

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 016-2023

工作场所空气中 25 种金属及其化合物的测定 电感耦合等离子体质谱法

Determination of 25 metals and their compounds in workplace air by inductively
coupled plasma mass spectrometry

2023-08-22 发布

2023-08-22 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院，参与制定单位有广州市职业病防治院、深圳市职业病防治院、深圳市宝安区疾病预防控制中心、东莞市职业病防治中心和佛山市南海区疾病预防控制中心。

本技术指南主要起草人：罗晓婷、董明、杨展鸿、秦亦如、陈纠、郭嘉明、刘奋、林怡然、李添娣、尹江伟、徐小作、蔡小璇、唐斯、冯耀基、兰红军、郭铭达、吴邦华、戎伟丰。

工作场所空气中 25 种金属及其化合物的测定

电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本技术指南规定了工作场所空气中锂、铍、钒、钴、镍、钼、铋、铊、钡、铅、镉、铬、锰、锌、铜、铁、镁、铯、钡、锶、铷、锆、硒、碲和钨25种金属及其化合物的电感耦合等离子体质谱法。

本技术指南适用于工作场所空气中气溶胶态锂、铍、钒、钴、镍、钼、铋、铊、钡、铅、镉、铬、锰、锌、铜、铁、镁、铯、钡、锶、铷、锆、硒、碲和钨25种金属及其化合物浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

3 原理

工作场所空气中气溶胶态金属及其化合物用微孔滤膜采集，经硝酸溶液消化后，采用电感耦合等离子体质谱仪进行测定。

4 仪器设备与材料

- 4.1 微孔滤膜，孔径 0.8 μ m。
- 4.2 采样夹，滤料直径 37 mm 或 40 mm。
- 4.3 空气采样器，满足 1.0 L/min~5.0 L/min 的流量。
- 4.4 烧杯，50mL。
- 4.5 具塞试管，10mL。
- 4.6 可控温电热板，满足 180 $^{\circ}$ C 的温度。
- 4.7 电感耦合等离子体质谱仪，具同心玻璃雾化器、半导体冷却雾化系统、屏蔽炬、炬管样品锥、截取锥等。
- 4.8 可调移液器，50 μ L~5000 μ L。
- 4.9 塑料样品管，5.0mL。

5 试剂

- 5.1 实验用水：超纯水，电阻率为 18.2 M Ω ·cm。
- 5.2 标准溶液：有证混合标准溶液或单元素标准溶液。

5.3 内标溶液：购买有证混合内标溶液，或采用 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{175}Lu 单元素标准溶液配制成 500.0 $\mu\text{g/L}$ 的内标溶液。

5.4 调谐溶液：购买有证调谐溶液，或采用 ^7Li 、 ^{89}Y 、 ^{205}Tl 、 ^{140}Ce 单元素标准溶液配制成 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的调谐溶液。

5.5 硝酸， $\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$ ，优级纯。

5.6 稀释剂：1% (V/V) 硝酸溶液。

5.7 消解液：量取超纯硝酸 70.0 mL，加入 420 mL 水中，配置成 2mol/L 的硝酸溶液。

5.8 标准贮备溶液：用稀释剂将标准溶液逐级稀释成 10.0 mg/L 的标准贮备液。

6 样品的采集、运输和保存

6.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.2 样品采集

短时间采样时，用微孔滤膜，以 5.0 L/min 流量，采集 15min 空气样品。长时间采样时，用微孔滤膜，以 1.0 L/min 流量，采集 2h~8h 空气样品。

6.3 样品空白

打开装有微孔滤膜的采样夹，并立即封闭，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

6.4 样品运输和保存

采样后，将滤膜的接尘面对折 2 次，放入清洁的容器内运输和保存。样品在室温下可长期保存。

7 分析步骤

7.1 仪器操作参考条件

用调谐溶液调整仪器各项指标，使仪器的灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率和稳定性等指标满足要求，如表 1 所示。

表 1 仪器参数

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1550 W	采样深度	8.0 mm
等离子体气	15.0 L/min	炬管水平位置	0.4 mm
辅助气	0.92 L/min	炬管垂直位置	0.2 mm
雾化气	0.70 L/min	积分时间	0.10 s
稀释气	0.20 L/min	氦气流量	4.3mL/min
提取透镜 1	-12.0 V	氧化物干扰	<3.0%
提取透镜 2	-220.0 V	双电荷干扰	<1.5%

7.2 标准系列溶液的配制与测定

准确量取混合标准贮备溶液，用 1.0% 的硝酸溶液配制成浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ ~1000.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列溶液。按照仪器的操作条件，将仪器调节至最佳测定条件，采用在线内标加入技术，分别测定标准系列溶液，由内标元素与待测元素比值为纵坐标，浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标，绘制标准曲线。

7.3 样品处理与测定

将采过样的微孔滤膜放入50 mL烧杯中，加入10.0mL 消解液，置于电热板上加热，保持温度180℃左右，待消解液清剩余0.5mL左右时，取下，用纯水少量多次定量转移至10 mL具塞比色管中，摇匀，供测定。用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白溶液，测得的响应值由回归方程计算出待测金属元素的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）。若样品溶液中待测金属元素的浓度超过标准系列溶液测定范围，可用1%硝酸溶液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

8 计算

8.1 按 GBZ 159 的方法和要求将样品的采样体积换算成样品的标准采样体积（ V_{20} ）：

$$V_{20} = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- V_{20} —样品的标准采样体积，单位为升（L）；
- V —样品的采样体积，单位为升（L）；
- t —样品采集时的空气温度，单位为摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）；
- P —样品采集时的空气大气压，单位为千帕（kPa）。

8.2 按式（2）计算空气中金属的浓度：

$$C = \frac{(C_1 - C_0) \times v \times N}{V_{20} \times 1000} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- C —待测元素的质量浓度， mg/m^3 ；
- C_1 、 C_0 —所测待测元素和空白溶液中待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- v —样品溶液的体积，mL；
- N —稀释倍数；
- V_{20} —标准采样体积，L；
- 1000—毫升与升的换算系数。

8.3 空气中的时间加权平均接触浓度（ C_{TWA} ）按 GBZ 159 规定计算。

9 说明

9.1 本技术指南的检出限、定量下限、定量测定范围、最低检出浓度和最低定量浓度（均以采集 75.0 L 空气样品计）、消解效率、相对标准偏差等方法性能指标见表2。

表 2 方法性能指标

金属元素	性能指标					
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)	最低检出浓度 ($\mu\text{g/m}^3$)	最低定量浓度 ($\mu\text{g/m}^3$)	消解效率 (%)	相对标准偏差 (%)
^7Li	0.03	0.10	0.004	0.013	96.2~100.9	1.45~2.17
^9Be	0.08	0.27	0.011	0.036	96.17~96.49	3.18~4.04
^{51}V	0.13	0.43	0.017	0.058	94.15~97.98	1.91~2.45
^{59}Co	0.11	0.37	0.015	0.049	93.52~98.41	1.41~2.35
^{60}Ni	0.87	2.90	0.116	0.387	91.51~93.99	0.93~2.73
^{95}Mo	0.20	0.67	0.027	0.089	100.4~101.9	1.88~2.64
^{121}Sb	0.05	0.17	0.007	0.022	92.97~95.78	3.67~4.79
^{137}Ba	2.20	7.33	0.293	0.978	98.2~98.77	2.49~3.35

金属元素	性能指标					
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)	最低检出浓度 ($\mu\text{g/m}^3$)	最低定量浓度 ($\mu\text{g/m}^3$)	消解效率 (%)	相对标准偏差 (%)
^{205}Tl	0.02	0.07	0.003	0.009	99.1~99.44	4.18~4.46
^{208}Pb	1.60	5.33	0.213	0.711	97.87~100.1	2.86~5.54
^{111}Cd	0.14	0.45	0.019	0.060	97.95~100.19	0.17~1.00
^{52}Cr	0.19	0.63	0.025	0.084	98.98~101.29	0.29~0.68
^{55}Mn	0.40	1.33	0.053	0.177	99.91~104.18	0.42~0.57
^{66}Zn	4.40	14.68	0.587	1.957	96.41~100.82	0.26~1.25
^{63}Cu	2.85	9.50	0.380	1.267	98.23~101.37	0.44~0.65
^{56}Fe	3.49	11.63	0.465	1.551	97.62~101.51	0.60~1.30
^{24}Mg	4.07	13.57	0.543	1.809	99.07~100.67	0.73~1.27
^{133}Cs	0.26	0.87	0.035	0.116	98.61~100.75	0.62~0.67
^{115}In	0.17	0.57	0.023	0.076	99.26~100.64	0.73~0.97
^{88}Sr	0.15	0.51	0.020	0.068	98.32~101.22	0.32~0.55
^{209}Bi	0.49	1.64	0.065	0.219	99.95~100.36	0.31~0.59
^{90}Zr	0.10	0.33	0.013	0.044	100.42~100.92	0.31~0.60
^{78}Se	0.43	1.42	0.057	0.189	99.27~101.24	0.43~0.90
^{125}Te	0.11	0.38	0.015	0.051	96.69~100.02	0.58~1.26
^{182}W	0.10	0.33	0.013	0.044	99.0~110.7	0.51~4.21

9.2 电感耦合等离子体质谱仪具有较宽的线性范围，标准曲线可根据实际需求往上延伸。

9.3 本技术指南中的内标元素和内标溶液浓度均为推荐应用，在实际工作中，若样品含有内标元素时，本内标不可用，则可选择样品中未检出且与待测元素质量数相近的其他元素作为内标，内标溶液的浓度应与待测元素浓度相匹配。

9.4 本技术指南中针对不同元素采取的测定模式均为推荐应用，在实际工作中，可根据所使用仪器的特点对所测定的元素选择合适的测定模式。

9.5 本技术指南使用的湿法消解不能对不溶性钡化合物、锆的氧化物进行消解。