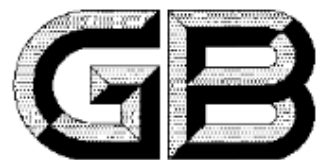


ICS 73.080
D 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 25282—2010

土壤和沉积物 13个微量元素 形态顺序提取程序

Soil and sediment—
Sequential extraction procedure of speciation of 13 trace elements

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。
本标准由中华人民共和国国土资源部提出。
本标准由全国国土资源标准化技术委员会归口。
本标准起草单位：国家地质实验测试中心。
本标准主要起草人：王亚平、许春雪、王苏明、王岚、安子怡、黄毅。
本标准首次发布。



土壤和沉积物 13 个微量元素 形态顺序提取程序

警示:本标准可能涉及到有害物质和设备安全操作,但标准内对使用中的有关安全问题没有说明。本标准的使用者有责任制定合适的卫生和安全规程,并在使用前就应明确其适用范围。

1 范围

本标准规定了土壤和沉积物中砷(As)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、汞(Hg)、钼(Mo)、锰(Mn)、镍(Ni)、铅(Pb)、锑(Sb)、硒(Se)和锌(Zn)13个元素弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态和水溶态五个形态顺序提取条件和提取程序。

本标准适用于土壤和沉积物中上述13个元素之五个形态的提取。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 第1部分:吸附水量测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

顺序提取 sequential extraction

根据物理性质(如粒度、溶解度等)或化学性质(如结合状态、反应活性等)不同,把样品中一种或一组被测定物质进行分类依次提取的过程。

3.2

形态 speciation

一种元素的形态即该元素在一个体系中特定化学形式的分布。

3.3

弱酸提取态 mild acido-soluble fraction

乙酸溶液提取的元素形态。主要指被静电吸附在土壤和沉积物颗粒表面,可被离子交换释放的元素形态,以及束缚在碳酸盐中的元素形态。

3.4

可还原态 reducible fraction

盐酸羟胺溶液提取的元素形态。主要指被氧化铁、氧化锰等吸持的元素形态。

3.5

可氧化态 oxidisable fraction

过氧化氢溶液和乙酸铵溶液提取的元素形态。主要指与有机质活性基团结合的元素形态,以及硫化物被氧化为可溶性硫酸盐形式的元素形态。

3.7

水溶态 water-soluble fraction

水溶液提取的元素形态。主要指被较弱吸附、易被植物直接吸收和利用的元素形态。

4 符号

下列符号适用于本标准。

- L1:顺序提取程序第一步(弱酸提取态)的提取液。
- R1:顺序提取程序第一步(弱酸提取态)提取后的固体剩余物。
- L2:顺序提取程序第二步(可还原态)的提取液。
- R2:顺序提取程序第二步(可还原态)提取后的固体剩余物。
- L3:顺序提取程序第三步(可氧化态)的提取液。
- R3:顺序提取程序第三步(可氧化态)提取后的固体剩余物。
- L0:顺序提取程序水溶态的提取液。
- R0:顺序提取程序水溶态提取后的固体剩余物。

5 原理

按四步程序对土壤和沉积物中 13 个微量元素形态进行顺序提取：
第一步为乙酸提取弱酸提取态(包括离子交换态和碳酸盐结合态)；
第二步为盐酸羟胺溶液提取可还原态(铁、锰、铝氧化态)；
第三步为过氧化氢和乙酸铵溶液提取可氧化态(包括有机结合态和硫化物)；
第四步为盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸溶解残渣态。
以上步骤完成后，另称一份试料单独提取水溶态。

6 试剂

除非另有说明，在顺序提取程序中所用试剂均为优级纯，所用水应符合 GB/T 6682 的要求或为二次离子交换水(蒸馏水)和超纯水(为蒸馏水经 Milli-Q 纯化系统纯化)。

- 6.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 6.2 高氯酸(ρ 1.68 g/mL)。警告：易爆品，小心操作！
- 6.3 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。警告：氢氟酸有毒并有腐蚀性，操作时应戴手套，防止皮肤接触。
- 6.4 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 6.5 硝酸(1+7)。
- 6.6 硝酸(1+3)。
- 6.7 乙酸溶液[$c(\text{HAc})=0.11 \text{ mol/L}$]：在 1 L 聚乙烯容量瓶中加入约 0.5 L 水，移取 25.00 mL 乙酸，用水稀释至刻度，摇匀。移取配制好的溶液 250.0 mL 于 1 L 聚乙烯容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
- 6.8 盐酸羟胺溶液[$c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=0.50 \text{ mol/L}$]：准确称取 34.75 g 盐酸羟胺置于烧杯中，加入约 400 mL 水溶解。溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中，加 25.00 mL 硝酸(6.5)，用水稀释至刻度，摇匀。新鲜配制。
- 6.9 过氧化氢溶液(H_2O_2)：用硝酸(6.4)调节过氧化氢溶液酸度为 pH 值 2~3，摇匀。
- 6.10 乙酸铵溶液[$c(\text{NH}_4\text{Ac})=1.000 \text{ mol/L}$]：准确称取 77.08 g 乙酸铵置于烧杯中，加入约 800 mL 水溶解，溶解后移入 1 L 聚乙烯容量瓶中，用硝酸(6.4)调节 pH 值至 2.0，用水稀释至刻度，摇匀。

7 设备

- 7.1 具盖聚乙烯离心杯(250 mL)。
- 7.2 往复式自动振荡器,指定振荡频率为 $180 \text{ r/min} \pm 20 \text{ r/min}$ 。
- 7.3 离心机 离心力大于 $4\,500g$ 。

注:离心力计算公式为: $G=r \times 11.18 \times 10^{-6} \times v^2$,其中 G 代表离心力,单位为克(g); r 为有效离心半径,即从离心机轴心到离心管桶底的长度,单位为厘米(cm); v 为离心机每分钟的转速,单位为转每分钟(r/min)。

- 7.4 可调式电热恒温水浴锅,指定温度为 $85 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 7.5 天平,三级,感量 0.1 mg 。

8 提取条件

- 8.1 所有的实验容器(包括离心杯)应使用硼硅酸盐玻璃、聚丙烯、聚乙烯或者聚四氟乙烯容器。
- 8.2 盛装试料或试剂的容器应使用硝酸(6.6)浸泡过夜,使用前用水反复冲洗。
- 8.3 室温为 $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 8.4 离心机的离心条件:在第一步至第四步中,离心力为 $3\,000g$,离心 20 min ;水溶态提取步骤中,离心力为 $4\,500g$,离心 30 min 。
- 8.5 试剂在使用前均应平衡到规定室温(8.3)。
- 8.6 离心杯使用前需 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒重,记录质量。
- 8.7 振荡过程中应确保试料始终处于悬浮状态。

9 试样

- 9.1 土壤和沉积物试样粒径应小于 $100 \mu\text{m}$ 。
- 9.2 试样应在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 预干燥 $2 \text{ h} \sim 4 \text{ h}$,置于干燥器中,冷却至室温。
- 9.3 称样时,同时称取两份试料,其中一份按 GB/T 14506.1 进行吸附水的测定,最终以干态计算结果。另一份按以下的顺序提取程序进行元素各形态的提取。

10 提取步骤

10.1 空白试验

空白容器进行全程的清洗后,从每一批中取出 1 个~2 个,随同试料从第一步开始进行顺序提取。

10.2 顺序提取程序

10.2.1 第一步(弱酸提取态)

称取 1 g 试料于离心杯(7.1)中,加入 40.00 mL 乙酸溶液(6.7),边加边摇匀,盖上盖子,在本标准规定的室温下(8.3,下同)于往复式自动振荡器(7.2)上振荡 16 h ,并在规定离心条件下离心(8.4)。将离心杯(7.1)中上层液体,即提取液 L1 倾析至聚乙烯容器中。当天测定提取液 L1 中 13 个微量元素,或将提取液 L1 贮于 $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中待测。

注:元素分析方法参见附录 A,下同。

在离心杯(7.1)中加入 20 mL 水,盖上盖子,摇匀。在规定室温下(8.3)于往复式自动振荡器(7.2)上振荡 15 min ,并在规定离心条件下离心(8.4)。离心后,倒掉离心杯(7.1)中的上层液体(不能将任何固体剩余物倒出),离心杯(7.1)中为固体剩余物 R1。

10.2.2 第二步(可还原态)

在装有固体剩余物 R1 的离心杯(7.1)中加入 40.00 mL 盐酸羟胺溶液(6.8),边加边摇匀,盖上盖子,在规定室温下(8.3)于往复式自动振荡器(7.2)上振荡 16 h ,并在规定离心条件下离心(8.4)。将离心杯(7.1)中上层液体,即提取液 L2 倾析至聚乙烯容器中。当天测定提取液 L2 中 13 个微量元素,或将

提取液 L2 贮于 0℃~4℃ 的冰箱中待测。

在离心杯(7.1)中加入 20 mL 水,盖上盖子,摇匀。在规定室温下(8.3)于往复式自动振荡器(7.2)上振荡 15 min,在规定离心条件下离心(8.4)。离心后,倒掉离心杯(7.1)中的上层液体(不能将任何固体剩余物倒出),离心杯(7.1)中为固体剩余物 R2。

10.2.3 第三步(可氧化态)

在装有固体剩余物 R2 的离心杯(7.1)中分(3~4)次缓慢加入 10.00 mL 过氧化氢(6.9),盖上盖子,室温下消化 1 h,消化过程中每 10 min 手动摇晃一次。继续在可调式电热恒温水浴锅(7.4)中消化 1 h,每 10 分钟手动摇晃一次。然后移去盖子,继续加热控制体积少于 3 mL。在可调式电热恒温水浴锅(7.4)取出离心杯,冷却。分(3~4)次小心加入 10.00 mL 过氧化氢(6.9),盖上盖子,在可调式电热恒温水浴锅(7.4)中加热消化 1 h,每 10 分钟手动摇晃一次。然后移出盖子,继续加热控制体积约 1 mL (不要蒸干!)。取下离心杯,冷却。向离心杯中加入 50.00 mL 乙酸铵溶液(6.10),边加边摇匀,盖上盖子,在规定室温下(8.3)于往复式自动振荡器(7.2)上振荡 16 h,在规定离心条件下离心(8.4)。将离心杯(7.1)中上层液体,即提取液 L3 倾析至聚乙烯容器中。当天测定提取液 L3 中 13 个微量元素,或将提取液 L3 贮于 0℃~4℃ 的冰箱中待测。

在离心杯(7.1)中加入 20 mL 水,盖上盖子,摇匀。在规定室温下(8.3)于往复式自动振荡器(7.2)上振荡 15 min,在规定离心条件下离心(8.4)。离心后,倒掉离心杯(7.1)中的上层液体(不能将任何固体剩余物倒出),离心杯(7.1)中为固体剩余物 R3。

10.2.4 第四步(残渣态)

将装有固体剩余物 R3 的离心杯(7.1)放入约 60℃ 的可调式电热恒温水浴锅(7.4)中水浴,直至固体剩余物 R3 蒸干,取下放置。60℃ 恒重后,将固体剩余物 R3 彻底转移至样品袋中。固体剩余物 R3 经玛瑙研钵研磨后保存在干燥器中备用。

分取 0.1 g~0.2 g 固体剩余物 R3,用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸溶解,测定 13 个微量元素。

10.3 水溶态提取

称取 1 g 试料于离心杯(7.1)中,加入 20.00 mL 经煮沸冷却、pH 值为 7.0 的水,摇匀,盖上盖子,在规定室温下(8.3)于往复式自动振荡器(7.2)上振荡 16 h,在规定离心条件下离心(8.4)。将离心杯(7.1)中上层液体,即提取液 L0 倾析至聚乙烯容器中。提取液 L0 过 0.45 μm 的滤膜。当天测定提取液 L0 中 13 个微量元素,或将提取液 L0 贮于 0℃~4℃ 的冰箱中待测。

附录 A
(资料性附录)
分析方法

推荐下列分析方法测定 13 个待测元素,列表于 A.1 中。应根据提取液中待测元素各形态的含量选择合适的分析方法。

表 A.1 推荐的分析方法

分析方法	测定元素
ICP-MS	铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、镉(Cd)、铬(Cr)、钼(Mo)、砷(As)
ICP-AES	铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、镉(Cd)、铬(Cr)
GFAAS	铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、镉(Cd)
AFS	砷(As)、锑(Sb)、汞(Hg)、硒(Se)
注: ICP-MS:电感耦合等离子体质谱法; ICP-AES:电感耦合等离子体发射光谱法; GFAAS:石墨炉原子吸收光谱法; AFS:原子荧光光度法。	