

畜禽排泄物中钠、铁、铜、锰、锌、铅、铬、 镉、砷、汞的测定 电感耦合等离子体质谱法

Determination of sodium, iron, copper, manganese, zinc, lead, chromium, cadmium, arsenic, mercury in livestock and poultry excreta—Inductively coupled plasma mass spectrometry method

(报批稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

前 言

本标准按照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。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由浙江省农业农村厅提出并组织实施。

本标准由浙江省畜牧兽医和饲料标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：浙江省动物疫病预防控制中心。

本标准主要起草人：黄娟、饶凤琴、罗成江、任玉琴、侯轩、王彬、周丰超。

畜禽排泄物中钠、铁、铜、锰、锌、铅、铬、镉、砷、汞的测定 电感耦合等离子体质谱法

警告：本标准提及的各种强酸应小心操作，稀释和取用均在通风橱中进行。

1 范围

本标准规定了畜禽粪便和尿液中钠(Na)、铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、锌(Zn)、铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS法)测定方法。

本标准适用于畜禽粪便和尿液中钠、铁、铜、锰、锌、铅、铬、镉、砷、汞含量的测定。

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标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经微波或压力罐消解后，导入电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS），测定钠、铁、铜、锰、锌、铅、铬、镉、砷、汞质荷比信号强度与内标元素质荷比信号强度的比值，外标法定量。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用优级纯试剂。

5.1 水：GB/T 6682—2008，一级。

5.2 硝酸： $\rho=1.42$ g/mL。

5.3 质谱调谐液：仪器自备调谐液。

5.4 硝酸溶液（5+95）：在100 mL容量瓶内，加入30 mL水，量取5.0 mL硝酸（5.2）加入瓶内，再加水定容至100 mL。

5.5 10种元素标准溶液：钠、铁、铜、锰、锌、铅、镉、铬、砷、汞元素标准溶液，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溶液，质量浓度均为1 000 mg/L。

5.6 汞标准稳定剂：取0.2 mL金元素（Au）溶液（1000 mg/L），用硝酸溶液（5.4）稀释至1000 mL，用于汞标准溶液的配制，现配现用。

5.7 铁、铜、锰、锌、铅、镉、铬、砷混合标准工作液：取铁、铜、锰、锌、铅、铬、镉、砷的标准溶液（5.5），用硝酸溶液（5.4）稀释，使得混合标准工作液中的铁、铜、锰、锌 4 种元素的浓度为 20 mg/L，铅、铬、镉、砷 4 种元素的浓度为 1 mg/L，现配现用。

5.8 汞标准工作液：取汞元素标准溶液（5.5），用汞标准稳定剂（5.6）逐级稀释，使得汞标准工作液的浓度为 100 μg/L。

5.9 内标标准溶液：钪(Sc)、锗(Ge)、铟(In)、铋(Bi)混合内标溶液，采用有证专用内标溶液，质量浓度均为 100 mg/L。

5.10 氩气（纯度≥99.999%）或液氩。

5.11 氦气（纯度≥99.999%）。

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。

6.2 电子天平：感量 0.000 1 g。

6.3 微波消解仪：带聚四氟乙烯消解内罐。

6.4 压力消解罐：配有聚四氟乙烯消解内罐。

6.5 恒温干燥箱。

6.6 超声水浴箱。

6.7 样品粉碎设备。

6.8 移液器：量程 50 μL~1 000 μL。

7 样品

7.1 粪便类

取经充分混匀有代表性粪便样品不少于 500 g，自然风干后，经 65 °C 烘干至恒重，粉碎或研磨，过 0.25 mm 孔径的分析筛，装入密封容器中，备用。

7.2 尿液类

抽取样品经缩分后，取不少于 200 mL 装入密闭容器，使用前摇匀。

8 试验步骤

8.1 试样处理

8.1.1 微波消解法

平行做两份试验。称取粪便类试样 0.3 g~0.5 g（精确至 0.000 1 g），尿液类试样 1.0 g~2.0 g（精确至 0.000 1 g），置于消解罐中，加入硝酸 8.0 mL（5.2），轻微摇晃浸润样品，盖好内盖放在通风橱内静置 2 h，旋紧罐盖后将消解罐放入微波消解系统中。根据不同种类的试样设置微波消解系统的分析条件（消解参考条件见附录 A 中表 A.1），消解结束冷却后取出消解罐，在通风橱中缓慢打开罐盖排气，用少量水冲洗内盖，将消解罐置于超声水浴箱中超声脱气 5 min，消解液全部转移至 50 mL 容量瓶中，用水冲洗罐壁并将洗涤液转移至容量瓶，定容，为测试液 A，用于铅、镉、铬、砷、汞元素测定；另取测试液 A 1.00 mL 置于 50 mL 容量瓶内，加水定容，混匀，为测试液 B，用于钠、铁、铜、锰、锌测定（稀释

倍数依各元素的含量改变)。消解后的试液如有不溶物质,需过滤或离心后取澄清液测试。同时做两份以上空白试验。

8.1.2 压力罐消解法

平行做两份试验。称取粪便类试样0.3 g~0.5 g(精确至0.0001 g),尿液类试样1.0 g~2.0 g(精确至0.0001 g)于压力消解罐中,加入硝酸8.0 mL(5.2),盖好内盖放在通风橱内静置2 h,旋紧不锈钢外套,放入电热恒温箱中,150 °C保持5 h。在箱内自然冷却至室温,在通风橱中缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放入超声水浴箱中超声脱气5 min,消解液全部转移至50 mL容量瓶中,用水冲洗罐壁并将洗涤液转移至容量瓶,定容,为测试液A,用于铅、镉、铬、砷、汞元素测定。另取测试液A 1.00 mL置于50 mL容量瓶内,加水定容,混匀,为测试液B,用于钠、铁、铜、锰、锌测定(稀释倍数依各元素的含量改变)。消解后的试液如有不溶物质,需过滤或离心后取澄清液测试。同时做两份以上空白试验。

8.2 ICP-MS 仪参考条件

仪器的参考工作条件见附录A中表A.2。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质量数见附录B。

8.3 标准曲线

8.3.1 标准曲线系列溶液配制

8.3.1.1 钠标准系列溶液:取钠标准溶液(5.5),用硝酸溶液(5.4)稀释成浓度为1000 µg/L、2000 µg/L、4000 µg/L、8000 µg/L、10000 µg/L的标准曲线系列溶液,现配现用。

8.3.1.2 汞标准系列溶液:取汞标准工作液(5.8),用汞标准稳定剂(5.6)稀释成浓度为0.1 µg/L、0.2 µg/L、0.4 µg/L、0.8 µg/L、1.0 µg/L的标准曲线系列溶液,现配现用。

8.3.1.3 铁、铜、锰、锌、铅、镉、铬、砷混合标准系列溶液:取铁、铜、锰、锌、铅、镉、铬、砷混合标准工作液(5.7),用硝酸溶液(5.4)稀释成铁、铜、锰、锌的浓度为20 µg/L、100 µg/L、200 µg/L、400 µg/L、600 µg/L、800 µg/L和1000 µg/L,铅、铬、镉、砷的浓度为1 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、20 µg/L、30 µg/L、40 µg/L和50 µg/L的混合标准系列溶液,现配现用。

8.3.2 内标标准上机液配制

取内标标准溶液(5.9),用硝酸溶液(5.4)稀释至10 µg/L,现配现用。在线加入的内标溶液浓度可根据仪器厂家给出的推荐值进行调整。

8.3.3 标准曲线绘制

用调谐液(5.3)调节仪器的灵敏度、氧化物与双电荷干扰等指标,以满足测试要求。仪器稳定后,将标准曲线系列溶液(8.3.1)依次导入ICP-MS,在线加入内标标准上机液(8.3.2),测定待测元素和内标元素质荷比的信号强度,以待测元素的浓度为横坐标,待测元素与内标元素质荷比信号强度的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

8.4 测定

在相同条件下,测定试样溶液和空白溶液的信号强度,并与标准曲线进行比较定量。试样溶液超过线性范围则应用水稀释后再进样分析。

9 试验数据处理

试样中各元素的含量以质量分数 ω 计，按(1)式计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ω —— 试样中各元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 - ρ —— 被测试液中各元素的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
 - ρ_0 —— 被测空白溶液中各元素的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
 - V —— 被测试液体积，单位为毫升（mL）；
 - f —— 试样液稀释倍数；
 - m —— 试样质量，单位为克（g）；
- 计算结果保留三位有效数字。

10 精密度

当元素含量 $\leq 1 \text{ mg/kg}$ 时，在重复性条件下，两次独立测试结果与其算术平均值的绝对差值不大于该算术平均值的15%。当元素含量 $> 1 \text{ mg/kg}$ 时，在重复性条件下，两次独立测试结果与其算术平均值的绝对差值不大于该算术平均值的10%。

11 检出限和定量限

固体样品以0.5 g定容至50 mL，液体样品以2 g定容至50 mL计算，各元素的检出限和定量限见表1。

表1 方法的检出限和定量限

序号	元素名称	元素符号	检出限 1 mg/kg	检出限 2 mg/kg	定量限 1 mg/kg	定量限 2 mg/kg
1	钠	Na	5	5	15	15
2	铁	Fe	5	0.2	15	0.5
3	铜	Cu	5	0.2	15	0.5
4	锰	Mn	5	0.2	15	0.5
5	锌	Zn	5	0.2	15	0.5
6	铅	Pb	0.02	0.01	0.05	0.03
7	铬	Cr	0.02	0.01	0.05	0.03
8	镉	Cd	0.01	0.01	0.03	0.03
9	砷	As	0.02	0.01	0.05	0.03
10	汞	Hg	0.01	0.003	0.03	0.01

注：检出限1、定量限1为粪便类样品，检出限2、定量限2为尿液类样品。

附 录 A
(资料性)
仪器参考条件

A.1 微波消解仪参考条件

微波消解仪参考条件见表A.1。

表A.1 微波消解仪参考条件

步骤	控制温度/℃	粪便类样品		尿液类样品	
		升温时间/min	恒温时间/min	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	5	5	5	5
2	160	5	15	5	10
3	180	10	30	10	20

A.2 ICP-MS 仪参考工作条件

ICP-MS仪参考工作条件见表A.2。

表A.2 ICP-MS 仪参考工作条件

参数名称	参数
射频功率	1 550 w
雾化气流速	1.08 L/min
冷却气流量	14.02 L/min
辅助气流量	0.80 L/min
氦气流量	5.0 mL/min
采样锥/截取锥	Ni
采样深度	5 mm
分析模式	KED
重复次数	3
雾化室温度	2.7 ℃

注：所列参数在ThermoFisher iCAP Q型电感耦合等离子体质谱仪上完成，此处列出试验用仪器型号仅提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者试用不同厂家型号的仪器。

附录 B

(资料性)

待测元素和内标物质量数

待测元素和内标物质量数的选择见表B.1。

图A.1 待测元素推荐质量数、内标物及其质量数

序号	元素	质量数	内标
1	Na	23	⁴⁵ Sc
2	Cr	53	⁴⁵ Sc
3	Mn	55	⁴⁵ Sc
4	Fe	57	⁴⁵ Sc
5	Cu	63	⁷² Ge
6	Zn	66	⁷² Ge
7	As	75	⁷² Ge
8	Cd	111	¹¹⁵ In
9	Hg	202	²⁰⁹ Bi
10	Pb	208	²⁰⁹ Bi