

土壤中有效态多元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

Determination of available state multielement in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry

2024 - XX - XX 发布

2024 - XX - XX 实施

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	2
6 分析步骤	2
7 分析结果的表述	3
8 精密度	3
附录 A（资料性附录） ICP-MS 仪器工作条件	4

前 言

本文件按照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》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专利的责任。

本文件由中国土壤学会提出并归口。

本文件起草单位：江西省农业科学院农产品质量安全与标准研究所、江西省地质调查勘查院、

本文件主要起草人：张标金、昌晓宇、涂田华、胡亮、丁丽莉、胡丽芳、

土壤中有效态多元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了等离子体质谱（ICP-MS）测定土壤中有效态多元素（Cu、Fe、Zn、Mn、Pb、As、Cr、Se、Cd、Ni）的方法。

本标准适用于土壤中有效态多元素（Cu、Fe、Zn、Mn、Pb、As、Cr、Se、Cd、Ni）含量的测定。

本标准中土壤中有效As定量下限为0.0261 mg/kg，有效Cr定量下限为0.0057 mg/kg，有效Cu定量下限为0.0066 mg/kg，有效Fe定量下限为0.497 mg/kg，有效Mn定量下限为0.0179 mg/kg，有效Ni定量下限为0.0051 mg/kg，有效Pb定量下限为0.0068 mg/kg，有效Zn定量下限为0.0283 mg/kg，有效Se定量下限为0.0024 mg/kg，有效Cd定量下限为0.0031 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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 原理

试样采用溶液浸提法，利用DTPA螯合微量元素浸提出土壤中有效态Cu、Fe、Zn、Mn、Pb、As、Cr、Se、Cd、Ni，硝酸湿法消解处理，消解完成后用水稀释定容到刻度，得到样品消解液。样品消解液经雾化进入ICP炬管中，经过一系列如离子化等过程处理，转化为带电荷的离子。在离子进入质谱仪后，质谱仪会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，即样品浓度与质谱信号强度成正比。通过测量信号强度，即可对样品消解液中元素含量进行测定。

4 试剂和材料

4.1 本标准所用试剂除另有说明外，均为优级纯试剂，试验用水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水，所用玻璃器皿使用前应用稀硝酸浸泡 2 h~4 h，然后用水冲洗干净并晾干。

4.2 下列溶液如未注明规格和配制方法时，均应符合 GB/T 601 的规定。

4.2.1 硝酸（HNO₃）： $\rho = 1.42$ g/mL，优级纯。

4.2.2 氨水： ρ （NH₃·H₂O）=0.91 g/mL，优级纯。

4.2.3 硝酸溶液（2+98）：取20 mL硝酸，缓慢加入980 mL水中，混匀。

4.2.4 氨水溶液（1+1）：取50 mL氨水，缓慢加入50 mL水中，混匀。

4.2.5 AB-DTPA 浸提溶液:800 mL 蒸馏水中加2 mL氨水(4.2.3),然后加入19.67 g二乙三胺五乙酸(DTPA),待大部分 DTPA 溶解后,加入 79.06 g 碳酸氢铵,轻轻搅拌至溶解,在pH计上用氨水(4.2.3)调节pH至7.3后,定容到1 L容量瓶,摇匀后待用。使用前用酸度计检查pH。

4.2.6 多元素贮备液(1000 mg/L或100 mg/L):采用单元素或多元素国家标准物质。

4.2.7 内标元素贮备液(1000 mg/L):钐、锆、铟、铈、镱、铋等采用单元素或多元素国家标准物质。

4.2.8 混合标准工作溶液:吸取适量多元素标准贮备液贮备液,用硝酸溶液(2+98)逐级稀释配成混合标准工作溶液系列。注:标准溶液系列的配制可根据试液中待测元素含量的多少和仪器灵敏度高低适当调整,但必须保证试液的测试浓度在标准工作曲线的线性范围之内。

4.2.9 液氩或高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$)。

5 仪器与设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

5.2 电子天平:感量 0.1 mg 和 1 mg。

5.3 耐高温玻璃消解管。

5.4 石墨消解仪。

5.5 震荡水浴锅。

5.6 离心机。

5.7 样品粉碎设备:研磨仪。

5.8 超纯水仪。

6 分析步骤

6.1 试样制备与保存

样品经高速粉碎机粉碎均匀,过60目(0.25 mm)筛,置于洁净、干燥的容器中备用。具体参考HJ/T 166的样品制备要求。

注:在采样和制备过程中,应防止试样污染。

6.2 试样消解

称取 $0.5\pm 0.0005\text{g}\sim 2.0\pm 0.0005\text{g}$ 土壤样品于离心管中,DTPA 浸提剂(4.2.4)应置于 25°C 恒温环境中平衡,温度符合要求时,离心管中加入浸提剂溶液,浸提液与土壤样品比值应为20:1,盖上瓶盖后摇匀,在温度 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$,振速250 r/min的回旋/往复水浴振荡器上震荡90 min。震荡结束后取出,于高速离心机上以4000 r/min离心20 min。采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜(或水性滤头)滤出上清液置于玻璃管中,加入6 mL HNO_3 ,石墨消解仪 100°C 消解2 h,再 140°C 消解90 min。用硝酸溶液(2+98)洗出并定容至50.00 mL。同时做试剂空白。

6.3 测定

按照 ICP-MS 仪器的操作规程，调整仪器至最佳工作状态，参考条件参见附录 A。当仪器真空度达到要求时，用调谐液调整仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标，当仪器各项指标达到测定要求，编辑测定方法，引入内标，观测内标灵敏度、脉冲与模拟模式的线性拟合，符合要求后，将空白溶液、混合标准工作液和试样液分别引入等离子体质谱，在线加入内标，得到各待测元素及内标元素的信号计数，根据待测元素与内标元素的强度比值，由标准曲线查得样品中各元素的质量浓度。

6.4 空白试验

进行空白试验，除不加试样外，其他步骤采用完全相同测定方法进行测定。

6.5 标准曲线的制作

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。

6.6 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。

7 分析结果的表述

待测元素的计算

待测元素的含量按式计算：
$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000}$$

式中：

X — 试样中待测元素含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

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）；

1000— 换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

8 精密度

样品中各元素含量大于1 mg/kg时，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10 %；小于或等于1 mg/kg且大于0.1 mg/kg时，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15 %；小于或等于0.1 mg/kg时，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 其他

方法中有效As最低检出限浓度0.0087 mg/kg、定量下限为0.0261 mg/kg，有效Cr最低检出限浓度0.0019 mg/kg、定量下限为0.0057 mg/kg，有效Cu最低检出限浓度0.0022 mg/kg、定量下限为0.0066 mg/kg，有

T/SSSC 00X—2024

效Fe最低检出限浓度0.166 mg/kg、定量下限为0.497 mg/kg，有效Mn最低检出限浓度0.0060 mg/kg、定量下限为0.0179 mg/kg，有效Ni最低检出限浓度0.0017 mg/kg、定量下限为0.0051 mg/kg，有效Pb最低检出限浓度0.0023 mg/kg、定量下限为0.0068 mg/kg，有效Zn最低检出限浓度0.0094 mg/kg、定量下限为0.0283 mg/kg，有效Se最低检出限浓度0.0008 mg/kg、定量下限为0.0024 mg/kg，有效Cd最低检出限浓度0.0024 mg/kg、定量下限为0.0031 mg/kg。

附录A

(资料性)

ICP-MS仪器工作条件

ICP-MS仪器工作条件见表A.1。

表 A.1 ICP-MS 仪器工作条件

高频发射功率	1600 W	雾化器	高盐/同心雾化器
雾化器流量	1.2 L/min	取样锥/截取锥	镍/铂锥
辅助气流量	1.2 L/min	采样深度	8 mm~10 mm
甲烷流量	0.5 L/min	采集模式	跳峰
氦气流量	3.5 L/min	采集时间	15s
等离子体流量	15 L/min	每峰测定点数	1~3
雾化室温度	2 °C	重复次数	2~3
