

HZ-HJ-SZ-0125

水质—硒的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适于分析地表水和多种废水，水样量为 20mL 时，硒的最低检出浓度为 0.21 g/L。

本方法的选择性好，大量的阴、阳离子不干扰硒的测定。当硒量为 0.11 g 时，钾、钠各 200mg；铁、铝各 100 mg；镁 50mg；钙 20mg；钛 5mg；砷、钡、铋、镉、钴、铜、汞、锰、镍、铅、锑、锡、锆、锌各 2mg；钒 1.5mg；铬 1mg；硝酸根、磷酸根各 100mg，硅酸根 20mg 以及大量硫酸根、高氯酸根不干扰测定。但大量钒、铬对 NPDA 有氧化作用，影响硒的测定

2 原理

4-硝基邻苯二胺 (4-Nitro-o-phenylenediamine；缩写为 NPDA)在酸性溶液中，选择性地与四价硒反应生成稳定性高、热挥发性好的 5-硝基-2, 1, 3-苯并硒二唑化合物。用甲苯萃取后，通过涂渍 SE-30 的 Chromosorb W(酸洗硅烷化)色谱柱分离，用电子捕获检测器气相色谱测定，其峰高与四价硒含量成正比。

本样需先经硝酸-高氯酸混合酸液消化，将四价以下的无机和有机硒氧化为四价硒，再与盐酸反应将六价硒还原为四价、测出总硒。

3 试剂

3.1 硒标准贮备溶液：准确称取 140.5mg 二氧化硒溶于水中，定容至 100.0mL，每毫升含 1.00mg 硒。

3.2 硒标准使用溶液：将硒标准贮备溶液用水逐级稀释至每毫升含 0.11 g 硒，此溶液隔天配一次。

3.3 甲苯：先后分别用硫酸和 4mol/L 氢氧化钠摇洗数分钟，再用水洗至中性，用无水氯化钙脱水后重蒸，收集 110~111℃ 馏份。

3.4 4-硝基邻苯二胺盐酸溶液，10g/L：称取 1g NPDA(熔点 $197 \pm 1^\circ\text{C}$)溶于 1+11 盐酸中并稀释至 100mL，用 10mL 提纯甲苯萃取洗涤 3min，共洗二次，此溶液可于冰箱中保存数月。

3.5 1+1 硝酸-高氯酸。

3.6 盐酸溶液：1+11；1+4；3+2 三种浓度。

3.7 氢氧化钠溶液：1mol/L，7mol/L。

3.8 载气：高纯氮。

4 仪器

4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器(^{63}Ni)。

4.2 色谱柱：3mm×2m 玻璃柱、装填涂渍 5%SE-30 的 Chromosorb W (60-80 目，酸洗硅烷化)。

5 试样制备

准确取适量水样(含硒 10~100ng 的水样取 15~25mL)置 100mL 锥形瓶*中，加 1+1 硝酸高氯酸 2.5mL，于电热板上加热至瓶内冒浓白烟。取下，稍冷后加 1+4 盐酸 2.5mL，继续加热煮沸 10min，取下。加水冲洗瓶壁，小心洗入 60mL 分液漏斗，使溶液总量为 20mL。

注：若用具塞锥形瓶消解样品，消解好后可直接加水至约 20mL，加 NPDA 盐酸溶液 (3.4) 1mL，混匀置 80℃ 烘箱中 15min。冷却，加入 1mL 甲苯萃取 2min，将全部溶液移入分液漏斗中，这样可避免转移时损失，且便于在烘箱内放置。

6 操作步骤

6.1 色谱测定条件

色谱仪柱温 210℃，进样口温度 220℃，检测器温度 260℃；电流范围 3(0.5nA)；衰减 8；高纯氮流速 80mL/min；记录纸走速 5mm/min。

6.2 样品测定

于上述分液漏斗中加入 NPDA 盐酸溶液 (3.4) 1mL, 混匀后将分液漏斗置 80℃烘箱中 1.5min, 取出冷却。用 1mL 甲苯萃取 2min, 静置分层弃去水相, 有机相用 1mol/L 氢氧化钠溶液 2mL 摇洗 2min, 弃去洗液。再用 3+2 盐酸溶液 2mL 摇洗至有机相变澄清, 弃去洗液; 取 2mL 甲苯萃取液注入气相色谱仪测定硒。记录峰高, 并作空白校正, 从校准曲线上查得硒含量。

6.3 校准曲线的绘制

于 8 个 60mL 分液漏斗中分别加入 0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80 及 1.00mL 硒的标准使用溶液, 再加入 3+2 盐酸 1mL, NPDA 盐酸溶液 (3.4) 1mL, 加水至与样品相同体积, 摇匀。以下按样品测定步骤进行反应, 萃取和测量。以硒含量对峰高绘制校准曲线。

7 结果计算

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

式中, m ——由校准曲线查得的硒含量(ng);

V ——水样体积(mL)。

注意事项:

(1) 样品消解时, 浓白烟滚动分层时取下。用盐酸还原硒(VI)时, 以微沸 10min 为好。温度过高或时间过长易造成硒的损失。

(2) 萃取的水相体积可增加至 100mL, 对定量测定无影响。

8 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. 206~208, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。