

T/SDSES

山东环境科学学会团体标准

T/SDSES 005—2024

土壤和沉积物 硼、镉、钴、锗、钼的测定 密 闭消解-电感耦合等离子体质谱法

Soil and sediment—Determination of boron, cadmium, cobalt, germanium,
molybdenum by Closed digestion—inductively coupled plasma mass spectrometry

2024 - 04 - 03 发布

2024 - 04 - 03 实施

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。

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。

本文件由山东省物化探勘查院提出。

本文件由山东环境科学学会归口。

本文件起草单位：山东省物化探勘查院、山东省国土空间生态修复中心、山东省农技推广中心、山东省地质矿产勘查开发局第一地质大队（山东省第一地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第七地质大队（山东省第七地质矿产勘查院）、山东省冶金产品质量监督检验站有限公司、山东省地质矿产勘查开发局第八地质大队（山东省第八地质矿产勘查院）、山东省地质矿产勘查开发局第四地质大队（山东省第四地质矿产勘查院）、山东省鲁北地质工程勘察院（山东省地矿局第二水文地质工程地质大队）、山东省地质矿产勘查开发局第三地质大队（山东省第三地质矿产勘查院）、山东省思威安全生产技术中心、天泓环境科技有限责任公司。

本文件主要起草人：陈璐、毕建玲、孙鹏飞、辜洋建、初琳、高玉花、邢吉辉、王元波、李建伟、蒿艳飞、王飞飞、李洁、齐应欢、褚志远、刘加召、黄鑫、邹平、李莹希、周兆瑞。

本文件为首次发布。

土壤和沉积物 硼、镉、钴、锗、钼的测定

密闭消解-电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件规定了用电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法测定土壤和沉积物样品中硼（B）、镉（Cd）、钴（Co）、锗（Ge）、钼（Mo）元素的方法。

本文件适用于土壤和沉积物样品中的硼（B）、镉（Cd）、钴（Co）、锗（Ge）、钼（Mo）元素的测定。

当取样量为 0.1000g，消解后定容体积为 50 mL时，各元素的方法检出限和测定下限见表 1。

表1 方法检出限和测定下限（mg/kg）

元素	硼	镉	钴	锗	钼
方法检出限	0.82	0.02	0.02	0.02	0.02
测定下限	3.28	0.08	0.08	0.08	0.08

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ 613 土壤干物质和水分的测定重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

土壤和沉积物样品用硝酸和氢氟酸混合酸密闭消解，赶酸后定容摇匀，采用电感耦合等离子体质谱进行检测，根据元素质谱图或特征离子进行定性，内标法校正。样品以气动雾化方式引入射频等离子体，经去溶剂化、汽化解离和电离后进入质谱仪，质谱仪根据质荷比即元素的质量数进行分离并定性、定量分析。

5 试剂和材料

5.1 通则

本文件所用试剂除非另有说明，分析时均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去离子水或同等纯度的水。

5.2 硝酸

$\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。

5.3 氢氟酸

$\rho(\text{HF}) = 1.298 \text{ g/mL}$ 。

5.4 硝酸溶液

1+1，用（5.2）配制。

5.5 硝酸溶液

2+98，用（5.2）配制。

5.6 标准溶液

5.6.1 单元素标准储备液

用高纯度的金属（纯度大于99.99%）或金属盐类（基准或高纯试剂）配制成100~1000 mg/L含硝酸溶液（5.5）的标准储备溶液，溶液酸度保持在2.0%(V/V)以上。亦可购买市售有证标准物质。

5.6.2 多元素混合标准储备液

$\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

用硝酸溶液（5.5）稀释单元素标准储备液（5.6.1）配制。亦可购买市售有证标准物质。

5.6.3 多元素标准使用液

$\rho = 200 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（5.5）稀释标准储备液（5.6.1或5.6.2）配制成多元素混合标准使用液。亦可购买市售有证标准物质。

5.6.4 内标标准储备液

$\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

选用 ^{115}In 、 ^{45}Sc 、 ^{103}Rh 、 ^{89}Y 为内标元素、内标元素的选择见表B.1。

5.6.5 内标标准使用液

$\rho = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（5.5）稀释内标储备液（5.6.4）配制成内标标准使用液。由于不同仪器使用的蠕动泵管管径不同，在线加入内标时，加入的浓度也不同，因此在配制内标标准使用液时应使内标元素在试样中的浓度为10~50 $\mu\text{g/L}$ 。

5.7 质谱仪调谐溶液

$\rho = 10 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

选用含有锂(Li)、钇(Y)、铍(Be)、镁(Mg)、钴(Co)、铟(In)、铊(Tl)、铅(Pb)和铋(Bi)元素为质谱仪的调谐溶液，用硝酸溶液（5.5）稀释至10 $\mu\text{g/L}$ 。

5.8 氙气

纯度不低于99.999%。

5.9 氦气

纯度不低于99.999%。

6 仪器和设备

- 6.1 电感耦合等离子体质谱仪：仪器工作环境和对电压的要求应根据仪器说明书进行执行，仪器扫描范围：5~250 amu，分辨率：10%峰高出所对应的峰宽应介于 0.6~0.8 amu。
- 6.2 电热鼓风干燥箱，温度波动度：±5℃，控温范围：RT+10~250℃。
- 6.3 聚四氟乙烯密闭消解罐：容量：15 mL，可抗压、耐酸、耐腐蚀，具有泄压功能。
- 6.4 恒温电热板：控温精度±5℃，控温范围：RT~250℃。
- 6.5 分析天平：精度为 0.0001g。
- 6.6 尼龙筛：2 mm。
- 6.7 尼龙筛：0.15 mm。
- 6.8 行星式球磨机。
- 6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照HJ/T 166的相关规定采集和保存土壤和沉积物样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

7.2 样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照HJ/T 166的要求，将采集的样品进行风干、粗磨至过孔径 2 mm筛（6.6）、用行星式球磨机（6.8）细磨至过孔径0.15 mm筛（6.7）。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

7.3 试样的制备

准确称取 0.1000g(±0.0002g)土壤和沉积物样品于聚四氟乙烯消解罐内胆内，加入 1 mL硝酸(5.2)和 3 mL氢氟酸(5.3)，摇匀，静置 30 min后盖上盖子放入消解罐，拧紧消解罐，放入 180℃电热鼓风干燥箱消解 12 h。敞开干燥箱门降温，待温度降至室温后取出消解罐，打开消解罐取出聚四氟乙烯消解罐内胆。打开聚四氟乙烯消解罐内胆盖子，于 120℃恒温电热板上加热赶酸至溶液体积 1 mL以内，加入 1 mL硝酸(5.2)继续赶酸至加溶液体积 1 mL以内，最后加入1+1硝酸溶液(5.4) 2 mL微热，取下转移到 50 mL塑料容量瓶中，冲洗聚四氟乙烯坩埚盖，定容摇匀，上机测试。

7.4 实验室空白试样的制备

随同样品同时制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器调试

8.1.1 仪器的参考条件

仪器标准模式、碰撞/反应池模式等按照仪器使用说明书进行操作。仪器干扰及消除见附录A。

8.1.2 仪器调谐

点燃等离子体，仪器稳定 30 min。使用质谱仪调谐液（5.7）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号的相对标准偏差 $\leq 5\%$ ，在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校正。

8.2 标准曲线的绘制

分别移取一定体积的标准使用液于同一组100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（5.5）稀释定容至刻度，混匀。以硝酸溶液（5.5）为标准系列的最低浓度点，另制备8个浓度点的标准系列，标准系列浓度见表2。内标元素标准使用液在样品雾化之前通过蠕动泵自动加入。

用ICP-MS测定标准溶液，以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

表2 标准系列溶液浓度

元素	镉	锆	钼	钴	硼
C ₀ (μg/L)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₁ (μg/L)	0.05	0.05	0.05	0.05	1.00
C ₂ (μg/L)	0.10	0.10	0.10	0.10	2.00
C ₃ (μg/L)	0.20	0.20	0.20	0.20	5.00
C ₄ (μg/L)	0.50	0.50	0.50	0.50	10.0
C ₅ (μg/L)	1.00	1.00	1.00	1.00	20.0
C ₆ (μg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	50.0
C ₇ (μg/L)	5.00	5.00	5.00	5.00	100
C ₈ (μg/L)	10.0	10.0	10.0	10.0	200

8.3 测定

8.3.1 仪器的参考条件

试样测定前，先用硝酸溶液（5.5）冲洗信号直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。试样测定时应加入与绘制标准时相同量的内标元素标准使用溶液。若样品中待测元素的浓度超出校准曲线范围，用硝酸溶液（5.5）稀释后重新测定。试样溶液基体复杂，多原子离子干扰严重时，可通过氦气（5.9）碰撞/反应池模式技术进行校正。

8.3.2 实验室空白试样的测定

按照8.3.1与试样相同的测试条件测定实验室空白试样。

9 干扰和消除

9.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷干扰等。多原子离子干扰是ICP-MS最主要的干扰来源，可以利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池加以解决，常见的多原子离子干扰见表A.1。同量异位素干扰可以使用干扰校正方程进行校正，或在分析前对样品进行化学分离等方法进行消除，主要的干扰方程见表A.2。氧化物和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

9.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关，可通过内标法、仪器条件最佳化或标准加入法等措施消除。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中元素含量按照公式(1)进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm} \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω —样品中金属元素的含量, mg/kg;

ρ —由标准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 —实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m —称取过筛后样品的质量, g;

V —消解后试样的定容体积, mL;

f —试样的稀释倍数;

W_{dm} —土壤样品干物质的含量, %。

10.2 结果表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致, 最多保留三位有效数字。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6家实验室分别对5种不同含量水平的统一标准土壤样品和沉积物样品进行测定, 实验室内相对标准偏差为0.46%~9.65%, 实验室内相对标准偏差为0.44%~3.52%, 重复性限为0.02mg/kg~16.6mg/kg, 再现性限为0.02mg/kg~16.6mg/kg, 精密度汇总数据见表C.1。

11.2 正确度

6家实验室分别对5种不同含量水平的统一标准土壤样品和沉积物样品进行测定, 相对标准误差为(0.46±0.76)%~(3.06±2.3)%, 正确度汇总数据见表C.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 标准曲线: 每次分析样品均应绘制标准曲线, 曲线的相关系数应在0.999以上。

12.2 内标: 每次分析中必须检测内标的强度, 试样中内标的响应值介于标准曲线响应值的70%~130%, 否则仪器发射漂移或有干扰产生, 应查找原因后重新分析。如果发现基体干扰, 应进行稀释后测定。

12.3 空白: 每批样品至少做2个实验室空白试样, 其测定结果均应低于测定下限。

12.4 实验室控制样品: 每批样品中, 应使用有证标准物质, 其测定值应在标准要求的范围内; 也可在试剂空白中加入每种分析物质, 其加标回收率应在80%~120%之间。

12.5 平行样: 每批应至少有10%的平行双样, 样品数量少于10个时, 应测定一个平行双样; 两个平行样品测定结果的相对偏差应小于等于20%。

13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物, 应集中收集, 分类保管并清楚地做好标记贴上标签, 委托有资质的单位处理。

14 注意事项

- 14.1 实验所用器皿,应在使用前用硝酸溶液(6.5)浸泡至少 12 h 后,用去离子水冲洗干净后再使用。
- 14.2 丰度较大的同位素会产生拖尾峰,影响相邻质量峰的测定。可调整质谱仪的分辨率以减少这种干扰。
- 14.3 在连续分析浓度差异较大的样品标准品时,样品中待测元素(如硼元素)易沉积并滞留在真空界面、雾室和雾化器上会导致记忆干扰,可通过延长样品间的洗涤时间来避免这类干扰的发生。

T/SDSES

附录 A
(资料性)

多原子离子干扰、干扰校对方程

本文件列出ICP-MS测定中常见的多原子离子干扰见表A.1，常用的干扰校对方程见表A.2。

表A.1 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

分子离子	质量	受干扰元素
$^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$	72	Ge
$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$	74	Ge
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	98	Mo
ZrO	106-112	Cd
MoO	108-116	Cd

表A.2 ICP-MS 测定中常用的干扰校对方程

同位素	干扰校对方程
^{98}Mo	$^{98}\text{M}-0.146\times^{99}\text{M}$
^{111}Cd	$^{111}\text{M}-0.027\times^{118}\text{M}-1.63\times^{108}\text{M}$
^{114}Cd	$^{114}\text{M}-0.027\times^{118}\text{M}-1.63\times^{108}\text{M}$
注1：“M”为元素通用符号 注2：在仪器配备碰撞反应池的条件下，选用碰撞反应池技术消除干扰时，可忽略上述干扰校对方程	

附录 B

(资料性)

推荐的分析物质量与内标物

本文件推荐的分析物质量与内标物见表B.1。

表B.1 推荐的分析物质量与内标物

元素	质量数	内标
硼	11	Sc
镉	111	Rh
	114	In
钴	59	Sc
锆	74	Y
钨	95	Rh
	98	Rh

附 录 C
(资料性)
方法的精密度和正确度
表C.1 方法精密度

序号	元素	标准物质	标准物质值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	B	GBW07544 (GSS-53)	54	54.3	1.08~ 5.71	0.92	5.70	5.70
		GBW07549 (GSS-58)	27	27.1	0.54~ 5.75	1.98	2.86	3.01
		GBW07563 (GSS-72)	88	87.6	0.46~ 5.36	0.44	7.45	7.45
		GBW07564 (GSS-73)	125	124	2.82~ 6.73	1.95	16.6	16.6
		GBW07311 (GSD-11)	68	68.4	0.73~ 6.19	0.69	6.67	6.67
		GBW07309 (GSD-9)	54	54.9	1.11~ 9.65	1.96	9.56	9.56
2	Cd	GBW07544 (GSS-53)	0.160	0.163	0.92~ 7.82	1.90	0.02	0.02
		GBW07549 (GSS-58)	0.18	0.18	1.92~ 6.87	1.70	0.02	0.02
		GBW07563 (GSS-72)	0.36	0.36	2.09~ 10.34	1.81	0.06	0.06
		GBW07564 (GSS-73)	0.69	0.69	1.10~ 7.55	1.40	0.09	0.09
		GBW07311 (GSD-11)	2.3	2.30	2.42~ 10.24	1.66	0.44	0.44
		GBW07309 (GSD-9)	0.26	0.26	2.00~ 7.90	1.17	0.03	0.03
3	Co	GBW07544 (GSS-53)	11.0	11.1	1.94~ 9.24	0.98	2.03	2.03
		GBW07549 (GSS-58)	7.6	7.6	1.88~ 2.75	0.69	0.51	0.51
		GBW07563 (GSS-72)	21.9	21.6	3.30~ 7.46	1.61	2.98	2.98
		GBW07564 (GSS-73)	30.3	31.0	1.77~ 8.82	2.46	5.21	5.21
		GBW07311 (GSD-11)	8.5	8.5	0.94~ 4.55	1.11	0.67	0.67
		GBW07309 (GSD-9)	14.4	14.2	3.15~ 5.68	0.87	1.76	1.76
4	Ge	GBW07544 (GSS-53)	1.15	1.17	1.91~ 7.39	1.74	0.17	0.17
		GBW07549 (GSS-58)	1.24	1.24	2.55~ 7.15	1.04	0.18	0.18
		GBW07563 (GSS-72)	2.22	2.20	2.54~ 9.24	3.52	0.36	0.39

表C.1 方法精密度 (续)

序号	元素	标准物质	标准物质值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
4	Ge	GBW07564 (GSS-73)	1.78	1.80	2.28~ 8.67	1.07	0.26	0.26
		GBW07311 (GSD-11)	1.81	1.83	2.99~ 5.66	1.39	0.21	0.21
		GBW07309 (GSD-9)	1.3	1.34	4.61~ 6.50	1.12	0.21	0.21
5	Mo	GBW07544 (GSS-53)	0.86	0.85	2.60~ 8.79	2.37	0.14	0.14
		GBW07549 (GSS-58)	0.62	0.63	4.06~ 8.86	3.00	0.12	0.12
		GBW07563 (GSS-72)	0.43	0.42	5.00~ 8.59	1.60	0.08	0.08
		GBW07564 (GSS-73)	2.7	2.73	1.86~ 10.64	1.53	0.47	0.47
		GBW07311 (GSD-11)	5.9	5.91	1.08~ 10.33	1.26	1.01	1.01
		GBW07309 (GSD-9)	0.64	0.65	4.84~ 7.11	1.13	0.12	0.12

表C.2 方法正确度

标准物质		B	Cd	Co	Ge	Mo
GBW07544 (GSS-53)	$\overline{RE}(\%)$	1.16	2.22	1.04	1.52	1.97
	$S_{RE}(\%)$	0.93	1.69	0.86	1.61	1.88
	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}(\%)$	1.16±1.86	2.22±3.38	1.04±1.72	1.52±3.22	1.97±3.76
GBW07549 (GSS-58)	$\overline{RE}(\%)$	1.44	1.57	0.56	0.72	2.64
	$S_{RE}(\%)$	1.33	1.21	0.32	0.68	1.45
	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}(\%)$	1.44±2.66	1.57±2.42	0.56±0.64	0.72±1.36	2.64±2.9
GBW07563 (GSS-72)	$\overline{RE}(\%)$	0.46	1.54	1.62	2.68	1.74
	$S_{RE}(\%)$	0.38	1.15	1.03	2.10	1.22
	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}(\%)$	0.46±0.76	1.54±2.3	1.62±2.06	2.68±4.2	1.74±2.44
GBW07564 (GSS-73)	$\overline{RE}(\%)$	1.53	1.16	2.46	1.30	1.41
	$S_{RE}(\%)$	1.19	0.74	2.26	0.49	1.25
	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}(\%)$	1.53±2.38	1.16±1.48	2.46±4.52	1.3±0.98	1.41±2.5
GBW07311 (GSD-11)	$\overline{RE}(\%)$	0.64	1.46	0.77	1.37	0.91
	$S_{RE}(\%)$	0.69	0.52	0.95	1.00	0.80
	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}(\%)$	0.64±1.38	1.46±1.04	0.77±1.9	1.37±2	0.91±1.6
GBW07309 (GSD-9)	$\overline{RE}(\%)$	1.90	1.42	1.35	3.06	1.82
	$S_{RE}(\%)$	1.62	1.03	0.86	1.15	1.15
	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}(\%)$	1.9±3.24	1.42±2.06	1.35±1.72	3.06±2.3	1.82±2.3