



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4369—2015

进出口煤炭中砷、汞、铅、镉、铬、铍的测定 微波消解-电感耦合等离子体质谱法

Determination of arsenic, mercury, lead, cadmium, chromium and beryllium
in coal for import and export—Microwave digestion ICP-MS method

2015-12-04 发布

2016-07-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国河北出入境检验检疫局、中华人民共和国陕西出入境检验检疫局、中华人民共和国山西出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王凤池、姚春毅、马育松、陈瑞春、张衡、高建文、段文仲、张遴、赵发宝。

进出口煤炭中砷、汞、铅、镉、铬、铍的测定

微波消解-电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定进出口煤炭中砷、汞、铅、镉、铬、铍的方法。

本标准适用于进出口煤炭中砷、汞、铅、镉、铬、铍的测定。其测定范围同为:砷:0.04 mg/kg~18 mg/kg;汞:0.084 mg/kg~0.9 mg/kg;铅:0.025 mg/kg~70 mg/kg;镉:0.01 mg/kg~0.5 mg/kg;铬:0.2 mg/kg~50 mg/kg;铍:0.024 mg/kg~4 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 474 煤样的制备方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样采用混合酸溶样,经高温压力微波消解仪消解,定容后,用铍做内标,待测液进入电感耦合等离子体质谱仪,在等离子体高温作用下,经过蒸发、解离、原子化、电离等过程后进入质谱检测器,被测元素计数值与样液中被测元素浓度值成线性关系,被测样品与标准系列比较定量。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为优级纯,必要时采用亚沸蒸馏提纯。实验用水符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 硝酸($\rho=1.42$ g/mL,65%)。

4.2 氢氟酸($\rho=1.16$ g/mL,40%)。

4.3 硼酸。

4.4 硝酸溶液(5+95):取 50 mL 硝酸(4.1)慢慢加入 950 mL 水中,混匀。

4.5 标准储备溶液:砷、汞、铅、镉、铬、铍的质量浓度均为 1 000 mg/L,购买有效期内的有证标准物质。

4.6 铍内标溶液:1 000 mg/L,购买有效期内的有证标准物质。

4.7 混合标准工作溶液:吸取各元素标准储备溶液(4.5)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.4)定容至 100 mL 塑料容量瓶中,混匀,备用。

4.8 铍内标工作溶液:将铍内标溶液(4.6)用硝酸溶液(4.4)逐级稀释,配置成 50 μ g/L 工作液。

4.9 高纯氩气:纯度大于 99.999%。

5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(仪器参数及使用条件参见附录 A)。

- 5.2 高温压力微波消解仪,配高温压力密封消解罐和配套电加热套(微波消解条件参见附录 B)。
- 5.3 分析天平:感量 0.000 1 g。
- 5.4 塑料容量瓶:100 mL。

6 试样制备

按照 GB 474 制备样品,过 0.2 mm 孔径筛,分析前 105 °C 烘干待用。

7 试验步骤

7.1 样品处理

称取样品 0.2 g(精确至 0.1 mg),置于高温压力密封消解罐(5.2)中,加入 4 mL 硝酸(4.1),置于 60 °C 电加热套(5.2)中预处理 15 min 后,取下冷却至室温。再补加 5 mL 硝酸(4.1)和 2 mL 氢氟酸(4.2),摇匀,拧紧密封帽,放入微波炉(5.2)中进行微波消解,微波消解条件参见附录 B。消解结束后,冷却至室温,将消解液转移至 100 mL 塑料容量瓶中,用水洗消解罐 3 次~5 次,清洗液并入容量瓶后,加入 0.1 g 硼酸(4.3)用水稀释至刻度,混匀,备用。

注:若样品消解后浑浊不澄清,可补加 1 mL~2 mL 硝酸(4.1)和 1 mL 氢氟酸(4.2),参照附录 B 进行再次消解,消解时间减半。

7.2 空白试验

除不加入样品外,其他按 7.1 步骤随同试样处理。

7.3 校准溶液的配制

用 100 mL 塑料容量瓶按表 1 配制混合标准溶液系列。溶液介质为硝酸溶液(4.4),混标中加 0.1 g 硼酸(4.3)溶解后定容,混匀,备用。

表 1 混合标准溶液浓度 单位为微克每升

项目	标 0	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5
砷、铅、镉、铬、铍	0	2	5	10	20	50
汞	0	0.5	1	2	5	10

7.4 测定

按照仪器操作说明,仪器调节至最佳工作状态,条件参见附录 A;分析中采用内标校正法。铊内标溶液(4.8)为在线添加。待仪器稳定后,将标准溶液、试剂空白溶液、分析试液上机进行测定。若测定结果超出校准曲线范围,应将试液稀释。每个溶液测定间隔中,用水依次洗涤 30 s 左右。

8 结果计算

被测元素含量结果按式(1)计算:

$$X = \frac{c_i \times V}{m \times 1\,000}$$

.....(1)

式中：
 X ——分析试样中的被测元素含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；
 c_i ——从标准曲线上查到的被测元素浓度值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
 V ——测试溶液的体积，单位为毫升(mL)；
 m ——分析试样的质量，单位为克(g)。

9 精密度

标准方法精密度见表 2。

表 2 方法精密度 单位为毫克每千克

测定元素	水平 m	重复性 r	再现性 R
As	0.857	0.045	0.055
	7.030	0.364	0.785
	2.893	0.214	0.313
Hg	0.088	0.004	0.013
	0.196	0.027	0.041
	—	—	—
Pb	2.879	0.241	0.533
	20.104	2.688	4.675
	8.655	0.301	0.485
Cd	0.183	0.017	0.029
	0.375	0.016	0.029
	0.090	0.004	0.006
Cr	3.584	0.230	0.346
	49.825	1.905	5.238
	30.755	2.470	3.001
Be	0.460	0.022	0.040
	2.765	0.241	0.492
	1.725	0.156	0.244

SN/T 4369—2015

附录 A
(资料性附录)
ICP-MS 仪器工作参数¹⁾

ICP-MS 仪器工作参数见表 A.1、表 A.2。

表 A.1 仪器工作条件

项 目	工作参数	项 目	工作参数
功率	1370 W	采样深度	8.5 mm
冷却气流量	15 L/min	扫描方式	跳峰
载气流量	0.82 L/min	测定点数	3
辅助气流量	0.19 L/min	重复次数	3
雾化室温度	2.0 ℃	雾化器类型	同心雾化器
同位素	⁹ Be、 ²⁰⁸ Pb、 ⁵² Cr、 ¹¹¹ Cd、 ⁷⁵ As、 ²⁰² Hg	内标元素	¹⁰³ Rh

表 A.2 仪器测量参数

参数	⁷ Li	⁸⁹ Y	²⁰⁵ Tl
轴偏离 amu	7±0.10	89±0.10	205±0.10
分辨率(W-10%)	0.65~0.80	0.65~0.80	0.65~0.80
灵敏度 CPS,10 μg/L, 积分时间 0.1 s	>10 000	>20 000	>20 000
精密度		<5 %	
背景 CPS		<30	
氧化物比值		¹⁵⁰ CeO ⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ <2 %	
双电荷比值		⁷⁰ Ce ²⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ <3 %	

1) 非商业性声明:附录 A 所列参考仪器条件是在 Agilent 7500ce 型电感耦合等离子体质谱仪上完成的,此处列出
试验用仪器型号仅为提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号仪器。

附 录 B
(资料性附录)
微波消解仪工作条件²⁾

微波消解仪工作条件见表 B.1。

表 B.1 微波消解仪工作条件

步骤	功率/W	爬坡时间/min	保持时间/min	风扇的挡位
1	700	10	10	1
2	1 400	10	40	1
3	0		20	3
注：红外温度上限为 210 ℃，压力上限为 3.8 MPa。				

2) 非商业性声明：附录 B 所列参考仪器条件是在安东帕 Multiwave3000 微波消解仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号仪器。