

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1104—2006

土壤中全硒的测定

Determination of selenium in soils

2006-07-10 发布

2006-10-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：农业部肥料质量监督检验测试中心(武汉)、华中农业大学资源与环境学院。

本标准主要起草人：王忠良、何迅、巩细民、邓银霞、易妍睿、贺立源、向心炯。

www.hmdzkj.com

土壤中全硒的测定

1 范围

本标准规定了用原子荧光光谱法、氢化物原子吸收光谱法和荧光法测定土壤中全硒的方法。本标准适用于各种土壤中全硒的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3 试剂和材料

除非另有规定,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。本标准所述溶液如未指明溶剂,均系水溶液。

3.1 水,GB/T 6682,二级。

3.2 硝酸,优级纯, $\rho(\text{HNO}_3)$ 约为1.42 g/mL。

3.3 高氯酸,优级纯, $\rho(\text{HClO}_4)$ 约为1.60 g/mL。

3.4 盐酸,优级纯, $\rho(\text{HCl})$ 约为1.19 g/mL。

3.5 硼氢化钾碱性溶液:8 g/L。

称取2 g氢氧化钠溶于200 mL水中,加入4 g硼氢化钾,搅拌至溶解完全,加水至500 mL,用定性滤纸过滤,贮存于塑料瓶中备用。

3.6 硼氢化钠溶液:10 g/L。

称取1 g硼氢化钠(NaBH_4)和0.5 g氢氧化钠溶于去离子水,稀释至100 mL(现用现配)。

3.7 环己烷: ρ 为(0.778~0.80)g/mL。

3.8 硝酸—高氯酸混合酸:硝酸(优级纯) V_1 ,高氯酸(优级纯) V_2 , $V_1 + V_2 = 3 + 2$ 。

3.9 硫酸溶液:优级纯,(1+1)。

3.10 盐酸溶液:优级纯,(1+1)。

3.11 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

3.12 碳酸氢钠溶液: $c(\text{NaHCO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

3.13 氨水溶液:1+1。

3.14 盐酸羟胺—乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液。

称取10 g EDTA溶于500 mL水中,加入25 g盐酸羟胺,使其溶解,用水稀释至1 000 mL。

3.15 2,3-二氨基萘溶液(暗室中配制):1 g/L。

称取0.1 g 2,3-二氨基萘于150 mL烧杯中,加入100 mL盐酸溶液(3.11)使其溶解,转移到250 mL分液漏斗,加入20 mL环己烷(3.7)振荡1 min,待分层后弃去环己烷,水相重复用环己烷处理3次~4次。水相放入棕色瓶中上面加盖约1 cm厚的环己烷,于暗处置冰箱保存。必要时再纯化一次。

3.16 硒标准储备液: $\rho(\text{Se}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

精确称取 0.100 0 g 元素硒(光谱纯),溶于少量硝酸(3.2)中,加 2 mL 高氯酸(3.3),置沸水浴中加热 3 h~4 h,蒸去硝酸,冷却后加入 8.4 mL 盐酸(3.4),再置沸水浴中煮 5 min。准确稀释至 1 000 mL,其盐酸浓度为 0.1 mol/L。混匀。

3.17 硒标准使用液: $\rho(\text{Se})=0.05 \text{ mg/L}$ 。

将硒标准储备液(3.16)用 0.1 mol/L 盐酸溶液稀释成 1.00 mL 含 0.05 μg 硒的标准使用液,于冰箱内保存。

3.18 甲酚红指示剂:0.2 g/L。

称取 0.02 g 甲酚红于 400 mL 烧杯中,加水溶解,加氨水溶液(3.13)1 滴,使其溶解后加水稀释到 100 mL。

4 仪器与设备

4.1 分析实验室通常使用的仪器设备。

4.2 无色散原子荧光分析仪:配有硒特种空心阴极灯。用于氢化物发生—原子荧光光谱法。

4.3 原子吸收分光光度计:配有氢化物发生器和硒空心阴极灯。用于氢化物发生—原子吸收分光光度法。

4.4 荧光光度计:配有光程为 1 cm 石英比色杯。用于荧光法。

4.5 自动控温消化炉。

5 试样的制备

取风干后的土样,用四分法分取适量样品后,全部粉碎,过 0.149 mm 孔径筛,混匀后用磨口瓶或塑料袋装,作为测定全硒的待测样品。

6 氢化物发生—原子荧光光谱法

6.1 原理

样品经硝酸—高氯酸混合酸加热消化后,在盐酸介质中,将样品中的六价硒还原成四价硒,用硼氢化钠(NaBH_4)或硼氢化钾(KBH_4)作还原剂,将四价硒在盐酸介质中还原成硒化氢(SeH_2),由载气(氩气)带入原子化器中进行原子化,在硒特制空心阴极灯照射下,基态硒原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与硒含量成正比。与标准系列比较定值。本方法最低检测量为 1.0 ng。

6.2 分析步骤

提示:待测样品消化过程中,谨防蒸干,以免爆炸。

6.2.1 试样溶液的制备

称取待测样品 2 g(精确至 0.000 2 g)于 100 mL 三角瓶中,加入混合酸(3.8)10 mL~15 mL,盖上小漏斗,放置过夜。次日,于 160℃ 自动控温消化炉上,消化至无色(土样成灰白色),继续消化至冒白烟后,1 min~2 min 内取下稍冷,向三角瓶中加入 10 mL 盐酸溶液(3.10),置于沸水浴中加热 10 min,取下三角瓶,冷却至室温,用去离子水将消化液转入 50 mL 容量瓶中,定容至刻度,摇匀。保留试液待测。

6.2.2 硒标准工作曲线绘制

用硒标准使用液(3.17)逐级稀释配制成 $\rho(\text{Se})$ 分别为 0.00 $\mu\text{g/L}$, 1.00 $\mu\text{g/L}$, 2.00 $\mu\text{g/L}$, 4.00 $\mu\text{g/L}$, 8.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。各吸 20.00 mL 使其硒含量分别为 0.00 ng, 20.00 ng, 40.00 ng, 80.00 ng, 160.00 ng 于氢化物发生器中,盖好磨口塞,通入氩气,用加液器以恒定流速注入一定量的硼氢化钾溶液(3.5)。此时反应生成的硒化氢由氩气载入石英炉中进行原子化。记录荧光信号峰值。标准溶液系列的浓度范围可根据样品中硒含量的多少和仪器灵敏度高低适当调整。

用荧光信号峰值与之对应的硒含量绘制标准工作曲线。

6.2.3 试液的测定

分取 10.00 mL~20.00 mL 还原定容后的待测液,在与测定硒标准系列溶液相同的条件下,测定试液的荧光信号峰值。

6.2.4 空白试验

除不加试样外,其余分析步骤同试样溶液的测定。

6.3 结果计算

全硒(Se)含量 ω_1 ,以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{(m_1 - m_{01}) \times 50}{mv_1} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的试样溶液中硒的质量数值,单位为纳克(ng);

m_{01} ——空白试液所测得的硒的质量数值,单位为纳克(ng);

v_1 ——测定时吸取的试样溶液体积数值,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g);

50 ——试样溶液定容体积数值,单位为毫升(mL);

10^{-3} ——以纳克为单位的质量数值换算为以微克为单位的质量数值的换算系数。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

计算结果,表示到小数点后两位。

6.4 允许差

全硒测定结果的允许差应符合表 1 的要求:

表 1

全硒的质量分数(以 Se 计)mg/kg	平行测定允许相对相差 %	不同实验室间测定允许相对相差 %
<0.10	20	50
0.10~0.40	15	30
>0.40	10	20

7 氢化物发生—原子吸收分光光度法

7.1 原理

样品经硝酸、高氯酸混合酸加热消化后,在盐酸介质中,将样品中的六价硒还原成四价硒,用硼氢化钠(NaBH_4)或硼氢化钾(KBH_4)作还原剂,将四价硒在盐酸介质中还原成硒化氢(SeH_2),由载气(氮气)将硒化氢吹入高温电热石英管原子化。根据硒基态原子吸收由硒空心阴极灯发射出来的共振线的量与待测液中硒含量成正比,与标准系列比较定值。本方法最低检测量为 1.4 ng。

7.2 分析步骤

7.2.1 试样溶液的制备

同 6.2.1 步骤操作。

7.2.2 硒标准工作曲线绘制

用硒标准使用液(3.17)逐级稀释配制成 $\rho(\text{Se})$ 分别为 0.00 $\mu\text{g/L}$, 1.00 $\mu\text{g/L}$, 2.00 $\mu\text{g/L}$, 4.00 $\mu\text{g/L}$, 8.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。各吸 20.00 mL 使其硒含量分别为 0.00 ng, 20.00 ng, 40.00 ng, 80.00 ng, 160.00 ng, 由载气导入氢化物发生器中,以硼氢化钠(3.6)为还原剂将四价硒还原为硒化氢,测定其吸光度。标准溶液系列的浓度范围可根据样品中硒含量的多少和仪器灵敏度高低适当调整。

用吸光度与之对应的硒含量绘制标准工作曲线。

7.2.3 试液的测定

分取 10.00 mL~20.00 mL 还原定容后的待测液,在与测定硒标准系列溶液相同的条件下,测定试液的吸光度。

7.2.4 空白试验

除不加试样外,其余分析步骤同试样溶液的测定。

7.3 结果计算

全硒(Se)含量 ω_2 ,以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(2)计算:

$$\omega_2 = \frac{(m_2 - m_{02}) \times 50}{mv_2} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_2 ——自工作曲线上查得的试样溶液中硒的质量数值,单位为纳克(ng);

m_{02} ——空白试液所测得的硒的质量数值,单位为纳克(ng);

v_2 ——测定时吸取的试样溶液体积数值,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g);

50 ——试样溶液定容体积数值,单位为毫升(mL);

10^{-3} ——以纳克为单位的质量数值换算为以微克为单位的质量数值的换算系数。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

计算结果表示到小数点后两位。

7.4 允许差

全硒测定结果的允许差同 6.4 的规定。

8 荧光法

8.1 原理

样品经混合酸消化后,有机物被破坏使硒游离出来,还原后在酸性溶液中硒和 2,3-二氨基萘(2,3-diaminonaphthalene,简称 DAN)反应生成 4,5-苯并芘硒脑(4,5-benzopyrene-selenol),其荧光强度与硒的浓度在一定条件下成正比。加入 EDTA 和盐酸羟胺,可消除试液中铁、铜、钼及大量氧化性物质对全硒测定的干扰。用环己烷萃取后在荧光光度计上选择激发波长 376 nm,发射光波长 525 nm 处测定荧光强度,与绘制的标准曲线比较定量。本方法最低检测量为 3 ng。

8.2 分析步骤

8.2.1 试样溶液的制备

同 6.2.1 步骤操作。

8.2.2 试液的测定

吸取 10.00 mL~20.00 mL 还原定容后的待测液于 100 mL 具塞三角瓶中,加 10 mL 盐酸羟胺-乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(3.14),混匀,加 2 滴甲酚红指示剂(3.18),溶液呈桃红色,滴加氨水溶液(3.13)至出现黄色,继续加入至呈桃红色,再用盐酸溶液(3.10)调至橙黄色(pH 为 1.5~2.0)。以下步骤在暗室进行:加 2 mL 2,3-二氨基萘溶液(3.15),混匀,置沸水浴中煮 5 min,取出冷却至室温。准确加入 5 mL 环己烷(3.7),盖上瓶塞,在振荡机上振荡 10 min 后将溶液移入分液漏斗中,待分层后弃去水层,将环己烷层转入带盖试管中,小心勿使环己烷层中混入水滴,于激发波长 376 nm、发射波长 525 nm 处测定苯并芘硒脑的荧光强度,查标准工作曲线,得出试样溶液中硒的质量数值。

8.2.3 硒标准工作曲线绘制

用硒标准使用液(3.17)逐级稀释配制成 $\rho(\text{Se})$ 分别为 0.00 $\mu\text{g/L}$, 1.00 $\mu\text{g/L}$, 2.00 $\mu\text{g/L}$, 4.00 $\mu\text{g/L}$

L, 8.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。各吸 20.00 mL 使其硒含量分别为 0.00 ng, 20.00 ng, 40.00 ng, 80.00 ng, 160.00 ng, 放入 100 mL 具塞三角瓶中, 按试液测定步骤 8.2.2 同时进行。

8.2.4 空白试验

除不加试样外, 其余分析步骤同试样溶液的测定。

8.3 结果计算

全硒(Se)含量 ω_3 , 以质量分数计, 单位为毫克每千克(mg/kg), 按式(3)计算:

$$\omega_3 = \frac{(m_3 - m_{03}) \times 50}{mv_3} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_3 ——自工作曲线上查得的试样溶液中硒的质量数值, 单位为纳克(ng);

m_{03} ——空白试液所测得的硒的质量数值, 单位为纳克(ng);

v_3 ——测定时吸取的试样溶液体积数值, 单位为毫升(mL);

m ——试样的质量的数值, 单位为克(g);

50 ——试样溶液定容体积数值, 单位为毫升(mL);

10^{-3} ——以纳克为单位的质量数值换算为以微克为单位的质量数值的换算系数。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

计算结果表示到小数点后两位。

8.4 允许差

全硒测定结果的允许差同 6.4 的规定。