

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{y})	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
$\delta-ASR$	—	—	—	—	—	9.5
$\delta+ASR$	—	—	—	—	—	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

2014-04-15 发布

2014-06-01 实施

中华人民共和国国土资源部 发布

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

中华人民共和国地质矿产
行业标准
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
DZ/T 0253.4—2014

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 10 千字
2014年5月第一版 2014年5月第一次印刷

书号: 155066·2-27091 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

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 °C±1 °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 °C±1 °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 °C±1 °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 $w(F)$ 计,单位以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(1)计算:

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

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。

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,临用时配制。

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。

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。