

HZ-HJ-SZ-0090

水质—硒的测定—石墨炉原子吸收分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水与废水中硒的石墨炉原子吸收分光光度法。

本方法适用于水与废水中硒的测定。

方法检测限为 0.003mg/L，测定范围为 0.015~0.2mg/L。

废水中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定。在硒的浓度为 0.08mg/L 时，Zn（或 Cd、Bi）、Ca（或 Ag）、La、Fe、K、Cu、Mo、Si、Ba、Al（或 Sb）、Na、Mg、As、Pb、Mn 的浓度达 7500mg/L、6000mg/L、5000mg/L、2750mg/L、2500 mg/L、2000 mg/L、1000 mg/L、750 mg/L、450 mg/L、350 mg/L、300 mg/L、150 mg/L、100 mg/L、75 mg/L、20 mg/L，以及磷酸根、氟离子、硫酸根、氯离子的浓度达 550 mg/L、225 mg/L、150 mg/L、125 mg/L 时，对测定无干扰。

2 定义

2.1 溶解硒：未酸化的试样中能通过 0.45μm 滤膜的硒。

2.2 硒总量：未经过滤的试样消解后测得的硒含量，或试样中溶解和悬浮两部分硒含量的总和。

3 原理

将试样或消解处理过试样直接注入石墨炉，在石墨炉中形成的基态原子对特征电磁辐射产生吸收，将测定的试样吸光度与标准溶液的吸光度进行比较，确定试样中被测元素的浓度。

4 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，去离子或同等纯度的水。

4.1 硝酸(HNO₃)：ρ=1.42g/mL，优级纯。

4.2 硝酸(HNO₃)：ρ=1.42g/mL，分析纯。

4.3 载气：氩气，纯度不低于 99.99%。

4.4 硝酸溶液：1+1。用硝酸(4.2)配制。

4.5 硝酸溶液：1+49。用硝酸(4.1)配制。

4.6 硝酸溶液：1+499。用硝酸(4.1)配制。

4.7 硒粉：高纯，99.999%。

4.8 硒标准储备液：1000mg/L。称取硒粉(4.7)1.0000g 用 5mL 硝酸(4.1)溶解，必要时加热。直至完全溶解转移入 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至 1000mL。

4.9 硒标准使用液：0.4mg/L。用硝酸溶液(4.6)稀释硒标准储备液(4.8)配制。

4.10 硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O)。

4.11 硝酸镍溶液：16g Ni /L。称取硝酸镍(4.10)79.251g，溶于适量水中，用水稀释至 1000mL。

5 仪器

常用实验室仪器。

原子吸收分光光度计及相应的辅助设备，配有石墨炉和背景校正器，光源选用空心阴极灯或无极放电灯，仪器操作参数参照厂家的说明进行选择。

注：实验用的玻璃或塑料器皿用洗涤剂洗净后在硝酸溶液(4.4)中浸泡过夜，使用前用水冲洗干净。

6 试样制备

6.1 采样

用聚乙烯塑料瓶采集样品，分析硒总量的样品，采集后立即加硝酸(4.1)酸化至 pH1~2。正常情况下，每 1000mL 样品中加入 2mL 硝酸(4.1)。常温下，可保存半年。

6.2 试样制备

分析溶解硒时，样品采集后立即用 0.45µm 滤膜过滤，滤液按(6.1)酸化后储存于聚乙烯瓶中。

7 操作步骤

7.1 试样的预处理

7.1.1 测定溶解硒时，按(6.2)制备试样，视需要按(7.1.2)、(7.1.3)步骤处理，再按(8.1.2)步骤测定。

7.1.2 测定硒总量时，若试样不需消解，取适量试样按(8.1.2)步骤测定。若试样需消解，混匀后取适量试样置于 250mL 烧杯中，按(7.1.3)步骤消解，(8.1.2)步骤测定。

7.1.3 取均匀混合的试样 50~200mL，加入 5~10mL 硝酸(4.1)在电热板上加热蒸发至 1mL 左右。若试液混浊不清，颜色较深，再补加 2mL 硝酸(4.1)，连续消解至试液清澈透明，呈浅色或无色，并蒸发至近干。取下稍冷，加入 20mL 硝酸(4.5)，温热，溶解可溶性盐类，若出现沉淀，用中速滤纸滤入 50mL 容器中，用去离子水稀释至标线。

7.2 空白试验溶液的制备

在测定试样的同时，测定空白。取适量去离子水代替试样置于 250mL 烧杯中，视需要按(7.1.2)或(7.1.3)步骤处理，再按(8.1.2)步骤测定。

7.3 标准溶液系列的制备

参照表 1，在 10mL 具塞比色管中，加入硒标准液(4.9)配制至少 5 个工作标准溶液，加入 0.1mL 硝酸(4.1)和 0.5mL 硝酸镍溶液(4.11)，用去离子水定容至 10mL。试样被测元素的浓度应在标准系列浓度范围内。

表 1

| | | | | | | |
|---------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 硒标准使用液(4.9)加入体积, mL | 0 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 50.0 |
| 工作标准溶液浓度, mg/L | 0 | 0.040 | 0.080 | 0.120 | 0.160 | 0.200 |

8 校准和测定

8.1 绘制标准曲线

8.1.1 表 2 和表 3 是仪器测试的各项参数。

表 2

| | | | | |
|----|--------|---------|--------|----|
| 元素 | 波长, nm | 灯电流, mA | 狭缝, nm | 载气 |
| 硒 | 196.0 | 8 | 1.3 | 氩气 |

表 3

| | | |
|-----|--------|-------|
| 阶段 | 温度, °C | 时间, s |
| 干燥 | 120 | 20 |
| 灰化 | 400 | 10 |
| 原子化 | 2400 | 5 |
| 清洗 | 2600 | 3 |

8.1.2 根据表 2 和表 3 选择波长等条件以及设置石墨炉升温程序，空烧至石墨炉稳定。向石墨炉管内注入用(7.2)与(7.3)所制备的空白和工作标准溶液，记录吸光度。

8.1.3 用测得的吸光度与相对应的浓度绘制标准曲线。

8.2 试样测定

8.2.1 将(7.1.2)或(7.1.3)所制备的试样按(8.1.2)的步骤测定。

8.2.2 根据扣除空白吸光度后的试样吸光度，在标准曲线中查出试样中硒的浓度。

注：①在测量时，应确保硒空心阴极灯有 1h 以上的预热时间。

②在每次测定时，须重复测定空白和工作标准溶液，及时校正仪器和石墨管灵敏度的变化。

9 结果计算

硒的浓度按下式计算

$$C = C' \times V' / V$$

式中：C—试样中硒的浓度，mg/L；

C' —标准曲线上查得的硒浓度，mg/L；

V—试样的体积，mL；

V' —测定时定容体积，mL。

报告结果中，要指明测定的是溶解硒还是硒总量。

10 精密度和准确度

表 4

| 实验室 数 目 | 统一试样浓 度，mg/L | 重复性 | | 再现性 | | 加标回收率， % |
|------------|-----------------|--------------|-----------|--------------|-----------|-------------|
| | | 标准偏差 mg/L | 变异系数 % | 标准偏差 mg/L | 变异系数 % | |
| 4 | 0.020 | 0.0018 | 8.8 | 0.0001 | 0.5 | 102 |
| 5 | 0.100 | 0.0030 | 3.0 | 0.0011 | 1.1 | |
| 4 | 0.180 | 0.044 | 2.4 | 0.0013 | 0.7 | |

11 参考文献

GB/T 15505-1995。