

# 中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4313—2023

## 沼液中砷、镉、铅、铬、铜、锌元素含量的测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法

Determination of arsenic, cadmium, lead, chromium, copper, and zinc contents in  
biogas slurry—Microwave digestion inductively coupled plasma  
mass spectrometry (ICP-MS)

2023-02-17 发布

中华人民共和国农业农村部

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》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件由农业农村部科技教育司提出。

本文件由全国沼气标准化技术委员会(SAC/TC 515)归口。

本文件起草单位：浙江科技学院、农业农村部肥料质量监督检验测试中心(杭州)、农业农村部农业生态与资源保护总站、中国沼气学会、农业农村部沼气产品及设备质量监督检验测试中心、浙江省农业农村生态与能源总站、河北省科学院生物研究所、嘉兴职业技术学院。

本文件主要起草人：单胜道、虞轶俊、李景明、李章涛、孟俊、平立凤、董保成、黄武、边武英、龙玲、向天勇、王志荣、成忠、张昌爱、程辉彩、柴彦君、庄海峰、张敏、袁小利。





# 沼液中砷、镉、铅、铬、铜、锌元素含量的测定

## 微波消解-电感耦合等离子体质谱法

### 1 范围

本文件规定了沼液中砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)元素含量的微波消解-电感耦合等离子体质谱测定方法。

本文件适用于以畜禽粪污、农作物秸秆等农业有机废弃物为主要原料的沼气工程所产生的沼液中 As、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn 6 种元素含量的测定。

### 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。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

HJ 700—2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**农用沼液** biogas slurry for agricultural use

以畜禽粪污、农作物秸秆等农业有机废弃物为主要原料,通过沼气工程充分厌氧发酵产生,经无害化和稳定化处理,以有机液肥、水肥和灌溉水等方式用于农田生产的液态发酵残余物。

[来源:GB/T 40750—2021,3.1]

### 4 原理

利用微波消解在高温高压条件下快速无损溶解沼液试样,经定容、过滤等前处理后制备成待测溶液,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。通过 ICP-MS 进样系统使待测溶液转化为气溶胶,在等离子体炬焰中将待测元素离子化,进入质谱仪并根据质荷比进行分离检测。对于一定的质荷比,质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数成正比,即以样品浓度与质谱信号强度成正比进行定量分析。

### 5 干扰及消除

按照 HJ 700—2014 中第 5 章的规定采用碰撞反应池技术、内标法和优化仪器条件消除质谱型和非质谱型干扰,见附录 A 中的表 A.1。

### 6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用优级纯或优级纯以上的试剂,实验用水应符合 GB/T 33087 中规定的高纯水要求。

#### 6.1 试剂

6.1.1 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$ 。

6.1.2 氢氟酸: $\rho(\text{HF})=1.16\text{ g/mL}$ 。

6.1.3 过氧化氢: $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

## 6.2 溶液配制

6.2.1 硝酸溶液(2%,体积分数):准确量取 20 mL 硝酸(6.1.1),缓慢加入 980 mL 水中,混匀。

6.2.2 消解液:将硝酸(6.1.1)与氢氟酸(6.1.2)以体积比 4:1 混匀,现用现配。

## 6.3 标准储备溶液

6.3.1 As、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn 混合标准储备溶液(100 mg/L):使用具备标准物质证书,且包含 As、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn 的多元素标准储备液。

6.3.2 钪(Sc)、锗(Ge)、铑(Rh)、铼(Re)混合内标储备溶液(10 mg/L):使用具备标准物质证书,且包含 Sc、Ge、Rh、Re 的多元素标准储备液。

## 6.4 标准工作溶液配制

6.4.1 As、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn 混合标准工作溶液(4.00 mg/L):移取 2.00 mL 元素混合标准储备溶液(6.3.1)于 50 mL 容量瓶,用硝酸溶液(6.2.1)稀释至刻度,摇匀。

6.4.2 Sc、Ge、Rh、Re 混合内标工作溶液:由混合内标储备溶液(6.3.2)通过硝酸溶液(6.2.1)逐级稀释配制,使内标元素的上机浓度为 5  $\mu\text{g/L}$ ~50  $\mu\text{g/L}$ 。

## 6.5 材料

6.5.1 0.45  $\mu\text{m}$  水系滤膜。

6.5.2 氩气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.5.3 氦气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

## 7 仪器设备

7.1 水平旋转摇床:转速 30 r/min~300 r/min,温控范围 4  $^{\circ}\text{C}$ ~60  $^{\circ}\text{C}$ (精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ )。

7.2 微波消解仪:功率 400 W~1 600 W,温控范围 0  $^{\circ}\text{C}$ ~300  $^{\circ}\text{C}$ (精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ),配备聚四氟乙烯消解罐。

7.3 石墨赶酸器:温控范围室温至 260  $^{\circ}\text{C}$ (精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ )。

7.4 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):配备碰撞反应池,仪器分析的质量范围 5 amu~250 amu,分辨率为 10%峰高处对应的峰宽优于 0.8 amu,以四极杆 ICP-MS 为例的工作参数见表 A.1。

## 8 试样制备

### 8.1 样品要求

沼液需来源于正常运行 3 个月以上的沼气工程,水不溶物含量不超过 50 g/L。

### 8.2 样品预处理

由于沼液内含一定的悬浮物,需同时从沼气池取 3 份及以上沼液样品,混合后经振荡摇匀,立刻量取(100 $\pm 0.5$ ) mL,置于洁净、干燥的塑料容器中,4  $^{\circ}\text{C}$  保存,7 d 内完成测定。

## 9 试验步骤

本文件中技术指标的数字修约,应符合 GB/T 8170 的规定。

### 9.1 试样消解

沼液试样(8.2)在(250 $\pm 5$ ) r/min、(25 $\pm 1$ )  $^{\circ}\text{C}$ 下经水平旋转摇床振荡 15 min 后,立即从中准确移取 5.00 mL(精确至 0.001 mL)于聚四氟乙烯消解罐,在(90 $\pm 5$ )  $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,加入 5.00 mL 消解液(6.2.2),盖上管盖静置 30 min 以上,放入微波消解仪进行程序升温消解,工作条件见表 A.2。消解完成后,取出消解罐置于通风橱中冷却至室温,加入 1.00 mL 过氧化氢(6.1.3),在石墨赶酸器中赶酸至近干[(130 $\pm 5$ )  $^{\circ}\text{C}$ ],趁热加水荡洗消解罐内壁,溶液全部转移至 50 mL 容量瓶中,待冷却后加硝酸溶液(6.2.1)定容至刻度,摇匀、静置,用注射器取部分溶液并通过 0.45  $\mu\text{m}$  水系滤膜过滤,获得试样溶液供 ICP-MS 测定。

### 9.2 空白试验

用水代替沼液试样,随同样品进行 3 份空白试验,所有试剂和步骤同 9.1。

9.3 测定参考条件

ICP-MS 启动后至少稳定 30 min,对仪器测定条件进行优化(见表 A.1),编辑测定方法,根据待测元素的性质选择相应的内标元素,待测元素推荐选择的同位素和内标元素见表 A.3。

9.4 标准曲线的绘制

移取适量 As、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn 混合标准工作溶液(6.4.1),用硝酸溶液(6.2.1)逐级稀释至标准系列各元素浓度线性梯度为 0 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、200 μg/L、250 μg/L(可根据试样浓度在此标准系列中选择配制至少 6 个浓度点且包含零点浓度)。混合内标工作溶液(6.4.2)通过蠕动泵自动加入。用 ICP-MS 测定混合标准工作溶液系列,按从低到高的顺序进样,以待测元素的质量浓度(μg/L)为横坐标、待测元素与内标元素信号强度比值为纵坐标,建立标准工作曲线。用线性回归分析方法求得回归方程用于试样含量计算。

9.5 试样的测定

试样测定时,应加入与绘制校准曲线时相同浓度的混合内标工作溶液(6.4.2)。按设定条件直接测得空白溶液和试样溶液中 As、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn 元素的浓度(μg/L)。试样溶液中待测元素的响应值均应在标准曲线的线性范围之内,超出线性范围的试样溶液可用硝酸溶液(6.2.1)稀释后进行测定。每测 1 个样品,要用硝酸溶液(6.2.1)清洗进样管 30 s,样品复杂时,适当延长清洗时间。

10 试验数据处理

试样中各元素含量 C 以质量浓度表示,单位为微克每升或毫克每升(μg/L 或 mg/L),按公式(1)计算。

$$C = \frac{(C_i - C_0) \times f \times V_d}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- C<sub>i</sub> ——由标准曲线计算出的试样溶液中被测元素浓度的数值,单位为微克每升或毫克每升(μg/L 或 mg/L);
- C<sub>0</sub> ——由标准曲线计算出的空白溶液中被测元素浓度的数值,单位为微克每升或毫克每升(μg/L 或 mg/L);
- f ——测定时试样溶液的稀释倍数;
- V<sub>d</sub> ——试样溶液定容体积的数值,单位为毫升(mL);
- V ——试样体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果保留 3 位有效数字,方法检出限及定量限见附录 B 中的表 B.1。

11 精密度

同一实验室内,在重复性条件下获得的 2 次独立测试结果的相对标准偏差不大于 30%,以大于 30% 的情况不超过 5%为前提;不同实验室间,按相同的测试方法,由同一被测对象获得的 2 次独立测试结果的相对标准偏差不大于 50%,以大于 50%的情况不超过 5%为前提。具体各元素要求见表 1 和表 2。

表 1 实验室内测定结果的相对标准偏差

序号	元素	浓度范围	相对标准偏差,%
1	As,μg/L	0.5≤C<5.0	≤30
		5.0≤C<10.0	≤10
		C≥10.0	≤5
2	Cd,μg/L	0.5≤C<5.0	≤30
		5.0≤C<10.0	≤10
		C≥10.0	≤5

表 1（续）

序号	元素	浓度范围	相对标准偏差, %
3	Pb, $\mu\text{g/L}$	$0.5 \leq C < 5.0$	$\leq 30$
		$5.0 \leq C < 10.0$	$\leq 10$
		$C \geq 10.0$	$\leq 5$
4	Cr, $\mu\text{g/L}$	$5.0 \leq C < 20.0$	$\leq 30$
		$20.0 \leq C < 40.0$	$\leq 10$
		$C \geq 40.0$	$\leq 5$
5	Cu, $\text{mg/L}$	$0.5 \leq C < 5.0$	$\leq 30$
		$5.0 \leq C < 10.0$	$\leq 10$
		$C \geq 10.0$	$\leq 5$
6	Zn, $\text{mg/L}$	$1.0 \leq C < 10.0$	$\leq 30$
		$10.0 \leq C < 20.0$	$\leq 10$
		$C \geq 20.0$	$\leq 5$

表 2 不同实验室间测定结果的相对标准偏差

序号	元素	浓度范围	相对标准偏差, %
1	As, $\mu\text{g/L}$	$0.5 \leq C < 5.0$	$\leq 50$
		$5.0 \leq C < 10.0$	$\leq 30$
		$C \geq 10.0$	$\leq 10$
2	Cd, $\mu\text{g/L}$	$0.5 \leq C < 5.0$	$\leq 50$
		$5.0 \leq C < 10.0$	$\leq 30$
		$C \geq 10.0$	$\leq 10$
3	Pb, $\mu\text{g/L}$	$0.5 \leq C < 5.0$	$\leq 50$
		$5.0 \leq C < 10.0$	$\leq 30$
		$C \geq 10.0$	$\leq 10$
4	Cr, $\mu\text{g/L}$	$5.0 \leq C < 20.0$	$\leq 50$
		$20.0 \leq C < 40.0$	$\leq 30$
		$C \geq 40.0$	$\leq 10$
5	Cu, $\text{mg/L}$	$0.5 \leq C < 5.0$	$\leq 50$
		$5.0 \leq C < 10.0$	$\leq 30$
		$C \geq 10.0$	$\leq 10$
6	Zn, $\text{mg/L}$	$1.0 \leq C < 10.0$	$\leq 50$
		$10.0 \leq C < 20.0$	$\leq 30$
		$C \geq 20.0$	$\leq 10$

12 质量保证和控制

- 12.1 标准曲线相关系数  $R$  应大于 0.999 5。
- 12.2 空白、内标和样品加标回收率应在 85%~110%，相对标准偏差小于 10%。



附 录 A  
(资料性)  
仪器工作条件

A.1 ICP-MS 工作参数

以四极杆 ICP-MS 为例的工作参数见表 A.1。

表 A.1 四极杆 ICP-MS 工作参数

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率,kW	2 000	采样深度,mm	5.0
雾化器流速,L/min	1.0	分析模式	KED
冷却气流量,L/min	9.0	扫描方式	跳峰
氩气分压表,MPa	0.7	每峰测量点数	3
氮气分压表,MPa	0.15	积分时间,s	10

A.2 微波消解参数与升温程序

消解罐需对称放置于转盘上,为减少多模微波场的影响,每批消解罐数应≥8 罐,输出功率与消解罐数匹配,一般原则为 8 罐~16 罐(1 200 W),16 罐~40 罐(1 600 W)。微波消解升温程序见表 A.2。

表 A.2 微波消解升温程序

程序	温度,℃	升温时间,min	恒温时间,min
1	室温至 120	10	5
2	120~180	10	35

A.3 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

待测元素推荐选择的同位素和内标元素见表 A.3。

表 A.3 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

序号	待测元素	$m/z$	内标元素
1	Cr	52	<sup>45</sup> Sc
2	Cu	65	<sup>72</sup> Ge
3	Zn	66	<sup>72</sup> Ge
4	As	75	<sup>72</sup> Ge
5	Cd	111	<sup>103</sup> Rh
6	Pb	208	<sup>186</sup> Re

附 录 B  
(资料性)  
方法检出限及定量限

方法检出限及定量限见表 B. 1。

表 B. 1 方法检出限及定量限

序号	元素	检出限,μg/L	定量限,μg/L
1	As	0.7	2
2	Cd	0.3	1
3	Pb	0.7	2
4	Cr	1.5	5
5	Cu	1.5	5
6	Zn	20	50