

中华人民共和国农业行业标准

NY/T ××××—××××

农用土壤金属元素的测定
电感耦合等离子体质谱法

(征求意见稿)

Determination of metal elements in agricultural soils-
Inductively coupled plasma mass-spectrometric
method(ICP-MS)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国农业农村部 发布

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》的规定起草。

本文件由中华人民共和国农业农村部科技教育司提出。

本文件由农业农村部农业资源环境标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：农业农村部环境保护科研监测所、农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）、北京市耕地建设保护中心、常州市农业综合技术推广中心。

本文件方法验证单位为：国家环境分析测试中心、核工业二三〇研究所、农业农村部农业环境质量监督检验测试中心（北京）、农业农村部稻米及制品质量监督检验测试中心、农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（南京）。

本文件主要起草人：徐亚平、戴礼洪、刘晓霞、蒋治国、姜红新、肖笛、王玉娇、邓凯、李黎、李宛清。

农用土壤金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件规定了农用土壤中铅、镍、铜、锌、铬、镉、锰、钼的电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）的测定方法。

本文件适用于农用土壤中铅、镍、铜、锌、铬、镉、锰、钼的电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）的测定

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，标注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不标注日期的引用文件，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

NY/T 52 土壤水分测定法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经消解后，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 ）进行定性，采用外标法，以待测元素质荷比所对应的响应值与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的质量浓度成正比进行定量分析。

4 试剂与材料

除非另有说明，在分析中仅使用符合国家标准的优级纯化学试剂，实验用水为新制备的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 盐酸（HCl，CAS 号：7647-01-0）， ρ （HCl）=1.19 g/mL，优级纯或高纯。

4.1.2 硝酸（HNO₃，CAS 号：7697-37-2）， ρ （HNO₃）=1.42 g/mL，优级纯或高纯。

4.1.3 氢氟酸（HF，CAS 号：7664-39-3）， ρ （HF）=1.49 g/mL。

4.1.4 高氯酸（HClO₄，CAS 号：7601-90-3）， ρ （HClO₄）=1.67 g/mL。

4.1.5 过氧化氢（H₂O₂，CAS 号：7722-84-1）， ω （H₂O₂）=30 %。

4.2 溶液配制

硝酸溶液(5+95): 量取 50 mL 硝酸(4.2), 缓慢加入 900 mL 纯水中, 用水稀释至 1000 mL, 混匀。

4.3 标准品

可用高纯度金属(纯度大于 99.99%)或金属盐类(基准或高纯试剂)配制成质量浓度为 $\rho=1000$ mg/L 铅、镍、铜、锌、铬、镉、锰、钼标准储备溶液, 也可购买国家有证单元素或多元素标准储备溶液。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 多元素标准溶液(100 mg/L): 分别准确吸取 10mL 单元素标准储备溶液(4.3), 加入到 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(4.2)定容, 混匀。也可购买包含 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Mn、Mo 元素的国家有证标准溶液。

4.4.2 多元素标准工作溶液(1.00 mg/L): 准确吸取 1mL 多元素标准溶液(4.4.1), 加入到 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(4.2)定容, 混匀。

4.4.3 内标标准溶液(10.0 mg/L): 宜选用 Li、Ge、Y、In、Rh、In、Bi、Re 为内标元素。可用高纯度金属或金属盐类配制, 介质为硝酸溶液(4.2), 也可购买国家有证内标标准溶液。

4.4.4 调谐液(10.0 μ g/L): 宜选用 Li、Y、Tl、Be、In、Bi 元素作为质谱仪的调谐液。也可购买国家有证标准调谐液。

4.5 材料

氩气: 纯度大于 99.999%。

5 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

5.2 微波消解仪。

5.3 电热板或数控多孔石墨消解炉。

5.4 天平, 感量 0.1mg。

5.5 聚四氟消解管或聚四氟乙烯坩埚。

5.6 容量瓶, 25mL。

5.7 样品筛, 尼龙材质, 0.149mm。

6 测定步骤

6.1 试液的制备

6.1.1 湿法消解

称取 0.1g~0.2 g (精确至 0.0001 g) 过 0.149 mm 筛的风干土壤样品, 置于聚四氟乙烯坩埚或聚四氟乙烯消解管中, 向坩埚或消解管中加入 8 mL 硝酸、4 mL 氢氟酸、1mL~2 mL 高氯酸浸泡过夜后, 置于电热板或多孔石墨消解炉中, 加坩埚盖或小漏斗 120 °C 低温消解 30 min, 后升温至 150 °C~180 °C 消解 3 h 左右。取下坩埚盖或小漏斗于电热板或消解炉上 180°C~200°C 加热赶酸至液体粘稠状。取下坩埚或消解管, 待冷却后, 用适量的硝酸溶液 (4.2) 淋洗转移, 定容至 25 mL, 摇匀待测。

注 1: 若取下坩埚盖或小漏斗赶酸时, 发现坩埚或消解管中有黑色残渣, 可补加适量的硝酸, 重复上述消解过程。

注 2: 根据样品情况, 如有需要, 可在样品加酸浸泡过夜时, 加入 2 mL~3 mL 盐酸。

注 3: 可根据土壤中金属元素的含量, 调整定容体积。

注 4: 若部分土壤类型存在铬消解不完全的情况, 可加入适量硫酸进行消解。

6.1.2 微波消解法

称取 0.1g~0.2 g (精确至 0.0001 g) 过 0.149 mm 筛的风干土壤样品, 置于微波消解罐中, 加入 4 mL 硝酸、1 mL 盐酸、1 mL 氢氟酸和 1 mL 过氧化氢, 轻摇, 盖上盖, 放置 30 min, 将微波消解罐放入微波消解装置进行消解, 梯度升温, 使样品在 10 min 升至 175 °C, 并在 175 °C 保持 20 min。消解后冷却至室温, 小心打开消解罐的盖子, 然后将消解罐放在赶酸装置中, 于 150 °C 敞口赶酸至液体粘稠状, 冷却至室温后, 用适量的硝酸溶液淋洗转移, 定容至 25mL, 摇匀待测。

注 1: 可根据土壤中金属元素的含量, 调整定容体积。

注 2: 不同微波消解仪的使用条件需参考其使用说明书。

6.2 空白试验

采用与 6.1 相同的试剂和步骤, 制备试剂空白溶液。每批样品至少制备 2 个空白溶液。

6.3 校准曲线

准确吸取标准工作液 (4.4.2), 用硝酸溶液 (4.2) 稀释, 按照表 1 配制不同质量浓度的混合标准溶液系列, 此标准系列适用一般样品测定。

将仪器预热稳定后, 吸入调谐液 (4.4.4) 对仪器进行调谐, 仪器质量轴、氧化物、双电荷等指标达到分析的条件后 (附录 A), 将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中, 内标溶液 (4.4.3) 可直接加入到校准系列中, 也可通过蠕动泵在线加入, 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校准曲线，按浓度由低到高依次进样测定校准曲线。

表 1 校准溶液质量浓度

单位为微克每升

元素	ρ_0	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5
Pb	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0
Cd	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
Cr	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0
Cu	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0
Ni	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0
Zn	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0
Mn	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0	1000.0
Mo	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0

注 1：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。

6.4 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳参数不同，可根据仪器使用说明书自行选择，附录 B 中列出了本文件通常采用的参数。

6.5 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，按照与建立标准曲线时的条件和测定步骤进行试样测定，测定待测元素和内标元素的信号响应值，根据校准曲线得到试样溶液中待测元素的质量浓度。内标元素的选择可参考附录 C。

6.6 水分含量的测定

按照 NY/T 52 中 5.1 风干土样水分的测定执行。

7 结果计算

土壤中待测元素（以单质计）的含量以质量分数 ω 计，数值用毫克每千克（mg/kg）表示，按下式进行计算：

$$\omega(\text{待测元素}), \text{mg/kg} = \frac{(\rho - \rho_0) \times v \times D}{m(1-f) \times 1000}$$

式中：

ρ ——由校准工作曲线计算测定试样中待测金属元素的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 ——空白试样中待测金属元素的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V ——消解后试样的定容体积，单位为毫升（ mL ）；

m ——风干试样质量，单位为克（ g ）；

D ——分取倍数；

f ——风干土样的水分含量；

测定结果保留三位有效数字。

8 方法检出限和方法定量限

称样量为 0.1000g，定容体积为 25mL 条件下，本文件方法检出限分别为：铅 0.002 mg/kg、锰 0.07 mg/kg、镍 0.006 mg/kg、铜 0.009 mg/kg、锌 0.09mg/kg、铬 0.003 mg/kg、镉 0.002 mg/kg、钼 0.004 mg/kg。定量限分别为：铅 0.008 mg/kg、锰 0.28 mg/kg、镍 0.024 mg/kg、铜 0.036 mg/kg、锌 0.36mg/kg、铬 0.012 mg/kg、镉 0.008mg/kg、钼 0.016mg/kg。

9 质量控制

9.1 每批样品至少应分析 2 个空白试样，空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：

- 低于方法检出限；
- 低于标准限值 10 %；
- 低于每一批样品最低测定值的 10 %。

9.2 校准曲线的相关系数应大于 0.999。

9.3 每分析 20 个样品，应分析一次校准曲线中间质量浓度点，其测定结果与实际质量浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际质量浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

9.4 在每次分析时，试样中内标的响应值应介于校准曲线响应值的 70 %~130 %，否则说明仪器响应发生漂移或有干扰产生，应查找原因进行重新分析。如果是基体干扰，需要进行稀释后测定；如果是由于样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素质量浓度。

9.5 每批样品检测时，每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样测定结果相对偏差可参考附录 D 的要求。

9.6 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 1 个基质有证标准样品，其测定结果应至少在证书给定的认定值 ± 1.5 倍不确定度范围内。

附录 A

(资料性附录)

表 A.1 仪器调谐测量参数

	${}^7\text{Li}$	${}^{89}\text{Y}$	${}^{205}\text{Tl}$
质量轴偏移(amu)	7.00 ± 0.05	89.00 ± 0.05	205.00 ± 0.05
分辨率(W-10%)	0.65 ~ 0.80	0.65 ~ 0.80	0.65 ~ 0.80
精密度(RSD)	10%	10%	10%
背景(cps)	10	10	10
氧化物比值	${}^{156}\text{Ce}+\text{O}/{}^{140}\text{Ce}^+$: <1%		
双电荷比值	${}^{70}\text{Ce}^{++}/{}^{140}\text{Ce}^+$: <3%		
注 1: 可用 Be、In、Bi 代替 Li、Y、Tl, 技术指标不变。			
注 2: 氧化物比值也可用 ${}^{154}\text{BaO}+ / {}^{138}\text{Ba}^+$, 技术指标不变。			

附 录 B

(资料性附录)

表 B.1 仪器参数

雾化器	同心雾化器	取样锥/截取锥	1.0/0.4mm(Ni)锥
高频发射功率	1500 W	载气流量	1.1 L/min
采样深度	9 mm	氦气流量	3.5 L/min
样品提升速率	0.1rps	样品提升时间	40 s

附 录 C
(资料性附录)

表 C.1 元素与内标的选择

元素	所选元素质量数 m/z	内标及其质量数 m/z
Pb	208	Bi(209)
Cd	114	In(115)
Ni	60	Ge(72)
Cu	63	Ge(72)
Zn	66	Ge(72)
Cr	53	Ge(72)
Mn	55	Ge(72)
Mo	95	Rh (103)

附 录 D

(资料性附录)

表 D.1 土壤中金属元素精密度控制要求

含量范围 mg/kg	室内相对偏差 %	室间相对偏差 %
<0.1	35	40
0.1~1.0	30	35
1.0~10	20	30
10~100	15	25
100~1000	10	20
>1000	5	10
