

F-HZ-DZ-TR-0129

土壤—镉的测定—双硫脲光度法

1 范围

本方法适用于土壤中镉量的测定。

测定范围：质量分数为 0.6mg/kg~3.3mg/kg 镉。

2 原理

土壤经高氯酸-硝酸-硫酸消煮，溶液中的镉离子和双硫脲在强碱性(pH 13)条件下生成红色螯合物，可用四氯化碳萃取，于波长 520nm 处测量吸光度。

3 试剂

3.1 硝酸(ρ 1.42g/mL)，(1+1)，优级纯。

3.2 硫酸(ρ 1.84g/mL)，优级纯。

3.3 高氯酸(ρ 1.66g/mL)，优级纯。

3.4 酒石酸溶液[ρ ($H_2C_4H_4O_6$)=200g/L]：称取 200g 酒石酸溶于水，稀释至 1L。

3.5 氢氧化钠溶液[ρ (NaOH)=400g/L]：称取 40g 氢氧化钠溶于水，稀释至 100mL。

3.6 双硫脲溶液(简称 Dz)：称取 0.1g 双硫脲(二苯基硫卡巴腓)于烧杯中，用 100mL 氯仿($CHCl_3$ ，优级纯)溶解，通过玻璃纤维滤去不溶物(玻璃纤维先用硝酸(1+1)浸泡过夜，然后用水洗净)，滤液置于分液漏斗中，用氢氧化铵(1：100)提取三次，每次用 20mL，弃去氯仿相。合并水相于另一分液漏斗中，用硫酸(1：100)中和后，加 100mL 氯仿提取双硫脲，弃去水相，提纯后的双硫脲氯仿溶液贮于棕色瓶中，保存于冰箱中备用。

3.7 双硫脲-四氯化碳(Dz/ CCl_4)溶液：临用前将双硫脲贮备液用四氯化碳稀释至透光率为 15%(在波长 520nm 处测定)。

3.8 双硫脲-四氯化碳稀溶液：临用前将双硫脲-四氯化碳溶液用四氯化碳稀释至透光率为 50%(在波长 520nm 处测定)。

3.9 酒石酸钾钠溶液[ρ ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)=250g/L]：称取 25g 酒石酸钾钠溶于 100mL 水。如需提纯，方法如下：加 5mL 氢氧化钠溶液(400g/L)于酒石酸钾钠溶液中，用约 10mL 双硫脲-四氯化碳溶液萃取，弃去有机相，并反复数次至有机相无明显红色，残留的双硫脲用四氯化碳洗至不呈绿色为止，再用水稀释至 100mL。

3.10 盐酸羟胺溶液[ρ ($NH_2OH \cdot HCl$)=200g/L]：称取 20g 盐酸羟胺溶于 100mL 水中。如需提纯，方法如下：盐酸羟胺溶液用 6mL 双硫脲-四氯化碳溶液萃取，直至绿色不变为止，残留的双硫脲用四氯化碳洗去。

3.11 氢氧化钠-氰化钾溶液：称取 40g 氢氧化钠(NaOH，优级纯)和 2g 氰化钾(KCN)溶于水中，稀释至 100mL，贮存于试剂瓶中，用包有聚四氟乙烯薄膜的橡皮塞塞紧(剧毒！)。

注：氰化钾系剧毒试剂，称量配制和使用时应极其小心谨慎，操作时应戴胶皮手套，避免沾污皮肤。要避免氰化钾与酸接触。所有含氰化钾的废弃溶液，应倒入盛有适量的硫代硫酸钠和硫酸亚铁的废液瓶中，然后集中处理。

3.12 镉标准溶液

3.12.1 镉标准贮备溶液：100 μ g/mL，称取 0.1000g 高纯金属镉(99.999%)置于 100mL 烧杯中，加 10mL 硝酸(1+1)，加热溶解，用水移入 1000mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100 μ g 镉。

3.12.2 标准溶液：1.00 μ g/mL，吸取 10.0mL 镉标准贮备溶液置于 1000mL 容量瓶中，用硝酸(0.16mol/L)稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1.00 μ g 镉。

3.13 甲基橙指示剂：称取 0.5g 甲基橙溶于 100mL 水中。

4 仪器

分光光度计。

5 试样制备

风干粉末土样，粒度应小于 0.147mm。在称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 空白试验：随同试样的分析步骤进行空白试验。

6.2 试样的测定

试样的分解：称取 5.0g 风干土样，精确至 0.001g。置于 100mL 凯氏瓶中，依次加入 3mL 浓硫酸、6mL 浓硝酸和 20mL 高氯酸，再加 3 粒~4 粒玻璃珠并在瓶口加一小漏斗。将凯氏瓶置于电炉上慢慢加热，当出现浓白色烟雾时，若样品尚未变白，可滴加浓硝酸，并继续加热至溶液呈浅绿色或无色，直至试样呈白色为止，取下凯氏瓶，冷却至室温。用水冲洗瓶口和漏斗，再加 30mL 水，将消解液转移入 500mL 容量瓶中，用 15mL 水冲洗凯氏瓶 3 次，冲洗液一并移入容量瓶，稀释至刻度，摇匀。

萃取：吸取 150mL 溶液于分液漏斗中，加 2 滴甲基橙指示剂，用氢氧化钠溶液(400g/L)调节试液为 pH 4 左右(溶液呈橙黄色)。加入 25mL 酒石酸钾钠溶液，加 2mL 盐酸羟胺溶液，摇匀，放置 5min，再加 5mL 氢氧化钠溶液(400g/L)和 10mL 双硫脲-四氯化碳稀溶液，振荡 2min，静置分层，将有机相放入另一盛有 25mL 酒石酸溶液(200g/L)的分液漏斗中，重复萃取一次，合并有机相，弃去水相。振荡 2min，静置分层后，弃去有机相。再用 10mL 双硫脲-四氯化碳稀溶液洗涤水层，静置分层后，弃去有机相。加 10mL 酒石酸钾钠溶液、1mL 盐酸羟胺溶液，小心加入 5mL 氢氧化钠-氰化钾溶液，混匀。再准确加入 10mL 双硫脲-四氯化碳稀溶液，强烈地振荡 2min，静置分层。

测量吸光度：有机相经少量棉花(塞在分漏漏斗管颈内)滤入 2cm 吸收皿中，以双硫脲-四氯化碳稀溶液为参比，于 520nm 波长处测量吸光度。

注 1：某些金属离子的干扰可以用控制 pH 值和加入络合剂的方法去除。下列金属离子小于以下浓度时无干扰：240 μ g/mL 铅，120 μ g/mL 锌，40 μ g/mL 铜，4 μ g/mL 锰，4 μ g/mL 铁。锰离子浓度过高时有严重干扰。镁离子浓度达 40 μ g/mL 时，需多加酒石酸钾钠。氰化钾可络合掩蔽大部分金属离子；酒石酸可防止氢氧化物的形成；三价铁等会氧化双硫脲，可加入盐酸羟胺将其还原至低价消除影响。含有大量有机物时，必须用硝酸、高氯酸将其除去。

注 2：参比溶液的吸收皿应加盖，防止有机试剂挥发。

注 3：测定应在萃取后 1h 内完成。

6.3 工作曲线的绘制：取 6 个分液漏斗，各加入 150mL 水，分别加入 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 镉标准溶液(1.00 μ g/mL)，摇匀，以下按试样操作步骤进行萃取，制备成 0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 μ g/mL 镉标准系列溶液，并按试样操作步骤测量吸光度，绘制工作曲线。

7 结果计算

按下式计算镉的含量，以质量分数表示：

$$w_{Cd} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times t_s}{m \times k}$$

式中：

w_{Cd} ——镉的质量分数，mg/kg；

ρ ——最后萃取液中镉的质量浓度， μ g/mL；

ρ_0 ——试样空白溶液萃取液中镉的质量浓度， μ g/mL；

V ——最后萃取液体积，mL；

t_s ——分取倍数；

m ——试样质量，g；

k ——水分系数。

8 允许偏差

表 1 平行双样允许最大相对偏差^a

含量范围 mg/kg	允许最大相对偏差 %
<0.1	30
0.1~1	25
1~10	20
10~100	10
>100	5

^a引自《中国土壤元素背景值》。

9 参考文献

- [1] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996, 74.