



中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0253.4—2014

生态地球化学评价动植物样品分析方法 第4部分：氟量的测定 扩散-分光光度法

Analytic methods for biologic samples in eco-geochemistry assessment—
Part 4: Determination of fluorine content—
Microdiffusion-fluorine reagents spectrophotometry

2014-04-15 发布

2014-06-01 实施

中华人民共和国国土资源部 发布

前 言

DZ/T 0253《生态地球化学评价动植物样品分析方法》共有 4 个部分：

- 第 1 部分：锂、硼、砷等 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。

本部分为 DZ/T 0253 的第 4 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草人：孙德忠、赵怀颖、王苏明、许春雪、安子怡。

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他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(包括动物、植物)是该阶段分析测试的主要工作对象之一。

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要用生物样品分析来说明问题。

生态地球化学评价动植物样品分析方法

第4部分:氟量的测定

扩散-分光光度法

警示——使用本部分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法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了生态地球化学评价动植物试样中氟量的测定方法。

本部分适用于生态地球化学评价动植物试样中氟量的测定。

当取样量为1 g时,本方法测定氟的检出限为0.1 $\mu\text{g/g}$,测定下限为0.4 $\mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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

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个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法

3 原理

试料中氟化物在扩散盒内与酸作用,产生氟化氢气体,经扩散被氢氧化钠吸收。氟离子与镧(Ⅲ)、氟试剂(茜素氨羧络合剂)在适宜pH($\text{pH}=4.2\sim 5.0$)下生成蓝色三元络合物,于分光光度计上,在波长620 nm处测量吸光度,其吸光度与氟含量成正比,与标准系列比较定量。

4 试剂

4.1 本部分所用水均为不含氟的去离子水,在分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂,全部非酸性试剂贮于聚乙烯塑料瓶中。

4.2 硫酸(3+1,体积比)。**警示**——不当的稀释易发生危险。

4.3 硫酸银(Ag_2SO_4)-硫酸溶液($\rho=20\text{ g/L}$)。称取2 g硫酸银,溶于100 mL硫酸(4.2)中。

4.4 氢氧化钠-无水乙醇溶液($\rho=40\text{ g/L}$)。称取2 g氢氧化钠,溶于无水乙醇并稀释至50 mL,4℃冰箱中保存。

4.5 丙酮。

4.6 氟试剂溶液($c=0.002\text{ mol/L}$)。准确称取 0.772 g 茜素络合指示剂(3-茜素甲基胺-N,N-二乙酸)和 70 g 无水乙酸钠置于烧杯中,加少量水低温加热并加以搅拌使其溶解,冷却后加 70 mL 冰乙酸后移至 1 000 mL 棕色容量瓶中加水稀释刻度,混匀。低温避光保存。此混合液 pH 值在 4.5 左右。

4.7 硝酸镧溶液($\{c[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=0.002\text{ mol/L}\}$)。准确称取 0.860 g 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,置于烧杯中,加入少量水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.8 混合显色剂。取氟试剂溶液(4.6)、硝酸镧溶液(4.7)及丙酮(4.5),按体积比 1:1:3 混合即得,临时配制。

4.9 硝酸镁溶液($\rho[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]=100\text{ g/L}$)。

4.10 氢氧化钠溶液($\rho(\text{NaOH})=100\text{ g/L}$)。

4.11 氟标准溶液:

a) 氟标准储备液($\rho(\text{F})=1.0\text{ mg/mL}$)。准确称取 0.221 0 g 经 105 °C 干燥 2 h 的优级纯氟化钠,置于 100 mL 塑料烧杯中,加入少量水溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。即刻移入洁净的干燥塑料瓶中备用;

b) 氟标准溶液($\rho(\text{F})=5.0\text{ }\mu\text{g/mL}$)。移取 1.00 mL 氟标准储备液[4.11 a)],置于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。即刻移入洁净的干燥塑料瓶中备用。

5 仪器和设备

5.1 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.2 紫外可见分光光度计。

5.3 恒温箱。

5.4 马弗炉。

5.5 塑料扩散盒:内径 4.5 cm,深 2 cm,盖内壁顶部光滑,并带有凸起的圈(盛放氢氧化钠吸收液用),盖紧后不漏气。其他类型塑料盒亦可使用。

5.6 排气式移液器:规格分别为 10 μL ~100 μL 、100 μL ~1 000 μL 、1 mL~5 mL。

6 试样

有关试样的采集和制备参见 DZ/T 0253.1—2014 附录 B。

7 分析步骤

7.1 试料

7.1.1 一般试料:直接称取 0.1 g~1.0 g(精确至 0.1 mg)的试料进行扩散。

7.1.2 特殊试料(含脂肪高、不易粉碎过筛的试样,如花生、肥肉、含糖分高的果实等):称取研碎的试样 0.5 g~2.0 g(精确至 0.1 mg)于坩埚(镍、银、瓷等)内,加 4 mL 硝酸镁溶液(4.9),加氢氧化钠溶液(4.10)使呈碱性,混匀后浸泡 0.5 h,将试样中的氟固定,然后在水浴上蒸干,再加热炭化至不冒烟,再于 600 °C 马弗炉(5.4)内灰化 6 h,待灰化完全,取出冷却,取灰分进行扩散。

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一瓶,加入同等的量。

7.3 验证实验

随同试料分析同类型、含量相近的标准物质,如没有合适的标准物质应采用加标回收方法。

7.4 试料的分解

7.4.1 扩散膜制备:取扩散盒(5.5)若干个,分别于盒盖中央加 0.2 mL 氢氧化钠-无水乙醇溶液(4.4)均匀涂布,于恒温箱(5.3)中 $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 0.5 h,在盒盖上形成一层薄膜,将盒盖取出备用。

7.4.2 试料的扩散:将一般试料(7.1.1)放入塑料扩散盒(5.5)内,加 4 mL 水,使试样均匀分布,不能结块。加 4 mL 硫酸银-硫酸溶液(4.3),立即盖紧,轻轻摇匀(切勿将酸溅在盖上)。对于特殊试料(7.1.2),则先将灰分全部移入塑料盒内,用 4 mL 水分数次将坩埚洗净,洗液均倒入塑料盒内,并且使灰分均匀分散,如坩埚还未完全洗净,可加 4 mL 硫酸银-硫酸溶液(4.3)于坩埚内继续洗涤,将洗液倒入塑料盒内,立即盖紧,轻轻摇匀。置塑料盒于恒温箱内 $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 20 h。

7.5 校准溶液系列的配制

取 8 个扩散盒,分别加入 0.00 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 氟标准溶液[4.11 b)]。补加水至 4 mL,各加 4 mL 硫酸银-硫酸溶液(4.3),立即盖紧,轻轻摇匀(切勿将酸溅在盖上),置塑料盒于恒温箱内在 $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 20 h。

7.6 测定

将盒取出,取下盒盖,分别用水,少量多次地将盒盖内氢氧化钠薄膜溶解,转移到 15 mL 带塞比色管中,准确加入 5 mL 混合显色剂(4.8),定容至刻度混匀,在室温放置 60 min 以上。在分光光度计上,用 2 cm 比色皿,以空白试验溶液作参比,于波长 620 nm 处测量校准溶液和试料溶液的吸光度。

7.7 校准曲线的绘制

以氟量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上查得相应的氟量。

8 结果计算

试料中氟的含量以质量分数 $w(\text{F})$ 计,单位以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(1)计算:

$$w(\text{F}) = \frac{m_1 - m_0}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得试料溶液中的氟量,单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上查得空白溶液中的氟量,单位为微克(μg);

m ——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示为 $\times\times\times$ 、 $\times\times.\times$ 、 $\times.\times\times$ 、 $0.\times\times$ 。

9 精密度

按 GB/T 6379.2 的规定方法,选择 6 个不同类型、不同含量范围的动植物试样,在 11 个实验室进行了方法精密度试验,表 1 是 11 家实验室对 6 个含量水平试样测定 4 次结果统计得到的重复性和再现性数据。

表 1 精密度

单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
F	0.66~130	$r=0.067+0.108\ 2m$	$R=0.675\ 9+0.177\ 2m$

10 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法,选择 6 个不同类型、不同含量范围的动植物试样,在 11 个实验室进行了方法正确度试验,得到的方法正确度数据见表 2。

表 2 动植物样品中氟含量:重复性与再现性标准差及测量方法偏倚的估计

单位为微克每克

统计参数	水 平					
	1	2	3	4	5	6
可接受实验室数(p)	10	11	10	11	11	11
重复性标准差(S_r)	0.049	0.080	0.201	5.2	0.418	2.36
再现性标准差(S_R)	0.290	0.332	0.379	8.6	0.954	4.21
总平均值(\bar{g})	0.66	0.86	4.36	130	7.22	68.7
标样值(μ)	—	—	—	—	—	57.0
测量方法偏倚(δ)	—	—	—	—	—	11.69
$\delta - \text{ASR}$	—	—	—	—	—	9.5
$\delta + \text{ASR}$	—	—	—	—	—	13.9

11 质量保证与控制

分析测试过程中,应同时采用标准物质、空白试验和重复分析等方法进行质量保证与控制。



DZ/T 0253.4—2014

版权专有 侵权必究

书号:155066·2-27091

定价: 14.00 元