

ICS 67.050

B20

团体标准

T/ NAIA XXX—XXXX

超级微波两步消解电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定土壤中重金属

Determination of heavy metals in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with super microwave two-step digestion

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本标准按照 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》规定编写。

本标准由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院、宁夏回族自治区食品质量监督检验二站、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：李谦、蒋媛、张学玲、李智、杨建兴、吴明、王剑、张小飞。

本标准于 XXXX 年 XX 月 XX 日首次发布。

超级微波两步消解电感耦合等离子体质谱法

(ICP-MS) 测定土壤中重金属

1 范围

本标准规定了土壤中重金属的电感耦合等离子体定质谱法。

本标准适用于土壤中重金属铅、铜、镍、铬、砷、锌的测定。

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。

HJ 803-2016 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样加硝酸、盐酸、氢氟酸经微波消解仪第一次消解后，加入硼酸经微波消解仪第二次消解后，定容，过膜，由电感耦合等离子体质谱仪测定，以元素特定质量数（质荷比， m/z ）定性，采用外标法，以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

4 试剂和材料

4.1 材料

4.1.1 硝酸（ HNO_3 ）：优级纯。

4.1.2 盐酸（ HCl ）：优级纯。

4.1.3 氢氟酸（ HF ）：优级纯。

4.1.4 硼酸（ H_3BO_3 ）：优级纯。

4.1.5 水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1.6 所用玻璃仪器均需以硝酸（1+4）浸泡 24h 以上，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗干净。

4.2 试剂

4.2.1 硼酸溶液（3.5%）：称取 3.5 g 硼酸，加水溶解，定容至 100 mL。

4.2.2 硝酸（5+95）：取 50.0 mL 硝酸缓慢加入 950 mL 水中，混匀。

4.2.3 氦气（He）：氦气（ $\geq 99.995\%$ ）。

4.2.4 氩气（Ar）：氩气（ $\geq 99.995\%$ ）。

4.3 标准品

4.3.1 金属铅、铜、镍、铬、锌、砷标准贮备液（1000 mg/L）：购买经国家认证并授予标准物质证书的元素标准贮备液。

4.3.2 内标元素贮备液（ ^{103}Rh ）：购买经国家认证并授予标准物质证书内标贮备液。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 铅、铜、镍、铬、锌、砷标准使用液 (1.0 µg/mL) :吸取铅、铜、镍、铬、锌、砷标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5+95) 定容至刻度, 成每毫升含 10.0 µg/mL 铅、铜、镍、铬、锌、砷的标准使用液 (这 6 种元素配成单元素标准使用液)。

4.4.2 标准曲线工作液:准确吸取铅标准使用液 0 mL、0.20mL、0.40mL、0.60 mL、0.80 mL、1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 准确吸取铜标准使用液 0 mL、0.25mL、0.5mL、0.75 mL、1.0 mL、1.5 mL 于 100 mL 容量瓶中, 准确吸取镍标准使用液 0 mL、0.10mL、0.2mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 准确吸取铬标准使用液 0 mL、0.25mL、0.5mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 准确吸取锌标准使用液 0 mL、0.20mL、0.40mL、0.80 mL、1.60 mL、3.20 mL 于 100 mL 容量瓶中, 准确吸取砷标准使用液 0 mL、0.20mL、0.40mL、0.80 mL、1.60 mL、3.20 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5+95) 定容至刻度。即得到含铅量分别为 0 ng/mL、20 ng/mL、40ng/mL、60 ng/mL、80 ng/mL、100 ng/mL, 含铜量分别为 0 ng/mL、25 ng/mL、50ng/mL、75 ng/mL、100 ng/mL、150 ng/mL, 含镍量分别为 0 ng/mL、10 ng/mL、20ng/mL、50 ng/mL、80 ng/mL、100 ng/mL, 含铬量分别为 0 ng/mL、25 ng/mL、50ng/mL、100 ng/mL、150 ng/mL、200 ng/mL, 含锌量分别为 0 ng/mL、20 ng/mL、40ng/mL、80 ng/mL、160 ng/mL、320 ng/mL, 含砷量分别为 0 ng/mL、10 ng/mL、20ng/mL、30 ng/mL、40 ng/mL、50 ng/mL 的混合标准系列溶液。

4.4.3 内标元素使用液 (¹⁰³Rh) :取适量内标单元素贮备液, 用硝酸 (5+95) 配制合适浓度的内标使用液。

注: 内标溶液既可在配制标准工作溶液和样品消化液中手动定量加入, 也可由仪器在线加入。

5 仪器和设备

- 5.1 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) (采样锥、截取锥为铂锥)。
- 5.2 天平: 感量 0.1 mg 和 1 mg。
- 5.3 超级微波消解仪。
- 5.4 样品粉碎设备。
- 5.5 纯水仪。
- 5.6 尼龙筛子 (100 目)。

6 分析步骤

6.1 试样制备

- 6.1.1 在采样和试样制备过程中, 应避免试样污染。
- 6.1.2 土壤样品除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物, 将采集的样品进行风干、粗磨、细磨至过孔径 0.15mm (100 目) 筛。

6.2 样品处理

第一步超级微波消解: 称取样品 0.05 g 左右 (精确至 0.0001 g) 加入 1.2 mL 硝酸、0.4 mL 双氧水、0.4 mL 氢氟酸, 置于超级微波消解仪中消解, 放冷后取出。

第二步超级微波消解: 加入 5.0 mL 硼酸溶液, 超级微波二次消解。

微波消解条件见表 A.1。

6.3 仪器参考条件

6.3.1 仪器操作条件：仪器操作条件见表 A. 2；铅、铜、镍、铬、锌、砷元素的分析模式见表 A. 3。

注：对没有合适消除干扰模式的仪器，需采用干扰校对方程对测定结果进行校正。干扰校对方程见表 A. 4。

6.3.2 测定参考条件

调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法，根据待测元素的性质选择响应的内标元素，待测元素和内标元素见表 A. 5。

6.4 标准曲线的制作

将铅、铜、镍、铬、锌、砷元素标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，以待测元素的浓度为横坐标，待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

6.5 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定待测元素和内标元素的信号响应值，根据标准曲线得到消解液中铅、铜、镍、铬、锌、砷元素的浓度。

7 分析结果的表述

试样中元素的含量按式（1）进行计算：

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中：

X ——试样中元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——消解液中元素的含量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

c_0 ——空白液中元素的含量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V ——消解液定容总体积，单位为毫升（mL）；

m ——样品质量，单位为克（g）；

1000——换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

8 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20 %。

9 其他

当称样量为 0.05 g，定容体积为 50 mL，铅的检出限为 0.015 mg/kg，铜的检出限为 0.028 mg/kg，镍的检出限为 0.012mg/kg，铬的检出限为 0.0039mg/kg，锌的检出限为 0.16mg/kg，砷的检出限为 0.019 mg/kg；铅的定量限为 0.045 mg/kg，铜的定量限为 0.084 mg/kg，镍的定量限为 0.036mg/kg，铬的定量限为 0.012mg/kg，锌的定量限为 0.48mg/kg，砷的定量限为 0.057 mg/kg。

附 录 A

仪器参考条件

A.1 微波消解仪参考条件见表 A.1

表 A.1 超级微波消解仪参考条件

消解方式	步骤	设定温度/℃	升温时间/min	恒温时间/min	功率/W	保护温度/℃	保护压力/KPa
微波消解	1	90	10	5	1 200	60	13 000
	2	150	10	5			
	3	185	10	5			
	4	220	10	10			

A.2 电感耦合等离子体质谱仪

A.2.1 仪器操作参考条件见表 A.2

表 A.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1 500 W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥/铂锥
载气流量	1.0 L/min	采样深度	8~10 mm
辅助气流量	1.0 L/min	采集模式	He 模式
氦气流量	2~5 mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2℃	每峰测定点数	1~3
样品提升速率	0.3 r/min	重复次数	3

A.2.2 元素分析模式参考表 A.3

表 A.3 元素分析模式

元素名称	元素符号	分析模式
铅	Pb	碰撞反应池
铜	Cu	碰撞反应池
镍	Ni	碰撞反应池
铬	Cr	碰撞反应池
锌	Zn	碰撞反应池
砷	As	碰撞反应池

A.2.3 元素干扰校正方程参考表 A.4

表 A.4 干扰校正方程

同位素	推荐的校正方程
²⁰⁸ Pb	[²⁰⁸ Pb]=[206]+[207]+[208]

A.2.4 待测元素和内标元素同位素（m/z）的选择参考表 A.5

表 A.5 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

序号	元素	m/z	内标
1	铅	206/207/208	¹⁰³ Rh
3	铜	63	¹⁰³ Rh
4	镍	60	¹⁰³ Rh
5	铬	52	¹⁰³ Rh
6	锌	65	¹⁰³ Rh
7	砷	75	¹⁰³ Rh