

ICS 13.000

Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL 394—2007

铅、镉、钒、磷等 **34** 种元素的测定

Determination of 34 elements (Pb, Cd, V, P etc.)

2007-08-20 发布

2007-11-20 实施

中华人民共和国水利部 发 布

<https://www.slzjxx.com>
水利造价信息网

中华人民共和国水利部
关于批准发布水利行业标准的公告

2007 年第 7 号

中华人民共和国水利部批准以下 5 项标准为水利行业标准，现予以公布。

序号	标 准 名 称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	有机分析样品前处理方法	SL 391—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
2	固相萃取气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中半挥发性有机污染物	SL 392—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
3	吹扫捕集气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中挥发性有机污染物	SL 393—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
4	铅、镉、铜、磷等 34 种元素的测定	SL 394—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20
5	地表水资源质量评价技术规程	SL 395—2007		2007. 08. 20	2007. 11. 20

二〇〇七年十一月十六日

总 目 次

铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定——电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)	4
铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定——电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	18

<https://www.slzjxx.com>
水利造价信息网



中华人民共和国水利行业标准

SL 394.1 — 2007

铅、镉、钒、磷等 **34** 种元素的测定

——电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP—AES)

Determination of 34 elements (Pb, Cd, V, P etc.)

—Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP—AES)

2007-08-20 发布

2007-11-20 实施

中华人民共和国水利部 发 布

目 次

前言	6
1 适用范围	7
2 术语和定义	7
3 原理	8
4 干扰及消除	8
5 仪器	8
6 试剂	8
7 操作步骤	9
8 结果表示	11
9 精密度和准确度	11
10 注意事项	11
附录 A (资料性附录) 推荐波长存在的潜在光谱干扰	12
附录 B (资料性附录) ICP—AES 方法推荐的波长、参考检出限及线性相关系数	13
附录 C (资料性附录) ICP—AES 法测定方法的精密度的、准确度及回收率结果统计	14

前 言

本标准是根据水利部国科司《水利技术标准体系表》中体系号 B C e b 3—01 的要求，按照《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》(GB/T 1.1—2000) 和《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4—2001) 编写。

本标准主要包括：适用范围、术语和定义、原理、干扰及消除、仪器、试剂、操作步骤、结果的表示、精密度和准确度、注意事项。

附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准参编单位：水利部淮河流域水环境监测中心。

本标准出版发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要编写人：郝红 吴培任 周怀东 程东升 陆瑾 杨刚 郑建民 何得进 杨智。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

<https://www.slzjxx.com/>
水利造价信息网

铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定

—电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP—AES)

1 适用范围

1.1 本标准规定了电感耦合等离子体发射光谱法测定天然水体和底质中铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定方法, 34 种元素列于表 1。检出限约为 $0.2 \sim 20.0 \mu\text{g/L}$, 推荐的波长、参考检出限及线性相关系数见表 B。

1.2 所有样品在进行分析时应溶解为液体状态。

表 1 本标准规定的 34 种元素

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
元素	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K	Li	Mg
序号	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
元素	Mo	Mn	Na	Ni	P	Pb	Sb	Se	Si	Sn	Sr	Ti	Tl	V	W	Zn	

2 术语和定义

2.1

射频发生器 **radio frequency generator**

为耦合线圈和等离子体提供高频能量的射频功率源。

2.2

电感耦合等离子体 **inductively coupled plasma**

将高频功率加到等离子体炬管耦合的线圈上所形成的炬焰, 简称 ICP。

2.3

等离子体炬管 **plasma torch**

用于维持 ICP 稳定放电的装置, 通常由三层同心石英管组成。外管进冷却气, 中管进辅助气, 内管进载气。

2.4

冷却气 **coolant gas**

炬管最外层的气体, 用于稳定等离子体和冷却管壁。

2.5

辅助气 **auxiliary gas**

通过炬管中间管的气体, 用于保证高温等离子体与中心管喷口脱离, 以避免中心管顶端熔化的气流。

2.6

载气 **carrier gas**

通过炬管中心管的气体, 用于将溶液雾化成气溶胶并将气溶胶载入等离子体。

2.7

溶解性总固体 **total dissolved solids**

溶解在溶剂中的固体物质的总浓度, 用 TDS 表示。

2.8

外标法 **external standard**

采用一组含有待测组分的标准系列作为标准, 绘制校准曲线进行定量分析的方法。

3 原理

电感耦合等离子体原子发射光谱法是将高频发生器提供的高频能量加到感应线圈上，将等离子体炬管置于线圈中，在炬管中产生高频电磁场，用微火花引燃，使炬管中的氩气电离，产生离子和电子而导电。导电气体受高频电磁场作用形成一耦合线圈同心的涡流区，强大的高频感应电流产生高温，从而在炬管口形成火炬状稳定的等离子体炬焰并维持。

液态样品由载气（氩气）带入雾化系统进行雾化，并以气溶胶形式进入炬管的中心通道，在高温和惰性气体中充分原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时会发射出特征光谱，特征谱线的强度与样品中元素的含量成正比。根据特征谱线的位置定性检测元素的存在，根据特征谱线的强度定量测定元素的含量。

4 干扰及消除

4.1 光谱干扰及消除

光谱干扰主要包括：共存元素的谱线重叠、未解离的分子光谱谱带的重叠、连续或复合现象的背景影响、各种因素产生的漫射光和散色光。

谱线重叠可以通过对干扰元素进行测量后修正补偿，不能解决的重叠可选用非重叠波长。背景影响和漫射光、散色光可通过对被分析物谱线邻近的本底校正来进行补偿。

注：不同的仪器由于操作条件、功率、观测高度、氩气的流速等差异，干扰水平也不相同，干扰的影响应针对每一台仪器进行测定。

附录 A 给出了测量波长存在的光谱干扰的参考值。

4.2 物理干扰及消除

物理干扰主要来源于测试样品的黏度和表面张力等因素引起的雾化效率变化。当样品中含有大量可溶性盐或过高的酸度时对测定会产生干扰，通常通过稀释样品的方法可以消除。试液黏度的影响可使标准系列与试液的黏度一致来消除。

4.3 化学干扰及消除

化学干扰主要由分子化合物的构成、电离效应和溶液的蒸发效应。通常对电感耦合等离子体原子发射光谱法的影响并不明显。如果能够测量到，则可以通过优化操作条件（包括功率、观测位置）、基体匹配和标准加入程序使其减小至可接受的程度。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱和一般实验室仪器以及相应的辅助设备。仪器工作环境和对电源的要求应根据仪器说明书规定执行。

5.2 实验室的器具，使用清洁的 A 级玻璃容量瓶制备所有的溶液，并储存于聚四氟乙烯瓶中。所有用于制备标准溶液的移液管和容量瓶的精度均应定期校验，必要时使用聚四氟乙烯移液管和容量瓶。

6 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水，所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。

6.1 硝酸（ HNO_3 ）， $\rho_20 = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯，必要时经亚沸蒸馏。

6.2 硝酸溶液，1+1：用（6.1）配制。

6.3 盐酸（ HCl ）， $\rho_20 = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯，必要时经亚沸蒸馏。

6.4 盐酸溶液，1+1：用（6.3）配制。

6.5 氢氟酸（ HF ）， $\rho_20 = 1.49 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.6 高氯酸 (HClO_4), $\rho_2 = 1.68 \text{ g/mL}$, 优级纯。

6.7 氯气: 钢瓶气, 纯度不低于 99.9%。

6.8 标准溶液

6.8.1 单元素标准储备溶液: 采用高纯金属 (纯度大于 99.99%) 或金属盐类 (基准或高纯试剂), 用硝酸溶液 (6.2) 或盐酸溶液 (6.4) 使之完全溶解, 必要时温热, 配制成 1.00 mg/mL 的单元素标准储备液, 储备溶液配制酸度保持在 1% 以上, 也可以购置国家级标准物质。

6.8.2 单元素中间标准溶液: 由单元素标准储备溶液 (6.8.1), 根据待测元素的含量稀释配制。

6.8.3 多元素混合标准使用液: 由单元素标准中间标准溶液 (6.8.2), 根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质以及待测元素的含量, 逐级稀释分组配制。

6.8.4 质量控制溶液: 为保证检验仪器测定数据的准确性和作为实验测量的质控措施, 根据不同的测试元素, 购置相关的标准物质。

混合标准溶液及质量控制溶液的酸度应尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。

7 操作步骤

所有容器应用清洁剂清洗后, 均用硝酸溶液 (6.2) 荡洗, 再用自来水、去离子水反复冲洗, 干燥备用。聚乙烯塑料和玻璃容器均适用。

7.1 样品的采集和保存

样品采集后 (必要时经预处理), 在 2% HNO_3 的酸性条件下可冷藏保存 30d。对微量元素应尽快测定。

7.2 样品的预处理

7.2.1 液体样品

7.2.1.1 溶解态元素: 未经酸化的样品, 能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的元素成分。

样品采集后应立即通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 弃去初始的 50~100mL 溶液, 收集所需体积的滤液, 并用硝酸溶液 (6.2) 调节至硝酸含量达到 1%。

对含较高浓度有机物的样品, 加入硝酸和高氯酸消化, 待有机物完全分解、冷却定容后上机测定。

若样品 TDS 质量浓度高于 0.2%, 而样品中所需测组分含量低于仪器的检出限, 或需对干扰测定的组分进行分离时, 可采用共沉淀、萃取、离子交换等分离富集方法将干扰组分分离后上机测定。

7.2.1.2 水中元素总量: 未经过滤的样品, 经消解后测得的元素浓度。即样品中溶解态和悬浮态两部分元素浓度的总和。

取一定体积的均匀样品 (污水取含悬浮物的均匀水样, 地表水自然沉降 30min 取上层非沉降部分), 加入硝酸溶液 (6.1) 若干毫升 (通常每 100mL 样品加入 5mL 硝酸), 置于电热板上加热消解, 确保溶液不沸腾, 缓慢加热至近干 (注意: 防止把溶液蒸至干涸), 取下冷却, 反复进行这一过程, 直到样品溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后, 加入少量硝酸溶液 (6.2) 和少量去离子水, 继续加热使残渣溶解。冷却后用水定容至原取样体积, 使溶液保持 2% 的硝酸浓度。

7.2.2 底质样品

将采集的固体样品 (不宜少于 500g) 混匀后用四分法缩分至约 100g, 缩分后的样品经风干 (自然风干或冷冻干燥) 后, 除去样品中的石子和动植物残体等异物, 用木棒 (或玛瑙) 研压, 通过 2mm 尼龙筛, 混匀。用玛瑙研钵将通过 2mm 尼龙筛的样品研磨至全部通过 100 目筛, 混匀后备用。

准确称取 0.1~0.5g (精确至 0.0001g) 试样于 50mL 聚四氟乙烯坩锅中, 用水润湿后加入 10mL 盐酸 (6.3), 于通风橱内的电热板上低温加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3mL 左右时, 取下稍冷, 然后加入 5mL 硝酸 (6.1), 移至电热板上加热分解。开盖, 待样品分解物呈黏稠状时 [有时还需反复进行加入盐酸 (6.3)、硝酸 (6.1) 的步骤], 加入 5mL 氢氟酸 (6.5), 中温加热除硅, 为

了达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚。加入 3mL 高氯酸 (6.6)，加热至冒浓厚白烟时，加盖，使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖驱赶高氯酸白烟并蒸至内容物呈黏稠状。视消解情况可再加入 3mL 硝酸 (6.1) 3mL 氢氟酸 (6.5) 和 1mL 高氯酸 (6.6)，重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且坩埚内容物呈黏稠状时，取下稍冷，用水冲洗坩埚盖和内壁，并加入 3mL 硝酸溶液 (6.2) 温热溶解可溶性残渣。冷却后将溶液转移于 50mL 容量瓶中，用校准空白溶液定容至标线，摇匀。

由于底质种类较多，所含有机质差异较大，在消解时，要注意观察，各种酸的用量可视消解情况酌情增减。底质消解液应呈白色或淡黄色（含铁量高的土壤），没有明显沉淀物存在。

注：电热板温度不宜太高，否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

对于待测组分低于检测限或测定中存在的基体或组分间相互干扰的情况时，可采用溶剂萃取、离子交换等分离富集方法，分离干扰，富集待测组分。

7.3 仪器优化及分析程序设置

7.3.1 最佳工作条件

按照仪器说明书的要求，打开仪器电源。仪器达到稳定后，用空白溶液和含有适当浓度的 Co、Cu、Cd、Pb 等溶液作为性能检查液，测定仪器的波长、空白值、灵敏度、信噪比等，确定仪器的最佳工作条件。

对于不同型号的仪器、不同的分析项目及分析要求，仪器的主要工作参数存在一定的差异。表 2 列出了一般仪器同时测定多种元素时的工作参数范围值，供使用时参考。

表 2 仪器主要工作参数

高频功率 (kW)	反射功率 (W)	观测高度 (mm)	载气流量 (L/min)	进样量 (mL/min)	测定时间 (s)
1.0~1.8	<5	6~16	0.4~1.5	1.5~3.0	1~20

7.3.2 设置分析程序

设置分析程序文件，包括分析元素、空白溶液、标准溶液、质量控制、元素的分组、元素的浓度、重复分析次数、浓度单位、测定结果的表达格式（统计数据的表达）等。

7.4 校准

组合一个具有校正空白溶液、多元素校正标准溶液，质量控制样品、过程空白溶液和未知样品的分析程序，建立标准曲线。

7.5 空白溶液

分析需要校准空白和过程空白两种空白溶液。校准空白溶液用于建立校准曲线及清洗仪器，过程空白溶液用于对样品处理全过程校正。

7.5.1 校准空白溶液：用高纯水制备 1.0% 的硝酸和 0.5% 的盐酸的混合溶液。要制备足够的数量，用于标准溶液和样品之间、样品和样品之间的系统冲洗。

7.5.2 过程空白溶液：包含样品处理过程中所用的试剂，且其用量与样品处理相同。底质样品每批至少制备 2 个以上的空白溶液。测定样品的分析结果应减去过程空白值。

7.6 质量控制

在分析程序里要求加入质量控制样品或重复检验样品，频率是每 10 个待测样品中至少一个，测定结果应满足质量控制要求。否则，需用校正标准溶液对仪器重新校正，然后继续测定。

7.7 样品分析

按照选定的分析程序，依次分析空白、标准和样品。标准与样品间至少清洗系统 1min，样品与样品间应根据不同样品和所测定的不同元素，至少清洗系统 1min，以避免交叉污染。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

8 结果表示

所有的计算由操作系统自动执行。如果某个样品被稀释，应在分析程序中包括使用的稀释系数，由计算机打印分析结果。

待测组分的含量宜用质量浓度表示，水样为 mg/L 、 $\mu\text{g/L}$ ，底质试样为 mg/kg 、 $\mu\text{g/kg}$ 。

9 精密度和准确度

9.1 实验室内对质控样（国家有色院混标）选取两个浓度进行 11 次重复测定，各元素测定结果的相对标准偏差低于 1.73%，相对误差低于 10.0%，结果列于表 C.1。

对美国 EPA 的混标进行 11 次重复测定，测定结果的相对标准偏差低于 5.1%，相对误差低于 6.0%，结果列于表 C.2。

对英国 LGC 底质标准物质混标进行 3 次重复测定，测定结果的相对误差低于 6.04%，结果列于表 C.3。

9.2 实验室内对河水进行加标回收试验，各元素的回收率在 93.6%~101.7% 之间，结果列于表 C.4；对底质进行加标回收试验，回收率在 89.0%~110.0% 之间，结果列于表 C.5。

10 注意事项

10.1 按仪器和实验室用电要求，注意用电安全。按照仪器说明书的要求，保证实验室的温度和湿度。

10.2 保持实验室通风良好，保证等离子体炬焰产生的废气和有害气体及时排出。

10.3 严格按照高压钢瓶的操作规定使用高压氩气钢瓶。

10.4 配制及测定铍、砷、镉等剧毒致癌物质的标准溶液时，应避免与皮肤直接接触。

附录 A

(资料性附录)

推荐波长存在的潜在光谱干扰

A.1 表 A 给出的潜在光谱干扰, 表示干扰元素浓度为 **100mg/L** 时对被分析元素的影响。例如, 假设样品中含有 **100mg/L** 的元素 **Fe**, 在 **279.079 nm** 测定元素 **Mg** 时, **100mg/L** 的元素 **Fe** 将会产生出一个相当于 **0.19 mg/L** 的错误信号。

A.2 不同的仪器由于操作条件、功率、观测高度、氩气的流速等差异, 干扰水平也不同, 因此干扰的影响必须针对每一台仪器进行测定。

表 A ICP—AES 方法所推荐的波长存在的潜在光谱干扰

序号	被分析物	波长 (nm)	干扰物 (浓度 100mg/L 时)							
			Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
1	铝	308.215	—	—	—	—	—	—	0.25	—
2	铯	206.833	0.40	—	3.5	—	0.07	—	—	—
3	砷	193.696	1.6	—	0.50	—	—	—	—	—
4	铍	455.408	—	—	—	—	—	—	—	—
5	铍	313.042	—	—	—	—	—	—	—	—
6	硼	249.773	0.05	—	—	—	0.50	—	—	—
7	镉	226.502	—	—	—	—	—	—	—	0.03
8	钙	317.933	—	—	0.10	—	0.03	0.02	0.04	—
9	铬	267.716	—	—	—	—	0.007	—	0.03	—
10	钴	228.616	—	—	0.05	—	0.004	—	—	0.05
11	铜	324.754	—	—	—	—	0.005	—	—	—
12	铁	259.940	—	—	—	—	—	—	0.18	—
13	铅	220.353	0.15	—	—	—	—	—	—	—
14	镁	279.079	—	0.03	0.17	—0.19	—0.30	—	—	—
15	锰	257.610	0.003	—	0.025	—	0.004	0.004	—	—
16	钼	202.030	0.06	—	—	—	0.05	—	—	—
17	镍	231.604	—	—	—	—	—	—	—	—
18	硒	196.026	0.30	—	—	—	0.06	—	—	—
19	硅	283.158	—	—	0.07	—	—	—	—	—
20	钠	588.995	—	—	—	—	—	—	—	—
21	铊	190.864	0.35	—	—	—	—	—	—	—
22	钒	292.402	—	—	0.04	—	0.005	—	—	—
23	锌	213.856	—	—	—	0.16	—	—	—	0.31

注: “—”表示按下列浓度加入更高的干扰物后仍未观测到干扰:
 1. Al、Mg、Ca、Cr、Fe: 1000mg/L;
 2. Ti、Cu、V、Mn: 200mg/L

附录 B

(资料性附录)

ICP—AES 方法推荐的波长、参考检出限及线性相关系数

表 B 推荐的波长、参考检出限及线性相关系数

序号	元素		波长 ^a (nm)	推荐检出限 ^b (μg/L)	相关系数
1	Al	铝	308.215	20	0.99998
2	As	砷	193.696	15	0.99999
3	B	硼	249.772	17	0.99995
4	Ba	钡	455.408	0.2	0.99997
5	Be	铍	313.042	0.2	0.99996
6	Bi	铋	223.061	15	0.99996
7	Ca	钙	317.933	2	0.99976
8	Cl	氯	225.502	0.5	0.99999
9	Co	钴	228.616	1	0.99997
10	Cr	铬	267.716	2	0.99999
11	Cu	铜	324.754	2	0.99992
12	Fe	铁	259.940	2	0.99997
13	Hg	汞	194.227	0.4	0.99998
14	K	钾	766.491	2	0.99963
15	Ga	镓	294.364	19	0.99994
16	Li	锂	670.784	0.2	0.99975
17	Mg	镁	279.079	16	0.99985
18	Mn	锰	257.610	5	0.99998
19	Mo	钼	202.030	0.3	0.99996
20	Na	钠	588.995	6	0.99963
21	Ni	镍	231.604	3	0.99999
22	P	磷	177.425	8	0.99990
23	Pb	铅	220.353	4	0.99998
24	Sb	锑	206.833	13	0.99996
25	Sc	钪	335.373	2	0.99999
26	Se	硒	196.0261	7	0.99995
27	Si	硅	288.158	15	0.99705
28	Sn	锡	189.969	5	0.99999
29	Sr	锶	421.552	0.2	0.99996
30	Ti	钛	334.941	1	0.99998
31	Tl	铊	190.864	6	0.99996
32	V	钒	292.402	2	0.99999
33	W	钨	238.907	18	0.99995
34	Zn	锌	213.856	0.6	0.99910

a 所列出的波长值是根据其灵敏度和综合接受程度而推荐的，也可以采用其他的波长。

b 所示的检出限可作为仪器检出限的一个参考，实际方法的检测限是根据试样的基体、试剂纯度、环境条件、仪器等不同而变动的。

附录 C

(资料性附录)

ICP—AES 法测定方法的精密度、准确度及回收率结果统计

表 C.1 国家有色院标准物质测定结果统计

元素	标准溶液 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	相对误差 (%)	元素	标准溶液 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	相对误差 (%)
Al	0.1	0.1019	1.34	1.89	Mn	0.1	0.1006	0.34	0.67
	1	1.0003	0.31	0.03		1	1.0029	0.44	0.29
As	0.1	0.1004	0.73	0.37	Mo	0.1	0.0987	0.41	-1.35
	5	5.0432	0.37	0.86		1	1.0321	0.29	3.21
B	0.1	0.0985	0.75	-0.46	Na	0.2	0.1973	0.61	-1.34
	1	0.9864	0.80	-1.36		2	2.0541	1.23	1.70
Ba	0.1	0.0986	0.61	-0.43	Ni	0.1	0.1002	0.40	0.17
	1	1.0217	0.83	2.17		1	0.9998	0.61	-0.02
Be	0.1	0.0990	0.48	-1.02	P	0.1	0.1032	0.92	9.22
	1	1.0049	0.52	0.49		1	1.0234	0.37	2.84
Bi	0.1	0.0988	0.81	-1.15	Pb	0.1	0.1005	0.50	0.49
	1	1.0069	0.60	0.69		1	1.0009	0.61	0.09
Ca	1	0.9890	0.81	-1.10	Sb	0.05	0.0506	1.53	1.24
	50	48.8258	1.17	-2.35		0.5	0.5018	0.82	0.36
Cd	0.1	0.0996	0.23	-0.37	Sc	0.02	0.0203	2.13	1.59
	1	1.0038	0.36	0.38		1	1.0384	0.45	3.84
Co	0.1	0.0996	0.45	-0.38	Se	0.1	0.0992	1.68	-0.82
	1	1.0057	0.33	0.57		1	0.9616	0.54	-3.84
Cr	0.1	0.1011	0.97	1.06	Si	1	1.0632	0.83	6.32
	1	0.9994	0.30	-0.06		10	10.5900	1.00	5.90
Cu	0.1	0.0992	0.72	-1.75	Sn	0.1	0.1063	1.12	6.35
	1	0.9996	0.62	-0.02		1	1.0085	0.36	0.85
Fe	0.1	0.1014	1.06	1.44	Sr	0.1	0.0999	0.52	-0.14
	10	10.0020	0.53	0.02		1	1.0199	0.93	1.99
Hg	0.1	0.1035	0.83	3.53	Ti	0.1	0.1004	1.11	0.45
	1	0.9923	0.24	-0.77		1	0.9991	0.42	-0.09
K	0.1	0.0901	1.01	-9.85	Tl	0.1	0.1051	0.68	5.06
	1	0.9023	0.59	-9.77		1	0.9806	0.49	-1.94
Li	0.1	0.1048	0.64	4.75	V	0.1	0.1001	0.80	0.12
	1	1.0006	0.61	0.06		1	0.9973	0.40	-0.27
Mg	0.1	0.0992	1.44	-0.77	Zn	0.1	0.0996	0.20	-0.22
	1	1.0045	0.32	0.45		1	1.0081	0.36	0.81

表 C.2 美国 EPA 标准物质测定结果统计

元素	标准值 (mg/L)	测定均值 (mg/L)	相对误差 (%)	相对标准偏差 (%)
Al	0.50	0.485	-3.0	2.8
As	0.10	0.108	8.0	3.4
Ba	0.10	0.105	5.0	2.7
Cl	0.025	0.024	-4.0	3.5
Co	0.10	0.102	2.0	2.8
Cr	0.10	0.097	-3.0	4.3
Cu	0.10	0.101	1.0	3.8
Fe	0.10	0.108	8.0	2.4
Hg	0.10	0.098	-4.0	4.1
Mn	0.10	0.102	2.0	2.7
Ni	0.10	0.108	8.0	4.1
Pb	0.10	0.098	-4.0	3.3
Se	0.025	0.024	-4.0	5.1
V	0.25	0.251	0.4	3.7
Zn	0.10	0.097	-3.0	2.6

表 C.3 美国 LGC 底质标准物质测定结果统计

元素	标准物质 LGC8181			标准物质 ERME-CC135A		
	测定值 (mg/L)	标准值 (mg/L)	相对误差 (%)	测定值 (mg/L)	标准值 (mg/L)	相对误差 (%)
As	—	—	—	66.46	66	0.70
Ca	—	—	—	22070	21900	0.78
Cl	5.9	5.8	1.72	—	—	—
Co	—	—	—	20.44	20	2.20
Cr	75.54	78	-3.15	374	368	5.06
Cu	349.6	354	-1.24	105.2	105	0.19
Fe	40870	40900	0.92	40970	40900	0.17
Mn	455.8	454	0.40	348.3	348	0.09
Ni	43.01	45	-4.42	272.4	277	-1.66
Pb	—	—	—	390.9	391	-2.58
V	20.23	20	1.15	73.29	78	-6.04

表 C.4 河水加标回收率测定结果统计

元素	加 标 前		加 标 后		加标浓度 (mg/L)	加标测定值 (mg/L)	回收率 (%)
	测定平均值 (mg/L)	标准偏差 (%)	测定平均值 (mg/L)	标准偏差 (%)			
Al	-0.02441	0.00487	0.27323	0.00889	0.3	0.29764	99.2
As	-0.00822	0.00071	0.34285	0.00111	0.35	0.35107	100.3
B	-0.00287	0.00017	0.29025	0.00217	0.3	0.29812	97.7
Ba	0.00897	0.00017	0.29411	0.00244	0.3	0.28714	96.7
Be	-0.00889	0.00001	0.28417	0.00141	0.3	0.28286	97.6

表 C.4 (续)

元素	加 标 前		加 标 后		加标浓度 (mg/L)	加标测定值 (mg/L)	回收率 (%)
	测定平均值 (mg/L)	标准偏差 (%)	测定平均值 (mg/L)	标准偏差 (%)			
B	-0.01412	0.00156	0.27513	0.00827	0.3	0.28925	96.4
Ca	5.7582	0.01909	10.75	0.03058	5.0	4.9958	99.9
Cl	-0.00748	0.00005	0.28195	0.00068	0.3	0.28998	96.5
Co	-0.00881	0.00004	0.28015	0.0009	0.3	0.28996	96.3
Cr	-0.00955	0.0001	0.27888	0.00083	0.3	0.28643	95.5
Cu	-0.01392	0.00015	0.27934	0.00242	0.3	0.28326	97.8
Fe	-0.015	0.00018	0.27996	0.00183	0.3	0.28496	98.3
K	0.11935	0.00138	0.50974	0.0027	0.4	0.39033	97.6
Li	0.00742	0.00000	0.36347	0.00472	0.35	0.35605	101.7
Mg	0.88242	0.00408	1.1631	0.00914	0.3	0.29038	98.6
Mn	-0.00885	0.00001	0.34124	0.00193	0.35	0.35009	100.0
Mo	0.00278	0.00224	0.29679	0.00909	0.3	0.29401	98.0
Na	11.924	0.0941	13.378	0.11198	1.5	1.454	96.9
N	-0.01048	0.0001	0.3367	0.00101	0.35	0.34618	98.9
P	-0.00453	0.00011	0.28997	0.00077	0.3	0.2945	98.2
Pb	-0.01168	0.00042	0.27884	0.00158	0.3	0.28852	96.2
Sb	-0.00999	0.00081	0.27732	0.00816	0.3	0.28781	95.8
Sc	-0.00753	0.00083	0.29976	0.00186	0.3	0.30729	102.4
Si	0.76851	0.00114	2.6318	0.02355	2.0	1.86329	93.2
Sn	-0.0082	0.00041	0.28002	0.00064	0.3	0.28922	96.4
Sr	0.0084	0.00008	0.29896	0.0009	0.3	0.29056	96.9
Ti	-0.00688	0.00002	0.28289	0.00153	0.3	0.28977	96.6
V	-0.00853	0.00011	0.2757	0.0009	0.3	0.28723	95.7
Zn	-0.09425	0.00017	0.20157	0.00131	0.3	0.29692	98.6

表 C.5 底质加标回收率测定结果统计

元素	样品测定值 (mg/L)	加入值 (mg/L)	加标测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)
Al	2.83	2.00	2.21	96.2
Ba	0.032	0.20	0.222	95.0
Ca	3.15	4.00	6.71	89.0
Cl	0.002	0.005	0.005	96.0
Cr	0.003	0.04	0.0411	95.0
Cu	0.010	0.02	0.0292	95.0
Fe	1.69	2.00	2.12	97.4
K	0.987	2.00	2.89	96.0
Mg	0.75	94.00	4.82	95.5
Mn	0.049	0.22	0.269	100
Na	0.875	5.00	5.82	98.8

表 C.5 (续)

元素	样品测定值 (mg/L)	加入值 (mg/L)	加标测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)
Ni	0.0089	0.02	0.0239	100
Pb	0.0366	0.04	0.0806	110
Sc	0.0005	0.02	0.0199	97.0
Si	9.73	10.0	10.3	98.3
Ti	0.154	2.00	2.09	97.0
V	0.0047	0.05	0.0527	98.0
Zn	0.107	0.02	0.129	110



中华人民共和国水利行业标准

SL 394.2 — 2007

铅、镉、钒、磷等 **34** 种元素的测定

——电感耦合等离子体质谱法 (ICP—MS)

Determination of 34 elements (Pb, Cd, V, P etc.)

—Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP—MS)

2007-08-20 发布

2007-11-20 实施

中华人民共和国水利部 发 布

目 次

前言	20
1 适用范围	21
2 术语和定义	21
3 方法原理	21
4 干扰	22
5 仪器	24
6 试剂	24
7 操作步骤	25
8 结果表示	26
9 精密度和准确度	26
10 注意事项	26
附录 A (资料性附录) ICP—MS 方法推荐的参考小组长及检出限	27
附录 B (资料性附录) ICP—MS 方法的精密度、准确度及回收率结果统计	28

前 言

本标准是根据水利部国科司《水利技术标准体系表》中体系号 B C e b 3—01 的要求，按照《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》(GB/T 1.1—2000)和《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4—2001)编写。

本标准主要包括：适用范围、术语和定义、原理、干扰及消除、仪器、试剂、操作步骤、结果的表示、精密度和准确度、注意事项。

附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部淮河流域水环境监测中心。

本标准参编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准出版发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要编写人：吴培任 周怀东 郝红 杨刚 郑建民 何得进 杨智 程东升 陆瑾。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

<https://www.slzjxx.com/>
水利造价信息网

铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定

——电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

1 适用范围

1.1 本标准规定了电感耦合等离子体质谱法测定天然水体和底质中铅、镉、钒、磷等 34 种元素的测定方法，34 种元素列于表 1。检出限约为 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{g/L}$ ，推荐的参考波长及检出限见表 A。

1.2 所有样品在进行分析时应溶解为液体状态。

表 1 标准规定的 34 种元素

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
元素	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Cl	Co	Cr	Cu	Cu	Pb	Ga	Ge	Hg	Ho	Mn
序号	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
元素	Mo	Ni	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Se	Se	Sn	Str	Tb	Tl	V	W	Zn

2 术语和定义

2.1

原子质量单位 **atomic mass unit**

定义为 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 为原子质量单位，以 u 表示。

2.2

质荷比 **mass to charge ratio**

离子质量与其电荷数之比，以 m/z 表示。

2.3

质量数 **mass number**

一个基本单元（原子、离子、分子等）中质子数与中子数之和，称为该基本单元的质量数。

2.4

内标 **internal standard**

为了补偿由于仪器漂移和基体效应造成的灵敏度漂移，改善测定精度，选用一个（或几个）在样品中的含量可忽略的、与待测元素在质量、电离电势上宜相近，并且宜是单同位素的元素，加入到待测溶液中与待测样品同时测定，用以控制待测元素的灵敏度漂移和改善精度。这些选定的元素被称为内标。

3 方法原理

电感耦合等离子体质谱法是将高频发生器提供的高频能量加到感应线圈上，使等离子体炬管在线圈中产生高频电磁场。用微火花引燃，使炬管中的氩气电离，产生离子和电子而导电。导电气体受高频电磁场作用形成一耦合线圈同心的涡流区，强大的高频感应电流产生高温，在炬管口形成火炬状的稳定的等离子体炬焰。

液态样品由载气（氦气）带入雾化系统进行雾化，并以气溶胶形式进入炬管的中心通道，在高温和惰性气体中充分电离，离子经透镜系统提取、聚焦后进入质量分析器，并按其不同质荷比 (m/z) 被分离。离子信号由倍增器接收，经放大后进行检测。根据离子的特征质量可定性检测该元素的存在与否；元素的离子流强度与该元素的浓度成正比，可确定试样中该元素的含量。

4 干扰

ICP-MS 测定环境样品中的微量元素时存在物理干扰和光谱干扰的类型。物理干扰主要与样本导入有关,使用内标技术可以克服物理干扰。光谱干扰主要由同重元素、双价离子和分子离子产生。对于可能有同重元素或分子离子干扰的元素,可以测量多种同位素加以消除,多种同位素的数据可以表明干扰的存在和大小。分析人员应了解这些干扰,因为它们可能出现在某些类型的样品中。

4.1 物理干扰

通过使用元素的离子强度和校正的内标元素离子强度的比率,了解样品输送、仪器漂移、基质诱发波动的影响。结果是否准确取决于在所有标准和样本在整个分析过程中是否有一个不变的内标离子强度。不变的内标离子强度要求任何与内标元素有关的干扰都可以得到校正,内标元素不出现在被分析样本中。

同位素的质量范围从 6 个原子质量单位 (amu) 到 240 个原子质量单位,均可以作内标——在本方法中,通常使用 $^{45}\text{Sc}^+$ 、 $^{115}\text{In}^+$ 和 $^{209}\text{Bi}^+$ 。也可以使用其他替代同位素,只要可以确保选择的同位素不会产生光谱干扰。小于 45 个原子质量单位的分析同位素以 $^{45}\text{Sc}^+$ 为内标,而那些高于 209 个原子质量单位的分析同位素以 $^{209}\text{Bi}^+$ 为内标,一般情况下以 $^{115}\text{In}^+$ 为内标。

4.2 光谱干扰

在任何情况下,用于量化的同位素应该没有光谱干扰,即使有干扰也很容易校正。光谱干扰可能来自同量离子、分子离子或双电荷离子。分析人员在观察分析结果时,应认识到这些潜在的光谱干扰。以下列出了本方法中确定的对元素的干扰。

4.2.1 同量干扰

对于测量的同位素,只有 3 种同量干扰—— $^{84}\text{Kr}^+$ 对 $^{84}\text{Se}^+$ 的影响、 $^{114}\text{Sn}^+$ 对 $^{114}\text{Cd}^+$ 的影响以及 $^{118}\text{Sn}^+$ 对 $^{118}\text{In}^+$ 的影响。氙是在用于支持等离子体的氙气中发现的一种痕量污染物,但是对于标准和样本来说,其浓度将保持稳定,因此,通常不需要进行校正。

最丰富的镉同位素 $^{114}\text{Cd}^+$ 被用作二级同位素,受到来自 $^{114}\text{Sn}^+$ 的同量重叠。在计算 $^{114}\text{Cd}^+$ 时的离子强度时,必须使用以下方程式:

$$^{114}\text{Cd}^+ = I_{114} - [I_{118} \times (^{114}\text{Sn}/^{118}\text{Sn})] \quad (1)$$

或

$$^{114}\text{Cd}^+ = I_{114} - (I_{118} \times 0.02707) \quad (2)$$

其中 I_{114} 和 I_{118} 是在 114 和 118 原子质量单位分别测量的离子强度, $^{114}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$ 是两种锡同位素的自然丰度的比值(这个比值建立在自然丰度假设的基础上)。对于锡浓度小于或等于 2mg/L 的,同量校正是可以被接受的,如果锡浓度超过 2mg/L,那么只需考虑 $^{114}\text{Cd}^+$ 的结果。

通常,铟被用作一个内部标准。只要样本中出现锡,那么它对 $^{115}\text{In}^+$ 同位素的同量干扰可以通过使用以下方程式消除:

$$^{115}\text{In}^+ = I_{115} - [I_{118} \times (^{115}\text{Sn}/^{118}\text{Sn})] \quad (3)$$

或

$$^{115}\text{In}^+ = I_{115} - (I_{118} \times 0.01416) \quad (4)$$

其中 I_{115} 和 I_{118} 是在 115 和 118 原子质量单位分别测量的离子强度, $^{115}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$ 是给定锡同位素的自然丰度的比值。对于锡浓度小于或等于 2mg/L 时,同量校正是可以被接受的,如果锡浓度超过 2mg/L,那么可以使用一种替代内标元素,例如铯 ($^{133}\text{Cs}^+$)。

4.2.2 分子离子干扰

分子离子产生在界面后的膨胀区内,例如 CaO^+ 、 ClO^+ 和 NaAr^+ 等。分子离子光谱干扰和干扰后元素的表现浓度见表 2。

对铈的干扰与含氯氧核素有关,通过将校正标准溶液与相同百分比的盐酸进行基质匹配,可以降

表 1 使用 ICP-MS 时, 在水中测定的元素的分子离子干扰

同位素 ^a	基本干扰物	干扰离子	干扰浓度	元素的大约表现浓度 ($\mu\text{g/L}$)
^{43}Ca	氯化物	$^{43}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$	100mg/L Cl	0.2
^{44}Ca	硫酸盐	$^{44}\text{S}^{32}\text{O}^+$	1000mg/L SO_4^{2-}	2
^{46}Ca	氯化物	$^{46}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$, $^{46}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^+$	100mg/L Cl	0.2
^{48}Ca	硫酸盐	$^{48}\text{S}^{32}\text{O}^+$	1000 mg/L SO_4^{2-}	2
^{63}Cu	钙	$^{63}\text{Ca}^{63}\text{Cu}^+$, $^{63}\text{Ca}^{65}\text{Cu}^+$	250mg/L Ca	<MDL
^{28}Si	硅, 采用 SiO_2	$^{28}\text{Si}^{28}\text{O}_2^+$	40mg/L SiO_2	0.2
^{44}Ti	钙	$^{44}\text{Ca}^{44}\text{Ti}^+$	250mg/L Ca	<MDL
^{69}Ga	钠	$^{69}\text{Ga}^{23}\text{Na}^+$	500mg/L Na	10
^{93}Tl	铊	$^{93}\text{Tl}^{203}\text{Tl}^+$	1mg/L Tl	0.5
^{63}Cu	硫酸盐	$^{63}\text{S}^{32}\text{O}_2^+$, $^{63}\text{S}^{32}\text{SO}_2^+$	1000mg/L SO_4^{2-}	20
^{66}Zn	钡	$^{66}\text{Ba}^{66}\text{Zn}^+$	100mg/L Ba	5
^{68}Zn	铬	$^{68}\text{Cr}^{68}\text{Zn}^+$	1mg/L Cr	0.1
^{68}Zn	硫酸盐	$^{68}\text{S}^{32}\text{O}_2^+$, $^{68}\text{S}^{32}\text{SO}_2^+$, $^{68}\text{S}^{32}\text{SO}_3^+$	1000mg/L SO_4^{2-}	10
^{70}Zn	铊	$^{70}\text{Tl}^{70}\text{Zn}^+$	1mg/L Tl	0.3
^{70}Zn	钒	$^{70}\text{V}^{70}\text{Zn}^+$	1mg/L V	0.1
^{70}Zn	钼	$^{70}\text{Mo}^{70}\text{Zn}^+$, $^{70}\text{Mo}^{72}\text{Zn}^+$	100mg/L Ba	>50
^{76}Se	硫酸盐	$^{76}\text{S}^{32}\text{O}_2^+$	1000mg/L SO_4^{2-}	9
^{90}Zr	锆	$^{90}\text{Zr}^{90}\text{Zr}^+$	1mg/L Zr	1
^{107}Ag	铈	$^{107}\text{Ce}^{107}\text{Ag}^+$	ND	ND
^{107}Ag	铈	$^{107}\text{Ce}^{107}\text{Ag}^+$	1mg/L Ce	0.4
^{107}Ag	钨	$^{107}\text{W}^{107}\text{Ag}^+$	1mg/L W	0.6

a. 通常被用作二级同位素的那些同位素用斜体字列出。

低这种干扰, 但是基质匹配必须准确。硫和氧同位素形成 S^+ , SO^+ 和 SO_2^+ 分子离子, 干扰铬、铜、硒和锌的测定。硫酸盐浓度小于 1000mg/L 时, 对硒和铬的干扰是可以被忽略的。但是硫分子离子的干扰可能严重的影响铜和锌的结果。在硫酸盐浓度在 1000mg/L 以内, 仪器对 $^{32}\text{S}^{32}\text{O}^+$ 的响应和 $^{43}\text{Ca}^+$ 和 $^{66}\text{Zn}^+$ 的表现浓度是线性的, 可以修正这些干扰引起的误差。使用 $^{32}\text{S}^{32}\text{O}^+$ 量化硫酸盐的干扰需要对来自 $^{43}\text{Ca}^+$ (0.19% 的丰度) 和 $^{44}\text{Ti}^+$ (73.8% 的丰度) 的作用进行校正。通过测量 $^{43}\text{Ca}^+$ 和 $^{44}\text{Ti}^+$ 的值并使用以下一些方程式计算在 48 个原子质量单位时的影响, 可以确定这些作用。

$$^{43}\text{Ca}^+ = I_a \times (^{43}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) = I_a \times 1.36 \quad (5)$$

$$^{44}\text{Ti}^+ = I_a \times (^{44}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}) = I_a \times 10.1 \quad (6)$$

$$^{32}\text{S}^{32}\text{O}^+ = I_a - ^{43}\text{Ca}^+ - ^{44}\text{Ti}^+ \quad (7)$$

其中 I_a 、 I_o 和 I_s 是分别在 43, 47 和 48 原子质量单位测量的离子强度, $^{43}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 和 $^{44}\text{Ti}/^{48}\text{Ti}$ 是给定同位素的自然丰度的比值。因为在水中, 钙的浓度可能会相当高, 所以, 这种校正方法是存在一定问题的。如果没有钙或钛, 要从原始浓度 (25 $\mu\text{g/L}$ 铜和锌) 中减去表观浓度, 可以得到具有可接受精度的校正后浓度。对于硫酸盐浓度从 0 到 1000mg/L, 误差范围从 0.5~1 $\mu\text{g/L}$ 铜或锌。

铬、钼、铈、硅、钨、钒和锆的氧化物的干扰通常可以被忽略, 因为在水中, 这些元素的环境浓度水平较低。对 $^{107}\text{Ag}^+$ (来自 $^{107}\text{Mo}^{107}\text{O}^+$) 和 $^{68}\text{Zn}^+$ (来自 $^{68}\text{Cr}^{68}\text{O}^+$) 的干扰一般不用测定, 因为在水中通常的钼和铬浓度下, 干扰可以被忽略。对比初级和次级同位素的结果可能发现其他氧化物干扰。例如, 比较 $^{107}\text{Ag}^+$ 的结果和 $^{109}\text{Ag}^+$ 的结果可发现铈或铈对银的干扰程度。

4.2.3 双价离子干扰

双价离子对次级电离电势小于氩元素电离电势的元素产生离子干扰。在正常的操作条件下，ICP-MS产生小于0.2%的双价钡离子，见表3。只要钡元素的浓度超过1000 $\mu\text{g/L}$ ，铜和锌的表观浓度将超过方法检测极限的浓度水平。铈和镱（176个原子质量单位）的双价离子会干扰铈。同样，铈、钕和铥（163, 164和165个原子质量单位）的双价离子会干扰铈。但是，这些稀有元素的基本同位素在水中的浓度通常可以被忽略。

表3 由ICP-MS在水中测定的元素的双带电离子干扰分子离子干扰

同位素	干扰物	干扰离子	干扰浓度 (ng/L)	元素的表观浓度 ($\mu\text{g/L}$)
^{63}Cu	Ba	$^{136}\text{Ba}^{2+}$	1	0.1
^{66}Zn	Ba	$^{136}\text{Ba}^{2+}$	1	0.4
^{68}Zn	Ba	$^{136}\text{Ba}^{2+}$	1	10

如果造成干扰的元素的浓度水平超过在表2和表3中列出的标准，那么，应以一个适当系数稀释样本并重新进行分析。稀释必须使用校正空白溶液进行。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体质谱仪及其相应的设备。仪器工作环境和对电源的要求应根据仪器说明书规定执行。

5.2 实验室的器具，使用清洁的A级玻璃容量瓶制备所有的溶液，并储存于聚四氟乙烯瓶中。所有用于制备标准溶液的移液管和容量瓶的精度均应定期校验，必要时使用聚四氟乙烯移液管和容量瓶。

6 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。

6.1 硝酸 (HNO_3)， $\rho_2 = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯，必要时经亚沸蒸馏。

6.2 硝酸溶液，1+1：用(6.1)配制。

6.3 盐酸 (HCl)， $\rho_2 = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯，必要时经亚沸蒸馏。

6.4 盐酸溶液，1+1：用(6.3)配制。

6.5 氢氟酸 (HF)， $\rho_2 = 1.49 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.6 高氯酸 (HClO_4)， $\rho_2 = 1.68 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.7 氩气：钢瓶气，纯度不低于99.99%。

6.8 标准溶液

6.8.1 单元素标准贮备溶液：采用高纯金属（纯度大于99.99%）或金属盐类（基准或高纯试剂），用硝酸溶液(6.2)或盐酸溶液(6.4)使之完全溶解，必要时温热，配制成1.00 mg/mL 的单元素标准贮备液，储备溶液配制酸度保持在1%以上。也可以购置国家级标准物质。

6.8.2 单元素中间标准溶液：由单元素标准贮备溶液(6.8.1)，根据待测元素的含量稀释配制。

6.8.3 多元素混合标准使用液：由单元素标准中间标准溶液(6.8.2)，根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质以及待测元素的含量，逐级稀释分组配制。

6.8.4 质量控制溶液：为保证检验仪器测定数据的准确性和作为实验测量的质控措施，根据不同的测试元素，购置相关的标准物质。

6.8.5 内标元素标准贮备溶液

ICP-MS分析中多采用 $^{45}\text{Sc}^+$ 、 ^{115}In 和 $^{209}\text{Bi}^+$ 等元素作为内标元素（如需要，可以替换其他不会产

生干扰的同位素)。内标元素标准贮备液可向有关部门购置, $1\text{mL}=0.1\text{mg}^{86}\text{Sr}^{+}$ 、 ^{152}Eu 和 $^{208}\text{Pb}^{+}$ 。内部标准工作溶液: $1\text{mL}=0.5\mu\text{g}$ 的 $^{86}\text{Sr}^{+}$ 、 ^{152}Eu 和 $^{208}\text{Pb}^{+}$ 。

混合标准溶液及质量控制溶液的酸度应尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。

7 操作步骤

所有容器应用清洁剂清洗后, 均用硝酸溶液 (6.2) 荡洗, 再用自来水、去离子水反复冲洗, 干燥备用。聚乙烯塑料和玻璃容器均适用。

7.1 样品的采集和保存

样品采集后 (必要时经预处理), 在 $2\%\text{HNO}_3$ 的酸性条件下可冷藏保存 30d。对微量元素应尽快测定。

7.2 样品的预处理 (参考 ICP—AES 法 SL/ 394.1—2007)

7.3 仪器优化及分析程序设置

7.3.1 按照仪器说明书的要求, 打开仪器电源, 对仪器进行抽真空。

7.3.2 工作参数设定

对于不同型号的仪器、不同的分析项目及分析要求, 仪器的主要工作参数存在一定的差异。在仪器达到稳定后用含有适当浓度的 Co、In、Se、Ce、Pb 等为性能检查液和空白溶液做仪器空白值、灵敏度、信噪比等实验, 以确定仪器的最佳工作条件。表 4 列出了一般仪器同时测定多种元素时的工作参数范围值, 供使用时参考。

表 4 仪器主要工作参数

高频功率 (kW)	冷却气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	雾化器流量 (L/min)
1.3	13	0.3	1.0

7.3.3 质量校正和分辨率: 对仪器要进行质量校正。校正必须达到每个质量理论值的 0.1 个原子质量单位之内。质量校正办法参照相关仪器说明书进行。

7.3.4 设置分析程序

在样品分析前, 应在计算机上设置与分析该样品相适应的分析程序文件。该文件应包括所要分析的元素、内标元素、计算结果时所使用的浓度单位、空白溶液及其在分析程序中的位置、标准溶液及其在分析程序中的位置、标准溶液中元素的分组及其各元素的浓度、分析样品的顺序、样品重复分析的次数、测定结果的表达格式 (统计数据的表达) 等。

7.4 空白溶液

分析需要校准空白和过程空白两种空白溶液。校准空白溶液用于建立校准曲线及清洗仪器, 过程空白溶液用于对样品处理全过程校正。

7.4.1 校准空白溶液: 用高纯水制备 0.4% 的硝酸和 2% 盐酸的混合溶液。要制备足够的数量, 用于标准溶液和样品之间、样品和样品之间的系统冲洗。

7.4.2 过程空白溶液: 过程空白应包含样品处理过程中所用的试剂, 且其用量与样品处理相同, 测定样品的分析结果应减去过程空白值。

7.5 校准

7.5.1 当确认仪器真空度达到要求时, 点燃等离子体。在优化操作之前应使仪器预热至少 30min。

7.5.2 优化等离子体取样位置。

7.5.3 调整电子倍增管的电压, 以 $1\mu\text{g/L}^{152}\text{Eu}$ 得到大约 2000 个/s 计数。(也可以根据测定元素的原子质量单位, 选择 $^{86}\text{Sr}^{+}$ 和 $^{208}\text{Pb}^{+}$)。

7.5.4 检验质量分辨率和质量校正。

7.5.5 组合一个具有校正空白溶液、多元素校正标准溶液、质量控制样品和未知样品的分析程序。

7.5.6 将校正空白溶液、多元素校正标准溶液、质量控制样品和未知样品加载到取样器上、执行分析程序。

7.6 质量控制

在分析程序里加入质量控制样品或重复检验样品，频率是每 10 个待测样品中至少一个，测定结果应满足质量控制要求。否则，应用校正标准溶液对仪器重新校正，然后继续测定。

7.7 样品分析

按照选定的分析程序，依次分析空白、标准和样品。标准与样品间至少要清洗系统 1~2min，样品与样品间应根据不同样品和所测定的不同元素，清洗系统 1~2min，以避免交叉污染。由计算机打印分析结果。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

8 结果表示

所有的计算由操作系统自动执行。如果某个样品被稀释，在进行自动计算之前，应在分析程序中包括使用的稀释系数，由计算机打印分析结果。

待测组分的含量一般用质量浓度表示，水样为 mg/L、 $\mu\text{g/L}$ ，底质试样为 mg/kg、 $\mu\text{g/kg}$ 。

9 精密度和准确度

9.1 实验室内测定含 34 种元素标准样品混合元素的相对标准偏差在 20% 以内，加标回收率在 85%~120%。

9.2 对天然水样和底质标准物质进行监测加标回收试验，相对标准偏差应在 30% 以内。各元素的回收率在 75%~125% 之间。

结果统计列于表 B.1、表 B.2、表 B.3。

10 注意事项

10.1 保持实验室排风良好，保证等离子体炬焰产生的废气和有害气体及时排出。

10.2 在配制元素标准溶液及测定时，应注意安全防护。

10.3 严格按照高压钢瓶的操作规定使用高压氩气钢瓶。

10.4 配制及测定铍、砷、镉等剧毒致癌物质的标准溶液时，应避免与皮肤直接接触。

附录 A

(资料性附录)

ICP—MS 方法推荐的参考波长及检出限

表 A 推荐的参考波长及检出限

序号	元素	波长 ^a (nm)	检出限 ^b (μg/L)
1	Ag	329.088	1
2	Al	308.215	1
3	As	193.696	2
4	Ba	455.408	0.1
5	Be	313.042	0.1
6	Bi	233.021	0.02
7	Cl	226.502	0.05
8	Co	228.616	0.1
9	Cr	267.716	2
10	Cu	687.380	0.2
11	Cu	324.754	0.5
12	Fe	259.940	0.5
13	Ga	294.364	0.5
14	Ge	265.118	0.4
15	Hg	194.227	0.01
16	Ho	345.600	0.01
17	Mn	257.610	0.1
18	Mo	202.090	0.5
19	Ni	401.225	0.02
20	Ni	231.604	0.5
21	P	177.425	5
22	Pb	220.353	0.5
23	Pr	414.311	0.01
24	Rb	780.023	0.2
25	Sb	206.833	0.2
26	Sc	335.373	1
27	Se	196.026	2
28	Sn	189.989	0.4
29	Str	421.552	1
30	Tb	350.917	0.01
31	Tl	190.864	0.03
32	V	292.402	0.5
33	W	259.907	0.02
34	Zn	213.856	1

^a 表中所列数据只是一个参考值,实际技术指标是随着试样基体、环境条件、仪器质量、试剂与水的纯度不同而不同。

^b 钾、钠、钙、镁、铁、铝等元素由于含量相对较高,尽量不要使用 ICP—MS 方法测定。

附 录 B

(资料性附录)

ICP-MS 方法的精密度、准确度及回收率结果统计

表 B.1 方法的精密度、准确度和回收率范围结果统计

序号	元素	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	测定 8 次平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
1	Ag	5	5.247	4.94	9.28	90~107
2	Al	8	8.110	1.37	7.02	90~110
3	As	10	9.876	-1.24	5.96	90~106
4	Ba	2	1.982	-0.90	7.42	85~110
5	Ba	2	1.875	-6.25	6.07	85~110
6	Bi	0.04	0.041	3.61	7.92	95~120
7	Cd	1	0.985	-1.50	9.14	90~107
8	Cd	4	4.089	1.72	4.42	90~107
9	Cr	8	8.478	5.98	6.96	90~110
10	Cr	0.6	0.619	3.11	4.81	90~106
11	Cu	5	5.200	4.00	7.88	85~107
12	Fe	5	5.100	2.00	6.86	90~110
13	Ga	2.0	1.97	-1.5	1.7	65~100
14	Ga	2	2.133	6.62	15.47	68~100
15	Hg	0.04	0.041	2.5	13.2	90~120
16	Hg	0.04	0.038	-0.83	12.40	90~120
17	Mn	2	1.98	-1.00	8.28	85~115
18	Mo	1	0.958	-1.20	4.62	65~90
19	Ni	0.04	0.042	-1.75	9.45	85~110
20	Ni	4	4.013	-0.31	3.09	90~110
21	P	20	20.300	3.89	12.08	90~110
22	Pb	5	5.310	6.20	9.04	90~107
23	Pr	0.04	0.040	0.0	7.6	95~115
24	Pb	0.3	0.30	0.0	3.5	85~110
25	Sb	0.4	0.41	2.5	6.6	95~120
26	Se	8	7.669	-4.14	4.72	70~107
27	Se	10	10.412	4.12	3.28	90~110
28	Sn	2	2.098	4.89	4.28	90~110
29	Sr	4	4.021	0.53	3.33	70~110
30	Tb	0.04	0.040	-2.50	12.82	90~110
31	Tl	0.06	0.058	-9.44	9.13	90~120
32	V	2	2.026	1.28	3.83	70~100
33	W	0.04	0.037	-6.67	13.39	95~125
34	Zn	10	10.200	2.00	8.81	90~107

注 1: 表中所列数据只是一个参考值, 实际技术指标是随着试样基体、环境条件、仪器质量、试剂与水的纯度不同而不同。

注 2: ICP-MS 方法测定各种元素的工作曲线范围很宽, 实际操作中根据样品的含量范围确定工作曲线的上限。

注 3: 钾、钠、钙、镁等元素由于含量相对较高, 尽量不应使用 ICP-MS 方法测定。

表 B.2 ICP-MS 法测定地表水、底质的准确度和加标回收率结果统计

序号	元素	水 样		回收率 (%)	水系沉积物标样	
		淮河水样 ($\mu\text{g/L}$)	颍河水样 ($\mu\text{g/L}$)		标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)
1	Ag	2.0	1.4	94	0.062 ± 0.009	0.054
2	Al	2.1	2.2	106		
3	As	9.1	11.2	95	2.4 ± 0.4	2.17
4	Ba	<0.1	<0.1	89	480 ± 32	450
5	Be	<0.1	<0.1	78	2.0 ± 0.2	2.01
6	Bi	0.10	0.07	118	0.19 ± 0.03	0.18
7	Cd	0.12	0.18	99	0.061 ± 0.012	0.089
8	Co	0.14	0.17	94	3.6 ± 0.8	2.4
9	Cr	2.1	4.2	96	7.6 ± 1.4	6.4
10	Cu	<0.2	<0.2	102	3.6 ± 0.5	3.7
11	Cu	6.1	9.5	101	4.1 ± 0.5	4.2
12	Fe	312	247	104		
13	Ga	<0.5	<0.5	90	10.8 ± 0.7	10.1
14	Ga	<0.4	<0.4	97	0.94 ± 0.21	0.77
15	Hg	0.02	0.02	88	0.042 ± 0.005	0.044
16	Ho	<0.01	<0.01	106	0.7 ± 0.2	0.68
17	Mn	84	67	98	335 ± 16	325
18	Mo	<0.5	<0.5	126	0.54 ± 0.13	0.50
19	Ni	<0.02	<0.02	106	21 ± 2	20
20	Ni	1.7	2.1	101	(2.7)	3.7
21	P	258	338	120	140 ± 22	160
22	Pb	4.3	6.4	99	21 ± 3	19
23	Pr	<0.01	<0.01	97	5.8 ± 0.7	5.6
24	Rb	<0.2	<0.2	104	132 ± 7	134
25	Sb	<0.2	<0.2	103	0.24 ± 0.06	0.28
26	Sc	<1	<1	91	5.7 ± 0.4	5.9
27	Se	<2	<2	97	(0.10)	0.07
28	Sn	2.7	2.4	80	9.4 ± 1.0	10.2
29	Sr	<1	<1	84	52 ± 6	61
30	Tb	<0.01	<0.01	91	0.54 ± 0.10	0.61
31	Ti	<0.03	<0.03	106	0.78 ± 0.18	0.76
32	V	1.5	1.5	97	26 ± 32	5
33	W	3.4	4.2	96	2.0 ± 0.3	2.3
34	Zn	37	46	94	43 ± 3	45

注：水系沉积物标样为 GBW07308 (GSD-8)。

表 B.3 ICP-MS 法测定美国 EPA 水质标准物质测定结果统计

元素	标准值 (mg/L)	测定均值 (mg/L)	相对误差 (%)	相对标准偏差 (%)
Al	0.50	0.510	2.0	5.6
As	0.10	0.105	5.0	6.5
Ba	0.10	0.095	-5.0	3.7
Cl	0.025	0.027	-4.0	6.5
Co	0.10	0.108	3.0	3.8
Cr	0.10	0.102	2.0	4.6
Cu	0.10	0.096	-4.0	4.8
Cu	0.10	0.106	6.0	4.6
Fe	0.10	0.108	3.0	2.0
Hg	0.10	0.094	-6.0	7.2
Mn	0.10	0.105	5.0	2.5
Ni	0.10	0.106	6.0	6.1
Pb	0.10	0.102	2.0	4.3
Se	0.025	0.027	8.0	6.6
V	0.25	0.261	4.4	4.7
Zn	0.10	0.104	4.0	3.2