

水质 硒的测定 2,3-二氨基萘荧光法

Water quality—Determination of selenium—Diaminonaphthalene fluorometric method

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

水样经混合酸液消解,再经盐酸还原,然后测定硒浓度,他包括无机的六价和四价硒,以及低价硒(系指四价以下的无机和有机硒)。

1.2 适用范围

本标准适用于各种清洁水、生活污水及某些工业废水(见附录A)。

水中一般常见的阴、阳离子不干扰硒的测定。铜、铁、钼等重金属离子及大量氧化物对测定硒有干扰,可用EDTA及盐酸羟胺消除。在本法测定条件下,硒含量为0.05 μg时,30 μg 砷、钴、铬;5 μg 镉;20 μg 镍;27 μg 铍;35 μg 铜;40 μg 锰;50 μg 铅、锌;100 μg 铁、钒等不干扰。

本法最低检出量为0.005 μg 硒,取20 mL水样测定,硒的最低检出浓度为0.25 μg/L。

2 原理

2,3-二氨基萘在pH1.5~2.0溶液中,选择性地与四价硒离子反应生成4,5-苯并苯硒脑(4,5-benzopiaselenol)绿色荧光物质,被环己烷萃取。所产生的荧光强度与四价硒含量成正比。水样经硝酸-高氯酸混合酸液消解,将四价以下的无机和有机硒氧化为四价硒,再经盐酸消解将六价硒还原为四价硒,然后测定总硒含量。

3 试剂

除另有说明外,分析中使用蒸馏水及去离子水及公认的分析纯试剂。

3.1 蒸馏水及去离子水,电阻率在500 000Ω·cm(25℃)以上。

3.2 环己烷(C₆H₁₂),不得含荧光杂质。不纯时需重蒸馏,收集80~81℃馏分,使用过的环己烷可重蒸后再用。

3.3 硝酸(HNO₃),密度(ρ₂₀)为1.4 g/mL,优级纯。

3.4 高氯酸(HClO₄),密度(ρ₂₀)为1.68 g/mL,优级纯。

3.5 硝酸-高氯酸混合酸液,1+1(V/V)。

3.6 盐酸(HCl),密度(ρ₂₀)为1.18 g/mL,优级纯。

3.7 盐酸溶液,1+4(V/V)。

3.8 盐酸溶液,约0.1 mol/L;将8.4 mL盐酸(3.6),用水(3.1)稀释至1 000 mL。

3.9 氨水(NH₃+H₂O),密度(ρ₂₀)为0.9 g/mL,优级纯。

3.10 氨水溶液,1+1(V/V)。

3.11 甲酚红溶液,0.2 g/L;将20 mg甲酚红(C₂₂H₁₈O₅S)溶于少量水中加1滴氨水(3.9),使完全溶解,加水(3.1)稀释至100 mL。

3.12 混合试剂:将 10 g 2Na-EDTA 溶于少量水中,加热溶解,冷却后加入 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)及 10 mL 甲酚红溶液(3.11),用水稀释至 200 mL,贮于冰箱内,临用前将此液用水稀释 10 倍。

3.13 精密 pH 试纸, pH0.5~5.0。

3.14 2,3-二氨基萘,0.1%溶液(此溶液需在暗室中配制):将 100 mg 2,3-二氨基萘[$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$,简称 DAN]于 250 mL 磨口锥形瓶(4.1)中,加入 0.1 mol/L 盐酸(3.8)100 mL,振摇至全部溶解后,加入 20 mL 环己烷(3.2)继续振摇 5 min,若 DAN 试剂不纯时,环己烷相有大量褐色悬浮物,弃去,水相再加环己烷反复萃取洗至环己烷相无色透明时,移入底部塞有玻璃棉(或脱脂棉)的分液漏斗(4.2)中,静置分层后将水相放回原锥形瓶内,再用环己烷(3.2)同上操作萃取 3 次。将此纯化的溶液贮于棕色瓶中,加一层约 1 cm 厚的环己烷(3.2)以隔绝空气,置冰箱内保存。用前再以环己烷(3.2)萃取一次。经常使用每月配制一次为宜,不经常使用可保存一年。

3.15 硒标准贮备溶液,100 mg/L:准确称取 0.100 0 g 光谱纯元素硒(Se)溶于少量硝酸(3.3)中,加入 2 mL 高氯酸(3.4)。在沸水浴上加热除去硝酸,稍冷后加入少量水和 8.4 mL 盐酸(3.6),继续加热 2 min,然后转移至 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线并混匀。本溶液在冰箱内可贮存一年。每毫升标准溶液含 100 μg 硒。

3.16 硒标准溶液,5.00 mg/L:取 5.00 mL 硒标准贮备溶液(3.15)于 100 mL 容量瓶内,用 0.1 mol/L 盐酸溶液(3.8)稀释至标线并混匀,于冰箱内贮存;每毫升溶液含 5.00 μg 硒。

3.17 硒标准使用溶液,5.00 μg /L:取 1.00 mL 硒标准溶液(3.16)置 100 mL 容量瓶内,用 0.1 mol/L 盐酸溶液(3.8)稀释至标线并混匀,于冰箱内贮存。每月配制。每毫升标准溶液含 0.050 μg 硒。

4 仪器

本法首次使用的玻璃器皿,均须以硝酸(1+1)浸泡 4 h 以上,用自来水及水(3.1)洗净。本法用过的玻璃器皿,以自来水冲洗后,于 0.5%洗衣粉溶液中浸泡 2 h 以上,用自来水及水(3.1)洗净。

常用实验室设备和以下仪器。

4.1 具标准磨口塞锥形瓶,250 mL 及 100 mL。

4.2 分液漏斗,250 mL 及 25 mL。活塞上不得涂油。若不易转动时,可加一点水(3.1)润湿即可。

4.3 具塞比色管,5 mL。

4.4 电热板。

4.5 水浴锅。

4.6 荧光分光光度计或荧光光度计。

5 采样与样品

5.1 采样

水样采集时必须使用经硝酸(1+1)浸泡 4 h 以上,然后用大量自来水和水(3.1)冲洗干净的玻璃瓶或塑料瓶。

5.2 样品

采样后不能立即进行测定时,一般天然水及饮用水可于室内阴凉处保存,工业废水最好及时分析或贮于冰箱内,勿加酸保存(注)。

注:天然水及饮用水中主要含有六价或四价硒,水样加与不加酸保存均影响不大;但工业废水成分复杂,含有各种价态硒,有的水样中硒以负二价的为主,若加酸保存时可生成硒化氢气体逸散,使总硒含量损失很大。

6 分析步骤

6.1 试样

将样品(5.2)摇匀后立即取 20 mL 或适量,按步骤(6.2)进行测定。

6.2 空白试验

用水(3.1)代替试样,加入试剂的量均与测定试样时所用的试剂量相同,按 6.4.1~6.4.3 测定步骤进行空白试验。

当测定试样中硒浓度接近检出限浓度时,必须控制空白试验的荧光强度应尽可能低,其平行管的荧光强度值之差不应超过平均值的 5%,否则应将 DAN 试剂(3.14)用之前用环己烷(3.2)多提纯几次,所用器皿均需重新洗净。

6.3 校准曲线

取 8 个 100 mL 锥形瓶(4.1),分别加入硒标准溶液(3.17)0.0、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0、1.5 及 2.0 mL 加水(3.1)至与试样相同体积,然后按照测定步骤(6.4.1~6.4.3)进行操作。

分别以测定的各荧光强度减去空白试验(零浓度)的荧光强度后,与对应的硒含量绘制校准曲线。

6.4 测定

6.4.1 消解

将适量试样(6.1),其含硒不超过 0.1 μg ,放入锥形瓶(4.1)中,小心地加入 2.5 mL 硝酸-高氯酸(3.5),混匀后于电热板上加热至瓶内产生浓白烟,立即取下,稍冷后加入 2.5 mL 盐酸溶液(3.7),继续加热至再产生浓白烟,立即取下放冷。

注:样品以硝酸-高氯酸消解不完全时杂质荧光高,若消解时间过长硒损失很大。所以消解快到终点时,需要注意观察浓厚白烟的变化,不要过多摇动瓶,当瓶内浓白烟分层滚动时,应立即取下。

6.4.2 荧光物质的形成及萃取

向消解的溶液中加入 10 mL 混合试剂(3.12),溶液呈桃红色,用氨水(3.10)调节至淡橙色(pH 1.5~2.0),放冷。

注:硒与 2,3-二氨基萘必须在酸性溶液中反应,pH 值以 1.5~2.0 为最佳,过低时溶液易乳化,太高时测定结果偏高。甲酚红指示剂有 pH 2~3 及 7.2~8.8 两个变色范围,前者是由桃红色变为黄色,后者是由黄色变成桃红(微带蓝)色,要注意,不可混淆,必要时可用精密试纸 pH 0.5~5.0(3.13)检查,确保溶液的 pH 值为 1.5~2.0。

以下步骤需在暗室内黄色灯光下操作,将 2.0 mL DAN 溶液(3.14)加入上述各瓶中,混匀,置沸水浴中加热 5 min(自放入水浴锅中算起),取出以冷水冷却后准确加入环己烷(3.2)4.0 mL 萃取 2 min,然后将全部溶液移入 25 mL 分液漏斗(4.2)中,待分层后放掉水相,将环己烷相由分液漏斗上口倾入具塞比色管(4.3)中,盖严待测。

6.4.3 荧光测定

用荧光分光光度计,激发光波长为 376 nm,发射光波长为 520 nm;或用荧光光度计,选择适宜滤片¹⁾,测定荧光强度。以测定试样的荧光强度减去空白试验(6.2)的荧光强度,从校准曲线上查得硒量。

注:1)不同型号的荧光光度计,所具有的滤片不同,需根据使用的仪器,进行选择适宜的滤片。例如用国产 930 型荧光光度计可选择激发光滤片为 330 nm,荧光滤片为 510 nm(截止型)和 530 nm(带通型)组合滤片。

7 结果的表示

硒含量 $C(\mu\text{g/L})$ 按下式计算:

$$C = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中: m ——从校准曲线上查得样中硒含量, μg ;

V ——测定用试样体积, mL。

结果以两位小数表示。

8 精密度与准确度

六个实验室测定含硒 9.04 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品,含其他元素浓度($\mu\text{g/L}$)为:铝(84.8),砷(22.4),铍

(23.7), 镉(7.4), 铬(5.8), 钴(34.4), 铜(7.2), 铁(17.1), 汞(0.56), 锰(10.3), 镍(13.7), 铅(34.4), 钒(104.8), 锌(80.0)。

8.1 重复性

各实验室的室内相对标准偏差分别为 0.6%, 1.3%, 1.4%, 1.9%, 2.6% 和 3.7%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 5.2%。

8.3 准确度

相对误差为 +4.5%。

附录 A
本标准一般说明
(参考件)

A1 消解时所用的混合酸液中高氯酸试剂浓度一定要用约为 72% 的, 因为高氯酸在有水存在的情况下使用是安全的, 但无水存在时高氯酸易爆炸, 因此在使用过程中要特别小心, 不得蒸干, 蒸干除使硒损失外, 还会引起爆炸。

A2 测定总硒时需加盐酸将六价硒还原至四价硒, 盐酸用量 0.1~3.0 mL 均能将 500 ng 的六价硒还原至四价硒。本法采用盐酸溶液(1+4)2.5 mL。

A3 混合试剂中的 2Na-EDTA 盐是为消除水样中铜、铁、钼等重金属离子的干扰, 盐酸羟胺可消除硝酸等氧化物的干扰。在含 50 ng 硒的标准溶液中分别加入其他元素(μg)为: 砷(3~30), 镉(1~30), 镭(1~5), 钴(5~30), 铜(1~35), 铁(10~100), 铅(5~50), 锰(2~40), 镍(2~20), 钒(15~100), 锌(1~50), 钼(3.4~27.5), 汞(0.1~1.0)时各加 10 mL 混合试剂测定硒的回收率为 89.4~98.1%, 均值为 97.1%。

A4 用本法测定过皮革厂, 炼油厂, 翻胎厂, 煤气厂, 硫酸厂, 造纸厂, 白银化工厂, 玻璃厂, 特种玻璃厂等工业废水。含硒量为 15.4~875 ppb, 加标硒量 50~150 ppb, 回收率为 96.2%~105.2%。另外测定大连化工厂废水, 含硒量为 22.5 ppb, 加标硒量 50 ppb, 回收率为 48%。可能含有大量还原性物质, 干扰测定, 有待进一步研究探讨。

附加说明:

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所负责起草。

本标准主要起草人孙淑庄。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。