

HZ-HJ-SZ-0123

水质—硒的测定—3, 3'-二氨基联苯胺分光光度法

1 范围

本方法测硒的最低检出浓度为 2.5 μg/L。测定上限为 50 μg/L。

本方法已用于各种天然水、饮用水及炼油、硫酸制造、特种玻璃等工业废水中总硒的测定。

水中常见离子一般不干扰本法测定硒，若存在较大量的铁、铜、钼及钒等重金属离子时，对本法有干扰，可用 Na₂-EDTA 消除。强氧化剂能将 3, 3'-二氨基联苯胺试剂氧化产生棕红色，因此水样用混合酸液消解时一定要加热至大量硝酸被赶掉，少量的强氧化剂可用盐酸羟胺消除。

2 原理

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，在 pH7 左右时能被甲苯萃取，进行比色定量。水样需要经混合酸液消解后，将四价以下的无机和有机硒氧化至四价硒，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 试剂

3.1 硒标准贮备溶液：准确称取纯度 ≥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 μg。于冰箱内保存。

3.2 硒标准使用溶液：将硒标准贮备溶液用 0.1mol/L 盐酸溶液稀释成每毫升含硒 1.0 μg，于冰箱内保存。

3.3 氢氧化钠溶液，100g/L。

3.4 1+1 硝酸-高氯酸：硝酸与高氯酸均为优级纯。

3.5 1+4 盐酸溶液：盐酸为优级纯。

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

3.7 混合试液：将 10g Na₂-EDTA 溶于少量水中，加热溶解，冷却后加入 10g 盐酸羟胺(NH₂OH·HCl)及 10mL 甲酚红溶液(3.6)，用水稀释至 200mL，贮于冰箱内，临用前将此液用水稀释 10 倍。

3.8 3, 3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶液，5g/L。因此溶液易变质，必须临用前配制。

3.9 甲苯。

4 仪器

分光光度计。

5 试样制备

取 200mL 或适量水样(含硒量为 1~10 μg)置 250mL 具塞锥形瓶中，加数滴氢氧化钠溶液(3.3)或 1+4 盐酸溶液至 pH7，加热浓缩至约 10mL(注意：不得蒸干!否则硒损失很大)，取下放冷。沿瓶壁加入 1+1 硝酸-高氯酸 5mL，于电热板上加热消解(勿盖塞)至瓶内冒浓白烟。取下，稍冷后加入 1+4 盐酸 2.5mL，继续加热至再冒浓白烟时，立即取下，放冷备测。

6 操作步骤

3.1 样品测定

6.1.1 显色：于上述瓶中加入混合试液 20mL，溶液呈桃红色，用 10%(m/V)氢氧化钠溶液调 pH 至 2~3，溶液呈浅橙黄色，必要时需用 pH0.5~5.0 精密 pH 试纸检查。加入 3, 3'-二氨基联苯胺溶液 3.5mL，摇匀，在暗处放置 30min。

6.1.2 萃取：用 10%(m/V)氢氧化钠溶液调节瓶内溶液的 pH 至 6.5~7.0(溶液颜色由黄色刚刚变成浅黄橙色)。必要时需用 pH5.4~7.0 的精密 pH 试纸检查。加入 10.0mL 甲苯，振摇 2min，全部溶液移入分液漏斗，待分层后将甲苯层放入 10mL 具塞刻度管中待测。

6.1.3 测量：用 30mm 比色皿，于 415nm 波长处，以甲苯作参比，测量吸光度，并作空白校正。

6.2 校准曲线的绘制

于 8 个 250mL 具塞锥形瓶中，分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00 及 10.00mL 硒标准使用溶液，加水至与水样相同体积，以下按照上述第 5 条和 6.1 进行操作。绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{\text{硒}} (\text{Se, mg/L}) = m/V$$

式中， m ——由校准曲线查得的硒量(μg)；

V ——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

单一实验室用本法测定 5、25、45 $\mu\text{g/L}$ 硒的标准溶液的相对标准偏差分别为 31、16、5.5%；测定自来水、井水、矿泉水，污水及炼油厂、焦化厂的废水等，含硒量为未检出至 21.3 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差随含量增加而减小为 44~14%。对自来水，井水、矿泉水，污水等(硒含量为未检出至 0.7 μg 硒)，加入 2~5 μg 硒，回收率为 100%~108%。

注意事项：

(1) 水样浓缩之前应先测一下 pH，其 pH 值在 6~7 之间可不必调节，否则应调节至接近 pH7 方可加热蒸发，因水样 pH 太低蒸发时可能会使低价硒损失。若 pH 值超过 7，浓缩后过碱，可消耗硝酸-高氯酸混合酸液的用量，影响样品消解效果。

(2) 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。

(3) 甲酚红指示剂有 pH2~3 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，pH 3~6 为黄色。硒与 3, 3'-二氨基联苯胺在 pH2~3 条件下反应，所以采用由桃红色变为浅橙黄色为宜。用甲苯萃取时，溶液 pH 值应控制在 6~7，不可过高，否则会使测定结果偏高，因此采用由黄色变成浅橙黄色(黄色刚刚消失)为宜。

(4) 萃取时若产生乳化现象，放出水相后，加入少许无水硫酸钠，振摇分层后，从分液漏斗上口倾出甲苯层。

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. 202~204，中国环境科学出版社，北京，1997。