ICS 13.080.10
CCS Z18

T/LNEMA

辽 宁 省 环 境 监 测 协 会 团 体 标 准

T/LNEMA 014—2024

土壤 硼的测定 电感耦合等离子体质谱法

Soil-Determination of boron curcumin-Inductively coupled plasma mass spectrometry

2024－7－20 发布　　2024－8－20 实施

辽 宁 省 环 境 监 测 协 会　发 布

目　　录

前　　言 II
1 适用范围 1
2 规范性引用文件 1
3 方法原理 1
4 干扰和消除 1
5 试剂和材料 1
6 仪器和设备 2
7 样品 2
8 分析步骤 3
9 结果计算与表示 3
10 精密度和准确度 4
11 质量保证和质量控制 4
12 废物处理 5
13 注意事项 5

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。

本标准由辽宁省丹东生态环境监测中心提出。

本标准由辽宁省环境监测协会归口。

土壤 硼的测定 电感耦合等离子体质谱法

警告：硝酸和盐酸具有强腐蚀性和强氧化性，操作时应按规定要求佩戴防护用品，避免接触皮肤和衣服。样品的预处理过程应在通风橱中进行操作。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中硼元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于土壤中硼的测定。

当取样量为0.2000g，消解后定容体积为50ml时，方法检出限为0.5mg/kg,测定下限为2.0mg/kg。

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。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

《危险废物转移管理办法》（生态环境部、公安部、交通运输部 部令 第23号）

3 方法原理

土壤样品用硝酸/盐酸/氢氟酸混合溶液经石墨板或电热消解仪消解后，用电感耦合等离子体质谱仪进行检测。根据元素的质谱图或特征等离子进行定性，内标法定量。

试样由载气带入雾化系统进行雾化后，目标元素以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成带电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质荷比进行分离并定性、定量分析。在一定浓度范围内，离子的质荷比所对应的响应值与其浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 质谱干扰

质谱干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷离子干扰等。

多原子离子干扰是ICP-MS最主要的干扰来源，可利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术加以解决。

4.2 非质谱干扰

非质谱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。其干扰程度与样品基体性质有关，可采用稀释样品、内标法、优化仪器条件等措施消除和降低影响。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

5.1　硝酸：ρ（HNO_3）=1.42g/ml。
5.2　盐酸：ρ（HCl）=1.19g/ml。
5.3　氢氟酸：ρ（HF）=1.49g/ml。
5.4　硝酸溶液：1+99，用硝酸（5.1）配制。
5.5　硼酸（H_3BO_4）。
5.6　硼标准储备液：ρ=100mg/L。

称取0.2860g硼酸（5.5）溶于硝酸溶液（5.4）中，溶解后移至500ml容量瓶中，加硝酸溶液（5.4）定容并混匀，贮存于聚乙烯试剂瓶中。亦可购买市售有证标准物质。

5.7　硼标准使用液：ρ=10.0mg/L。

量取硼标准储备液（5.6），用硝酸溶液（5.4）逐级稀释制备，临用时现配。

5.8　内标标准储备液：ρ=10.0mg/L。

宜选用^{6}Li、^{45}Sc为内标元素。可用高纯度的金属或金属盐类配制，亦可购买市售有证标准物质进行配制，介质为硝酸溶液（5.4）。

5.9　内标标准使用液：ρ=100μg/L。

用硝酸溶液（5.4）稀释内标标准储备液（5.7）配制成内标标准使用液。由于不同仪器使用的蠕动泵管管径不同，在线加入内标时，加入的浓度也不同，因此在配制内标标准使用液时应使内标元素在试样中的浓度为10μg/L~50μg/L。

5.10　调谐液：ρ=10μg/L。

宜选用含有Li、Be、Mg、Y、Co、In、Tl、Pb和Bi元素的溶液为质谱仪的调谐溶液。可用高纯度的金属或金属盐类配制。亦可购买市售有证标准物质。

5.11　载气：氩气，纯度≥99.999%。

6　仪器和设备

6.1　电感耦合等离子体质谱仪

能够扫描的质量范围为5amu~250amu，分辨率在10%峰高处的峰宽应介于0.6amu~0.8amu。

6.2　温控石墨板或其他同类型电热消解仪。
6.3　具盖聚四氟乙烯消解罐。
6.4　分析天平：精度为 0.0001g。
6.5　尼龙筛：0.15mm（100 目）。
6.6　一般实验室常用仪器和设备。

7　样品

7.1　样品采集与保存

按照HJ/T 166的相关规定采集和保存样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

7.2　水分的测定

样品干物质测定按照HJ 613执行。

7.3　样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照HJ/T 166的要求，将采集的样品进行风干、研磨，过尼龙筛（6.5）。样品制备过程应避免沾污和待测元素损失。

7.4　试样的制备

称取待测样品0.2g（精确至0.0001g），置于具盖聚四氟乙烯消解罐中，加少量水将样品润湿，加入6ml硝酸（5.1）、2ml盐酸（5.2）、2ml氢氟酸（5.3），轻微摇晃罐体，使酸与样品充分混合后加盖，于石墨板上加热。设置石墨板温度为150℃左右，保持酸液微沸状态2.5h（因消解罐厚度、石墨板加热孔深度及孔径等有所差异，石墨板温度可根据实际情况自行调节，能够保持酸液微沸状态即可）。移除消解罐盖子，继续消解、赶酸。此时如发现样品消解不完全，可适量补加硝酸（5.1）继续消解。当消解罐中酸液将样品完全消解并蒸发近干（酸液余黄豆大小、呈粘稠状态）时赶酸结束。取下消解罐，用少量水将残余酸液溶解转移至50ml容量瓶，清洗消解罐至少3次，洗液一并转移至容量瓶中，加水定容至刻度。

7.5 实验室空白试样的制备

不加样品，按照与试样的制备（7.4）相同步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热稳定30分钟。用质谱仪调谐液（5.10）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物和双电荷满足要求的条件下，质谱仪给出的调谐液中所含元素信号强度的相对标准偏差应≤5%。在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差值超过±0.1amu或调谐元素信号的分辨率在10%峰高处所对应的峰宽超过0.6amu~0.8amu的范围，应按照仪器使用说明书对质谱仪进行校正。

8.2 仪器参考条件

测定硼推荐使用质量数11，推荐内标物^{6}Li、^{45}Sc。使用高盐雾化器，镍采样锥和截取锥，在线加入内标，自动测定3次。

8.3 标准曲线的绘制

分别移取一定体积的硼标准使用液（5.7），用硝酸溶液（5.4）稀释定容至100ml，制备6个浓度点的标准系列。硼质量浓度分别为：0.000mg/L、0.200mg/L、0.400mg/L、0.600mg/L、0.800mg/L、1.000mg/L。将标准系列从低浓度到高浓度依次导入雾化器进行分析，内标标准使用液（5.9）通过蠕动泵在线加入。以硼元素的质量浓度为横坐标，其响应值和内标响应值的比值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线的浓度范围可根据测定实际需要进行调整。

8.4 试样的测定

每个试样测定前，用硝酸溶液（5.4）冲洗系统直至信号降至最低，待分析信号稳定后开始测试。硼元素记忆效应较强，如冲洗效果不佳可配制（5+95）硝酸溶液冲洗。按照与建立标准曲线（8.3）相同的仪器参考条件和操作步骤进行试样的测定。若试样中待测目标元素浓度超出曲线范围，须经硝酸溶液（5.4）稀释后重新测定。

8.5 实验室空白试样的测定

按照与试样的测定（8.4）相同的仪器条件和操作步骤测定实验室空白试样。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤样品中硼元素的含量ω（mg/kg），按照公式（1）进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中：ω—土壤样品中硼元素的含量，mg/kg；

ρ—由标准曲线计算所得试样中硼元素的质量浓度，μg/L；

ρ_0—实验室空白试样中硼元素的质量浓度，μg/L

V—消解后试样的定容体积，ml；

f—试样的稀释倍数；

m—称取过筛后样品的质量，g；

W_{dm}—土壤样品干物质的含量，%。

9.2 结果表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

实验室分别对硼含量为23mg/kg、36 mg/kg、57 mg/kg的有证标准物质进行了6次重复测定，相对标准偏差分别为9.9%、8.9%、7.5%。

10.2 准确度

实验室分别对硼含量为23mg/kg、36 mg/kg 、57 mg/kg的有证标准物质进行了6次重复测定，相对误差分别为-6.1%、-5.0%、-2.1%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品至少做2个实验室空白试样，其测定结果均应低于测定下限。

11.2 标准曲线有效性检查

每次分析应建立标准曲线，其相关系数应大于0.999。每20个样品或每批次（少于20个样品/批）样品，应分析一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值的相对偏差应≤10%，否则应查找原因或重新建立标准曲线。每20个样品或每批次（少于20个样品/批）样品分析完毕后，应进行一次标准曲线零点分析，其测定结果与实际浓度值的相对偏差应≤30%。

11.3 全程序空白

ICP-MS对试剂纯度要求较高，每批次试剂须通过空白实验检验，试剂空白值不得大于方法检出限。同一批次样品应使用同一批次实验用水，实验用水应进行空白实验，空白值不得大于方法检出限。

11.4 精密度控制

每批次样品至少按10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应≤30%。

11.5 准确度控制

每批次样品至少分析10%的加标回收样，样品数量少于10个时，应至少做一个加标回收样。加标回收样测定结果的加标回收率应在70%~125%之间。

必要时，每批样品至少分析一个有证标准物质，测定结果应在其给出的不确定范围内。

12 废物处理

实验过程中产生的危险废物，应按照《危险废物转移管理办法》处置。

13 注意事项

13.1 实验所用的器皿须使用（1+3）硝酸溶液浸泡 24h，依次用自来水和实验用水洗净后方可使用。

13.2 为保证仪器的稳定性和实验的准确性，应参照仪器说明书，定期对仪器的雾化器、矩管、采样锥和截取锥进行清洗。