

《水处理剂分析方法 第2部分：砷、汞、镉、铬、铅、镍、铜含量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法》国家标准编制说明

一、工作简况

(一) 任务来源

1 基本信息

根据国家标准化管理委员会国标委发[2021]12号《国家标准化管理委员会关于下达2021年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》的要求，制定推荐性国家标准《水处理剂分析方法 第2部分：砷、汞、镉、铬、铅、镍、铜含量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法》，计划编号为20211074-T-606。按照制修订计划，本标准应于2023年5月完成制定工作。

本标准由同济大学、、中海油天津化工研究设计院有限公司（以下简称“天津院”）等单位共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC 63）归口。

2 简要情况

2.1 目的及意义

近年来我国水资源短缺问题日益突出。提高工业用水的利用率，减少工业废水排放，实现节能减排甚至零排放是水处理行业的主要任务。水处理剂能够去除水体污染物，控制水垢和污泥形成，除臭脱色、净化水质，在水处理行业应用广泛。

随着我国环保法规的加强与水处理剂用量的逐年增加，水处理剂产品中的有害金属元素的含量高低直接关系到公众用水的安全，引起社会越来越多的关注。砷、镉、铬、铅、镍、铜在环境中难以降解，能在动物和植物体内累计，通过生物放大，其浓度能放大为原来的成千成万倍，最后通过食物链进入人体造成危害。水处理剂中砷、镉、铬、铅、镍、铜及汞含量的高低直接关系到公众用水的安全。检测水处理剂中重金属元素砷、镉、铬、铅、镍、铜及汞含量已成为提高产品应用安全性，防止水资源再次污染等方面的重中之重。因此，水处理剂产品中的金属杂质含量的监测引起越来越多的关注。为了避免水处理剂对水体造成二次污染，保障公众用水安全，采用科学、准确的方法对水处理剂中砷、汞、镉、铬、铅、镍、铜含量进行测定很有必要。

目前水处理剂单剂产品标准中对有害金属元素的检测往往需要借助原子荧光、原子吸收等多台仪器才能完成，且对于产品标准限量值以下的痕量金属的检测准确性较差；对于复配使用的水处理剂中的痕量有害金属更是没有准确的检测方法标准可循，这严重阻碍了水处理剂产品迈向高质量发展和绿色发展的进程，急需制定本标准部分，为产品的研发和有害金属元素的监测提供依据。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术具有灵敏度高，检测速度快，干扰小，精密度高等优点，适用于水处理剂中多种痕量元素的同时检测，能够快速、准确的检测水处理剂尤其是各种复配水处理剂中砷、汞、镉、铬、铅、镍、铜的含量，以满足环保对于水处理剂产品的要求。目前国内尚无这方面的国家和行业标准，本标准部分将为水处理剂的绿色产品研发和高质量发展提供技术支撑。

2.2 国内外相关标准情况

(二) 主要工作过程

1 起草阶段（2021年8月-2022年9月）

1.1 起草工作组

由同济大学、、中海油天津化工研究设计院有限公司（以下简称“天津院”）、等单位组成。

1.2 分工情况

为了按计划完成本标准的制定工作，使本标准的技术内容先进、合理，测定方法科学、准确，制标任务下达后，对任务进行分工，天津院主要负责标准制定工作总体协调及资料收集、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品，组织开展方法验证，试验数据统计与分析；同济大学和天津院共同负责编写、修改标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

其他单位主要负责参与试验方案的讨论、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

1.3 调查研究过程

执行单位接到上级部门下达的《水处理剂分析方法 第2部分：砷、汞、镉、铬、铅、镍、铜含量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法》国家标准的制定计划后，将计划通知发给牵头起草单位乌石化，成立标准编制组，同时对国内外标准及有关技术资料进行了检索，并向相关单位发函，进行产品方法调查并广泛征求对标准制定工作的意见。

2021年8月~2021年10月，调研和收集国内外相关标准和技术资料，了解水处理剂中磷含量测定现状，并进行相应的试验，在此基础上制定标准草案和编制说明。

2021年10月29日~11月1日，全国化学标准化技术委员会水处理剂分会在浙江省杭州市召开2021年年会暨2022年标准制修订启动会，出席会议的有分会秘书处、分会委员、标准起草单位、科研院所、大专院校、标准出版社及生产厂家等共计80家单位的110位代表。会上，由起草单位详细讨论了标准草案具体内容，讨论了标准制定需做试验的具体内容、目标要求、试验方法等。

为了顺利推进下一阶段标准制定工作，起草小组采用电话沟通和微信群在线交流的方式，总结了前一阶段主要工作成果，讨论了草案中的主要技术内容，试验中应注意的关键点，交流了试验过程中存在的问题和对标准草案内容的修改意见，对下一阶段的工作任务进行了分配和安排。

1.4 验证过程

2022年2月至2022年7月，由同济大学等单位对以下试验内容进行了验证试验：

- 1) 校准曲线的绘制；
- 2) 质量数的选择；
- 3) 标准曲线法精密度试验；
- 4) 稳定性试验；
- 5) 加标回收验证试验。

验证试验的结果详见“三、主要试验（或验证）的分析”。

1.5 工作组讨论稿（征求意见稿）的形成

根据前期讨论及试验验证等起草阶段工作情况，起草工作组于2022年9月提出工作组讨论稿。

2 标准征求意见阶段（2022年9月-2022年11月）

2.1 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，起草小组提出标准草案征求意见稿及编制说明，经归口单位修改后，于2022年9月30日向水处理剂分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上公开征求意见。

2.2 意见的反馈与处理

发送征求意见稿的单位数 一个，收到征求意见稿后回函单位数 一个，收到征求意见稿后回函并有建议或意见的单位数 一个，没有回函的单位数 一个。对收到的意见全部进行处理，处理意见详见意见汇总处理表。

3 标准审查阶段（2022 年 11 月~12 月）

4 报批阶段（2023 年 1 月~5 月）

二、标准编制原则、标准体系和确定标准主要内容

（一）标准编制原则

本标准在制定过程中，起草单位遵循规范性、科学性、适用性原则，对标准的技术内容进行反复确认和验证，旨在为水处理剂产品提供先进、科学、通用的砷、镉、铬、铅、镍、铜及汞含量的检验方法，以便完善现有方法标准体系，提高水处理剂重金属检测效率和准确性，促进分析技术的更快更好的发展。

1、规范性原则：根据 GB/T 1.1-2020、GB/T 20000、GB/T 20001 等相关规定进行编写。

2、科学性原则：任务下达后，归口单位联合起草单位查阅了相关的国内外资料。由此确定了科学准确的测定方法，并进行了相关验证试验，确保标准试验方法的可行性和可靠性，保障了标准的科学性要求。

3、适用性原则：本标准制定过程中，归口单位、起草单位以及相关检测单位多次相互交换意见及建议，探讨标准内容的可行性，确保标准可以有效适用于我国水处理剂产品中砷、镉、铬、铅、镍、铜及汞元素的准确检测。

（二）标准体系

本标准在水处理剂标准体系中的位置：

体系类目名称：水处理剂-方法-水处理剂测定方法-通用测定方法；

体系类目编号：01-063-05-03-01-01；

该体系类目编号下现有国家标准 9 项，行业标准 1 项。

（三）确定标准制定主要内容的论据

电感耦合等离子体质谱仪就是各被测元素在等离子体火炬中被蒸发、离解、原子化和电离，绝大多数金属离子成为单价离子，这些离子进入质谱仪真空系统。离子在电场作用下聚焦成离子束后进入质量分析器，根据质量/电荷比的不同依次分开。最后由离子检测器进行检测，产生的信号经过放大后通过信号测定系统检出。被测元素的浓度与其信号强度成正比，以此测定试样中待测元素的含量。通常采用标准曲线法进行定量。根据试样特点采用外标法或标准加入法进行定量，以测定试样中砷、镉、铬、铅、镍、铜及汞的含量。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

1 对重要步骤过程的分析

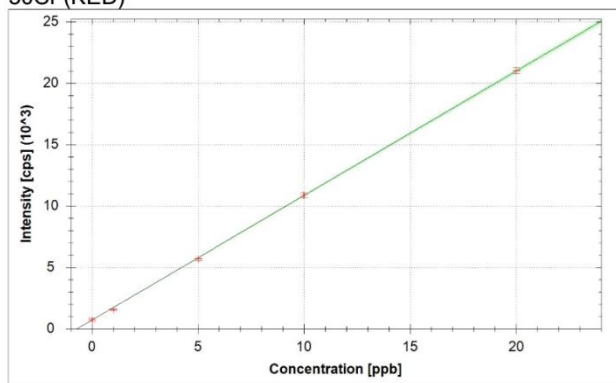
1.1 校准曲线的绘制

配制校准溶液，以浓度与检测信号强度为横、纵坐标绘制校准曲线，数据见表 1。

表1 各元素不同质量数检测信号强度与浓度(低浓度曲线)

浓度 (μg/L) 元素	0	1	5	10	20
⁵⁰ Cr	723.0248	1544.102	5649.97	10885.8	21026.12
⁵² Cr	3600.871	30448.25	127808.5	249005.7	482563.1
⁵³ Cr	463.6775	3841.275	15886.51	30752.98	60126.03
⁵⁴ Cr	10587.88	14211.98	15386.56	25885.29	52926.88
⁵⁸ Ni	11382.94	51558.75	161720.3	302315.8	577213.4
⁶⁰ Ni	4679.905	22232.26	71121.76	132922.9	254600.7
⁶¹ Ni	227.3365	1055.049	3281.114	6276.938	11779.61
⁶² Ni	727.6909	3497.509	11207.74	21096.57	40335.25
⁶⁴ Ni	21928.62	41391.34	61987.13	108028.5	273750.6
⁶³ Cu	12201.69	51630.07	191646.1	370630.8	714283.1
⁶⁵ Cu	6128.276	26115.4	97619.21	187761.2	364324.7
⁷⁵ As	107.001	2486.925	11981.46	23534.93	46085.81
¹⁰⁶ Cd	68.3339	957.7076	4305.763	8315.808	16400.85
¹⁰⁸ Cd	67.33387	763.3599	3646.106	6607.447	12972.46
¹¹⁰ Cd	132.668	10692.3	51868.2	103083.8	201941.5
¹¹¹ Cd	110.3343	11746.59	56180.56	111239.1	219071.1
¹¹² Cd	325.0057	23085.48	110867.7	218996.9	430299.7
¹¹³ Cd	115.3344	14425.4	69979.77	138364.3	272445.3
¹¹⁴ Cd	338.3393	30489.41	146574.5	290418.6	569554.1
¹¹⁶ Cd	2730.32	11080.65	44518.38	84820.31	165188.1
²⁰² Pb	8641.139	4918.001	3884.961	3051.057	2642.293
²⁰⁴ Pb	2698.975	7195.452	26245.85	51168.58	100568.8
²⁰⁵ Pb	1342.079	297559.2	1428397	2858605	5462885.4
²⁰⁶ Pb	13518.24	113257	476944.1	944941	1875995
²⁰⁷ Pb	12192.17	100504.7	415115.9	831297.7	1637798
²⁰⁸ Pb	29453.19	245560	1029937	2041983	3906283.2
²¹⁰ Pb	0	0.333335	1.333339	2.333343	5.00002
¹⁹⁶ Hg	1121.388	741.692	1233.065	3809.933	5747.682
¹⁹⁸ Hg	1199.403	8986.639	43213.69	132500.7	214316.2
¹⁹⁹ Hg	1359.418	15074.72	72564.69	224034.6	362881
²⁰⁰ Hg	1848.146	21071.96	100192.7	305902.8	499012.8
²⁰¹ Hg	1049.719	12090.27	58019.65	176009.9	286884.7
²⁰² Hg	276.6709	25753.95	106496.1	194116.6	405197
²⁰⁴ Hg	982.7097	6975.379	31420.93	95001.25	154821.5

50Cr (KED)



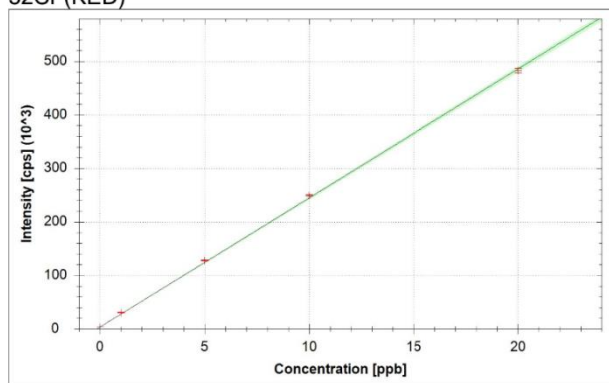
$$f(x) = 1013.5845 \cdot x + 723.0248$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.713 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.4197 \text{ ppb}$$

52Cr (KED)



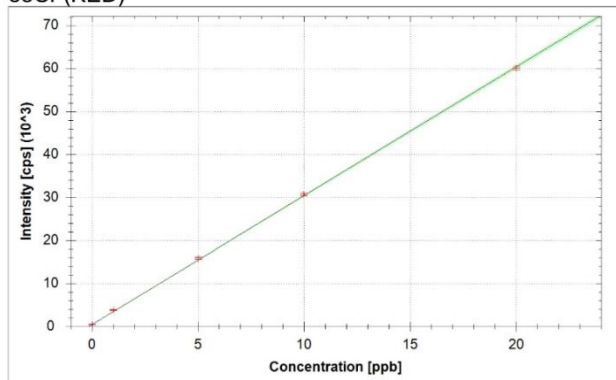
$$f(x) = 24108.7057 \cdot x + 3600.8708$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$\text{BEC} = 0.149 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0307 \text{ ppb}$$

53Cr (KED)



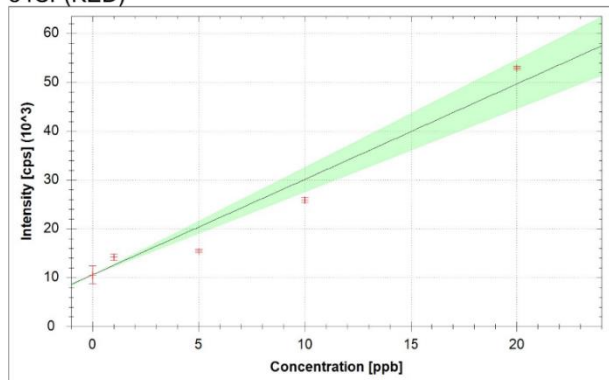
$$f(x) = 2997.3990 \cdot x + 463.6775$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.155 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0453 \text{ ppb}$$

54Cr (KED)



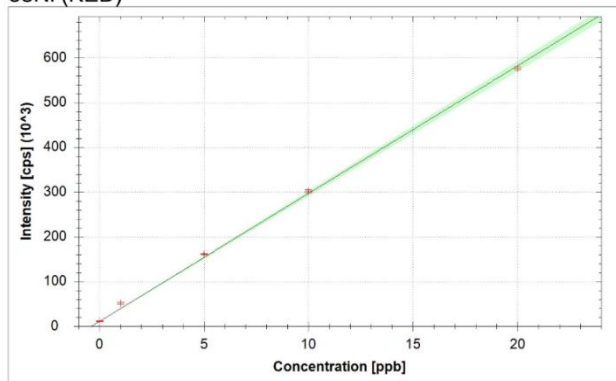
$$f(x) = 1953.1780 \cdot x + 10587.8796$$

$$R^2 = 0.9528$$

$$\text{BEC} = 5.421 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 2.7807 \text{ ppb}$$

58Ni (KED)



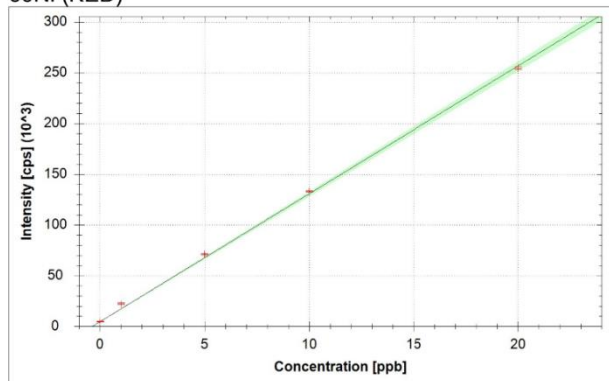
$$f(x) = 28550.9535 \cdot x + 11382.9445$$

$$R^2 = 0.9988$$

$$\text{BEC} = 0.399 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.1145 \text{ ppb}$$

60Ni (KED)



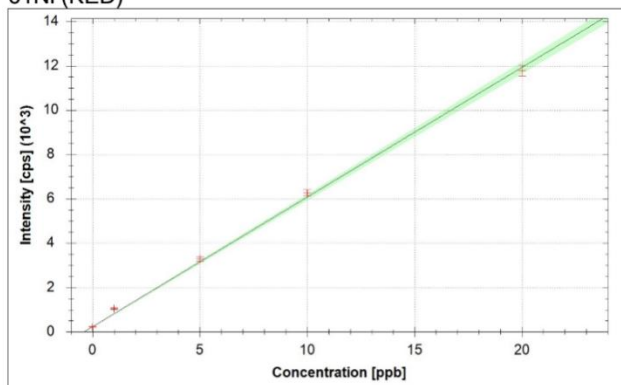
$$f(x) = 12605.7165 \cdot x + 4679.9050$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 0.371 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0926 \text{ ppb}$$

61Ni (KED)



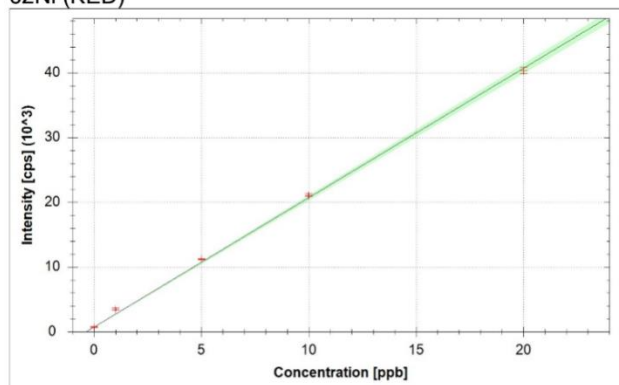
$$f(x) = 584.8633 \cdot x + 227.3365$$

$$R^2 = 0.9984$$

$$\text{BEC} = 0.389 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0679 \text{ ppb}$$

62Ni (KED)



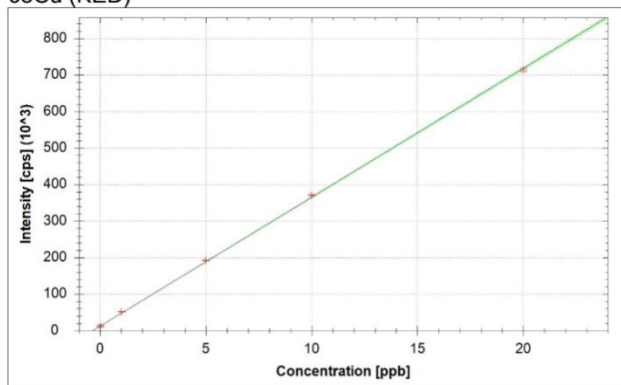
$$f(x) = 1998.1181 \cdot x + 727.6909$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 0.364 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.1263 \text{ ppb}$$

63Cu (KED)



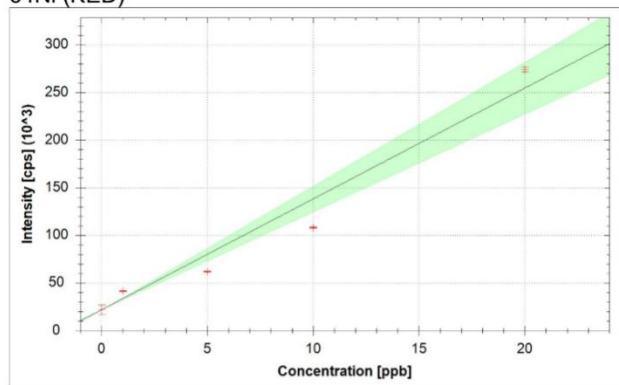
$$f(x) = 35290.0589 \cdot x + 12201.6922$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.346 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.2485 \text{ ppb}$$

64Ni (KED)



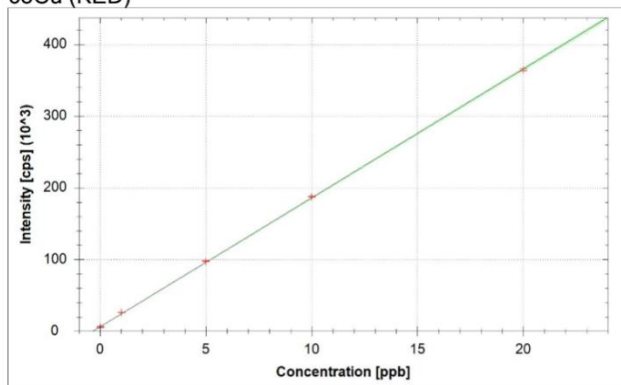
$$f(x) = 11629.6441 \cdot x + 21928.6188$$

$$R^2 = 0.9595$$

$$\text{BEC} = 1.886 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 1.2858 \text{ ppb}$$

65Cu (KED)



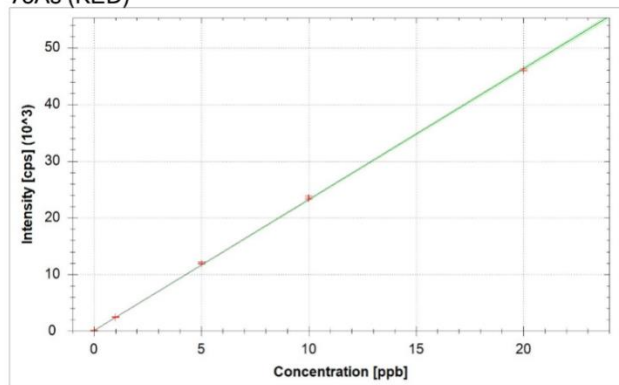
$$f(x) = 17980.4178 \cdot x + 6128.2759$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.341 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.2421 \text{ ppb}$$

75As (KED)



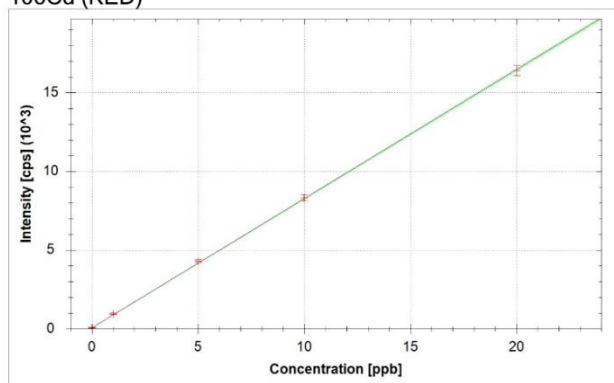
$$f(x) = 2311.0412 \cdot x + 107.0010$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.046 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0343 \text{ ppb}$$

¹⁰⁶Cd (KED)



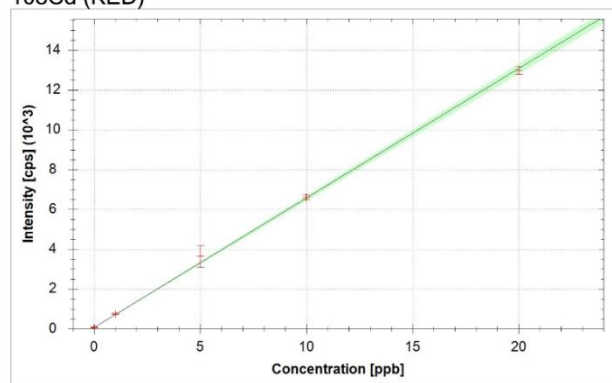
$$f(x) = 819.7747 \cdot x + 68.3339$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.083 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0734 \text{ ppb}$$

¹⁰⁸Cd (KED)



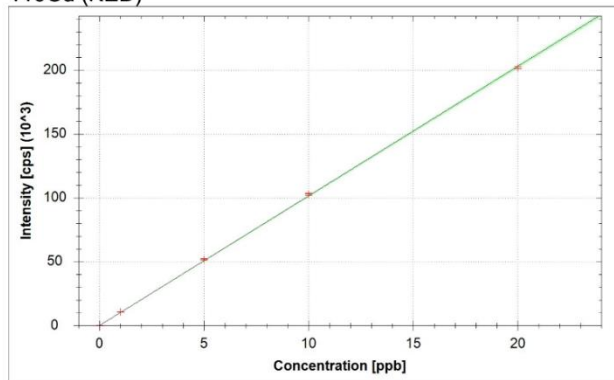
$$f(x) = 650.3681 \cdot x + 67.3339$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 0.104 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0971 \text{ ppb}$$

¹¹⁰Cd (KED)



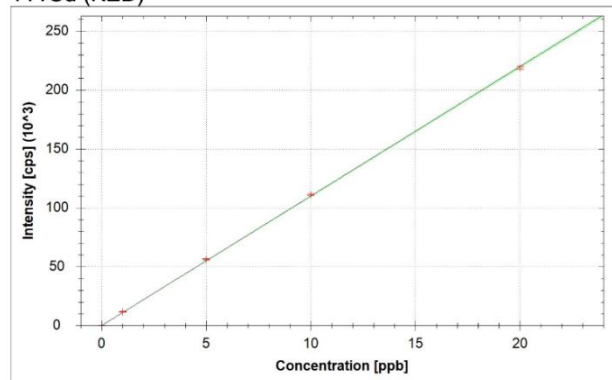
$$f(x) = 10142.4420 \cdot x + 132.6680$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.013 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0056 \text{ ppb}$$

¹¹¹Cd (KED)



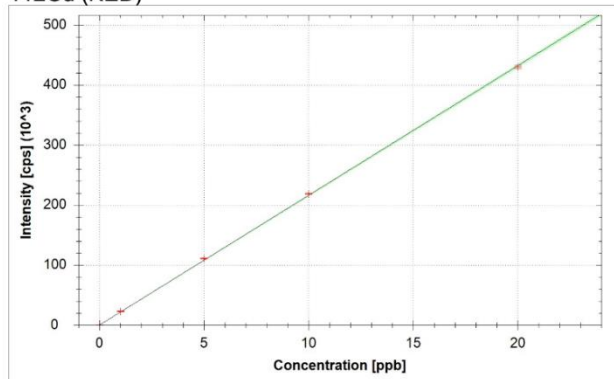
$$f(x) = 10993.3263 \cdot x + 110.3343$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.010 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0040 \text{ ppb}$$

¹¹²Cd (KED)



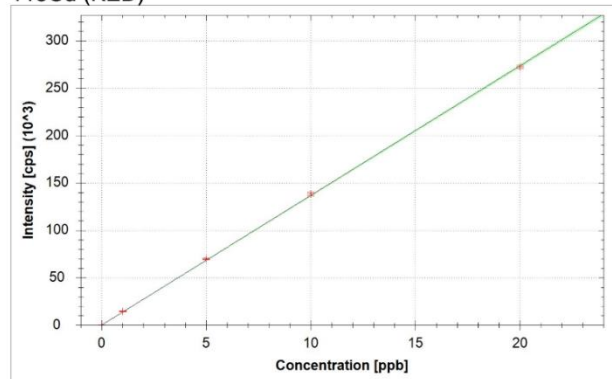
$$f(x) = 21600.1647 \cdot x + 325.0057$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.015 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0027 \text{ ppb}$$

¹¹³Cd (KED)



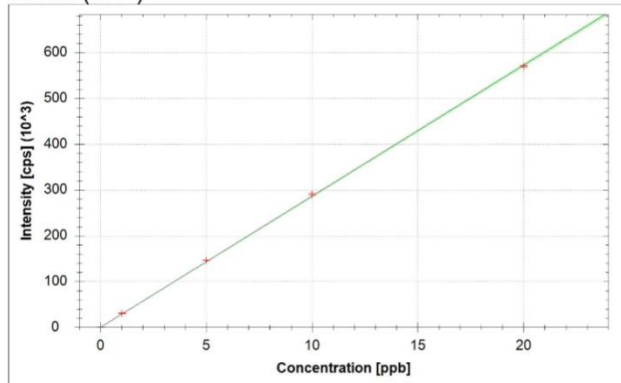
$$f(x) = 13674.3749 \cdot x + 115.3344$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.008 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0034 \text{ ppb}$$

114Cd (KED)



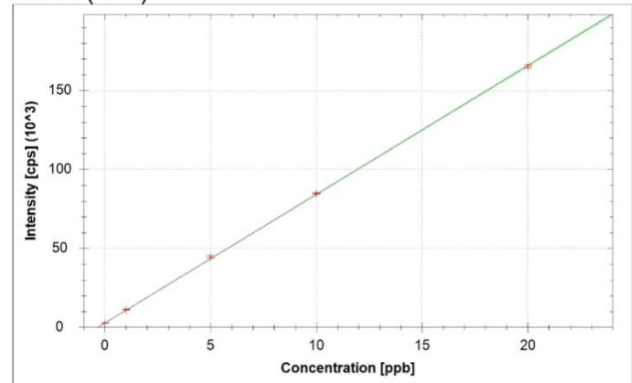
$$f(x) = 28605.4165 \cdot x + 338.3393$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.012 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0029 \text{ ppb}$$

116Cd (KED)



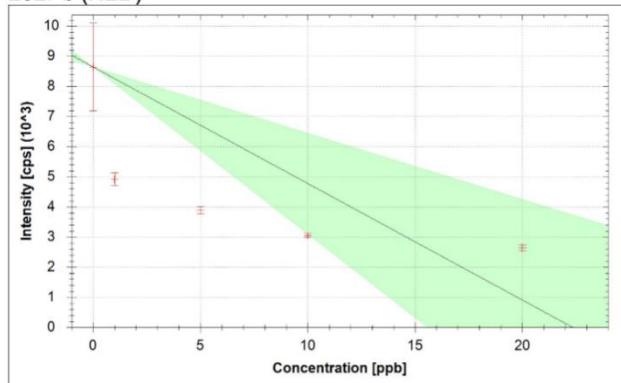
$$f(x) = 8150.8473 \cdot x + 2730.3201$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.335 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0347 \text{ ppb}$$

202Pb (KED)



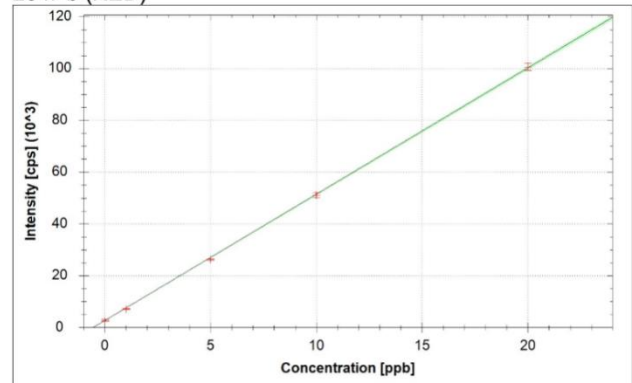
$$f(x) = -386.6574 \cdot x + 8641.1394$$

$$R^2 = -0.0823$$

$$\text{BEC} = -22.348 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

204Pb (KED)



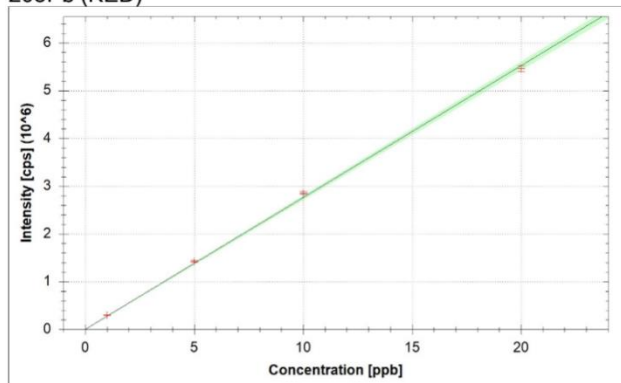
$$f(x) = 4875.1409 \cdot x + 2698.9752$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.554 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.2288 \text{ ppb}$$

205Pb (KED)



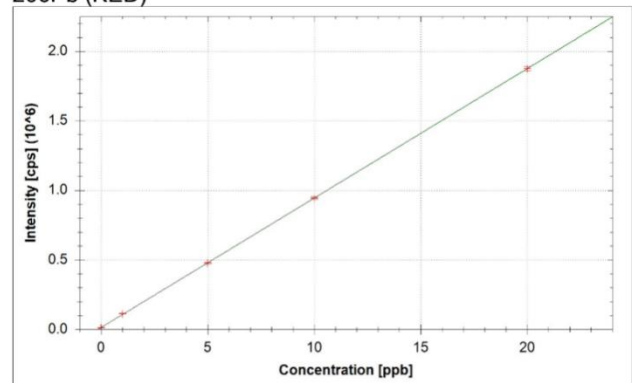
$$f(x) = 276112.1386 \cdot x + 1342.0786$$

$$R^2 = 0.9992$$

$$\text{BEC} = 0.005 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0006 \text{ ppb}$$

206Pb (KED)



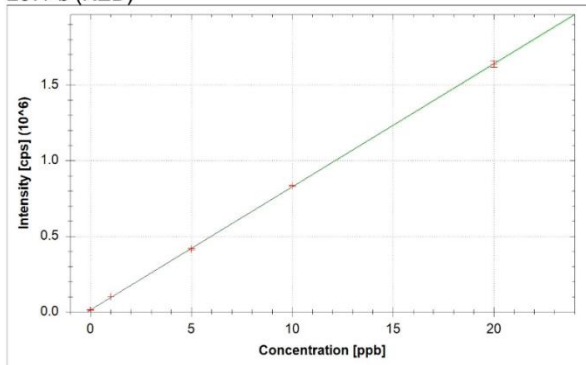
$$f(x) = 93119.0557 \cdot x + 13518.2391$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.145 \text{ ppb}$$

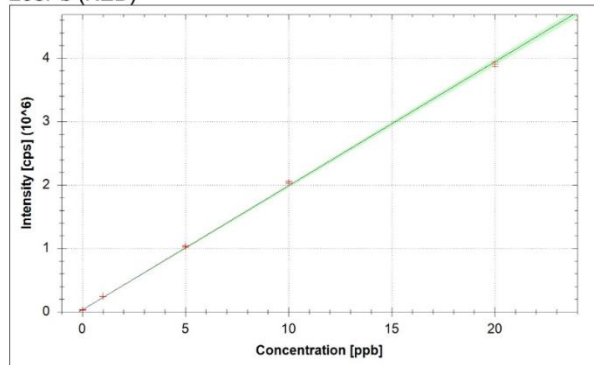
$$\text{LoD} = 0.0639 \text{ ppb}$$

207Pb (KED)



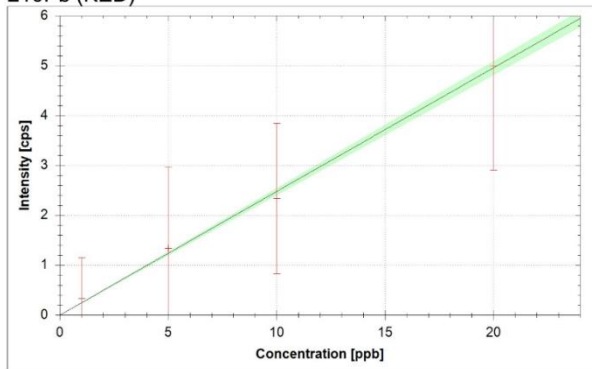
$f(x) = 81380.4147 \cdot x + 12192.1731$
 $R^2 = 0.9999$
 $BEC = 0.150 \text{ ppb}$
 $LoD = 0.0637 \text{ ppb}$

208Pb (KED)



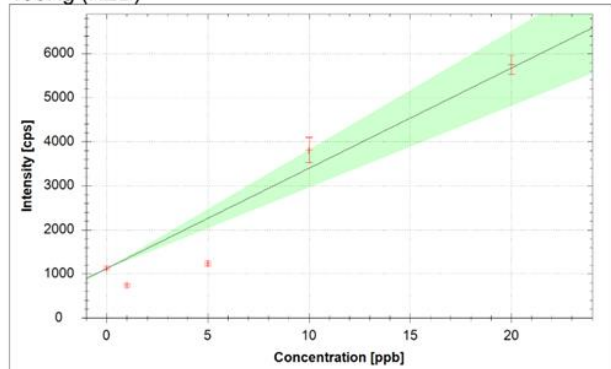
$f(x) = 195590.1642 \cdot x + 29453.1934$
 $R^2 = 0.9995$
 $BEC = 0.151 \text{ ppb}$
 $LoD = 0.0698 \text{ ppb}$

210Pb (KED)



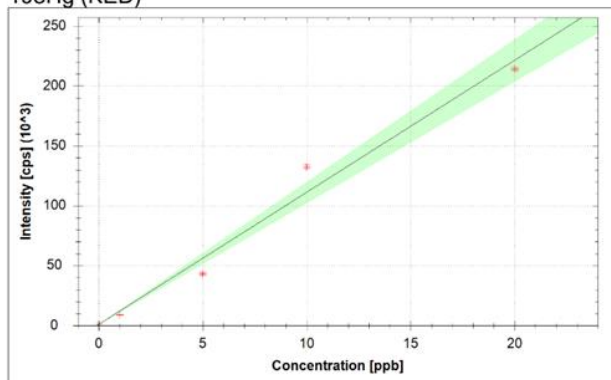
$f(x) = 0.2478 \cdot x$
 $R^2 = 0.9976$
 $BEC = 0.000 \text{ ppb}$
 $LoD = 0.0000 \text{ ppb}$

196Hg (KED)



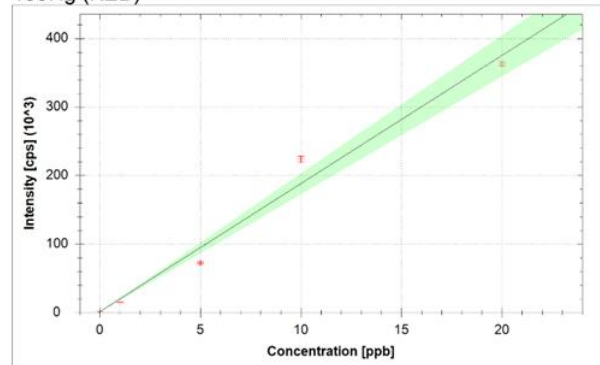
$f(x) = 227.3575 \cdot x + 1121.3881$
 $R^2 = 0.9153$
 $BEC = 4.932 \text{ ppb}$
 $LoD = 0.6615 \text{ ppb}$

198Hg (KED)



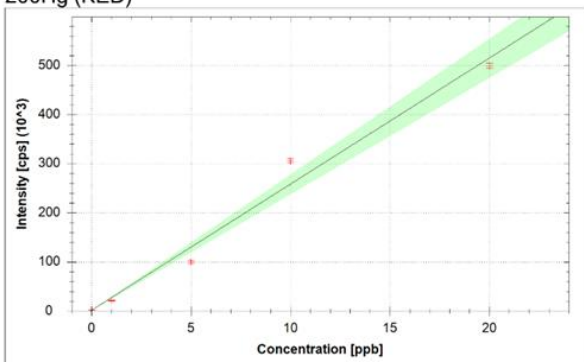
$f(x) = 11013.7030 \cdot x + 1199.4032$
 $R^2 = 0.9796$
 $BEC = 0.109 \text{ ppb}$
 $LoD = 0.0185 \text{ ppb}$

199Hg (KED)



$f(x) = 18682.3683 \cdot x + 1359.4183$
 $R^2 = 0.9797$
 $BEC = 0.073 \text{ ppb}$
 $LoD = 0.0108 \text{ ppb}$

200Hg (KED)



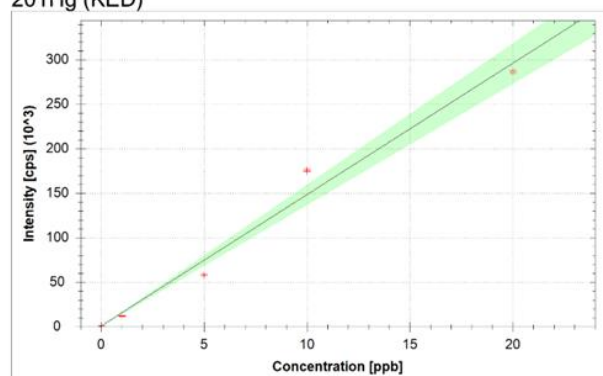
$$f(x) = 25655.4862 \cdot x + 1848.1461$$

$$R^2 = 0.9809$$

$$\text{BEC} = 0.072 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0160 \text{ ppb}$$

201Hg (KED)



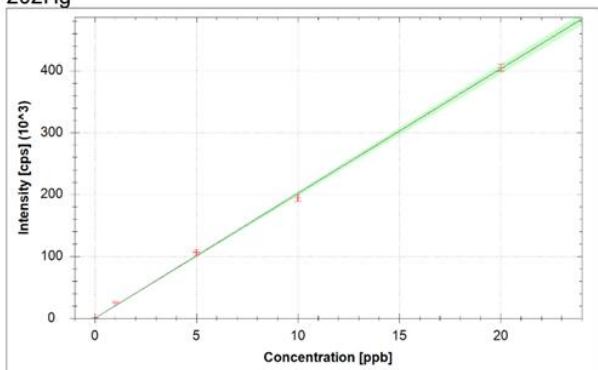
$$f(x) = 14757.0194 \cdot x + 1049.7186$$

$$R^2 = 0.9810$$

$$\text{BEC} = 0.071 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0147 \text{ ppb}$$

202Hg



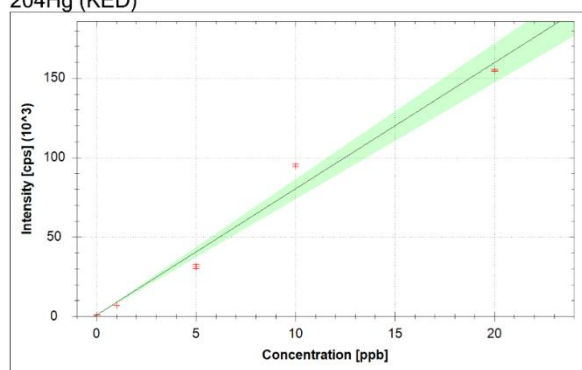
$$f(x) = 20139.5071 \cdot x + 276.6709$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 0.014 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0024 \text{ ppb}$$

204Hg (KED)



$$f(x) = 7937.5389 \cdot x + 982.7097$$

$$R^2 = 0.9811$$

$$\text{BEC} = 0.124 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0166 \text{ ppb}$$

图 1 低浓度不同质量数元素标准曲线

表 2 各元素不同质量数检测信号强度与浓度(高浓度曲线)

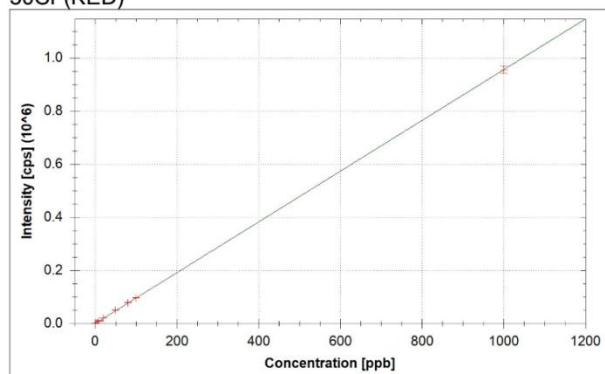
浓度 (μg/L) 元素	0	10	20	50	80	100	1000
⁵⁰ Cr	723.02	10885.80	21026.12	50512.19	79073.60	96970.14	955756.85
⁵² Cr	3600.87	249005.70	482563.14	1164658.68	1823613.89	2217040.64	21312262.14
⁵³ Cr	463.68	30752.98	60126.03	144761.44	226697.00	278159.36	2689383.59
⁵⁴ Cr	10587.88	25885.29	52926.88	104151.25	157551.51	188269.68	1825355.87
⁵⁸ Ni	11382.94	302315.81	577213.45	1392057.26	2163136.37	2518264.97	24188737.71
⁶⁰ Ni	4679.91	132922.90	254600.67	614592.72	957815.15	1169184.67	11075403.47
⁶¹ Ni	227.34	6276.94	11779.61	28752.88	44917.48	54430.95	529159.87
⁶² Ni	727.69	21096.57	40335.25	97822.56	151996.96	186583.10	1797640.88

⁶⁴ Ni	21928.62	108028.49	273750.56	1713763.22	2584628.18	3150175.74	29683625.73
⁶³ Cu	12201.69	370630.82	714283.14	460093.43	712621.86	869469.81	8266886.20
⁶⁵ Cu	6128.28	187761.19	364324.72	873361.10	1359808.70	1659742.24	14991409.14
⁷⁵ As	107.00	23534.93	46085.81	112318.13	176547.25	216907.41	2194323.99
¹⁰⁶ Cd	68.33	8315.81	16400.85	40226.90	64131.31	78720.54	789849.10
¹⁰⁸ Cd	67.33	6607.45	12972.46	31872.15	50559.08	62306.19	625087.22
¹¹⁰ Cd	132.67	103083.78	201941.47	494417.75	786769.93	966114.83	9399781.47
¹¹¹ Cd	110.33	111239.09	219071.07	538859.26	851205.63	1049186.90	10132130.70
¹¹² Cd	325.01	218996.92	430299.69	1051949.98	1669332.28	2059676.51	19829584.93
¹¹³ Cd	115.33	138364.34	272445.28	667167.25	1051260.70	1304941.69	12549985.32
¹¹⁴ Cd	338.34	290418.57	569554.08	1397283.23	2205559.40	2725322.62	26153414.40
¹¹⁶ Cd	2730.32	84820.31	165188.08	405109.06	636241.08	792412.22	7493240.40
²⁰² Pb	8641.14	3051.06	2642.29	2527.60	2493.26	2106.52	3045.39
²⁰⁴ Pb	2698.98	51168.58	100568.83	255704.02	392159.99	490829.19	4657768.91
²⁰⁵ Pb	1342.08	2858604.82	5462885.36	13472666.4	21482484.9	26643534.2	262946633.0
²⁰⁶ Pb	13518.24	944941.04	1875994.59	4579352.37	7029124.97	8825988.38	86909390.62
²⁰⁷ Pb	12192.17	831297.74	1637797.73	3961928.82	6188643.36	7647471.68	75306914.26
²⁰⁸ Pb	29453.19	2041983.21	3906283.15	9812396.10	15186647.22	18955207.61	187234091.6
²¹⁰ Pb	0.00	2.33	5.00	11.67	17.00	20.33	201.00

表 3 汞元素不同质量数检测信号强度与浓度(高浓度曲线)

浓度 (μg/L) 元素	0	10	20	50	100
¹⁹⁶ Hg	1121.388	3809.933	5747.682	9557.363	18449.03
¹⁹⁸ Hg	1199.403	132500.7	214316.2	589517.9	1212725
¹⁹⁹ Hg	1359.418	224034.6	362881	998839	2055740
²⁰⁰ Hg	1848.146	305902.8	499012.8	1369653	2810898
²⁰¹ Hg	1049.719	176009.9	286884.7	788446	1623289
²⁰² Hg	2408.939	398710	652294.4	1785223	3576216.9
²⁰⁴ Hg	982.7097	95001.25	154821.5	423258.6	871123

50Cr (KED)



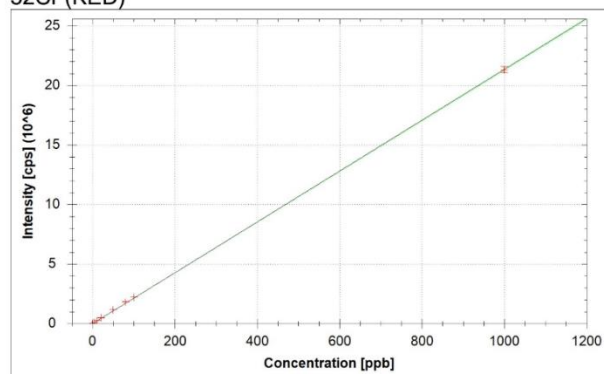
$$f(x) = 955.3898 \cdot x + 723.0248$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.757 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.4452 \text{ ppb}$$

52Cr (KED)



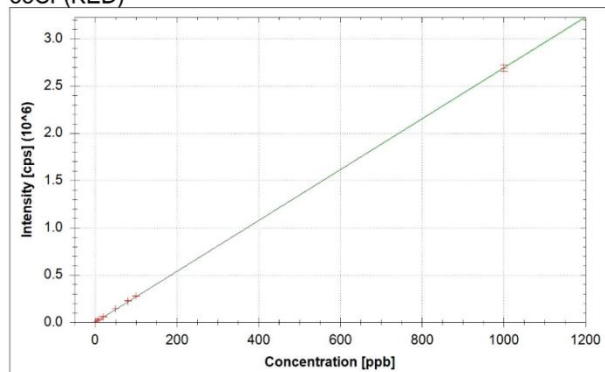
$$f(x) = 21331.9460 \cdot x + 3600.8708$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.169 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0347 \text{ ppb}$$

53Cr (KED)



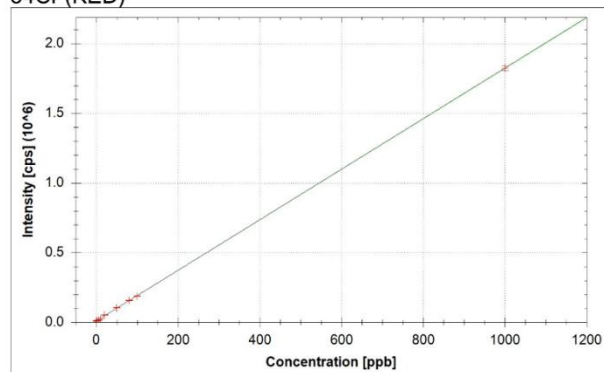
$$f(x) = 2691.2985 \cdot x + 463.6775$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.172 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0505 \text{ ppb}$$

54Cr (KED)



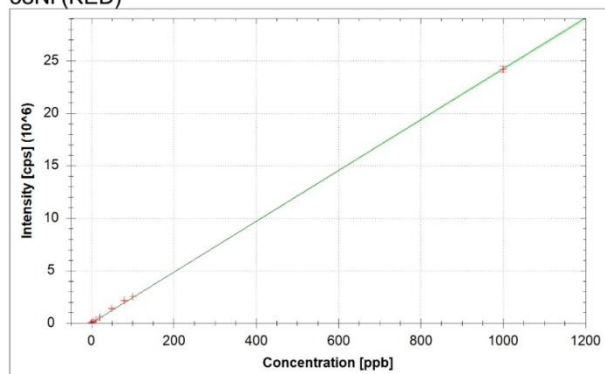
$$f(x) = 1814.7456 \cdot x + 10587.8796$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 5.834 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 2.9928 \text{ ppb}$$

58Ni (KED)



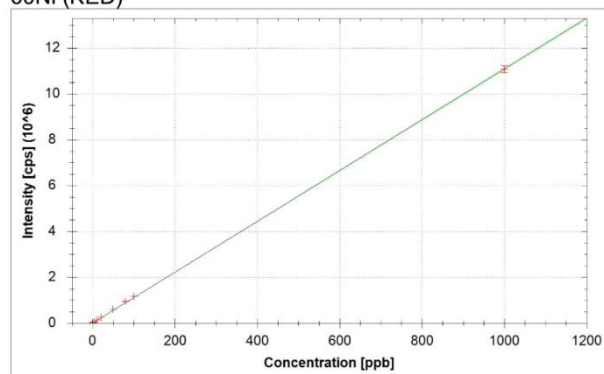
$$f(x) = 24213.8564 \cdot x + 11382.9445$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.470 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.1350 \text{ ppb}$$

60Ni (KED)



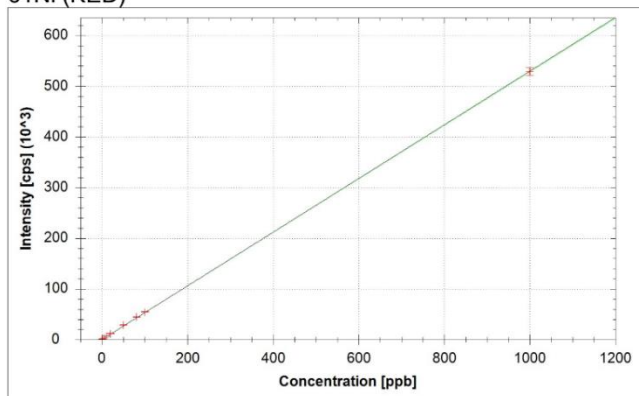
$$f(x) = 11085.2098 \cdot x + 4679.9050$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.422 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.1053 \text{ ppb}$$

61Ni (KED)



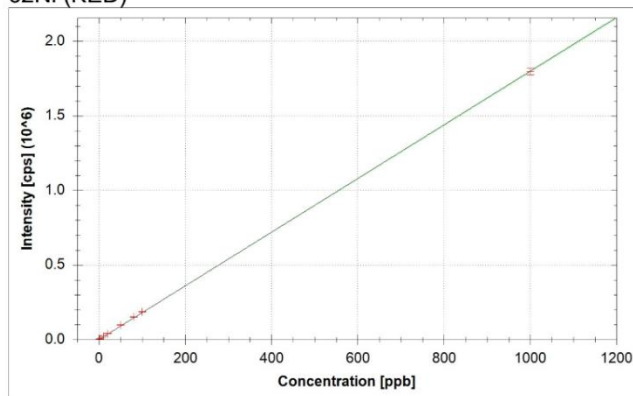
$$f(x) = 529.3783 \cdot x + 227.3365$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.429 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0751 \text{ ppb}$$

62Ni (KED)



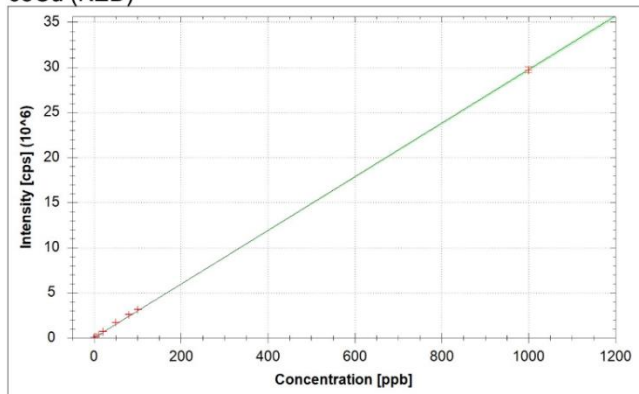
$$f(x) = 1798.5671 \cdot x + 727.6909$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.405 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.1403 \text{ ppb}$$

63Cu (KED)



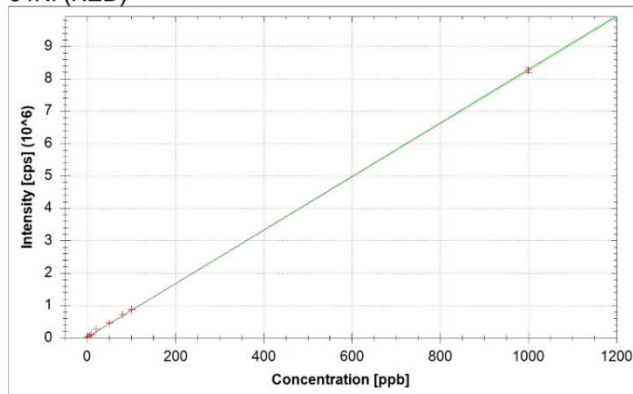
$$f(x) = 29717.3666 \cdot x + 12201.6922$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 0.411 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.2951 \text{ ppb}$$

64Ni (KED)



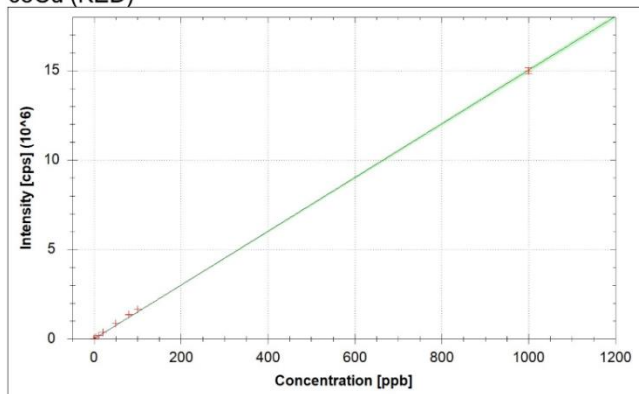
$$f(x) = 8252.6761 \cdot x + 21928.6188$$

$$R^2 = 0.9998$$

$$\text{BEC} = 2.657 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 1.8120 \text{ ppb}$$

65Cu (KED)



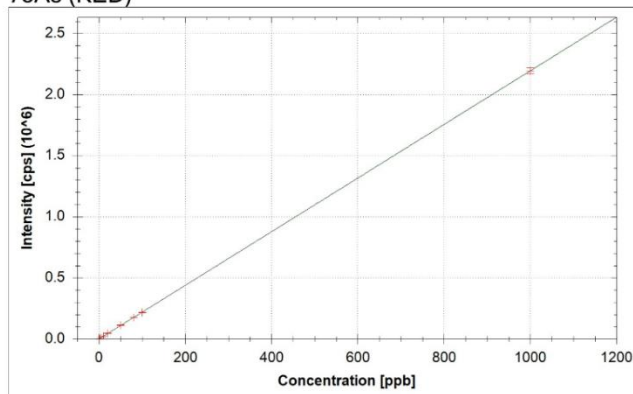
$$f(x) = 15019.9779 \cdot x + 6128.2759$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$\text{BEC} = 0.408 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.2898 \text{ ppb}$$

75As (KED)



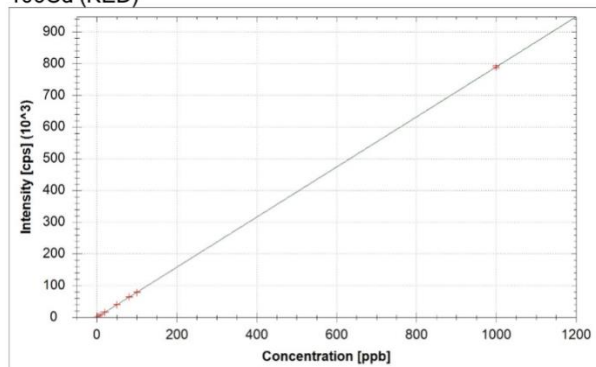
$$f(x) = 2194.2136 \cdot x + 107.0010$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.049 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0361 \text{ ppb}$$

¹⁰⁶Cd (KED)



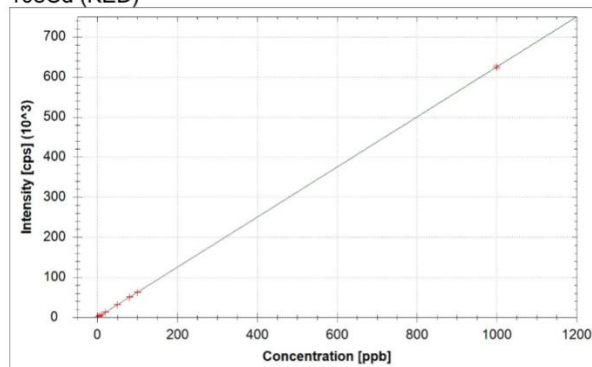
$$f(x) = 789.8662 \cdot x + 68.3339$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.087 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0762 \text{ ppb}$$

¹⁰⁸Cd (KED)



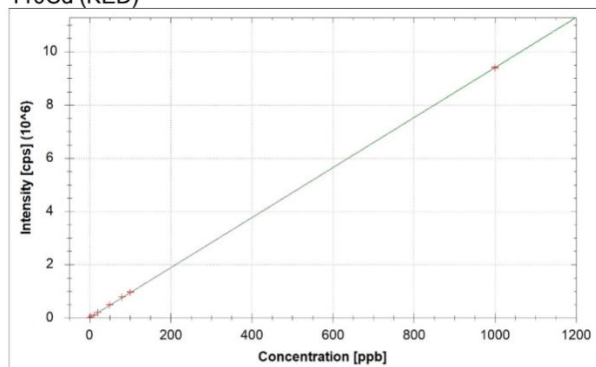
$$f(x) = 625.0728 \cdot x + 67.3339$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.108 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.1010 \text{ ppb}$$

¹¹⁰Cd (KED)



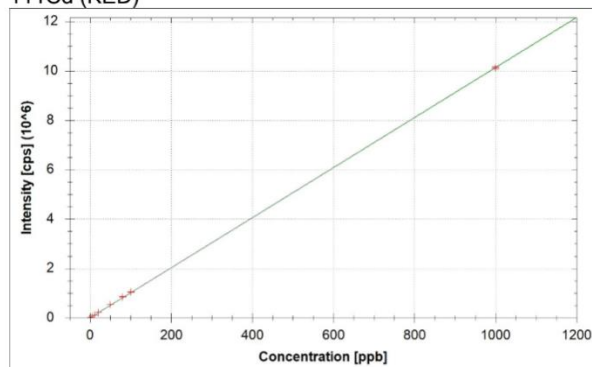
$$f(x) = 9406.4966 \cdot x + 132.6680$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.014 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0060 \text{ ppb}$$

¹¹¹Cd (KED)



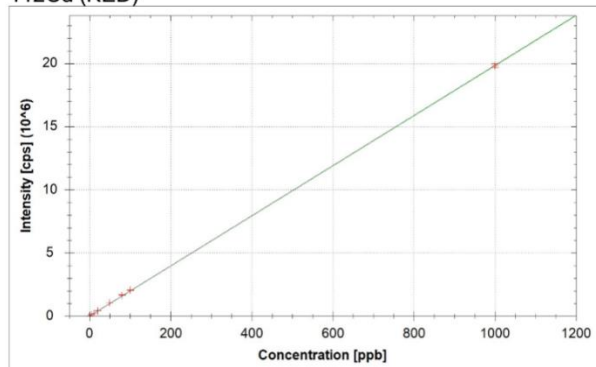
$$f(x) = 10140.7415 \cdot x + 110.3343$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.011 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0043 \text{ ppb}$$

¹¹²Cd (KED)



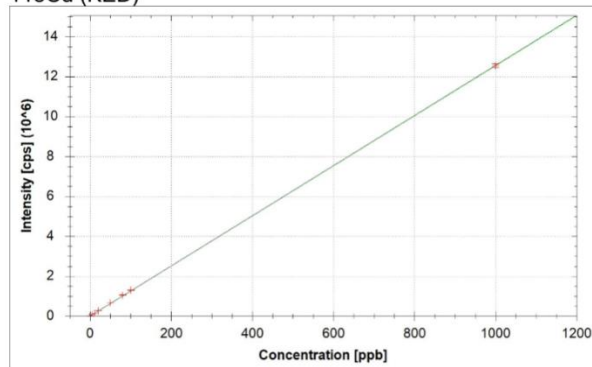
$$f(x) = 19847.1087 \cdot x + 325.0057$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.016 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0029 \text{ ppb}$$

¹¹³Cd (KED)



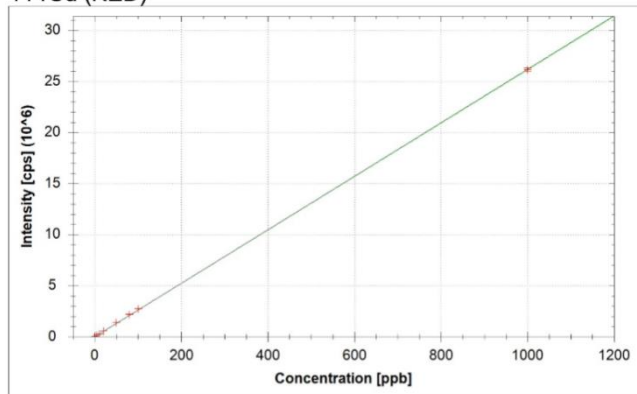
$$f(x) = 12560.9800 \cdot x + 115.3344$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.009 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0037 \text{ ppb}$$

¹¹⁴Cd (KED)



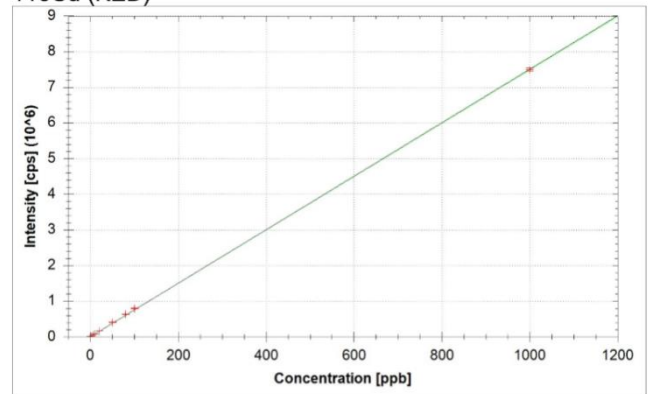
$$f(x) = 26178.3453 \cdot x + 338.3393$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.013 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0031 \text{ ppb}$$

¹¹⁶Cd (KED)



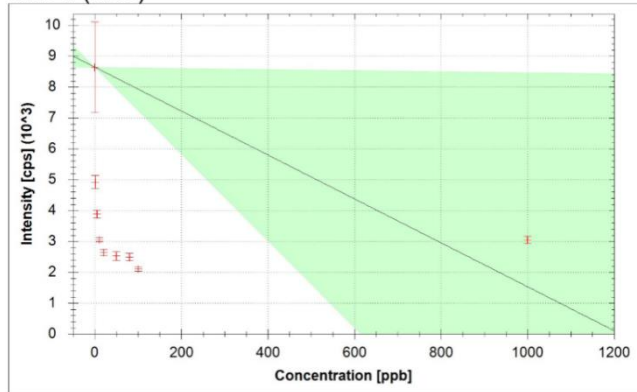
$$f(x) = 7498.8919 \cdot x + 2730.3201$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.364 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0377 \text{ ppb}$$

²⁰²Pb (KED)



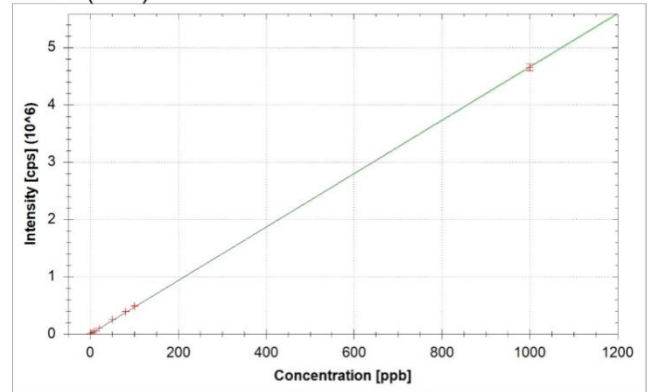
$$f(x) = -7.1119 \cdot x + 8641.1394$$

$$R^2 = -5.0516$$

$$\text{BEC} = -1215.018 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = \text{N/A}$$

²⁰⁴Pb (KED)



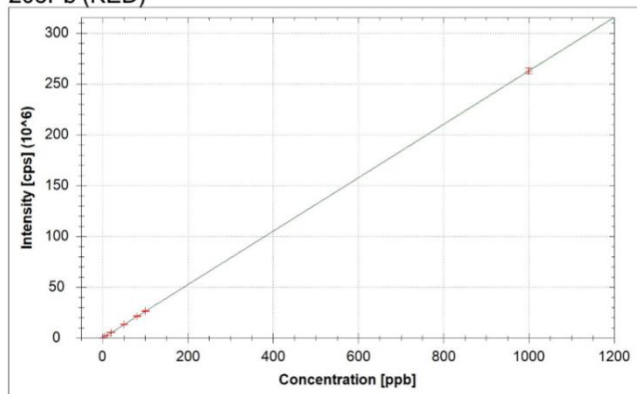
$$f(x) = 4659.7344 \cdot x + 2698.9752$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.579 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.2394 \text{ ppb}$$

²⁰⁵Pb (KED)



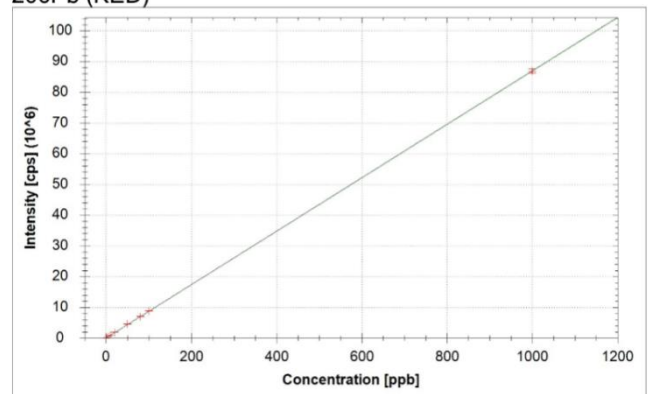
$$f(x) = 263037.0451 \cdot x + 1342.0786$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.005 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0006 \text{ ppb}$$

²⁰⁶Pb (KED)



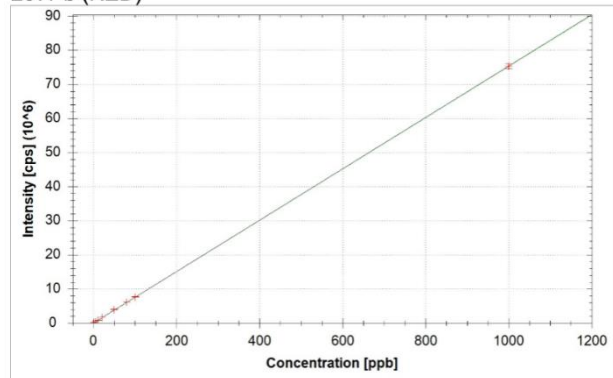
$$f(x) = 86926.9964 \cdot x + 13518.2391$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.156 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0684 \text{ ppb}$$

207Pb (KED)



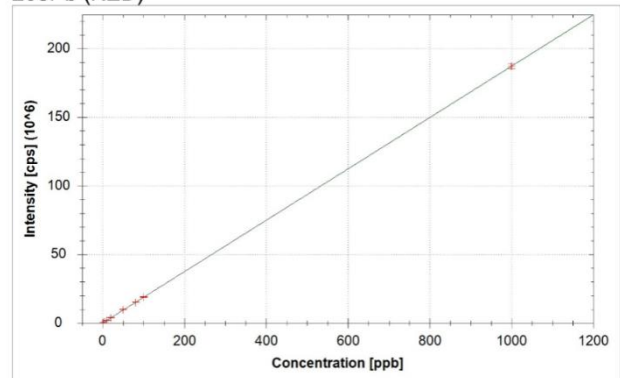
$$f(x) = 75329.3119 \cdot x + 12192.1731$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.162 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0688 \text{ ppb}$$

208Pb (KED)



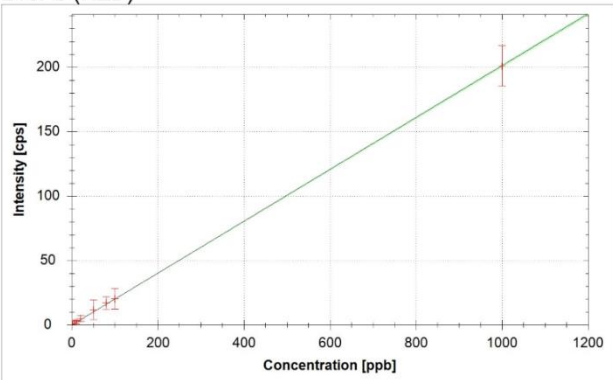
$$f(x) = 187264.0260 \cdot x + 29453.1934$$

$$R^2 = 1.0000$$

$$\text{BEC} = 0.157 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0729 \text{ ppb}$$

210Pb (KED)



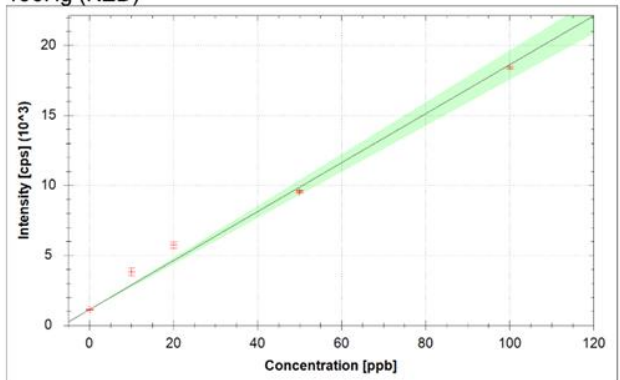
$$f(x) = 0.2012 \cdot x$$

$$R^2 = 0.9999$$

$$\text{BEC} = 0.000 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0000 \text{ ppb}$$

196Hg (KED)



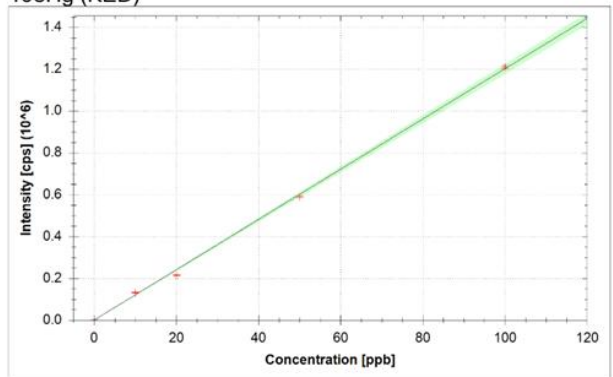
$$f(x) = 174.9211 \cdot x + 1121.3881$$

$$R^2 = 0.9874$$

$$\text{BEC} = 6.411 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.8598 \text{ ppb}$$

198Hg (KED)



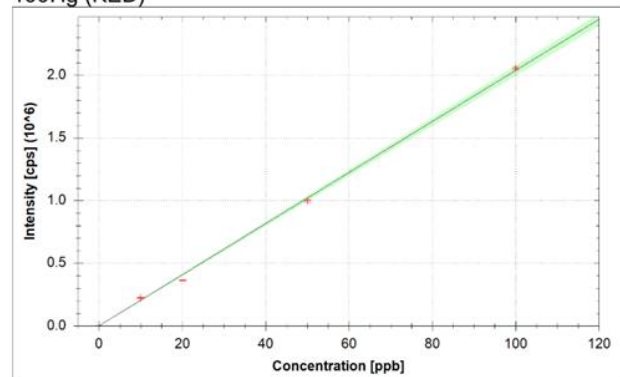
$$f(x) = 12011.0615 \cdot x + 1199.4032$$

$$R^2 = 0.9988$$

$$\text{BEC} = 0.100 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0170 \text{ ppb}$$

199Hg (KED)



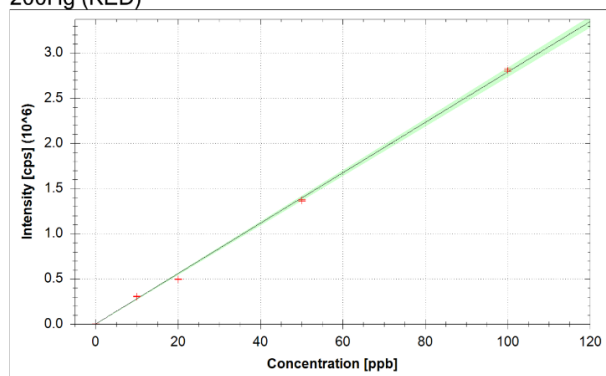
$$f(x) = 20366.8605 \cdot x + 1359.4183$$

$$R^2 = 0.9988$$

$$\text{BEC} = 0.067 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0099 \text{ ppb}$$

200Hg (KED)



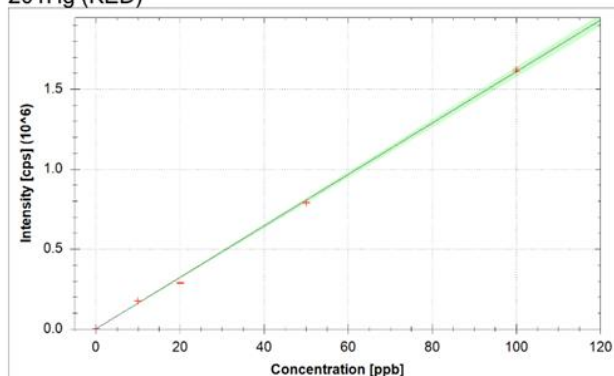
$$f(x) = 27867.6224 \cdot x + 1848.1461$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 0.066 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0147 \text{ ppb}$$

201Hg (KED)



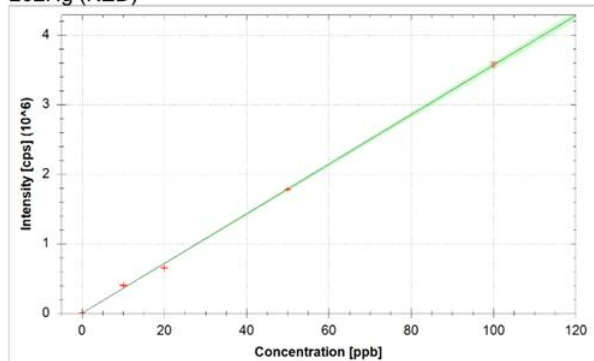
$$f(x) = 16081.5386 \cdot x + 1049.7186$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 0.065 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0135 \text{ ppb}$$

202Hg (KED)



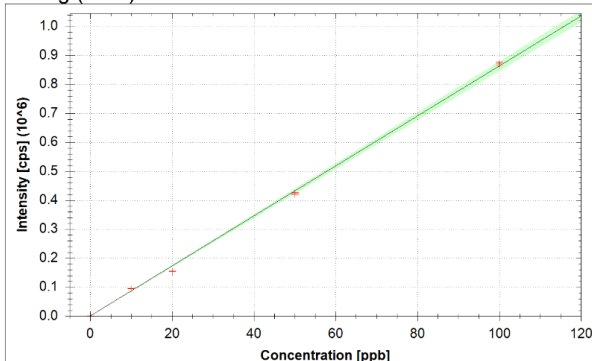
$$f(x) = 35652.4801 \cdot x + 2408.9394$$

$$R^2 = 0.9993$$

$$\text{BEC} = 0.068 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0137 \text{ ppb}$$

204Hg (KED)



$$f(x) = 8626.5221 \cdot x + 982.7097$$

$$R^2 = 0.9989$$

$$\text{BEC} = 0.114 \text{ ppb}$$

$$\text{LoD} = 0.0152 \text{ ppb}$$

图 2 高浓度不同质量数元素标准曲线

由图 1~2 可知, 在 $1 \sim 20 \mu\text{g/L}$ 和 $1 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 每个元素的浓度与信号强度的线性相关性较好, 标准中质量数的选择, 主要考虑其在环境中存在的百分比, 还要考虑特别样品的需求及加标回收率、测量精密度、元素干扰及仪器信号上限等因素。

1.2 质量数的选择

质量的选择应考虑被测元素在自然界的质数丰度分布, 基体效应, 干扰元素含量。本试验从仪器质数数据库调取砷、镉、铬、铅、镍、铜及汞及汞全部质数进行检测, 依次用这些质数做标准曲线。根据元素的不同质数的自然丰度和标准曲线结果, 不同元素质数选择如表 4 所示。

表 4 质量数选择表

数据 元素	丰度 (%)	标准曲线相关系数	
		低浓度	高浓度
^{52}Cr	83.79	0.9997	0.9999
^{58}Ni	68.27	0.9988	0.9998
^{63}Cu	69.17	0.9998	0.9998
^{75}As	100	0.9998	1

¹¹⁴ Cd	28.73	0.9998	0.9999
²⁰⁸ Pb	52.4	0.9995	1
²⁰² Hg	29.80	0.9989	0.9993

1.3 标准曲线法精密度试验（聚合氯化铝样品测定）

称取 1g 液体试样聚合氯化铝，精确至 0.0002g，置于 50mL 比色管中，定容至刻度线，取 10mL 液体样品于 10mL 消解管加入 3~5mL 纯硝酸，150℃消解约 50min，直至消解完全，转移至 10mL 比色管用水洗净消解管并定容至刻度线，摇匀。平行测定样品 6 次，计算结果标准差和相对标准差，数据见表 5。

表 5 精密度试验数据

次序 元素	1	2	3	4	5	6	浓度平均 μg/L	标准差	相对标准偏差 (%)
⁵² Cr	76.5009	75.1911	75.6173	76.5311	74.0176	75.3497	75.5346	0.8551	1.2401
⁵⁸ Ni	6.1973	6.3353	6.2849	6.3517	6.2879	6.3713	6.3047	0.0574	0.9980
⁶³ Cu	15.4572	15.5227	15.6195	15.5872	15.4807	15.3534	15.5035	0.0876	0.6188
⁷⁵ As	16.1188	16.2888	15.9166	16.2976	16.1173	16.1811	16.1534	0.1281	0.8688
¹¹⁴ Cd	0.1117	0.1086	0.1115	0.1125	0.1093	0.1094	0.1105	0.0015	1.4549
²⁰⁸ Pb	10.5153	10.8834	10.6242	10.7091	10.6708	10.8753	10.7130	0.1318	1.3472
²⁰² Hg	9.66785	9.52740	9.08882	9.26531	8.93302	8.88321	9.22760	0.3193	3.4603

1.4 稳定性试验

在不少于 2 小时内，间隔 15min 以上，重复 6 次测定浓度为 10μg/L 的标准溶液，计算结果的平均值、标准差和相对标准差，其中相对标准差的数值小于 2.0%为合格。结果见表 6。

表 6 各元素的稳定性测定结果

次序 元素	1	2	3	4	5	6	浓度平均 (μg/L)	标准差	相对标准偏差 (%)
⁵² Cr	10.1659	10.27632	10.18166	10.23113	10.12935	10.09022	10.1791	0.067401	0.662149
⁵⁸ Ni	10.33047	10.30014	10.12822	10.14904	10.18267	10.04918	10.18995	0.106995	1.050006
⁶³ Cu	10.10324	10.26173	10.16826	10.13528	10.17364	10.09781	10.15666	0.060393	0.594614
⁷⁵ As	10.28535	10.16833	10.26542	10.15443	10.07641	9.874406	10.13739	0.149941	1.479086
¹¹⁴ Cd	10.24989	10.16221	10.21108	10.02919	10.09796	10.09415	10.14074	0.082179	0.810388
²⁰⁸ Pb	10.23726	10.43256	10.3092	10.18472	10.35299	10.22043	10.28953	0.093128	0.905077
²⁰² Hg	11.26263	11.26263	11.26263	11.26263	11.26263	11.26263	11.11566	0.20000	1.638116

1.5 测试结果及验证试验

配制 30μg/L 标准试样进行测定，同时采用加标回收法进行验证。每个试验设置 7 个平行样，测试次数设置为 6 次，求平均值。结果如表 7 所示。

表 7 标准样品加标回收试验

次数	元素	⁵² Cr	⁵⁸ Ni	⁶³ Cu	⁷⁵ As	¹¹⁴ Cd	²⁰⁸ Pb
1	测定值(μg/L)	29.1772	30.87705	30.29871	29.04322	29.79808	30.40317

	加标值(μg/L)	20	20	20	20	20	20
	加标后(μg/L)	47.61373	49.68757	49.61109	47.84369	48.15873	48.77969
	回收率/%	92.18262	94.0526	96.56192	94.00231	91.80327	91.8826
2	测定值(μg/L)	28.60947	30.26875	29.81596	28.29972	29.38586	29.91716
	加标值(μg/L)	20	20	20	20	20	20
	加标后(μg/L)	47.40128	49.44953	49.42097	47.84209	47.41548	48.53973
	回收率/%	93.95904	95.90393	98.02502	97.71184	90.14807	93.11285
3	测定值(μg/L)	29.16787	30.7341	30.13808	29.04816	29.75723	30.80625
	加标值(μg/L)	20	20	20	20	20	20
	加标后(μg/L)	47.51271	49.58519	49.23153	47.52796	47.82412	49.14831
	回收率/%	91.72419	94.25545	95.46725	92.39897	90.33446	91.71033
4	测定值(μg/L)	29.3881	31.17776	30.70473	29.44855	29.94283	30.22373
	加标值(μg/L)	20	20	20	20	20	20
	加标后(μg/L)	47.83505	49.85016	49.99295	48.00537	48.51069	49.0122
	回收率/%	92.23472	93.36201	96.44107	92.78411	92.83928	93.94236
5	测定值(μg/L)	29.10922	31.05855	30.41556	29.05082	29.92362	30.06941
	加标值(μg/L)	20	20	20	20	20	20
	加标后(μg/L)	47.47471	49.56812	49.43127	48.01809	48.10343	48.70342
	回收率/%	91.82746	92.54787	95.07855	94.83635	90.89909	93.17008
6	测定值(μg/L)	29.18509	30.92131	30.21018	29.01406	29.50473	30.73757
	加标值(μg/L)	20	20	20	20	20	20
	加标后(μg/L)	47.58704	49.69887	49.52594	47.94805	48.28798	48.67515
	回收率/%	92.00973	93.8878	96.57878	94.66997	93.91628	89.68792
7	测定值(μg/L)	29.60346	31.10185	30.50773	29.39804	30.27419	30.66489
	加标值(μg/L)	20	20	20	20	20	20
	加标后(μg/L)	47.87157	49.97355	50.06391	47.72056	48.81068	48.5993
	回收率/%	91.34058	94.35853	97.78087	91.61264	92.68246	89.67206

1.6 汞元素测试结果及验证试验

配制 20μg/L 标准试样进行测定，同时采用加标回收法进行验证。每个试验设置 7 个平行样，测试次数设置为 6 次，求平均值。结果如表 8 所示。

表 8 标准样品加标回收试验

次数	元素	²⁰² Hg
1	测定值(μg/L)	18.22834
	加标值(μg/L)	30
	加标后(μg/L)	50.00534
	回收率/%	105.9233
2	测定值(μg/L)	18.50103
	加标值(μg/L)	30
	加标后(μg/L)	50.68811

	回收率/%	107.2902
3	测定值(μg/L)	17.9341
	加标值(μg/L)	30
	加标后(μg/L)	49.65399
	回收率/%	105.733
4	测定值(μg/L)	17.88507
	加标值(μg/L)	30
	加标后(μg/L)	49.81548
	回收率/%	106.4347
5	测定值(μg/L)	18.23528
	加标值(μg/L)	30
	加标后(μg/L)	49.69509
	回收率/%	104.866
6	测定值(μg/L)	18.46684
	加标值(μg/L)	30
	加标后(μg/L)	50.03275
	回收率/%	105.2197
7	测定值(μg/L)	18.34771
	加标值(μg/L)	30
	加标后(μg/L)	50.14663
	回收率/%	105.9964

2 预期达到的经济效果

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准无相关国际标准和国外先进标准。本标准分析方法科学准确，测定简便、易于操作、便于推广，可以满足用户的要求，其综合水平为国内先进水平。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准遵循相关的法律、法规和强制性国家标准的要求，与我国现行相关法律、法规、规章及相关标准无冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中无重大分歧意见。

七、标准性质的建议说明

建议将本标准作为推荐性标准使用。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议尽快发布本标准并自发布之日起6个月实施。建议标准实施后组织标准宣贯，使标准应用单位了解标准内容，促进标准实施应用。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

《水处理剂分析方法 第2部分：砷、汞、镉、铬、铅、镍、铜含量的测定
电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法》标准编制组

2022 年 9月 18 日