

# 团 体 标 准

T/CCAA XX—XXXX

## 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

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

(征求意见稿)

202X -XX -XX 发布

202X - XX - XX 实施

中国认证认可协会 发布





# 目 次

目 次 .....	II
前 言 .....	II
引 言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 方法原理 .....	1
5 干扰和消除 .....	2
5.1 质谱干扰 .....	2
5.2 非质谱干扰 .....	2
6 试剂和材料 .....	2
6.1 硝酸 .....	2
6.2 盐酸 .....	2
6.3 氢氟酸 .....	2
6.4 高氯酸 .....	2
6.5 硝酸溶液 .....	2
6.6 标准溶液 .....	2
6.7 调谐液 .....	3
7 仪器和设备 .....	3
7.1 电感耦合等离子体质谱仪 .....	3
7.2 雾化器、连接管、矩管 .....	3
7.3 鼓风干燥箱 .....	3
7.4 石墨消解仪 .....	3
7.5 微波消解仪 .....	3
7.6 聚四氟乙烯消解罐 .....	3
7.7 电子天平 .....	4
7.8 容量瓶 .....	4
7.9 尼龙筛 .....	4
8 样品 .....	4
9 分析步骤 .....	5
10 结果计算与表示 .....	6
11 精密度和准确度 .....	7
12 质量保证和质量控制 .....	7
附 录 A （资料性） 多原子离子干扰和干扰校对方程 .....	9



## 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。

请注意本文件的其他内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件起草单位：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。

本文件主要起草人：巢静波、李海峰、兰韬、王风贺、李书钦、王振华。

## 引 言

近年来，为规范选冶渣场土壤重金属测定方法，根据《中华人民共和国环境保护法》、《国务院关于印发土壤污染防治行动计划的通知》(国发〔2016〕31号)、《污染地块环境管理办法(试行)》、《工业企业场地环境调查评估与修复工作指南(试行)》、《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》等有关法律和通知的规定，结合污染修复实际需求，制定本技术规范。

指南规定了选冶渣场污染地块修复前后土壤重金属测定的工作程序、方法、内容。





# 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

## 1 范围

本技术规范适用于矿山选冶渣场污染地土壤污染元素钒、铬、钴、镍、铜、锌、硒、砷、铁、锰、铅、镉和汞的测定程序、方法。

## 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。

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

GB/T36197 土壤质量 土壤采样技术指南

GB18598 危险废物填埋污染控制标准

HJ832 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法

HJ803 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

JJF1343 标准物质定值的通用原则及统计学原理

JJF1001 通用计量术语及定义

DB43/T1165 重金属污染场地土壤修复标准

DB13 河北省农田土壤重金属污染修复技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 测量重复性 measurement repeatability

在一组重复性测量条件下的测量精密度。

### 3.2 测量精密度 measurement precesion

在规定条件下，对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得值间的一致程度。

## 4 方法原理

土壤以硝酸-盐酸-氢氟酸( $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ )体系的微波消解或用硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸( $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4\text{-HF}$ )体系的湿法消解后，采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。

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。

## 5 干扰和消除

### 5.1 质谱干扰

质谱干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。

多原子离子干扰是ICP-MS最主要的干扰来源，可利用仪器条件优化、碰撞反应池技术以及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，本实验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。

### 5.2 非质谱干扰

非质谱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。其干扰程度与样品基体性质有关，可采用稀释样品、内标法、优化仪器条件等措施消除和降低干扰。

## 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试剂，实验用水为新制备的超纯水。

### 6.1 硝酸

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

### 6.2 盐酸

$\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

### 6.3 氢氟酸

$\rho(\text{HF}) = 1.49 \text{ g/mL}$ ，优级级。

### 6.4 高氯酸

$\rho(\text{HClO}_4) = 1.76 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

### 6.5 硝酸溶液

3+97，用（6.1）配制。

### 6.6 标准溶液

#### 6.6.1 单元素标准储备液

钒、铬、钴、镍、铜、锌、硒、砷、铁、锰、铅、镉和汞的单元素有证标准物质。

#### 6.6.2 多元素混合标准储备溶液

$\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。用硝酸溶液（6.5）稀释V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mn、Pb、Hg、Fe、Cd、Se单元素溶液标准储备液（6.6.1）配制成多元素混合标准储备溶液。亦可购买市售有证标准物质。

#### 6.6.3 多元素混合标准使用液

$\rho=200\text{ }\mu\text{g/L}$ 。用硝酸溶液（6.5）稀释V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mn、Pb、Hg、Fe、Cd、Se多元素混合标准储备溶液（6.6.2）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。

#### 6.6.4 内标标准储备液

$\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。宜选用 $^{103}\text{Rh}$ 、 $^{185}\text{Re}$ 、 $^{195}\text{Pt}$ 、 $^{209}\text{Bi}$ 为内标元素。可用高纯度的金属（纯度大于99.99%）或金属盐类（基准或高纯试剂）配制。亦可购买市售有证标准物质进行配制，介质为硝酸溶液（6.5）。

#### 6.6.5 内标标准使用液

$\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。用硝酸溶液（6.5）稀释内标标准储备液（6.6.4）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，应根据元素含量选择蠕动泵管中内标浓度，一般为 $10\text{ }\mu\text{g/L}\sim 50\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

### 6.7 调谐液

$\rho=10\text{ }\mu\text{g/L}$ 或 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 。宜选用含有Li、Be、Mg、Y、Co、In、Tl和Bi元素的溶液为质谱仪的调谐液。可用高纯度的金属（纯度大于99.99%）或金属盐类（基准或高纯试剂）进行配制，亦可购买市售有证标准物质进行配制。

## 7 仪器和设备

### 7.1 电感耦合等离子体质谱仪

能够扫描的质量范围为 $5\text{ }u\sim 260\text{ }u$ ，分辨率在10%峰高处的峰宽应介于 $0.6\text{ }u\sim 0.8\text{ }u$ 。配备碰撞反应池技术。

### 7.2 雾化器、连接管、矩管

均为耐氢氟酸PFA系统。若使用玻璃/石英进样系统，HF含量应低于0.1%。

### 7.3 鼓风干燥箱

温度范围（ $50\sim 200$ ） $^{\circ}\text{C}$ 。

### 7.4 石墨消解仪

最高温度可达 $400^{\circ}\text{C}$ ，控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。消解孔位间温度相差不超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

### 7.5 微波消解仪

输出功率（ $800\sim 1600$ ）W，具有可编程控制功能，可对温度、压力和时间（升温时间和保持时间）进行消解全过程监控，具有安全防护功能。

### 7.6 聚四氟乙烯消解罐

体积 $30\text{ mL}$ ，具有带孔盖子。

7.7 电子天平

最小分度值 0.1 mg。

7.8 容量瓶

50 mL。

7.9 尼龙筛

0.074 mm 孔径（200 目）。

8 样品

8.1 样品采集和保存

参照HJ/T 166和GB 17378.5的要求进行土壤的采集和保存。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

8.2 样品制备

参照HJ/T 166和GB 17378.5的要求，取适量土壤样品平铺在干净的搪瓷盘或玻璃板上，除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，在环境温度不超过 40℃条件下，自然风干后进行粗磨，过2 mm样品筛，将>2 mm的土块粉碎后过2 mm样品筛，混匀，用球磨机磨细，过孔径0.074 mm (200目)筛(7.7)，混匀后放入玻璃瓶中待测。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

8.3 样品消解

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，称样量为0.10 g，消解体系为HNO<sub>3</sub>-HCl-HF；除Hg外的其他元素也可采用HNO<sub>3</sub>-HCl-HClO<sub>4</sub>-HF(混合比例按需要进行调整)消解体系进行湿法消解。

8.3.1 微波消解

准确称取0.10 g土壤样品于微波消解罐中，加入5 mL重蒸HNO<sub>3</sub>、2 mL HCl和2 mL HF浸泡过夜，第二日置于微波炉中消解，微波消解程序见表1。消解完毕后冷却至室温，转移至50 mL容量瓶中，用去离子水定容至50 mL，待测。

表1 微波消解程序

步骤	功率(W)	升温时间(min)	温度(℃)	保持时间(min)
1	1600	30	170	20
2	1600	40	210	30

8.3.2 湿法消解

准确称取 0.1g 样品于带盖聚四氟乙烯消解罐中，采用消解液体体系为 HNO<sub>3</sub>-HCl-HClO<sub>4</sub>-HF 的湿法消解，具体消解过程简述如下：先加入 6 mL HNO<sub>3</sub>、3 mL HCl、3 mL HF 于 120℃加热 2 h，然后将温度升至 190℃持续加热 3 h；根据消解情况补加 2 mL HNO<sub>3</sub>、2 mL HF 和 2 mL HClO<sub>4</sub>，待样品消解完全后，将温度降至 120℃，蒸酸至约 1 mL-2 mL，转移至 50 mL 容量瓶中，用去离子水定容至 50 mL，待测。

8.3.3 空白样品的制备

不加样品，按照与试样的制备相同步骤制备实验室空白试样。

#### 8.4 水分的测定

在进行元素分析的同时应进行含水量测定。将玻璃皿在 $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥1 h，烘干后立即转移于干燥器中冷却至室温，称量。用样品勺将10 g~15 g 风干土壤试样，盖上盖，测定玻璃皿和土壤的质量，精确至0.1 mg。把放有土壤试样的玻璃皿打开盖子放进  $105^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中，烘干至恒重。放入干燥器中冷却至室温后准确称重，计算样品含水量。该样品一般只用于水分的测定，不用于元素的分析。

### 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。用质谱仪调谐液对仪器的灵敏度、氧化物离子和双电荷离子进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物离子产率和双电荷离子产率满足要求的条件下，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 $<5\%$ 。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 $\pm 0.1 u$ 或调谐元素信号的分辨率在10%峰高处所对应的峰宽超过 $0.6 u\sim 0.8 u$ 的范围，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

仪器参数条件见表2，推荐使用和检测的同位素、内标元素及干扰消除模式见表3。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

参数	RF 功率	采样深度	载气流速	辅助气流速	He/H <sub>2</sub> 流速	积分时间
设置条件	1500 W	8.0 mm	1.05 L/min	0.1 L/min	3~5 L/min	0.3 s

表 3 测定元素、监测质量数、内标元素及干扰消除模式

测定元素	监测质量数	内标元素	干扰消除模式	测定元素	监测质量数	内标元素	干扰消除模式
V	51	<sup>103</sup> Rh	He	As	75	<sup>103</sup> Rh	He
Cr	52, 53	<sup>103</sup> Rh	H <sub>2</sub> /He	Fe	56	<sup>103</sup> Rh	H <sub>2</sub> /He
Co	59	<sup>103</sup> Rh	He	Mn	55	<sup>103</sup> Rh	He
Ni	60	<sup>103</sup> Rh	He	Pb	208	<sup>195</sup> Pt 或 <sup>209</sup> Bi	He
Cu	63	<sup>103</sup> Rh	He	Cd	114	<sup>103</sup> Rh	He
Zn	66	<sup>103</sup> Rh	He	Hg	202	<sup>195</sup> Pt 或 <sup>209</sup> Bi	He
Se	78	<sup>103</sup> Rh	H <sub>2</sub>	/	/	/	/

#### 9.3 标准曲线的绘制

分别移取一定体积的多元素标准储备溶液(6.6.4)于同一组100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(6.5)稀释定容至刻度，混匀。以硝酸溶液(6.5)为标准系列的最低浓度点，另制备至少5个浓度点的标准系列，标准系列浓度见表4。内标标准使用液(6.6.5)可直接加入到标准系列和样品中，也可通过蠕动泵在线加入。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。按优化的仪器参考条件(9.2)，将

标准系列从低浓度到高浓度依次导入雾化器进行分析，以各元素的质量浓度为横坐标，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。标准曲线的浓度范围可根据测定实际需要进行调整。

表 4 标准系列溶液浓度

元素	C <sub>0</sub> (μg/L)	C <sub>1</sub> (μg/L)	C <sub>2</sub> (μg/L)	C <sub>3</sub> (μg/L)	C <sub>4</sub> (μg/L)	C <sub>5</sub> (μg/L)
V	0	10	20	40	60	80
Cr	0	10	20	40	60	80
Co	0	1	5	10	20	50
Ni	0	5	10	20	30	40
Cu	0	5	10	20	30	40
Zn	0	10	30	60	90	180
Se	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
As	0	1	5	10	20	50
Fe	0	10	30	60	90	180
Mn	0	5	10	20	30	40
Pb	0	1	5	10	20	50
Cd	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
Hg	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8

#### 9.4 样品的测定

每个试样测定前，用硝酸溶液(6.5)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(6.5)，稀释倍数为 f。

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。

#### 9.5 实验室空白试样的测定

按照与试样的测定(9.4)相同的仪器参考条件和操作步骤测定实验室空白试样。

### 10 结果计算与表示

#### 10.1 结果计算

土壤样品中各金属元素的含量  $\omega$  (mg/kg)，按下式进行计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{DM}} \times 10^{-3}$$

式中： $\omega$ —土壤样品中金属元素的含量，mg/kg；

$\rho$ —由校准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度，μg/L；

$\rho_0$ —实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度，μg/L；

$V$ —消解后试样的定容体积，mL；

$m$ —称取土壤样品的质量，g；

$W_{DM}$ —土壤样品干物质的含量，%；

$f$ —稀释因子

## 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 精密度和准确度

### 11.1 准确度

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。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。

### 11.2 精密度

被测元素含量 $\leq 1$  mg/kg时，实验室内精密度应控制在 $< 15\%$ ；被测元素含量介于1mg/kg~50 mg/kg时，实验室内精密度应控制在 $< 10\%$ ；被测元素含量 $\geq 50$  mg/kg时，实验室内精密度应控制在 $< 5\%$ 。

## 12 质量保证和质量控制

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。

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%。

每次分析应建立校准曲线，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。





## 附 录 A

(资料性)

## 多原子离子干扰和干扰校对方程

表A.1 给出了ICP-MS测定中常见的多原子离子干扰，表A.2 给出了常用的干扰校对方程。

表A.1 ICP-MS测定中常见的多原子离子干扰

多原子离子	质量数	受干扰元素	多原子离子	质量数	受干扰元素
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50	V、Cr	$^{32}\text{S}_2^+$	64	Zn
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	51	V	$^{130}\text{Ba}^{2+}$	65	Cu
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V	$^{132}\text{Ba}^{2+}$	66	Cu
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	52	Cr	$^{134}\text{Ba}^{2+}$	67	Cu
$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se
$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$	53	Cr	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$	78	Se
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr	$^{40}\text{Ar}_2^+$	80	Se
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	54	Cr	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$	80	Se
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr、Fe	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	80	Se
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	55	Mn	$^{81}\text{Br}^1\text{H}^+$	82	Se
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	56	Fe	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	111	Cd
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	57	Fe	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	111	Cd
$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	63	Cu	$^{114}\text{Sn}^+$	114	Cd
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	64	Zn	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	114	Cd

表A.2 ICP-MS测定中常见的干扰消除方程

元素	干扰校对方程
$^{51}\text{V}$	$[51]\text{M} \times 1 - [53]\text{M} \times 3.127 + [52]\text{M} \times 0.353$
$^{75}\text{As}$	$[75]\text{M} \times 1 - [77]\text{M} \times 3.127 + [82]\text{M} \times 2.733 - [83]\text{M} \times 2.757$
$^{82}\text{Se}$	$[82]\text{M} \times 1 - [83]\text{M} \times 1.009$
$^{111}\text{Cd}$	$[111]\text{M} \times 1 - [108]\text{M} \times 1.073 - [106]\text{M} \times 0.712$
$^{114}\text{Cd}$	$[114]\text{M} \times 1 - [118]\text{M} \times 0.027 - [108]\text{M} \times 1.63$
$^{208}\text{Pb}$	$[206]\text{M} \times 1 + [207]\text{M} \times 1 + [208]\text{M} \times 1$

注 1: “M”为通用元素符号。

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。