

# DB35

福建省地方标准

DB35/T 1459—2014

## 酸性土壤中有效砷、有效汞的测定 原子荧光法

地方标准信息服务平台

2014-08-27 发布

2014-12-01 实施

福建省质量技术监督局

发布



## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则编写。

本标准由福建省农业厅提出并归口。

本标准起草单位：福建省农林大学资源与环境学院、福州市农产品质量安全检验检测中心、福建省农产品质量安全检验检测中心、福建省农业厅农产品质量安全监管处。

本标准主要起草人：王果、黄瑞卿、郑海峰、黄玉芬、肖振林、陈炎辉、陈建翊。

地方标准信息服务平台



# 酸性土壤中有效砷、有效汞的测定 原子荧光法

## 1 范围

本标准规定了用磷酸二氢钠提取——原子荧光法测定酸性土壤中有效砷和用硫代乙醇酸-磷酸氢二钠提取——原子荧光法测定酸性土壤中有效汞的方法。

本方法适用于 $\text{pH}<6.5$ 的酸性土壤， $\text{pH}6.5\sim\text{pH}7.0$ 的土壤也可参照使用。

有效砷检出限为 $0.007\text{ mg/kg}$ ，有效汞检出限为 $0.001\text{ mg/kg}$ 。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

## 3 原理

### 3.1 测定土壤有效砷的方法原理

用 $0.5\text{ mol/L}$ 磷酸二氢钠提取试样中的有效砷，加入硫脲使五价砷预还原为三价砷，再加入硼氢化钾使其还原为砷化氢，由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷，在砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光，其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比，与标准系列比较定量。

### 3.2 测定土壤有效汞的方法原理

用硫代乙醇酸-磷酸氢二钠提取试样中的有效汞，在酸性介质中，被硼氢化钾还原成原子态汞，由载气（氩气）带入原子化器中，在汞空心阴极灯照射下，基态汞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，其荧光强度与汞含量成正比，与标准系列比较定量。

## 4 试剂和材料

除非另有规定，本方法所使用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682-2008规定的二级水；本标准所述溶液如未指明溶剂，均系水溶液。

### 4.1 测定土壤有效砷的试剂与材料

4.1.1 盐酸（ $1.19\text{ g/mL}$ ）：优级纯。

4.1.2 硫酸（ $1.84\text{ g/mL}$ ）：优级纯。

4.1.3 5%盐酸溶液：吸取 $50\text{ mL}$ 盐酸（4.1.1），加水稀释至 $1\ 000\text{ mL}$ 。

- 4.1.4 氢氧化钠溶液 (100 g/L)：称取氢氧化钠 100 g 溶解于水中，定容至 1 L。
- 4.1.5 硫酸溶液 (1+9)：量取硫酸 (4.1.2) 100 mL，小心倒入 900 mL 水中，混匀。
- 4.1.6 磷酸二氢钠浸提剂 (0.5 mol/L)：称取磷酸二氢钠 60 g 溶解于水中，定容至 1 L。
- 4.1.7 硫脲溶液 (50 g/L)：称取 5 g 硫脲溶于水中，稀释至 100 mL，现配现用。
- 4.1.8 硼氢化钾溶液 (15 g/L)：称取 5 g 氢氧化钾溶于 800 mL 水中，加入 15 g 硼氢化钾，然后定容至 1 000 mL，现配现用。
- 4.1.9 盐酸溶液 (1+9)：量取盐酸 (4.1.1) 100 mL，小心倒入 900 mL 水中，混匀。
- 4.1.10 砷标准贮备液 (1 000 µg/mL)：精确称取于 105 °C 干燥 2 h 的三氧化二砷 (优级纯) 1.320 4 g，加 100 g/L 氢氧化钠溶液 (4.1.4) 10 mL 加热溶解，冷却后转入 1 000 mL 容量瓶中，加 (1+9) 硫酸溶液 (4.1.5) 25 mL，用水定容至刻度 (也可以向国家认可的部门直接购买标准贮备液)。
- 4.1.11 砷标准中间溶液 (100 µg/mL)：吸取 10 mL 砷标准贮备液 (4.1.10) 于 100 mL 容量瓶中，用 (1+9) 盐酸溶液 (4.1.9) 稀释至刻度，摇匀。
- 4.1.12 砷标准使用液 (1 µg/mL)：吸取 1 mL 砷标准中间溶液 (4.1.11) 于 100 mL 容量瓶中，用 (1+9) 盐酸溶液 (4.1.9) 稀释至刻度，摇匀，此溶液应当日配置使用。

## 4.2 测定土壤有效汞的试剂与材料

- 4.2.1 硫代乙醇酸 (1.325 g/mL)：分析纯。
- 4.2.2 硫代乙醇酸-磷酸氢二钠浸提剂：称取磷酸氢二钠 9.4 g (或称取十二水磷酸氢二钠 23.7 g) 溶解于水中，再吸取 0.3 mL 硫代乙醇酸 (4.2.1) 于已溶的磷酸氢二钠溶液中，转移至 1 L 容量瓶中，定容至刻度。
- 4.2.3 硝酸 (1.42 g/mL)：优级纯。
- 4.2.4 硝酸溶液 (1+1)：吸取 50 mL 硝酸 (4.2.3) 慢慢加入 50 mL 水中。
- 4.2.5 5%硝酸溶液：吸取 50 mL 硝酸 (4.2.3) 用水稀释至 1 L。
- 4.2.6 盐酸 (1.19 g/mL)：优级纯。
- 4.2.7 盐酸溶液 (1+1)：吸取 50 mL 盐酸 (4.2.6) 慢慢加入 50 mL 水中。
- 4.2.8 硼氢化钾溶液 (10 g/L)：称取 2 g 氢氧化钾溶于 50 mL 水中，再加入 1 g 硼氢化钾溶解后，定容至 100 mL 容量瓶中，现配现用。
- 4.2.9 硼氢化钾溶液 (0.5 g/L)：称取 2 g 氢氧化钾溶于 200 mL 水中，再加入 10 g/L 硼氢化钾溶液 (4.2.8) 50 mL，定容至 1 000 mL 容量瓶中，现配现用。
- 4.2.10 汞标准贮备液 (1 000 µg/mL)：精确称取 1.08 g 氧化汞于 70 mL (1+1) 盐酸溶液 (4.2.7) 中，加入 24 mL (1+1) 硝酸溶液 (4.2.4) 和 1 g 重铬酸钾，溶解后定容至 1 L 容量瓶中 (也可以向国家认可的部门直接购买标准贮备液)。
- 4.2.11 汞标准使用液 (0.10 µg/mL)：吸取汞标准贮备液 (4.2.10)，用 5%硝酸溶液 (4.2.5) 逐步稀释至 0.1 µg/mL，此溶液应当日配置使用。

## 5 仪器

## 5.1 土壤有效砷测定仪器

5.1.1 原子荧光光谱仪。

5.1.2 砷空心阴极灯。

5.1.3 调速回旋式或往复式振荡机，振荡频率应能满足  $(210 \pm 10)$  r/min。

5.1.4 分析实验室通常使用的仪器设备。

## 5.2 土壤有效汞测定仪器

5.2.1 原子荧光光谱仪。

5.2.2 汞空心阴极灯。

5.2.3 调速回旋式或往复式振荡机，振荡频率应能满足  $(250 \pm 10)$  r/min。

5.2.4 分析实验室通常使用的仪器设备。

## 6 试样制备

将采集的土壤样品（一般不少于500 g）经自然风干后，用木棍（或玛瑙、塑料棍）研压，混匀后用四分法缩分至约100 g，除去土样中石子和动植物残体等异物，再经研压，通过2 mm尼龙筛（除去2 mm以上的砂砾），混匀备用。

## 7 分析步骤

### 7.1 有效成分的浸提

#### 7.1.1 土壤有效砷的浸提

准确称取5 g过2 mm孔径筛风干试样于干燥的250 mL聚乙烯或硬质玻璃瓶中，加入预先调温至  $(25 \pm 2)$  °C的磷酸二氢钠浸提剂(4.1.6) 75 mL，将瓶子盖紧，摇匀，置于振荡机上，于  $(25 \pm 2)$  °C条件下，以  $(210 \pm 10)$  r/min的速度振荡2 h，立即干过滤于干燥聚乙烯或硬质玻璃瓶中，待测。

#### 7.1.2 土壤有效汞的浸提

称取5 g过2 mm孔径筛风干试样于干燥的250 mL聚乙烯或硬质玻璃瓶中，加入硫代乙醇酸-磷酸氢二钠浸提剂(4.2.2) 50 mL，将瓶子盖紧，摇匀，置于振荡机上，于  $(25 \pm 2)$  °C条件下，以  $(250 \pm 10)$  r/min的速度振荡2 h，立即干过滤于干燥的50 mL聚乙烯或硬质玻璃瓶中，待测。

### 7.2 空白试验

除不加试样外，试剂用量和操作步骤与7.1相同。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 仪器条件

不同型号仪器的最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。表1和表2分别列出了土壤有效砷和有效汞测定仪器的参考条件。

表1 土壤有效砷测定仪器的参考条件

光电倍增管负高压	270 V	载气流量	300 mL/min
空心阴极灯电流	60 mA	屏蔽气流量	800 mL/min
原子化器高度	8 mm	读数时间	10 s
原子化器温度	200 °C	延迟时间	1 s
分析信号	峰面积	测量方法	校准曲线

表2 土壤有效汞测定仪器的参考条件

光电倍增管负高压	270 V	载气流量	600 mL/min
空心阴极灯电流	30 mA	屏蔽气流量	900 mL/min
原子化器高度	8 mm	读数时间	20 s
原子化器温度	200 °C	延迟时间	1 s
分析信号	峰面积	测量方法	校准曲线

### 7.3.2 校准曲线绘制

#### 7.3.2.1 土壤有效砷的标准曲线绘制

分别吸取1.00  $\mu\text{g/mL}$ 的砷标准使用液(4.1.12) 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL于50 mL容量瓶中，加2.5 mL盐酸(4.1.1)、5.0 mL硫脲溶液(4.1.7)，用水定容至刻度，即为含砷0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 ng/mL的标准系列溶液，摇匀，放置15 min(或直接用50.0 ng/mL的砷标准溶液上机自动配置)，再以5%盐酸溶液(4.1.3)为载流，硼氢化钾溶液(4.1.8)为还原剂在原子荧光光谱仪上测定其荧光值。以各标准溶液的砷浓度(ng/mL)为横坐标，相应的荧光值为纵坐标，绘制校准曲线。

#### 7.3.2.2 土壤有效汞的标准曲线绘制

分别吸取0.10  $\mu\text{g/mL}$ 的汞标准使用液(4.2.11)0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL于100 mL容量瓶中，用5%硝酸溶液(4.2.5)定容至刻度，即含汞0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 ng/mL的标准系列溶液(或直接用5.0 ng/mL的汞标准溶液上机自动配置)。再以5%硝酸溶液(4.2.5)为载流，硼氢化钾溶液(4.2.9)为还原剂在原子荧光光谱仪上测定其荧光值。以各标准溶液的汞浓度(ng/mL)为横坐标，相应的荧光值为纵坐标，绘制校准曲线。



### 7.3.3 试样测定

#### 7.3.3.1 土壤有效砷

吸取试样滤液（7.1.1）10.0 mL于25 mL容量瓶中，加盐酸（4.1.1）1.25 mL，硫脲溶液（4.1.7）2.5 mL，用水定容至刻度，摇匀，放置15 min，以5%盐酸溶液（4.1.3）为载流，硼氢化钾溶液（4.1.8）为还原剂在原子荧光光谱仪上测定。同时测定空白溶液。

#### 7.3.3.2 土壤有效汞

吸取试样滤液（7.1.2）10.0 mL于25 mL容量瓶中，加硝酸（4.2.3）1.25 mL，用水定容至刻度，摇匀，再以5%硝酸溶液（4.2.5）为载流，硼氢化钾溶液（4.2.9）为还原剂在原子荧光光谱仪上测定，同时测定空白溶液。

## 8 结果计算

酸性土壤中有效砷、有效汞的含量 $\omega$ 以质量分数计，数值以毫克每千克(mg/kg)表示，按公式（1）计算：

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

式中：

$\rho$ ——由校准曲线查出的试样中砷或汞的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

$\rho_0$ ——由校准曲线查出的空白试液中砷或汞的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

$V$ ——加入的浸提剂体积，单位为毫升（mL）；

$D$ ——试样溶液的稀释倍数；

$m$ ——试样的质量，单位为克（g）。

以重复测定结果的算术平均值表示，保留至小数点后三位。

## 9 允许差

本方法测定酸性土壤样品中有效砷和有效汞的允许差值分别见表3和表4。

表3 酸性土壤中有效砷测定结果允许差

测定值范围/（mg/kg）	实验室内相对标准偏差	实验室间相对标准偏差
0.02~0.3	±20%	±30%
>0.3	±10%	±20%

表4 酸性土壤中有效汞测定结果允许差

测定值范围/ (mg/kg)	实验室内相对标准偏差	实验室间相对标准偏差
0.003~0.03	±20%	±30%
>0.03	±10%	±20%

地方标准信息服务平台



地方标准信息服务平台

福建省地方标准  
酸性土壤中有效砷、有效汞的测定  
原子荧光法  
DB35/T 1459—2014

\*

2014年11月第一版 2014年11月第一次印刷