

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB 37/T 3459—2018

山东省固定污染源废气 颗粒物中铜、锌的 测定 电感耦合等离子体质谱法

Stationary source emission of Shandong - Determination of copper and zinc in
ambient particulate matter-Inductively coupled plasma/mass spectrometry

地方标准信息服务平台

2018 - 12 - 29 发布

2019 - 01 - 29 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
4.1 质谱型干扰.....	1
4.2 非质谱型干扰.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
6.1 电感耦合等离子体质谱仪.....	2
6.2 无组织排放废气采样设备.....	2
6.3 烟尘采样器.....	3
6.4 微波消解仪.....	3
6.5 可调温电热板.....	3
6.6 全自动消解仪.....	3
6.7 剪刀.....	3
6.8 镊子.....	3
6.9 其他.....	3
7 样品.....	3
7.1 样品的采集.....	3
7.2 现场空白.....	3
7.3 样品的保存.....	3
7.4 试样的制备.....	3
7.5 实验室样品空白的制备.....	5
8 分析步骤.....	5
8.1 仪器调谐.....	5
8.2 校准曲线绘制.....	5
8.3 样品测定.....	5
8.4 空白试验.....	5
9 结果计算与表示.....	5
9.1 结果计算.....	5
9.2 结果表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6

10.1 精密度.....	6
10.2 准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	6
11.1 仪器.....	6
11.2 内标.....	6
11.3 校准曲线.....	6
11.4 空白实验.....	7
11.5 平行样.....	7
11.6 质控样品分析.....	7
12 注意事项.....	7
13 废弃物的处置.....	7
附 录 A（资料性附录） 方法检出限和测定下限.....	1
附 录 B（资料性附录） 常见多原子离子干扰.....	1
附 录 C（资料性附录） 方法精密度.....	1
附 录 D（资料性附录） 方法准确度、加标回收率.....	3

地方标准信息服务平台

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。
本标准由山东省生态环境厅提出并监督实施。
本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。
本标准起草单位：山东省环境监测中心站。
本标准主要起草人：刘伟、岳太星、侯晨晓、翟振国、赵燕芳、王梅、谷树茂、金玲仁。

地方标准信息服务平台

山东省固定污染源废气 颗粒物中铜、锌的测定 电感耦合等离子体质谱法

警告：实验中使用的硝酸、盐酸、氢氟酸具有挥发性和腐蚀性，操作时应按要求佩戴防护用品，整个实验过程必须在通风橱中进行操作。

1 范围

本标准规定了测定山东省固定污染源无组织排放和有组织排放废气颗粒物中铜、锌的电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于固定污染源无组织排放和有组织排放废气颗粒物中铜、锌的测定。

当无组织排放废气采样量为 10 m^3 （标准状态），有组织排放废气采样量为 1.0 m^3 （标准状态干烟气）时，本标准采用不同前处理方法的检出限和测定下限见附录A。

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 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 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

3 方法原理

用石英纤维滤膜采集固定污染源无组织排放废气中的颗粒物，用石英纤维滤筒采集有组织排放废气中的颗粒物，采用硝酸-盐酸溶液浸提或硝酸-氢氟酸-(过氧化氢)-高氯酸全量消解体系，经微波消解或电热板消解制备成溶液。利用电感耦合等离子体质谱仪测定铜、锌的含量。

4 干扰和消除

4.1 质谱型干扰

铜、锌的质谱型干扰主要包括多原子离子干扰、氧化物干扰和双电荷干扰等，可以通过干扰校正方程、仪器测量条件优化以及碰撞反应池技术解决。宜使用的同位素为 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn ，存在的多原子离子干扰参见附录B。

4.2 非质谱型干扰

非质谱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，可通过稀释、内标法、仪器测量条件优化或标准加入法等消除。

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或更高纯度级别的试剂，实验用水应符合GB/T 6682一级水的相关要求。

- 5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.3 过氧化氢： $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ，优级纯。
- 5.4 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.16 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.5 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.67 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.6 硝酸-盐酸混合溶液：于约 500 ml 水中加入 55.5 ml 硝酸（5.1）和 167.5 ml 盐酸（5.2），用水稀释至 1 L。
- 5.7 硝酸溶液（1+1）：于 400 ml 水中加入 500 ml 硝酸（5.1），用水稀释至 1 L。
- 5.8 硝酸溶液（1+99）：于 400 ml 水中加入 10.0 ml 硝酸（5.1），用水稀释至 1 L。
- 5.9 铜标准储备液： $\rho(\text{Cu}) = 1\ 000 \text{ mg/L}$ ，准确称取 1.0000g 光谱纯金属铜，用硝酸溶液（5.1）溶解，定容至 1 000 ml。也可购买市售有证标准溶液。
- 5.10 锌标准储备液： $\rho(\text{Zn}) = 1\ 000 \text{ mg/L}$ ，准确称取 1.0000g 光谱纯金属锌，用硝酸溶液（5.1）溶解，定容至 1 000 ml。也可购买市售有证标准溶液。
- 5.11 铜、锌标准中间液： $\rho(\text{Cu}) = 10 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{Zn}) = 10 \text{ mg/L}$ ，准确吸取铜标准储备液（5.9）和锌标准储备液（5.10）各 10.00 ml 至 1000 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）稀释至标线，混匀。
- 5.12 铜、锌标准使用液： $\rho(\text{Cu}) = 1 \text{ mg/L}$ ， $\rho(\text{Zn}) = 1 \text{ mg/L}$ ，准确吸取铜标准储备液（5.11）10.00 ml 至 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）稀释至标线，混匀。
- 5.13 内标标准溶液：购买锆、铈有证标准溶液，或使用高纯度的金属或相应的金属盐类（基准或高纯试剂）进行配制。根据仪器需要，配制浓度为 1.0 mg/L 或 100.0 $\mu\text{g/L}$ ，介质为 1% 硝酸。
- 5.14 质谱仪调谐溶液：需含有足以覆盖全质谱范围的元素离子，包括 Li、Mg、Co、Y、Ce、Tl 等。可根据质谱仪要求选择适宜的浓度。
- 5.15 石英纤维滤膜：对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物阻隔效率不低于 99%，本底浓度值应满足测定要求。
- 5.16 石英纤维滤筒：对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物阻隔效率不低于 99%，本底浓度值应满足测定要求。
- 5.17 氩气：纯度不低于 99.99%。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪

质量范围为 5 amu~250 amu，分辨率在 10% 峰高处对应的峰宽应优于 1 amu。

6.2 无组织排放废气采样设备

大流量采样器：采样器工作点流量为 1.05 m^3/min 。

中流量采样器：采样器工作点流量为 100 L/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的要求。

6.3 烟尘采样器

采样流量为5 L/min~80 L/min，其他性能和技术指标符合HJ/T 48的规定。

6.4 微波消解仪

具有程式化功率设定功能，配备PFA、Teflon或同级材质的50.0 ml~100.0 ml微波消解罐。

6.5 可调温电热板

温度控制40 ℃~250 ℃，控温精度优于±5 ℃。

6.6 全自动消解仪

具有自动添加试剂、精确程序控温、加热、消解、振荡混匀、赶酸和定容功能，配备PFA、Teflon或同级材质的50.0 ml消解管。

6.7 剪刀

陶瓷材质。

6.8 镊子

聚四氟乙烯或竹子材质。

6.9 其他

一般实验室常用仪器和装备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 无组织排放废气颗粒物样品采集按照 HJ/T 55 中相关要求设置监测点位。采样过程按照 HJ 194 中颗粒物采样的要求执行，滤膜样品废气采集量至少 10 m³（标准状态）。当铜或锌浓度较低时，可适当增加采样体积，采样时应详细记录采样环境条件。

7.1.2 有组织排放废气样品按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中颗粒物采样的要求执行。滤筒样品废气采集量至少 1.0 m³（标准状态干烟气）。当铜或锌浓度较低时，可适当增加采样体积。当管道内烟气温度高于铜或锌的熔点时，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于铜或锌的熔点。

7.2 现场空白

每次采样至少取同批号滤膜两张或滤筒两个，带到采样现场作为现场空白样品。

7.3 样品的保存

滤膜样品采集后将有颗粒物面两次向内对折，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或样品专用容器中密闭保存。

分析前样品保存在15~30℃的环境下，保存最长期限为180天。

7.4 试样的制备

7.4.1 硝酸-盐酸浸提

7.4.1.1 微波消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入10.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤膜碎片浸没其中，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 min。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，以10 ml水淋洗内壁，摇匀，静置0.5 h进行浸提，过滤，定容至50.0 ml，摇匀待测。也可先定容至50.0 ml，经离心分离后取上清液进行测定。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入25.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤筒碎片浸没其中，其它操作同滤膜样品消解，最终定容至100.0 ml。

7.4.1.2 电热板（全自动消解仪）消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解容器中，加入10.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤膜碎片浸没其中，插入回流漏斗或盖上表面皿，在100±5℃加热回流2.0 h，然后冷却。以10 ml水淋洗内壁，摇匀，静置0.5 h进行浸提，过滤，定容至50.0 ml，摇匀待测。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入25.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤筒碎片浸没其中，其它操作同滤膜样品消解，最终定容至100.0 ml。

7.4.2 全量消解

7.4.2.1 硝酸-氢氟酸-过氧化氢-高氯酸微波消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入1.5 ml氢氟酸（5.4），使滤膜溶解完全，再加入5.0 ml硝酸（5.1），1.0 ml过氧化氢（5.3），摇动消解罐，待反应不再剧烈后加盖旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为180℃、消解持续时间为15 min。消解结束后，取出消解罐，冷却后置于配套电热板上或转移入Teflon烧杯中，加入0.5 ml高氯酸（5.5），在电热板上赶酸至近干，取下冷却，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

7.4.2.2 硝酸-氢氟酸-高氯酸电热板消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于Teflon烧杯中，加入2.0 ml氢氟酸（5.4），使滤膜溶解完全，加入10.0 ml硝酸（5.1），插入回流漏斗或盖上表面皿，低温加热并保持微沸1.0 h，然后取下冷却，取下回流漏斗或表面皿，加入1.0 ml高氯酸（5.5），升高温度消解，赶酸至近干，取下冷却，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于Teflon烧杯中，加入10.0 ml氢氟酸（5.4），使滤筒体积减小，摇动烧杯，使滤筒碎片浸没其中，静置5 min后，加入10.0 ml硝酸（5.1），插入回流漏斗或盖上表面皿，低温加热并保持微沸1.0 h，加热过程中不时摇动烧杯，使滤筒消解彻底。若仍有滤筒碎片，再加入1.0 ml氢氟酸（5.4），直至消解彻底。然后取下冷却，取下回流漏斗或表面皿，加入1.0 ml高氯酸（5.5），升高温度消解，赶酸至近干，取下冷却，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

注：若有机物含量较多，可适当增加高氯酸用量。

7.4.2.3 硝酸-氢氟酸-高氯酸全自动消解仪消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入1.5 ml氢氟酸（5.4），使滤膜溶解完全，加入6.0 ml硝酸溶液（5.1），插入回流漏斗，加热至120 °C并保持0.5 h，再加热至140 °C并保持1.0 h，取下回流漏斗，冷却2 min后加入1.0 ml高氯酸（5.5），加热至160 °C并保持1.0 h，升温至180 °C赶酸至近干（约0.5 h），取下冷却2 min，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入10.0 ml氢氟酸（5.4），使滤筒体积减小，摇动消解罐，使滤筒碎片浸没，静置5 min后，加入7.0 ml硝酸溶液（5.1），插入回流漏斗，从室温加热至120 °C并保持0.5 h，再加热至140 °C并保持1.0 h，加热过程中不时振荡或摇动消解罐，使滤筒消解彻底。若仍有滤筒碎片，再加入1.0 ml氢氟酸（5.4），直至消解彻底。取下回流漏斗，冷却2 min后加入1.0 ml高氯酸（5.5），加热至160 °C并保持1.0 h，升温至180 °C赶酸至近干（约1.0 h），取下冷却2 min，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

7.5 实验室样品空白的制备

取同批号的空白滤膜、滤筒两份，参照7.4方法制备实验室空白样品。

8 分析步骤

8.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定30 min。首先用质谱仪调谐溶液对灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，使灵敏度、氧化物和双电荷满足仪器要求；然后在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率检验，使之达到仪器要求。

8.2 校准曲线绘制

依次配制一系列铜、锌标准溶液，浓度分别为0.00 μg/L、1.00 μg/L、10.00 μg/L、50.00 μg/L、100.00 μg/L、200.00 μg/L、500.00 μg/L，介质为1 %硝酸。内标标准溶液（5.13）可直接加入样品中，也可在样品雾化之前通过蠕动泵在线加入。依次测定标准溶液，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绘制校准曲线。校准曲线的浓度范围可根据需要进行调整。

8.3 样品测定

每个样品测定前，先用洗涤硝酸溶液（5 %）冲洗系统直至信号降至最低，待分析信号稳定后方可开始测定。样品测定时应加入与标准曲线相同量的内标标准溶液（5.13）。若样品中待测元素浓度超过校准曲线范围，需以硝酸溶液（5.8）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，可通过碰撞/反应池技术或干扰校正方程消除。

8.4 空白试验

按照与试样相同的制备和测定方法测定空白样品，并计算空白样品的浓度（ ρ_0 ）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

颗粒物中铜、锌的浓度按下式计算：

$$\rho' = (\rho \times f - \rho_0) \times V_s \times \frac{n}{V_{std}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ' ——颗粒物中铜或锌的质量浓度，单位为微克每立方米（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；

ρ ——试液中铜或锌的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）；

ρ_0 ——与消解时截取颗粒物样品同样面积空白滤膜（滤筒）的铜或锌含量，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）；

V_s ——试样消解后定容体积，单位为毫升（ml）；

f ——试样的稀释倍数；

n ——滤膜（筒）切割的份数（或采样滤膜面积与消解时截取的面积之比）；

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

9.2 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。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

5家实验室采用编制组统一提供的两个颗粒物样品制备滤膜、滤筒模拟样品，并分别对滤膜、滤筒模拟样品和实际无组织排放废气样品采用四种前处理方法进行精密度测定，样品中铜、锌的含量均值（ \bar{x}_i ）、实验室间标准偏差（ S' ）、实验室间相对标准偏差（ RSD' ）、重复性限（ r ）、再现性限（ R ）见附录C。

10.2 准确度

5家实验室采用编制组统一提供的两个粉尘颗粒物样品（1#尘样和2#尘样）制备滤膜、滤筒模拟样品，并分别对质控滤膜和模拟样品加标回收率采用四种消解方法进行准确度测定，相对误差均值（ \overline{RE} ）、相对误差的标准偏差（ S_{RE} ）、加标回收率均值（ \bar{p} ）、加标回收率标准偏差（ S_p ）见附录D。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器

采样器和电感耦合等离子体质谱仪应定期检定或校准，并在有效期内使用。

11.2 内标

试样中内标的响应值应介于校准曲线时内标响应值的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。

11.3 校准曲线

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

11.4 空白实验

每次采样应至少做两个现场空白样品，空白样品的浓度测定值应低于方法测定下限，空白平行双样测定值的相对偏差不大于50 %。

11.5 平行样

每批样品应尽可能测定10 %的平行双样。平行样测定结果的相对标准偏差视含量不同一般应小于10 %~20 %。

11.6 质控样品分析

每批样品应尽可能通过分析有证标准物质或基体加标样品进行验证。测量值应在有证标准物质要求的浓度范围内，加标回收率应在70 %~130 %之间。

12 注意事项

12.1 本标准中铜、锌，系指铜及其化合物、锌及其化合物。

12.2 实验用的玻璃和塑料器皿用洗涤剂洗净后，在硝酸溶液（1+1）中浸泡 ≥ 6 h，使用前用水冲洗干净。

12.3 实验过程中处理滤膜或滤筒样品时，须保证剪刀、镊子等物品的洁净，并戴一次性乳胶手套进行操作，避免交叉污染。

12.4 实验前须进行空白试验。若石英纤维滤膜、滤筒空白值较高，使用前可先用1+1热硝酸溶液浸泡约3 h（不能煮沸，以免破坏滤筒）后，在水中浸泡10 min，取出用水淋洗至近中性，烘干后即可使用。

12.5 玻璃纤维、聚丙烯、混合纤维素、聚四氟乙烯等滤膜，玻璃纤维滤筒若经充分验证，能够达到本标准规定的检出限、精密度、准确度等要求，也可用于本标准。

12.6 采用硝酸-盐酸混合溶液浸提法对滤筒样品进行处理时，可采用抽滤或普通漏斗过滤。若采用普通漏斗过滤，应在每次滤液流尽后用玻璃棒挤压滤筒残渣，使滤筒残渣内液体流出。

12.7 硝酸-盐酸浸提体系适用于以环境健康评价为目的采集的源样品中金属元素的测定；全量消解（硝酸-氢氟酸）体系适用于以大气颗粒物来源解析为目的采集的源样品中金属元素的测定。

13 废弃物的处置

实验中产生的废液应集中收集，并清楚地做好标记贴上标签，如“有毒废液（重金属）”委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
(资料性附录)
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

元素		铜							锌						
		硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸			硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸		
消解体系		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解	
消解方式		无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织
固定污染源排放类型															
采样介质		滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒
检出 限	μg/L (试样)	2.77	3.24	3.09	4.44	1.91	1.95	15.2	10.8	17.3	14.1	15.2	10.6	13.1	16.7
	μg/m ³ (颗粒物)	0.01	0.4	0.02	0.5	0.01	0.01	0.8	0.05	2	0.07	2	0.05	0.06	0.9
测定 下限	μg/L (试样)	11.1	13	12.4	17.8	7.64	7.80	60.69	43.4	69.3	56.4	60.7	42.4	52.44	66.8
	μg/m ³ (颗粒物)	0.04	2	0.08	2	0.04	0.04	4	0.2	8	0.3	8	0.2	0.3	4
注：无组织排放废气采样量为10 m ³ （标准状态），有组织排放废气采样量为1.0 m ³ （标准状态干烟气）															

附 录 B
(资料性附录)
常见多原子离子干扰

本方法列出ICP-MS测定中常见的多原子离子干扰见表B. 1。

表 B. 1 ICP-MS 测定铜、锌常见的多原子离子干扰

元素	质量及推荐同位素	多原子离子	多原子离子质量
铜 Cu	63, 65	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	63
		$^{30}\text{Si}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$	
		$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	
		$^{46}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$	
		$^{46}\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$	
		$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	
		$^{62}\text{NiH}^+$	
		$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$	65
		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$	
		$^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	
		$^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$	
		$^{48}\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$	
		$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	
		$^{64}\text{NiH}^+$	
$^{64}\text{ZnH}^+$			
锌 Zn	64, 66, 67, 68, 70	$^{24}\text{Mg}_2^{16}\text{O}^+$	64
		$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$	
		$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$	
		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	
		$^{32}\text{S}_2^+$	
		$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	
		$^{47}\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$	
		$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	
		$^{63}\text{CuH}^+$	66
		$^{25}\text{Mg}_2^{16}\text{O}^+$	
		$^{26}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$	
		$^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$	
		$^{33}\text{S}_2^+$	
		$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	
		$^{49}\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$	
		$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	

表 B.1 ICP-MS 测定铜、锌常见的多原子离子干扰 (续)

元素	质量及推荐同位素	多原子离子	多原子离子质量	
锌 Zn	64, <u>66</u> , 67, 68, 70	$^{50}\text{V}^{16}\text{O}^+$	66	
		$^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$		
		$^{65}\text{CuH}^+$		
		$^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^+$	67	
		$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$		
		$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$		
		$^{50}\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$		
		$^{50}\text{V}^{16}\text{OH}^+$		
		$^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$		
		$^{50}\text{Cr}^{16}\text{OH}^+$		
		$^{26}\text{Mg}_2^{16}\text{O}^+$		68
		$^{28}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$		
		$^{34}\text{S}_2^+$		
		$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$		
		$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$		
		$^{51}\text{V}^{16}\text{OH}^+$		
		$^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$		
		$^{27}\text{Al}_2^{16}\text{O}^+$	70	
		$^{30}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$		
		$^{36}\text{Cl}_2^+$		
		$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$		
		$^{53}\text{Cr}^{16}\text{OH}^+$		
		$^{54}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$		
$^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$				
$^{69}\text{GaH}^+$				

注：以下划线标示的为推荐使用的同位素

附 录 C
(资料性附录)
方法精密度

模拟样品精密度和实际样品精密度结果汇总分别见表C.1和表C.2。

表 C.1 方法精密度模拟样品汇总表

样 品	统计 参数(mg/Kg)	铜							锌						
		硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸			硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸		
		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解	
		无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织
		滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒
1# 尘 样	\bar{x}	3366	3273	3360	3080	3737	3594	3587	6854	7052	7210	6704	7508	7321	7270
	S'	242.3	220.1	180.1	235.1	111.2	134.2	196.3	380.5	656.2	310.8	658.2	268.0	449.4	910.5
	RSD'	7.2	6.7	5.4	7.6	3.0	3.7	5.5	5.6	9.3	4.3	9.8	3.6	6.1	12.5
	重复性限 r	399.0	618.7	428.3	336.3	567.5	750.2	556.0	896.8	820.0	797.5	594.5	1112	1362	972.6
	再现性限 R	766.5	828.3	633.4	723.7	595.4	769.0	741.2	1333	1978	1125	1918	1246	1756	2694
	重复性限 r	187.4	372.1	192.4	198.7	142.2	268.1	269.7	242.9	278.6	201.1	261.8	196.5	215.0	222.9
	再现性限 R	408.6	561.4	682.3	204.1	213.7	478.9	290.8	1569	1538	1684	1635	1682	1690	1621

表 C.1 方法精密度模拟样品汇总表 (续)

样品	统计 参数 (mg/Kg)	铜							锌						
		硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸			硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸		
		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解	
		无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织
		滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒
2# 尘 样	\bar{x}	1520	1384	1515	1471	1608	1570	1585	1344	1295	1435	1336	1430	1459	1353
	S'	133.1	161.5	235.8	35.9	61.3	148.0	58.0	91.7	133.4	132.3	213.6	139.9	73.9	176.1
	RSD'	8.8	11.7	15.6	2.4	3.8	9.4	3.7	6.8	10.3	9.2	16.0	9.8	5.1	13.0
	重复性限 r	187.4	372.1	192.4	198.7	142.2	268.1	269.7	242.9	278.6	201.1	261.8	196.5	215.0	222.9
	再现性限 R	408.6	561.4	682.3	204.1	213.7	478.9	290.8	1569	1538	1684	1635	1682	1690	1621

表 C.2 方法精密度实际样品汇总表

统计 参数 (μg)	铜								锌							
	硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸-(过氧化氢)-高氯酸				硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸-(过氧化氢)-高氯酸			
	微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解	
	A1	B1	A2	B5	A3	B3	A4	B4	A1	B1	A2	B5	A3	B3	A4	B4
\bar{x}	34.67	22.42	65.17	34.23	954	32.99	1050	33.54	41.80	588.8	62.93	678.4	1024	642.2	655.6	662.4
S'	5.4	11.2	13.8	4.0	202.2	4.4	108.0	6.1	22.0	61.5	5.3	58.7	76.2	36.8	77.4	78.0

附 录 D
(资料性附录)
方法准确度、加标回收率

本方法质控数据准确度见表D.1，方法准确度加标回收率数据测试汇总表见表D.2。

表 D.1 方法准确度质控测试数据汇总表

统计参数	铜 (质控滤膜编号 ZK034-2)				锌 (质控滤膜编号 GBW(E)080212)			
	硝酸-盐酸		硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸		硝酸-盐酸		硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸	
	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解
\overline{RE}	4.4	4.2	-5.1	2.8	-1.8	1.5	-4.2	1.5
$S_{\overline{RE}}$	8.42	10.80	11.95	2.60	11.03	6.28	7.10	6.50

表 D.2 方法准确度加标回收率测试数据汇总表

样品	元素	统计参数	硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸-(过氧化氢)-高氯酸			
			微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解	
			无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织	
			滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒	
1#尘样	铜	\bar{p}	91.13	90.34	96.29	93.77	93.11	94.97	94.76	
		S_p	6.1	6.5	7.7	7.1	6.4	10.0	7.5	
	锌	\bar{p}	94.61	90.83	95.41	97.19	93.49	103.9	98.71	
		S_p	4.3	6.3	6.8	16.6	5.4	17.5	8.6	
2#尘样	铜	\bar{p}	101.0	100.7	103.0	87.25	94.04	98.37	96.19	
		S_p	6.8	12.5	6.7	7.9	6.8	8.9	6.0	
	锌	\bar{p}	99.51	98.27	104.0	95.38	88.91	98.04	99.92	
		S_p	7.9	13.9	9.6	10.3	9.7	8.9	9.3	