

# SZTT

深圳市分析测试协会团体标准

T/SATA XX—XXXX

海水中多元素检测

电感耦合等离子体质谱法

Multi element detection in seawater  
-Inductively coupled plasma mass  
spectrometry

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

深圳市分析测试协会 发布

# 目 次

目次.....	I
前言.....	II
1.适用范围.....	1
2.规范性引用文件.....	1
3.原理.....	1
4.试剂与材料.....	1
5.仪器设备.....	2
6.样品.....	2
7.分析步骤.....	2
8.结果计算和表示.....	3
9.检测方法检出限、准确度和精密度.....	3
10.质量保障与控制.....	4
附录A 方标准溶液系列质量浓度.....	5
附录B 电感耦合等离子体质谱仪操作条件.....	6
附录C 方法检出限、准确度、精密度.....	7

# 前 言

本标准按照GB/T1.1给出的规则起草。

本标准由深圳市分析测试协会归口。

本标准主要起草单位：深圳市农产品质量安全检验检测中心

本标准主要起草人：瞿翠兰，张兵，钟仕花，张微，徐媛原，李凯华，张扬、钟雷响、聂婵。

本标准首次发布。

# 海水中多元素检测 电感耦合等离子体质谱法

## 1 适用范围

本标准规定了测定海水中 32 种元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于海水（盐度 $\leq 3\%$ ）中铍、铝、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、镓、砷、硒、银、镉、铊、钡、镧、铈、镨、钕、钐、钷、钇、铽、铈、铉、铊、铋、铀的测定。

本方法各元素的方法检出限为 $0.0104\mu\text{g/L}\sim 0.812\mu\text{g/L}$ 。各元素的方法检出限详见附录A。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 17378.3-2007 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存和运输。

## 3 原理

海水样品采用电感耦合等离子体质谱仪进行检测，根据元素的质谱图或特征离子进行定性，外标法定量。

## 4 试剂与材料

除非另有说明，本方法所使用的试剂均为优级纯，水为GB/T6682规定的一级水。

4.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$ ，优级纯或优级纯以上；

4.2 硝酸溶液：5+95（体积比）；

### 4.3 标准溶液

4.3.1 外标元素贮备液( $1000\text{mg/L}$ 或 $100\text{mg/L}$ )：铍、铝、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、镓、砷、硒、银、镉、铊、钡、镧、铈、镨、钕、钐、钷、钇、铽、铈、铉、铊、铋、铀，采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准贮备液。

4.3.2 内标元素贮备液( $1000\text{mg/L}$ )：钪、锆、铟、铪、铌、钽、铍等采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素内标标准贮备液。

### 4.4 标准溶液配制

4.4.1 混合标准工作溶液：吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液，用样品溶液(6.2中所

述样品)逐级稀释配成混合标准工作溶液系列,各元素质量浓度见表A.1。

注:依据样品消解溶液中元素质量浓度水平,适当调整标准系列中各元素质量浓度范围。

4.4.2 内标使用液:取适量内标单元素贮备液或内标多元素标准贮备液,用硝酸溶液(4.2)配制合适浓度的内标使用液,内标使用液浓度见A.2。

注:内标溶液既可在配制混合标准工作溶液和样品消化液中手动定量加入,亦可由仪器在线加入。

4.5 质谱仪调谐溶液:  $\rho=1.0\mu\text{g}/\text{L}$ 。

宜选用含有 Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 和 Bi 元素的溶液为质谱仪的调谐溶液。可直接购买有证标准溶液配制。

4.6 氦气(He):氦气(大于等于99.995%);

4.7 氩气(Ar):氩气(大于等于99.995%)或液氩;

## 5 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)配置耐高盐系统。

## 6 样品

### 6.1 样品采集

样品采集参照GB17378.3-2007的相关规定执行。

### 6.2 样品的保存

样品采集后立即用0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤处理,过滤水样加入适量的硝酸将酸度调节至 $\text{pH}<2$ 。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器的操作参考条件

仪器操作条件见表B.1,元素分析模式见表B.2。

### 7.2 仪器调谐

点燃等离子体后,仪器预热稳定30分钟。用质谱仪调谐溶液(4.5)对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐,在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下,质谱仪给出的调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。在涵盖待测元素的质量数范围内进行质量校正和分辨率校验,如果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%峰高处所对应的峰宽超过 $0.6\text{amu}\sim 0.8\text{amu}$ 的范围,应按照仪器使用说明书的要求将质量校正到正确值。

### 7.3 标准曲线的绘制

将混合标准工作溶液(4.4.1)注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,待测元素与所选内标元素响应值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

## 7.4 样品测定

按仪器设定的条件直接测定空白溶液和待测样品，得到分析空白值和样品测定值。

每个样品测定前，用硝酸溶液（4.2）冲洗系统直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。样品测定时应加入与绘制标准曲线相同量的内标使用液（4.4.2），在相同的仪器分析条件下进行测定。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，需用硝酸溶液（4.2）稀释后重新测定，稀释倍数为 $f$ 。

## 7.5 空白试样测定

按照与样品相同的测定条件测定空白样品。

## 8 结果计算和表示

### 8.1 计算方法

样品中元素含量按照公式（1）计算：

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times f \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho$ —样品中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ —样品中元素的上机浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_0$ —空白样品中元素的上机浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$f$ —稀释倍数。

### 8.2 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。

## 9 检测方法检出限、准确度和精密度

### 9.1 检出限

本实验室对含32种元素不同浓度水平的统一样品进行了测试，方法检出限测试数据详见附录表C.1。

### 9.2 准确度

本方法以空白海水样为基质，进行加标回收试验，各元素的加标浓度分别为  $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $5.0\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 、 $40.0\mu\text{g/L}$ 。将加标样品和空白样品按上述方法进行前处理，上机测试。结果表明：

$1\mu\text{g/L}$ ~ $10\mu\text{g/L}$  浓度加标时，32种元素类的平均回收率在78.01%-109.7%之间。

$10\mu\text{g/L}$ ~ $20\mu\text{g/L}$  浓度加标时，32种元素类的平均回收率在96.31%-102.6%之间。

$40\mu\text{g/L}$  浓度加标时，32种元素类的平均回收率在93.85%-107.3%之间。

方法准确度测试数据详见附录表C.2

### 9.3 精密度

样品中各元素含量大于100 $\mu\text{g/L}$ 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%;小于或等于100 $\mu\text{g/L}$ 且大于1 $\mu\text{g/L}$ 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%;小于或等于1 $\mu\text{g/L}$ 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

## 10 质量保障和质量控制

10.1 标准曲线: 每次分析样品均应绘制校准曲线。通常情况下,校准曲线的线性关系应达到0.995以上。

10.2 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%~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。如果发生基体干扰,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。

10.3 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可可是可接受的:(1)空白值应低于方法检出限;(2)低于每一批样品最低测定值的10%。否则需重新查找原因,重新分析直至合格之后才能分析样品。

10.4 实验室控制样品: 在每批样品中,应在试剂空白、样品基质中加入每种分析物质,其加标回收率应在70%~120%;也可以使用有证标准样品代替加标,其测定值应在标准测定的范围内。

## 附录 A

(资料性附录)

## 标准溶液系列质量浓度

A.1 ICP-MS方法中元素标准溶液系列质量浓度参见表A.1。

表A.1 ICP-MS方法中元素的标准溶液系列质量浓度

序号	元素	单位	标准系列质量浓度					
			系列1	系列2	系列3	系列4	系列5	系列6
1	铍	μg/L	1	5	10	20	40	100
2	铝	μg/L	1	5	10	20	40	100
3	钒	μg/L	1	5	10	20	40	100
4	铬	μg/L	1	5	10	20	40	100
5	锰	μg/L	1	5	10	20	40	100
6	钴	μg/L	1	5	10	20	40	100
7	镍	μg/L	1	5	10	20	40	100
8	铜	μg/L	1	5	10	20	40	100
9	锌	μg/L	1	5	10	20	40	100
10	镓	μg/L	1	5	10	20	40	100
11	砷	μg/L	1	5	10	20	40	100
12	硒	μg/L	1	5	10	20	40	100
13	银	μg/L	1	5	10	20	40	100
14	镉	μg/L	1	5	10	20	40	100
15	铯	μg/L	1	5	10	20	40	100
16	钡	μg/L	1	5	10	20	40	100
17	镧	μg/L	1	5	10	20	40	100
18	铈	μg/L	1	5	10	20	40	100
19	镨	μg/L	1	5	10	20	40	100
20	钕	μg/L	1	5	10	20	40	100
21	钐	μg/L	1	5	10	20	40	100
22	铈	μg/L	1	5	10	20	40	100
23	钐	μg/L	1	5	10	20	40	100

24	镉	μg/L	1	5	10	20	40	100
25	铈	μg/L	1	5	10	20	40	100
26	铊	μg/L	1	5	10	20	40	100
27	铋	μg/L	1	5	10	20	40	100
28	铊	μg/L	1	5	10	20	40	100
29	铊	μg/L	1	5	10	20	40	100
30	铅	μg/L	1	5	10	20	40	100
31	钍	μg/L	1	5	10	20	40	100
32	铀	μg/L	1	5	10	20	40	100

### A.2 ICP-MS方法中内标元素使用液参考浓度。

由于不同仪器采用的蠕动泵管内径有所不同，当在线加入内标时，需考虑使内标元素在样液中的浓度，样液混合后的内标元素参考浓度范围为25μg/L~100μg/L，低质量数元素可以适当提高使用液浓度。

## 附录 B

(资料性附录)

### 仪器参考条件

#### B.1 电感耦合等离子体质谱仪操作条件

电感耦合等离子体质谱仪操作条件见表B.1

表 B.1 电感耦合等离子体质谱仪操作条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1600w	雾化器	高盐雾化器
等离子体气流量	15.0L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量	0.6L/min	采样深度	8mm
辅助气流量	0.9L/min	采集模式	跳峰 (spectrum)
氦气流量	4.0ml/min	检测方式	自动
雾化室温度	2℃	每峰测定点数	3
样品提升速率	0.5r/min	重复次数	3

## B.2电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式

元素分析模式见表B.2

表 B.2 电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式

序号	元素名称	元素符号	分析模式	序号	元素名称	元素符号	分析模式
1	铍	Be	普通模式	17	镧	La	碰撞池模式
2	铝	Al	碰撞池模式	18	铈	Ce	碰撞池模式
3	钒	V	碰撞池模式	19	镨	Pr	碰撞池模式
4	铬	Cr	碰撞池模式	20	钕	Nd	碰撞池模式
5	锰	Mn	碰撞池模式	21	钐	Sm	碰撞池模式
6	钴	Co	碰撞池模式	22	铕	Eu	碰撞池模式
7	镍	Ni	碰撞池模式	23	钆	Gd	碰撞池模式
8	铜	Cu	碰撞池模式	24	镝	Dy	碰撞池模式
9	锌	Zn	碰撞池模式	25	铥	Ho	碰撞池模式
10	镓	Ga	碰撞池模式	26	铒	Er	碰撞池模式
11	砷	As	碰撞池模式	27	铥	Tm	碰撞池模式
12	硒	Se	碰撞池模式	28	镱	Yb	碰撞池模式
13	银	Ag	碰撞池模式	29	铊	Tl	碰撞池模式
14	镉	Cd	碰撞池模式	30	铅	Pb	碰撞池模式
15	铯	Cs	碰撞池模式	31	钍	Th	碰撞池模式
16	钡	Ba	碰撞池模式	32	铀	U	碰撞池模式

## B.3推荐的分析物质量待测元素和内标元素同位素的选择参考表

待测元素和内标元素同位素的选择参考见表B.3

表B.3 待测元素和内标元素同位素的选择参考表

序号	元素名称	m/z	内标	序号	元素名称	m/z	内标
1	Be	9	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	17	La	139	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
2	Al	27	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	18	Ce	140	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
3	V	51	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	19	Pr	141	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
4	Cr	52	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	20	Nd	146	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
5	Mn	55	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	21	Sm	147	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$

6	Co	59	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	22	Eu	153	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
7	Ni	60	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	23	Gd	157	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
8	Cu	63	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	24	Dy	163	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
9	Zn	66	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	25	Ho	165	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
10	Ga	71	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	26	Er	166	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
11	As	75	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	27	Tm	169	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
12	Se	78	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	28	Yb	172	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
13	Ag	107	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	29	Tl	205	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
14	Cd	111	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	30	Pb	208	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
15	Cs	133	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	31	Th	232	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
16	Ba	137	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	32	U	238	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$

## 附录 C

(资料性附录)

## 方法检出限、准确度、精密度

本方法的检出限见表C.1

表 C.1 方法检出限

序号	元素名称	元素符号	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )	序号	元素名称	元素符号	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	铍	Be	0.0952	0.2856	17	镧	La	0.0428	0.1284
2	铝	Al	0.285	0.855	18	铈	Ce	0.0444	0.1332
3	钒	V	0.109	0.327	19	镨	Pr	0.0180	0.054
4	铬	Cr	0.110	0.33	20	钕	Nd	0.0176	0.0528
5	锰	Mn	0.118	0.354	21	钐	Sm	0.0224	0.0672
6	钴	Co	0.0419	0.1257	22	铕	Eu	0.0156	0.0468
7	镍	Ni	0.0968	0.2904	23	钆	Gd	0.0308	0.0924
8	铜	Cu	0.205	0.615	24	镝	Dy	0.0324	0.0972
9	锌	Zn	0.532	1.596	25	铥	Ho	0.0152	0.0456
10	镓	Ga	0.119	0.357	26	铒	Er	0.0166	0.0498
11	砷	As	0.152	0.456	27	铥	Tm	0.0105	0.0315

12	硒	Se	0.812	2.436	28	镱	Yb	0.0240	0.072
13	银	Ag	0.0456	0.1368	29	铊	Tl	0.763	2.289
14	镉	Cd	0.0932	0.2796	30	铅	Pb	0.158	0.474
15	铯	Cs	0.0833	0.2499	31	钍	Th	0.0514	0.1542
16	钡	Ba	0.555	1.665	32	铀	U	0.0254	0.0762

本方法的准确度见表C.2

表 C.2 方法准确度

序号	项目	1 μg/L~10 μg/L 回收率 (%)	1 μg/L~10 μg/L 浓度变异系数(%)	10 μg/L~20 μg/L 回收率 (%)	10 μg/L~20 μg/L 浓度变异系数	40 μg/L 回收率 (%)	40 μg/L 浓度变异系数(%)
1	Be	98.83	2.49	96.61	2.20	93.85	1.71
2	Al	82.18	5.82	86.31	3.46	102.01	1.54
3	v	100.30	5.67	100.54	0.57	101.20	0.98
4	Cr	100.94	1.70	100.30	0.94	99.17	1.38
5	Mn	78.20	1.46	92.85	2.34	99.43	2.27
6	Co	99.51	1.45	102.60	1.45	100.77	0.99
7	Ni	101.0	5.58	101.70	1.87	99.21	1.63
8	Cu	78.01	2.32	88.41	2.86	98.09	2.20
9	Zn	97.67	7.26	98.10	4.60	107.33	2.22
10	Ga	95.67	5.06	99.90	3.06	101.80	1.23
11	As	92.61	5.71	94.64	6.75	105.35	2.54
12	Se	100.15	6.22	97.73	8.83	102.08	2.83
13	Ag	97.36	1.25	99.74	0.75	100.07	1.00
14	Cd	102.91	5.01	98.60	1.53	99.35	2.04
15	Cs	96.98	1.70	98.20	2.02	101.82	1.32
16	Ba	91.82	11.92	96.50	3.65	102.79	2.19
17	La	101.34	1.45	100.70	0.86	101.66	1.17
18	Ce	100.44	1.99	100.90	1.23	101.96	1.46
19	Pr	101.62	1.10	99.90	2.02	101.41	1.78
20	Nd	101.05	2.35	98.10	1.68	99.78	1.48
21	Sm	99.19	5.15	99.10	2.12	100.76	1.08
22	Eu	100.97	1.57	99.70	1.08	101.13	1.72
23	Gd	100.79	3.70	98.70	1.78	99.34	1.60
24	Dy	101.05	2.08	100.10	1.30	98.92	1.29
25	Ho	102.10	0.91	100.20	1.32	100.34	1.10
26	Er	101.00	1.59	99.00	0.88	99.85	0.87
27	Tm	101.45	1.81	99.70	0.75	100.13	1.34
28	Yb	99.67	2.30	100.70	2.51	99.76	1.57

## SZTT/SATA XX—XXXX

29	Tl	105.39	1.08	100.40	0.96	101.55	1.76
30	Pb	109.70	3.00	98.40	1.59	98.89	1.93
31	Th	100.46	2.00	100.10	0.70	101.59	1.17
32	U	96.17	1.94	98.20	1.35	100.36	1.45