



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

土壤质量 土壤中 22 种元素的测定 酸溶- 电感耦合等离子体质谱法

Soil quality — Determination of 22 elements — Dissolution with acids and
inductively coupled plasma mass spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 干扰及消除	1
5 试剂	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果的计算与表达	3
10 检出限和定量限	4
11 精密度和准确度	5
12 质量保证和控制	5
13 废物处理	5
附 录 A （资料性）	6
附 录 B （资料性）	7
附 录 C （资料性）	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。

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

本文件由中华人民共和国农业农村部提出。

本文件由全国土壤质量标准化技术委员会（SAC/TC404）归口。

本文件起草单位：中国科学院南京土壤研究所、中国环境科学研究院、黑龙江省地质矿产实验测试研究中心、江苏申达检验有限公司。

本文件主要起草人：

土壤质量 土壤中 22 种元素的测定 酸溶-电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件规定了测定土壤中22种元素的酸溶-电感耦合等离子体质谱法。

本文件适用于通过合适方法均一化的所有类型的土壤中锂、铍、铈、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、锶、钼、镉、铋、钨、铊、铅、铋、钍和铀等22种元素的测定。

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，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 6682-2008 分析实验室用水国家标准

GB/T 36197-2018 土壤质量 土壤采样技术指南

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 干扰及消除

4.1 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。多原子离子干扰可以利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术加以解决，常见的多原子离子干扰见附录B表B.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，主要的干扰校正方程见附录B表B.2。氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

4.2 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。可通过内标校正法、仪器条件最佳化或标准加入法等措施消除。

5 试剂

实验用水应符合GB/T 6682 一级水的相关要求。

5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯或更高纯度。

5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯或更高纯度。

5.3 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.15 \text{ g/mL}$ ，优级纯或更高纯度。

5.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68 \text{ g/mL}$ ，优级纯或更高纯度。

5.5 盐酸溶液：2 mol/L。

5.6 硝酸溶液：2%(体积比)。

5.7 标准溶液：锂(Li)、铍(Be)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、锶(Sr)、钼(Mo)、镉(Cd)、锑(Sb)、钡(Ba)、钨(W)、铊(Tl)、铅(Pb)、铋(Bi)、钍(Th)和铀(U)，采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准贮备液。

5.8 内标元素贮备液(1000 mg/L)：铑(Rh)、铼(Re)等采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素内标标准贮备液。

5.9 氩气(Ar)：氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

5.10 氦气(He)：氦气($\geq 99.995\%$)。

6 仪器和设备

6.1 分析天平：精度为0.1 mg。

6.2 筛：非金属材质，孔径为0.149 mm，100目。

6.3 消化容器：聚四氟乙烯材质，50 mL~60 mL。

6.4 石墨消解仪：具温控及阶段升温功能，控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，最高温度不低于 180°C 。

6.5 电感耦合等离子体质谱仪。

6.6 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 土壤样品采集和保存

土壤样品按照GB/T 36197-2018要求采集和保存。

7.2 土壤样品的制备

采集的土壤样品经风干、粉碎后，过0.149 mm尼龙筛(100目)，待用。

7.3 试样的制备

土壤样品在 105°C 下烘4 h后，置于干燥器中平衡1 h，再称取0.1 g(精确至0.1 mg)样品，置于聚四氟乙烯消化管中，加少量水润湿，加入3 mL硝酸(5.1)，3 mL氢氟酸(5.3)，1 mL高氯酸(5.4)，置于石墨消解仪上， 120°C 加热0.5 h(不含升温时间)，再将温度提升至 140°C ，加热1 h(不含升温时间)，再将温度提升至 160°C (不含升温时间)，加热2 h，待样品白烟冒尽，取下稍冷，再加入2 mL氢氟酸(5.3)，0.5 mL高氯酸(5.4)，3 mL硝酸(5.1)，在 160°C 下加热2 h，待所加酸液完全赶尽后加入2 mL 2 mol/L盐酸溶液(5.5)，温热溶解残渣，再用一级水定容至50 mL，摇匀后立即转移至干燥洁净的聚乙烯离心管中，保存备用。若样品有机质含量较高，可适当加入硝酸-高氯酸消解直至黑色碳化物消失。

7.4 空白试样

不加土壤样品，按条件（7.3）进行处理，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考测试条件

8.1.1 仪器操作条件

仪器操作条件见附录B表B.3；元素分析模式见附录B表B.4。

注：对没有合适消除干扰模式的仪器，需采用干扰校正方程对测定结果进行校正，铅、镉、砷、钼、钒等元素干扰校正方程见附录B表B.2

8.1.2 测定参考条件

在调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法，根据待测元素的性质选择相应的内标元素，待测元素和内标元素的 m/z 见表B.5。

8.2 标准曲线的制作

将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中，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，绘制标准曲线，推荐元素标准溶液系列质量浓度参见表A.1。

8.3 测定

8.3.1 样品的测定

在与建立校准曲线相同的条件下，测定试样（7.3）的待测元素信号计数（cps）与内标元素响应信号计数（cps）的比值，由该比值在校准曲线上查得待测元素含量。样品测量过程中，若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，样品需稀释后重新测定。

8.3.2 空白试样的测定

按照与试样测定（8.3.1）的相同条件测定空白试样（7.4）。

9 结果的计算与表达

9.1 结果计算

土壤样品中待测元素的质量分数（mg/kg）按公式（1）计算：

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times v}{m \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

ω ——烘干土壤样品中待测元素的质量分数，mg/kg；

ρ_1 ——由校准曲线计算试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——由校准曲线计算空白试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

v ——消解后试样定容体积，mL；

m ——烘干消解试样的称取量，g。

9.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字，当小于10.0 mg/kg 时，小数点后保留两位。有证标准物质测定结果保留位数参照标准值结果。

10 检出限和定量限

土壤样品以0.1 g定容体积至50 mL计算，本方法各元素的检出限和定量限见表1。

表1 检出限及定量限

序号	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
1	锂	Li	0.050	0.200
2	铍	Be	0.001	0.002
3	钪	Sc	0.077	0.308
4	钒	V	0.050	0.200
5	铬	Cr	1.67	6.66
6	锰	Mn	0.963	3.85
7	钴	Co	0.001	0.004
8	镍	Ni	0.494	1.97
9	铜	Cu	0.547	2.19
10	锌	Zn	1.79	7.18
11	砷	As	0.302	1.21
12	锶	Sr	0.856	3.42
13	钼	Mo	0.027	0.108
14	镉	Cd	0.014	0.056
15	锑	Sb	0.020	0.079
16	钡	Ba	1.64	6.56
17	钨	W	0.039	0.157
18	铊	Tl	0.003	0.014
19	铅	Pb	0.390	1.56
20	铋	Bi	0.164	0.655
21	钍	Th	0.001	0.005
22	铀	U	0.263	1.05

11 精密度和准确度

11.1 精密度

酸溶-石墨消解法的实验室内相对标准偏差为0%~19.8%，实验室间相对标准偏差为0.76%~18.56%。

11.2 准确度

此方法的相对标准偏差范围为0.25%~9.97%，相对标准误差范围为-5.81%~17.6%。

12 质量保证和控制

12.1 空白实验

每批样品须至少测定2个空白试样，空白值应低于方法检测下限，否则应检查试验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度及仪器性能等。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制标准曲线，校准曲线的相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 。

每分析20个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

12.4 准确度控制

每批样品至少分析两个有证标准物质质控样，有证标准物质测定结果与质控样指定值相差不得超过两倍不确定度，否则应重新制备样品。

13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，并送具有资质的单位统一处置。

附录 A (资料性)

A.1 ICP-MS 方法中元素标准溶液系列质量浓度参见表 A.1

表A.1 ICP-MS 方法中元素的标准溶液系列质量浓度

序号	元素	单位	标准系列质量浓度				
			系列1	系列2	系列3	系列4	系列5
1	Li	μg/L	0	1	10	50	200
2	Be	μg/L	0	0.5	1	10	50
3	Sc	μg/L	0	0.5	1	10	50
4	V	μg/L	0	1	10	100	1000
5	Cr	μg/L	0	1	10	50	200
6	Mn	μg/L	0	1	10	100	1000
7	Co	μg/L	0	0.5	1	10	50
8	Ni	μg/L	0	1	10	50	200
9	Cu	μg/L	0	1	10	50	200
10	Zn	μg/L	0	1	10	100	1000
11	As	μg/L	0	1	10	50	200
12	Sr	μg/L	0	1	10	100	1000
13	Mo	μg/L	0	0.5	1	10	50
14	Cd	μg/L	0	0.5	1	10	50
15	Sb	μg/L	0	0.5	1	10	50
16	Ba	μg/L	0	1	10	100	1000
17	W	μg/L	0	0.5	1	10	50
18	Tl	μg/L	0	0.5	1	10	50
19	Pb	μg/L	0	1	10	100	1000
20	Bi	μg/L	0	0.5	1	10	50
21	Th	μg/L	0	0.5	1	10	50
22	U	μg/L	0	0.5	1	10	50

A.2 ICP-MS 方法中内标元素使用液参考浓度

混合后内标元素参考浓度范围为10 μg/L~100 μg/L,低质量数元素可以适当提高使用液浓度。

附录 B (资料性)

本标准列出 ICP-MS 测定中常见的多原子离子的干扰见表 B.1，常用的干扰校正方程见表 B.2，推荐 ICP-MS 仪器操作参考条件见表 B.3，ICP-MS 待测元素推荐选择的同位素和内标元素见表 B.5。

表 B.1 ICP-MS 测定中常见的多原子离子的干扰

分子离子	m/z	受干扰元素	分子离子	m/z	受干扰元素
$^{44}\text{Ca}^{1}\text{H}^+$, $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	45	Sc	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{14}\text{N}^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	63	Cu
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$	66	Zn
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{1}\text{H}^+$, $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$	55	Mn	$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo
$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^{1}\text{H}^+$	59	Co	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	111	Cd
$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$	60	Ni	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	114	Cd

表 B.2 ICP-MS 测定中常用的干扰校正方程

同位素	干扰校正方程
51V	$51\text{M}-3.127 \times (53\text{M}-0.113 \times 52\text{M})$
75As	$75\text{M}-3.127 \times (75\text{M}-0.815 \times 82\text{M})$
111Cd	$111\text{M}-1.073 \times 108\text{M}-0.715 \times 106\text{M}$
114Cd	$114\text{M}-0.027 \times 118\text{M}-1.63 \times 108\text{M}$
208Pb	$206\text{M}+207\text{M}+208\text{M}$

注1：“M”微元素同用符号

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，可忽略上述干扰校正方程

表 B.3 ICP-MS 操作参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1500 W	雾化器	高盐/同心雾化器
等离子体气体流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量	0.8 L/min	采样深度	8~10 mm
辅助气流量	0.4 L/min	采集模式	跳峰
碰撞气流量	4~5mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2°C	每峰测定点数	1~3
样品提升速率	0.3 r/s	重复次数	2~3

表B.4 ICP-MS 元素分析模式

序号	元素名称	元素符号	分析模式	序号	元素名称	元素符号	分析模式
1	锂	Li	普通	12	锶	Sr	碰撞
2	铍	Be	普通	13	钼	Mo	碰撞
3	钪	Sc	碰撞	14	镉	Cd	碰撞
4	钒	V	碰撞	15	锑	Sb	碰撞
5	铬	Cr	碰撞	16	钡	Ba	碰撞
6	锰	Mn	碰撞	17	钨	W	碰撞
7	钴	Co	碰撞	18	铊	Tl	碰撞
8	镍	Ni	碰撞	19	铅	Pb	碰撞
9	铜	Cu	碰撞	20	铋	Bi	碰撞
10	锌	Zn	碰撞	21	钍	Th	碰撞
11	砷	As	碰撞	22	铀	U	碰撞

表B.5 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

序号	元素	m/z	内标	序号	元素	m/z	内标
1	Li	7	Rh	12	Sr	88	Rh
2	Be	9	Rh	13	Mo	95	Rh
3	Sc	45	Rh	14	Cd	111/114	Rh
4	V	51	Rh	15	Sb	121	Rh
5	Cr	52	Rh	16	Ba	137	Rh
6	Mn	55	Rh	17	W	184	Re
7	Co	59	Rh	18	Tl	205	Re
8	Ni	60	Rh	19	Pb	206/207/208	Re
9	Cu	63	Rh	20	Bi	209	Re
10	Zn	66	Rh	21	Th	232	Re
11	As	75	Rh	22	U	238	Re

附录 C
(资料性)

表C.1 方法实验中元素的含量范围及精密度数据

元素	含量范围	重复性限	再现性限
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Li	13.5~79.9	0.84~4.91	3.05~22.97
Be	1.00~2.90	0.09~0.56	0.20~0.67
Sc	6.75~24.0	0.42~3.25	1.69~4.77
V	56.3~273	2.84~26.0	8.74~37.0
Cr	46.9~95.5	3.28~10.8	8.45~15.5
Mn	48.6~3182	3.10~124	14.5~741
Co	2.54~18.6	0.18~1.76	0.32~1.73
Ni	11.1~54.1	0.90~2.94	1.58~5.40
Cu	8.49~58.8	0.68~1.92	1.83~6.09
Zn	22.8~525	2.29~15.5	6.46~40.2
As	6.94~65.0	0.45~7.57	1.46~12.9
Sr	25.7~236	1.61~23.5	5.27~47.5
Mo	0.52~2.07	0.05~0.20	0.15~0.56
Cd	0.04~4.60	0.01~0.33	0.02~0.42
Sb	0.87~11.2	0.06~1.30	0.19~4.57
Ba	212~626	15.3~68.9	25.5~98.9
W	2.08~35.5	0.37~2.38	0.66~9.90
Tl	0.46~1.20	0.02~0.15	0.11~0.30
Pb	15.7~285	0.61~20.0	1.85~31.2
Bi	0.21~3.93	0.04~0.60	0.07~1.59
Th	6.15~21.3	0.91~1.68	1.57~4.18
U	1.64~7.79	0.11~0.69	0.23~2.02