

ICS 71.040

CCS A 43

DB13

河北省地方标准

DB13/T 5924—2024

海水 22 种元素的测定 固相萃取-电感耦合等离子体质谱法

地方标准信息服务平台

2024-02-02 发布

2024-03-02 实施

河北省市场监督管理局 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 原理.....	1
5 试剂或材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 试验步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和正确度.....	4
11 质量保证和控制.....	4
12 废物处理.....	4
附录 A（规范性） 方法检出限和测定下限.....	5
附录 B（资料性） 仪器参考工作条件及干扰校正方程.....	6
附录 C（资料性） 方法的精密度和正确度.....	7

地方标准信息服务平台

## 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。

本文件由河北省地质矿产勘查开发局提出并归口。

本文件起草单位：河北省水文工程地质勘查院（河北省遥感中心）、河北省地质矿产勘查开发局第三水文工程地质大队（河北省地热资源开发研究所）、河北省地质矿产勘查开发局第八地质大队（河北省海洋地质资源调查中心）。

本文件主要起草人：贾亮亮、范培栋、林莎、张领航、靳玮、张云肖、郑增学、田晓华、池丽娜、董笑冉、刘英斌。

地方标准信息服务平台







## 9.1 结果计算

按照式（1）计算水样中元素含量按照下列公式进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_s}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\rho_{(B)}$ ——水样中各元素的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- $\rho_1$ ——根据标准曲线计算得到的样品中元素的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- $\rho_0$ ——根据标准曲线计算得到的空白样品中元素的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- $V_s$ ——萃取液的定容体积，单位为毫升（mL）；
- $V$ ——水样体积，单位为毫升（mL）。

## 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 精密度和正确度

### 10.1 精密度

精密度数据由7家实验室，对22个元素的4个浓度水平的海水实际样品加标进行协同试验所确定的。各实验室对每个样品的22个元素按照GB/T 6379.2规定的重复性条件测定6次。精密度汇总结果参见附录C中表C.1。

### 10.2 正确度

实验室内对人工海水（5.10）和海水实际样品（7.1）进行了加标回收实验，方法正确度及加标回收率汇总结果参见附录C中表C.2和C.3。

## 11 质量保证和控制

11.1 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。

11.2 内标：在每次分析中应监测内标的强度，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。如果发现样品中含有内标元素，需更换内标。

11.3 空白：每批样品应至少进行两个空白试验，空白值应低于方法测定下限。

11.4 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，应至少测定一个平行双样，分析结果需符合GB 17378.2表1中海水平行双样相对偏差的质量要求。

11.5 加标回收率：每批样品至少抽取两个做加标回收实验，分析结果需符合GB 17378.2表2中加标回收的质量要求。

## 12 废物处理

实验过程中产生的废液应分类收集和保管，委托有资质的单位进行处理。



附 录 A  
(规范性)  
方法检出限和测定下限

当取样量为20.0 mL时，本方法各元素的方法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

单位为  $\mu\text{g/L}$

元素	检出限	测定下限	元素	检出限	测定下限
钛 Ti	0.38	1.52	钐 Sm	0.02	0.08
钴 Co	0.02	0.08	铕 Eu	0.03	0.12
镍 Ni	0.04	0.16	钆 Gd	0.02	0.08
铜 Cu	0.05	0.20	铽 Tb	0.03	0.12
钇 Y	0.02	0.08	镝 Dy	0.03	0.12
钼 Mo	0.05	0.20	铥 Ho	0.02	0.08
镉 In	0.02	0.08	铒 Er	0.02	0.08
镧 La	0.02	0.08	铥 Tm	0.02	0.08
铈 Ce	0.03	0.12	镱 Yb	0.03	0.12
镨 Pr	0.02	0.08	镱 Lu	0.03	0.12
钕 Nd	0.03	0.12	钍 Th	0.05	0.20

地方标准信息服务平台

附 录 B  
(资料性)  
仪器参考工作条件及干扰校对方程

B.1 电感耦合等离子质谱仪的参考工作条件见表 B.1。

表B.1 ICP-MS 工作参考条件

参数	设定值	参数	设定值
射频功率	1550 W	驻留时间	20ms
冷却气流量	14.0 L/min	扫描次数	30 次
雾化气流量	1.1 L/min	测量时间	16.8s
采样深度	5 mm	蠕动泵转速	40 rpm
提取电压	-100.0 V	分析模式	STD 模式

B.2 本方法列出电感耦合等离子质谱仪测定中常见的多原子离子的干扰和干扰校对方程见表B.2。

表B.2 ICP-MS 测定中常见的多原子离子的干扰和干扰校对方程

分析元素	质量数	干扰分子离子	干扰校对方程
钛 Ti	48	$^{16}\text{O}^1\text{H}^{31}\text{P}$	
钴 Co	59	$^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}$	$-0.0896 \times ^{44}\text{Ca}$
镍 Ni	60	$^1\text{H}^{59}\text{Co}$	
铜 Cu	63	$^{16}\text{O}^{47}\text{Ti}$	
钇 Y	89	$^1\text{H}^{88}\text{Sr}$	
钼 Mo	95	$^{40}\text{Ar}^{45}\text{Sc}$	
铟 In	115	$^{40}\text{Ar}^{55}\text{As}$	$-0.0149 \times ^{118}\text{Sn}$
镧 La	139	$^{40}\text{Ar}^{99}\text{Tc}$	
铈 Ce	140	$^1\text{H}^{139}\text{La}$	
镨 Pr	141	$^1\text{H}^{140}\text{Ce}$	
钕 Nd	146	$^{16}\text{O}^{130}\text{Te}$	
钐 Sm	147	$^{40}\text{Ar}^{107}\text{Ag}$	
铕 Eu	153	$^1\text{H}^{147}\text{Sm}$	
钆 Gd	157	$^{16}\text{O}^{141}\text{Pr}$	
铽 Tb	159	$^{16}\text{O}^1\text{H}^{142}\text{Nd}$	
镝 Dy	163	$^{40}\text{Ar}^{123}\text{Sb}$	
钬 Ho	165	$^1\text{H}^{164}\text{Dy}$	
铒 Er	166	$^1\text{H}^{165}\text{Ho}$	
铥 Tm	169	$^{16}\text{O}^{153}\text{Eu}$	
镱 Yb	172	$^{40}\text{Ar}^{132}\text{Xe}$	
镱 Lu	175	$^{16}\text{O}^{159}\text{Tb}$	
钍 Th	232	$^{40}\text{Ar}^{192}\text{Os}$	

附 录 C  
(资料性)  
方法的精密度和正确度

本部分的精密度数据由7家实验室，对22个元素的4个含量水平的实际样品加标进行协同试验所确定的。7家实验室的精密度见表C.1，实验室内正确度汇总结果见表C.2、表C.3。

表C.1 精密度汇总表

单位为  $\mu\text{g/L}$ 

元素	参加实验室数 ( $p$ )	可接受结果的 实验室数 ( $p$ )	含量水平	重复性限 $r$	再现性限 $R$
钛 Ti	7	7	5.00~42.0	0.0952m+0.3195	0.0907m+0.5020
钴 Co	7	7	2.50~40.0	0.0742m+0.1613	0.0860m+0.1812
镍 Ni	7	7	3.00~40.5	0.0913m-0.0566	0.0977m-0.0554
铜 Cu	7	7	3.00~40.0	0.0636m+0.2444	0.0697m+0.2290
钇 Y	7	7	3.00~40.0	0.0664m+0.3088	0.0694m+0.3422
钼 Mo	7	7	8.00~45.0	0.1156m-0.0672	0.1341m-0.1862
铟 In	7	7	3.00~40.0	0.0552m+0.3315	0.0566m+0.3562
镧 La	7	7	3.00~40.0	0.2069m <sup>0.6541</sup>	0.2422m <sup>0.6109</sup>
铈 Ce	7	7	3.00~40.0	0.0540m+0.3276	0.0504m+0.4500
镨 Pr	7	7	3.00~40.0	0.0826m+0.2439	0.0840m+0.2565
钕 Nd	7	7	3.00~40.0	0.0916m-0.0050	0.1016m-0.0232
钐 Sm	7	7	3.00~40.0	0.0602m+0.2450	0.0582m+0.3074
铕 Eu	7	7	3.00~40.0	0.0935m+0.1014	0.0952m+0.1263
钆 Gd	7	7	3.00~40.0	0.0963m+0.0963	0.0983m+0.1574
铽 Tb	7	7	3.00~40.0	0.0921m+0.1977	0.1036m+0.1772
镝 Dy	7	7	3.00~40.0	0.0913m-0.0022	0.0969m-0.0120
铥 Ho	7	7	3.00~40.0	0.0862m+0.2884	0.0904m+0.3161
铒 Er	7	7	3.00~40.0	0.0907m+0.1672	0.0952m+0.2008
铥 Tm	7	7	3.00~40.0	0.0913m+0.2248	0.1016m+0.2330
镱 Yb	7	7	3.00~40.0	0.0913m+0.0644	0.0960m+0.0582
镨 Lu	7	7	3.00~40.0	0.0893m+0.2478	0.1030m+0.2232
钍 Th	7	7	2.50~40.0	0.1896m <sup>0.7819</sup>	0.2430m <sup>0.7515</sup>

表C.2 实验室内方法正确度

元素	加标浓度 (μg/L)					
	2.00		20.00		40.00	
	平均回收率/ (%)	RSD/ (%) n=6	平均回收率/ (%)	RSD/ (%) n=6	平均回收率/ (%)	RSD/ (%) n=6
钛 Ti	104	7.1	99.6	2.7	101	4.0
钴 Co	97.8	5.5	93.1	2.7	93.7	3.7
镍 Ni	98.8	5.7	93.8	2.8	94.3	3.6
铜 Cu	104	6.0	96.2	2.9	96.3	3.5
钇 Y	97.3	5.3	94.7	2.5	106	3.7
钼 Mo	104	5.7	103	2.7	105	3.5
铟 In	94.9	4.6	93.7	2.5	96.9	3.8
镧 La	94.8	5.1	99.2	5.5	106	3.8
铈 Ce	95.6	5.1	99.6	5.5	107	4.1
镨 Pr	96.1	4.7	104	3.8	97.3	4.2
钕 Nd	100	4.7	98.3	2.7	101	3.7
钐 Sm	103	4.8	102	2.8	105	3.7
铕 Eu	93.7	5.1	92.4	2.1	97.3	4.2
钆 Gd	100	5.4	98.6	2.9	102	3.7
铽 Tb	94.8	4.8	104	3.3	98.4	3.9
镝 Dy	97.9	4.5	96.8	2.9	99.3	3.4
铈 Ho	94.4	4.9	104	3.5	98.2	3.6
铒 Er	94.9	4.5	93.6	3.3	102	3.9
铥 Tm	95.6	4.5	105	3.9	99.4	4.0
镱 Yb	99.6	4.6	98.4	3.6	102	3.7
镱 Lu	95.0	5.2	105	3.5	99.7	4.1
钍 Th	87.9	5.1	107	3.5	102	3.6

表C.3 实验室内实际样品加标回收率

元素	样品 浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标 浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标+ 样品浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标 回收率 /(%)	加标 浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标+ 样品浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标 回收率 /(%)	加标 浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标+ 样品浓度 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标 回收率 /(%)
钛 Ti	18.9	10.0	29.4	105	40.0	54.0	87.8	120.0	144.6	105
钴 Co	0.20	4.0	4.23	101	40.0	40.9	102	100.0	101.9	102
镍 Ni	6.54	5.0	11.9	107	40.0	46.3	99.4	100.0	104.3	97.8
铜 Cu	3.56	8.0	11.8	103	30.0	35.2	105	80.0	82.5	98.7
钇 Y	0.30	4.0	4.06	94.0	40.0	36.3	90.0	100.0	103.4	103
钼 Mo	19.7	20.0	41.0	107	40.0	62.3	107	150.0	175.4	104
铟 In	0.03	8.0	7.58	94.4	40.0	34.5	86.2	100.0	96.4	96.4
镧 La	0.38	4.0	3.92	88.5	40.0	35.1	86.8	100.0	97.7	97.3
铈 Ce	0.43	4.0	3.93	87.5	40.0	34.4	84.9	100.0	96.6	96.2
镨 Pr	0.23	4.0	3.94	92.8	40.0	39.3	97.7	100.0	96.2	96.0
钕 Nd	0.32	4.0	4.16	96.0	40.0	36.7	91.0	100.0	98.4	98.1
钐 Sm	0.23	4.0	4.04	95.3	40.0	36.5	90.7	100.0	97.7	97.5
铕 Eu	0.20	4.0	3.88	92.0	40.0	34.2	85.0	100.0	105.6	105
钆 Gd	0.22	4.0	4.09	96.8	40.0	37.0	92.0	100.0	97.6	97.4
铽 Tb	0.22	4.0	3.93	92.8	40.0	39.7	98.7	100.0	93.6	93.4
镝 Dy	0.22	4.0	3.91	92.3	40.0	34.9	86.7	100.0	96.8	96.6
铥 Ho	0.26	4.0	3.97	93.8	40.0	40.6	101	100.0	93.1	92.9
铒 Er	0.23	4.0	3.98	93.0	40.0	36.0	89.4	100.0	102.5	102
铥 Tm	0.22	4.0	3.83	90.0	40.0	39.6	98.4	100.0	93.1	92.9
镱 Yb	0.22	4.0	4.24	101	40.0	39.6	98.5	100.0	98.0	97.8
镨 Lu	0.23	4.0	4.10	96.8	40.0	41.9	104	100.0	104.8	105
钍 Th	0.34	10.0	10.2	98.6	40.0	43.5	108	100.0	105.3	105