



团 体 标 准

T/XXX XXXX—XXXX

# 土壤全硒的测定 王水回流/微波消解 原子荧光法

Determination of total selenium in soil by aqua regia reflux  
microwave digestion atomic fluorescence method

(工作组讨论稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

新疆维吾尔自治区质量检验检测协会 发布

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所提出。

本文件由新疆维吾尔自治区质量检验检测协会归口。

本文件起草单位：新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所

本文件主要起草人：郑伟华、马玉娥、汪晖、王荣荣、周晓龙、王贤。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——本文件为首次发布。

# 土壤全硒的测定 王水回流/微波消解 原子荧光法

警告：实验中使用的硝酸具有腐蚀性和强氧化性，盐酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护用品；试剂配制和试样制备过程须在通风橱中进行操作，避免酸雾吸入呼吸道和接触皮肤或衣物。

## 1 适用范围

本文件规定了用王水回流或微波消解进行前处理，原子荧光光度计测定土壤中全硒的方法。

本文件适用于各类土壤中全硒的测定。

当土壤样品称样量为 1.0g，定容体积为 25mL 时，方法检出限为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，方法定量限为 4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

《土壤分析技术规范》（第二版）3.1 土壤自然含水量的测定

## 3 原理

土壤样品经王水沸水浴消解或者微波消解后，在盐酸介质中将试样中的六价硒还原为四价硒。在氢化物发生器中以盐酸溶液为载流，用硼氢化钾作还原剂，将四价硒还原成硒化氢，由载气（氩气）带入原子化器中进行原子化。在硒空心阴极灯照射下，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。在一定含量范围内，原子荧光强度与试样中硒元素含量呈线性关系，外标法定量。

## 4 干扰和消除

4.1 酸性介质中能与硼氢化钾反应生成氢化物的元素会相互影响产生干扰，加入硫脲和抗坏血酸基本可以消除干扰。

4.2 物理干扰消除。选用双层结构石英管原子化器，内外两层均通氩气，外面形成保护层隔绝空气，使待测元素的基态原子不与空气中的氧和氮碰撞，降低荧光猝灭对测定的影响。

## 5 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水要求。

### 5.1 试剂

5.1.1 硝酸:  $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/mL}$ 。

5.1.2 盐酸:  $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$ 。

5.1.3 氢氟酸:  $\rho(\text{HCl})=1.17 \text{ g/mL}$ 。

5.1.4 氢氧化钠(NaOH)或氢氧化钾(KOH)。

5.1.5 硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )。

### 5.2 试剂配制

5.2.1 王水(1+1): 量取3体积盐酸(5.1.2)和1体积硝酸(5.1.1)混合后,加入4体积水,摇匀。

5.2.2 盐酸溶液(1+1): 量取50 mL 盐酸(5.1.2),缓慢加入40 mL 水中,冷却后用水定容至100 mL,混匀。

5.2.3 氢氧化钠溶液(3.5 g/L): 称取3.5 g 氢氧化钠(5.1.4),溶于1000 mL 水中,混匀。

5.2.4 硼氢化钾碱溶液(10 g/L): 称取10 g 硼氢化钾(5.1.5),溶于氢氧化钠溶液(3.5 g/L)中,混匀。现配现用。

5.2.5 盐酸溶液(5+95): 量取5 mL 盐酸,缓慢加入95 mL 水中,混匀。

### 5.3 标准品

硒单元素溶液标准物质 ( $\rho=100 \text{ mg/L}$ , 以 Se 计)

### 5.4 标准品溶液配制

5.4.1 硒标准使用液(1.00 mg/L, 以 Se 计): 准确吸取1.00 mL Se 单元素溶液标准物质(5.3)于100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(5.2.5)稀释定容至刻度,混匀。于 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中避光保存,有效期1个月。

5.4.2 硒标准系列溶液: 分别准确吸取硒标准使用液(1.00 mg/L)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 3.00 mL、4.00 mL 于100 mL 容量瓶中,加入铁氰化钾溶液(100 g/L)10 mL,用盐酸溶液(5+95)定容至刻度,混匀待测。此硒标准系列溶液的质量浓度分别为 $0\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $5.00\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $30.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $40.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

注:可根据仪器的灵敏度及样品中硒的实际含量确定标准系列溶液中硒元素的质量浓度。

## 6 仪器和设备

注:所有玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需硝酸溶液(1+5)浸泡过夜,用自来水反复冲洗,最后用实验用水冲洗干净。

6.1 原子荧光光谱仪:配硒空心阴极灯。

6.2 电子天平:感量为 $0.0001 \text{ g}$ 。

6.3 赶酸仪。

6.4 微波消解系统:配聚四氟乙烯消解内罐。

## 7 分析步骤

### 7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。

### 7.2 样品的制备

在干燥阴凉避光的环境中将样品放置于风干盘中，摊成 2cm-3cm 的薄层，适时地压碎、翻动、拣出碎石、沙砾、植物残体，将风干的样品倒在有机玻璃板上，用木锤敲打，用木棒、有机玻璃棒再次压碎，拣出杂质，混匀，并用四分法取压碎样，研磨，过 2 mm（10 目）尼龙筛。取粗磨样品研磨，过 0.149 mm（100 目）尼龙筛，装入样品袋或聚乙烯样品瓶中。

### 7.3 水分测定

按照《土壤分析技术规范》（第二版）3.1 进行土壤自然含水量的测定。

### 7.4 试样制备

#### 7.4.1 王水消解

称取过 0.149 mm 尼龙筛风干土壤样品 0.2 g~1.0 g（精确至 0.0001g）置于 50 mL 具塞比色管中，加少许实验用水润湿样品管，加入 10.0mL 王水（4.2.1），加塞摇匀于沸水浴中消解 2 小时，中间摇动 3~4 次，取下冷却，用水定容至刻度定容至刻度，混匀，放置 30min，待测。同时做空白试验。

#### 7.4.2 微波消解法

称取过 0.149 mm 尼龙筛风干土壤样品 0.2 g~0.5 g（精确至 0.0001g）于微波消解罐中，用少量实验用水润湿，加入 5 mL 硝酸、1 mL 盐酸、1 mL 氢氟酸，轻轻混匀使样品与消解液充分接触，放置 30 min 以上。盖好安全阀，将消解罐放入微波消解系统中。设置适宜的微波消解程序，按相关步骤进行消解，消解结束后，于 135℃~145℃赶酸至 1mL~2mL。将消化液转移至 25mL 刻度试管内，用盐酸溶液(1+1)定容至刻度，混匀，放置 30min，待测。同时做空白试验。

### 7.5 测定

#### 7.5.1 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为：负高压 280 V；灯电流 80 mA；原子化温度 200℃；炉高 12 mm；载气流速 350 mL/min；屏蔽气流速 800 mL/min；测量方式标准曲线法；读数方式峰面积；延迟时间 2 s；读数时间 18 s；进样体积 1 mL。

#### 7.5.2 标准曲线的制作

以盐酸溶液(5+95)为载流，硼氢化钾碱溶液(10 g/L)为还原剂，连续使用标准系列的标准空白进样，待读数稳定之后，将硒标准系列溶液按质量浓度由低到高的顺序分别导入仪器，测定其荧光强度，以质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，制作标准曲线。

### 7.5.3 试样测定

在与测定标准系列溶液相同的实验条件下,将空白溶液和试样溶液分别导入仪器,测其荧光值强度,与标准系列比较定量。

## 8 分析结果的表述

试样中硒的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X$  ——试样中硒的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

$\rho$  ——试样溶液中硒的质量浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$\rho_0$  ——空白溶液中硒的质量浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$V$  ——试样消化液总体积,单位为毫升(mL);

$m$  ——试样称样量或移取体积,单位为克或毫升(g 或 mL);

1000——换算系数。

试验结果以平行测定结果的算数平均值为准。

当硒含量 $\geq 1.00$  mg/kg(或 mg/L)时,计算结果保留三位有效数字,当硒含量 $< 1.00$ mg/kg(或 mg/L)时,计算结果保留两位有效数字。

## 9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对差值应符合表 1 的要求。

表 1 精密度要求

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(%)
$\leq 0.10$	20	50
$0.10 < X \leq 0.40$	15	30
$\geq 0.40$	10	20

## 10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品至少应分析 2 个空白试样。空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的:

- 1) 空白值应低于方法检出限;
- 2) 低于标准限值的 10%;
- 3) 低于每一批样品最低测定值的 10%。

10.2 每次分析应建立标准曲线，曲线的相关系数应大于 0.999。每分析 20 个样品，应分析一次标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立标准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.3 每 20 个样品或每批样品（少于 20 个/批）测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

10.4 每 20 个样品或每批样品（少于 20 个/批）测定 1 个土壤标准样品，测定结果与标准样品标准值的相对误差绝对值应 $\leq 25\%$ 。

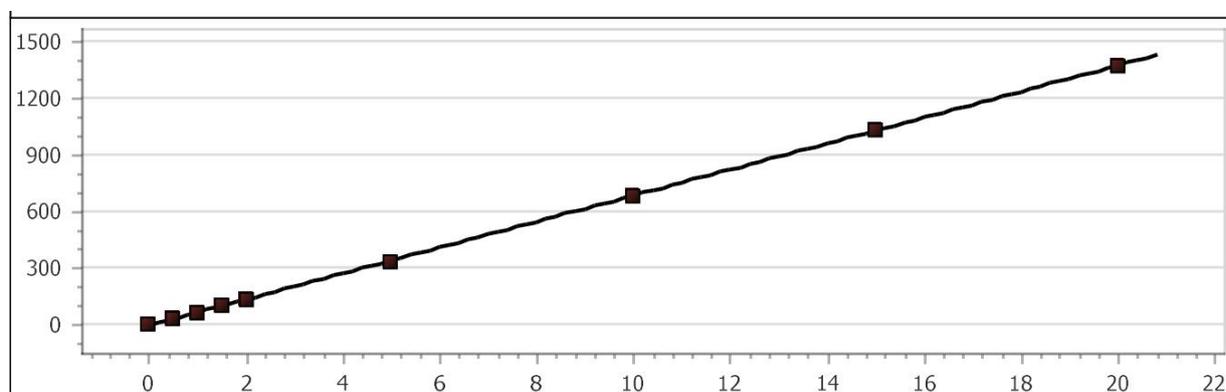
## 11 废物处理

实验过程中产生的废液和废物，应置于密闭容器中分类保管，委托有资质的单位进行处理。

## 附录A 仪器条件

灯电流(总 mA,辅 mA)	C 道: 80.0,40.0		
原子化器高度(mm)	10	原子化器温控(°C)	200
载气流量(mL/min)	350	屏蔽气流量(mL/min)	800
负高压(V)	280		

## 附录B 标准曲线



曲线方程	$I = 69.1748 * C - 10.7097$	
相关系数	0.9999	
原点类型	包含原点	
序号	浓度	信号值
1	0.00	0.00
2	0.50	25.47
3	1.00	58.24
4	1.50	91.55
5	2.00	123.54
6	5.00	323.30
7	10.00	683.31
8	15.00	1030.10
9	20.00	1372.72