

# CCAA 团体标准草案编制说明

基本信息					
标准草案名称	中文	电感耦合等离子体质谱法测定渣场土壤中钒、铬、钴、镍、铜、锌、硒、砷、铁、锰、铅、镉和汞			
	英文	Determination of V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Se, As, Fe, Mn, Pb, Cd, and Hg in Soil of Dressing and Smelting Slag Field by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry			
项目类型	<input checked="" type="checkbox"/> 制定 <input type="checkbox"/> 修订 (被修订标准名称及编号: )		计划编号	2021TB015	
起止时间	2021 年 11 月--- 2022 年 12 月				
标准起草单位	中国计量科学研究院、中国标准化研究院、南京师范大学、中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司、生态环境部南京环境科学研究所、山东省分析测试中心等				
起草组成员	巢静波, 李海峰, 兰韬, 王风贺, 李书钦, 王振华				
项目调整情况	无				
背景、目的和意义					
背景	2016 年 5 月 28 日国务院发布《土壤污染防治行动计划》,明确进行土壤重金属污染防治、开展土壤污染调查、推进土壤污染防治立法以及建立健全法规标准体系的迫切要求。渣场土壤重金属元素监测成为金属矿山安全治理和监管工作的重中之重,相关标准方法的建立是渣场土壤污染防治以及环境管理的前提和基础,可为矿山安全的评估提供技术和方法支持。				
目的	针对选冶渣场土壤基体特点,通过研究测定过程中干扰消除技术,建立痕量元素准确测定方法,在此基础上形成适用于选冶渣场土壤中钒、铬、钴、镍、铜、锌、硒、砷、铁、锰、铅、镉和汞共 13 种元素的电感耦合等离子体质谱测定方法标准,提高选冶渣场土壤中元素分析测试的准确度和水平,进而为渣场污染防治和渣场周边环境修复过程中重金属的监测提供技术支持和标准化方法。				
意义	土壤是经济社会可持续发展的物质基础,保护好土壤环境是推进生态文明建设和维护国家生态安全的重要内容。近年来随着我国冶金行业的快速发展,工业固废产量及堆存量较大,众多选冶渣场中渣体成分复杂、重金属浓度较高,极易导致渣场土壤污染问题,存在极大的环境风险。如何有效地判定、评价与防治选冶渣场重金属污染已成为行业难题。通过选冶渣场土壤中铅、镉、汞、砷等有毒有害元素测定标准化方法的制定和实施,可为矿山安全的评估提供技术和方法支持。				
工作简况					

标准主要起草人 任务分工	<p>中国计量科学研究院：巢静波，负责标准制定工作的组织、协调，相关资料的查阅和收集，方法研究，方法文本、研制报告、编制说明等的起草撰写，组织验证单位进行验证，征集、整理和归纳相关的意见和建议；李海峰，负责资料收集和方法验证。</p> <p>中国标准化研究院：兰韬，标准文本的审查及工作进度的组内协调、文本规范化；</p> <p>南京师范大学：王凤贺，方法验证；</p> <p>中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司：李书钦，方法验证；</p> <p>生态环境部南京环境科学研究所：</p> <p>山东省分析测试中心：王振华，方法验证</p>
主要工作过程	<p>1. 分工情况</p> <p>中国计量科学研究院负责资料调研和收集、标准文本起草、征集初稿意见，其他单位负责方法验证。</p> <p>2. 起草阶段</p> <p>2021 年 11 月 查阅国内外相关资料，确定方法技术路线，准备标准品、试剂、耗材等</p> <p>2021 年 12 月～2022 年 4 月 方法研制、实验条件的优化、方法重现性、准确性考察</p> <p>2022 年 5 月 测定实际样品，形成初步的方法文本</p> <p>2022 年 6 月 进一步完善方法，方法文本及方法研制报告的撰写</p> <p>2022 年 7 月 方法验证方案的设计，组织进行方法验证</p> <p>2022 年 8 月 收集陆续返回的验证报告，方法编制说明的撰写</p> <p>2019 年 9 月 汇总验证单位的方法验证报告，完善相关技术文件</p> <p>2019 年 10 月 征求意见及汇总，完善方法文本、研制报告及编制说明等</p>
标准编制原则和确定标准主要内容的论据	
标准编制原则	<p>目前《GB15618 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》、《GB36600 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》、《GB18598 危险废物填埋污染控制标准》等标准均不专门针对渣场土壤。渣场土壤与常规土壤中所含元素类型虽然基本一致，但渣场土壤往往与尾渣、矿石等相伴，消解难度较大，同时会有与尾矿类型相同的元素浓度高等特点，在样品前处理和测定过程中，均应考虑样品均匀性和仪器测定时的干扰，这也是与农用地和建设用地土壤分析不同之处。基于此，本标准项目选择对选冶渣场土壤修复、安全评估和相应后续管控关注度高、对人类健康危害大以及常见矿区涉及的元素作为研究目标，最终确定该标准包括钒、铬、钴、镍、铜、锌、硒、砷、铁、锰、铅、镉和汞共 13 种元素。在标准制定过程中，按照保持标准的适用性、先进性原则，在样品前处理、测定过程干扰消除和质量控制方面进行了优化，同时注意与其他标准的协调性和统一性。</p>

<p>确定标准主要内容的论据</p>	<p>我国现有土壤中元素检测方法主要有分光光度法、火焰/石墨炉原子吸收分光光度法、原子荧光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。以上方法中 ICP-OES 和 ICP-MS 在多元素同时测定方面具有明显优势,但 ICP-OES 的灵敏度低、部分元素光谱干扰严重。电感耦合等离子体质谱法具备灵敏度高、线性范围宽、选择性好、干扰小的特点,非常适合土壤中痕量元素的测定。因此本标准选择电感耦合等离子体质谱方法作为渣场土壤中元素测定方法。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 适用范围:参考《GB15618 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》、《GB36600 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》、《GB18598 危险废物填埋污染控制标准》三项标准中对于土壤污染风险元素、土壤修复效果评估中监测元素的限定,结合我国目前主要的矿区类型,本标准项目选择对选冶渣场土壤修复、安全评估和相应后续管控关注度高、对人类健康危害大以及常见矿区涉及的元素作为研究目标,最终确定该标准包括钒、铬、钴、镍、铜、锌、硒、砷、铁、锰、铅、镉和汞共 13 种元素。</li> <li>2. 规范性引用文件:列出了参考的国家标准、国家环境标准、规范性文件和地方标准的名称和编号。</li> <li>3. 术语和定义:参照 JJF1001 通用计量术语和定义,给出了测量重复性和测量精密度的定义。</li> <li>4. 方法原理:本标准文本涉及钒、铬、钴、镍、铜、锌、硒、砷、铁、锰、铅、镉和汞共 13 种元素,考虑到砷、硒、汞容易在湿法消解过程中易挥发损失,故本标准设计两种样品消解方式:微波消解和湿法消解,并针对不同的消解方法设定消解用酸的体系。方法原理部分阐述了电感耦合等离子体质谱仪测定土壤中元素的定性、定量原理以及测定流程描述,即:土壤消解液由载气带入电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)雾化系统进行雾化后,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在高温和惰性气体形成的等离子体炬焰中被充分蒸发、解离、原子化和电离,最终转化成带电荷的正离子,产生的离子经离子光学透镜聚焦后进入质量分析器并按照荷质比分离。在一定浓度范围内,离子的质荷比所对应的响应值与其浓度成正比。通过绘制不同元素与内标元素比值对应浓度的标准曲线进行元素定量分析。</li> <li>5. 干扰和消除:土壤基体复杂,含盐量高,在测定过程中会形成质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰是由于仪器的测定原理造成的,包括土壤中干扰元素或者测定元素在等离子体炬焰中形成的多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。多原子离子干扰是 ICP-MS 测定过程中最主要的干扰来源,消除干扰的方法可通过仪器条件优化如改变检测器和离子透镜电压参数、采用碰撞反应池技术的碰撞模式或者加氧、加氢气等反应模式以及采用干扰校正方程等措施加以解决。同量异位素干扰可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,元素测定过程中用到的多原子离子干扰消除模式及干扰校正方程见附录 A。氧化物离子干扰和双电荷离子干扰可通过调节仪器参数降低影响。上述干扰消除模式尤其是碰撞反应池技术是目前 ICP-MS 测定过程中较为有效的干扰消除方式。非质谱干扰主要是由于土壤样品的高盐基体引起的,基体会引起土壤中待测元与标准溶液中相应元素在电离效率、进样流速等方面的差异,产生的干扰包括基体抑制、空间电荷效应和物理效应干扰等。物理干扰的程度与样品基体性质有关,在测定过程中可采用适当稀释样品、内标法、优化仪器条件等措施消除和降低干扰。</li> <li>6. 试剂和材料:标准文本中列出了样品消解、测定和仪器调谐过程中所使用的酸、</li> </ol>
--------------------	--

<p>确定标准主要内容的论据</p>	<p>7. 仪器和设备：列出了样品称量和测定、前处理设备，并给出了相应的参数要求。电感耦合等离子质谱仪要求能够扫描的质量范围为 <math>5\text{ u}\sim 260\text{ u}</math>，分辨率在 10%峰高处的峰宽应介于 <math>0.6\text{ u}\sim 0.8\text{ u}</math>。考虑到土壤样品基体的复杂性，明确列出 ICP-MS 需配备碰撞反应池技术以消除基体干扰。样品消解是实现准确测定的前提和基础，本标准文本规定湿法消解和微波消解可实现的最高温度、温度控制精度和微波消解功率，保证土壤样品实现完全消解。为保证消解效果，文本中提出湿法消解采用耐腐蚀的石墨消解仪，该仪器可将消解罐置于消解孔位中，保证消解时样品所处位置能够完全包覆在消解孔中，保证消解效果。</p> <p>8. 样品：该部分包括样品采集和保存、样品制备、样品消解和水分的测定四部分。样品采集和保存参照 HJ/T 166 和 GB 17378.5 的要求进行，样品制备是在环境温度不超过 <math>40^{\circ}\text{C}</math> 条件下进行自然风干。考虑到样品制备过程中的均匀性，对风干后的样品分别进行粗磨和细磨，最终细磨后的样品过孔径 <math>0.074\text{ mm}</math> (200 目)筛，以最大程度保证样品的均匀性。样品消解部分，考虑到样品中 V、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Hg、Cd、Se 容易从土壤中溶出，且易挥发元素如 As、Se、Hg 等元素的前处理宜采用微波消解法，为保证消解效果，称样量取 <math>0.10\text{ g}</math>，消解体系为 <math>\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}</math>；由于汞容易挥发，除 Hg 外的其他元素也可采用 <math>\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}</math>(混合比例按需要进行调整)消解体系进行湿法消解。微波消解的称样量、用酸体积和消解温度是消解关键因素。前期研究表明：微波消解取样量大于 <math>0.1\text{ g}</math> 时，样品消解不完全，容易造成铁、铬等元素回收率低，因此选择称样量为 <math>0.1\text{ g}</math>。为避免消解后酸度过大，当加入 <math>5\text{ mL}</math> 重蒸 <math>\text{HNO}_3</math>、<math>2\text{ mL}</math> HCl 和 <math>2\text{ mL}</math> HF 于次日置于微波炉中消解，消解温度最高温度达到 <math>210^{\circ}\text{C}</math> 时，消解效果最好。而对于湿法消解，由于消解为常压消解，因此需要采用 <math>\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}</math> 混合酸体系进行消解，消解最高温度设定为 <math>190^{\circ}\text{C}</math> 且需要根据消解情况适当调整酸的用量。在进行元素分析的同时需要对土壤的含水量进行测定，经前期实验，样品在 <math>105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}</math> 的烘箱中干燥 <math>1\text{ h}</math>，为防止待测元素沾污，烘干的样品一般只用于水分的测定，不用于元素的分析。</p> <p>9. 分析步骤：主要包括测定前电感耦合等离子体质谱仪的调谐和仪器校正、仪器条件设置、标准曲线绘制、样品测定和空白的测定，以满足准确测定的要求。仪器调谐部分对于质量轴准确性和分辨率进行了要求，即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 <math>\pm 0.1\text{ u}</math> 或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高处所对应的峰宽超过 <math>0.6\text{ amu}\sim 0.8\text{ amu}</math> 的范围，应按照仪器使用说明书对质谱仪进行校正。根据待测元素干扰和市场上涉及的仪器类型，在仪器条件设置部分，给出了仪器基本参数，尤其是给出了碰撞、反应气的流速以满足干扰消除要求。同时给出了详细的测定元素监测质量数、内标元素及干扰消除模式详细信息。对于受干扰比较大的铬、铁元素，推荐分别采用 <math>\text{H}_2</math> 和 He 模式对测定结果进行比较验证。内标应选择试样中不含有的元素，或浓度远大于试样本身含量的元素。并列出了适合土壤测定的 <math>^{103}\text{Rh}</math>、<math>^{195}\text{Pt}</math> 或 <math>^{209}\text{Bi}</math> 作为内标元素。标准曲线的配制除零点外，另制备至少 5 个浓度点的标准系列，并给出了标准系列中各元素的浓度参考范围，实际样品测定时可根据初测含量进行调整。样品测定可采用直接加入或者在线加入内标的方式，考虑到特定矿区渣场土壤中往往含有较高含量的该特定元素，因此在样品测定时应考虑该元素基体的影响，必要时对标准曲线进行基体匹配。同时进行空白实验。</p> <p>10. 结果计算与表示：本部分列出了土壤中 13 种元素含量的计算公式，并规定了结果报告中小数点的位数为保留三位有效数字。</p>
--------------------	--

确定标准主要内容的论据	<p>11. 精密度和准确度：该部分对测定方法的精密度和准确度进行了建议，测量前应采用适当的方法进行方法确认，包括加标回收率验证、标准物质验证等。根据方法研究和典型渣场土壤测定结果，准确度要求：加标回收率原则控制在90%~110%之间，或者测定结果在标准物质特性量值不确定度范围内。精密度要求：被测元素含量<math>\leq 1 \text{ mg/kg}</math>时，实验室内精密度应控制在<math>&lt; 15\%</math>；被测元素含量介于<math>1\text{mg/kg}\sim 50 \text{ mg/kg}</math>时，实验室内精密度应控制在<math>&lt; 10\%</math>；被测元素含量<math>\geq 50 \text{ mg/kg}</math>时，实验室内精密度应控制在<math>&lt; 5\%</math>。</p> <p>12. 质量保证和质量控制：为保证测定结果的计量溯源性，该标准规定应优先选择具有可靠溯源性的国家有证标准物质用于标准曲线绘制和方法确认。对于痕量元素，空白对测定结果的影响相对较大，因此要求：每批样品至少应包括3个空白试样，空白值应符合下列情况之一才能被认为是可接受的空白值应低于方法检出限或低于标准限值10%或低于每一批样品最低测定值的10%。由于汞具有记忆效益且标准曲线部分元素浓度较低，因此应每次测定时均需配制校准曲线，且不计空白校准曲线点不应少于4点，待测样品浓度点应在校准曲线中间点附近，曲线的相关系数应不小于0.999。</p>
与现行法律法规、强制性标准和其他有关标准的关系	
法律法规和强制性标准的关系	<p>伴随着我国制造业和工业的崛起，生态环境尤其是矿区承载了巨大的风险和压力，为此，我国制订了一系列的相关标准。例如 DB43T 1125-2016《重金属污染场地土壤修复标准》、《GB18598 危险废物填埋污染控制标准》、《GB15618 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》、《GB36600 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》、DB3/2206-2015《河北省农田土壤重金属污染修复技术规范》、2014年《贵州省一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》、《贵州铅锌矿采冶废渣污染场地原位（综合治理）修复工程指南（试行）》等一系列规范和标准。本标准主要是针对选冶渣场土壤修复、污染风险评估和管控，为上述相关标准的提供技术支撑和方法保障。</p>
与其他有关标准的关系	<p>推荐性国家标准：为 GB 15618-2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》；GB36600-2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》等管控标准提供不同于应用场景的选冶渣场元素分析标准化方法；</p> <p>推荐性行业标准：为DB43T 1125-2016《重金属污染场地土壤修复标准》、DB3/2206-2015《河北省农田土壤重金属污染修复技术规范》等提供选冶渣场元素分析标准化方法；与HJ 832-2017《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》和HJ 803-2016《土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》相比，该标准在样品制备方面要求细磨至通过200目筛，保证了测定样品的均匀性；在样品前处理方面做了细化，在分析测定质量控制方面提出了如计量溯源性保证、准确度和精密度等具体化的较高要求。</p> <p>团体标准：/</p> <p>国际标准和国外先进标准：/</p>

重大分歧意见的处理经过和依据
贯彻该标准的要求和措施建议