

DB32

江苏省地方标准

DB32/T 4842—2024

耕地土壤中水溶性硒的测定
氢化物发生-原子荧光光谱法

Determination of water-soluble selenium in arable soil—
Hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy

地方标准信息服务平台

2024-09-12 发布

2024-10-12 实施

江苏省市场监督管理局 发布
中国标准出版社 出版

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江苏省土壤修复标准化技术委员会提出、归口并组织实施。

本文件主要起草单位：江苏省地质调查研究院、中国科学院南京土壤研究所。

本文件主要起草人：李明、宋静、袁秀雪、曹磊、常青、陆丽君、李如燕、彭磊、张琦、杨敏娜、秦兴秀、张捷杰。

地方标准信息服务平台

耕地土壤中水溶性硒的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了氢化物发生-原子荧光光谱仪测定耕地土壤中水溶性硒含量的方法。
本文件适用于耕地土壤中水溶性硒的测定。
方法检出限为 0.000 3 mg/kg,测定下限为 0.001 2 mg/kg,测定范围为 0.001 2 mg/kg~0.8 mg/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。

- GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
DD 2005-03 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)
NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分:土壤样品的采集、处理和储存

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

水溶性硒 water-soluble selenium
土壤中溶于水可被作物直接吸收利用的硒。

4 原理

土壤中的水溶性硒在土水比为 1:2 的条件下,经沸水浸提后,滤液用强酸消解,在盐酸介质中形成亚硒酸根离子(SeO_3^{2-}),再经硼氢化钾还原生成硒化氢(H_2Se),由载气(氩气)导入石英原子化器进行原子化分解为原子态硒,在硒空心阴极灯的发射光激发下,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,其荧光强度与试样中硒元素含量成正比,与标准系列比较定量。

5 试剂和材料

警示——本文件中所使用的硝酸、盐酸、高氯酸等均具有强烈的化学腐蚀性和刺激性,应避免直接接

触,相关操作应由具备正规实验室工作经验人员在通风橱中进行。

- 5.1 水:GB/T 6682 规定的二级水。
- 5.2 硝酸(HNO_3):优级纯。
- 5.3 高氯酸(HClO_4):优级纯。
- 5.4 盐酸(HCl):优级纯。
- 5.5 硼氢化钾(KBH_4):分析纯。
- 5.6 氢氧化钠(NaOH):优级纯。
- 5.7 盐酸溶液(1+1):100 mL 盐酸(5.4)与 100 mL 水混匀。
- 5.8 盐酸溶液(1+9):200 mL 盐酸(5.4)与 1 800 mL 水混匀。
- 5.9 氯化钙溶液(0.5 mol/L):称取 5.55 g 无水氯化钙,加水溶解后稀释至 100 mL。
- 5.10 磷酸三丁酯[(C_4H_9)₃ PO_4]:分析纯。
- 5.11 硼氢化钾溶液(20 g/L):称取 2 g 氢氧化钠(5.6)加水溶解后,再称取 20 g 硼氢化钾(5.5)加入其中,溶解完全后用水稀释至 1 000 mL,加入 5 滴消泡剂磷酸三丁酯后摇匀,用时现配。
- 5.12 硒标准储备溶液(1.00 mg/mL):购置有证硒标准溶液。或称取 1.000 0 g 硒粉(99.95 %)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(5.2),于水浴中加热溶解,水稀释定容至 1 000 mL,摇匀。
- 5.13 硒标准使用溶液(0.40 $\mu\text{g/mL}$):由硒标准储备溶液(5.12)以 20 %盐酸溶液为介质逐级稀释。

6 仪器设备

- 6.1 原子荧光光谱仪,配硒空心阴极灯。
- 6.2 控温电热板。
- 6.3 分析天平:感量 0.01 g,感量 0.1 mg。
- 6.4 离心机:最低转速 4 000 r/min。
- 6.5 冷凝回流管:长 60 mm,内径 4 mm,外径 6 mm 玻璃管。
- 6.6 滤纸: $\varphi=11$ cm 慢速定性。

7 样品

土壤样品按照 NY/T 1121.1 采集、处理和储存,在采样和制备中避免交叉污染,取代表性风干样品,加工后全部通过 2 mm 试验筛,储存在样品瓶中,作为待测试样。

8 试验步骤

8.1 样品溶液的制备

- 8.1.1 称取样品 20 g(精确至 0.01 g)置于 250 mL 玻璃锥形瓶中,按土水质量比 1:2 的比例缓慢加入 40 mL 沸水,连接冷凝回流管(6.5),加热微沸(建议电热板表面温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$),从沸腾时准确计时 5 min,取下,趁热加入 4 滴氯化钙溶液(5.9),摇匀,移入离心管中,在 4 000 r/min 下离心 5 min,用滤纸(6.6)过滤,滤液承接于 50 mL 试管中。
- 8.1.2 分取滤液 5.00 mL 至 100 mL 烧杯中,加 2 mL 硝酸(5.2),4 滴高氯酸(5.3),加热至冒白烟,取下加 4 mL 盐酸溶液(5.7),盖表面皿继续加热,煮沸后立即取下,冷却后转入 10 mL 刻度比色管,用水稀释定容,摇匀待测。

同时做空白试验。

8.2 校准曲线的配制

分取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 硒标准使用溶液(5.13),分别置于一系列 100 mL 容量瓶中,加入 40 mL 盐酸溶液(5.7),水稀释至刻度,摇匀。此标准系列的质量浓度分别为 0.0 ng/mL、1.00 ng/mL、2.00 ng/mL、4.00 ng/mL、8.00 ng/mL、12.0 ng/mL、16.0 ng/mL、20.0 ng/mL 和 40.0 ng/mL。也可根据被测样品中硒的浓度水平自行确定合适的标准系列浓度范围。

8.3 仪器测定

仪器参考条件:负高压 300 V、灯电流 90 mA、原子化器高度 8 mm、原子化温度 200 ℃、载气流量 400 mL/min、屏蔽气流速 1 000 mL/min,具体根据使用仪器情况调整。

以盐酸溶液(5.8)作载流,硼氢化钾溶液(5.11)作还原剂,在原子荧光光谱仪上测定标准系列溶液、空白溶液、试样溶液中硒的荧光强度。

8.4 校准曲线的绘制

以硒质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线。

9 结果计算

计算结果以质量分数 w (水溶性 Se)计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w(\text{水溶性Se}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 10 \times 40}{m \times 5} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w (水溶性 Se)——水溶性 Se 质量分数的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ_1 ——从校准曲线上查得测定样品溶液中硒的质量浓度的数值,单位为纳克每毫升 (ng/mL);
- ρ_0 ——从校准曲线上查得空白溶液中硒的质量浓度的数值,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- m ——称取样品质量的数值,单位为克(g);
- 5——用于消化的浸提液体积数,单位为毫升(mL);
- 10——消化液定容体积数,单位为毫升(mL);
- 40——浸提时加水的体积数,单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

选择 5 个不同类型,不同含量水平的土壤样品,在 8 家实验室分别进行了方法精密度试验。方法精密度数据见附录 A。

10.2 正确度

按照 GB/T 6379.4 规定的方法,选择 5 个不同类型,不同含量水平的土壤样品,在 8 家实验室进行了方法正确度试验。方法正确度数据见附录 A。

11 质量保证和质量控制

- 11.1 随同每批次 20 个样品至少做 2 个空白试验,空白试验结果不高于测定下限。
- 11.2 每批样品需要做校准曲线,用一次线性拟合曲线进行校准,其线性相关系数应大于或等于 0.999。
- 11.3 样品平行试验结果按 DD 2005-03 规定的允许差执行。
- 11.4 随同样品取同类型标准物质作质量监控。也可采取留样再测、人员比对、不同实验室间比对以及其他有效的技术核查方法进行质量监控。

地方标准信息服务平台

附 录 A
(资料性)
方法的精密度和正确度

水溶性硒分析方法精密度见表 A.1。水溶性硒方法正确度数据统计见表 A.2。

表 A.1 水溶性硒分析方法精密度表

单位为毫克每千克

元素	水平范围 w	重复性标准差 s_r	再现性标准差 s_R
水溶性硒	0.002 7~0.14	$s_r=0.044\ 7\ w$	$s_R=0.087\ 1\ w$

表 A.2 水溶性硒方法正确度数据统计表

统计参数	水平	
	1	2
参加实验室数目(p)	8	8
有效实验室数目(p_1)	8	8
总平均值($\bar{\bar{y}}$)/(mg/kg)	0.014 4	0.005 0
重复性标准差(s_r)(mg/kg)	0.000 5	0.000 3
再现性标准差(s_R)(mg/kg)	0.002 6	0.001 3
测量方法偏倚(δ)/(mg/kg)	−0.000 6	−0.001 0
$\delta - A s_R^a$ /(mg/kg)	−0.002 4	−0.001 8
$\delta + A s_R^a$ /(mg/kg)	0.001 2	−0.000 1
^a $A s_R$ 为测量方法偏倚的 95% 置信区间。		