



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 硒的测定

3,3'-二氨基联苯胺分光光度法

Water quality-Determination of selenium-spectrophotometri method
with 3,3'-Diaminobenzidine

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	3
11 质量保证和质量控制	4
12 注意事项.....	4

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，规范水中硒的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中硒的 3, 3' -二氨基联苯胺分光光度法。

本标准首次发布。

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、四川省成都市环境监测站、甘肃省金昌市环境监测站、中国石油集团公司兰州公司检验中心、甘肃省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 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 硒的测定 3, 3'-二氨基联苯胺分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中硒的 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、工业废水和生活污水中硒的测定。

当样品量为 200 ml, 使用 30 mm 比色皿时, 本方法的检出限为 1.9 $\mu\text{g/L}$, 测定下限 7.6 $\mu\text{g/L}$ 。

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

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

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

指水质中各种有机态、无机态硒的总和。

3.2 有机态硒 Organic Selenium

指水质中各种形态的有机硒。

3.3 无机态硒 Inorganic Selenium

指水质中除有机态之外的各种不同价态的硒。

4 方法原理

样品经混合酸消解后, 将四价以下的无机态硒和有机态硒氧化至四价硒, 再与盐酸反应将六价硒还原至四价硒, 然后测定总硒含量。3, 3'-二氨基联苯胺 (3,3'-Diaminobenzidine) 在酸性条件下与四价硒反应生成黄色化合物, 然后将水样调节至 pH 为 7~10 之间, 用甲苯萃取进行比色, 在波长 420nm 处测量吸光度。在一定浓度范围内, 硒的含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

5 试剂和材料

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

5.1 浓硝酸 (HNO_3): 优级纯, 65~68%。

5.2 高氯酸 (HClO_4): 优级纯。

5.3 浓盐酸 (HCl): 优级纯。

5.4 甲苯。

5.5 盐酸溶液: 1+4。用浓盐酸 (5.3) 配制。

5.6 盐酸溶液: $c=0.1\text{mol/L}$

量取 0.83ml 浓盐酸 (5.3) 用水稀释至 100ml。

5.7 氢氧化钠溶液 (NaOH): $\rho=100\text{g/L}$

称取 50.0g 氢氧化钠溶于适量水中, 待冷却后, 用水定容至 500ml, 混匀。

5.8 甲酚红溶液: $\rho=0.2\text{g/L}$

称取 20mg 甲酚红溶于适量水中, 加入 1 滴氨水, 溶解后转移至 100ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。

5.9 混合试液

称取 10g 二水合乙二胺四乙酸二钠 ($\text{Na}_2\text{-EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于少量水中, 加热溶解, 冷却后加入 10g 盐酸羟胺和 10ml 甲酚红溶液 (5.8), 然后转移至 200ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。贮存于冰箱中, 临用前, 将此溶液用水稀释 10 倍后使用。

5.10 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶液: $\rho=5\text{g/L}$

称取 0.5g 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶于水中, 定容至 100ml。该溶液易变质, 应临用前配制。

5.11 硒标准贮备液: $\rho=100\text{mg/L}$

准确称取 0.1000g 硒粒(纯度为 99.9%)溶于少量浓硝酸(5.1)中, 加入 2ml 高氯酸(5.2), 于电热板上缓慢搅拌加热至冒白烟, 以除尽硝酸。稍冷后加入少量水, 再加 8.4ml 浓盐酸(5.3), 继续加热 2min, 然后移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。该溶液于冰箱内保存, 可保存时间 6 个月。或直接购买市售有证标准溶液。

5.12 硒标准使用液: $\rho=1\text{mg/L}$

准确量取 10.00ml 硒标准贮备液 (5.11) 至 1000ml 容量瓶中, 用 (5.6) 盐酸溶液稀释至标线, 混匀。该溶液于冰箱内保存。

6 仪器和设备

实验所用的玻璃器皿需先用洗涤剂洗净, 再用硝酸溶液 (2~3%) 浸泡 24h, 再依次用自来水、实验用水洗净, 待用。

6.1 分光光度计: 具 30mm 比色皿。

6.2 电热板或沙浴。

6.3 分析天平: 精度为 0.0001g。

6.4 梨形分液漏斗: 125ml。

6.5 锥形烧瓶: 250ml。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集和保存样品。保存时间不能超过 14d。

8 分析步骤

8.1 校准

分别向 8 个 250ml 锥形烧瓶中加入 0、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、7.0 和 10.0ml 的硒标准使用液 (5.12), 加水至 200ml。加热浓缩至约 10~20ml, 取下冷却。然后沿锥形瓶壁加入 5ml 硝酸-高氯酸溶液 (1+1), 于电热板上加热消解, 消解时在锥形瓶口加盖直径 50mm 的

小漏斗，消解至瓶内充满浓白烟立即取下，冷却后加入 2.5ml 盐酸溶液（5.5），继续加热至瓶内再次充满浓白烟时，立即取下冷却。

注 1：在溶液加热浓缩过程中，严禁蒸干。

将上述冷却后的消解溶液移至梨型分液漏斗中，用 20ml 混合试液（5.9）清洗锥形烧瓶数次，合并所有清洗液至梨型分液漏斗中，此时的溶液呈桃红色。用氢氧化钠溶液（5.7）和盐酸溶液（5.5）调节 pH 值至 1~3 之间，溶液呈浅橙黄色。必要时，用 0.5~5.0 精密 pH 试纸进行检查。然后加入 5.0ml 3, 3'-二氨基联苯胺溶液（5.10），摇匀，在暗处放置 30min。再用氢氧化钠溶液（5.7）将 pH 调至 7~10 之间。加入 10.0ml 甲苯（5.4），充分振摇 2min，待分层后，将水相弃去，保留有机相，待测。

用 30mm 比色皿，于 420nm 波长处，以甲苯作参比，以扣除空白的校正吸光度为纵坐标，以对应的硒含量（ μg ）为横坐标，绘制校准曲线。

注 2：萃取若产生乳化现象，应在甲苯层加入少量无水硫酸钠，振摇分离后再进行比色。

8.2 测定

量取 200ml 样品置于 250ml 锥形瓶中，按照与绘制校准曲线（8.1）相同操作步骤，进行消解、显色、萃取和测量。

注 3：如果样品中的硒含量超出校准曲线最高点浓度，可以适当减少取样量。

注 4：测定水样时应用消解液高温消解，完成后用盐酸高温还原，否则会影响测定结果。

8.3 空白试验

量取 200ml 实验用水代替样品，按照与样品测定（8.2）相同操作步骤，测量空白样品的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中硒的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中：

m——由校准曲线上查得硒的含量， μg ；

V——样品量，ml。

9.2 结果表示

当测定结果小于 $10\mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后一位，当测定结果大于 $10\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对浓度为 $8.6\mu\text{g/L}$ 、 $10.4\mu\text{g/L}$ 和 $17.2\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.5%~7.5%、4.3%~7.1%、3.3%~6.4%；实验室间相对偏差分别为：2.4%、4.4%、3.6%，重复性限分别为： $1.3\mu\text{g/L}$ 、 $1.8\mu\text{g/L}$ 、 $2.1\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $1.4\mu\text{g/L}$ 、 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $2.6\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 家验证实验室分别对浓度为 $8.7\pm 1.0\mu\text{g/L}$, $11.2\pm 1.1\mu\text{g/L}$, $17.4\pm 1.7\mu\text{g/L}$ 的标准样品进行了测定, 相对误差分别为: $-6.9\%\sim 0\%$ 、 $-4.5\%\sim 0\%$ 、 $-6.9\%\sim 4.6\%$, 相对误差最终值分别为: $-1.9\%\pm 0.6\%$ 、 $-1.4\%\pm 0.8\%$ 、 $-3.1\pm 1.4\%$ 。

11 质量保证和质量控制

- 1.1 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。
- 1.2 每次分析样品均应绘制校准曲线, 相关系数应大于等于 0.999。
- 1.3 每批样品应至少做一个空白试验, 其测定结果应低于方法检出限。
- 1.4 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液, 其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。否则, 需重新绘制校准曲线。
- 1.5 每批样品应至少测定 10% 的平行双样, 样品数量少于 10 时, 应至少测定一个平行双样, 测定结果相对偏差应小于 20%。

12 注意事项

- 12.1 水样消解浓缩前 pH 应该调节至中性, 以免影响测定结果。
 - 12.2 在消解到有少量白烟冒出时应密切注意, 至锥形烧瓶中集聚浓厚白烟翻滚时欲溢出时立即取下冷却。
 - 12.3 水样消解时, 须掌握好消解条件, 工作曲线和样品消解条件要保持一致, 样品在转移过程中不能损失。
 - 12.4 各生产硒试剂厂商不同, 差异较大, 显色剂更换应重新绘制校准曲线。
 - 12.5 分析中所用的玻璃器皿, 均须用 5% 的硝酸溶液浸泡 12h 再按正常洗涤方式刷洗。
 - 12.6 比色皿使用完毕, 应用稀硝酸或者铬酸洗液浸泡数分钟, 以除去可能存在吸附的其他物质。
-