

团 体 标 准

T/SATA 037—2022

大气降水金属的测定 电感耦合等离子体质谱法

Ambient air-Determination of metals in
precipitation-Inductively coupled plasma-mass
spectrometry

2022 - 04 - 08 发布

2022 - 05 - 08 实施

深圳市分析测试协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法概要	1
5 干扰及消除	1
6 试剂与材料	2
7 仪器与设备	3
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 计算结果与表示	4
11 精密度和准确度	5
12 质量保证和质量控制	5
13 注意事项	6
附录 A（资料性）方法检出限和测定下限	7
附录 B（资料性）多原子离子的干扰、干扰校正方程、分析物质量与内标物	8
附录 C（资料性）方法的精密度和准确度	10

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。

本文件由深圳市分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：深圳市环境监测中心站、深圳市分析测试协会。

本文件主要起草人：蒋冰艳，黄俊华，周威，池国兴，钟声，谷铁安，陈俊威，罗澍，黄昇，陈臻琪，吴尧，杨小妮，温海洋，王秀，郑锦淳，谢小东，吴植，覃秀姣，罗美，汪曼洁，曾晓会，黎小梅，颜美娣，杨杰，汪璇，田仁卫，王一晨，杨文杰。

大气降水中金属的测定 电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本文件规定了测定降水中金属元素的电感耦合等离子体质谱法。

本文件适用于降水中银、铝、砷、铍、钡、镉、钴、铬、铜、铁、锰、钼、镍、铅、铋、硒、锡、锶、钛、铊、钒、锌的测定。

本方法各元素的方法检出限为 $0.01\mu\text{g/L}\sim 0.72\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.04\mu\text{g/L}\sim 2.88\mu\text{g/L}$ 。各元素的方法检出限及测定下限详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中内容通过文中的规范性引用而构成本文件将必不可少的条款。凡是注日期的引用文件，仅所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/T 1.1 标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 13580.1 大气降水采样和分析方法总则

GB 13580.2 大气降水样品的采集与保存

HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 700 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

可溶性元素 soluble elements

指未经酸化的样品，经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测得的元素含量。

3.2

元素总量 total elements

指未经过滤的样品，经消解后测得的元素含量。

4 方法概要

根据元素的质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。样品由载气经雾化系统雾化后，以气溶胶进入等离子体轴向通道，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分离并定性、定量分析。在一定浓度范围内，元素质量数所对应的信号响应值与其浓度成正比。

5 干扰及消除

5.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷干扰等。多原子离子干扰是电感耦合等离子体质谱仪最主要的干扰来源，可以利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术

加以解决,常见的多原子离子干扰见附录表 B.1。同量异位素干扰可以使用干扰校正方程进行校正,或在分析前对样品进行化学分离等方法进行消除,主要的干扰校正方程见附录表 B.2。氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

5.2 非质谱型干扰

非质谱型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。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关,可通过内标法、仪器条件最佳化或标准加入法等措施消除。

6 试剂与材料

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。

6.1 载气:氦气,纯度不小于 99.99% (体积分数)。

6.2 实验用水:电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$,其余指标满足 GB/T 6682 中的一级标准。

6.3 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$,优级纯或优级纯以上,必要时经纯化处理。

6.4 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$,优级纯或优级纯以上,必要时经纯化处理。

6.5 硝酸溶液:采用 1 体积的硝酸(6.3)及 99 体积的实验用水(6.2)混合均匀后,待用。

6.6 硝酸溶液:采用 2 体积的硝酸(6.3)及 98 体积的实验用水(6.2)混合均匀后,待用。

6.7 硝酸溶液:采用 4 体积的硝酸(6.3)及 96 体积的实验用水(6.2)混合均匀后,待用。

6.8 硝酸溶液:采用 1 体积的硝酸(6.3)及 1 体积的实验用水(6.2)混合均匀后,待用。

6.9 标准溶液

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

可用光谱纯金属(纯度大于 99.99%)或其他标准物质配制成浓度为 1.00 mg/mL 的标准储备溶液,根据各元素的性质选用合适的介质。也可购买有证标准溶液。

6.9.2 混合标准储备溶液

可购买有证混合标准溶液,也可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,将元素分组配制成混合标准储备溶液。

注 1:所有元素的标准储备溶液配制后均应在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

注 2:包含元素 Ag 的溶液需要避光保存。

6.9.3 混合标准使用溶液: $\rho = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

可购买有证混合标准溶液,也可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,用硝酸溶液(6.6)稀释元素标准储备溶液(6.9.1 或 6.9.2),元素混合使用溶液浓度为 1.00mg/L。

6.10 内标标准储备溶液: $\rho = 100 \mu\text{g/L}$ 。

采用 ^6Li 、 ^{45}Sc 、 ^{74}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re 、 ^{209}Bi 为内标元素(内标元素的选取可参考附录表 B.3)。可直接购买有证标准溶液,用硝酸溶液(6.6)稀释至 100 $\mu\text{g/L}$ 。

6.11 内标标准使用溶液

用硝酸溶液(6.6)稀释内标标准储备液(6.10),配制内标标准使用溶液。由于不同仪器采用不同内径蠕动泵管在线加入内标,致使内标进入样品中的浓度不同,故配制内标使用液浓度时应考虑使内标元素在样液中的浓度约为 5 $\mu\text{g/L} \sim 50\mu\text{g/L}$ 。

6.12 质谱仪调谐溶液: $\rho = 10 \mu\text{g/L}$ 。

采用含有 Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 和 Bi 元素为质谱仪的调谐溶液。可直接购买有证标准溶液，用硝酸溶液（6.6）稀释至 10 μ g/L。

6.13 仪器洗涤空白溶液

一般为体积比为 4.0%（v/v）的硝酸溶液，主要用于冲洗系统中可能来自于前一次测定的残留物。

6.14 氦气，钢瓶气，纯度不低于 99.99%。

7 仪器与设备

7.1 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需根据仪器说明书规定执行。仪器扫描范围：5-250amu，分辨率：10%峰高处所对应的峰宽应优于 1amu。

7.2 过滤装置，0.45 μ m 孔径水系微孔滤膜。

7.3 聚乙烯容量瓶：50mL、100mL。

7.4 聚丙烯或聚四氟乙烯瓶：100mL。

7.5 般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 样品的采集

样品采集参照 GB 13580.1 及 GB 13580.2 的相关规定执行。采样器在第一次使用前，用体积比为 10%硝酸溶液（6.3）浸泡 24h 后，先用自来水冲洗三次，再用实验用水（6.2）冲洗采样器多次备用。

采样器放置的相对高度应在 1.2 米以上。每次降水（雪）开始，立即将备用的采样器放置在预定采样点的位置上，打开盖子开始采样。每次更换采样器时，取适量实验用水（6.2）冲洗洁净采样器中进行冲洗，收集其所有冲洗溶液，该样品即为全程序空白样品。不得在降水前打开采样盖，以防干沉降的影响。取每次降水从开始到结束的全过程样。一天中有几次降水过程，可合并成一个样品，若连续几天降雨，可收集上午九点至次日九点的降水，即 24h 降水样品作为一个样品进行测定。也可采用全自动降水采样器进行采集。采集的样品移入洁净的聚乙烯塑料瓶中，密封保存。在样品瓶上贴好标签、编号，记录采样地点、日期、起止时间、降雨量等参数信息。

8.2 样品的保存

可溶性元素样品采集后立即用 0.45 μ m 滤膜（7.2）过滤，弃去初始的滤液 10~50mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量硝酸（6.3）将酸度调节至 pH<2。

若需测定元素总量的样品，样品采集后加入适量硝酸（6.3）将酸度调节至 pH<2。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性元素样品的制备方法见 8.2。

8.3.2 元素总量。准确量取（100.0 \pm 1.0）mL 摇匀且未过滤的样品（8.1）于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中（视降水样实际情况，取样量可适当减少，但需注意稀释倍数的计算），加入 2mL 硝酸溶液（6.3）和 1.0mL 体积比为 1:1 的盐酸水溶液（1+1）于上述烧杯中，置于电热板上加热消解，加热温度不得高于 85 $^{\circ}$ C。消解时，烧杯应盖上表面皿或采取其他措施，保证样品不受通风柜周边的环境污染。持续加热，保持溶液不沸腾，直至样品蒸发至 20mL 左右。在烧杯口盖上表面皿以减少过多的蒸发，并保持轻微持续回流 30min。待样品冷却后，用去离子水冲洗烧杯至少三次，并将冲洗液倒入容量瓶中，将消解液转移至 50mL 容量瓶（7.3）中，用实验用水（6.2）定容，加盖，摇匀保存。若消解液中存在一些不溶物可静置过夜或离心以获得澄清液。（若离心或静置过夜后仍有悬浮物，则可过滤去除，但应避免过滤过程中可能的污染。）

8.4 全程序空白样品的制备

按照 8.1 采集及 8.2 保存的全程序空白样品，根据 8.3 制备全程序空白样品。

8.5 实验室空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照 8.3 步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器调试

9.1.1 仪器的参考操作条件

不同型号的仪器其最佳工作条件不同，标准模式、碰撞/反应池模式等应按照仪器使用说明书进行操作。

9.1.2 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 分钟。首先用调谐溶液（6.12）对仪器灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，三个指标均须满足测试要求，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。再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别超过 $\pm 0.1\text{amu}$ ，或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高所对应的峰宽超过 0.6~0.8amu 的范围，应依照仪器使用说明书的要求对质谱进行校正。

9.1.3 校准曲线的绘制

依次配制一系列待测元素标准溶液，可根据测量需要调整校准曲线的浓度范围。在容量瓶中取一定体积的标准使用液（6.9.3），使用硝酸溶液（6.6）配制系列标准曲线，建议浓度如下：0.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，也可根据实际情况配置不同浓度梯度的标准溶液。内标标准使用溶液（6.11）可直接加入工作溶液中，也可在样品雾化前通过蠕动泵自动加入。内标的浓度应远高于样品自身所含内标元素的浓度，常用的内标元素及浓度范围见 6.10 及 6.11。

用电感耦合等离子体质谱仪测定标准溶液，以标准溶液浓度为横坐标，以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品中元素含量计算。

9.2 测定

9.2.1 试样的测定

每个试样测定前，先用硝酸溶液（6.7）冲洗系统直到信号降至最低，待分析信号稳定后方可开始测定。试样测定时应加入与绘制校准曲线时相同量的内标元素标准使用溶液（6.11）。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，需用硝酸溶液（6.6）稀释后重新测定，稀释倍数为 f 。试样溶液基体复杂，多原子离子干扰严重时，可通过附录 B.2 所列的校正方程进行校正，也可根据各仪器厂家推荐的条件，通过碰撞/反应池模式技术进行校正。

9.2.2 实验室空白及全程序空白样品的测定

按照与样品相同的测定条件测试实验室空白及全程序空白样品。

10 计算结果与表示

10.1 结果计算

样品中元素含量按照公式（1）进行计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_2) \times f \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ；

ρ_1 ——稀释后样品中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ；

ρ_2 ——稀释后实验室空白样品中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ；

f ——稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

3 家实验室分别对重金属浓度为 $1.00\mu\text{g/L}$ 、 $20.00\mu\text{g/L}$ 和 $50.00\mu\text{g/L}$ 的标准溶液进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为： $0.30\%\sim 12\%$ ， $0.10\%\sim 4.3\%$ ， $0.40\%\sim 2.9\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为： $0.30\%\sim 8.4\%$ 、 $0.20\%\sim 1.9\%$ 、 $0.08\%\sim 1.2\%$ 。重复性限范围为： $0.17\mu\text{g/L}\sim 8.4\mu\text{g/L}$ 、 $0.17\mu\text{g/L}\sim 1.9\mu\text{g/L}$ 、 $0.08\mu\text{g/L}\sim 1.2\mu\text{g/L}$ 。再现性限范围为： $0.03\mu\text{g/L}\sim 1.5\mu\text{g/L}$ 、 $0.37\mu\text{g/L}\sim 1.6\mu\text{g/L}$ 、 $0.78\mu\text{g/L}\sim 2.6\mu\text{g/L}$ 。

方法精密度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.1。

11.2 准确度

3 家实验室对空白样品进行低、中及高浓度的 6 次重复加标测定，加标浓度分别为 $1.00\mu\text{g/L}$ 、 $20.00\mu\text{g/L}$ 和 $50.00\mu\text{g/L}$ ，实验室间各元素的平均加标回收率范围为： $91.8\%\sim 112\%$ ， $97.1\%\sim 104\%$ ， $98.5\%\sim 101\%$ ，实验室间加标回收率标准偏差范围分别为： $2.4\%\sim 17\%$ ， $1.1\%\sim 5.6\%$ ， $0.25\%\sim 5.2\%$ ，加标回收率最终值为 $(91.8\pm 14)\%$ 、 $(112\pm 28)\%$ 、 $(97.1\pm 3.0)\%$ 、 $(104\pm 12)\%$ 、 $(98.5\pm 4.0)\%$ 、 $(101\pm 3.6)\%$ 。

3 家实验室对实际降水样品进行了 6 次重复加标测定，加标浓度为 $50\mu\text{g/L}$ ，各元素的平均加标回收率范围为： $97.5\%\sim 120\%$ ，实验室间加标回收率标准偏差范围分别为： $0.9\%\sim 9.7\%$ ，加标回收率最终值为 $(97.5\pm 14)\%$ 、 $(120\pm 1.8)\%$ 。

方法准确度具体测试结果参见附录 C 中的表 C.2 及表 C.3。

12 质量保证和质量控制

12.1 标准曲线

每次分析样品均应绘制校准曲线。通常情况下，校准曲线的相关系数应达到 0.999 以上。

12.2 内标

在每次分析中必须监测内标的强度，试样中内标的响应值应介于校准曲线响应值的 $70\%\sim 130\%$ ，否则说明仪器发生漂移或有干扰产生，应查找原因后重新分析。若发现基体干扰，需要进行稀释后测定；若发现样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

12.3 空白

每批样品应至少做两个全程序空白及实验室空白。

12.4 平行样

每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应测定一个平行双样；做平行样时，两个平行样品测定结果的相对偏差应小于等于 20%。

12.5 实验室质控样品

在每批样品中，应在试剂空白中加入每种分析物质，其加标回收率应在80%~120%之间；也可以使用有证标准样品代替加标，其测定值应在标准要求的范围内。

12.6 基体加标和基体重复加标

每批样品应至少测定一个基体加标和一个基体重复加标，测定的加标回收率应在70%~130%之间；两个基体重复加标样品测定值的偏差在20%以内。若不在范围内，应考虑存在基体干扰，可采用稀释样品或增大内标浓度的方法消除干扰。

12.7 连续校准

每分析10个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于10%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于30%。

13 注意事项

13.1 实验所用器皿

在使用前须用硝酸溶液（6.8）浸泡至少12h后，用实验用水（6.2）冲洗干净方可使用。

13.2 干扰消除

丰度较大的同位素会产生拖尾峰，影响相邻质量峰的测定。可调整质谱仪的分辨率以减少这种干扰。

13.3 记忆效应

在连续分析浓度差异较大的样品或标准品时，样品中待测元素易沉积并滞留在真空界面、喷雾腔和雾化器上导致记忆干扰，可通过延长样品间的洗涤时间来避免这类干扰。

附录 A

(资料性)

方法检出限和测定下限

本方法的检出限和测定下限见表 A。

表 A 方法检出限和测定下限

单位: $\mu\text{g/L}$

元素	检出限	测定下限	元素	检出限	测定下限
银 Ag	0.01	0.04	铁 Fe	0.43	1.72
铝 Al	0.72	2.88	锰 Mn	0.02	0.08
钡 Ba	0.06	0.24	锌 Zn	0.11	0.44
砷 As	0.11	0.44	铅 Pb	0.02	0.08
铍 Be	0.05	0.20	钼 Mo	0.02	0.08
镉 Cd	0.02	0.08	铜 Cu	0.02	0.08
钴 Co	0.01	0.04	铬 Cr	0.02	0.08
硒 Se	0.36	1.44	镍 Ni	0.02	0.08
锡 Sn	0.02	0.08	锑 Sb	0.02	0.08
锶 Sr	0.03	0.12	钛 Ti	0.09	0.36
钒 V	0.01	0.04	铊 Tl	0.01	0.04

附录 B

(资料性)

多原子离子的干扰、干扰校正方程、分析物质量与内标物

本方法列出 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰见表 B.1, 常用的干扰校正方程见表 B.2, 推荐的分析物质量与内标物见表 B.3。

表 B.1 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

分子离子	质量	受干扰元素	分子离子	质量	受干扰元素
$^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	15	—	$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
$^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	17	—	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V
$^{16}\text{O}^1\text{H}^{2+}$	18	—	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	52	Cr
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+\text{H}$	45	Se	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+, ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	54	Cr
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr, Fe	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	55	Mn	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	56	Fe	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	48	Ti
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	57	Fe	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	49	Ti
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50	V, Cr
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	51	V
$^{40}\text{Ar}^{2+}$	80	Se	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{2+}, ^{32}\text{S}^{2+}$	64	Zn
$^{81}\text{Br}^1\text{H}^+$	82	Se	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$	47	Ti
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo	$^{31}\text{P}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	49	Ti
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{2+}$	63	Cu
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	98	Mo	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	63	Cu
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+, ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^{2+}$	80	Se
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr, Fe	$^{130}\text{Ba}^{2+}$	65	Cu
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	55	Mn	$^{132}\text{Ba}^{2+}$	66	Cu
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	56	Fe	$^{134}\text{Ba}^{2+}$	67	Cu
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	57	Fe	TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se	ZrO	106-112	Ag, Cd

$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se	MoO	108-116	Cd
$^{40}\text{Ar}^{2+}$	80	Se	$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$	109	Ag
$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se	$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	98	Mo
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo	$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo

表B.2 ICP-MS测定中常用的干扰校对方程

同位素	干扰校对方程
51V	$51\text{M}-3.127\times(53-0.113\times52\text{M})$
75As	$75\text{M}-3.127\times(77\text{M}-0.815\times82\text{M})$
82Se	$82\text{M}-1.009\times83\text{M}$
98Mo	$98\text{M}-0.146\times99\text{M}$
111Cd	$111\text{M}-1.073\times108\text{M}-0.712\times106\text{M}$
114Cd	$114\text{M}-0.027\times118\text{M}-1.63\times108\text{M}$
115In	$115\text{M}-0.016\times118\text{M}$
208Pb	$206\text{M}+207\text{M}+208\text{M}$

注 1: “M” 为元素通用符号。

注 2: 在仪器配备碰撞反应池的条件下, 选用碰撞反应池技术消除干扰时, 可忽略上述干扰校对方程。

表B.3 推荐的分析物质量数与内标物

元素	质量数	内标
银	107	Rh
铝	27	Sc
铍	9	Sc
钛	48	Sc
钴	59	Sc
钒	51	Sc
镉	111	Rh
	114	In
铊	205	Re

元素	质量数	内标
铁	57	Sc
砷	75	Ge
钡	135	In
铬	52	Sc
镍	60	Sc
锌	66	Ge
锡	118	In
	120	In
铅	208	Re

元素	质量数	内标
铈	121	In
硒	77	Ge
锶	88	Y
锰	55	Sc
铜	63	Ge
	65	Ge
钼	95	Rh
	98	Rh

附录 C

(资料性)

方法的精密度和准确度

三家实验室的精密度、准确度汇总结果见表 C.1、C.2 及表 C.3。

表 C.1 低中高三个浓度梯度的精密度数据汇总

元素	浓度水平	总平均值 \bar{X}_i (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 RSD% [*]	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
银 Ag	1	1.007	1.5~2.1	0.4	0.37	0.05
	2	20.03	0.1~1.2	0.6	0.58	0.51
	3	49.39	0.8~1.6	0.5	0.47	1.9
铝 Al	1	5.192	1.8~5.2	2	2.0	0.49
	2	20.78	0.5~4.3	2	1.9	1.55
	3	49.24	0.7~2.0	0.7	0.67	2.0
钡 Ba	1	1.026	1.0~2.2	0.8	0.75	0.05
	2	19.42	0.8~1.7	0.5	0.53	0.73
	3	50.19	0.6~1.1	0.3	0.26	1.3
砷 As	1	0.998	1.4~3.6	2	1.3	0.07
	2	19.96	0.5~2.2	1	0.98	0.82
	3	50.22	0.9~1.3	0.2	0.19	1.7
铍 Be	1	0.984	1.1~7.5	9	8.4	0.25
	2	20.00	0.4~2.0	0.9	0.85	0.74
	3	50.13	1.2~2.9	1	0.99	2.7
镉 Cd	1	1.020	1.4~2.3	0.5	0.45	0.05
	2	19.72	0.2~1.0	0.4	0.44	0.37
	3	49.96	0.6~1.5	0.3	0.34	1.4
钴 Co	1	1.017	1.4~1.6	0.3	0.27	0.05

	2	19.97	0.2~1.0	0.4	0.40	0.39
	3	50.50	0.4~1.5	0.6	0.62	1.5
硒 Se	1	0.918	3.1~12	5	4.7	0.23
	2	20.29	1.6~2.1	0.3	0.26	1.1
	3	49.99	0.7~2.9	2	1.2	2.6
锡 Sn	1	0.970	0.9~2.3	0.9	0.87	0.04
	2	19.71	1.0~1.4	0.2	0.17	0.66
	3	49.75	0.4~1.3	0.3	0.30	1.2
锶 Sr	1	0.985	0.8~2.4	1	0.99	0.05
	2	19.85	0.5~1.6	0.6	0.59	0.66
	3	49.75	0.7~1.1	0.2	0.22	1.3
钒 V	1	1.003	0.8~1.5	0.4	0.44	0.03
	2	19.54	0.4~2.0	0.9	0.90	0.67
	3	49.68	0.4~1.4	0.5	0.50	1.3
锌 Zn	1	1.029	0.6~4.6	2	1.3	0.06
	2	19.86	0.5~1.9	0.8	0.75	0.79
	3	50.07	0.7~1.1	0.2	0.21	1.4
铁 Fe	1	0.959	0.6~7.8	9	8.2	0.25
	2	19.60	0.3~1.4	0.6	0.56	0.55
	3	49.83	0.3~1.2	0.5	0.51	1.3
锰 Mn	1	0.987	0.4~1.2	0.5	0.48	0.03
	2	19.42	0.6~1.6	0.6	0.56	0.62
	3	49.91	0.4~1.0	0.3	0.31	1.1
铅 Pb	1	1.055	1.0~1.9	0.6	0.58	0.04
	2	20.01	0.3~1.6	0.7	0.73	0.73
	3	50.28	0.4~1.4	0.6	0.56	1.6
钼 Mo	1	0.996	1.4~2.5	0.7	0.65	0.05

	2	19.78	0.4~1.8	0.7	0.74	0.73
	3	49.86	0.6~1.3	0.4	0.38	1.5
铜 Cu	1	0.991	0.4~1.9	0.7	0.69	0.04
	2	20.12	0.2~1.1	0.5	0.51	0.47
	3	50.48	0.6~1.4	0.4	0.44	1.5
铬 Cr	1	0.977	0.3~1.6	0.8	0.81	0.04
	2	19.64	0.3~1.1	0.4	0.42	0.45
	3	50.19	0.6~1.3	0.3	0.34	1.4
镍 Ni	1	1.000	0.9~2.5	1	1.1	0.05
	2	19.86	0.5~1.7	0.7	0.67	0.69
	3	50.12	0.5~0.6	0.1	0.08	0.78
锑 Sb	1	1.018	1.2~5.9	3	2.8	0.12
	2	19.76	0.3~2.3	2	1.1	0.84
	3	50.49	0.4~1.4	0.6	0.57	1.3
钛 Ti	1	0.944	1.4~3.0	0.9	0.94	0.06
	2	19.47	0.5~1.0	0.3	0.31	0.42
	3	49.23	0.5~2.0	0.9	0.86	1.8
铊 Tl	1	1.007	0.8~2.2	0.8	0.76	0.05
	2	19.50	0.3~2.3	2	1.1	0.95
	3	50.43	0.9~1.4	0.2	0.24	1.7

表 C.2 加标样品准确度测试结果汇总 (%)

元素	空白低浓度加标			空白中浓度加标			空白高浓度加标		
	实验室间加标回收率 \bar{P}	实验室间加标回收率相对标准偏差 $S_{\bar{P}}$	实验室间加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	实验室间加标回收率 \bar{P}	实验室间加标回收率相对标准偏差 $S_{\bar{P}}$	实验室间加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	实验室间加标回收率 \bar{P}	实验室间加标回收率相对标准偏差 $S_{\bar{P}}$	实验室间加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
银 Ag	101	3.7	101±7.4	101	1.3	101±2.6	98.8	3.6	98.8±7.2
铝 Al	112	14	112±28	104	5.6	104±12	98.5	2.5	98.5±5.0
钡 Ba	103	8.2	103±17	97.1	5.0	97.1±10	101	1.7	101±3.4

砷 As	99.8	7.6	99.8±16	99.8	2.6	99.8±5.2	101	1.3	101±2.6
铍 Be	98.4	4.4	98.4±8.8	100	3.8	100±7.6	101	1.8	101±3.6
镉 Cd	102	3.1	102±6.2	98.6	2.3	98.6±4.6	99.8	0.25	99.8±0.5
钴 Co	102	2.4	102±4.8	99.9	1.5	99.9±3.0	101	5.2	101±11
硒 Se	91.8	12	91.8±24	102	4.4	102±8.8	100	1.6	100±3.2
锡 Sn	97	11	97±22	98.6	2.7	98.6±5.4	99.8	0.22	99.8±0.44
锶 Sr	98.5	7.8	98.5±16	99.3	2.4	99.3±4.8	99.5	1.9	99.5±3.8
钒 V	101	7.2	101±15	97.7	2.1	97.7±4.2	99.4	1.7	99.4±3.4
锌 Zn	99.6	17	99.6±34	99.6	2.6	99.6±5.2	101	0.85	101±1.7
铁 Fe	95.9	11	95.9±22	98	3.2	98±6.4	99.7	2.1	99.7±4.2
锰 Mn	98.7	4.5	98.7±9.0	97.1	1.5	97.1±3.0	99.8	2.8	99.8±5.6
铅 Pb	106	8.8	106±18	100	1.1	100±2.2	101	1.4	101±2.8
钼 Mo	99.6	6.3	99.6±13	98.9	2.3	98.9±4.6	99.9	0.19	99.9±0.38
铜 Cu	99	6.6	99±14	101	1.3	101±2.6	101	0.54	101±1.1
铬 Cr	97.7	8.2	97.7±17	98.2	2.1	98.2±4.2	101	1.2	101±2.4
镍 Ni	100	7.9	100±16	99.3	2.5	99.3±5.0	101	0.44	101±0.88
锑 Sb	102	11	102±22	98.8	2.2	98.8±4.4	101	1.8	101±3.6
钛 Ti	94.4	7.5	94.4±15	97.4	2.0	97.4±4.0	98.5	2.0	98.5±4.0
铊 Tl	101	4.7	101±9.4	97.5	5.1	97.5±11	101	0.61	101±1.3

表 C.3 实际降水样品准确度数据汇总 (%)

元素	实验室间加标回收率 \bar{P}	实验室间加标回收率相对标准偏差 $S_{\bar{P}}$	实验室间加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
银 Ag	97.5	6.8	97.5±14
铝 Al	102	6.2	102±13
钡 Ba	102	7.9	102±16
砷 As	111	9.7	111±20
铍 Be	108	9.7	108±20
镉 Cd	107	9.3	107±19
钴 Co	101	5.8	101±12
硒 Se	120	0.9	120±1.8
锡 Sn	98.7	7.5	98.7±15
锶 Sr	98.7	6.5	98.7±13

钒 V	99.9	8.8	99.9±18
锌 Zn	114	5.7	114±12
铁 Fe	102	8.5	102±17
锰 Mn	101	9.7	101±20
铅 Pb	101	8.4	101±17
钼 Mo	98.5	8.0	98.5±16
铜 Cu	104	8.3	104±17
铬 Cr	101	9.8	101±20
镍 Ni	102	9.5	102±19
锑 Sb	103	9.1	103±19
钛 Ti	99.4	9.4	99.4±19
铊 Tl	102	8.3	102±17
