

DB35

福建省地方标准

DB35/T 1142—2020

代替 DB35/T 1142—2011

土壤中砷、铅、铜、锌、镉、铬、镍、镁、 钾、钙、锰、铁、硒、钼的测定 电感耦合等离子体质谱法

Determination of As, Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Se and Mo in soil —
Inductively coupled plasma mass spectrometry

2020 – 02 – 20 发布

2020 – 05 – 20 实施

福建省市场监督管理局

发布

福建省地方标准
土壤中砷、铅、铜、锌、镉、铬、镍、镁、
钾、钙、锰、铁、硒、钼的测定
电感耦合等离子体质谱法

DB35/T 1142—2020

*

2020年2月第一版 2020年2月第一次印刷

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 原理 1

4 试剂和材料 1

5 仪器与设备 3

6 分析步骤 3

7 结果计算 4

8 精密度 4

9 方法检出限及定量限 4

附录 A（资料性附录） 参考工作条件..... 5

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准代替DB35/T 1142—2011《土壤中砷、铅、铜、锌、镉、铬、镍的测定 电感耦合等离子体质谱法》，与DB35/T 1142—2011相比主要技术变化如下：

- 增加了镁、钾、钙、锰、铁、硒、钼七种矿物元素的测定（见第1章）；
- 将“GB/T 6682—2008”改为“GB/T 6682”（见第2章，2011年版第2章）；
- “仪器与设备”中增加赶酸器（见5.5）。

本标准由福建省产品质量检验研究院提出。

本标准由福建省市场监督管理局归口。

本标准起草单位：福建省产品质量检验研究院、福州大学食品安全与环境监测技术研究所、福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。

本标准主要起草人：高宇、殷光松、邱秀玉、林松、陈永煊、齐国敏、傅建炜、孟鹏、黄永辉、蔡小明、余清、许锦华、徐清、赖阳巍、戴明、王秀云、林俊杰、李邦进、刘华。

土壤中砷、铅、铜、锌、镉、铬、镍、镁、钾、钙、锰、铁、硒、钼的测定 电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了用电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法测定土壤样品中砷（As）、铅（Pb）、铜（Cu）、锌（Zn）、镉（Cd）、铬（Cr）、镍（Ni）、镁（Mg）、钾（K）、钙（Ca）、锰（Mn）、铁（Fe）、硒（Se）、钼（Mo）14种元素的方法。

本标准适用于土壤样品中的砷（As）、铅（Pb）、铜（Cu）、锌（Zn）、镉（Cd）、铬（Cr）、镍（Ni）、镁（Mg）、钾（K）、钙（Ca）、锰（Mn）、铁（Fe）、硒（Se）、钼（Mo）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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

样品经处理后，待测液进入电感耦合等离子体质谱仪，在等离子体的高温作用下，经去溶剂化、原子化、离子化后进入质谱检测器，测定元素CPS（Count per second）值与样品中对应元素的浓度成正比，通过测定CPS值来测定样品待测液中各元素的含量。

4 试剂和材料

4.1 器皿清洗及试验用水要求

所用的玻璃器皿均应用20%硝酸浸泡过夜，用水反复冲洗干净。所有试验用水均为符合GB/T 6682规定的一级水。

4.2 试剂

4.2.1 硝酸：优级纯。

4.2.2 硝酸溶液（体积分数为2%）：取20 mL 硝酸（4.2.1），用水稀释至1 000 mL。

4.2.3 盐酸：优级纯。

4.2.4 氢氟酸：优级纯。

4.2.5 高氯酸：优级纯。

4.2.6 过氧化氢：优级纯。

4.2.7 氩气（Ar）：纯度≥99.99%。

4.3 标准品

4.3.1 砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)、镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)、镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)、锰(Mn)、硒(Se)、钼(Mo)标准贮备液(1 000 mg/L)：采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素标准贮备液。

4.3.2 内标使用液：采用经国家认证并授予标准物质证书的钪(Sc)、锗(Ge)、铟(In)、铼(Re)单元素标准贮备液(1 000 mg/L)或多元素标准贮备液(100 mg/L)。吸取适量上述内标单元素或多元素标准贮备液，用硝酸溶液(4.2.2)逐级稀释成1.00 mg/L钪(Sc)、锗(Ge)、铟(In)、铼(Re)混合内标使用液。

4.3.3 质谱调谐液：采用经国家认证并授予标准物质证书的锂(Li)、钇(Y)、铈(Ce)、铊(Tl)、钴(Co)单元素标准贮备液(1 000 mg/L)或多元素标准贮备液(100 mg/L)。吸取适量上述质谱调谐单元素或多元素标准贮备液，用硝酸溶液(4.2.2)逐级稀释成1.00 ng/mL锂(Li)、钇(Y)、铈(Ce)、铊(Tl)、钴(Co)混合质谱调谐液。

注：混合内标使用液及质谱调谐液浓度可依据不同仪器自行调整到合适范围。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、镍(Ni)混合标准工作溶液：分别吸取1.00 mL砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、镍(Ni)单元素标准贮备液(4.3.1)，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到10.0 mg/L砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、镍(Ni)混合标准中间液，再分别吸取0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL上述混合标准中间液，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、镍(Ni)混合标准系列工作液，各元素质量浓度参见附录A中的表A.1。

4.4.2 镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)混合标准工作溶液：分别吸取10.00 mL镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)单元素标准贮备液(4.3.1)，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到100 mg/L镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)混合标准中间液，再分别吸取0 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、25.00 mL上述混合标准中间液，用硝酸溶液(4.2.2)定容至50 mL容量瓶，得到镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)混合标准系列工作液，各元素质量浓度参见附录A中的表A.1。

4.4.3 锰(Mn)标准工作溶液：吸取10.00 mL锰(Mn)单元素标准贮备液(4.3.1)，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到100 mg/L锰(Mn)标准中间液，再分别吸取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL锰(Mn)标准中间液，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到锰(Mn)标准系列工作液，质量浓度参见附录A中的表A.1。

4.4.4 钼(Mo)、硒(Se)、镉(Cd)混合标准工作溶液：分别吸取1.00 mL钼(Mo)、硒(Se)、镉(Cd)单元素标准贮备液(4.3.1)，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到10.0 mg/L钼(Mo)、硒(Se)、镉(Cd)混合标准中间液1，再次吸取1.00 mL混合标准中间液1，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到0.100 mg/L钼(Mo)、硒(Se)、镉(Cd)混合标准中间液2，最后分别吸取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL混合标准中间液2，用硝酸溶液(4.2.2)定容至100 mL容量瓶，得到钼(Mo)、硒(Se)、镉(Cd)混合标准系列工作液，各元素质量浓度参见附录A中的表A.1。

注：依据样品消解溶液中元素质量浓度水平，可适当调整标准系列中各元素质量浓度范围。

5 仪器与设备

- 5.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。
- 5.2 微波消解仪。
- 5.3 电子天平（分度值：0.1 mg）。
- 5.4 可调电热板。
- 5.5 赶酸器。
- 5.6 研钵。
- 5.7 标准筛（100 目，粒度 0.149 mm）。

6 分析步骤

6.1 试样处理

6.1.1 样品预处理

土壤样品采集后经自然风干，用玛瑙研钵研磨，过100目筛（5.7），将样品收集并保存于干燥器内。

6.1.2 微波消解

准确称取0.200 g~0.500 g（精确至0.001 g）经预处理的土壤样品于聚四氟乙烯消解罐中，加入3 mL盐酸（4.2.3）、7 mL硝酸（4.2.1）、3 mL氢氟酸（4.2.4）和2 mL过氧化氢（4.2.6），加盖过夜，放入微波消解仪，进行微波消解（微波消解仪的参考工作条件参见表A.2），冷却后，将消解罐于赶酸器上蒸至近干，用硝酸溶液（4.2.2）冲洗内壁，冷却后，用硝酸溶液（4.2.2）定容到50 mL容量瓶中。不称量样品，其他步骤同上，做试剂空白。

注：由于土壤种类较多，所含有机质差异较大，在消解时，各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液呈无色或淡黄色，没有明显沉淀物存在。

6.1.3 湿法消解

准确称取0.200 g~0.500 g（精确至0.001 g）经预处理的土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中，用几滴水润湿后，加入5 mL盐酸（4.2.3），于电热板上低温加热，蒸发至约剩5 mL时加入15 mL硝酸（4.2.1），继续加热蒸至近粘稠状，加入5 mL氢氟酸（4.2.4）并继续加热，为了达到良好的除硅效果应经常摇动坩埚。最后加入2 mL高氯酸（4.2.5），并加热至白烟基本冒尽。用硝酸溶液（4.2.2）冲洗内壁及坩埚盖，温热溶解残渣，冷却后，用硝酸溶液（4.2.2）定容到50 mL容量瓶中。不称量样品，其他步骤同上，做试剂空白。

注：由于土壤种类较多，所含有机质差异较大，在消解时，各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液呈白色或淡黄色，没有明显沉淀物存在。

6.2 标准系列的测定

将标准系列工作溶液（参考浓度参见附录A中的表A.1）分别注入电感耦合等离子体质谱仪中，测定相应元素的信号响应值，以相应元素的浓度为横坐标，以相应元素与所选内标元素响应值的比率——离子每秒计数值比（CPS ratio）为纵坐标，绘制标准曲线。

6.3 测定

使用调谐液调整仪器各项指标，使灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求后，编辑测定方法、选择测定元素及内标元素，将标准系列、试剂空白、样品待测液分别测定。选择各元素内标，输入各参数，计算回归方程。根据样品待测液中待测元素的信号强度CPS，计算出样品待测液中待测元素的含量。若测样品中镁（Mg）、钾（K）、钙（Ca）、铁（Fe）等高含量组分时，应用硝酸溶液（4.2.2）将样品溶液进行适当稀释后测定，使得样品溶液浓度处于标准系列工作液浓度范围内。仪器工作条件参见附录A中的表A.3，待测元素及内标元素测定推荐质量数参见附录A中的表A.4。

7 结果计算

样品中待测元素含量（ X ）按式（1）计算。

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000} \times d \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——样品中待测元素含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C ——样品待测液中待测元素的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

C_0 ——试剂空白液中待测元素的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——样品待测液的定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——样品的质量，单位为克（g）；

d ——稀释倍数。

计算结果保留3位有效数字。

8 精密度

在重复性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 方法检出限及定量限

在试样取样量为0.200 g，定容体积为50 mL时，各元素的方法检出限及定量限参见附录A中的表A.5。

附 录 A
(资料性附录)
参考工作条件

A.1 标准系列工作溶液参考浓度

标准系列工作溶液参考浓度参见表A.1。

表A.1 标准系列工作溶液参考浓度 单位为毫克每升

元素	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
As	0	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.500
Pb							
Cu							
Zn							
Cr							
Ni							
Mg	0	2.00	5.00	10.0	20.0	50.0	/
K							
Ca							
Fe							
Mn	0	0.500	1.00	2.00	5.00	10.0	/
Se	0	0.000 5	0.001 0	0.002 0	0.005 0	0.010	/
Mo							
Cd							
根据待测元素的实际含量，可在线性范围内选取合适的标准系列工作溶液质量浓度。							

A.2 微波消解仪的参考工作条件

微波消解仪的参考工作条件参见表A.2。

表A.2 微波消解仪的参考工作条件

步骤	最大功率 W	爬升时间 min	温度 ℃	保持时间 min
1	1 600 W	5	120	2
2	1 600 W	5	180	15
3	1 600 W	5	200	10

A.3 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）的参考工作条件

感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）的参考工作条件参见表A.3。

表A.3 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）的参考工作条件

参数	数值	参数	数值
等离子体流量	15.0 L/min	采样深度	7.0 mm
载气流速	1.03 L/min	测定点数	3
射频功率	1 550 W	分析时间	0.1 s
雾化室温度	2 ℃	重复次数	3
所用气体为氩气，纯度≥99.99%。			

A.4 元素测定推荐质量数

元素测定推荐质量数参见表A.4。

表A.4 元素测定推荐质量数

元素	As	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni
质量数	75	208	63	66	112	53	60
选用内标元素	VIS 或 Ge ⁷²	VIS 或 Re ¹⁸⁵	VIS 或 Ge ⁷²	VIS 或 Ge ⁷²	VIS 或 In ¹¹⁵	VIS 或 Ge ⁷²	VIS 或 Ge ⁷²
元素	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Se	Mo
质量数	24	39	43	55	56	82	95
选用内标元素	VIS 或 Sc ⁴⁵	VIS 或 Sc ⁴⁵	VIS 或 Sc ⁴⁵	VIS 或 Ge ⁷²	VIS 或 Ge ⁷²	VIS 或 Ge ⁷²	VIS 或 Rh ¹⁰³
VIS—Sc、Ge、In、Re体系的虚拟内标。							

A.5 土壤中各元素方法检出限及定量限

土壤中各元素方法检出限及定量限参见表A.5。

表A.5 土壤中各元素方法检出限及定量限

元素	镁(Mg)、钾(K)、 铁(Fe)	钙(Ca)、锰(Mn)	砷(As)、铅(Pb)、 铜(Cu)、锌(Zn)、 铬(Cr)、镍(Ni)、 钼(Mo)	镉(Cd)	硒(Se)
方法检出限 mg/kg	5.0	1.0	0.05	0.02	0.10
方法定量限 mg/kg	20	4.0	0.15	0.05	0.30