

HZ-HJ-SZ-0124

水质—硒的测定—原子荧光法

1 范围

本方法测硒的最低检出浓度为 $0.06 \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.2 \mu\text{g/L}$ ，测定上限为 $10 \mu\text{g/L}$ 。本法适用于河水、电厂、焦化厂、硫酸厂、制革厂、化工化肥厂等多种废水中总硒的测定。

在测定条件下，铝(III)、铜(II)、钴(II)、铅(II)、锌(II)各 $200 \mu\text{g}$ ；镍(II) $100 \mu\text{g}$ ；锰(II) $10 \mu\text{g}$ ；铁(III) 4mg 没有干扰。铜(II)和银(I)对本法产生负干扰。对于铜，可加入 5mL 6mol/L 盐酸使之形成稳定络合物，此时可容许 $10 \mu\text{g}$ 铜(II)存在，不干扰本法测定。常见阴离子、硫代硫酸盐在水样消解时便可除去。

2 原理

在盐酸和高氯酸溶液中，以硼氢化钾作还原剂，使硒生成硒化氢，以氮气作为载气将生成的硒化氢导入电加热石英管炉中进行原子化。硒原子受光辐射后被激发产生电子跃迁，当激发态的电子返回基态时发出荧光。此时产生的荧光谱线与硒无极放电灯发射谱线产生共振，于波长 196.0nm 处测定所产生的荧光强度，其荧光强度与试样中硒含量成正比。

3 试剂

3.1 硝酸，优级纯。

3.2 盐酸，优级纯。

3.3 高氯酸，优级纯。

3.4 3.2mol/L 和 6mol/L 盐酸(用优级纯盐酸配制)。

3.5 1+1 硝酸-高氯酸混合消解液。

3.6 盐酸-高氯酸混合酸液：将 300mL 浓盐酸加入 500mL 水中，搅匀，加入 50mL 浓高氯酸，用水稀释至 1L (此溶液作为空白试液用)。

3.7 硼氢化钾碱溶液， 8g/L ：将 4g 氢氧化钠溶解于 500mL 水中，加入 8g 硼氢化钾，搅拌至溶解完全。加水至 1L ，用定性滤纸过滤，滤液贮于塑料瓶中(临用前配制)。

3.8 硒标准贮备溶液：准确称取纯度 $\geq 99.9\%$ 的金属硒(Se) 0.1000g 溶于少量浓硝酸中，加入 2mL 高氯酸，在沸水浴上加热除去硝酸，稍冷后加入少量水和 8.4mL 盐酸，继续加热 2min ，然后转移至 1000mL 容量瓶，用水稀释至标线并混匀。此溶液每毫升含硒 $100.0 \mu\text{g}$ 。于冰箱内保存。

3.9 硒标准使用溶液：将硒标准贮备溶液用盐酸-高氯酸混合酸液稀释成每毫升溶液含硒 $0.01 \mu\text{g}$ 。

4 仪器

4.1 无色散原子荧光分析仪。

4.2 硒无极放电灯。

5 试样制备

取适量水样(含硒量 $\leq 0.25 \mu\text{g}$)置于 100mL 锥形瓶中，加入 2.5mL 混合消解液，在电沙浴上加热消解至瓶口冒白烟并有酸冷凝液回流，取下冷却后，加入 6mol/L 盐酸 5mL ，加热微沸 $3 \sim 5 \text{min}$ 。冷却，用 3.2mol/L 盐酸小心将溶液转入 25mL 具塞刻度管中，并用此酸稀释至 25mL ，备测。

6 操作步骤

6.1 样品测定

吸取上述消解液 5.0mL 置氢化物发生器中，盖上磨口塞，通入氮气，打开电磁阀自动加入硼氢化钾碱溶液。此时反应生成的硒化氢立即被氮气导入电加热石英管炉中进行原子化，于波长 196.0nm 处测量所发出的荧光强度，并作空白校正。从校准曲线上查得硒量。

6.2 校准曲线的绘制

分别吸取 0、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00mL 硒标准使用溶液于氢化物发生器中，用盐酸-高氯酸混合酸液补足至 5mL。以下操作与样品测定步骤相同。绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{\text{硒}}(\text{总硒}, \mu\text{g/L}) = (m \cdot V_2) / (V \cdot V_1)$$

式中， m ——由校准曲线查得硒量(ng)；

V ——水样体积(mL)；

V_1 ——分取消解试样体积 (mL)；

V_2 ——消解试样定容体积(mL)。

8 精密度和准确度

经四个实验室分析 16 个工业废水和 3 个河水样品，测得的精密度与准确度列入表 1。

表 1 测定水中硒的精密度与准确度

水样种类	总硒度范围 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
河水	0.3~4.1	2.4~13.7	95.0~101.0
皮革厂、锅炉废水	0.3~0.7	12.9~14.3	97.0~108.0
化工厂、焦化厂废水	1.2~9.5	1.5~8.33	95.0~104.7
硫酸厂、化肥厂、电厂废水	19.0~46.0	2.1~4.48	97.1~104.0
电厂废水、洗煤废水	121.8~220.8	4.3~5.92	103.0~104.9

注意事项：

- (1) 对含有机物质多的复杂样品，可多加硝酸反复消解，较清洁样品进行一次消解即可。
- (2) 严格掌握好消解时高氯酸分解冒白烟的程度，否则会因加热温度过高造成硒损失。
- (3) 将已消解好的试液转入 25mL 具塞刻度管时，可在瓶口加上一个小漏斗以防试液转移时溅漏。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 204~206，中国环境科学出版社，北京，1997。