



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 0736.12—2009

进出口化肥检验方法 电感耦合等离子体质谱法测定 有害元素砷、铬、镉、汞、铅

Chemical analysis of fertilizers for import and export—
Determination of arsenic, chromium, cadmium, mercury and lead—
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

2009-02-20 发布

2009-09-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中华人民共和国深圳出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王芳、孙明星、屠虹、李晨、刘志红。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

进出口化肥检验方法

电感耦合等离子体质谱法测定

有害元素砷、铬、镉、汞、铅

1 范围

本标准规定了化肥样品中砷、铬、镉、汞和铅的 ICP-MS 测定方法。

本标准适用于化肥中的砷、铬、镉、汞和铅的 ICP-MS 测定。其检测范围为砷(0.3~100)mg/kg, 铬(0.3~100)mg/kg, 镉(0.15~100)mg/kg, 汞(0.6~100)mg/kg, 铅(0.5~100)mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 602 化学试剂、杂质测定用标准溶液制备

GB/T 8571 复混肥料 实验室样品制备

3 方法原理

试样采用高温压力微波密闭酸消解处理,或者用硝酸/氧化剂湿法消解处理,处理后的溶液加甲醇,用水稀释定容,采用钢内标,直接进行 ICP-MS 测定。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯或经过亚沸蒸馏过的化学试剂。

- 4.1 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$, 65%)。
- 4.2 四氟硼酸, 50%(质量分数)。
- 4.3 硝酸(1+1)。
- 4.4 高锰酸钾, 2%(质量分数)。
- 4.5 氢氟酸(HF>40%)。
- 4.6 过硫酸钠, 10%(质量分数)。现配:准确称取过硫酸钠 10 g 溶于 90 mL 水的烧杯中,存于棕色试剂瓶中。
- 4.7 甲醇(>99.99%)。
- 4.8 硼酸(>99.999%)。
- 4.9 砷、铬、镉、汞和铅元素标准储备液:均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。配制按 GB/T 602 方法进行,或直接使用有标准物质证书的有效期内的元素标液。
- 4.10 砷、铬、镉、汞和铅标液:1 $\mu\text{g/mL}$ 。取适量标准储备液,逐级经水稀释定容。
- 4.11 钢标准液, 1 $\mu\text{g/mL}$ 。取浓度 1 000 mg/mL 的钢,用 2%硝酸介质稀释至 1 $\mu\text{g/mL}$ 。
- 4.12 清洗液:10 mL 硝酸(4.3)+2 mL 甲醇(4.7)定容 100 mL。
- 4.13 高纯氩气(纯度大于 99.999%)。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体质谱仪

仪器参数及使用条件参见附录 A。

5.2 高温压力微波消解炉

配耐高温压力密封消解罐,其工作条件参见附录 B。

5.3 微量取液器

1 000 μL 、100 μL 、10 μL 量程不等。

6 样品制备

按 GB/T 8571 标准规程制备成粉状通过 0.5 mm 或 1.0 mm 孔径筛,备用。

7 分析步骤

7.1 试料

称取样品 0.05 g~0.1 g(准确至 0.1 mg)(微波高压消解),或 0.1 g~0.3 g(准确至 0.1 mg)(硝酸氧化剂消解)。

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3 样品处理

7.3.1 微波高压消解

将试料置于高温压力密封消解罐(5.2)中,加入(2~3)mL 硝酸(4.1),(5~10)滴过硫酸钠(4.6),加氢氟酸(4.5)(1~2)mL,摇匀,将密封消解罐拧紧,放入微波炉中。参照附录 B 的程序进行微波消解。取出,冷却至室温,打开容器,将消解后的澄清溶液直接转移至聚乙烯塑料容量瓶中(或将消解后的澄清溶液转移至聚四氟乙烯烧杯中,低温加热蒸干再转移至容量瓶),用亚沸蒸馏水冲洗容器(3~5)次合并至母液中,再加入(0.05~0.1)g 硼酸(4.8)、2 mL 甲醇(4.7)、1 mL 内标铜(4.11)用水稀释至刻度,作为测试液。

注:对于只测定化肥中 As,Cr,Cd,Pb 四元素,消解后的澄清溶液可直接转移至容量瓶,加入(0.05~0.1)g 硼酸(4.8)、2 mL 甲醇(4.7)、1 mL 内标铜(4.11)用水稀释至刻度,作为测试液;对于含有机肥样品或测定包括汞元素在内的上述元素化肥样品,消解后的澄清溶液转移至 PTFE 烧杯中,低温加热蒸干,再转移至容量瓶,再同上后续步骤,得到测试液。

7.3.2 硝酸氧化剂消解

将试料置于聚四氟乙烯烧杯中,加入(2~3)mL 硝酸(4.1),(5~10)滴高锰酸钾(4.4),加(1~2)mL 氢氟酸(4.5),将聚四氟乙烯杯置于电炉上,控制温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下,加热溶解样品。溶样过程中,可适当补(1~2)mL 硝酸(4.3),蒸至近干,转移,用亚沸蒸馏水洗涤聚四氟乙烯杯(3~5)次,补加硝酸(4.1)2 mL,加 2 mL 甲醇(4.7)、1 mL 内标铜(4.11),用水稀释至刻度,作为测试液。

7.4 校准试液配制

按表 1 配制混合离子标准溶液系列,用作测定标准试液。

表 1 混合离子标准溶液浓度

单位为微克每升

元素	As	Cr	Cd	Hg	Pb	In(内标)
标 0	0	0	0	0	0	10
标 1	5	5	5	1	5	10
标 2	15	15	15	5	15	10
标 3	30	30	30	15	30	10
注:介质为 2%硝酸。						

7.5 测定

按仪器操作规程(参照附录 A 中表 A.1 进行仪器条件参数的优化),在选取测定元素的同位素,待仪器稳定后,将上述分析试液(7.3.1,7.3.2)、试剂空白液(7.2)和标准系列液(7.4),进行测定。若测定结果超出校准曲线的浓度范围,应将试液稀释,再进行测定。

注:对样品中汞含量很高时,每个溶液测定间隔用酸性有机清洗液(4.12)、亚沸蒸馏水依次泵蠕动抽吸洗涤 20 s~30 s。

7.6 结果计算

所测元素含量结果按式(1)计算,单位为(mg/kg):

$$c = \frac{(c_i - c_0) \times V}{1\,000m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- c ——分析试样中的被测元素含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i ——分析试样的测试溶液中被测元素浓度值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- c_0 ——试剂空白液中被测元素浓度值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V ——测定时的试液体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的称样质量,单位为克(g);

1 000——由 $\mu\text{g/L}$ 转换为 $\mu\text{g/mL}$ 的量纲倍数。

8 精密度

标准方法精密度见表 2。

表 2 方法的精密度(测定次数 $n=7$)

测定元素	水平/(mg/kg)	变异系数 CV/%
As	0.1~10	7.1
Cr	0.1~10	9.1
Cd	0.1~10	5.7
Hg	0.5~10	15.8
Pb	0.1~10	6.3

附 录 A
(资料性附录)
仪器工作条件

表 A.1 仪器测定工作条件(测定前的优化)

仪器型号		生产厂家	……	四杆区 真空度/Pa	6.1×10^{-2}
功率	(1 250~1 350)W	进样速度	(0.7~1.2) mL/min	检测器区 真空度/Pa	5.8×10^{-4}
冷却气流量 Ar	13.6 L/min	火焰焰位置 (X/Y/Z)/cm	370/164/163	单峰测定时间/s	3.0
辅助气流量 Ar	(0.65~0.8)L/min	采样锥孔径	1.0 mm	检测器	PC(脉冲)
雾化气流量 Ar	(0.60~0.8)L/min	截取锥孔径	0.7 mm	质谱峰检测方式	跳峰,3/mass
测定元素的 同位素选择	^{75}As 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 、 ^{111}Cd 、 ^{114}Cd 、 ^{200}Hg 、 ^{208}Pb				

表 A.2 仪器参数条件的优化(不定期的校正)

以 ^9Be 、 ^{59}Co 、 ^{115}In 、 ^{140}Ce 、 ^{238}U 、 ^{209}Bi 混合标液(均为10 $\mu\text{g/L}$)进行仪器校正操作,最佳优化 试验后,使 ^{115}In 每秒记数(CPS) $>30 \times 10^6 \text{ cps}/(\mu\text{g/L})$ 具体参数如下:					
测 定 元 素	^9Be	^{59}Co	^{115}In	^{209}Bi	^{238}U
Short term stability 短期稳定性(2 h)/%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Long term stability 长期稳定性(4 h)/%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Background 背景计数(CPS)	$<30 \text{ CPS}$				

附 录 B
(资料性附录)
微波消解炉工作条件

表 B. 1 微波中压消解样品的功率控制程序

步 骤	时间/min	温度/℃
升温 1	5	120
升温 2	10	160
恒温 3	10	190
降温 4	—	0

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口化肥检验方法
电感耦合等离子体质谱法测定
有害元素砷、铬、镉、汞、铅
SN/T 0736.12—2009

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2009年5月第一版 2009年5月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066·2-19742 定价 16.00 元



SN/T 0736.12—2009