样品中总硒含量适量少取，加水稀释至 200 ml），于电热板上加热浓缩至 15 ml 时（设置温度为 130℃~150℃），取下稍冷，加入 5 ml 硝酸-高氯酸溶液（6.15），继续于电热板上消解（设置温度为 180℃~210℃），至瓶内充满浓白烟后，继续加热至白烟逐渐消失，取下稍冷，加入 2.5 ml 盐酸溶液（6.12），继续于电热板上加热（设置温度为 180℃~210℃），至白烟冒尽，取下冷却，加入 5 ml 盐酸羟胺溶液（6.20），待测。

注：在溶液加热浓缩过程中，严禁蒸干。

8.4 实验室空白试样的制备

用同批次实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.3）相同步骤制备实验室空白试样。

8.5 全程序空白试样的制备

将同批次准备好的样品瓶带至采样现场，用同批次实验用水装入样品瓶，按照与样品的保存（8.2）和试样的制备（8.3）相同步骤制备全程序空白试样。

9 分析步骤

9.1 校准曲线的绘制

9.1.1 配制

分别移取 0.00 ml、0.50 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00 ml 和 25.00 ml 硒标准使用溶液（6.23）

于一组 250 ml 锥形瓶（7.4）中，加水至 200 ml，配制成硒质量浓度分别为 0.00 μg/L、2.50 μg/L、10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、125 μg/L 的标准系列。按照与试样的制备（8.3）相同步骤进行消解处理。

9.1.2 显色

将消解后的标准系列分别转移至一组 250 ml 梨形分液漏斗（7.3）中，用 20 ml 乙二胺四乙酸二钠混合试液使用液（6.19）分数次清洗锥形瓶，洗液全部转移至分液漏斗中，此时溶液呈桃红色。用氢氧化钠溶液（6.16）或盐酸溶液（6.12）调节 pH 值为 1~3，使溶液呈浅橙黄色，加入 5.0 ml 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐溶液（6.21），摇匀，避光静置 30 min。

9.1.3 萃取

将显色后的溶液（9.1.2）用氢氧化钠溶液（6.16）或盐酸溶液（6.12）调节 pH 值为 7~10，使溶液微微发红，加入 10.0 ml 甲苯（6.4），充分振摇，静置分层，弃去水相，有机相待测。

9.1.4 绘制校准曲线

用 30 mm 比色皿，于 420 nm 波长处，以甲苯（6.4）作为参比测定吸光度。以扣除实验室空白试样（8.4）的吸光度对应的总硒含量（μg）为横坐标，扣除实验室空白试样（8.4）吸光度后的吸光度值为纵坐标，建立校准曲线。

9.2 试样的测定

将制备好的试样（8.3），按照校准曲线的显色（9.1.2）和萃取（9.1.3）相同步骤进行显色和萃取，萃取后的有机相放入 30 mm 比色皿中，于 420 nm 波长处，以甲苯（6.4）作为参比测定吸光度。

9.3 空白试样的测定

按照与试样的测定（9.2）相同步骤，测定实验室空白试样（8.4）和全程序空白试样（8.5）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中总硒的质量浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{A - A_0 - a}{b \times V} \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中总硒的质量浓度，μg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——实验室空白试样的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

V ——样品的取样量，L。

10.2 结果表示

当测定结果小于 10 μg/L 时，结果保留至小数点后一位；当测定结果大于或等于 10 μg/L 时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对总硒浓度为 8.7 µg/L、11.2 µg/L 和 17.4 µg/L 的统一标准样品进行了平行测试。实验室内相对标准偏差分别为 3.5%~7.1%、4.3%~7.1%和 3.3%~7.5%；实验室间相对标准偏差分别为 2.5%、4.1%和 3.7%；重复性限 r 分别为 1.3 µg/L、1.7 µg/L 和 2.1 µg/L；再现性限 R 分别为：1.4 µg/L、2.1 µg/L 和 2.6 µg/L。

11.2 准确度

6家实验室分别对总硒浓度为 8.7 µg/L±1.0 µg/L、11.2 µg/L±1.1 µg/L 和 17.4 µg/L±1.7 µg/L 的标准样品进行了测定。相对误差分别为-6.9%~1.1%、-4.5%~4.5%和-6.9%~4.6%；相对误差最终值分别为-1.9%±5.7%、-1.4%±6.8%和-3.1%±8.1%。

标准起草单位对生活污水、冶炼废水和化工废水进行了加标测定，加标量分别为 3.76 µg/L、9.30 µg/L 和 7.00 µg/L。加标回收率分别为 88.8%~112.2%、87.0%~114.0%和 88.0%~109.1%；加标回收率最终值分别为 98.7%±20.3%、100%±22.2%和 98.6%±15.5%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）样品应至少做一个实验室空白，空白值应低于方法测定下限。否则，应检查实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净度及仪器性能等。

12.2 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）样品应至少做一个全程序空白，空白值应低于方法测定下限。否则，应查明原因，直至合格之后才能测定样品。

12.3 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐试剂对实验结果影响较大，每次更换均应绘制校准曲线，相关系数应大于或等于 0.999。

12.4 每批次样品至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，至少测定一个平行双样，测定结果相对偏差应小于 25%。

12.5 每批次样品至少测定 10%的实际样品加标样，样品数量少于 10 个时，至少测定一个实际样品加标样，加标回收率应在 75%~125%范围内。

13 废物处理

实验中产生的废液和废物应置于密闭容器中集中收集和保管，做好标记贴上标签，委托有资质的单位处理。