



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 657-2013

空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的 测定 电感耦合等离子体质谱法

**Ambient air and stationary source emission - Determination of metals
in ambient particulate matter – Inductively coupled plasma/mass
spectrometry (ICP-MS)**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-08-16 发布

2013-09-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	i
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	3
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废弃物的处置.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A 规范性附录.....	8
附录 B 资料性附录.....	9
附录 C 资料性附录.....	17

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范空气和废气颗粒物中金属元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了环境空气、无组织排放和污染源废气颗粒物中铅等金属元素测定的电感耦合等离子体质谱法。

本标准首次发布。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：国家环境分析测试中心、浙江省环境监测中心、宁波市环境监测中心、上海市宝山区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站、澳实分析检测（上海）有限公司。

本标准环境保护部 2013 年 8 月 16 日批准。

本标准自 2013 年 9 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定

电感耦合等离子体质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定锑(Sb), 铝(Al), 砷(As), 钡(Ba), 铍(Be), 镉(Cd), 铬(Cr), 钴(Co), 铜(Cu), 铅(Pb), 锰(Mn), 钼(Mo), 镍(Ni), 硒(Se), 银(Ag), 铊(Tl), 钍(Th), 铀(U), 钒(V), 锌(Zn), 铋(Bi), 锶(Sr), 锡(Sn), 锂(Li)等金属元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于环境空气 PM_{2.5}、PM₁₀、TSP 以及无组织排放和污染源废气颗粒物中的锑(Sb), 铝(Al), 砷(As), 钡(Ba), 铍(Be), 镉(Cd), 铬(Cr), 钴(Co), 铜(Cu), 铅(Pb), 锰(Mn), 钼(Mo), 镍(Ni), 硒(Se), 银(Ag), 铊(Tl), 钍(Th), 铀(U), 钒(V), 锌(Zn), 铋(Bi), 锶(Sr), 锡(Sn), 锂(Li)等金属元素的测定。

当空气采样量为 150m³ (标准状态), 污染源废气采样量为 0.600m³ (标准状态干烟气) 时, 各金属元素的方法检出限见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件, 其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
HJ/T 48	烟尘采样器技术条件
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ/T 77.2	环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法
HJ 93	环境空气颗粒物 (PM ₁₀ 和 PM _{2.5}) 采样器技术要求及检测方法
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 374	总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

《环境空气质量监测规范 (试行)》(国家环境保护总局公告 2007 年第 4 号)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 校准空白溶液 (Calibration Blank)

组成应与稀释标准品使用的溶液相同, 通常是浓度为 (1+99) 的硝酸溶液。

3.2 实验室试剂空白溶液 (Laboratory Reagent Blank)

除所使用试剂与试样制备时相同外, 配制过程也须与试样的制备过程相同。

3.3 洗涤空白溶液 (Rinse Blank)

一般是浓度为 (2+98) 的硝酸溶液, 主要用于冲洗仪器系统中可能来自于前一次测定的残留物。

3.4 现场空白样品 (Field Blank)

该空白样品不需抽引空气或污染源废气通过空白滤膜（滤筒），但要经过和实际样品相同的处理及运送操作，样品运送途中应避免污染及损失。

4 方法原理

使用滤膜采集环境空气中颗粒物，使用滤筒采集污染源废气中颗粒物，采集的样品经预处理（微波消解或电热板消解）后，利用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定各金属元素的含量。

5 干扰和消除

5.1 同量异位素干扰

附录 B 中表 B-1 是本方法为避开此类干扰（除了 ^{98}Mo 与 ^{82}Se 仍会有 ^{98}Ru 与 ^{82}Kr 的干扰）所推荐使用的同位素表。若为了达到更高的灵敏度而选择表 B-1 中其它天然丰度较大的同位素，可能会产生一种或多种同量异位素干扰。此类干扰可以使用数学方程式进行校正，通常是测量干扰元素的另一同位素，再由分析信号扣除对应的信号。所用的数学方程式必须记录在报告中，并且在使用前必须验证其正确性。

5.2 丰度灵敏度

当待测元素的同位素附近出现大量其它元素的同位素信号时，可能发生波峰重叠干扰。当待测样品发生此类干扰时，可采用提高解析度、基质分离、使用其它分析同位素或选用其它分析方法等方式，以避免干扰的发生。

5.3 分子离子干扰

会产生干扰的分子离子通常由载气或样品中的某些组分在等离子体或界面系统中形成，例如： $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 对 ^{75}As 及 $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{114}Cd 的测定会产生干扰。大部分文献已证实的影响 ICP-MS 测定的分子离子干扰如附录 B 中表 B-2 所示。校正此干扰的方法可由文献中查得自然界存在的同位素丰度，或通过调整标准溶液浓度，使仪器测得净同位素信号的变异系数小于 1.0%等方式，精确求得干扰校正系数（注）。

注 1：仪器的校正系数可通过净同位素信号强度的比值换算获得，在校正系数测定的过程中，应以适当浓度的标准溶液进行同位素比值测定，所测得的信号精密密度必须小于 1.0%。

5.4 物理干扰

物理干扰的发生与样品的雾化和传输过程有关，与离子传送效率也有关。大量样品基质的存在会导致样品溶液的表面张力或粘度改变，进而造成样品溶液雾化和传输效率改变，并使分析信号出现抑制或增加。另外，样品溶液中大量溶解性固体沉积于雾化器喷嘴和取样锥空洞，也会使分析信号强度降低，因此，样品溶液中总溶解性固体含量必须小于 0.2%（2000mg/L）。由于物理干扰发生时，内标标准和待测元素的变化程度相同，故可以利用添加内标标准品的方式以校正物理干扰。当样品中存在的基质浓度过高，造成内标标准品信号发生显著抑制现象（少于正常信号值的 30%）时，可将样品溶液经适当稀释后再重新测定，以避免物理干扰。

5.5 记忆干扰

在连续测定浓度差异较大的样品或标准品时，样品中待测元素沉积并滞留在真空界面、喷雾腔和雾化器上会导致记忆干扰，可通过延长样品测定前后的洗涤时间，以避免此类干扰的发生。

6 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或纯度更高级别的化学试剂。实验用水为超纯水，比电阻 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

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

优级纯或高纯（如微电子级）。

6.2 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ 。

优级纯或高纯（如微电子级）。

6.3 硝酸-盐酸混合溶液

于约 500ml 超纯水中加入 55.5ml 硝酸（6.1）及 167.5ml（6.2）盐酸，再用超纯水稀释至 1L。

6.4 标准溶液

6.4.1 单元素标准储备溶液： $\rho=1.00\text{mg/ml}$ 。

可用高纯度的金属（纯度大于 99.99%）或金属盐类（基准或高纯试剂）配制成 1.00mg/ml 的标准储备溶液，溶液酸度保持在 1.0%（v/v）以上。也可购买有证标准溶液。

6.4.2 多元素标准储备溶液： $\rho=100\text{mg/L}$ 。

可通过单元素标准储备溶液配制，也可购买有证标准溶液。

6.4.3 多元素标准使用溶液

浓度建议为 $\rho=200\mu\text{g/L}$ 。

6.4.4 内标标准品储备溶液

内标元素应根据待测元素同位素的质量数大小来选择，一般选用在其质量数 $\pm 50\text{amu}$ 范围内可用的内标元素。建议使用的内标元素见附录 B 中表 B-3。可购买有证标准溶液，也可用高纯度的金属（纯度大于 99.99%）或相应的金属盐类（基准或高纯试剂）进行配制。配制浓度为 $100.0\mu\text{g/L}$ ，介质为 1%硝酸。

6.4.5 质谱仪调谐溶液

浓度建议为 $\rho=100\mu\text{g/L}$ 。该溶液需含有足以覆盖全质谱范围的元素离子，包括 Li、Be、Mg、Co、In、Tl 及 Pb 等。可购买有证标准溶液，也可用高纯度的金属（纯度大于 99.99%）或相应的金属盐类（基准或高纯试剂）进行配制。

6.5 玻璃纤维或石英滤膜

对粒径大于 $0.3\mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99%；本底浓度值应满足测定要求。

6.6 玻璃纤维或石英滤筒

对粒径大于 $0.3\mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%；本底浓度值应满足测定要求。

6.7 氩气

纯度不低于 99.99%。

7 仪器和设备

7.1 切割器

7.1.1 TSP 切割器：切割粒径 $\text{Da}_{50}=(100\pm 0.5)\mu\text{m}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 374 的规定。

7.1.2 PM_{10} 切割器：切割粒径 $\text{Da}_{50}=(10\pm 0.5)\mu\text{m}$ ；捕集效率的几何标准差为 $\sigma_g=(1.5\pm 0.1)\mu\text{m}$ 。其他性

能和技术指标应符合 HJ/T 93 的规定。

7.1.3 PM_{2.5}切割器：切割粒径Da50=(2.5±0.2)μm；捕集效率的几何标准差为σ_g=(1.2±0.1)μm。其他性能和技术指标应符合HJ/T 93的规定。

7.2 颗粒物采样器

7.2.1 环境空气（无组织排放）采样设备

大流量采样器：采样器工作点流量为1.05m³/min。

中流量采样器：采样器工作点流量为0.100m³/min。

大流量及中流量采样器的其他性能和技术指标应符合HJ/T 374的规定。

7.2.2 污染源废气采样设备

烟尘采样器：采样流量为（5~80）L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 48 的规定。

7.3 电感耦合等离子体质谱仪

质量范围为（5~250）amu，分辨率在 5%波峰高度时的最小宽度为 1amu。

7.4 微波消解装置

7.4.1 微波消解装置：具备程式化功率设定功能，可提供至 600W 的输出功率。

7.4.2 微波消解容器：PFA Teflon 或同级材质。

7.4.3 旋转盘：在微波消解过程中必须使用旋转盘，以确保样品接受微波的均匀性。

7.5 电热板：100℃。

7.6 陶瓷剪刀。

7.7 聚四氟乙烯烧杯：100ml。

7.8 聚乙烯容量瓶：50ml、100ml。

7.9 聚乙烯或聚丙烯瓶：100ml。

7.10 A 级玻璃量器。

7.11 一般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 采集与保存

8.1.1 样品的采集

8.1.1.1 环境空气样品

环境空气采样点的设置应符合《环境空气质量监测规范（试行）》中相关要求。采样过程按照 HJ/T 194 中颗粒物采样的要求执行。环境空气样品采集体积原则上不少于10m³（标准状态），当重金属浓度较低或采集PM₁₀（PM_{2.5}）样品时，可适当增加采气体积，采样时应详细记录采样环境条件。

8.1.1.2 无组织排放样品

无组织排放样品采集按照HJ/T 55中相关要求设置监测点位，其它同环境空气样品采集要求。

8.1.1.3 污染源废气样品

污染源废气样品采样过程按照GB/T 16157中有关颗粒物采样的要求执行。使用烟尘采样器采集颗粒物样品原则上不少于0.600m³（标准状态干烟气），当重金属浓度较低时可适当增加采气体积。

如管道内烟气温度高于需采集的相关金属元素的熔点，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于相关金属元素的熔点，具体方法可参考HJ/T 77.2中相关内容。

8.1.2 样品的保存

滤膜样品采集后将有尘面两次向内对折，放入样品盒或纸袋中保存；滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密闭保存。

分析前样品保存在（15~30）℃的环境下，样品保存最长期限为 180 天。

8.2 试样的制备

8.2.1 微波消解

取适量滤膜样品：大张 TSP 滤膜（尺寸约为 20cm×25cm）取 1/8，小张圆滤膜（如直径为 90mm 或以下）取整张。用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入 10.0ml 硝酸-盐酸混合溶液（6.3），使滤膜浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为 200℃、消解持续时间为 15 分钟，开始消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，以超纯水淋洗内壁，加入约 10ml 超纯水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至 50.0ml，待测。也可先定容至 50.0ml，经离心分离后取上清液进行测定。

注 2：滤筒样品取整个，剪成小块后，加入 25.0ml 硝酸-盐酸混合溶液（6.3）使滤筒浸没其中，最后定容至 100.0ml，其它操作与滤膜样品相同；若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（6.3）的体积，以使滤膜浸没其中。

8.2.2 电热板消解

取适量滤膜样品：大张 TSP 滤膜（尺寸约为 20cm×25cm）取 1/8，小张圆滤膜（如直径为 90mm 或以下）取整张。用陶瓷剪刀剪成小块置于 Teflon 烧杯中，加入 10.0ml 硝酸-盐酸混合溶液（6.3），使滤膜浸没其中，盖上表面皿，在 100℃加热回流 2.0 小时，然后冷却。以超纯水淋洗烧杯内壁，加入约 10ml 超纯水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至 50.0ml，待测。也可先定容至 50.0ml，经离心分离后取上清液进行测定。

注 3：滤筒样品取整个，加入 25.0ml 硝酸-盐酸混合溶液（6.3），最后定容至 100.0ml，其它操作与滤膜样品相同；若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（6.3）的体积，以使滤膜浸没其中。

9 分析步骤

9.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 分钟。在此期间，可用质谱仪调谐溶液进行质量校正和分辨率校验。质谱仪调谐溶液必须测定至少 4 次，以确认所测定的调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差≤5%。必须针对待测元素所涵盖的质量数范围进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差异超过 0.1amu 以上，则必须依照仪器使用说明书将质量校正至正确值；分析信号的分辨率在 5%波峰高度时的宽度约为 1amu。

9.2 校准曲线的绘制

在容量瓶中依次配制一系列待测元素标准溶液，浓度分别为 0μg/L、0.100μg/L、0.500μg/L、1.00μg/L、5.00μg/L、10.0μg/L、50.0μg/L、100.0 μg/L，介质为 1%硝酸。内标标准品溶液（6.4.4）可直接加入各样品中，也可在样品雾化之前以另一蠕动泵加入，从而与样品充分混合。用 ICP-MS 进行测定，绘制校准曲线。校准曲线的浓度范围可根据测量需要进行调整。

9.3 样品测定

每个样品测定前，先用洗涤空白溶液冲洗系统直到信号降至最低（通常约 30 秒），待分析信号

稳定后（通常约 30 秒）才可开始测定样品。样品测定时应加入内标标准品溶液（6.4.4）。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，需经稀释后重新测定。

上机测定时，试样溶液中的酸浓度必须控制在 2% 以内，以降低真空界面的损坏程度，并且减少各种同重多原子离子干扰。此外，当试样溶液中含有盐酸时，会存在多原子离子的干扰，可通过附录 B 中表 B-4 所列的校正方程进行校正，也可通过反应池技术等手段进行校正。

9.4 空白实验

用超纯水代替试样做空白试验。采用与试样完全相同的制备和测定方法，所用的试剂量也相同。在测定试样的同时进行空白实验，该空白即为实验室试剂空白。

10 结果计算与表示

10.1 各元素推荐的校正方程见附录 B 中表 B-4。

10.2 结果计算

颗粒物中金属元素的浓度按下式计算：

$$\rho_m = (\rho \times V \times 10^{-3} \times n - F_m) / V_{std}$$

式中： ρ_m —颗粒物中金属元素的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ —试样中金属元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V —样品消解后的试样体积， ml ；

n —滤纸切割的份数。若为小张圆滤膜或滤筒，消解时取整张，则 $n=1$ ；若为大张滤膜，消解时取八分之一，则 $n=8$ ；

F_m —空白滤膜（滤筒）的平均金属含量， μg 。对大批量滤膜（滤筒），可任意选择 20~30 张进行测定以计算平均浓度；而小批量滤膜（滤筒），可选择较少数量（5%）进行测定

V_{std} —标准状态下（273K，101.325Pa）采样体积， m^3 。对污染源废气样品， V_{std} 为标准状态下干烟气的采样体积， m^3 。

10.3 结果表示

最终结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 个实验室分别对空气颗粒物标准物质模拟样品、废气滤筒模拟样品和实际滤膜样品进行了测定，其中 3 个实验室采用了微波消解法处理样品，3 个实验室采用了电热板消解法处理样品。样品中各金属元素含量均值（ \bar{x} ）、实验室内相对标准偏差（ RSD_i ）、实验室间相对标准偏差（ RSD' ）、重复性限（ r ）、再现性限（ R ）见附录 B 中表 B-5。

11.2 准确度

6 个实验室分别对质控滤膜、颗粒物标准物质进行了测定，其中 3 个实验室采用了微波消解法处理样品，3 个实验室采用了电热板消解法处理样品。相对误差（ RE_i ）和相对误差最终值（ $\overline{\text{RE}} \pm 2S_{\text{RE}}$ ）见附录 B 中表 B-6。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器

采样器应定期检定或校准，并按计划进行期间核查。每次采样前需进行流量和气密性检查，检查方法按照 HJ/T 374 和 HJ/T 48 中相关要求进行，其他质量保证和质量控制措施按照 HJ/T 194 和 HJ/T 397 中相关要求执行。

电感耦合等离子体质谱仪应定期检定或校准并在有效期内运行，以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。仪器工作时的环境温度和湿度需符合仪器使用说明书中相关指标的要求。

12.2 辅助设备

微波消解装置应定期进行功率校正，以确保其在正常状态下使用，功率校正方法见附录 C。

12.3 试剂纯度

由于 ICP-MS 的检出限极低，因此建议在标准溶液配制和样品前处理时均必须使用高纯度试剂，以降低测定空白值。

12.4 预处理酸体系

除标准中提到的硝酸-盐酸混合体系外，若其它酸体系（如硝酸-双氧水体系）能够达到本标准规定的检出限、精密度和准确度等要求，则也可以使用。

12.5 校准曲线

通常情况下，校准曲线的相关系数要达到 0.999 以上。校准曲线绘制后，应以第二来源的标准样品配制接近校准曲线中点浓度的标准溶液进行分析确认，其相对误差值一般应控制在 $\pm 10\%$ 以内，若超出该范围需重新绘制校准曲线。

12.6 空白实验

校准空白的浓度测定值不得大于检出限，实验室试剂空白平行双样测定值的相对偏差不应大于 50%，每批样品至少应有 2 个实验室试剂空白。每 10 个实际样品应有一个现场空白样品。实验室试剂空白、现场空白样品的浓度测定值不得大于测定下限（测定下限为检出限的 4 倍）。

12.7 平行样

应尽可能抽取（10~20）%的样品进行平行样测定，平行样测定值的差值应小于各元素对应的重复性限值（ r ）（见附录 B 中表 B-5）。

12.8 样品测定

样品测定过程中，必须对可能会遭到质谱性基质干扰的元素进行检验，以确认是否有干扰发生。必须对所有可能影响数据准确性的质量同位素进行监控，该质量同位素建议详见附录 B 中表 B-1。附录 B 中表 B-4 列出了数据修正的校正方程，在样品测定过程中需保留相应的校正记录，以确保测定结果的准确性，且校正方程应通过实验数据定期修正。

13 废弃物的处置

实验中产生的废液应调至碱性，并加入硫化钠固定后保存，定期送至有资质的单位进行处理。

14 注意事项

铊、砷、铅、镍等金属元素有毒性，实验过程中应作好安全防护工作。

附录 A 规范性附录

表 A 各金属元素的方法检出限

元素	推荐分析质量	检出限 ^a		最低检出量(μg)
		ng/m ³ (空气)	μg/m ³ (废气)	
锑(Sb)	121	0.09	0.02	0.015
铝(Al)	27	8	2	1.25
砷(As)	75	0.7	0.2	0.100
钡(Ba)	137	0.4	0.09	0.050
铍(Be)	9	0.03	0.008	0.005
镉(Cd)	111	0.03	0.008	0.005
铬(Cr)	52	1	0.3	0.150
钴(Co)	59	0.03	0.008	0.005
铜(Cu)	63	0.7	0.2	0.100
铅(Pb)	206,207,208	0.6	0.2	0.100
锰(Mn)	55	0.3	0.07	0.040
钼(Mo)	98	0.03	0.008	0.005
镍(Ni)	60	0.5	0.1	0.100
硒(Se)	82	0.8	0.2	0.150
银(Ag)	107	0.08	0.02	0.015
铊(Tl)	205	0.03	0.008	0.005
钍(Th)	232	0.03	0.008	0.005
铀(U)	238	0.01	0.003	0.002
钒(V)	51	0.1	0.03	0.020
锌(Zn)	66	3	0.9	0.500
铋(Bi)	209	0.02	0.006	0.004
锶(Sr)	88	0.2	0.04	0.025
锡(Sn)	118,120	1	0.3	0.200
锂(Li)	7	0.05	0.01	0.010

^a分析条件：空气采样体积为 150m³（标准状态），废气采样体积为 0.600m³（标准状态干烟气）。

附录 B 资料性附录

表 B-1 推荐使用及必须同时监测的同位素表

元素	质量	元素	质量
铟(Sb)	<u>121</u> ,123	镍(Ni)	<u>60</u> ,62
铝(Al)	<u>27</u>	硒(Se)	77, <u>82</u>
砷(As)	<u>75</u>	银(Ag)	<u>107</u> ,109
钡(Ba)	135, <u>137</u>	铊(Tl)	203, <u>205</u>
铍(Be)	<u>9</u>	钍(Th)	<u>232</u>
镉(Cd)	106,108, <u>111</u> ,114	铀(U)	<u>238</u>
铬(Cr)	<u>52</u> ,53	钒(V)	<u>51</u>
钴(Co)	<u>59</u>	锌(Zn)	<u>66</u> ,67,68
铜(Cu)	<u>63</u> ,65	氪(Kr)	83
铅(Pb)	<u>206</u> , <u>207</u> , <u>208</u>	钌(Ru)	99
锰(Mn)	<u>55</u>	钯(Pd)	105
钼(Mo)	95,97, <u>98</u>	锡(Sn)	118

注：有下划线标示的为推荐使用的同位素。

表 B-2 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

多原子离子	质量	干扰元素
NH ⁺	15	
OH ⁺	17	
OH ₂ ⁺	18	
C ₂ ⁺	24	
CN ⁺	26	
CO ⁺	28	
N ₂ ⁺	28	
N ₂ H ⁺	29	
NO ⁺	30	
NOH ⁺	31	
O ₂ ⁺	32	
OH ⁺	33	
³⁶ ArH ⁺	37	
³⁸ ArH ⁺	39	
⁴⁰ ArH ⁺	41	
CO ₂ ⁺	44	
CO ₂ H ⁺	45	Sc
ArC ⁺ , ArO ⁺	52	Cr
ArN ⁺	54	Cr
ArNH ⁺	55	Mn
ArO ⁺	56	
ArOH ⁺	57	
⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺	76	Se
⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺	78	Se
⁴⁰ Ar ₂ ⁺	80	Se
⁸¹ BrH ⁺	82	Se
⁷⁹ BrO ⁺	95	Mo
⁸¹ BrO ⁺	97	Mo
⁸¹ BrOH ⁺	98	Mo
⁸¹ ArBr ⁺	121	Sb
³⁵ ClO ⁺	51	V
³⁵ ClOH ⁺	52	Cr

续表 B-2 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

多原子离子	质量	干扰元素
$^{37}\text{ClO}^+$	53	Cr
$^{37}\text{ClOH}^+$	54	Cr
$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
$^{32}\text{SO}^+$	48	Ti
$^{32}\text{SOH}^+$	49	Ti
$^{34}\text{SO}^+$	50	V,Cr
$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
Ar^{32}S^+	72	
Ar^{34}S^+	74	
PO^+	47	
POH^+	48	
PO_2^+	63	Cu
ArP^2	71	
ArNa^+	63	Cu
ArK^+	79	
ArCa^+	80	
TiO	62-66	Ni,Cu,Zn
ZrO	106-112	Ag,Cd
MoO	108-116	Cd

表 B-3 内标标准品及使用限制

内标标准品	质量	可能的使用限制
锂(Li)	6	a
钪(Sc)	45	多原子离子干扰
钇(Y)	89	a, b
铑(Rh)	103	
铟(In)	115	锡同重干扰
镧(La)	139	
铼(Re)	186	
铋(Bi)	209	a

注：a—环境样品中可能出现；

b—部分仪器在测定钇(Y)时，如检测到 $YO^+(105amu)$ 和 $YOH^+(106amu)$ ，需使用镱修正方程式。

表 B-4 各金属元素的校对方程

元素	校对方程	备注
铝(Al)	$(1.000)^{(27C)}$	
锑(Sb)	$(1.000)^{(121C)}$	
砷(As)	$(1.000)^{(75C)} - (3.127)[(^{77C}) - (0.815)^{(82C)}]$	(1)
钡(Ba)	$(1.000)^{(137C)}$	
铍(Be)	$(1.000)^{(9C)}$	
镉(Cd)	$(1.000)^{(111C)} - (1.073)[(^{108C}) - (0.712)^{(106C)}]$	(2)
铬(Cr)	$(1.000)^{(52C)}$	(3)
钴(Co)	$(1.000)^{(59C)}$	
铜(Cu)	$(1.000)^{(63C)}$	
铅(Pb)	$(1.000)^{(206C)} + (1.000)^{(207C)} + (1.000)^{(208C)}$	(4)
锰(Mn)	$(1.000)^{(55C)}$	
钼(Mo)	$(1.000)^{(98C)} - (0.146)^{(99C)}$	(5)
镍(Ni)	$(1.000)^{(60C)}$	
硒(Se)	$(1.000)^{(82C)}$	(6)
银(Ag)	$(1.000)^{(107C)}$	
铊(Tl)	$(1.000)^{(205C)}$	
钍(Th)	$(1.000)^{(232C)}$	
铀(U)	$(1.000)^{(238C)}$	
钒(V)	$(1.000)^{(51C)} - (3.127)[(^{53C}) - (0.113)^{(52C)}]$	(7)
锌(Zn)	$(1.000)^{(66C)}$	
铋(Bi)	$(1.000)^{(209C)}$	
铟(In)	$(1.000)^{(115C)} - (0.016)^{(118C)}$	(8)
钪(Sc)	$(1.000)^{(45C)}$	
铽(Tb)	$(1.000)^{(159C)}$	
钇(Y)	$(1.000)^{(89C)}$	

C: 指个别元素;

- (1): 氯干扰修正, 可从试剂空白中调整 Se77、ArCl 75/77 的比值;
- (2): MoO 干扰修正, 如有钼存在, 须额外使用同重元素修正;
- (3): ClOH 正常背景浓度含 0.4%(v/v)HCl, 可视为试剂空白;
- (4): 铅同位素容许变异度;
- (5): 同重元素修正钨;
- (6): 有些氙气含有氪(Kr)等不纯物, Se 对 Kr82 作背景扣除;
- (7): 氯干扰修正, 可从试剂空白中调整 Cr53 的比值;
- (8): 同重元素修正锡。

表B-5 方法的精密度数据

元素名称		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co
样品1	\bar{X} (mg/kg)	40.5	3.03×10^4	106	887	1.43	66.2	339	15.7
	RSD _i (%)	5.2-7.8	3.0-13	1.8-6.0	3.1-8.9	4.5-7.1	2.0-8.5	2.3-5.9	1.2-6.1
	RSD'(%)	10	8.7	10	6.6	11	7.1	9.8	7.7
	r(mg/kg)	6.74	7.38×10^3	13.9	165	0.228	8.41	41.9	1.95
	R(mg/kg)	13.1	1.00×10^4	32.8	224	0.494	15.2	101	3.82
样品2	\bar{X} (mg/kg)	132	6.65×10^3	20.7	1.82×10^3	0.114	29.0	106	3.37
	RSD _i (%)	3.1-9.4	3.5-10	6.3-7.1	3.6-7.9	1.5-4.5	5.3-8.8	5.9-8.1	4.4-7.2
	RSD'(%)	7.2	4.4	7.9	8.5	4.9	10	5.9	9.8
	r(mg/kg)	24.2	1.22×10^3	3.91	299	0.011	5.08	20.8	0.538
	R(mg/kg)	34.5	1.38×10^3	5.81	510	0.018	9.61	25.8	1.05
样品3	\bar{X} (μg)	1.07	2.58×10^3	1.71	961	0.039	0.357	6.10	0.321
	RSD _i (%)	0.71-4.8	1.5-7.2	1.1-5.6	0.94-4.6	2.7-5.0	0.99-9.4	0.52-4.6	0.53-6.0
	RSD'(%)	7.3	7.0	9.9	6.6	5.2	4.6	3.1	9.1
	r(μg)	0.101	370	0.170	77.9	0.005	0.063	0.576	0.036
	R(μg)	0.239	606	0.498	192	0.007	0.074	0.747	0.088
元素名称		Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl
样品1	\bar{X} (mg/kg)	546	5.56×10^3	734	15.5	73.9	25.5	5.21	1.69
	RSD _i (%)	1.2-7.6	2.3-4.8	0.91-7.3	2.2-7.3	1.5-7.4	4.4-7.9	3.5-6.9	1.8-5.5
	RSD'(%)	6.2	9.1	11	6.5	8.2	8.1	9.5	7.7
	r(mg/kg)	75.0	514	89.0	2.14	10.4	4.40	0.772	0.206
	R(mg/kg)	117	1493	248	3.44	19.4	7.01	1.55	0.410
样品2	\bar{X} (mg/kg)	1.12×10^3	1.01×10^3	132	6.89	70.3	6.45	52.1	0.358
	RSD _i (%)	3.1-8.5	5.5-8.6	2.3-3.6	3.2-8.5	3.5-8.4	3.0-5.4	5.4-8.5	4.6-7.3
	RSD'(%)	7.2	4.5	2.7	9.9	4.5	8.3	7.8	7.1
	r(mg/kg)	181	189	10.7	1.29	12.1	0.792	9.81	0.063
	R(mg/kg)	279	214	14.0	2.24	14.2	1.66	14.5	0.091
样品3	\bar{X} (μg)	6.95	19.3	20.3	0.530	1.93	1.11	0.138	0.114
	RSD _i (%)	0.13-5.2	0.27-6.5	0.95-6.6	0.57-6.1	0.49-5.4	3.1-6.7	0.74-3.6	0.14-7.8
	RSD'(%)	3.9	5.3	9.9	8.3	11	11	3.2	7.8
	r(μg)	0.821	2.42	3.02	0.076	0.222	0.173	0.010	0.020
	R(μg)	1.06	3.60	6.24	0.141	0.602	0.382	0.013	0.031

注：样品1—空气颗粒物标准物质模拟样品；样品2—废气滤筒模拟样品；样品3—实际滤膜样品。

续表B-5 方法的精密度数据

元素名称		Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
样品1	\bar{X} (mg/kg)	5.03	5.12	121	4.22×10^3	4.59	209	103	35.4
	RSD _i (%)	5.6-6.7	4.0-7.0	2.6-7.2	1.2-6.0	3.5-8.9	6.4-8.7	2.5-6.0	3.0-7.2
	RSD'(%)	11	6.8	9.7	8.2	6.1	5.01	10	6.9
	r(mg/kg)	0.855	0.852	17.8	432	0.745	45.4	13.6	5.79
	R(mg/kg)	1.73	1.24	36.7	1.04×10^3	1.03	50.9	31.4	8.66
样品2	\bar{X} (mg/kg)	0.794	0.347	2.17	1.59×10^4	67.6	74.0	564	45.8
	RSD _i (%)	6.8-8.5	5.3-9.4	2.6-9.2	4.9-6.0	4.3-5.8	4.0-7.2	1.7-8.7	5.2-9.9
	RSD'(%)	7.1	5.9	8.2	3.1	3.9	4.9	4.6	6.3
	r(mg/kg)	0.171	0.074	0.427	2.49×10^3	9.89	13.2	78.8	9.15
	R(mg/kg)	0.222	0.088	0.634	2.65×10^3	11.7	15.8	103	11.6
样品3	\bar{X} (μg)	0.191	0.085	1.03	93.3	0.291	15.4	1.54	1.92
	RSD _i (%)	0.31-6.7	0.48-8.2	3.6-7.6	0.85-5.3	0.74-4.9	1.9-9.0	0.40-3.3	1.3-3.6
	RSD'(%)	9.9	9.2	11	9.0	9.1	8.2	6.2	8.1
	r(μg)	0.024	0.012	0.183	10.9	0.024	2.72	0.125	0.165
	R(μg)	0.057	0.025	0.350	25.4	0.078	4.34	0.293	0.461

注：样品1—空气颗粒物标准物质模拟样品；样品2—废气滤筒模拟样品；样品3—实际滤膜样品。

表B-6 方法的准确度数据

元素名称		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd
质控 滤膜	RE _i (%)	-14~9.2	-19~15	-13~-2.8	-14~-0.54	0~19	-9.5~4.0
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-8.1±15	-4.3±31	-7.3±8.3	-6.4±12	8.4±17	-4.5±7.9
颗粒 物标 准物 质	RE _i (%)	-20~-2	-19~-3.8	-16~4.3	/	/	-20~-1.9
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-11±18	-11±16	-7.8±19	/	/	-12±13
元素名称		Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo
质控 滤膜	RE _i (%)	-8.9~1.9	-15~-0.46	-3.2~7.6	-15~4.6	-17~-2.3	-13~-2.2
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-3.4±11	-5.5±13	1.1±8.8	-8.2±17	-7.8±14	-5.7±7.5
颗粒 物标 准物 质	RE _i (%)	-26~-1.9	-18~13	-14~-2.2	-25~-6.2	-16~-6.1	/
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-16±17	-12±13	-10±11	-15±16	-7.1±21	/
元素名称		Ni	Tl	V	Zn	Sr	Sn
质控 滤膜	RE _i (%)	-9.9~-1.0	-15~-0.26	-19~7.9	-11~12	-15~4.5	-15~5.7
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-4.2±7.2	-9.0±13	-4.0±22	-4.0±11	-4.9±20	-9.2±10
颗粒 物标 准物 质	RE _i (%)	-16~-1.6	/	-15~3.5	-19~-2.1	-6.2~7.0	/
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-8.9±15	/	-4.6±19	-12±14	-2.7±9.8	/

附录 C 资料性附录

微波功率校正方法

通过 1kg 水在固定微波场中加热一段时间后上升的温度来推估。通过此项测定，可得到样品在消解过程中实际吸收功率和微波设定功率间的关系。校正模式（线性或非线性）取决于制造商提供的电子系统，若微波消解装置使用线性电路系统，则校正曲线可用三点校正的方式进行；否则应使用多点校正。

注 5：若微波消解装置具有温度回馈控制系统，原则上可不需进行校正。但鉴于功率校正能够提供微波消解装置长期使用后功率的变化情况，故可用于监测微波功率的稳定性，因此建议仍宜定期进行此项校正。

1. 取一厚壁微波可穿透烧杯（Teflon 或 PE 材质），加入 1kg（1000g ±0.1g）温度为（23℃±2℃）的去离子水。
2. 精确测量并记录水的初始温度（ T_i ）到 0.1℃ 以内，起始温度应介于（22~26）℃。
3. 将烧杯置于微波消解装置中以全功率（100%校正点）运行 2 分钟。
4. 将烧杯移出微波消解装置，精确测量并记录运行结束后 30 秒内的最高温度（ T_f ）到 0.1℃。此步骤须在持续搅拌中完成（若是电子搅拌器，则使用大搅拌子更好）。
5. 依此类推，每个校正点（如 100%、50%或多点）需分别用装有去离子水的干净烧杯进行测量。
6. 按下式计算微波功率

$$\text{Power} = \frac{K \times C_p \times M \times T}{t}$$
$$\frac{K \times C_p \times M}{t} = 34.87$$
$$\text{Power} = 34.87 \times T$$

式中， 功率（Power）—— 样品吸收之表观功率，瓦特（W=joule·s⁻²）；

K——热化学卡·秒⁻¹（cal·s⁻¹）转换为瓦特（W）的单位转换系数=4.184；

C_p——热容量或比热（cal·g⁻¹·℃⁻¹=1.0，针对水）；

M—— 样品的质量，克（g）；

T—— $T_f - T_i$ ，℃；

t——时间，秒（s）。

7. 推导校正范围的线性方程式，用以确定任意设定标度相对应的瓦特数，再由实际功率瓦特数定出所使用微波消解装置的适当设定。每台微波消解装置都有其自身功率（%）设定，对应于实际传送到样品的功率（瓦特）。
8. 每台微波消解装置都应执行初始多点功率校正。如具线性关系，应定期以例行三点校正确认方式进行确认。当使用单一输出功率进行消解时则可使用单点确认。如果微波辐射源的任何部分经维护或更换，则必须重新进行整体校正。