

中华人民共和国国家标准

土壤质量 铅、镉的测定

KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法

GB/T 17140—1997

Soil quality—Determination of lead,
cadmium—KI-MIBK Extraction flame atomic absorption spectrophotometry

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定土壤中铅、镉的碘化钾-甲基异丁基甲酮(KI-MIBK)萃取火焰原子吸收分光光度法。
- 1.2 本标准的检出限(按称取 0.5 g 试样消解定容至 50 mL 计算)为:铅 0.2 mg/kg, 镉 0.05 mg/kg。
- 1.3 当试液中铜、锌的含量较高时,会消耗碘化钾,应酌情增加碘化钾的用量。

2 原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法,彻底破坏土壤的矿物晶格,使试样中的待测元素全部进入试液中。然后,在约 1% 的盐酸介质中,加入适量的 KI,试液中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 I^- 形成稳定的离子缔合物,可被甲基异丁基甲酮(MIBK)萃取。将有机相喷入火焰,在火焰的高温下,铅、镉化合物离解为基态原子,该基态原子蒸汽对相应的空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下,测定铅、镉的吸光度。

当盐酸浓度为 1%~2%、碘化钾浓度为 0.1 mol/L 时,甲基异丁基甲酮(MIBK)对铅、镉的萃取率分别是 99.4% 和 99.3% 以上。在浓缩试样中铅镉的同时,还达到与大量共存成分铁铝及碱金属、碱土金属分离的目的。

3 试剂

本标准所使用的试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

- 3.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。
- 3.2 盐酸溶液,1+1:用 3.1 配制。
- 3.3 盐酸溶液,体积分数为 0.2%:用 3.1 配制。
- 3.4 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。
- 3.5 硝酸溶液,1+1:用 3.4 配制。
- 3.6 氢氟酸(HF): $\rho=1.49$ g/mL。
- 3.7 高氯酸($HClO_4$): $\rho=1.68$ g/mL,优级纯。
- 3.8 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)水溶液,质量分数为 10%。
- 3.9 碘化钾(KI),2 mol/L:称取 33.2 g KI 溶于 100 mL 水中。
- 3.10 甲基异丁基甲酮(MIBK, $(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$),水饱和溶液:在分液漏斗中放入和 MIBK 等体积的水,振摇 1 min,静置分层(约 3 min)后弃去水相,取上层 MIBK 相使用。

3.11 铅标准储备液, 1.000 mg/mL: 称取 1.000 0 g (精确至 0.000 2 g) 光谱纯金属铅于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mL 硝酸溶液(3.5), 温热溶解, 全量转移至 1 000 mL 容量瓶中, 冷却后, 用水定容至标线, 摇匀。

3.12 镉标准储备液, 1.000 mg/mL: 称取 1.000 0 g (精确至 0.000 2 g) 光谱纯金属镉于 50 mL 烧杯中, 加入 20 mL 硝酸溶液(3.5), 温热溶解, 全量转移至 1 000 mL 容量瓶中, 冷却后, 用水定容至标线, 摇匀。

3.13 铅、镉标准使用液, 铅 5 mg/L、镉 0.25 mg/L: 用盐酸溶液(3.3)逐级稀释铅、镉标准储备液(3.11)、(3.12)配制。

4 仪器

4.1 一般实验室仪器和以下仪器。

4.2 原子吸收分光光度计(带有背景校正装置)。

4.3 铅空心阴极灯。

4.4 镉空心阴极灯。

4.5 乙炔钢瓶。

4.6 空气压缩机, 应备有除水、除油和除尘装置。

4.7 仪器参数

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。通常本标准采用的测量条件见表 1。

表 1 仪器测量条件

元 素	铅	镉
测定波长(nm)	217.0	228.8
通带宽度(nm)	1.3	1.3
灯电流(mA)	7.5	7.5
火焰性质	氧化性	氧化性

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

6.1.1 消解

准确称取 0.2~0.5 g (精确至 0.000 2 g) 试样于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用水润湿后加入 10 mL 盐酸(3.1), 于通风橱内的电热板上低温加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3 mL 左右时, 取下稍冷, 然后加入 5 mL 硝酸(3.4), 5 mL 氢氟酸(3.6), 3 mL 高氯酸(3.7), 加盖后于电热板上中温加热 1 h 左右, 然后开盖, 继续加热除硅, 为了达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时, 加盖, 使黑色有机物充分分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖, 驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况, 可再加入 3 mL 硝酸(3.4), 3 mL 氢氟酸(3.6), 1 mL 高氯酸(3.7), 重复上述消解过程。当白烟再次冒尽且内容物呈粘稠状时, 取下稍冷, 用水冲洗坩埚盖及内壁, 并加入 1 mL 盐酸溶液(3.2)温热溶解残渣。然后全量转移至 100 mL 分液漏斗中, 加水至约 50 mL 处。

由于土壤种类多,所含有机质差异较大,在消解时,应注意观察,各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色(含铁较高的土壤),没有明显沉淀物存在。

注意:电热板温度不宜太高,否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

6.1.2 萃取

在分液漏斗中,加入 2.0 mL 抗坏血酸溶液(3.8),2.5 mL 碘化钾溶液(3.9),摇匀。然后,准确加入 5.00 mL 甲基异丁基甲酮(3.10),振摇 1~2 min,静置分层。取有机相备测。

注:由于 MIBK 的比重比水小,分层后可直接喷入火焰,不一定必须与水相分离。因此,在实际操作中可以用 50 mL 比色管替代分液漏斗。

6.2 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件,测定有机相试液(MIBK)的吸光度。

6.3 空白试验

用去离子水代替试样,采用和(6.1)相同的步骤和试剂,制备全程序空白溶液,并按步骤(6.2)进行测定。每批样品至少制备 2 个以上的空白溶液。

6.4 校准曲线

参考表 2 在 100 mL 分液漏斗中加入铅、镉混合标准使用液(3.13),其浓度范围应包括试样中铅、镉的浓度。然后加入 1 mL 盐酸溶液(3.2),加水至 50 mL 左右,以下操作同(6.1.2)。按步骤(6.2)中的条件由低到高浓度顺次测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的元素含量(mg/L)绘制校准曲线。

表 2 校准曲线溶液浓度

混合标准溶液体积, mL	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
MIBK 中 Pb 的浓度, mg/L	0	0.5	1	2	3	5
MIBK 中 Cd 的浓度, mg/L	0	0.025	0.05	0.10	0.15	0.25

7 结果的表示

土壤样品中铅、镉的含量 $W[\text{Pb}(\text{Cd}), \text{mg/kg}]$ 按式(1)计算:

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

式中: c ——试液的吸光度减去空白试验的吸光度,然后在校准曲线上查得铅、镉的含量, mg/L;

V ——试液(有机相)的体积, mL;

m ——称取试样的重量, g;

f ——试样中的水分含量, %。

8 精密度和准确度

多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中铅、镉的精密度和准确度见表 3。

表 3 方法的精密度和准确度

元素	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 %
Pb	14	ESS-1	23.6±1.2	23.8	3.1	5.0	0.85
	17	ESS-3	33.3±1.3	32.7	2.2	3.7	-1.8
Cd	18	ESS-1	0.083±0.011	0.080	1.4	3.2	-3.6
	21	ESS-3	0.044±0.014	0.045	3.1	4.3	2.3

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。

本标准主要起草人齐文启、刘京。

本标准由中国环境监测总站负责解释。