



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法

Seawater — Determination of 11 elements — Online
pretreatment/inductively coupled plasma mass spectrometry
(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	6
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 注意事项	7
附 录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限	9
附 录 B（资料性附录）多原子离子、干扰校正方程、定量离子、监测离子、内标元素与分析模式	10
附 录 C（资料性附录）方法的精密度和正确度	12
附 录 D（资料性附录）硝酸的纯化方法	15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国海洋环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范海水中元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了海水中11种元素的在线预处理/电感耦合等离子体质谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录D为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省海洋生态环境监测中心、生态环境部华南环境科学研究所、生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心。

本标准验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站、广东省广州生态环境监测中心站、山东省青岛生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心和江苏省环境监测中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法

警告：实验中使用的硝酸、盐酸、乙酸、氨水等对人体健康有害，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定海水中 11 种元素的在线预处理/电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于海水中铜（Cu）、铅（Pb）、锌（Zn）、镉（Cd）、钴（Co）、镍（Ni）、钒（V）、铁（Fe）、锰（Mn）、铬（Cr）、钼（Mo）等 11 种元素的测定，也适用于盐度大于 3 的含盐地表水、地下水中以上 11 种元素的测定。

本方法各元素的方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。各元素的方法检出限详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.4 海洋监测规范 第 4 部分：海水分析

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品经过滤后酸化至 $\text{pH}<2$ ，不同的元素采用不同的自动预处理方式。铬、钼采用在线稀释方式进入电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）分析，铜、铅、锌、镉、钴、镍、钒、铁、锰采用在线螯合预富集方式，待测元素在适宜的酸度下富集在螯合柱上，经纯水冲洗去除样品中盐分基质，再采用硝酸溶液反冲洗螯合柱，洗脱的待测元素进入 ICP-MS 分析。根据元素的质谱图或特征离子定性，内标法定量。

4 干扰和消除

4.1 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 ICP-MS 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 B 中表 B.1。同量异位素干扰可使用干扰校正方程校正,主要的干扰校正方程见附录 B 中表 B.2。氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数消除。

4.2 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、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、基体匹配、直接稀释、螯合富集等措施消除。

5 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试剂,实验用水为新制备的不含目标化合物的蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

5.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$, $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

5.2 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$, $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

5.3 乙酸 (CH_3COOH): $\rho=1.05 \text{ g/mL}$, $w \geq 99.8\%$ 。

5.4 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): $w \geq 28\%$ 。

5.5 氯化钠 (NaCl)。

5.6 乙酸铵溶液 (pH: 6.0 ± 0.5)。

向盛有 300 mL 水的洁净 1 L 试剂瓶中加入 280 mL 乙酸 (5.3) 和 290 mL 氨水 (5.4),用水稀释到 1 L,用乙酸 (5.3) 或氨水 (5.4) 调节 pH 值为 6.0 ± 0.5 ,临用现配。

5.7 硝酸溶液 I。

用硝酸 (5.1) 和水按 1:99 的体积比混合,常温避光保存 90d。

5.8 硝酸溶液 II。

用硝酸 (5.1) 和水按 10:90 的体积比混合,常温避光保存 90d。

5.9 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$ 。

量取 4.2 mL 盐酸 (5.2),缓慢加入 50 mL 水中,用水稀释至 100 mL,临用现配。

5.10 单元素标准贮备液: $\rho=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,按照标准溶液证书要求保存。

5.11 混合标准贮备液: $\rho=50.0 \text{ mg/L}$ 。

可根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质及待测元素的含量,将元素分组配制成浓度为 50.0 mg/L 的混合标准贮备液, 4°C 以下冷藏保存,保存期为 2 a。亦可购买有证标准溶液,按照标准溶液证书要求保存。

5.12 混合标准使用液: $\rho=1.00 \text{ mg/L}$ 。

根据元素的性质，用硝酸溶液 I（5.7）稀释标准贮备液（5.10 或 5.11），4℃以下冷藏保存，保存期为 1 a。

5.13 内标标准贮备液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。

宜选用 ^{45}Sc 、 ^{74}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re 、 ^{209}Bi 等为内标元素（内标元素的选取可参考附录 B 中表 B.3）。可直接购买有证标准溶液配制，用硝酸溶液 I（5.7）稀释至 10.0 mg/L ，4℃以下冷藏保存，保存期为 2 a。

5.14 内标标准使用液。

用硝酸溶液 I（5.7）稀释内标标准贮备液（5.13），配制内标标准使用液，4℃以下冷藏保存，保存期为 1 a。

注：不同仪器采用不同内径蠕动管在线加入内标，因此配制内标标准使用液时应确保内标标准使用液进入 ICP-MS 中的浓度约为 $5\text{ }\mu\text{g/L}\sim 50\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

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

宜选用含有 Li、Be、Y、Mg、Co、In、Pb、Tl 和 Bi 等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，用硝酸溶液 I（5.7）稀释至 $10\mu\text{g/L}$ 。

5.16 氦气：碰撞气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.17 氦气：反应气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.18 氩气：等离子气、冷却气、载气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 样品瓶：100 mL，聚丙烯、聚乙烯或聚四氟乙烯材质。

6.2 电感耦合等离子体质谱仪：扫描质量范围为 $5\text{ amu}\sim 250\text{ amu}$ ，在 10%峰高处的峰宽应介于 $0.6\text{ u}\sim 0.8\text{ amu}$ ，具有碰撞反应池。

6.3 螯合柱： 50 mm （柱长） $\times 4\text{ mm}$ （内径） $\times 5\text{ }\mu\text{m}$ （粒径）的亚氨基二乙酸与乙二胺三乙酸混合树脂柱，亚氨基二乙酸与乙二胺三乙酸的质量比为 93:7，或其他等效螯合柱。

6.4 在线预处理进样设备：配备在线稀释、在线螯合预富集 2 种预处理模式，与电感耦合等离子体质谱仪联机使用，实现自动进样，设备所配进样瓶为聚丙烯、聚乙烯或聚四氟乙烯材质。

6.5 滤膜：孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ，醋酸纤维材质。临用前，用镊子夹取滤膜边缘逐张地竖直向下浸入盐酸溶液（5.9）中，浸泡至少 12 h 后，用水冲洗至中性，放入带盖的聚丙烯塑料盒中密封待用。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 442.3、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。样品采集后立即用滤膜（6.5）过滤，弃去初始滤液 50 mL，用少量滤液润洗样品瓶（6.1），收集 100 mL

滤液于样品瓶（6.1）中，立即冷冻保存，或加入适量硝酸（5.1）调节 pH 值至 <2 后常温保存，有效期均为 90 d。样品冷冻保存时，分析前应常温解冻后加入适量硝酸（5.1）调节 pH 值至 <2。

7.2 空白试样的制备

以硝酸溶液 I（5.7）代替样品，进行空白试样测定。

8 分析步骤

8.1 仪器调试

8.1.1 仪器参考条件

按照仪器使用说明书的要求调整在线预处理设备的进样条件。不同型号的 ICP-MS 的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书设定碰撞模式和反应模式。ICP-MS 仪器参考条件见表 1。干扰方程见附录 B 中的表 B.2，各元素的推荐质量数、内标元素与分析模式见附录 B 中表 B.3。

表 1 仪器参考条件

功率（W）	采样锥和截取锥材质	载气流速（L/min）	冷却气流速（L/min）	检测方式
1600	Pt 或 Ni	1.06	18	跳峰，自动测定 3 次

8.1.2 仪器调谐

8.1.2.1 点燃等离子体，仪器预热稳定 30 min。

8.1.2.2 用质谱仪调谐溶液（5.15）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 ICP/MS 仪器规定的条件下，质谱仪调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差应 ≤5%。

8.1.2.3 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异超过 ±0.1 amu 或调谐元素信号在 10%峰高所对应的峰宽超过 0.6 amu~0.8 amu，应依照仪器使用说明书的要求校正质谱。

8.2 工作曲线的绘制

8.2.1 在线螯合预富集模式

分别移取适量混合标准使用液（5.12），用硝酸溶液 I（5.7）配制至少 6 个浓度点的标准系列，11 种元素的质量浓度见表 2（此为参考浓度）。将配制好的标准系列溶液转移至在线预处理进样设备（6.4）的进样瓶中，除 Cr、Mo 以外的 9 种元素选择在线螯合预富集模式，按照浓度由低到高的顺序，依次对标准系列溶液进行预处理，用在线预处理进样设备（6.4）在线加入内标标准使用液（5.14），并用 ICP-MS 进行测定。按照表 2 中不同元素选择不同

的浓度进行线性拟合，以元素浓度为横坐标，以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立工作曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

表 2 各元素标准系列溶液参考浓度

元素	标准溶液浓度 (μg/L)					
Cr、Mo	0	0.400	1.20	4.80	9.60	20.0
Cu、Zn、Ni、Mn	0	0.300	1.00	3.00	5.00	10.0
Pb、Cd、Co	0	0.080	0.200	0.400	0.800	2.00
V	0	0.080	0.200	1.00	5.00	10.0
Fe	0	1.20	2.40	4.80	9.60	20.0

8.2.2 在线稀释模式

采用在线稀释模式分析的 Cr、Mo，可选择以下任一种方法配制工作曲线。

基体匹配法：用氯化钠（5.5）配制盐度为 30 的基体溶液（含 1%硝酸）。以该基体溶液为溶剂，配制标准系列溶液，参考浓度见表 2。将配制好的标准系列溶液转移至在线预处理进样设备（6.4）的进样瓶中，选择在线稀释模式进样（参考稀释倍数为 10 倍），按照浓度由低到高的顺序，依次对标准系列溶液进行预处理，用在线预处理进样设备（6.4）在线加入内标标准使用液（5.14），用 ICP-MS 进行测定。以元素浓度为横坐标，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含量计算。

标准加入法：取本分析批次中盐度最高的 1 个待测样品，作为标准加入法工作曲线零点，向进样瓶中加入标准使用液，使 Cr、Mo 加标浓度为表 2 中所列参考浓度，由此制得标准系列溶液。将配制好的标准系列溶液转移至在线预处理进样设备（6.4）的进样瓶中，选择在线稀释模式进样（参考稀释倍数为 10 倍），按照浓度由低到高的顺序，依次对标准系列溶液进行预处理，用在线预处理进样设备（6.4）在线加入内标标准使用液（5.14），用 ICP-MS 进行测定。以加标浓度为横坐标，样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立工作曲线，曲线反向延长所得到的 X 轴上负值的绝对值即为样品中待测元素的浓度。同批次的基体相近的样品测定后，以样品信号与内标信号的比值代入上述曲线计算所得结果与初始用于标准加入法的待测样品浓度之和即为被测样品真实浓度。

8.3 试样测定

取适量样品置于在线预处理进样设备（6.4）的进样瓶中，按照与绘制工作曲线相同的条件选择预处理模式并测定。超过曲线最高浓度点的样品，应减小取样量并用硝酸溶液 I（5.7）稀释后重新测定，稀释倍数为 D 。

8.4 空白试样测定

按照与试样测定（8.3）相同的步骤测定空白试样（7.2）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中元素含量按照公式（1）计算。

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

式中： ρ ——样品中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由工作曲线计算所得稀释后试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_2 ——由工作曲线计算所得试剂空白中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——样品的稀释倍数。

注：采用标准加入法时， ρ_1 为经曲线计算所得结果与初始用于标准加入法的待测样品浓度之和，即为被测样品真实浓度。

9.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限保持一致。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对Pb、Co浓度为0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.06 $\mu\text{g/L}$ ，Cd浓度为0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.15 $\mu\text{g/L}$ ，Cr浓度为0.3 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 $\mu\text{g/L}$ ，Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为0.5 $\mu\text{g/L}$ ~1.5 $\mu\text{g/L}$ ，Mo浓度为5 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 的实际非统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0.00%~23%。

6家实验室分别对Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为5 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ ，Mo浓度为10 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$ 的实际非统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0.30%~4.6%。

6家实验室分别对Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn、Mo浓度为35 $\mu\text{g/L}$ ~45 $\mu\text{g/L}$ 的实际非统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0.29%~4.8%。

精密度结果参见附录 D 中表 D.1。

10.2 正确度

6家实验室分别对Pb、Cd、Co、V浓度为0.02 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为0.02 $\mu\text{g/L}$ ；Cu、Zn、Ni浓度为0.1 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为0.1 $\mu\text{g/L}$ ；Fe、Mn浓度为0.2 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为0.2 $\mu\text{g/L}$ ；Cr、Mo浓度为0.5 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为0.5 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围为72.0%~127%，加标回收率最终值范围为93.3% $\pm$ 25.0%~110% $\pm$ 19.5%。

6家实验室分别对11种元素浓度为5 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为5 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围为74.2%~120%，加标回收率最终值范围为92.5% $\pm$ 22.8%~105% $\pm$ 23.3%。

6家实验室分别对11种元素浓度为20 µg/L，加标浓度为20 µg/L的统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围为85.0%~121%，加标回收率最终值范围为102%±21.3%~107%±19.0%。

正确度结果参见附录 D 中表 D.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 工作曲线

每批次样品分析前均应绘制工作曲线。通常情况下，曲线的相关系数应达到 0.999 以上。

11.2 内标

每批次样品分析过程中均应监测内标的强度。试样中内标的响应值应位于工作曲线响应值的 70%~130%范围内，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。如果发现样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

11.3 空白

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白或全程序空白，空白值应符合下列情况之一时方可接受：（1）空白值低于方法检出限；（2）低于标准限值的 10%；（3）低于每批次样品最低测定值的 10%。否则应查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

11.4 连续校准

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）插入分析 1 个工作曲线中间浓度点溶液，对仪器进行校准。测定结果与实际浓度值相对偏差应在±10%以内，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 1 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在±30%以内。

11.5 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

11.6 基体加标和标准样品

每批次样品应至少分析 1 个基体加标或相同基体的有证标准样品，测定的加标回收率应在 70%~130%之间，有证标准样品测定结果应在证书标称值范围内。

12 注意事项

12.1 硝酸纯度若不满足方法空白要求，需对硝酸进行纯化，纯化方法参见附录 D，也可以

采用更高纯度的硝酸。

12.2 所有元素的标准溶液配制后均应在密封的聚四氟乙烯瓶、聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

附 录 A
(规范性附录)
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.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	元素名称	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1	Cr	0.1	0.4
2	Mo	0.1	0.4
3	Cu	0.05	0.2
4	Pb	0.02	0.08
5	Zn	0.07	0.28
6	Cd	0.02	0.08
7	Ni	0.03	0.12
8	Fe	0.3	1.2
9	Mn	0.09	0.36
10	Co	0.02	0.08
11	V	0.02	0.08

附 录 B
(资料性附录)

多原子离子干扰、干扰校对方程、定量离子、监测离子、内标元素与分析模式

本方法中各待测元素 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰见表 B.1，所对应质量数的干扰校对方程见表 B.2，各元素的推荐质量数、内标元素与分析模式见表 B.3。

表 B.1 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

多原子离子	质量数	受干扰元素	多原子离子	质量数	受干扰元素
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50	V,Cr	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	51	V	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	52	Cr
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	54	Cr	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr,Fe
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	55	Mn	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	56	Fe
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	57	Fe	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	63	Cu
$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	63	Cu	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}_2^+$	64	Zn
$^{130}\text{Ba}^{2+}$	65	Cu	$^{132}\text{Ba}^{2+}$	66	Cu
$^{134}\text{Ba}^{2+}$	67	Cu	TiO	62-66	Ni,Cu,Zn
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo	MoO	108-116	Cd
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo	ZrO	106-112	Cd
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	98	Mo	—	—	—
注：“—”表示无此项内容。					

表 B.2 ICP-MS 测定中常用干扰校对方程

质量数	干扰校对方程	适用模式
^{51}V	$^{51}\text{M} - 3.127 \times (^{53}\text{M} - 0.113 \times ^{52}\text{M})$	标准
^{98}Mo	$^{98}\text{M} - 0.146 \times ^{99}\text{M}$	标准
^{111}Cd	$^{111}\text{M} - 1.073 \times ^{108}\text{M} - 0.712 \times ^{106}\text{M}$	标准
^{114}Cd	$^{114}\text{M} - 0.027 \times ^{118}\text{M} - 1.63 \times ^{108}\text{M}$	标准
^{114}Cd	$^{114}\text{M} - 0.027 \times ^{118}\text{M}$	碰撞
^{115}In	$^{115}\text{M} - 0.016 \times ^{118}\text{M}$	标准
^{208}Pb	$^{206}\text{M} + ^{207}\text{M} + ^{208}\text{M}$	标准、碰撞
注：“M”为元素通用符号。		

表 B. 3 各元素的推荐质量数、内标元素与分析模式

序号	元素	质量数	内标元素	分析模式
1	Cr	52、53	^{45}Sc , ^{115}In	碰撞、反应
2	Mo	98、95	^{74}Ge , ^{115}In	碰撞、反应
3	Cu	65、63	^{74}Ge , ^{115}In	碰撞、反应
4	Pb	208、207	^{209}Bi , ^{115}In	碰撞、反应
5	Zn	64、66	^{74}Ge , ^{115}In	碰撞、反应
6	Cd	111、114	^{115}In	碰撞、反应
7	Ni	60、61	^{45}Sc , ^{115}In	碰撞、反应
8	Fe	56、54	^{45}Sc , ^{115}In	碰撞、反应
9	Mn	55	^{45}Sc , ^{115}In	碰撞、反应
10	Co	59	^{45}Sc , ^{115}In	碰撞、反应
11	V	51、50	^{45}Sc , ^{115}In	碰撞、反应

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和正确度

方法的精密度和正确度数据见表 C.1 和表 C.2。

表 C.1 方法的精密度

序号	元素	浓度范围 (μg/L)	平均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
实际海水和含盐地表水样品, Pb、Co浓度为0.02 μg/L~0.05 μg/L, Cd浓度为0.05 μg/L~0.15 μg/L, Cr浓度为0.3 μg/L~1.0 μg/L, Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为0.5 μg/L~1.5 μg/L, Mo浓度为5 μg/L~10 μg/L。				
1	Cr	0.3~1.0	0.655	1.1~4.6
2	Mo	5~10	7.43	0.63~7.0
3	Cu	0.5~1.5	1.07	0.46~7.7
4	Pb	0.02~0.06	0.040	0.89~23
5	Zn	0.5~1.5	1.02	0.50~9.2
6	Cd	0.05~0.15	0.087	0.89~5.6
7	Ni	0.5~1.5	0.961	0.43~6.0
8	Fe	0.5~1.5	0.962	0.080~12
9	Mn	0.5~1.5	1.17	0.38~4.4
10	Co	0.02~0.06	0.036	0.00~13
11	V	0.5~1.5	1.21	0.31~5.9
实际海水和含盐地表水样品, Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为5 μg/L~10 μg/L, Mo浓度为10 μg/L~20 μg/L。				
1	Cr	5~10	7.50	0.93~3.4
2	Mo	10~20	13.9	0.75~3.2
3	Cu	5~10	7.26	0.72~2.5
4	Pb	5~10	6.27	0.57~2.9
5	Zn	5~10	7.48	0.36~4.6
6	Cd	5~10	7.08	0.90~3.6
7	Ni	5~10	7.15	0.87~3.5
8	Fe	5~10	7.17	0.86~4.4
9	Mn	5~10	7.40	0.86~2.4
10	Co	5~10	6.91	0.51~3.0
11	V	5~10	7.84	0.30~3.5
实际海水和含盐地表水样品, 浓度为35 μg/L~45 μg/L。				
1	Cr	35~45	39.4	0.61~3.2
2	Mo	35~45	40.4	0.38~1.8
3	Cu	35~45	40.7	0.63~2.7
4	Pb	35~45	39.4	0.29~4.5
5	Zn	35~45	40.9	0.39~3.0
6	Cd	35~45	39.4	0.44~4.7
7	Ni	35~45	39.8	0.45~4.1

序号	元素	浓度范围 (μg/L)	平均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
8	Fe	35~45	40.1	0.60~4.3
9	Mn	35~45	40.6	0.42~4.8
10	Co	35~45	39.6	0.66~3.4
11	V	35~45	40.8	0.56~3.4

表 C.2 方法的正确度

序号	元素	平均样品浓度(μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)
加标浓度: Pb、Cd、Co、V浓度为0.02 μg/L, 加标浓度为0.02 μg/L; Cu、Zn、Ni浓度为0.1 μg/L, 加标浓度为0.1 μg/L; Fe、Mn浓度为0.2 μg/L, 加标浓度为0.2 μg/L; Cr、Mo浓度为0.5 μg/L, 加标浓度为0.5 μg/L。						
1	Cr	1.00	92.0~108	100	7.2	100±11.6
2	Mo	1.02	86.3~110	101	8.8	101±17.5
3	Cu	0.20	72.0~111	99.5	14.3	99.5±28.6
4	Pb	0.05	100~121	110	9.7	110±19.5
5	Zn	0.22	99.0~127	105	11.0	105±22.0
6	Cd	0.04	78.7~109	97.2	10.6	97.2±21.3
7	Ni	0.21	90.6~120	103	9.4	103±18.8
8	Fe	0.48	99.0~126	107	10.6	107±21.2
9	Mn	0.41	85.4~118	100	10.8	100±21.5
10	Co	0.04	95.4~112	104	5.5	104±11.0
11	V	0.04	77.1~105	93.3	12.5	93.3±25.0
加标浓度: 元素浓度为5.00 μg/L, 加标浓度为5.00 μg/L。						
1	Cr	10.1	87.2~108	100	8.0	100±16.0
2	Mo	9.96	88.8~113	100	8.2	100±16.4
3	Cu	10.1	87.6~117	105	11.7	105±23.3
4	Pb	10.0	98.4~106	102	3.0	102±6.0
5	Zn	10.5	87.0~120	104	10.7	104±21.4
6	Cd	10.1	92.4~116	101	8.8	101±17.6
7	Ni	10.0	87.8~106	96.5	6.1	96.5±12.2
8	Fe	9.78	74.2~104	92.5	11.4	92.5±22.8
9	Mn	10.3	88.2~111	101	8.4	101±16.9
10	Co	10.0	90.2~109	101	6.8	101±13.6
11	V	10.2	88.6~113	101	9.8	101±19.6
加标浓度: 元素浓度为20.0 μg/L, 加标浓度为20.0 μg/L。						
1	Cr	40.1	93.0~103	100	3.7	100±7.3
2	Mo	40.4	85.0~107	100	8.0	100±16.1
3	Cu	40.4	95.2~109	101	6.1	101±12.2
4	Pb	41.2	98.3~121	107	9.5	107±19.0
5	Zn	40.6	96.3~111	100	5.5	100±11.0
6	Cd	40.5	93.2~117	102	8.3	102±16.5
7	Ni	39.8	92.0~117	100	8.6	100±17.1

序号	元素	平均样品浓度(μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)
8	Fe	40.2	88.5~116	103	9.4	103±18.8
9	Mn	40.7	93.0~117	102	8.8	102±17.6
10	Co	40.6	90.4~117	102	10.7	102±21.3
11	V	40.4	93.1~115	102	7.2	102±14.4

附 录 D
(资料性附录)
硝酸的纯化方法

D.1 适用范围

本方法规定了硝酸的纯化方法。

本方法适用于硝酸的纯化。

D.2 方法原理

硝酸纯化利用热辐射原理，在低于硝酸沸点 10~20℃ 温度下进行缓慢的表面蒸发，逸出的硝酸蒸汽经冷凝成液体后流出并收集，而金属杂质等尽可能保留在液体中，从而实现硝酸的高效纯化。

D.3 仪器和设备

D.3.1 蒸馏器：主体材质选用高纯 PFA 或 PTFE 等，材质应具有极低的金属溶出率，能确保硝酸在蒸馏过程中不被设备材质污染。加热系统应使硝酸受热均匀，避免局部过热导致飞溅或夹带出杂质，同时能提高蒸发速率。

D.3.2 冷凝系统：配备冷凝装置，确保硝酸蒸汽能快速冷凝成液体，提高蒸馏效率，同时减少酸雾逸出，降低对环境的影响。

D.3.3 收集容器：采用 PFA、FEP 等具有良好化学稳定性和低吸附性材质的高纯试剂瓶，在使用前需清洗干净，防止收集过程中对高纯硝酸造成二次污染。

D.3.4 其他辅助材料：连接管道采用 PFA、FEP 等材质，确保系统密封性良好，防止泄漏，防止外界杂质进入。

D.4 操作步骤

D.4.1 准备工作：检查蒸馏设备各部件连接是否紧密，冷凝水管道是否通畅，通风系统是否正常。将待纯化的硝酸缓慢倒入蒸馏器中，注意避免产生飞溅和气泡。

D.4.2 加热与蒸馏：设定蒸馏温度，开启加热系统进行亚沸蒸馏。加热过程中密切关注温度变化，确保温度波动 $\leq \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。硝酸逐渐蒸发形成蒸汽，通过蒸馏器顶部管道进入冷凝系统。

D.4.3 冷凝与收集：硝酸蒸汽在顶部遇冷迅速冷凝成液体，沿冷凝管内壁流入收集容器中。在收集过程中，可根据馏出液的初始和末尾阶段杂质含量较高的特点，实现头酸、成品酸及尾酸的切换收集，避免造成污染。

D.4.4 结束操作：当蒸馏达到预定时间或收集到足够量的高纯硝酸后，关闭加热系统，待

蒸馏器和冷凝系统冷却至室温后，关闭冷凝系统。取出收集容器，密封保存高纯硝酸，同时对蒸馏器和管道进行清洗，为下一次蒸馏做准备。
