

ICS 65.160

X 87

中华人民共和国国家质量监督
检验检疫总局备案号：42259-2014

DB53

云南省地方标准

DB53/T 586—2014

有机肥中砷、铅、镉、镍、铬含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

2014 - 04 - 30 发布

2014 - 07 - 01 实施

云南省质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由云南省烟草专卖局（公司）提出。

本标准由云南烟草标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：云南省烟草农业科学研究院。

本标准主要起草人：吴玉萍、卢秀萍、孔光辉、赵立红、李薇、陈萍、李应金。

有机肥中砷、铅、镉、镍、铬含量的测定

电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了采用电感耦合等离子体质谱仪测定有机肥中砷、铅、镉、镍、铬含量的方法。

本标准适用于有机肥中砷、铅、镉、镍、铬的测定。检测限分别为：0.03 mg/kg、0.005 mg/kg、0.02 mg/kg、0.006 mg/kg、0.008 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8576 复混肥料中游离水含量的测定 真空烘箱法

DB53/T 350 烟用商品有机肥料

3 原理

试样加入硝酸、过氧化氢经微波消解后定容，采用锆、铋、铟为内标，用电感耦合等离子体质谱仪测定，外标法定量。

4 试剂

4.1 实验用水为 GB/T 6682 规定的一级以上水。

4.2 硝酸（65%， $\rho = 1.39 \text{ g/mL}$ ）。

4.3 过氧化氢（30%， $\rho = 1.11 \text{ g/mL}$ ）。

4.4 砷、铅、镉、镍、铬标准储备液：国家标准试剂（GBW）或按 GB/T 602 方法配制，浓度均为 1 000 mg/L，不用时置于 $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的冰箱中保存，有效期 1 年。

4.5 砷、铅、镉、镍、铬混合标准溶液：使用标准储备液（4.4），按照 GB/T 602 要求，用 2% 的硝酸逐级稀释成浓度为 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 、100.00 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作溶液。置于 $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的冰箱中保存，有效期 2 周。

4.6 内标储备溶液 10 mg/L：锆，铋，铟（5% 硝酸溶液介质）。置于 $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的冰箱中保存，有效期一年。

4.7 内标溶液 10.0 $\mu\text{g/L}$ ：取内标储备溶液（4.6）用 2% 的硝酸逐级稀释至 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。置于 $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的冰箱中保存，有效期 1 个月。

4.8 氩气（纯度 $\geq 99.99\%$ ）。

注：除非另有说明，所用化学试剂均为优级纯。

5 仪器

- 5.1 电感耦合等离子体质谱仪。
- 5.2 微波消解仪。
- 5.3 分析天平，感量为 0.1 mg。

微波消解罐，在使用前应用浓硝酸（4.2）按消解程序（附录 A）进行酸煮，并在使用前用超纯水冲洗干净备用。
实验所用其它器皿，使用前须用 20% 硝酸浸泡至少 12 h，并在使用前用超纯水冲洗干净，避尘晾干备用。

6 分析步骤

6.1 样品的制备

按 NY 525 取样。将风干的试样充分混匀后，按四分法缩减至约 50 g 样品，粉碎，全部过筛（Φ0.25 mm），混匀，收集于样品瓶中，备用。

6.2 样品水分测定

按 GB/T 8576 测定试样水分含量。

6.3 试样消解

称取约（0.1~0.2）g 有机肥试样（6.1），置于微波消解罐中，依次加入 5 mL 硝酸（4.2）、1 mL 过氧化氢（4.3），轻摇、静置 30 min 后，密封。按照预先设置的微波消解程序（参见附录 A）进行消解，消解完成后，取下冷却、泄压，用少量水冲洗微波罐盖及内壁，转移样液至 100 mL 聚乙烯容量瓶中，用水定容，混匀待测。同时做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 电感耦合等离子体质谱仪参数

按仪器使用要求调谐电感耦合等离子体质谱仪至最佳工作状态，参照附录 B 设置仪器工作参数、待测元素质量数，对应内标元素及积分时间。

6.4.2 工作曲线绘制

砷、铅、镉、镍、铬混合标准溶液（4.5）和内标溶液（4.7）分别注入电感耦合等离子体质谱仪，在选定的仪器参数下，建立砷、铅、镉、镍、铬的工作曲线， r 不应小于 0.999。

6.4.3 样品测定

吸取试样液和内标溶液（4.7）注入电感耦合等离子体质谱中，在选定的仪器参数下，测定 6.3 有机肥试样溶液。若待测试样溶液的浓度超出标准工作曲线的浓度范围，稀释后重新测定。

7 结果计算

有机肥中砷、铅、镉、镍、铬的含量（ x ），按下式计算：

$$x = \frac{(c - c_0) \times V}{1000 \times m \times (1 - w)}$$

式中：

x — 有机肥中砷、铅、镉、镍、铬含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c — 试样溶液中砷、铅、镉、镍、铬浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

c_0 — 空白试液中砷、铅、镉、镍、铬浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V — 试样溶液定容体积，单位为毫升（mL）；

m — 有机肥试样质量，单位为克（g）；

w — 风干试样水分含量。

以两次平行测定的平均值为测定结果，结果精确至0.01 mg/kg。两次平行测定结果之间的相对偏差不应大于20.0%。

8 检出限、精密度、回收率和再现性

本方法的检出限、精密度、回收率和再现性实验结果参见附录C。

附录 A
(资料性附录)
微波消解仪工作条件

表A.1 给出了微波消解仪的工作条件。

表A.1 微波消解仪工作条件

| 阶段 | 温度范围 (°C) | 功率 (W) | 时间 (min) |
|----------|-----------|--------|----------|
| 1 (升高温度) | 室温~130 | 900 | 20 |
| 2 (保持温度) | 130 | 900 | 50 |
| 3 (降低温度) | 130~室温 | 0 | 15 |



附 录 B
(资料性附录)

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 工作条件

B.1 表B.1 给出了电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 的工作参数。

表B.1 ICP-MS 仪器工作参数

| 工作参数名称 | 模式参数 | |
|-----------------------|------|-----------------|
| | KED | DRC |
| 碰撞气 (反应气) 名称 | 氦气 | 氦气/氧气/甲烷 |
| 碰撞气 (反应气) 流量, mL/min | 4.5 | 0.70/1.0/1.0 |
| 雾化器流量 Neb, L/min | 0.85 | 0.765/0.70/0.70 |
| 辅助气流量 Aux, L/min | 1.2 | 1.2 |
| 等离子气体流量 Plasma, L/min | 16 | 15 |
| 功率 Power, Watts | 1150 | 1200 |

B.2 表B.2 给出了待测元素质量数、内标元素及积分时间。

表B.2 元素测定质量数、内标元素、积分时间

| 元素 | 测量同位素 | 内标元素 | 积分时间 |
|----|-------|-------------------|------|
| 砷 | 75 | ⁷² Ge | 1.0 |
| 铅 | 208 | ²⁰⁹ Bi | 1.0 |
| 镉 | 111 | ¹¹⁵ In | 1.0 |
| 镍 | 60 | ⁷² Ge | 1.0 |
| 铬 | 52 | ⁷² Ge | 1.0 |

附录 C

(资料性附录)

检出限、精密度、回收率和再现性

C.1 表C.1 给出了本方法的检出限、精密度和回收率试验结果。

表C.1 方法的检出限、精密度和回收率试验结果

| 元素 | 线性范围 mg/L | 相关系数 r | 检出限 mg/g | 定量限 mg/g | 精密度 n=7, RSD% | 背景值 mg/L | 加入量 mg/L | 测定值 mg/L | 回收率 % | 平均回 收率% |
|----|--------------|-----------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|-------------|----------|------------|
| 砷 | 0.0~100.0 | 0.999979 | 0.03 | 0.1 | 0.92 | 1.90 | 6.03 | 7.97 | 100.66 | 99.26 |
| | | | | | | | 11.96 | 13.98 | 101.00 | |
| | | | | | | | 18.33 | 19.52 | 96.13 | |
| 铅 | 0.0~100.0 | 0.999998 | 0.005 | 0.02 | 0.36 | 2.47 | 6.26 | 9.11 | 106.07 | 104.14 |
| | | | | | | | 13.09 | 16.29 | 105.58 | |
| | | | | | | | 16.64 | 19.24 | 100.78 | |
| 镉 | 0.0~100.0 | 0.999974 | 0.02 | 0.06 | 0.51 | 0.093 | 2.01 | 2.04 | 96.86 | 97.27 |
| | | | | | | | 4.01 | 4.06 | 99.08 | |
| | | | | | | | 5.98 | 5.83 | 95.88 | |
| 镍 | 0.0~100.0 | 0.999999 | 0.006 | 0.02 | 0.67 | 3.46 | 7.54 | 11.29 | 103.85 | 101.03 |
| | | | | | | | 15.12 | 18.73 | 100.99 | |
| | | | | | | | 22.70 | 25.76 | 98.24 | |
| 铬 | 0.0~100.0 | 0.999995 | 0.008 | 0.03 | 0.96 | 4.02 | 12.61 | 16.59 | 99.68 | 99.59 |
| | | | | | | | 24.36 | 28.90 | 102.13 | |
| | | | | | | | 36.85 | 39.75 | 96.96 | |

C.2 表C.2 给出了本方法在 8 个实验室的再现性试验结果。

表C.2 本方法的再现性试验结果 (mg/kg)

| 元素 | 样号 | 验证单位 | | | | | | | | 平均值 | RSD(%) |
|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# | | |
| 砷 | 1# | 4.54 | 4.30 | 4.70 | 3.95 | | 4.19 | 3.89 | 4.74 | 4.33 | 7.93 |
| | 2# | 8.15 | 7.78 | 7.54 | 7.03 | | 7.00 | 6.58 | 7.38 | 7.35 | 7.20 |
| | 3# | 20.63 | 19.78 | 20.08 | 20.46 | 23.58 | 18.68 | 18.05 | 20.57 | 20.23 | 8.13 |
| | 4# | 6.77 | 5.66 | 6.24 | 5.75 | | 5.91 | 5.95 | 6.51 | 6.11 | 6.71 |
| 铅 | 1# | 6.69 | 6.89 | 7.91 | 4.90 | 6.94 | 6.37 | 6.97 | 6.15 | 6.60 | 13.06 |
| | 2# | 6.76 | 6.22 | 7.51 | 5.15 | 6.98 | 5.79 | 6.37 | 5.53 | 6.29 | 12.50 |
| | 3# | 29.65 | 21.32 | 26.00 | 25.56 | 22.81 | 24.69 | 27.50 | 27.43 | 25.62 | 10.48 |
| | 4# | 6.47 | 6.05 | 6.67 | 4.20 | 6.59 | 5.42 | 5.97 | 5.49 | 5.86 | 13.98 |
| 镉 | 1# | 0.25 | 0.26 | 0.28 | 0.23 | 0.19 | 0.22 | 0.25 | 0.23 | 0.24 | 11.58 |
| | 2# | 0.19 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.18 | 0.19 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 6.10 |
| | 3# | 1.70 | 1.67 | 1.51 | 1.62 | 1.29 | 1.58 | 1.70 | 1.71 | 1.60 | 8.92 |
| | 4# | 0.38 | 0.42 | 0.38 | 0.32 | 0.29 | 0.31 | 0.36 | 0.31 | 0.35 | 13.10 |
| 镍 | 1# | 8.77 | 8.51 | 8.59 | 7.87 | 9.01 | 8.58 | 9.52 | 7.14 | 8.50 | 8.48 |
| | 2# | 11.96 | 11.07 | 11.55 | 11.93 | 11.35 | 11.19 | 12.00 | 11.46 | 11.56 | 3.14 |
| | 3# | 19.70 | 21.81 | 20.93 | 21.16 | 21.17 | 21.20 | 20.32 | 21.78 | 21.01 | 3.37 |
| | 4# | 14.54 | 11.61 | 11.84 | 12.49 | 12.20 | 12.14 | 13.79 | 11.54 | 12.52 | 8.64 |
| 铬 | 1# | 8.54 | 9.28 | 9.70 | 10.05 | 9.09 | 11.77 | 10.68 | 10.01 | 9.89 | 10.16 |
| | 2# | 15.86 | 16.10 | 15.78 | 16.55 | 16.27 | | 16.34 | 15.94 | 16.12 | 1.74 |
| | 3# | 37.84 | 39.86 | 40.50 | 39.51 | 37.62 | 39.72 | 45.52 | 41.62 | 40.27 | 6.18 |
| | 4# | 11.43 | 11.52 | 11.74 | 11.51 | 11.10 | 14.82 | 14.67 | 12.80 | 12.45 | 12.06 |

