

方法验证报告

方法名称：**HJ 657-2013** 空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

分析项目：铅、镉、铍、镍、锡

报告编写人：_____

报告审核人：_____

日期：_____年_____月_____日

×××公司

一、方法概述

本验证报告详细说明了空气和废气颗粒物中铅、镉、铍、镍、锡金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法测定实验的验证结果。水样经消解后，定容，用原子荧光仪测定。

方法依据：

HJ 657-2013 空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

二、实验室基本情况

2.1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限

2.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
电感耦合等离子体质谱法	PE 350X		检定	
制水机	Milli-Qintegral		/	
电热板消解仪	SKML-3-4		/	
微波消解仪	Muitiwave PRO		/	

2.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方式	备注
硝酸	成都市科隆化学品有限公司	/	
盐酸	成都市科隆化学品有限公司	/	
铅标准溶液	国家有色金属	/	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方式	备注
镉标准溶液	国家有色金属	/	
铍标准溶液	国家有色金属	/	
镍标准溶液	国家有色金属	/	
锡标准溶液	国家有色金属	/	

三、样品前处理

3.1 电热板消解法

取整张滤膜（直径为 90mm），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入 10.0mL 硝酸-盐酸混合液，使滤膜浸没其中，盖上表面皿，在 100℃加热回流 2.0h 冷却后，加入 10mL 超纯水清洗内壁，静置浸提半小时，过滤，定容至 50mL，待测。

3.2 微波消解法

取整张滤膜（直径为 90mm），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入 10.0mL 硝酸-盐酸混合液，使滤膜浸没其中，200℃下微波消解 15min，取出冷却后，加入 10mL 超纯水清洗内壁，静置浸提半小时，过滤，定容至 50mL，待测。

四、仪器分析条件

参数	PE ICP-MS 350X
雾化器	玻璃旋流雾化器
等离子气体流量	16 L/min
辅助气流量	1.2 L/min
雾化气流量	0.92 L/min
射频电压	200 V
射频发生器功率	1200 W
运行模式	标准模式

五、标准曲线及相关系数

用 2% 硝酸将铅、镉、铍、镍、锡标准溶液稀释至 5 μ g/L、10 μ g/L、20 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L 上机测定，化合物清单及标准曲线线性试验结果见下表：

表 5-1 元素名称及线性范围

序号	目标化名称	线性范围	线性方程	相关系数
1	铅 (Pb)	0-100 µg/L	y=13432x	0.9997
2	镍 (Ni)	0-100 µg/L	y=3961x	0.9999
3	镉 (Cd)	0-100 µg/L	y=2930x	0.9999
4	铍 (Be)	0-100 µg/L	y=3061x	0.9999
5	锡 (Sn)	0-100 µg/L	y=10043x	0.9998

由表所示，目标化合物的线性拟合相关系数>0.999。

六、检出限及测定下限

方法检出限参考 HJ 168-2010 附录 A.1 确定，方法的测定下限以 4 倍检出限计算。

按照样品分析的全部步骤，重复 n(n≥7)次空白试验，将各测定结果换算为样品的含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按以下公式计算方法检出限：

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中：

MDL——方法检出限；n——样品的平行测定次数；S——n 次测定的标准偏差。

其中，当自由度为 n-1，置信度为 99%时 t 值可参考表 7.1 取值。

表 6.1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	t _(n-1,0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

计算目标化合物 7 次结果的标准偏差 (SD)，方法检出限 (MDL)，测定下

限。将每种元素的计算结果如下：

表 6.2 方法检出限、测定下限测试结果表

化合物名称	浓度 (µg/L)							标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
铅 (Pb)	0.240	0.243	0.240	0.246	0.243	0.244	0.242	0.0020	0.006	0.026
镉 (Cd)	0.103	0.104	0.105	0.102	0.106	0.105	0.104	0.0012	0.004	0.015
镍 (Ni)	0.105	0.105	0.111	0.105	0.106	0.105	0.106	0.0022	0.007	0.028
锡 (Sn)	0.126	0.127	0.126	0.126	0.124	0.127	0.128	0.0011	0.003	0.014
铍 (Be)	0.103	0.106	0.107	0.103	0.104	0.104	0.105	0.0017	0.005	0.021

由以上数据可见，铅 (Pb)、镉 (Cd)、镍 (Ni)、锡 (Sn)、铍 (Be) 的检出限分别为 0.006、0.004、0.005、0.003、0.005 ng/m³，测定下限分别为 0.026、0.015、0.028、0.014、0.021 ng/m³，符合 HJ 657-2013 的要求。

七、精密度

精密度是以相对标准偏差的结果来表示，用以衡量分析结果的好坏。样品中加入低、中、高三种不同质量浓度的标准溶液各 6 个进行测定。铅 (Pb)、镉 (Cd)、镍 (Ni)、锡 (Sn)、铍 (Be) 浓度为 2.0 ng/m³、3.5 ng/m³、15 ng/m³。根据 6 次测定值，计算每种化合物的相对标准偏差。其结果如下所示：

表 7.1 样品中各元素含量

元素	铅	镉	镍	锡	铍
浓度 (ng/m ³)	0.130	0.000	0.001	0.011	0.001

表 7.2 精密度结果

化合物名称		浓度 (ng/m ³)							均值	标准偏差	相对标准偏差 RSD
		1	2	3	4	5	6	7	ng/m ³	ng/m ³	%
铅	低	1.775	1.797	1.765	1.728	1.731	1.706	1.732	1.748	0.032	1.82
	中	3.466	3.465	3.467	3.456	3.468	3.463	3.446	3.462	0.008	0.23
	高	15.472	15.356	15.270	15.370	15.285	15.374	15.353	15.354	0.066	0.43
镉	低	1.568	1.571	1.542	1.527	1.499	1.504	1.506	1.531	0.030	1.98
	中	3.280	3.307	3.286	3.299	3.255	3.244	3.273	3.278	0.022	0.69
	高	15.653	15.234	15.128	15.065	15.163	14.877	15.191	15.187	0.236	1.56

化合物名称		浓度 (ng/m ³)							均值	标准偏差	相对标准偏差 RSD
		1	2	3	4	5	6	7	ng/m ³	ng/m ³	%
镍	低	1.900	1.937	1.880	1.854	1.827	1.815	1.901	1.873	0.044	2.33
	中	3.410	3.357	3.329	3.353	3.310	3.340	3.319	3.345	0.033	1.00
	高	15.695	15.328	15.478	15.272	15.559	15.513	15.519	15.480	0.142	0.92
锡	低	1.707	1.680	1.662	1.628	1.635	1.636	1.633	1.655	0.030	1.80
	中	3.623	3.611	3.609	3.567	3.599	3.628	3.614	3.607	0.020	0.56
	高	16.625	16.346	16.394	16.357	16.442	16.655	16.547	16.481	0.128	0.78
铍	低	1.619	1.618	1.622	1.575	1.589	1.552	1.581	1.594	0.027	1.68
	中	3.482	3.492	3.471	3.457	3.422	3.512	3.479	3.474	0.028	0.82
	高	16.576	16.323	16.433	16.397	16.636	16.525	16.660	16.507	0.127	0.77

由以上数据可见,5种元素在低、中、高三个浓度下的相对标准偏差在0.23%-2.33%之间,符合HJ 657-2013的要求。

八、准确度

准确度是以平均回收率的结果来表示。对样品进行加标,浓度为3.5 ng/m³。配制6个平行样进行测定。根据6次测定值,计算各化合物的加标回收率和相对标准偏差。其结果如下所示:

表 8.1 测量结果

化合物名称	样品值	加标测定值-样品值 (ng/m ³)						加标浓度	均值	加标回收率
		1	2	3	4	5	6	ng/m ³	ng/m ³	%
铅 (Pb)	0.292	3.186	3.134	3.162	3.167	3.133	3.138	3.5	3.153	90.1
镉 (Cd)	0.001	3.033	2.957	2.965	2.940	2.950	2.953	3.5	3.258	93.1
镍 (Ni)	0.116	3.031	3.050	3.047	3.075	3.022	3.001	3.5	3.214	91.8
锡 (Sn)	0.055	3.450	3.370	3.407	3.364	3.388	3.366	3.5	3.628	103.7
铍 (Be)	0.001	3.327	3.182	3.215	3.237	3.228	3.246	3.5	3.531	100.9

由以上数据可见,5种元素的回收率结果在90.1%-103.6%之间。符合HJ 657-2013的要求。

九、方法证实结论

- (1) 化合物的线性拟合相关系数>0.999。
- (2) 由以上数据可见,铅 (Pb)、镉 (Cd)、镍 (Ni)、锡 (Sn)、铍 (Be)

的检出限分别为 0.006、0.004、0.005、0.003、0.005 ng/m³，测定下限分别为 0.026、0.015、0.028、0.014、0.021 ng/m³，符合 HJ 657-2013 的要求。

精密度结果：5 种元素在低、中、高三个浓度下的相对标准偏差在 0.23%-2.33% 之间，符合 HJ 657-2013 的要求。

准确度结果：5 种元素的回收率结果在 90.1%-103.6% 之间。符合 HJ 657-2013 的要求。

(3) 该方法具有良好线性，同时具有较好的精密度和准确度。本实验室具备检测该项目的能力。

附 件：

原始记录

标准物质证书复印件