|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 13.080.05 |
| CCS  |

|  |
| --- |
|  **T/HNNMIA** |

B120 |

团体标准

土壤和沉积物

砷、汞含量的测定

原子荧光光谱法

Soils and sediments—

Determination of arsenic and mercury contents—

Atomic fluorescence spectrometry

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

河南省有色金属行业协会  发布

T/HNNMIA XXXX—2024

1. 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。

本文件由河南省核技术应用中心提出。

本文件由河南省有色金属行业协会归口。

本文件起草单位：河南省核技术应用中心、河南省地质研究院、河南省第一地质大队有限公司、河南省第二地质大队有限公司、河南省第三地质大队有限公司、河南省第六地质大队有限公司、河南省国土空间调查规划院、河南省第一地质矿产调查院有限公司、河南省地质局地质灾害防治中心。

本文件主要起草人：金艳妮、王书勤、袁广胜、邓太秀、祝也丽、孙延龙、肖剑、陈俊魁、何新航、张宏伟、梁倩。

土壤和沉积物

砷、汞含量的测定

原子荧光光谱法

* 1. 范围

本文件描述了原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞含量的方法。

本文件适用于土壤和沉积物样品中砷、汞含量的测定。测定范围As（质量分数）：0.020 µg/g～15.0 µg/g，Hg（质量分数）：0.0032 µg/g～0.150 µg/g；方法检出限As：0.005 µg/g，Hg：0.0008 µg/g。

* 1. 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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数字修约规则与极限数值的表示与判定

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 原理

试样用王水（1:1）在沸水浴中提取后，用硫脲和抗坏血酸将As5+还原为As3+。在酸性介质中，用硼氢化钾将As3+还原为砷化氢，汞还原为原子态汞，由载气（氩气）导入原子化器中，在砷、汞空心阴极灯照射下，测定砷、汞荧光强度，计算砷、汞含量。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和符合GB/T 6682规定的一级水。

抗坏血酸。

硫脲。

硼氢化钾。

氢氧化钠。

硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

1:1王水：取3份盐酸（5.6）与1份硝酸（5.5）混合，然后用水稀释一倍。

硫脲+抗坏血酸溶液（5%）：

称取5.00 g硫脲和5.00 g抗坏血酸于100 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。

硼氢化钾溶液（1.5%）：

称取1.0 g氢氧化钠（5.4）放入烧杯中，用少量水溶解，称取1.5 g硼氢化钾（5.3）放入氢氧化钠溶液中，溶解后用水稀释至100 mL摇匀，现用现配。

砷标准储备溶液（100 μg/mL）：

建议使用有证书的标准物质溶液或实验室自备标准溶液。

砷标准工作溶液（1 μg/mL）：

移取1.00 mL砷标准储备溶液（5.10）于100 mL容量瓶中，加入盐酸（5.6）3 mL，用水稀释至刻度，摇匀。

汞标准储备溶液（100 μg/mL）：

建议使用有证书的标准物质溶液或实验室自备标准溶液。

汞标准溶液（1 µg/mL）：

移取1.00 mL汞标准储备溶液（5.12）于100 mL容量瓶中，加入盐酸（5.6）3 mL，用水稀释至刻度，摇匀。

汞标准工作溶液（100 ng/mL）：

移取10.00 mL汞标准溶液（5.13）于100 mL容量瓶中，加入盐酸（5.6）3 mL，用水稀释至刻度，摇匀。

* 1. 仪器设备

原子荧光光度计：工作条件参数见附录A。

砷、汞空心阴极灯。

比色管（50 mL）。

恒温水浴：100 ℃±2 ℃。

分析天平：感量0.1 mg。

* 1. 试验步骤
		1. 试料

试料经风干、研磨且通过0.149 mm孔径筛，称取0.2 g～1.0 g试料，精确至0.000 1 g。

* + 1. 测定次数

独立进行两次测定，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

溶样

将试料（7.1）于50 mL比色管中，用少量水润湿，加入10 mL 1:1王水（5.7），加塞后摇匀，于100 ℃恒温水浴中溶解1 h（中间每15 min摇动1次）,取出冷却，加入5 mL硫脲+抗坏血酸溶液（5.8）和5 mL 盐酸（5.6），用水稀释至刻度，摇匀放置，取上层清液待测。

校准系列溶液的配制

分别移取砷标准工作溶液（5.11） 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL和汞标准工作溶液（5.14）0.00 mL 、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL 、0.40 mL、0.50 mL于100 mL容量瓶中，各加入10 mL硫脲抗坏血酸溶液（5.8）和10 mL 盐酸（5.6），用水稀释至刻度，摇匀备用。

按照附录A设定的仪器工作条件，在还原剂（5.9）和水载流条件下，测定砷、汞标准系列溶液的荧光值，以荧光值为纵坐标，砷、汞的浓度为横坐标绘制标准曲线。

按照附录A设定的仪器工作条件，在还原剂（5.9）和水载流条件下，测定试样溶液、空白溶液的荧光值，从标准曲线上查得样品中砷、汞的浓度。

* 1. 试验数据处理

砷、汞的含量以砷、汞的质量分数ωi计，单位为克/吨（g/t），按公式（1）计算。

 $w\_{i}=\frac{(c−c\_{0})×v}{m}$ ()

式中：

*wi* ──试料中砷、汞的含量，g/t；

*c*  ──从校准曲线上查得样品中砷、汞的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*c0* ──从校准曲线上查得的空白溶液中砷、汞的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*v* ──被测溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m* ──被测溶液相当的试料量，单位为克（g）；

1000 ──将“ng”换算为“µg”的系数。

计算结果保留有效位数3位，数字修约按照GB/T 8170的规定进行。

* 1. 精密度

精密度数据由8个实验室的操作人员对7个水平的银矿石样品进行共同试验，每个实验室对每个水平的样品独立测定3次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析，结果见表1。

在重复性条件下，获得的两次独立结果差值的绝对值不大于重复性限（*r*），出现大于重复性限（*r*）的概率不大于5%。

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果差值的绝对值不大于再现性限（*R*），出现大于再现性限（*R*）的概率不大于5%。

1. 精密度

 单位：μg/g

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 精密度试验水平m | 重复性*r* | 再现性*R* |
| As | 0.89～14.1  | *r* =0.0672*m*+0.0749 | *R* =0.0822*m*+0.0028 |
| Hg | 0.016～0.092 | *r* =0.1239*m*+0.0007 | *R* =0.00893*m*+0.0039 |

* 1. 试验报告

试验报告应包括下列内容：

——识别样品、实验室和试验日期所需的相关资料；

——引用标准；

——结果与其表示；

——测定中发现的异常现象；

——在测定过程中注意到的任何特性和本标准中没有规定的可能对试样和认证标准物质的结果产生影响的任何操作。

1.
2. （资料性）
原子荧光光度计参考工作条件

原子荧光光度计参考工作条件见A.1。

表A.1 原子荧光光度计参考工作条件

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 负高压/V | 240 | 泵转速/(r/min) | 100 |
| A通道灯电流/mA | 30 | 载气流量(mL/min) | 1000 |
| B通道灯电流/mA | 15 | 屏蔽气流量(mL/min) | 400 |
| 观测高度/mm | 8 | 测量方法 | 校准曲线 |
| 读数方式 | 峰面积 | 读数时间/s | 8 |
| 延迟时间/s | 0 | 测量重复次数 | 1 |

