ICS 67.050
B20

团 体 标 准

T/ NAIA XXX—XXXX

枸杞中多元素的测定
电感耦合等离子体质谱法

Determination of various elements in Gou Qi - Inductively coupled plasma mass spectrometry method

XXXX-XX-XX 发布 XXXX-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发 布

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》规定编写。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院、宁夏大学化学分析测试中心、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：李谦、李雯、李智、吴少涛、魏海琴、张小飞。

本文件于 XXXX 年 XX 月 XX 日首次发布。

枸杞中多元素的测定
电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件规定了枸杞产品中多元素钪（Sc）、钛(Ti)、钒（V）、钴（Co）、镓（Ga）、铷（Rb）、钇（Y）、锆（Zr）、铌（Nb）、钼（Mo）、铯（Cs）、镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钐（Sm）、铕（Eu）、钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镥(Lu)、钽（Ta）、钨（W）、铊(Tl)、钍（Th）、铀（U）的电感耦合等离子体定质谱法。

本文件适用于枸杞产品中多元素的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件无相关的术语和定义

4 原理

样品经微波消解仪消解、定容后，由电感耦合等离子体质谱仪测定，以元素特定质量数（质荷比，m/z）定性，采用外标法，以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法实验使用的试剂均为优级纯，实验用水应符合 GB/T 6682 规定的一级水

5.1 试剂和材料

5.1.1 硝酸（HNO_3）：ρ =1.42 mg/L。

5.1.2 过氧化氢（H_2O_2）：30%。

5.1.3 元素标准贮备液（10 mg/L）:钪、钛、钒、钴、镓、铷、钇、锆、铌、钼、铯、镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钽、钨、铊、钍、铀，采用经国家认证并授予标准物质证书的元素标准贮备液。

5.1.4 内标元素贮备液（^{103}Rh、^{115}In、^{209}Bi ）：铑、铟、铋采用经国家认证并授予标准物质证书的多元素内标贮备液。

5.1.5 氦气 (He)：氦气（≥99.995%）。

5.1.6 氩气 （Ar）：氩气（≥99.995%）。

5.1.7 所用玻璃仪器均需以硝酸（1+4）浸泡 24 h 以上，用水反复冲洗，最后用三级水冲洗干净。

5.2 试剂配制

5.2.1 硝酸（5+95）：取 50.0 mL 硝酸缓慢加入 950 mL 水中，混匀。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 多元素标准使用液（10.0 μg/mL）:吸取各元素标准储备液（5.1.3）5.0 mL 于 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（5.2.1）定容至刻度，成每毫升含 1.0 μg/mL 各元素的标准使用液。

5.3.2 多元素标准曲线系列：准确吸取多元素标准使用液 0 mL、0.05 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.50 mL、2.50 mL 于 50.0 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（5.2.1）定容至刻度，即得到各元素浓度分别为 0 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、30.0 ng/mL、50.0 ng/mL 的标准系列溶液。

5.3.3 内标元素使用液（^{103}Rh、^{115}In、^{209}Bi）：取适量内标单元素贮备液，用硝酸（5.2.1）配制合适浓度的内标使用液。

注：内标溶液既可在配制标准工作溶液和样品消化液中手动定量加入，也可由仪器在线加入。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）：采样锥、截取锥为铂锥。

6.2 天平：感量 0.1 mg 和 1 mg。

6.3 微波消解仪。

6.4 赶酸仪。

6.5 控温加热设备：50℃～200℃。

7 分析步骤

7.1 样品处理

7.1.1 称取固体样品 0.2g～0.5g（精确到 0.001g）于消解管中，加入 3.0 mL 硝酸（5.1.1）、1.0 mL 过氧化氢（5.1.2）,置于微波消解仪中消解，放冷取出，置于赶酸仪中赶酸至 0.5 mL，取出冷却至室温，用一级水定容至 50 mL 备用，同时做空白实验。

微波消解条件见表 A.1。

7.2 仪器参考条件

7.2.1 仪器操作条件：仪器操作条件见表 A.2；各元素的分析模式见表 A.3。

7.2.2 测定参考条件

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见表 A.5。

7.3 标准曲线的制作

将混合元素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。

7.4 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别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，根据标准曲线得到消解液中各元素浓度。

8 分析结果的表述

试样中元素的含量按式（1）进行计算：

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

式中：

X ——试样中元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——消解液中元素的含量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

c_0 ——空白液中元素的含量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V ——消解液定容总体积，单位为毫升(mL)；

m ——样品质量，单位为克（g）；

1000 ——换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

9 精密度

样品中各元素含量大于 1 mg/kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10 %;小于或等于 1 mg/kg 且大于 0.1 mg/kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15 %;小于或等于 0.1 mg/kg 时，在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20 %。

10 其他

当称样量为 0.5g，定容体积为 50 mL，本方法各元素检出限及定量限见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）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	钪	Sc	0.0007	0.002
2	钛	Ti	0.0001	0.0003
3	钒	V	0.0028	0.008
4	钴	Co	0.0004	0.001
5	镓	Ga	0.0033	0.01
6	铷	Rb	0.0009	0.003
7	钇	Y	0.0005	0.002
8	锆	Zr	0.002	0.006
9	铌	Nb	0.0005	0.002
10	钼	Mo	0.0007	0.002
11	铯	Cs	0.0008	0.002
12	镧	La	0.0002	0.0006
13	铈	Ce	0.0004	0.001
14	镨	Pr	0.0002	0.0006
15	钐	Sm	0.0002	0.0006
16	铕	Eu	0.0003	0.0009
17	钆	Gd	0.0002	0.0006

18	铽	Tb	0.0004	0.001
19	镝	Dy	0.0002	0.0006
20	钬	Ho	0.0002	0.0006
21	铒	Er	0.0002	0.0006
22	铥	Tm	0.0003	0.0009
23	镱	Yb	0.0003	0.0009
24	镥	Lu	0.0005	0.002
25	钽	Ta	0.0002	0.0006
26	钨	W	0.0005	0.002
27	铊	Tl	0.0001	0.0003
28	钍	Th	0.0004	0.001
29	铀	U	0.0004	0.001

附 录 A

仪器参考条件

A.1 微波消解仪参考条件见表 A.1

表 A.1 超级微波消解仪参考条件

消解方式	步骤	设定温度/℃	升温时间/min	恒温时间/min	功率/W	保护温度/℃	保护压力/KPa
微波消解	1	90	10	5	1 200	60	13 000
	2	150	10	5			
	3	185	10	5			
	4	220	10	10			

A.2 电感耦合等离子体质谱仪

A.2.1 仪器操作参考条件见表 A.2

表 A.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1 500 W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥/铂锥
载气流量	1.0 L/min	采样深度	8~10 mm
辅助气流量	1.0 L/min	采集模式	He 模式
氦气流量	2~5 mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2℃	每峰测定点数	1~3
样品提升速率	0.3 r/min	重复次数	3

A.2.2 元素分析模式参考表 A.3

表 A.3 元素分析模式

元素名称	元素符号	分析模式
钪	Sc	碰撞反应池
钛	Ti	碰撞反应池
钒	V	碰撞反应池
钴	Co	碰撞反应池
镓	Ga	碰撞反应池
铷	Rb	碰撞反应池
钇	Y	碰撞反应池
锆	Zr	碰撞反应池
铌	Nb	碰撞反应池
钼	Mo	碰撞反应池

铯	Cs	碰撞反应池
镧	La	碰撞反应池
铈	Ce	碰撞反应池
镨	Pr	碰撞反应池
钐	Sm	碰撞反应池
铕	Eu	碰撞反应池
钆	Gd	碰撞反应池
铽	Tb	碰撞反应池
镝	Dy	碰撞反应池
钬	Ho	碰撞反应池
铒	Er	碰撞反应池
铥	Tm	碰撞反应池
镱	Yb	碰撞反应池
镥	Lu	碰撞反应池
钽	Ta	碰撞反应池
钨	W	碰撞反应池
铊	Tl	碰撞反应池
钍	Th	碰撞反应池
铀	U	碰撞反应池

A.2.3 待测元素和内标元素同位素（m/z）的选择参考表 A.5

表 A.5 待测元素推荐选择的同位素和内标元素 ^{103}Rh、^{115}In、^{209}Bi

序号	元素	m/z	内标
1	钪	45	^{103}Rh
2	钛	47	^{103}Rh
3	钒	51	^{103}Rh
4	钴	59	^{103}Rh
5	镓	69	^{103}Rh
6	铷	85	^{103}Rh
7	钇	89	^{103}Rh
8	锆	90	^{103}Rh
9	铌	93	^{115}In
10	钼	95	^{115}In
11	铯	133	^{115}In
12	镧	139	^{209}Bi
13	铈	140	^{209}Bi
14	镨	141	^{209}Bi
15	钐	147	^{209}Bi
16	铕	153	^{209}Bi
17	钆	157	^{209}Bi
18	铽	159	^{209}Bi

19	镝	163	^{209}Bi
20	钬	165	^{209}Bi
21	铒	166	^{209}Bi
22	铥	169	^{209}Bi
23	镱	172	^{209}Bi
24	镥	175	^{209}Bi
25	钽	181	^{209}Bi
26	钨	182	^{209}Bi
27	铊	205	^{209}Bi
28	钍	232	^{209}Bi
29	铀	238	^{209}Bi