

ICS 13.080
Z 18



中华人民共和国国家标准

GB/T 17135—1997

土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法

Soil quality—Determination of total
arsenic—Spectrophotometric method with
potassium borohydride and silver nitrate

1997-12-08 发布

1998-05-01 实施

国 家 环 境 保 护 局
国 家 技 术 监 督 局 发 布

中华人民共和国国家标准

土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法

GB/T 17135—1997

Soil quality—Determination of total arsenic—Spectrophotometric
method with potassium borohydride and silver nitrate

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定土壤中总砷的硼氢化钾-硝酸银分光光度法。
- 1.2 本标准方法的检出限为 0.2 mg/kg(按称取 0.5 g 试样计算)。
- 1.3 能形成共价氢化物的锑、铋、锡、硒和碲的含量为砷的 20 倍时可用二甲基甲酰胺-乙醇胺浸渍的脱脂棉除去,否则不能使用本方法。硫化物对测定有正干扰,在试样氧化分解时,硫化物已被硝酸氧化分解,不再有影响。试剂中可能存在的少量硫化物,可用乙酸铅脱脂棉吸收除去。

2 原理

通过化学氧化分解试样中以各种形式存在的砷,使之转化为可溶态砷离子进入溶液。硼氢化钾(或硼氢化钠)在酸性的溶液中产生新生态的氢,在一定酸度下,可使五价砷还原为三价砷,三价砷还原成气态砷化氢(砷)。用硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇溶液为吸收液,银离子被砷化氢还原成单质银,使溶液呈黄色,在波长 400 nm 处测量吸光度。

3 试剂

除非另有说明,分析中均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

- 3.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。
- 3.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 3.3 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.67\text{ g/mL}$ 。
- 3.4 盐酸溶液:0.5 mol/L。
- 3.5 二甲基甲酰胺($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)。
- 3.6 乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)。
- 3.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。
- 3.8 硫酸氢钾(KHSO_4)。
- 3.9 硫酸钠-硫酸氢钾混合粉:取硫酸钠(3.7)和硫酸氢钾(3.8),按 9:1 比例混合,并用研钵研细后使用。
- 3.10 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 3.11 氨水溶液($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$),1+1。
- 3.12 氢氧化钠溶液,2 mol/L。
- 3.13 聚乙烯醇($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$)溶液:称取 0.2 g 聚乙烯醇(平均聚合度为 1750 ± 50)于 150 mL 烧杯中,加 100 mL 蒸馏水,在不断搅拌下加热至全溶,盖上表面皿煮沸 10 min,冷却后,贮于玻璃瓶中,此溶液

国家环境保护局 1997-07-30 批准

1998-05-01 实施

可稳定一周。

3.14 酒石酸($C_4H_6O_6$)溶液:200 g/L。

3.15 硝酸银($AgNO_3$)溶液:称取 2.04 g 硝酸银于 100 mL 烧杯中,用 50 mL 蒸馏水溶解,加入 5 mL 硝酸(3.1),用蒸馏水稀释至 250 mL,摇匀。于棕色玻璃瓶中保存。

3.16 砷化氢吸收液:取硝酸银溶液(3.15)、聚乙烯醇溶液(3.13)、乙醇(无水或 95%)按 1+1+2 比例混合,充分摇匀后使用,用时现配。如果出现混浊,将此溶液放入 70℃ 左右的水中,待透明后取出,冷却后使用。

3.17 二甲基甲酰胺混合液(简称 DMF 混合液):取二甲基甲酰胺(3.5)、乙醇胺(3.6),按 9+1 比例混合,贮于棕色玻璃瓶中,在 2~5℃ 冰箱中可保存 30 天左右。

3.18 乙酸铅溶液:将 8 g 乙酸铅 $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O]$ 溶于蒸馏水中并稀释至 100 mL。

3.19 乙酸铅脱脂棉:将 10 g 脱脂棉浸于 100 mL 乙酸铅溶液(3.18)中,浸透后取出风干。

3.20 硼氢化钾片的制备:硼氢化钾与氯化钠按 1:5 重量比混合,充分混匀后,在压片机上以 2~5 t/cm² 的压强,压成直径约为 1.2 cm,重约为 1.5 g 的片剂。

3.21 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84$ g/mL。

3.22 硫酸溶液:1+1。

3.23 砷标准贮备溶液,1.00 mg/mL:砷标准贮备溶液:称取放置在硅胶干燥器中充分干燥过的 0.132 0 g 三氧化二砷(As_2O_3),溶于 2 mL 氢氧化钠溶液(3.12)中,溶解后加入 10 mL 硫酸溶液(3.22),转移到 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。

注:三氧化二砷剧毒,小心使用。

3.24 砷标准中间溶液,100 mg/L:取 10.00 mL 砷标准贮备液(3.23)于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。

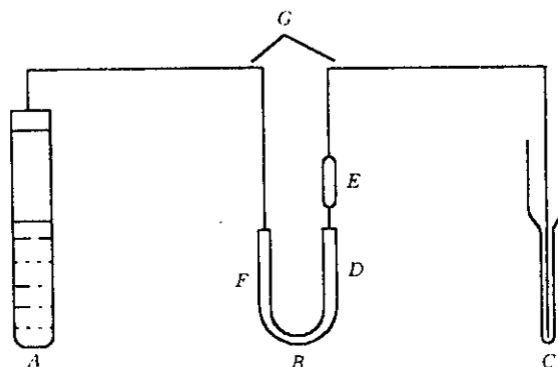
3.25 砷标准使用溶液 1.00 mg/L:取 1.00 mL 砷标准中间溶液(3.24)于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。

4 仪器

一般实验室仪器和以下仪器:

4.1 分光光度计:10 mm 比色皿。

4.2 砷化氢发生装置,如下图所示。



A—砷化氢发生器,管径以 30 mm,液面为管高的 2/3 为宜。

B—U 形管(消除干扰用),管径为 10 mm。

C—吸收管,液面以 90 mm 高为宜。

D—装有 1.5 mL DMF 混合液(3.18)脱脂棉 0.3 g。

E—内装吸附有硫酸钠-硫酸氢钾混合粉(3.9)脱脂棉的聚乙烯管。

F—乙酸铅脱脂棉(3.20)0.3 g。

G—导气管(内径为 2 mm)。

图 1 砷化氢吸收与发生装置图

5 样品

将采集的土壤样品(一般不少于 500 g)混匀后用四分法缩分至约 100 g。缩分后的土样经风干(自然风干或冷冻干燥)后,除去土样中石子和动植物残体等异物,用木棒(或玛瑙棒)碾压,通过 2 mm 尼龙筛(除去 2 mm 以上的砂砾),混匀。用玛瑙研钵将通过 2 mm 尼龙筛的土样研磨至全部通过 100 目(孔径 0.149 mm)尼龙筛,混匀后备用。

6 分析步骤

6.1 试液的制备

称取按步骤 5 制备的土壤样品 0.1~0.5 g(准确至 0.000 2 g)于 100 mL 锥形瓶中,用少量蒸馏水润湿后,加 6 mL 盐酸(3.2),2 mL 硝酸(3.1),高氯酸 2 mL(3.3)。在瓶口插一小三角漏斗。在电热板上加热分解,待剧烈反应停止后,用少量蒸馏水冲洗小漏斗,然后取下小漏斗,小心蒸至近干。冷却后,加入 20 mL 盐酸溶液(3.4),加热 3~5 min,冷却后,加 0.2 g 抗坏血酸(3.10),使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。将试液移至 100 mL 砷化氢发生器中,加入 0.1% 甲基橙指示液 2 滴,用氨水溶液(3.11)调至溶液转黄,加蒸馏水至 50 mL,供测试。

6.2 测定

6.2.1 于盛有试液(6.1)的砷化氢发生器中,加 5 mL 酒石酸溶液(3.14),摇匀。

6.2.2 取 4 mL 砷化氢吸收液(3.16)至吸收管中,插入导气管。

6.2.3 按图 1 连接好装置,加一片硼氢化钾(3.20)于盛有试液的砷化氢发生瓶中,立即盖好橡皮塞,保证反应器密闭。

注:砷化氢剧毒,整个反应应在通风橱内或通风良好的室内进行。

6.2.4 待反应完毕后(约 3~5 min),用 10 mm 比色皿,以砷化氢吸收液(3.16)为参比溶液,在 400 nm 波长处测量样品吸收液的吸光度,减去空白试验所测得的吸光度,从校准曲线上查出试液中的含砷量。

6.3 空白试样

每分析一批试样,按步骤 6.1 制备至少两份空白试样,并按步骤 6.2 进行测定。

6.4 校准曲线

分别加入 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 砷标准使用溶液(3.25)于七支砷化氢发生器中,并用蒸馏水稀释到 50 mL,以下按 6.2 所述步骤进行测定。

将测得的吸光度为纵坐标,对应的砷含量(μg)为横坐标,绘制校准曲线。

7 结果的表示

土样中总砷的含量 $c(\text{As}, \text{mg/kg})$ 按式(1)计算:

$$c = \frac{m}{W(1-f)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——测得试液中砷量, μg ;

W ——称取土样重量, g ;

f ——土样水分含量, %。

8 精密度和准确度

多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中总砷的精密度和准确度见表 1。

表 1 方法的精密度和准确度

实验室数	土壤标样	保证值 mg/kg	总均值 mg/kg	室内相对标准偏差 %	室间相对标准偏差 %	相对误差 %
12	ESS-1	10.7±0.8	11.1	3.0	9.9	3.7
11	ESS-3	15.9±1.3	17.7	2.4	5.4	11.3
15	ESS-4	11.4±0.7	11.7	4.4	9.4	2.6

附 录 A
(标准的附录)
土样水分含量测定

A1 称取通过 100 目筛的风干土样 5~10 g(准确至 0.01 g),置于铝盒或称量瓶中,在 105℃烘箱中烘 4~5 h,烘干至恒重。

A2 以百分数表示的风干土样水分含量 f 按式(A1)计算:

$$f(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(A1)$$

式中: f ——土样水分含量,%;
 W_1 ——烘干前土样重量,g;
 W_2 ——烘干后土样重量,g。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人刘廷良、齐文启。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

土壤中砷的测定 氢化物-非色散原子荧光法

1 原理

将砷的酸性溶液置于氢化物发生器中,加入还原剂硼氢化钾发生氢化反应,砷被还原成砷化氢气体。用氩气作载气将砷化氢气体导入电热石英炉中进行原子化,受热的砷化氢解离成砷的气态原子。这些原子蒸气受到光源特征辐射线的照射而被激发,受激发原子去活化发射出一定波长的辐射-原子荧光,荧光信号到达检测器变为电信号,经电子放大器放大后由读数装置读出结果。产生的荧光强度与试样中被测元素含量成正比,可以从校准曲线查得被测元素的含量。

2 干扰及其消除

土壤中砷主要以 As^{3+} 和 As^{5+} 的无机砷形式存在。本方法采用硝酸-高氯酸体系分解,即能将土壤中有机物破坏,使砷能完全进入试液中,但土壤中大多数元素经分解后也能进入待测溶液中, Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Au^{3+} 、 Hg^{2+} 对测定有干扰,加入硫脲即可消除。

3 适用范围

本方法适用于一般土壤、岩矿中砷的测定。方法检出限为 0.011 mg/kg。

4 仪器及工作条件

- 4.1 原子荧光光谱仪。
- 4.2 砷双阴极空心阴极灯。

5 试剂

- 5.1 盐酸(优级纯)。
- 5.2 硝酸(优级纯)。
- 5.3 高氯酸(优级纯)。
- 5.4 硫脲(优级纯)。
- 5.5 砷标准储备溶液:称取三氧化二砷(在 110℃ 烘 2 h)0.6600 g 于烧杯中,加入 10% 氢氧化钠溶液 10 mL 加热溶解,移入 500 mL 容量瓶中,并用水稀释至刻度,此溶液砷浓度为 1.00 mg/mL,临用时用 10% 盐酸稀释成 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的砷操作液。
- 5.6 1.5% 硼氢化钾溶液:称取硼氢化钾 1.5 g 溶于 100 mL 0.1% 的氢氧化钾溶液中,用时现配。

6 操作步骤

- 6.1 样品预处理:硝酸-高氯酸分解法。称取 1.000 g 样品置于 250 mL 三角烧瓶中,加入浓硝酸 10 mL、高氯酸 2 mL,摇匀,盖上表面皿,放置过夜。移到电热板上加热分解。当试样体积减少而发黑时,再补加硝酸 2 mL,继续加热,提高温度至 200℃,除去表面皿,蒸发除去全部高氯酸,残渣为灰白色。取下烧瓶稍冷,加入 6mol/L 盐酸 4 mL,加热至沸,用定量滤纸过滤入 50 mL 容量瓶中,蒸馏水洗涤三角瓶及滤纸,加水定容,备测。
- 6.2 校准曲线绘制:分别吸取砷标准操作液(1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)0.0,0.50,1.00,1.50,2.00,3.00 mL 置于 50 mL 比色管中,加入 5 mL 盐酸和 10% 硫脲 5 mL 充分摇匀。用水稀释至标线,放置 20 min。
- 6.3 样品测定:吸取一定量消解液于 50 mL 比色管中,加入 5 mL 盐酸和 10% 硫脲 5 mL 充分摇匀。用

水稀释至刻度,放置 20 min。以 10% 盐酸为载流,1.5% 硼氢化钾+0.1% 氢氧化钾为还原剂,用氩气作载气,将样品收入氢化物发生器中,然后将产生的砷化氢气体导入电热石英炉中进行原子化,按仪器测量条件逐一测量样品的荧光强度。将测得的荧光强度减去试剂空白的荧光强度后,从校准曲线上求出试液中砷的含量。

7 结果计算

砷的含量按式(1)计算:

$$\text{砷 (mg/kg)} = \frac{c \cdot V}{W} \times \text{分取倍数} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: c ——从校准曲线上查得砷的含量, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试样消解后定容体积, mL ;

W ——试样质量, g 。

8 说明

8.1 用硝酸-高氯酸溶样过程中应注意加热温度,高氯酸冒烟温度不宜过高,大于 200°C 时试样中被测元素可能受高温而挥发,影响测定结果。

8.2 加入硫脲应充分摇匀使其溶解,因试样经高氯酸和硝酸分解后砷一般都以高价态存在, As^{5+} 只部分被还原。而 As^{5+} 必须还原成低价后才能有效地生成砷化氢,所以要加入盐酸和硫脲进行预还原。预还原受酸度影响较大,盐酸酸度选择在 $10\% \sim 20\%$ 。

8.3 样品消解完全,取下三角烧瓶稍冷后,用 10% 盐酸洗入 50 mL 容量瓶定容澄清,分取部分溶液测定。

8.4 校准曲线浓度范围应根据仪器情况及样品中砷含量不同而选择合适条件。

土壤中钼的测定 硫氰化钾法

1 原理

测定钼常用方法是硫氰化钾法,在酸性溶液中,硫氰化钾与五价钼在有还原剂存在的条件下形成橙黄色络合物,直接比色测定或用有机试剂如异戊醇醋酸戊酯、甲基异丁酮等萃取后进行比色测定。测定范围在 0.1~2 mg/L,颜色可在 90 min 内不变。

络合物显色条件,要求有 3%~6% 的盐酸酸度,最好在 5% 左右。酸度过低,显色慢使时间延长,酸度过大,颜色不稳定,易褪为黄色溶液。

2 试剂

2.1 钼标准溶液:称取 0.1500 g 三氧化钼(一级)溶于 3 mL 1mol/L 氢氧化钠溶液中,用盐酸酸化,用水定容至 1L。此溶液为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的储备溶液。

吸取 10 mL 储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀后为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液 I。

吸取 10 mL 标准溶液 I,用水稀释至 100 mL,为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液。

2.2 20%硫氰化钾溶液(二级)。

2.3 10%氯化亚锡溶液:称取氯化亚锡(二级)10 g,加浓盐酸(一级)10 mL,溶解后,加水至 100 mL。现用现配。

2.4 硝酸钠溶液:将 42.5 g 硝酸钠(二级)溶于水,稀释成 100 mL。

2.5 1%铁溶液:称取氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(二级)49 g 溶于水后(加几滴盐酸,以防水解),稀释至 1L。

2.6 异戊醇(二级)。

2.7 草酸铵-草酸溶液:称取草酸铵(二级)24.9 g,草酸(二级)12.6 g 于烧杯中,用水溶解后转移到 1L 容量瓶中,加水至接近刻度,用酸度计校正到 pH3.3,若过高加草酸调节,若过低加草酸铵调节,最后定容摇匀。

2.8 (1+1)盐酸溶液。

2.9 浓盐酸、浓硝酸(一级)。

2.10 70%高氯酸:一级或二级。

3 仪器

3.1 721 型分光光度计:附 3 cm、5 cm 比色皿。

3.2 马福炉:附温度控制器。

3.3 电热器:电炉、电热板。

3.4 瓷坩埚:50 mL。

3.5 玻璃仪器:三角瓶、蒸发皿、高型烧杯、比色管等。

3.6 振荡器。

4 操作步骤

称取通过 40 目筛孔的风干土样 1.0000 g 于 100 mL 高型烧杯中,加入浓硝酸 10 mL,70%高氯酸 5 mL,盖上表面皿,在电热板上加热消解,直到冒大量白烟,土样呈白色或灰白色。冷却,用 10 mL 水冲洗表面皿和烧杯壁,过滤到蒸发皿中,用(1+1)盐酸 15 mL 分三次冲洗烧杯和残渣,再用 15 mL 水冲洗

三次。

蒸发皿放在电炉或电热板上蒸发,温度不宜过高,以免溅失。完全蒸干后升高温度,继续加热 30 min,使残留高氯酸全部分解。

冷却后加(1+1)盐酸 6 mL,微热溶解残渣,过滤到 25 mL 比色管(或容量瓶)中,用水冲洗蒸发皿 3~5 次(每次 2~3 mL),滤入比色管约 20 mL 左右,摇匀,以下操作同标准曲线(不加铁溶液),同时做试剂空白。

钼标准曲线的绘制:

标准曲线 I:吸取 1 $\mu\text{g/mL}$ 的钼标准溶液,0.0,1.0,2.0,4.0,6.0,9.0 mL 于 25 mL 比色管中,加入(1+1)盐酸 6 mL,加水至 20 mL,摇匀,再加入硝酸钠 0.5 mL,1%铁溶液 0.5 mL,20%硫氰化钾溶液 2 mL,10%氯化亚锡 1 mL,每次加入试剂后都要摇匀,最后加水到 25 mL,摇匀,以水为参比,在 721 型分光光度计上,用 470 nm 波长,3 cm 或 5 cm 比色皿测定。

5 结果计算

钼含量按式(1)计算:

$$\text{钼 (mg/kg)} = \frac{c \cdot V}{W} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c ——从校准曲线上查得钼的含量, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试样消解后定容体积, mL;

W ——试样重量, g。

6 说明

6.1 样品处理为溶液后,必须完全冷却,才能加试剂测定,以免影响显色。

6.2 最后测定体积为 50 mL 时,需加(1+1)盐酸 12 mL 溶解残渣,用水冲至 40 mL 左右,摇匀,再加试剂测定。

6.3 含钼量很低的样品,转移到分液漏斗,加试剂后定容 50 mL,用 10 mL 异戊醇萃取测定。

6.4 测试中所用水均为去离子水。

土壤中铁的测定 原子吸收分光光度法

1 原理

在空气-乙炔火焰中,铁的化合物易于原子化,可在波长 248.3 nm 处进行定量测定。

2 干扰及其消除

影响准确度的干扰因素主要是化学干扰,当硅的浓度大于 20 mg/L 时,产生负干扰,试样中加入适量钙可消除干扰。土壤样品中虽含有大量的硅,但在样品消解过程中,氢氟酸可将大部分硅除去,加之土壤本身含有大量钙,故可消除硅的影响。此外,铁的光谱线较复杂,248.3 nm 线附近还有 248.8 nm 线,故应选择最小的狭缝或光谱通带。

3 适用范围

本方法铁的检出浓度为 0.03 mg/L,测定上限为 10.0 mg/L。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 铁空心阴极灯。

4.3 仪器工作参数见表 1(此表仅供参考,不同型号仪器按仪器使用说明书选择)。

表 1 仪器工作参数

元 素	铁
灯电流, mA	7.5
测定波长, nm	248.3
观测高度, mm	7.5
光谱通带, nm	0.2
火焰种类	空气-乙炔,氧化型,蓝色火焰

5 试剂

铁标准溶液:准确称取光谱纯金属铁 1.000 g,溶于 30 mL(1+1)盐酸中,转入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。此溶液含铁 1.000 mg/mL。用时用水稀释至标线,此溶液含铁 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

6 操作步骤

6.1 样品的消解:称取 0.1 g 风干过 100 目筛的土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中,加少量水润湿,然后加硝酸 5 mL,氢氟酸 5 mL,高氯酸 1 mL,在电热板上加热分解至高氯酸冒白烟,重复此步骤 2~3 次,使样品消解完全。待高氯酸白烟冒尽,取下坩埚稍冷,加盐酸 2 mL,温热溶解残渣,移入 100 mL 容量瓶中,加水定容。同时制备一份全程序试剂空白溶液。

6.2 校准曲线的绘制:于 50 mL 容量瓶中,加入适量铁标准溶液及(1+1)盐酸 2 mL,加水定容,配制出含铁 0,1.0,3.0,5.0,7.0,10.0 mg/L 的校准系列。调节仪器至最佳工作状态,依次测定校准系列的吸光度,并绘制吸光度-浓度曲线。

6.3 样品的测定:准确移取消解好的试液 1~10 mL(视待测元素含量而定)置于 50 mL 容量瓶中,以

下操作同校准曲线的绘制。将样品的吸光度减去相应的试剂空白溶液的吸光度后,从校准曲线上查出铁的含量。

7 结果计算

铁的含量按式(1)计算:

$$\text{铁}(\%) = \frac{c \cdot V_2 \cdot \frac{V_{\text{总}}}{V_1}}{W \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——从校准曲线查得铁的含量, $\mu\text{g/mL}$;

$V_{\text{总}}$ ——试样消解后定容体积, mL ;

V_1 ——测定时取试样溶液体积, mL ;

V_2 ——测定时取试样溶液稀释定容体积, mL ;

W ——试样质量, g ;

10^6 ——将微克换算成克数。

土壤中锰的测定 原子吸收分光光度法

1 原理

土壤试液中锰在空气-乙炔火焰中易于原子化,可于波长 279.5 nm 处进行测定。

2 干扰及消除

试液中铁、铜、锌、镁、钠、钾、锶、镍、钙、钴等离子各 1 000 mg/L 和钒、硼等离子各 10 mg/L,不干扰 2 mg/L 锰的测定。少量的硝酸、盐酸及磷酸根对锰的测定也无影响。存在大量的 SiO_3^{2-} 、 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 有负干扰,但是加入适量的氯化钙、硝酸镧或氯化镁作释放剂便可消除它们的影响。此外,锰的最灵敏吸收线附近存在 279.8 nm 和 280.1 nm 两条谱线,有光谱干扰,为克服这种干扰应选择尽量小的光谱通带宽度。

3 仪器

3.1 原子吸收分光光度计。

3.2 仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

光源	锰空心阴极灯
波长, nm	279.5
通带宽度, nm	0.2
火焰种类	空气-乙炔,氧化型,蓝紫色

4 试剂

4.1 锰标准储备液:称取硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(99.9%)3.0765 g 于 1 000 mL 容量瓶中,加水溶解,加盐酸 10 mL,加水定容。此溶液含锰 1.00 mg/mL。

4.2 锰标准操作液:准确量取锰标准储备液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水定容。此溶液含锰 50.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.3 氯化钙溶液:含钙 10 mg/mL。

5 操作步骤

5.1 试液的制备:称取过 100 目的土样 0.2 g,置于聚四氟乙烯坩埚中,加硝酸 5 mL,氢氟酸 2 mL,高氯酸 2 mL。加热分解完全,蒸至近干,加水溶解残渣,定容 50 mL,备测。同时制备一份试剂空白溶液。

5.2 校准曲线的绘制:于 50 mL 容量瓶中,加入锰标准操作溶液 0,0.5,1.0,2.0,3.0,5.0 mL,加入氯化钙溶液 2.5 mL,加入(1+1)硝酸 1 mL,加水定容。按仪器工作条件测量各份标准溶液的吸光度。

5.3 样品测定:取适量试液于 50 mL 容量瓶中,加入氯化钙溶液 2.5 mL,(1+1)硝酸 1 mL,加水定容。按校准曲线工作条件测量试样溶液的吸光度,减去相应试剂空白的吸光度,从校准曲线上求出锰的含量。

6 结果计算

锰的含量按式(1)计算:

$$\text{锰 (mg/kg)} = \frac{c \cdot V_2}{W} \times \frac{V_{\text{总}}}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c ——从校准曲线上查得锰的含量, $\mu\text{g/mL}$;

$V_{\text{总}}$ ——试样消解后定容体积, mL ;

V_1 ——测定时取试样溶液体积, mL ;

V_2 ——测定时取试样溶液稀释定容体积, mL ;

W ——试样质量, g 。

7 精密度和准确度

多个实验室测定土壤标样中锰的结果见表 2。

表 2 原子吸收法测定土壤锰的精密度和准确度

实验室数	标准土样号	保证值 mg/kg	总体均值 mg/kg	室内相对标准偏差 %	室间相对标准偏差 %	相对误差 %
29	ESS-1	1097	1063.7	1.6	5.0	-3.0
29	ESS-3	819	766.4	0.9	7.5	-6.4
25	ESS-4	694	689.0	1.4	4.6	-0.72

土壤中钾、钠的测定 火焰原子吸收分光光度法

1 原理

钾和钠在空气-乙炔火焰中易于原子化,可在其 766.5 nm(钾)和 589.0 nm(钠)处进行原子吸收测定。对于钾和钠含量较高的样品,可选用其次灵敏线 404.4 nm(钾)和 330.2 nm(钠)进行测定。

2 干扰及其消除

在高温火焰中,钾和钠易发生电离干扰,可在分析试样中加入一定量更易电离的铯盐(使其浓度为 500 mg/L)作消电离剂予以消除。

3 适用范围

本方法适宜测定浓度、灵敏线钾在 0.05~5 mg/L,钠在 0.05~2 mg/L;次灵敏线钾在 1~300 mg/L,钠在 0.5~200 mg/L。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 钾、钠空心阴极灯。

4.3 仪器工作参数见表 1(此表仅供参考,不同仪器应按说明书要求自行选择)。

表 1 仪器工作参数

元素	钾	钠
测定波长, nm	766.5	589.0
通带宽度, nm	2.6	0.4
灯电流, mA	10.0	10.0
观测高度, mm	7.5	7.5
火焰种类	空气-乙炔,氧化型,蓝色火焰	

5 试剂

5.1 钾标准溶液:称取在 150℃烘干 2 h 的基准氯化钾 0.9534 g,用少量去离子水溶解,加入(1+1)盐酸 2 mL,转至 500 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。此溶液含钾 1.000 mg/mL。用时用水稀释,使含钾 100.0 μg/mL。

5.2 钠标准溶液:称取在 150℃烘干 2 h 的基准氯化钠 1.2711 g,以下操作同钾标准溶液的配制。此溶液含钠 1.000 mg/mL。用时用水稀释,使含钠 50.0 μg/mL。

5.3 1%氯化铯(CsCl)水溶液。

6 操作步骤

6.1 样品的消解:称取 0.1 g 风干过 100 目筛的土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿。然后加入 5 mL 硝酸,5 mL 氢氟酸,1 mL 高氯酸,在电热板上加热分解至高氯酸冒白烟,重复操作此步骤 2~3 次,使样品消解完全。待高氯酸白烟冒尽,取下坩埚稍冷,加盐酸 2 mL,温热溶解残渣,移入 100 mL 容量瓶中,加水定容。同时制备一份程序试剂空白溶液。

6.2 校准曲线的绘制:于 50 mL 容量瓶中,加入适量的钾、钠标准溶液(建议值见表 2),加(1+1)盐酸 2 mL,1%氯化铯溶液 5 mL,用水稀释至标线,摇匀。调节仪器至最佳工作状态,测量每份标准溶液的吸光度,并绘制校准曲线。

表 2 钾、钠校准系列的配制

序 号	1	2	3	4	5	6
钾, mg/L	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
钠, mg/L	0	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00

6.3 样品的测定:准确移取消解好的试液 1~10 mL(视待测元素含量而定)于 50 mL 容量瓶中,然后按校准曲线的绘制步骤进行测定。将测得的吸光度扣除试剂空白吸光度后,再由校准曲线上查出所对应的浓度。

7 结果计算

钾、钠含量按式(1)计算:

$$\text{钾、钠 (mg/kg)} = \frac{c \cdot V_2}{W} \times \frac{V_A}{V_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:c——从校准曲线上查得钾、钠的含量, $\mu\text{g/mL}$;

V_A ——试样消解后定容体积, mL;

V_1 ——测定时试样溶液体积, mL;

V_2 ——测定时取试样溶液稀释定容体积, mL;

W ——试样质量, g。

土壤中硒的测定 原子荧光法

1 原理

在含硒的酸性溶液中,加入硼氢化钾后发生水解,生成新生态的氢,并与四价硒反应生成具有挥发性的硒化氢(SeH_2),用载气(氩气)带入原子化器中进行原子化, SeH_2 受热分解出氢和硒原子,硒原子受光能照射,基态原子的外层电子受激发,当激发态电子返回基态时即发出荧光,这时所产生的荧光强度与样品中硒含量成正比。土壤样品需先经硝酸-高氯酸混合酸液消化,将四价以下的无机和有机硒氧化成四价,再经盐酸煮沸将六价硒还原为四价,此时测出的硒为总硒。

2 干扰及消除

土壤样品中存在下列含量(μg)的元素不干扰测定:铝(200),铁(4000),镍(100),锌(200),镉(200),铅(200),钴(200),锰(10)。铜有严重负干扰,可用5mol/L盐酸与之形成络合物来消除。

3 仪器

AF-610型原子荧光光谱仪。

4 试剂

4.1 盐酸(GB),配制成5mol/L的溶液。

4.2 22%(V/V)盐酸-13%(V/V)高氯酸混合液。

4.3 硝酸-高氯酸混合消化液(3+2)。

4.4 硼氢化钾碱性溶液,0.8%(W/V):将2g氢氧化钠溶于200mL水中,加入4g硼氢化钾,搅拌至溶解完全,加水至500mL,用定性滤纸过滤,贮存于塑料瓶中备用。

4.5 硒标准储备溶液:硒浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.6 硒标准操作溶液:用22%盐酸-13%高氯酸混合液将硒标准储备液逐级稀释配成含硒0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的操作溶液,贮于室温冰箱内。

5 操作步骤

5.1 样品消解:称取0.5g过100目筛土壤样品于150mL锥形瓶中,加入10mL(3+2)混合消化液,在沙浴上加热消解直至溶液呈淡黄色,若有棕褐色可重复加入2mL浓硝酸,继续加热消解至试样消化完全,然后浓缩至体积约为1~2mL(此时瓶口冒白烟并产生酸蒸气回流),取下冷却,加入12.5mL5mol/L盐酸,加热3~5min,冷却后用水转移入25mL容量瓶中,加水定容。

5.2 测定:按仪器说明书调整好仪器测定条件,以盐酸载流,硼氢化钾为还原剂将样品吸入氢化物发生器中,此时反应生成的硒化氢被氩气导入电热石英原子化器中,逐一测量记录各个样品的荧光强度。从校准曲线上查出试样硒浓度。

5.3 校准曲线的绘制:分别吸取含硒0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准操作溶液0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0mL于氢化物发生瓶中,用22%盐酸-13%高氯酸混合液补足至5mL,以下操作同试样的测定。

6 结果计算

硒含量按式(1)计算:

$$\text{硒 (mg/kg)} = \frac{c \cdot V}{W} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c ——从校准曲线上查得硒的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试样定容体积, mL ;

W ——称样质量, g 。

7 说明

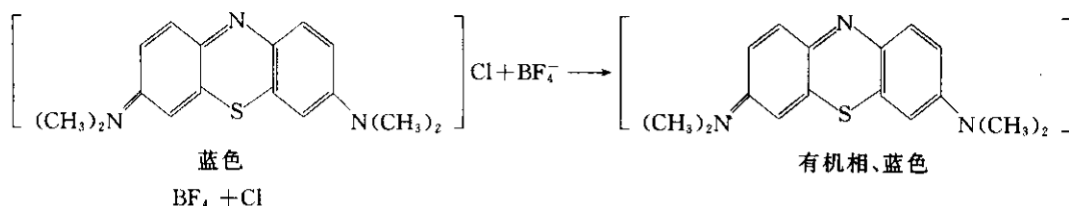
7.1 土样消解可用硝酸-硫酸或硝酸-高氯酸,一般以硝酸-高氯酸消解更好。样品消解至冒白烟时,要注意观察瓶口浓白烟的滚动,并有酸蒸气的冷凝产生即为终点,取下冷却。若加热温度过高或时间过长均会造成硒的损失,使结果偏低。

7.2 对于不同型号的仪器,使用前应对仪器的最佳工作条件进行优选,特别是无极放电灯的质量是一个关键。

土壤中硼的测定 亚甲基蓝光度法

1 原理

在含有氢氟酸和磷酸的介质中,硼酸与 F^- 生成 BF_4^- 络阴离子,与加入的亚甲基蓝阳离子染料(以 MA^+ 表示)形成离子缔合物,可被 1,2-二氯乙烷萃取,该缔合物在有机相的最大吸收波长为 660 nm,摩尔吸光系数 $6.5 \times 10^4 L/(mol \cdot cm)$ 。反应式如下:



2 干扰及其消除

在此条件下能生成缔合物被二氯甲烷萃取的阴离子有 FeF_4^- 、 MnO_4^- 、 ClO_4^- ,从而产生正干扰, Fe^{3+} 的干扰可用磷酸掩蔽,一般样品分解不用高氯酸,故不存在 ClO_4^- ,样品分解未用强氧化剂时,也不产生 MnO_4^- 。

3 仪器

3.1 分光光度计。

3.2 铂金坩埚。

3.3 聚乙烯塑料瓶:容积 1 000 mL,带密闭内盖。

4 试剂

4.1 实验用水:一次蒸馏水经石英蒸馏器重蒸(蒸馏时加少量氢氧化钠使呈碱性)。

4.2 硼标准贮备溶液:称取 0.5720 g 硼酸(H_3BO_3),加水溶解,定容 1 000 mL,此溶液含硼 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,贮存于聚乙烯塑料瓶中。

4.3 硼标准使用溶液:准确吸取硼标准贮备溶液 10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,加水定容。此溶液含硼 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$,贮存于聚乙烯瓶中。

4.4 氢氟酸(1+9),贮存于聚乙烯瓶中。

4.5 3%(V/V)磷酸溶液。

4.6 0.03%硫酸银溶液:称取 0.15 g 硫酸银以水溶解,加水至 500 mL。

4.7 0.04%亚甲基蓝溶液:称取 0.40 g 亚甲基蓝,加水溶解,稀释至 1 000 mL,摇匀备用。

5 操作步骤

5.1 试液的制备:称取土样 0.1 000~0.2 000 g 于铂金坩埚中,加入 0.4 g 无水碳酸钠,放入 900~950℃ 马福炉中,加热熔融 20 min,取出冷却,加浓磷酸 3 mL,加热溶解。冷后,加浓氢氟酸 2 mL,置电热板上加热脱硅,并驱除氢氟酸。冷却,加水稀释,在 50 mL 石英容量瓶中,加水定容,摇匀,立即将试液移入聚乙烯塑料瓶中。

5.2 显色和测定:准确移取试液 5.00 mL 于 100 mL 塑料瓶中,加(1+9)氢氟酸 3 mL,加水至 25 mL,摇匀。在热水浴中(90℃)加热 5 min,取出冷却。加 0.04%亚甲基蓝溶液 3 mL,摇匀,准确加入二氯乙烷

10.00 mL,萃取约 2 min。用塑料吸管将有机相移入 30 mL 分液漏斗中,用 0.03%硫酸银溶液 5 mL 洗涤有机相半分钟,分层后经脱脂棉滤入 10 mm 吸收池中。以试剂空白作参比,于 660 nm 处测量吸光度,从校准曲线上求出土样中硼的含量。

5.3 校准曲线的绘制:于 5 个塑料瓶中分别加入标准硼 0.00,0.10,0.20,0.40,0.60 μg ,加入 3%磷酸溶液 5 mL,(1+9)氢氟酸 3 mL,加水至 25 mL,置热水浴中(90℃)加热 3 min,以下与样品的显色和测定操作步骤相同。

6 结果计算

硼的含量按式(1)计算:

$$\text{硼 (mg/kg)} = \frac{m}{W} \cdot \frac{V_s}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——从校准曲线上查得硼的含量, μg ;

V_s ——试样定容体积, mL;

V ——测定时吸取试样溶液体积, mL;

W ——称取试样质量, g。