

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0253.7—202X

生态地球化学评价动植物样品分析方法
第7部分：无机砷含量的测定 超声波提取-
原子荧光光谱法

Analytic methods for biologic samples in eco-geochemistry assessment—Part 7:
Determination of inorganic arsenic content—Ultrasonic extraction-atomic
fluorescence spectrometry

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(报批稿)

(本稿完成日期：2022年8月)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂或材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 试验步骤	2
8.1 空白试验	2
8.2 验证试验	2
8.3 平行试验	2
8.4 样品中无机砷的提取	3
8.5 砷校准溶液的配制	3
8.6 测定	3
8.7 校准曲线的绘制	3
9 试验数据处理	3
10 精密度	4
11 正确度	4
12 质量保证与控制	5
附录 A (资料性) 仪器参考工作条件	6

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》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件为DZ/T 0253《生态地球化学评价动植物样品分析方法》的第7部分，DZ/T 0253已经发布了以下部分：

- 第1部分：锂、硼、钒等19个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法；
- 第2部分：硒量的测定 原子荧光光谱法；
- 第3部分：总汞的测定 冷原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟量的测定 扩散-分光光度法；
- 第5部分：钡、钙、铜、铁、钾、镁，锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第6部分：磷含量的测定 干法灰化-分光光度法；
- 第7部分：无机砷含量的测定 超声波提取-原子荧光光谱法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：孙德忠、许春雪、安子怡、陈宗定、王苏明、王亚平。

引 言

生态地球化学调查评价样品的分析,是随着多目标地球化学调查工作逐步开展和深化而进行的一项分析工作,其目的是依据多目标地球化学调查结果或其它区域地球化学调查结果,对各个生态系统,包括江河生态系统、农田生态系统、城市生态系统、浅海生态系统、草原生态系统进行评价。

在生态地球化学调查的评价阶段,依据土壤圈的调查结果,进一步追索元素在岩石圈、土壤圈、水圈与生物圈中的迁移转化及其产生的生态效应,选择典型和代表性地区,进行多介质采样和选择性指标的分量分析和活动态分析,生物(包括动、植物)样品是该阶段分析测试主要工作对象之一。

组成生物的元素均来自地质环境,生物通过不断与环境交换物质,这种交换涉及固相(岩石圈)、液相(水圈)和气相(大气圈),最终趋于一种动态平衡。来自地壳表层的地球化学元素,由母岩通过风化作用释放出来进入土壤,然后活化成有效态被植物吸收。进入植物体的元素必然会对其生长发育产生影响,从而影响植物的产量、品质,再通过食物链进入动物和人体,并同样会对动物和人体的生长、健康产生重要影响。因此生态地球化学评价最终需要用动植物样品的分析结果来说明问题。

DZ/T 0253 由七个部分构成。

——第1部分:锂、硼、钒等19个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法。目的在于确立微波消解,电感耦合等离子体质谱法测定生态地球化学评价动植物样品中锂、硼、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、铷、锶、钼、镉、铍、钽、铅和钍含量的分析方法;

——第2部分:硒量的测定 原子荧光光谱法。目的在于确立微波消解,原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中硒含量的分析方法。

——第3部分:总汞的测定 冷原子荧光光谱法。目的在于确立微波消解,冷原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中总汞含量的分析方法。

——第4部分:氟量的测定 扩散-分光光度法。目的在于确立扩散,分光光度法测定生态地球化学评价动植物样品中氟含量的分析方法。

——第5部分:钡、钙、铜、铁、钾、镁,锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立微波消解,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁,锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的分析方法。

——第6部分:磷含量的测定 干法灰化-分光光度法。目的在于确立干法灰化,分光光度法测定生态地球化学评价动植物样品中钡、钙、铜、铁、钾、镁,锰、钠、镍、磷、硫、锶和锌含量的分析方法。

——第7部分:无机砷含量的测定 超声波提取-原子荧光光谱法。目的在于确立超声波提取,原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中无机砷含量的分析方法。

DZ/T 0253.1~DZ/T 0253.4已于2014年发布实施,本次发布的DZ/T 0253.5~DZ/T 0253.7确定了包括方法检出限、测定范围、精密度、正确度等技术指标和检验参数,旨在进一步完善《生态地球化学评价动植物样品分析方法》体系,为生态地球化学调查评价动植物样品分析提供技术依据。

生态地球化学评价动植物样品分析方法

第7部分：无机砷含量的测定 超声波提取-原子荧光光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关规定的条件。

1 范围

本文件规定了超声波提取-原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中无机砷含量的方法。本文件适用于生态地球化学评价动植物样品中无机砷含量的超声波提取-原子荧光光谱法测定。当取样量为1 g，定容至50 mL时，本方法测定无机砷的检出限为0.02 μg/g，测定范围为0.07 μg/g~10 μg/g。

2 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 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DZ/T 0253.1—2014 生态地球化学评价动植物样品分析方法 第1部分：锂、硼、钒等19元素量的测定 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经盐酸溶液（1+1）超声波振荡，其无机砷以氯化物的形式被提取。用抗坏血酸和硫脲混合溶液将样品中的五价砷还原成三价砷，在硼氢化钾（ KBH_4 ）或硼氢化钠（ NaBH_4 ）体系中还原成砷化氢（ AsH_3 ），由载气（氩气）带入原子化器中进行原子化。在砷空心阴极灯照射下，基态砷原子被激发至高能态，当回到基态时，发射出特征波长的荧光。在一定的浓度范围内，其荧光强度与样品溶液中砷的质量浓度成正比，通过测定荧光强度值来计算样品中无机砷的含量。

5 试剂或材料

本文件除非另有说明，在分析中均使用确认为优级纯的试剂。

- 5.1 水，GB/T 6682，一级。
- 5.2 正辛醇[ρ ($C_8H_{18}O$) = 0.83 g/mL]，用做消泡剂。
- 5.3 盐酸溶液 (1+1)。
- 5.4 盐酸溶液 (2+8)。
- 5.5 盐酸溶液 (1+19)。
- 5.6 硝酸溶液 (1+1)。
- 5.7 氢氧化钾溶液[ρ (KOH) = 2 g/L]：称取 2 g 氢氧化钾，用水溶解后并稀释至 1000 mL，摇匀。
- 5.8 硼氢化钾溶液[ρ (KBH_4) = 20 g/L]：称取 20 g 硼氢化钾溶于 1000 mL 氢氧化钾溶液（见 5.7），摇匀。此溶液适用于砷断续流动进样方式，现用现配。
- 5.9 氢氧化钠溶液[ρ (NaOH) = 40 g/L]：称取 4 g 氢氧化钠，用水溶解后并稀释至 100 mL，摇匀。
- 5.10 硫脲-抗坏血酸混合溶液[ρ (硫脲) = 50 g/L, ρ (抗坏血酸) = 50 g/L]：称取硫脲、抗坏血酸各 5.0 g，溶于 100 mL 水中，摇匀。现用现配。
- 5.11 砷标准储备液[ρ (As) = 1.000 mg/mL]：使用砷溶液有证标准物质。
- 5.12 砷标准溶液[ρ (As) = 1.00 μ g/mL]：由砷标准储备溶液（见 5.11）用盐酸溶液 (1+19)（见 5.5）逐级稀释得到。
- 5.13 砷标准溶液[ρ (As) = 0.10 μ g/mL]：由砷标准溶液（见 5.12）用盐酸溶液 (1+19)（见 5.5）稀释得到。

6 仪器和设备

- 6.1 原子荧光光谱仪，附高强度砷空心阴极灯。
- 6.2 分析天平，感量 0.1 mg。
- 6.3 数控超声波清洗器（带盖），温度 20 $^{\circ}$ C ~ 80 $^{\circ}$ C，超声波功率不低于 250 W，加热功率不低于 600 W，容积不低于 10 L。
- 6.4 高速离心机，转速 \geq 4000 r/min。

7 样品

- 7.1 样品的采集和制备参见 DZ/T 0253.1—2014 附录 B。
- 7.2 根据样品中无机砷含量高低，称取固体、半固体均匀样品 0.5 g ~ 2 g，精确至 0.1 mg，此为试验用样品。

注：称样量以干基质量预估，参见 DZ/T 0253.1—2014 附录 B。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应取自同一瓶试剂，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品分析同类型，含量相近的标准物质。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品中无机砷的提取

将试验用样品（见7.2）置于50 mL具塞塑料离心管中，定量加入20.0 mL盐酸溶液（1+1）（见5.3），马上盖上盖子，摇匀，置于超声波清洗器（见6.3）中，盖上清洗器盖子，于超声波功率250 W，60 ℃条件下超声波提取40 min。每间隔5 min~10 min，摇动离心管数次，摇动前先打开离心管盖子放气，防止溶液崩溅。将离心管放入高速离心机（见6.4）中，以4000 r/min速度离心10 min~15 min后，取出，此为样品溶液。

8.5 砷校准溶液的配制

分取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL砷标准溶液（见5.13）、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL砷标准溶液（见5.12）于50 mL容量瓶中，加入5 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液（见5.10），加入5滴正辛醇（见5.2），用盐酸溶液（2+8）（5.4）稀释至刻度，摇匀。于室温下放置25 min。此系列砷质量浓度分别为0 ng/mL、2.00 ng/mL、4.00 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、40.0 ng/mL、80.0 ng/mL、100 ng/mL。

8.6 测定

8.6.1 启动仪器并调节至最佳工作状态，仪器启动后至少稳定30 min。

8.6.2 分取4.00 mL样品溶液（见8.4）上清液于10 mL比色管中，准确加入1 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液（见5.10），加入5滴正辛醇（见5.2），用水稀释至刻度，摇匀。于室温下放置25 min，此为样品测定溶液。

8.6.3 设置原子荧光光谱仪工作条件（参见附录A表A.1），以硼氢化钾溶液（见5.8）为还原剂，分别测量砷校准溶液（见8.5）、空白试验溶液（见8.1）、验证试验溶液（见8.2）、样品测定溶液（见8.6.2）中砷的荧光强度。

8.6.4 两次测定间隔用盐酸溶液（1+19）（见5.5）清洗进样系统。

8.7 校准曲线的绘制

以砷校准溶液质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应的样品测定溶液砷质量浓度。

9 试验数据处理

样品中无机砷的含量以质量分数 $w(\text{As})$ 计，数值以微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）表示，按下式计算：

$$w(\text{As}) = \frac{(\rho - \rho_0) V_0 V}{m V_1} \times 10^{-3}$$

式中：

- ρ —— 样品测定溶液（见8.6.2）中无机砷的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- ρ_0 —— 空白试验溶液（见8.1）中无机砷的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- V_0 —— 样品溶液（见8.4）的总体积，单位为毫升（mL）；
- V_1 —— 分取样品溶液（见8.4）的体积，单位为毫升（mL）；
- V —— 样品测定溶液（见8.6.2）的体积，单位为毫升（mL）；

m —— 试验用样品（见 7.2）的质量，单位为克（g）。

计算结果表示为：0.0XX $\mu\text{g/g}$ 、0.XXX $\mu\text{g/g}$ 、X.XX $\mu\text{g/g}$ 、XX.X $\mu\text{g/g}$ 。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，确定超声波提取-原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中无机砷含量的重复性和再现性（即方法精密度）统计结果见表 1 和表 2 相关部分。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果，在表 1 给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限（ r ）的情况不超过 5%，重复性限（ r ）按表 1 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果，在表 1 给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限（ R ）的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 1 所列方程式计算。

表1 生态地球化学评价动植物样品中无机砷含量的方法精密度

单位为 $\mu\text{g/g}$

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
无机砷	0.084~9.20	$r=0.0105+0.0636 m$	$R=0.000424+0.335 m$
注：精密度数据是依据GB/T 6379.2，由10家实验室对6个含量水平样品，分别在重复性条件下测定4次，对数据统计剔除离群值后计算得到。			

11 正确度

按GB/T 6379.2和GB/T 6379.4规定的方法，得到超声波提取-原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中无机砷含量测量方法的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚，统计结果见表2。

表2 重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	大米粉 GBW(E) 100361	大米粉 GBW(E) 100358	大米粉 GBW(E) 100352	芹菜 GBW 10048	猪肝 GBW 10051	海藻 NMIJCRM 7405-a
参加实验室数（ P ）	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数（ p ）	10	10	10	10	10	9
总平均值（ \bar{y} ） /（ $\mu\text{g/g}$ ）	0.084	0.121	0.141	0.264	0.250	9.20
认定值（ μ ） /（ $\mu\text{g/g}$ ）	0.089	0.13	0.15	—	—	10.1
重复性标准差（ S_r ） /（ $\mu\text{g/g}$ ）	0.004	0.005	0.007	0.012	0.012	0.17
重复性变异系数/%	5.3	4.5	5.1	4.5	4.6	1.8
重复性限（ r ） /（ $\mu\text{g/g}$ ）	0.013	0.015	0.020	0.034	0.033	0.48
再现性标准差（ S_R ） /（ $\mu\text{g/g}$ ）	0.014	0.011	0.015	0.038	0.041	0.95
再现性变异系数/%	16	8.9	10	14	16	10
再现性限（ R ） /（ $\mu\text{g/g}$ ）	0.039	0.030	0.042	0.107	0.115	2.69
测量方法偏倚（ δ ） /（ $\mu\text{g/g}$ ）	-0.005	-0.009	-0.009	—	—	-0.90
$(\delta - A \cdot S_R^a)$ /（ $\mu\text{g/g}$ ）	-0.014	-0.016	-0.019	—	—	-1.49
$(\delta + A \cdot S_R^a)$ /（ $\mu\text{g/g}$ ）	0.003	-0.002	0.000	—	—	-0.31
相对误差（RE）/%	-5.6	-6.9	-6.0	—	—	-8.9

统计参数	水 平					
	大米粉 GBW(E) 100361	大米粉 GBW(E) 100358	大米粉 GBW(E) 100352	芹菜 GBW 10048	猪肝 GBW 10051	海藻 NMIJCRM 7405-a
^a $A \cdot S_R$ 为测量方法偏倚的 95% 置信区间, A 为计算估计值的不确定度系数。						

12 质量保证与控制

12.1 每批样品分析, 应同时进行 2 个空白试验、20%~30% 的平行试验 (当样品数量不超过 5 个时, 应进行 100% 的平行试验) 和 1 个或 2 个同类型标准物质验证试验。

12.2 在试验样品中加入盐酸溶液后, 马上盖上盖子, 瓶底朝上, 上下摇动并不时在桌面磕打离心管底部, 使管底粘附的样品和盐酸溶液充分混匀后, 再给下一个样品加酸, 防止久置后粘结在管底, 难以混匀。

12.3 离心后的样品溶液加入预还原剂后可能会再次产生混浊, 但可以直接上原子荧光测量, 不会堵塞进样管。

12.4 可以根据所测定的样品的脂肪含量高低酌情加减消泡剂的加入量, 样品上机前再次摇匀, 使消泡剂分散在溶液中达到最佳消泡效果。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

以某原子荧光光谱仪为例，测定砷含量仪器参考工作条件见表A.1。

表A.1 原子荧光光谱仪测定砷含量参考工作条件

仪器参数	设定值
负高压/V	270
灯电流/mA	60
加热温度/℃	200
载气流量/(mL/min)	300
屏蔽气流量/(mL/min)	800
测量方法	校准曲线
读数方式	峰面积
读数时间/s	10