

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1613—2008

土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法

Soil quality—Analysis of soil heavy metals—atomic absorption
spectrometry with aqua regia digestion

2008-05-16 发布

2008-07-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：农业部环境保护科研监测所。

本标准主要起草人：刘凤枝、蔡彦明、刘岩、刘铭、徐亚平、杨艳芳、战新华。

土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法

1 范围

本标准规定了土壤中铜、锌、镍、铬、铅和镉的王水回流消解原子吸收测定方法。

本标准适用于土壤中铜、锌、镍、铬、铅和镉的测定。土壤中的铜、锌、镍、铬适用于火焰原子吸收法；土壤中铅含量在 25 mg/kg 以上适用于火焰原子吸收法，铅含量在 25 mg/kg 以下适用于石墨炉原子吸收法；土壤中镉含量在 5 mg/kg 以上适用于火焰原子吸收法，镉含量在 5 mg/kg 以下适用于石墨炉原子吸收法。

本标准方法检出限为 Cu 2 mg/kg、Zn 0.4 mg/kg、Ni 2 mg/kg、Cr 5 mg/kg、Pb 5 mg/kg(火焰法)、Cd 0.2 mg/kg(火焰法)、Pb 0.1 mg/kg(石墨炉法)、Cd 0.01 mg/kg(石墨炉法)。

2 原理

试样经消化处理后，在特制的铜、锌、镍、铬、铅和镉的空心阴极灯照射下，气态中的基态金属原子吸收特定波长的辐射能量而跃迁到较高能级状态，光路中基态原子的数量越多，对其特征辐射能量的吸收就越大，与该原子的密度成正比，最后根据标准系列进行定量计算。

3 试剂

本标准所使用的试剂除另有说明外，均为分析纯的试剂，试验用水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

- 3.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。
- 3.2 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL,优级纯。
- 3.3 硝酸溶液(1+1):用硝酸(3.2)配制。
- 3.4 硝酸溶液(体积分数为3%):用硝酸(3.2)配制。
- 3.5 硝酸溶液(体积分数为0.2%):用硝酸(3.2)配制。
- 3.6 王水:取3份盐酸(3.1)与1份硝酸(3.2),充分混合均匀。
- 3.7 铜标准贮备溶液(1000 mg/L):称取1.0000 g(精确至0.0002 g)光谱纯金属铜于50 mL烧杯中,加入20 mL硝酸溶液(3.3)微热,待完全溶解后,冷却,转至1000 mL容量瓶中,用水定容至标线,摇匀(有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液)。
- 3.8 锌标准贮备溶液(1000 mg/L):称取1.0000 g(精确至0.0002 g)光谱纯金属锌粒于50 mL烧杯中,加入20 mL硝酸溶液(3.3)微热,待完全溶解后,冷却,转至1000 mL容量瓶中,用水定容至标线,摇匀(有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液)。
- 3.9 镍标准贮备溶液(1000 mg/L):称取1.0000 g(精确至0.0002 g)光谱纯镍粉于50 mL烧杯中,加入20 mL硝酸溶液(3.3)微热,待完全溶解后,冷却,转至1000 mL容量瓶中,用水定容至标线,摇匀(有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液)。
- 3.10 铬标准贮备溶液(1000 mg/L):准确称取0.2829 g基准重铬酸钾(120℃烘干恒重),用少量水溶解后全量转移入100 mL容量瓶中,用水定容至标线,摇匀(有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液)。
- 3.11 铅标准贮备溶液(500 mg/L):称取0.5000 g(精确至0.0002 g)光谱纯金属铅于50 mL烧杯中,加入20 mL硝酸溶液(3.3)微热,待完全溶解后,冷却,转至1000 mL容量瓶中,用水定容至标线,摇匀

(有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液)。

3.12 镉标准贮备溶液(500 mg/L):称取 0.500 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(3.3)微热,待完全溶解后,冷却,转至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀(有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液)。

3.13 铜标准工作溶液(20 mg/L):吸取 1 000 mg/L 铜标准贮备液(3.7),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 20 mg/L,此溶液作为铜的标准工作液。

3.14 锌标准工作溶液(10 mg/L):吸取 1 000 mg/L 锌标准贮备液(3.8),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 10 mg/L,此溶液作为锌的标准工作液。

3.15 镍标准工作溶液(50 mg/L):吸取 1 000 mg/L 镍标准贮备液(3.9),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 50 mg/L,此溶液作为镍的标准工作液。

3.16 铬标准工作溶液(50 mg/L):吸取 1 000 mg/L 铬标准贮备液(3.10),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 50 mg/L,此溶液作为铬的标准工作液。

3.17 铅标准工作溶液(50 mg/L)(火焰法):吸取 1 000 mg/L 铅标准贮备液(3.11),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 50 mg/L,此溶液作为铅的标准工作液。

3.18 镉标准工作溶液(10 mg/L)(火焰法):吸取 1 000 mg/L 镉标准贮备液(3.12),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 10 mg/L,此溶液作为镉的标准工作液。

3.19 铅标准工作溶液(0.25 mg/L)(石墨炉法):吸取 1 000 mg/L 铅标准贮备液(3.11),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 0.25 mg/L,此溶液作为铅的标准工作液,临用前配制。

3.20 镉标准工作溶液(0.05 mg/L)(石墨炉法):吸取 1 000 mg/L 镉标准贮备液(3.12),用硝酸溶液(3.4)逐级稀释至 0.05 mg/L,此溶液作为镉的标准工作液,临用前配制。

4 仪器和设备

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 铜、锌、镍、铬、镉、铅空心阴极灯。

4.3 空气压缩机,应备有除水、除油和除尘装置。

5 分析步骤

5.1 试液的制备

5.1.1 锥形瓶的预处理:量取 15 mL 王水加入 100 mL 锥形瓶中,加 3~4 粒小玻璃珠,盖上干净表面皿,在电热板上加热到明显微沸,让王水蒸汽浸润整个锥形瓶内壁,约 30 min,冷却,用纯净水洗净锥形瓶内壁待用。

5.1.2 试样消解

5.1.2.1 准确称取约 1 g(精确至 0.000 2 g)通过 0.149 mm 孔径筛的土壤样品,加少许蒸馏水润湿土样,加 3 粒~4 粒小玻璃珠。

5.1.2.2 加入 10 mL 硝酸溶液(3.2),浸润整个样品,电热板上微沸状态下加热 20 min(硝酸与土壤中有机质反应后剩余部分约 6 mL~7 mL,与下一步加入 20 mL 盐酸仍大约保持王水比例)。

5.1.2.3 加入 20 mL 盐酸(3.1),盖上表面皿,放在电热板上加热 2 h,保持王水处于明显的微沸状态(即可见到王水蒸汽在瓶壁上回流,但反应又不能过于剧烈而导致样品溢出)。

5.1.2.4 移去表面皿,赶掉全部酸液至湿盐状态,加 10 mL 水溶解,趁热过滤至 50 mL 容量瓶中定容。

5.2 空白试验

采用与 5.1 相同的试剂和步骤,每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

5.3 标准曲线

5.3.1 铜的标准曲线:分别吸取 0.00,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50 mL 铜标准工作液(3.13)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于铜的质量浓度分别为 0.00,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mg/L,适用一般样品测定。

5.3.2 锌的标准曲线:分别吸取 0.00,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 锌标准工作液(3.14)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于锌的质量浓度分别为 0.00,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mg/L,适用一般样品测定。

5.3.3 镍的标准曲线:分别吸取 0.00,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mL 镍标准工作液(3.15)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于镍的质量浓度分别为 0.00,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mg/L,适用一般样品测定。

5.3.4 铬的标准曲线:分别吸取 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 mL 铬标准工作液(3.16)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于铬的质量浓度分别为 0.00,0.05,1.00,2.00,3.00,4.00 mg/L,适用一般样品测定。

5.3.5 铅的标准曲线(火焰法):分别吸取 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 mL 铅标准工作液(3.17)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于铅的质量浓度分别为 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 mg/L,适用一般样品测定。

5.3.6 镉的标准曲线(火焰法):分别吸取 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 mL 镉标准工作液(3.18)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于镉的质量浓度分别为 0.00,0.10,0.20,0.40,0.60,1.00 mg/L,适用一般样品测定。

5.3.7 铅的标准曲线(石墨炉法):分别吸取 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 mL 铅标准工作液(3.19)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于铅的质量浓度分别为 0.00,2.50,5.00,10.00,15.00,25.00 $\mu\text{g/L}$,适用一般样品测定(带自动进样器的,标准曲线可由仪器自行完成)。

5.3.8 镉的标准曲线(石墨炉法):分别吸取 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 mL 镉标准工作液(3.20)于 50 mL 容量瓶中。用硝酸溶液(3.5)稀释至刻度,摇匀。此标准系列相当于镉的质量浓度分别为 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 $\mu\text{g/L}$,适用一般样品测定(带自动进样器的,标准曲线可由仪器自行完成)。

5.4 仪器参考条件

5.4.1 铜、锌、镍、铬、铅、镉火焰原子吸收法仪器参考条件,见表 1。

表 1 火焰原子吸收法仪器参考条件

元素	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd
测定波长/nm	324.8	213.9	357.9	232.0	283.3	228.8
通带宽度/nm	1.3	1.3	0.7	0.2	1.3	1.3
灯电流/mA	7.5	7.5	7.0	7.5	7.5	7.5
测量方法	标准曲线					
火焰性质	空气—乙炔火焰,Cr 用还原性,其他用氧化性					

5.4.2 铅、镉石墨炉原子吸收法仪器参考条件,见表 2。

表 2 石墨炉原子吸收法仪器参考条件

元 素	Pb	Cd	元 素	Pb	Cd
测定波长/nm	283.3	228.8	原子化/(°C/s)	2 000/5	1 500/5
通带宽度/nm	1.3	1.3	清除/(°C/s)	2 700/3	2 600/3
灯电流/mA	7.5	7.5	原子化阶段 是否停气	是	是
干燥/(°C/s)	80~100/20	85~100/20			
灰化/(°C/s)	700/20	500/20	进样量/ μ L	10	10

5.5 测定

将仪器调至最佳工作条件,上机测定,测定顺序为先标准系列各点,然后样品空白、试样。

6 结果表示

6.1 火焰法测定土壤样品中铜、锌、镍、铬、铅、镉含量,以质量分数 W 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算:

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

式中:

ρ ——从校准曲线上查得铜、锌、镍、铬、铅、镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——试剂空白溶液的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品消解后定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样重量,单位为克(g);

重复试验结果以算术平均值表示,保留 3 位有效数字。

6.2 石墨炉法测定土壤样品中铅、镉含量,以质量分数 W 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(2)计算:

$$W = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——从校准曲线上查得铅、镉的质量浓度,单位为微克每升(μ g/L);

ρ_0 ——试剂空白溶液的质量浓度,单位为微克每升(μ g/L);

V ——样品消解后定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样重量,单位为克(g);

1 000——将 μ g 换算为 mg 的系数。

重复试验结果以算术平均值表示,保留 3 位有效数字。

7 精密度

土壤监测平行双样测定值的精密度和准确度允许误差参照 NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范中的规定。

本方法测定土壤标准物质中铜、锌、镍、铬、铅、镉的精密度见表 3。

表3 方法的精密度

元素	实验室数	土壤标样	全消解保证值 mg/kg	王水消解法总 均值 mg/kg	室内相对 标准偏差 %	室间相对 标准偏差 %
Cd	7	Ess-1	0.083±0.011	0.079	6.7	7.8
	6	Ess-2	0.041±0.011	0.040	9.9	12
	6	Ess-3	0.044±0.014	0.042	4.7	4.9
	7	Ess-4	0.083±0.008	0.075	8.1	8.9
	7	Gss-2	0.071±0.009	0.064	5.1	6.6
	7	Gss-3	0.059±0.009	0.051	8.9	9.9
	5	Gss-7	0.080±0.014	0.069	7.3	9.2
	6	Gss-8	0.13±0.02	0.12	9.9	11
Pb	9	Ess-1	23.6±1.2	17.8	12	17
	9	Ess-2	24.6±1.0	20.1	17	19
	9	Ess-3	33.3±1.3	28.7	8.6	11
	8	Ess-4	22.6±1.7	18.0	12	16
	8	Gss-2	20.2±1.0	13.4	10	11
	8	Gss-3	26±2	15.5	13	16
	6	Gss-7	13.6±1.2	12.9	11	14
	7	Gss-8	21±1	15.5	9.7	11
Cu	11	Ess-1	20.9±0.8	19.1	6.4	9.1
	10	Ess-2	27.6±0.5	26.6	4.8	6.2
	10	Ess-3	29.4±1.6	27.2	6.8	6.9
	9	Ess-4	26.3±1.7	25.0	6.4	7.5
	9	Gss-2	16.3±0.4	15.4	5.6	6.2
	10	Gss-3	11.4±0.4	10.4	7.6	7.9
	9	Gss-7	97±2	95.9	2.8	3.1
	10	Gss-8	24.3±0.5	22.6	5.0	8.4
Zn	10	Ess-1	55.2±3.4	52.5	3.6	6.4
	10	Ess-2	63.5±3.5	61.6	3.3	5.0
	10	Ess-3	89.3±4.0	87.2	3.2	3.5
	10	Ess-4	69.1±3.5	65.3	4.9	5.7
	10	Gss-2	42.3±1.2	40.7	4.9	7.4
	11	Gss-3	31.4±1.1	27.6	12	13
	9	Gss-7	142±5	132	4.5	5.3
	9	Gss-8	68±2	64.1	4.7	5.3
Ni	11	Ess-1	29.6±1.8	28.0	8.5	12
	11	Ess-2	33.6±1.6	32.5	8.8	12
	11	Ess-3	33.7±2.1	32.5	10	10
	10	Ess-4	32.8±1.7	31.8	8.6	11
	11	Gss-2	19.4±0.5	18.6	10	13
	11	Gss-3	12.2±0.4	10.8	15	18
	9	Gss-7	276±6	265	4.8	7.3
	10	Gss-8	31.5±0.7	30.3	9.3	13
Cr	11	Ess-1	57.2±4.2	33.2	16	19
	11	Ess-2	75.9±4.6	42.0	18	23
	11	Ess-3	98.0±7.1	51.9	16	20
	10	Ess-4	70.4±4.9	38.1	20	23
	11	Gss-2	47±2	31.1	16	20
	11	Gss-3	32±2	16.3	22	28
	9	Gss-7	410±9	204	13	27
	9	Gss-8	68±2	37.6	18	20

8 王水消解法对土壤标准物质中重金属定值结果

本标准对土壤标准物质中重金属(Cu、Zn、Ni、Cr、Cd、Pb)定值结果见表4。

表4 王水消解法对土壤标准物质中重金属(Cu、Zn、Ni、Cr、Cd、Pb)定值结果

标准物质	元素	实验室数	定值结果 mg/kg	室内相对 标准偏差 %	室间相对 标准偏差 %
Ess1	Cu	11	19.1±3.5	6.4	9.1
	Zn	10	52.5±6.7	3.6	6.4
	Ni	11	28.0±6.5	8.5	12
	Cr	11	33.2±12.7	16	19
	Cd	7	0.079±0.012	6.7	7.8
	Pb	9	17.8±6.2	12	17
Ess2	Cu	10	26.6±3.3	4.8	6.2
	Zn	10	61.6±6.1	3.3	5.0
	Ni	11	32.5±7.5	8.8	12
	Cr	11	42.0±19.4	18	23
	Cd	6	0.040±0.010	9.9	12
	Pb	9	20.1±7.6	17	19
Ess3	Cu	10	27.2±3.8	6.8	6.9
	Zn	10	87.2±6.1	3.2	3.5
	Ni	11	32.5±6.7	10	10
	Cr	11	51.9±20.8	16	20
	Cd	6	0.042±0.004	4.7	4.9
	Pb	9	28.7±6.4	8.6	11
Ess4	Cu	9	25.0±3.8	6.4	7.5
	Zn	10	65.3±7.4	4.9	5.7
	Ni	10	31.8±7.2	8.6	11
	Cr	10	38.1±17.3	20	23
	Cd	7	0.075±0.014	8.1	8.9
	Pb	8	18.0±5.7	12	16
Gss2	Cu	9	15.4±1.9	5.6	6.2
	Zn	10	40.7±6.1	4.9	7.4
	Ni	11	18.6±4.9	10	13
	Cr	11	31.1±12.4	16	20
	Cd	7	0.064±0.008	5.1	6.6
	Pb	8	13.4±3.1	10	11
Gss3	Cu	10	10.4±1.6	7.6	7.9
	Zn	11	27.6±7.2	12	13
	Ni	11	10.8±3.9	15	18
	Cr	11	16.3±9.1	22	28
	Cd	7	0.051±0.010	8.9	9.9
	Pb	8	15.5±5.1	13	16
Gss7	Cu	9	95.9±5.9	2.8	3.1
	Zn	9	132±14	4.5	5.3
	Ni	9	265±39	4.8	7.3
	Cr	9	204±109	13	27
	Cd	5	0.069±0.012	7.3	9.2
	Pb	6	12.9±3.8	11	14

表 4 (续)

标准物质	元素	实验室数	定值结果 mg/kg	室内相对 标准偏差 %	室间相对 标准偏差 %
Gss8	Cu	10	22.6±3.8	5.0	8.4
	Zn	9	64.1±6.8	4.7	5.3
	Ni	10	30.3±7.9	9.3	13
	Cr	9	37.6±15.4	18	20
	Cd	6	0.12±0.02	9.9	11
	Pb	7	15.5±3.4	9.7	11