

# DB 13

河北省地方标准

DB 13/T 5926—2024

## 土壤和沉积物 锡、钡的测定 电感耦合等 离子体质谱法

地方标准信息服务平台

2024 - 02 - 02 发布

2024 - 03 - 02 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。

本文件由河北省地质矿产勘查开发局提出并归口。

本文件起草单位：河北省地质环境监测院、河北浦安检测技术有限公司、河北省地质实验测试中心、河北实朴检测技术服务有限公司、唐山众联环境检测有限公司、河北中科环建检测技术有限公司、沧州燕赵环境监测技术服务有限公司、河北盈通检测技术服务有限公司。

本文件主要起草人：董会军、尉鑫、董建芳、赵轶帅、马天翼、刘雪瑜、赵俊梅、李梓瑶、李伟娇、杨露、郭金龙、刘亚平、刘璐、穆桃李、张璐。

地方标准信息服务平台



# 土壤和沉积物 锡、钡的测定 电感耦合等离子体质谱法

**警告：**使用本文件的人员具备实验室工作经验十分重要。本文件并未指出所有可能安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本文件规定了土壤和沉积物中锡、钡的电感耦合等离子体质谱法测定的方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制、废物处理、注意事项。

本文件适用于土壤和沉积物中锡、钡的测定。

当取样量为0.25 g，消解后定容体积为10 mL时，锡的检出限为0.2 mg/kg，测定下限为0.8 mg/kg，钡的检出限为1.5 mg/kg，测定下限为6.0 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 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复 监测技术导则

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

## 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氢氟酸-高氯酸-盐酸-硝酸混合溶液经电热板消解后，用电感耦合等离子体质谱仪进行检测。根据元素的质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。

## 5 干扰和消除

### 5.1 质谱性干扰

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。

多原子离子干扰是电感耦合等离子体质谱仪最主要的干扰来源，通常由载气或样品中的某些组分在等离子体或接口（系统）中形成，可利用干扰校正方程、仪器优化、碰撞/反应池技术等加以解决。

同量异位素干扰是由于不同元素的同位素具有相同质荷比而不能被质谱仪分辨出来的干扰，可以使用其他质量数消除或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。

氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

## 5.2 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、仪器条件优化或标准加入法、基体匹配等措施降低干扰。

## 6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯或纯度更高级别的试剂。

6.1 实验用水：新制备的二次去离子水或亚沸蒸馏水，电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

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

6.3 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.15 \text{ g/mL}$ 。

6.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.76 \text{ g/mL}$ 。

6.5 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

6.6 硝酸溶液：2 + 98，用（6.2）配制。

6.7 单元素标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$

采用高纯度的金属（纯度大于 99.99%）或其他标准物质配制浓度为 1000 mg/L 的单元素标准储备溶液，亦可购买市售有证标准溶液。

6.8 多元素标准贮备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$

用硝酸溶液（6.6）稀释单元素标准贮备液（6.7）配制。亦可购买市售有证标准溶液。

6.9 多元素标准使用液： $\rho = 1.00 \text{ mg/L}$

用硝酸溶液（6.6）稀释多元素标准贮备液（6.8）配制。亦可购买市售有证标准溶液。

6.10 内标标准贮备液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$

宜选用  $^{72}\text{Ge}$ 、 $^{103}\text{Rh}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{89}\text{Y}$  和  $^{185}\text{Re}$  等为内标元素，可直接购买市售有证标准溶液配制。

6.11 内标标准使用液

用硝酸溶液（6.6）稀释内标标准贮备液（6.10），配制适当浓度内标标准使用液

6.12 调谐溶液： $\rho = 1.00 \text{ }\mu\text{g/L}$

宜选用含有 Li、Be、Mg、Co、Y、In、Ba、Ce、Tl、Pb、Bi、U 等几种或多种元素混合溶液为质谱仪的调谐溶液。可直接购买市售有证标准溶液配制。

6.13 氩气：纯度不低于 99.99%。

注1：内标标准使用液由蠕动泵在线加入，不同仪器蠕动泵内径不同，在线加入内标时，样品混合后的内标浓度参考范围为 5  $\mu\text{g/L}$  ~ 50  $\mu\text{g/L}$ 。

注2：所有元素的标准贮备液配制后均应在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

## 7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）：能够扫描的质量范围为 5 amu~250 amu，分辨率在 10% 峰高处的峰宽优于 1 amu。

7.2 温控多孔位电热板：控制精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，最高温度可设定至 250 $^\circ\text{C}$ 。

7.3 分析天平：感量为 0.1 mg。

7.4 聚四氟乙烯消解管。

7.5 尼龙筛：0.15 mm（100 目）。

7.6 一般实验室常用玻璃器皿。

## 8 样品

### 8.1 样品采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166、HJ 25.2 或 NY/T 395 等相关规定进行采集和保存；沉积物样品按照 GB 17378.3 或 HJ 494 的相关要求进行采集和保存。样品采集、运输和保存过程应避免污染和待测元素损失。

## 8.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），按照GB 17378.5、HJ/T 166 和NY/T 395 等相关要求，将采集的样品进行风干、粗磨、细磨，过尼龙筛（7.5），备用。样品的制备过程应避免污染和待测元素损失。

## 8.3 干物质、水分的测定

土壤样品干物质含量按照 HJ 613 测定。  
沉积物样品含水率按照 GB 17378.5 测定。

## 8.4 试样的制备

称取 0.25 g（精确至 0.0001g）样品（8.2）于聚四氟乙烯消解管（7.4）中，沿内壁加入 6 mL 氢氟酸（6.3）和 2 mL 高氯酸（6.4），使样品和消解液充分混匀，浸泡3 h~ 4 h。

加入 3 mL 盐酸（6.5）和 9 mL 硝酸（6.2），混匀后密闭置于通风橱内的电热板（7.2）上，设置升温程序，待消解温度达到 160℃后维持 1 h。

升温至 200℃，敞开消解 1 h，加入 5 mL 硝酸溶液（6.6），余温至消解液澄清，近干。

冷却后用少量硝酸溶液（6.6）冲洗内壁，转移并定容至 10 mL 容量瓶，待测。

注1：消解时酸试剂的用量和消解温度可根据实际情况酌情调整。

## 8.5 空白试样的制备

不加样品，按照与试样制备（8.4）相同的步骤进行实验室空白试样的制备，保证加酸量一致。

# 9 分析步骤

## 9.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热稳定 30 分钟。用质谱仪调谐液（6.12）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、氧化物和双电荷满足要求的条件下，质谱仪给出的调谐液中所含元素信号强度的相对标准偏差应 $\leq 5\%$ 。在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差值超过 $\pm 0.1$  amu 或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高处所对应的峰宽超过 1.0 amu，应按照仪器使用说明书对质谱仪进行校正。

## 9.2 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳工作条件不同，标准模式、反应模式或碰撞模式按照仪器使用说明书进行操作，常见多原子离子干扰参见附录A中表A.1，元素分析模式参见附录A中表A.2，推荐使用质量数和内标物参见附录A中表A.3，仪器参考条件参见附录A中表A.4。

## 9.3 标准曲线的建立

分别移取一定体积的多元素标准使用液（6.9）于容量瓶中，用硝酸溶液（6.6）稀释定容至刻度，混匀。以硝酸溶液（6.6）作为标准系列的零点，另制备至少5个浓度点的标准系列。标准系列溶液参考浓度见表1。以各元素的浓度为横坐标，对应的响应值和内标响应值的比值为纵坐标，建立标准曲线。

标准曲线的溶液浓度范围可根据测定的实际需要进行调整。

表1 元素标准系列溶液参考浓度

序号	检测项目	单位	标准系列溶液参考浓度						
			$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_3$	$\rho_4$	$\rho_5$	$\rho_6$	$\rho_7$
1	锡(Sn)	μg/L	0.00	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
2	钡(Ba)	μg/L	0.00	20.0	50.0	100	200	500	1000

#### 9.4 试样的测定

每个试样测定前，用硝酸溶液（6.6）冲洗系统直至信号降至最低，待分析信号稳定后开始测定。按照与建立标准曲线（9.3）相同的仪器参考条件和操作步骤进行试样的测定。若试样中待测目标元素浓度超出标准曲线范围，须经稀释后重新测定，稀释液使用硝酸溶液（6.6），稀释倍数为 $f$ 。

#### 9.5 空白试验

按照与试样测定（9.4）相同的仪器参考条件和操作步骤测定空白试样。

### 10 结果计算与表示

#### 10.1 结果计算

10.1.1 土壤样品中待测元素含量 $\omega_1$ （mg/kg），按照公式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times w_{dm} \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- $\omega_1$ ——土壤中待测元素含量，mg/kg；
- $\rho$ ——试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- $\rho_0$ ——空白试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- $V$ ——消解后试样的定容体积，mL；
- $f$ ——试样稀释倍数；
- $m$ ——土壤样品的称样量，g；
- $w_{dm}$ ——样品干物质含量，%。

10.1.2 沉积物样品中待测元素含量 $\omega_2$ （mg/kg），按照公式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times 1000} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- $\omega_2$ ——沉积物中待测元素含量，mg/kg；
- $\rho$ ——试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- $\rho_0$ ——空白试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- $V$ ——消解后试样的定容体积，mL；
- $f$ ——试样稀释倍数；
- $m$ ——沉积物样品的称样量，g；
- $w_{H_2O}$ ——沉积物样品的含水率，%。

#### 10.2 结果标识

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 准确度

#### 11.1 精密度

六家实验室对两种土壤和一种沉积物有证标准物质进行了6次重复测定。金属锡实验室内相对标准偏差范围为1.2%~5.57%，1.2%~6.3%，1.1%~2.2%；实验室间相对标准偏差范围为2.1%~7.4%，重复性限范围为0.3 mg/kg~0.5 mg/kg，再现性限范围为0.5 mg/kg~0.7 mg/kg。金属钡实验室内相对标准偏差范围为0.4%~2.2%，0.6%~1.9%，0.84%~1.8%；实验室间相对标准偏差范围为0.8%~2.0%，重复性限范围为17.1 mg/kg~20.2 mg/kg，再现性限范围为19.6 mg/kg~31.3 mg/kg。

方法精密度结果参见附录B中表B.1。



## 11.2 正确度

六家实验室对两种土壤、一种沉积物有证标准物质进行了6次重复测定。金属锡检测的相对误差范围为-8.8%~4.8%，-3.8%~6.9%，-2.1%~5.7%，金属钡检测的相对误差范围为-1.6%~0.2%，-2.4%~2.8%，-0.85%~1.1%。

六家实验室分别对土壤实际样品进行了加标分析测定，金属锡的加标回收率范围为85.2%~110%，金属钡的加标回收率范围为86.8%~105%。

方法正确度结果参见附录B中表B.2，表B.3。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批次样品应至少分析2个实验室空白试样，测定结果均应低于测定下限。

12.2 每次分析应建立标准曲线，其相关系数应大于0.999。每20个样品或每批次（少于20个样品/批）样品，应分析一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值的相对偏差应 $\leq$ 10%，否则应查找原因或重新建立标准曲线。每批次样品分析完毕后，应进行一次标准曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值的相对偏差应 $\leq$ 30%。

12.3 每批次样品至少按10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq$ 20%。

12.4 每批样品至少通过分析1个有证标准物质或基体加标样品进行验证，测定结果应在有证标准物质给出的不确定度范围内，加标回收率应在80%~120%之间。

12.5 每次分析应测定内标回收率，内标回收率值应在70%~130%之间，否则说明仪器发生漂移或有干扰产生，应查找原因后重新分析。

## 13 废物处理

实验中产生的废物分类收集，统一保管，送有资质单位处置。

## 14 注意事项

14.1 实验所用玻璃器皿须使用1+1硝酸溶液（分析纯）浸泡24h，实验用水洗净后方可使用。

14.2 为保证仪器稳定性和实验准确性，参照仪器说明书，定期对仪器的雾化器、炬管、采样锥和截取锥进行清洗。

地方标准信息服务平台

附 录 A  
(资料性)  
干扰和设备参考条件

表A.1 常见多原子离子干扰

受干扰元素	质量数	多原子离子
锡 (Sn)	118	Co、Ni、RuO、SeAr、BrCl、KrCl、SnH、PdO
钡 (Ba)	137	La <sup>+</sup> 、Ce <sup>+</sup>

表A.2 元素分析模式

元素	分析模式
锡 (Sn)	碰撞反应池
钡 (Ba)	标准/碰撞反应池

表A.3 推荐使用质量数和内标物

元素	质量数	内标
锡 (Sn)	118	<sup>115</sup> In / <sup>185</sup> Re / <sup>103</sup> Rh
钡 (Ba)	137	<sup>115</sup> In / <sup>185</sup> Re / <sup>103</sup> Rh

表A.4 电感耦合等离子体质谱仪参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
采样锥/截取锥	镍/铂锥	雾化器	高盐/同心雾化器
射频功率	1550 W	等离子气流量	15 L/min
载气流量	0.80 L/min	采样深度	5 mm~ 10 mm
辅助气流量	0.40 L/min	分析模式	碰撞反应池
氦气流量	4.5 mL/min	蠕动泵转速	0.3 r/s
雾化室温度	2.7 °C	积分时间	0.3 s
重复次数	3 次	每峰测定点数	3 个

附 录 B  
(资料性)  
精密度和准确度

表A.5 方法精密度汇总表

元素名称	标准样品	标准值 (mg/kg)	测定平均值 (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)
钡	GSS-13	500 ± 15	494	0.4~2.2	0.9	20.2	22.1
	GSS-8a	492 ± 17	490	0.6~1.9	2.0	17.1	31.3
	GSS-30	471 ± 12	470	0.84~1.8	0.8	18.3	19.6
锡	GSS-13	3.3 ± 0.4	3.2	1.2~5.57	5.0	0.3	0.5
	GSS-8a	2.9 ± 0.2	3.0	1.2~6.3	7.4	0.4	0.7
	GSS-30	8.7 ± 0.6	8.5	1.1~2.2	2.1	0.5	0.7

表A.6 方法正确度汇总表(标准样品)

元素名称	标准样品	标准值(mg/kg)	测定平均值(mg/kg)	相对误差(%)
钡	GSS-13	500 ± 15	494	-1.6~0.2
	GSS-8a	492 ± 17	490	-2.4~2.8
	GSS-30	471 ± 12	470	0.85~1.1
锡	GSS-13	3.3 ± 0.4	3.2	-8.8~4.8
	GSS-8a	2.9 ± 0.2	3.0	-3.8~6.9
	GSS-30	8.7 ± 0.6	8.5	-2.1~5.7

表A.7 方法正确度汇总表(加标样品)

元素名称	实际样品浓度(mg/kg)	加标量(mg/kg)	加标回收率(%)
钡	491	300	86.8~105
锡	3.1	3.0	85.2~110

地方标准信息服务平台