

ICS:

# DB52

## 贵州省地方标准

DB52/T ××××—××××

### 水质重金属自动在线监测系统（ICP-MS 法）技术要求及试验方法

Technical Requirements and Test Methods of Automatic/On-line  
Monitoring System for Heavy Metals in Water Quality by Inductively  
Coupled Plasma Mass Spectrometry Method

征求意见稿

（本稿完成日期：2020.08）

20××-××-××发布

20××-××-××实施

贵州省生态环境厅  
贵州省市场监督管理局 发布

## 目 次

前 言.....	II
1 范围.....	2
2 规范性引用文件.....	2
3 术语与定义.....	2
4 技术要求.....	3
5 指标要求.....	6
6 试验方法.....	7
7 质量保证与控制.....	10
8 试验报告.....	11
附录 A .....	11
（资料性附录）.....	11
推荐的单元素标准储备溶液保存介质、推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质、分析物质量与内标物 .....	11
附录 B .....	12
（资料性附录）.....	12
推荐的方法标准曲线浓度溶液，推荐的仪器性能指标标准曲线浓度溶液.....	12

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准由贵州省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：贵州省环境监测中心站、黔西南州环境监测站、杭州谱育科技发展有限公司、贵州润可信息科技有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、贵州瑞恩检测技术有限公司、聚光科技（杭州）股份有限公司。

本标准主要起草人：傅成诚、葛丽颖、涂志江、晏祖恩、李伟航、王海鹤、高杰、付罗岭、胡康杰、刘荣、朱玲、徐巍、黄翔、李佳丽、黄艳、兰彬彬、尤浩、李亮、李进宪、周立、朱莺、陈明慧、徐艳清、李成



## 引 言

随着全球经济的迅速发展，人类对水资源需求量越来越大，但同时水资源的污染问题也日益严重。在众多水污染中重金属污染占了相当大的比例。而重金属污染又容易在生物链中富集和扩大，并且毒性较大，因此水中重金属污染问题已经严重危害到生态环境和人类的生命健康。

就我省而言，红枫湖水库因为工业排放、农药化肥残留等原因导致其水体沉淀物中 Hg、Ni、Cu、As、Zn、Pb、Cr、Cd 等重金属含量偏高；六盘水铅锌矿区 Pb、Cd、Zn 等含量偏高；遵义钼镍矿 As、Cd 超标；除此之外还有铜仁地区汞矿污染、锰矿污染，都柳江地区锑矿污染等等。

因此，如何科学、严谨、高效的开展水质中重金属在线实时监测，已成为我省水环境管理工作中迫切需求。目前我省水质重金属在线监测方法以分光光度法和电化学法为主，但对于重金属整体监控和防治而言依然存在若干问题：一是分光光度法和电化学法易受基体与其他元素干扰，测量准确性和测量下限往往不能满足要求；二是针对某些重金属元素的检测时，为了去除其他金属离子的干扰需要采用剧毒氰化钾做掩蔽剂，不适合应用在线监测中；三是现行的重金属污染防治相关环境标准主要针对污染源达标排放，而水质重金属环境质量的环境标准体系仍不完善，目前国家出台了针对六价铬、汞、砷、铅、镉、总铬等 6 项元素的行业标准，对于铜、锌、锰、铁、镍等常见重金属在在线监测领域仍无标准可依；四是目前的水质重金属在线分析仪废液存在二次污染问题，具有一定的环境污染风险。

为了更好的解决水环境样品中痕量和超痕量重金属污染物多组分全分析的难题，电感耦合等离子体质谱仪法（ICP-MS 法）不但能够实现对元素周期表中几乎所有元素的同时检测，而且还可以测量同位素。在分析时间、检测元素的数量、检出限、误差等性能上都是其他仪器无法比拟的。但是，目前国内范围内尚没有水质重金属自动在线监测系统（ICP-MS 法）的行业标准、地方标准，因此，贵州省对 ICP-MS 法的研究与先行先试，具有极高的研究意义和社会经济效益，充分体现了我省环境管理部门对区域环境重金属污染防治和监督、监测工作的重视和前瞻性的独特性和地方性。

建立贵州省地方标准——《水质重金属自动在线监测系统（ICP-MS 法）技术要求和实验方法》。该地方标准将对贵州省水质重金属自动在线监测系统（ICP-MS 法）的术语与缩略语、分类、要求、试验方法、检验规则进行相应的规定，从而规范我省水质重金属 ICP-MS 法自动在线监测行为，为监测数据“真、准、全”提供技术保障。

## 水质重金属自动在线监测系统（ICP-MS 法）技术要求及试验方法

## 1 范围

本标准规定了水质重金属自动在线监测系统（ICP-MS法）的术语与定义、技术要求、性能指标、试验方法及质量控制与保证。

本标准适用于水质中铍、硼、铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、钼、银、镉、锑、钡、汞、铊、铅22元素自动在线监测系统（以下简称系统）。

## 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/T 191 包装储运图示标志

GB/T 2423.1-2008 电工电子产品环境试验第2部分：试验方法 试验A:低温

GB/T 2423.2-2008 电工电子产品环境试验第2部分：试验方法 试验B:高温

GB/T 2423.3-2016 环境试验部分 第2部分：试验方法 试验Cab: 恒定湿热试验

GB/T 2423.5-1995 电工电子产品环境试验 第2部分：试验方法 试验Ea和导则：冲击

GB/T 2423.8-1995 电工电子产品环境试验 第2部分：试验方法 试验Ed:自由跌落

GB/T 2423.56-2006 电工电子产品环境试验第2部分：试验方法试验Fh: 宽带随机振动(数字控制)和导则

GB/T 2829-2002 周期检验计数抽样程序及表（适用于对过程稳定性的检验）

GB 4793.1-2007 测量、控制和实验室用电气设备的安全要求 第1部分：通用要求（IEC 61010-1:2001, IDT）

GB/T 6041 质谱分析方法通则

GB/T 13384-2008 机电产品包装通用技术条件

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 18268.1-2010 测量、控制和实验室用的电设备 电磁兼容性要求 第1部分：通用要求（IEC 61326-1:2005, IDT）

GB/T 34826 四级杆电感耦合等离子体质谱仪性能的测定方法

JJF 1159-2006 四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

## 3 术语与定义

GB/T 13966、GB/T 6041界定的术语以及下列术语适用于本文件。

### 3.1

**灵敏度 sensitivity**

单位浓度的元素在质谱仪检测器上得到的信号响应（计数），单位：Mcps/（mg·L<sup>-1</sup>）。

### 3.2

**氧化物离子产率 oxide ion yield**

某元素原子在等离子体中电离时生成氧化物离子与该元素的单电荷离子的比。

### 3.3

**双电荷离子产率 double charge ion yield**

某元素原子在等离子体中电离时产生的双电荷离子与单电荷离子的比。

### 3.4

**长期稳定性 long term stability**

质谱仪在较长时间内连续测量同一样品结果的稳定程度。对于基于在线ICP-MS的水质重金属自动在线监测系统而言，以7天内，对含有适当元素浓度的溶液1天为间隔的连续测定所获得强度的精密度，通常用RSD表示。

### 3.5

**质量轴稳定性 mass axis stability**

在较长的时间内某元素的质量峰中心偏移的程度u/h。

### 3.6

**示值误差 mean error**

仪器的测定值与真值的相对误差。

### 3.7

**零点漂移 zero drift**

在仪器正常校准的前提下，按规定周期连续测量浓度值为检测范围下限值的标准溶液，仪器的测定值与初始值之间的相对偏差。

### 3.8

**量程漂移 range drift**

在仪器正常校准的前提下，按规定周期连续测量浓度值为检测范围上限值80%的标准溶液，仪器的测定值与初始值之间的相对偏差。

### 3.9

**记忆效应 memory effect**

在仪器正常校准的前提下，仪器完成某一标准溶液或水样测量后对下一测量结果的影响程度。

### 3.10

**检出限 limit of detection**

质谱仪所能测定的某元素的最低极限质量浓度，单位ng/L。

### 3.11

**精密度 precision**

在规定的条件下，仪器独立测量结果间的一致程度。

## 4 技术要求

### 4.1 系统组成

系统的基本组成如图1所示，主要包含以下单元：

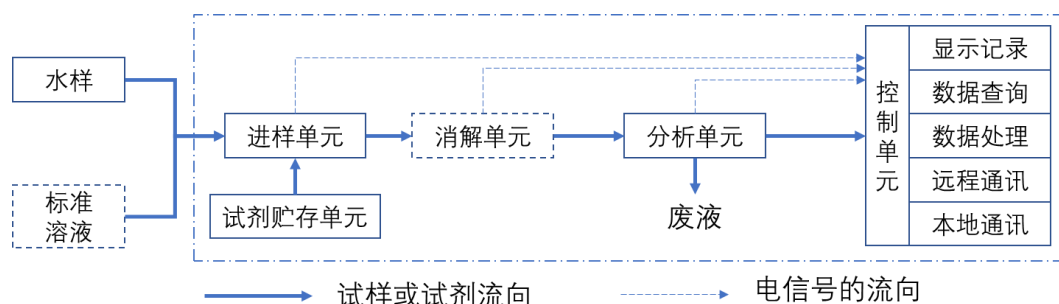


图 1 系统基本组成

进样单元：包括水样、标准溶液、试剂导入部分（包含水样通道和标准溶液通道）和计量部分。

消解单元：将水样中的重金属、及其化合物以及水样中悬浮物中重金属成分转化澄清溶液离子状态的部分，如用于分析溶解态重金属，此部分可不包括。

分析单元：即在线ICP-MS部分，对待测物质通过电感耦合等离子体质谱法进行自动在线分析，并将测定值转化程电信号输出的部分。

控制单元：包括系统控制的硬件和软件，实现进样、消解、排液等操作的部分。

## 4.2 系统基本要求

### 4.2.1 外观

外观应满足如下要求：

- 仪器的外观整齐、清洁，表面涂层、镀层无明显剥落、擦伤、露底及污垢；
- 所有铭牌及标志应耐久和清楚，内容符合相关法规、标准的要求；
- 所有紧固件不得松动、各种调节件灵活，功能正常；
- 零件表面不得锈蚀；
- 仪器可拆部分应能无障碍地拆装。

### 4.2.2 系统一般性要求

#### 4.2.2.1 接口兼容性

仪器设备有供水、供气、数据传输等输入输出要求的，其输入、输出接口应与实验室通用接口相匹配，或提供符合要求的转换适配器。

#### 4.2.2.2 防震

仪器设备应安装牢固可靠，固定安装的仪器设备至少应在底部或侧面有2个及以上安装点的设计。非固定安装的仪器设备应配备专用包装或其他保护装置，防止仪器设备在运输和使用过程中出现损坏或者性能下降。必要时应对整机或部件进行隔震或缓冲设计，或采用相应等级的减震装置。

#### 4.2.2.3 保障性

仪器设备应具有故障报警、自动诊断功能，应配备仪器设备现场维修所必需的工具和备件。

#### 4.2.2.4 标识

仪器设备应在产品明显位置标注工作环境的参数指标，参数指标应包含：工作温度范围（℃）、相对湿度范围（%）、输入电源类型。

### 4.2.3 环境适应性

#### 4.2.3.1 温度

仪器设备至少应保证环境温度在18℃~30℃范围内正常工作，在-40℃~45℃范围运输贮存。

#### 4.2.3.2 湿度

仪器设备应保证在相对湿度不高于60%的环境下能够正常工作，不高于80%的环境下能够正常贮存。

## 4.3 功能要求

### 4.3.1 工作条件

系统在表1规定的工作条件下应能正常工作。

表1 工作条件

项目	序号	影响量	参比值或范围
气候条件	1	环境温度	18℃~24℃
	2	相对湿度	20%~60%（在22℃时）
	3	大气压力	在86kPa~106kPa范围内的当地平均大气压
	4	阳光辐射	无直接照射
	5	环境中沙和尘的含量	一百万粒子/m <sup>3</sup>
机械条件	6	通风	等离子体光源上方应有排气装置，足以将废气排出室外，但不能影响炬焰的稳定性。应保证射频发生器的功率管有良好的散热排风。
	7	振动	可忽略不计
电源条件	8	电源电压	交流 230（1±5%）V



	9	电源频率	50 (1±10%) Hz
--	---	------	---------------

#### 4.3.2 进样单元

仪器具有在现场直接进样的功能，进样单元应有防腐蚀和吸附性较低的材料构成，不会因试剂或待测物质的腐蚀或吸附而影响测定结果

#### 4.3.3 消解单元

应采用高温、高压等消解方式，能够将水样中的将水样中的重金属、及其化合物以及水样中悬浮物中重金属成分转化澄清溶液离子状态。

应采用耐腐蚀耐高温材料，且具有自动清洗功能。

应具有自动加热装置和温度传感器，可以设置消解时间和温度。

应具有冷却装置和安全防护装置，可保持恒温或恒压。

#### 4.3.4 分析单元

分析单元由电感耦合等离子体质谱仪及其配套支撑系统组成，包括但不限于氦气供应系统、真空维持系统、电源供电系统、废气排放系统及废液收集系统等。

##### 4.3.4.1 载气压力监控功能

在仪器正常工作过程中，仪器应对载气压力进行监控，并在载气压力低于限定值时报警和提示用户。载气压力限定值由制造厂规定。

##### 4.3.4.2 真空压力监控功能

仪器应能监控质谱真空腔内的真空压力，并在真空压力超过规定限值时提示用户和进行相应的仪器保护。真空压力限值由制造厂规定。

##### 4.3.4.3 电源供电功能

仪器应有交流电供电方式。

##### 4.3.4.4 结果处理功能

仪器应具有检测结果的数据定性、定量的处理功能。

#### 4.3.5 控制系统

4.3.5.1 应具有异常信息反馈功能（超量程报警、故障报警、超标报警等），报警具有网络传输功能，能够远程通知运维人员。

4.3.5.2 应具有对进样、消解、分析等单元的自动清洗功能。

4.3.5.3 应在意外断电时应能对分析单元进行自我保护，安全待机或关机；在再度上电后能够自动清洗进样、消解、分析等单元并复位到重新开始测定状态。

4.3.5.4 应具有定时分析功能，可根据设定自动执行分析流程。

4.3.5.5 应具备日常校准、参数变更的自动记录、保存和查询功能。

4.3.5.6 应具备数据库功能，日常操作、测量结果和过程数据不能被删除。

控制单元实现以上功能时均应能提供通讯协议，具有数字量通讯接口，通过数字量通讯接口输出相关数据及运行日志，并可接受远程控制指令。

#### 4.4 安全要求

##### 4.4.1 警告标志

仪器设备应具有防电击的警告标识，对于有紫外辐射或加热器件的仪器设备，还应有防紫外线符合和防烫伤危险的警告标识，警告标识的字体级耐久性应符合GB 4793.1-2007中5.2~5.3的要求。

##### 4.4.2 防电击

###### 4.4.2.1 介电强度

仪器设备输入电压高于安全电压时，一般应能承受220V的交流有效值连续5s的电压试验，不应出现飞弧或击穿的现象。

###### 4.4.2.2 接触电流

仪器设备在正常条件下接触电流不应超过0.5mA，在单一故障条件下，接触电流不应超过3.5mA。

#### 4.4.2.3 保护接地阻抗

仪器设备的可触及导电零部件与保护导体端子之间的阻抗值不应大于0.1Ω。

### 5 指标要求

#### 5.1 主要性能指标要求见表2。

表2 主要性能指标要求

序号	性能指标		要求
5.1.1	灵敏度	Li	>10 M cps (mg/L)
		Co	>20 M cps (mg/L)
		In	>60 M cps (mg/L)
		U	>80 M cps (mg/L)
5.1.2	氧化物离子 (Ce <sup>0+</sup> /Ce <sup>+</sup> )		<3%
5.1.3	双电荷离子 (Ba <sup>++</sup> /Ba <sup>+</sup> )		<3%
5.1.4	长期稳定性 (RSD)		<10% (7d)
5.1.5	质量轴稳定性		<0.025 amu/8h
5.1.6	示值误差		±10%
5.1.7	零点漂移		±5%
5.1.8	量程漂移		±10%
5.1.9	记忆效应		<±10%
5.1.10	检出限(纯水)	Be	<0.04
		B	<1.25
		Al	<1.15
		Ti	<0.46
		V	<0.08
		Cr	<0.11
		Fe	<0.82
		Mn	<0.12
		Co	<0.03
		Ni	<0.06
		Cu	<0.08
		Zn	<0.67
		As	<0.12
		Se	<0.41
		Mo	<0.06
		Ag	<0.04
		Cd	<0.05
Sb	<0.15		
Ba	<0.2		
Hg	<0.04		

		Tl	<0.02
		Pb	<0.09
5.1.11	精密度		<10%
5.1.12	准确度	加标回收率	80~120%, 70~130%

## 6 试验方法

### 6.1 试验条件

- 6.1.1.1 除非另有规定，产品性能试验应在正常工作条件下进行。
- 6.1.1.2 标准物质应采用国家二级或二级以上的标准物质，或达到同等标准的标准物质。
- 6.1.1.3 载气应符合产品标准的规定。
- 6.1.1.4 仪器操作应遵守有关安全规定。

### 6.2 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。

6.2.1 实验用水：电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，其余指标满足《GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法》中的一级标准。

6.2.2 硝酸：1.42 g/ml，优级纯或优级纯以上，必要时经纯化处理。

6.2.3 盐酸：1.19 g/ml，优级纯或优级纯以上，必要时经纯化处理。

6.2.4 1%硝酸溶液：1+99。

6.2.5 2%硝酸溶液：2+98。

6.2.6 50%硝酸溶液：1+1。

6.2.7 50%盐酸溶液：1+1。

6.2.8 单元素标准储备溶液：1.00 mg/ml。

可用光谱纯金属（纯度大于99.99%）或其他标准物质配成浓度为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（参见附录表A.1推荐的单元素标准储备溶液保存介质），也可购买有证标准溶液。

#### 6.2.9 混合标准储备液

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（参见附录表A.2推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质）。

#### 6.2.10 混合标准使用溶液

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，用2%硝酸溶液（2+98）稀释元素标准储备液，将元素分组配制成混合标准使用溶液（参见附录表B.1推荐的方法标准曲线浓度溶液和附录表B.2推荐的仪器性能指标标准曲线浓度溶液）。

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

宜选用 $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{72}\text{Ge}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{103}\text{Rh}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{185}\text{Re}$ 、 $^{209}\text{Bi}$ 为内标元素（内标元素的选取可参考附录表A.3）。可直接购买有证标准溶液，用2%硝酸溶液（2+98）稀释至 $100\mu\text{g/L}$ 。

#### 6.2.12 内标标准使用溶液

用2%硝酸溶液（2+98）稀释内标储备液（6.2.11），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溶度不同，故配制内标使用液浓度时考虑使内标元素在样液中的浓度约为 $5\mu\text{g/L}\sim 50\mu\text{g/L}$ 。

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

宜选用含有Li、Co、In、Ba、Ce、U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（2+98）稀释至 $10\mu\text{g/L}$ 。

6.2.14 氩气：纯度不低于99.999%

### 6.3 试验准备

自动在线监测系统接通电源，启动仪器，抽真空，点燃等离子体后，仪器需预热稳定30 min，首先采用仪器调谐功能，用质谱仪调谐溶液（6.2.13）对仪器灵敏度、氧化物产率和双电荷产率进行调谐，调谐结果满足表4要求，对质量轴位置进行校正，质量校正结果与真实值差别低于±0.1 amu，调谐元素信号的分辨率在10%峰高所对应的峰宽在0.6~0.8 amu范围。标准模式仪器参数见表3。

表3 标准模式仪器主要性能指标

性能指标		要求
灵敏度 (ppm)	Li	>10×10 <sup>6</sup> cps
	Co	>20×10 <sup>6</sup> cps
	In	>60×10 <sup>6</sup> cps
	U	>80×10 <sup>6</sup> cps
氧化物离子 (CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup> )		<3%
双电荷离子 (Ba <sup>2+</sup> /Ba <sup>+</sup> )		<3%

### 6.4 检测步骤

将配置好的一系列标准曲线溶液和内标溶液放于系统自带的冰箱中，将对应的提液管插入对应的溶液中，转动蠕动泵，并切换阀位，使试剂提升完成。根据所测元素和曲线浓度建立方法，点击开始按钮，标准未知样品等待15min后测量完成，实际水样等待30min-60min后测量完成，数据自动在软件界面上显示并上传至数据采集平台。

### 6.5 性能指标试验方法

仪器性能试验参照JJF1159-2006、GB/T34826标准中规定的方法进行。

#### 6.5.1 灵敏度

在仪器处于正常工作状态下，以10 μg/L Li、Co、In、U质谱仪谐溶液进样，测量质量数7，59，115，238处的离子计数，驻留时间为10ms，通道数为3，扫描次数为1，分别测量20个数据，取平均值，分别扣除背景噪声后，将结果转换成Mcps/(mg/L)。

#### 6.5.2 氧化物离子产率

以10 μg/L Ce单标溶液进样，测量质量数156和140处得离子计数，驻留时间为50ms，通道数为3，扫描次数为10，计算氧化物比156CeO<sup>+</sup>/140Ce<sup>+</sup>，测量20个数据，取平均值。

#### 6.5.3 双电荷离子产率

以10 μg/L Ba单标溶液进样，测定质量数69和138处得离子计数，驻留时间为50ms，通道数为3，扫描次数为10，计算双电荷比69Ba<sup>++</sup>/138Ba<sup>+</sup>，测量20个数据，取平均值。

#### 6.5.4 长期稳定性

通入浓度为检测范围上限值50%的标准溶液进行测量，驻留时间为10ms，通道数为3，扫描次数为10；每天测量1次，连续测量7天，共计7个数据，计算其相对标准偏差RSD(%)。计算公式(1)。

$$RSD = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：*RSD*-相对标准偏差%；

*x<sub>i</sub>*-单次测量值；

$\bar{x}$ -7个数据测量平均值；

*n*-测量次数，*n*=7。

#### 6.5.5 质量轴稳定性

以1×10<sup>-2</sup>mg/L的Li、Co、In、U质谱仪调谐溶液进样，测定质量数7、59、115、238的谱图，8h后重复该进样和测试步骤，并计算峰中心偏移的程度。

### 6.5.6 示值误差

通入浓度为检测范围上限值20%、50%的标准溶液进行测量，每个标准溶液重复进样测量6次，计算出6次测量值的平均值，计算相对误差，取两个标准溶液相对误差值较大值作为示值误差的判定值，示值误差±10%。计算公式（2）。

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\Delta C_r$ —对误差；

$\bar{C}$ —6次测量平均值；

$C_s$ —标准溶液浓度值。

### 6.5.7 零点漂移

仪器连续测量浓度值为检测范围下限值的标准溶液，以1h为周期连续测量24h，取前三次平均值为初始值，计算后续测定值与初始值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的相对偏差，零点漂移为±5%。数据个数：x1、x2、x3……x24共24个。

$$\Delta Z_i = |x_i - \bar{C}| \dots\dots\dots (3)$$

$$ZD = \frac{\Delta Z_{\max}}{A} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中： $\Delta Z_i$ —第 i 次测定值相对于标准溶液浓度值的绝对误差；

$x_i$ —第 i 次测定值；

$\bar{C}$ —标准溶液初始测定值；

ZD—仪器的零点漂移；

$\Delta Z_{\max}$ —i 次测定值相对于标准溶液浓度值的绝对误差中的最大值；

A—检测范围上限值。

### 6.5.8 量程漂移

仪器连续测量浓度值为检测范围上限值 80%的标准溶液，以 1h 为周期，连续测量 24h，取前三次平均值为初始值，计算后续测定值与初始值的最大变化幅度相对于检测范围上限值的相对偏差，量程漂移为±10%。数据个数：x1、x2、x3……x24 共 24 个。

$$\Delta Z_i = |x_i - \bar{C}| \dots\dots\dots (5)$$

$$RD = \frac{\Delta Z_{\max}}{A} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中： $\Delta Z_i$ —第 i 次测定值相对于标准溶液浓度值的绝对误差；

$x_i$ —第 i 次测定值；

$\bar{C}$ —标准溶液初始测定值；

RD—仪器的零点漂移；

$\Delta Z_{\max}$ —i 次测定值相对于标准溶液浓度值的绝对误差中的最大值；

A—检测范围上限值。

### 6.5.9 记忆效应

在标样进样管中通入浓度为标准曲线最高点 20%的标准溶液，连续测量三次，以后两次测量平均值作为初始值，再依次通入浓度为标准曲线最高点 80%及 20%的溶液进行测量，每个测量点测量 1 次，记录最后一次标准曲线最高点 20%溶液测量值，按公式计算仪器记忆效应。

$$\Delta C_m = \frac{C_2 - C_1}{C_1} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中：Δ C<sub>m</sub>—仪器记忆效应；  
 C<sub>1</sub>—初始值，mg/L；  
 C<sub>2</sub>—最后一次 20%量程标准溶液测量值，mg/L。

**6.5.10 检出限**

在仪器处于正常工作状态下，以 18 MΩ·cm 超纯水进样，测量铍、硼、铝、钛、钒、铬、铁、锰、铜、锌、镍、钴、砷、硒、钼、银、镉、锑、钡、汞、铈、铅等元素含量，驻留时间为 50ms，通道数为 3，扫描次数为 10，分别测量 11 个数据，用测量结果的标准偏差的 2.764 倍为检出限。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (8)$$

式中：s—标准偏差；  
 x<sub>i</sub>—单次测量值；  
 $\bar{x}$ —测量平均值；  
 n—测量次数，n=11。

$$DL = 2.764s \dots\dots\dots (9)$$

式中：DL—元素检出限，mg/L；  
 s—标准偏差。

**6.5.11 精密度**

对低、中、高三个不同浓度的标准样品进行精密度试验，开展了对低、中、高三个不同浓度标准样品每个溶液分别测定 6 次，计算其相对标准差，同步进行实验室检测进行精密度对比。

计算公式如下：

$$S_r = \frac{1}{C} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

式中：S<sub>r</sub>—精密度；  
 C<sub>i</sub>—仪器第 i 次测量值；  
 n—测量次数；  
 $\bar{C}$ —6 次测量平均值。

**7 质量保证与控制**

在线检测设备质量保证与控制需要满足下列要求，出现不符合情况时，需要从人员使用和仪器方面查找原因

**7.1 仪器调谐与质量校准：**

每次分析时均需进行仪器调谐和质量校准。质量校正结果与真实值差别低于±0.1 amu，调谐元素信号的分辨率在 10% 峰高所对应的峰宽在 0.6~0.8 amu 范围，保证灵敏度、氧化物离子产率、双电荷产率以及质量轴满足要求。

**7.2 零点漂移：**每 24h 做零点漂移测试。零点漂移需满足±5% 以内。

**7.3 量程漂移：**每 24h 做量程漂移测试。量程漂移需满足±10% 以内。

**7.4 标准曲线：**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。

7.5 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%～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。如果发现基体干扰，需要进行稀释后测定；如果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。

7.6 空白：每批样品应至少做一个全程序空白及实验室空白。空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：（1）空白值应低于方法检出限；（2）低于标准限值的 10%；（3）低于每一批样品最低测定值的 10%。否则须查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

7.7 实验室控制样品：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范围内。

7.8 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 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%。

## 8 试验报告

试验报告应包含并不限于以下内容：

- a) 检测人；
- b) 检测日期；
- c) 各元素检测值（数据修约方式参照 HJ 700-2014 水质 65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法）。





附录A  
(资料性附录)

推荐的单元素标准储备溶液保存介质、推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质、分析物质量与内标物

本方法列出ICP-MS测定中推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质见表A. 1、分析物质量与内标物见表A. 2

表 A. 1 推荐的单元素标准储备溶液保存介质

元素	介质
Ce, Sc, Y	5%硝酸
Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, In, Fe, Pb, Li, Mn, Ni, Se, Ag, Tl, U, V, Zn, Hg	5%硝酸
Sb, Au, Rh,	10%盐酸及 1%硝酸
B, Ge, Mo, Re, Ti	水及痕量硝酸、痕量氢氟酸

表 A. 2 推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质

溶液名称	元素	介质
质谱仪调谐溶液	Li, Co, In, Ba, Ce, U	2%硝酸
标准曲线溶液 1	Be, B, Al, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb	2%硝酸
标准曲线溶液 2	Hg	2%硝酸+5ppmAu
标准曲线溶液 3	Ag	2%硝酸
内标溶液	Sc, Ge, Y, Rh, In, Re, Bi	2%硝酸

表 A. 3 分析物质量与内标物

元素	质量数	内标
铍	9	Sc
硼	11	Sc
铝	27	Sc
钛	47	Sc
钒	51	Sc
铬	52	Sc
铁	54	Sc
锰	55	Sc

元素	质量数	内标
钴	59	Sc
镍	60	Sc
铜	65	Ge
锌	66	Ge
砷	75	Ge
硒	78	Ge
钼	95	Rh
银	107	Rh

元素	质量数	内标
镉	111	Rh
铟	121	In
钡	137	In
汞	202	Re
铊	205	Bi
铅	208	Bi

附录B  
(资料性附录)

推荐的方法标准曲线浓度溶液，推荐的仪器性能指标标准曲线浓度溶液

本方法列出ICP-MS测定中推荐的方法标准曲线浓度溶液见表B.1，推荐的仪器性能指标标准曲线浓度溶液见表B.2

表 B.1 推荐的方法标准曲线浓度溶液

元素		溶液 1	溶液 2	溶液 3	溶液 4	溶液 5	溶液 6
铍	Be	0	0.5	2.5	12.5	50	100
硼	B	0	5	25	125	500	1000
铝	Al	0	5	25	125	500	1000
钛	Ti	0	5	25	125	500	1000
钒	V	0	0.5	2.5	12.5	50	100
铬	Cr	0	1	5	25	100	200
铁	Fe	0	5	25	125	500	1000
锰	Mn	0	1	5	25	100	200
钴	Co	0	1	5	25	100	200
镍	Ni	0	0.5	2.5	12.5	50	100
铜	Cu	0	1	5	25	100	200
锌	Zn	0	5	25	125	500	1000
砷	As	0	1	5	25	100	200
硒	Se	0	1	5	25	100	200
钼	Mo	0	0.5	2.5	12.5	50	100
镉	Cd	0	0.5	2.5	12.5	50	100
锑	Sb	0	0.5	2.5	12.5	50	100
钡	Ba	0	1	5	25	100	200
铊	Tl	0	0.5	2.5	12.5	50	100
铅	Pb	0	1	5	25	100	200
汞	Hg	0	0.2	0.5	1	2	4
银	Ag	0	0.5	2.5	10	50	100

表 B.2 推荐的仪器性能指标标准曲线浓度溶液

元素		溶液 1 (0%)	溶液 2 (20%)	溶液 3 (40%)	溶液 4 (50%)	溶液 5 (80%)	溶液 6 (100%)
铍	Be	0	0.8	1.6	2	3.2	4
硼	B	0	200	400	500	800	1000
铝	Al	0	200	400	500	800	1000
钛	Ti	0	40	80	100	160	200
钒	V	0	20	40	50	80	100
铬	Cr	0	20	40	50	80	100
铁	Fe	0	120	240	300	480	600
锰	Mn	0	40	80	100	160	200
钴	Co	0	400	800	1000	1600	2000
镍	Ni	0	8	16	20	32	40
铜	Cu	0	400	800	1000	1600	2000
锌	Zn	0	400	800	1000	1600	2000
砷	As	0	20	40	50	80	100
硒	Se	0	4	8	10	16	20
钼	Mo	0	40	80	100	160	200
银	Ag	0	20	40	50	80	100
镉	Cd	0	2	4	5	8	10
锑	Sb	0	2	4	5	8	10
钡	Ba	0	400	800	1000	1600	2000
铊	Tl	0	0.8	1.6	2	3.2	4
铅	Pb	0	20	40	50	80	100
汞	Hg	0	0.8	1.6	2	3.2	4

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。