

团体标准

T/GYJCXH001-2024

林产品中金属元素的测定--电感耦合等离子体 质谱(ICP-MS)法

Determination of metal elements in forest products
-Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)
(征求意见稿)

2024-xx-xx发布

2024-xx-xx实施

贵阳市检验检测与认证行业协会 发布

目 次

前 言	错误! 未定义书签。
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	3
9 精密度和正确度	4
10 质量控制	4
11 废物处理	4
12 注意事项	4
附录 A (资料性附录)	5

前 言

本文件依据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》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由贵州师范大学、贵州省林业科学研究院提出。

本文件由贵州师范大学、贵州省林业科学研究院归口。

本文件起草单位:贵州师范大学、贵州省林业科学研究院

本文件主要起草人:秦樊鑫、姬宁、黄安香、洪鲲、龚记熠、张宇斌、李欲轲、姜文鹏、张春艺、王涛、曾雪

林产品中金属元素的测定-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法

1 范围

本文件规定了测定林产品中金属元素的测定-电感耦合等离子体质谱法的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和正确度、质量保证和质量控制及注意事项的要求。

本文件适用于林产品中的铅、铬、镉、铜、镍的测定。本方法当取样量为 0.25 g 时，定容体积为 25 mL 时。铅、铬、镉、铜、镍的检出限分别为 0.02 mg/kg；0.02 mg/kg；0.002 mg/kg；0.05 mg/kg；0.02 mg/kg，测定下限分别为 0.08 mg/kg；0.08 mg/kg；0.008 mg/kg；0.2 mg/kg；0.08 mg/kg。

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 测量方法与结果的正确度(正确度和精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

HJ 168 环境监测分析方法标准制定技术导则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

试样经硝酸和过氧化氢在微波消解仪中消解后，消解液由雾化器经载气(氩气)导入 ICP 炬焰中，经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程，大部分转化为带电荷的离子，经过离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数成正比，即样品待测物浓度与质谱信号强度成正比。通过测量质谱的信号强度来测定试样溶液的元素浓度。

4 干扰和消除

电感耦合等离子体质谱法主要有质谱型干扰以及非质谱型干扰。质谱型干扰可通过调节仪器参数、采用碰撞池技术或将试液进行化学分离可以消除。而非质谱型干扰主要通过内标法，调节仪器参数及稀释样品等可以消除。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 硝酸(HNO_3): $\rho(\text{HNO}_3)=1.41 \text{ g/mL}$ 优级纯或更高纯度；

5.2 过氧化氢:[$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$]，优级纯或更高纯度；

5.3 氯铈酸铵($\text{Cl}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Rh}$):光谱纯或更高纯度；

5.4 氩气(Ar):氩气($\geq 99.99\%$)或液氩；

5.5 氦气(He):氦气($\geq 99.99\%$)；

5.6 硝酸溶液(5+95):取 50mL 硝酸，缓慢加入 950 mL 水中，混匀；

5.7 元素贮备液(1000 mg/L 或 100 mg/L):铅、铬、镉、铜、镍采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准贮备液；

5.8 内标元素贮备液(1000 mg/L):准确称取 0.3856 克氯铈酸铵(3.4)，溶于 30 mL 硝酸(3.2)中，转移至 100 mL 容量瓶中用纯水进行定容摇匀。此溶液 1mL 含 1mg 铈。或采用经国家认证并授予标准物质证书的标准贮备液；

5.9 混合标准工作溶液:吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液，用硝酸溶液(5+95)逐级稀释配成混合标准工作溶液系列，各元素质量浓度推荐见表 1

表 1 各元素校准曲线浓度推荐

元素	浓度点 1($\mu\text{g/L}$)	浓度点 2($\mu\text{g/L}$)	浓度点 3($\mu\text{g/L}$)	浓度点 4($\mu\text{g/L}$)	浓度点 5($\mu\text{g/L}$)	浓度点 6($\mu\text{g/L}$)
铅	0	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0
铬	0	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0
镉	0	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0
镍	0	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0
铜	0	10.0	20.0	50.0	100	250

5.10 内标使用液:取适量内标单元素贮备液(3.9)，用硝酸溶液(5+95) 配制 20-50 $\mu\text{g/L}$ 的内标使用液；

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

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)；

6.2 天平:感量为 0.1 mg 和 1 mg；

6.3 微波消解仪:配有聚四氟乙烯消解内罐；

6.4 赶酸器:与微波消解内罐配套；

- 6.5 控温电热板;
- 6.6 超声水浴箱;
- 6.7 样品粉碎设备:匀浆机、高速粉碎机;
- 6.8 一般实验室常用仪器和设备;

7 分析步骤

7.1 试样制备

7.1.1 干样

草珊瑚、油茶、竹笋等低含水量样品,取可食部分,必要时经高速粉碎机粉碎均匀。

7.1.2 鲜样

草珊瑚、油茶、竹笋等高含水量样品必要时洗净,晾干,取可食部分匀浆均匀。

7.2 试样消解

称取固体样品 0.5 g(精确至 0.001g,含水分较多的样品可适当增加取样量至 1 g)于微波消解内罐中,含乙醇或二氧化碳的样品先在电热板上低温加热除去乙醇或二氧化碳,加入 5 mL~10 mL 硝酸(3.2),加盖放置 1 h 或过夜,加入 1-2 mL 过氧化氢(3.3)旋紧罐盖,按照微波消解仪标准操作步骤进行消解(消解参考条件见附录表 A.1)。冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中,于 100 °C 加热 30 min 或超声脱气 2 min~5 min,用水定容至 25 mL 或 50 mL,混匀备用,同时做空白试验。

注:可根据试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的称样量和定容体积。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 仪器操作条件:不同仪器操作条件不同,具体可通过各仪器说明书推荐即可。

7.3.2 测定参考条件:按仪器说明书将调谐仪器达到测定要求后,编辑测定方法。

7.4 校准曲线的绘制

将混合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。

7.5 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待测元素的浓度。

8 结果计算与表示

8.1 待测元素含量的计算

试样中待测元素的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X—试样中待测元素含量，单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

ρ —试样溶液中被测元素质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 —试样空白液中被测元素质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V—试样消化液定容体积，单位为毫升(mL);

f—试样稀释倍数;

m—试样称取质量，单位为克(g);

1 000—换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

9 精密度及正确度

9.1 精密度

实验室对三种类别不同的试样分别进行了测试，精密度测试结果参见附表 A.3。其中镉的相对标准偏差范围为 0.2%~16%，铬的相对标准偏差范围为 0.2%~2.9%，镍的相对标准偏差为 0.1%~1.5%，铅的相对标准偏差为 0.1%~2.7%，铜的标准偏差为 0.4%~2.6%。

9.2 正确度

实验室对绿茶国家统一标准物质 GBW10052 进行了测试，方法正确度测试数据参见附表 A.4 其中铜的相对误差范围为 1.2%~1.6%，镍的相对误差范围为 6.5%~7%，镉的相对误差范围为 1.1%~4.2%，铅的相对误差范围为 6.9%~8.8%，铜的相对误差为 1.2%~3.3%。

10 质量控制

10.1 每批次样品应至少做两个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

10.2 每次分析应建立校准曲线，曲线的相关性系数应不小于 0.999，且每分析 20 个样品后应进行校准曲线中间浓度点测定，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于 10%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

10.3 每次分析时，内标元素响应至应位于校准曲线响应值的 70%~130%，否则说明仪器发生了漂移或者有干扰产生。若是基体干扰，可采取稀释样品后测定。若是待测液中含有内标元素，可更换其他内标元素或提高内标元素浓度予以排除。

10.4 每次分析时应尽量抽取总样品数量的 5%进行平行样测定(少于 20 个样品时至少 1 个平行样)，测定结果相对平行偏差需 $\leq 20\%$ 。

10.5 每次分析时应同时测定相应的国家统一标准物质，结果应在保证值内。若无合适的标准物质，可采用样品加标的方式进行代替，其回收率范围应在 80%~120%。

11 废物处理

实验过程中产生的废液及废物，应分类妥善保管，委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 分析所用器皿使用前需用(1+3)HNO₃ 浸泡 24 h 后，用去离子冲净后方可使用。

12.2 铅、镍等金属元素具有毒性，实验过程中做好安全防护工作。

附录 A

(资料性附录)

A.1 微波消解仪参考条件

步骤	功率	升温时间 / min	控制温度 / °C	保持时间 / min
1	1200W	5	120	6
2	1200W	5	160	6
3	1200W	5	190	20

A.2 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检出限及定量限

序号	元素名称	元素符号	检出 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
1	铅	Pb	0.02	0.08
2	镉	Cd	0.002	0.008
3	铬	Cr	0.02	0.08
4	铜	Cu	0.05	0.2
5	镍	Ni	0.02	0.08

A.3 方法精密度汇总表

元素名称	样品类型	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 范围(%)	重复性限r (mg/kg)
镉	草珊瑚	0.622	0.006	0.3~1.0	0.017
	油茶	0.051	0.003	0.3~7.1	0.008
	竹笋	0.005	0.0006	0.2~16	0.002
铬	草珊瑚	2.34	0.024	0.4~1.1	0.067
	油茶	0.307	0.008	0.2~2.9	0.002
	竹笋	2.14	0.013	0.2~0.9	0.036
镍	草珊瑚	3.86	0.045	0.1~1.6	0.126
	油茶	4.34	0.046	0.2~1.3	0.129
	竹笋	1.06	0.01	0.2~1.5	0.028
铅	草珊瑚	5.21	0.055	0.5~1.4	0.154
	油茶	0.121	0.002	0.4~2.1	0.006
	竹笋	0.083	0.002	0.2~2.7	0.006
铜	草珊瑚	12.0	0.13	0.4~1.2	0.364
	油茶	13.4	0.10	0.4~0.7	0.280
	竹笋	2.48	0.045	0.6~2.6	0.126

A.4方法正确度汇总表

元素名称	样品类型	样品编号	有证标准物质含量(mg/kg)	$\overline{RE}$	$S_{\overline{RE}}(\%)$	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}(\%)$
镉	绿茶	GBW10052	0.076	2.5	1.3	2.5 ± 2.6
铬	绿茶	GBW10052	0.92	0.8	0.6	0.8 ± 1.2
镍	绿茶	GBW10052	5.4	6.5	0.3	6.5 ± 0.6
铅	绿茶	GBW10052	1.6	7.9	0.8	7.9 ± 1.6
铜	绿茶	GBW10052	24	2.5	0.8	2.5 ± 1.6