



中华人民共和国国家标准

GB/T 39486—2020

化学试剂 电感耦合等离子体质谱分析方法通则

Chemical reagent—General rules for inductively coupled plasma
mass spectrometry

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会 (SAC/TC 63) 归口。

本标准起草单位:上海市计量测试技术研究院、北京化学试剂研究所有限责任公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、安捷伦科技(中国)有限公司、珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司、北京吉天仪器有限公司。

本标准主要起草人:李春华、陈鹰、韩宝英、孟蓉、王玉华、李小波、贺杨明、宋娟娥、朱敏、姚继军、樊勇、郝萍、曹建雄、高一鸣。

化学试剂

电感耦合等离子体质谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了化学试剂用电感耦合等离子体质谱法对仪器的要求和测定方法。
本标准适用于化学试剂产品中微量和痕量元素的定性、定量分析以及同位素比值测定。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
GB/T 6041 质谱分析方法通则
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 13966 分析仪器术语
GB/T 14666 分析化学术语
GB/T 23942 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则
GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法
JJF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范
JJF 1267 同位素稀释质谱基准方法

3 术语和定义

GB/T 6041、GB/T 13966、GB/T 14666、GB/T 23942、JJF 1159、JJF 1267 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

电感耦合等离子体质谱法 **inductively coupled plasma mass spectrometry**

物质中待测元素经电感耦合等离子体电离后,离子通过质量分离器,按质量电荷比(质荷比)进行定性及根据离子数目进行定量的一种质谱分析方法。

3.2

中心管 **injector**

将雾化器形成的气溶胶引入等离子体中心的通道,位于炬管三层结构中的最内层。

注:又叫喷射管或者样品注入管。

3.3

辅助气 **auxiliary gas**

炬管中管与中心管间通入的氩气流。

注:作用为支撑在炬管口形成的等离子体和控制等离子体火焰位置,并保护中心管。

3.4

载气 carry gas

中心管通入的气流。

注：作用为运送气溶胶进入等离子体。

3.5

质量分离器 mass separator

将待测元素的离子按质荷比进行分离,使符合要求的离子通过电场或者磁场的装置。

3.6

接口 interface

由采样锥、截取锥等组成的装置,使等离子体形成的离子进入质量分离器的通道。

3.7

质谱干扰 mass spectral interference

一个或多个原子离子与待测元素离子具有相近的质荷比而引起的干扰。

3.8

同量异位素干扰 isobaric interference

元素间具有相近的质荷比,不能被质量分离器分辨时引起的质谱干扰。

3.9

多原子离子干扰 polyatomic ion interference

由两个或两个以上原子结合而成的复合离子,与待测元素离子具有相近的质荷比所引起的干扰。

3.10

记忆效应 memory effect

高浓度样品或者上一个样品残留在整个装置里,对当前样品中待测元素造成偏高或者偏低的效应。

3.11

溶解态元素含量 dissolved content of elements

样品未经消解,通过合适溶剂进行浸泡或提取后,浸泡液或提取液中测得的待测元素含量。

3.12

待测元素总量 total content of target elements

样品完全消解后测得的待测元素含量。

4 方法概述

被测样品形成的气溶胶进入高频等离子体炬焰中,在高温下被充分电离,产生的部分离子经过离子透镜等装置后进入质量分离器,质量分离器根据离子的质荷比进行分离。待测元素在一定浓度范围内,其质量数所对应的信号响应值与其浓度成正比,从而进行定性或定量分析。

5 试剂和材料

除另有规定外,所用标准溶液按 GB/T 602 的规定制备或者直接使用有证标准物质。试验用水应符合 GB/T 33087 的规定。

6 仪器

6.1 仪器的组成和要求

 基本配置如图 1 所示,主要由进样系统、冷却系统、真空系统、离子源、接口、离子透镜系统、质量分

离子源、接口、离子透镜系统、质量分离器、检测器等部分组成,可选项碰撞/反应池、联用设备等附件。

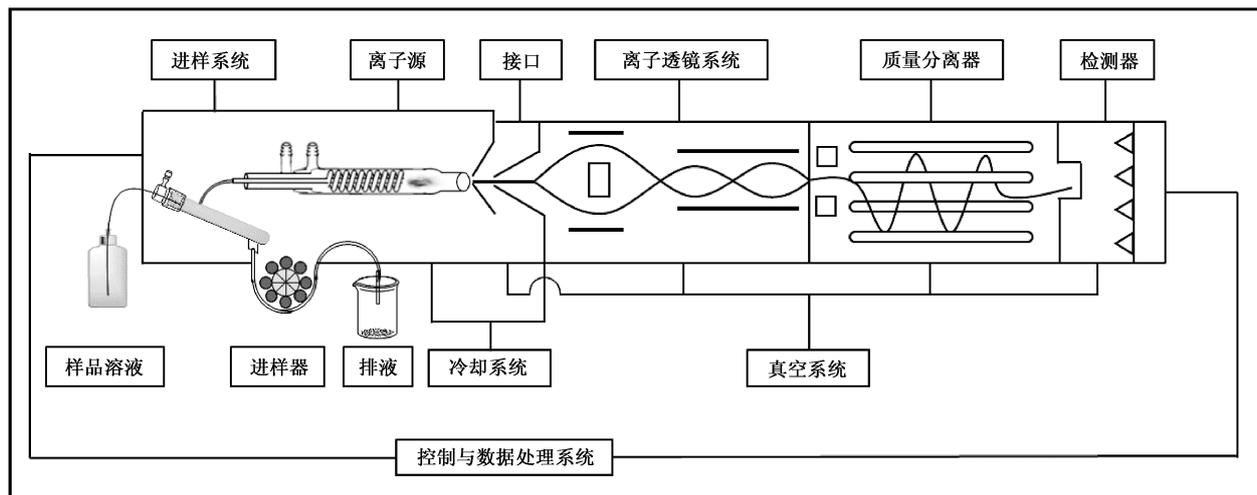


图 1 基本配置示意图

6.2 进样系统

6.2.1 液体进样

主要由样品提升和雾化两部分组成。样品提升有蠕动泵提升和自吸式雾化器提升两种方式。雾化部分由雾化器和雾化室组成。

液体样品提升速率一般为 0.05 mL/min~2.0 mL/min,载气流速一般为 0.5 L/min~2.0 L/min,辅助气流速一般为 0.8 L/min~1.5 L/min。

6.2.2 固体进样

必要时可选配有激光或辉光放电等装置。该装置可将固体样品从其表面剥离并与工作气体混合成为微粒气溶胶,在载气的作用下将微粒气溶胶经中心管直接引入到等离子体中心通道进行电离。

6.2.3 气体进样

配有准确控制气体流量的装置。利用该装置将气体样品在载气的作用下直接经中心管引入到等离子体中心通道进行电离。

6.3 冷却系统

由气体冷却装置和水冷却装置组成。利用该装置对炬管、射频发生器、工作线圈和接口等进行冷却。

冷却气流速一般为 10 L/min~25 L/min,水冷却装置温度一般为 20 °C~25 °C。

6.4 真空系统

由机械泵、涡轮分子泵、密封圈及真空管道等组成,可提供多等级真空度的装置。

分析区真空度压力范围一般在 1.0×10^{-4} Pa~ 1.0×10^{-6} Pa。

6.5 离子源

包括射频发生器、工作线圈及工作气体。功率范围通常为 500 W~1 600 W。

一般有 27.12 MHz、34 MHz 和 40.68 MHz 三种频率。

6.6 接口

由采样锥、截取锥及扩散室等组成，可实现由常压到真空环境的过渡和等离子体气流的提取。接口材质通常含镍或铂，使用循环冷却水冷却。采样锥的口径通常为 1.0 mm~1.1 mm，截取锥的口径为 0.4 mm~0.9 mm。

6.7 离子透镜系统

由单组或多组电极构成。可将来自截取锥的离子聚焦到质量分离器，并阻止来自电感耦合等离子体源的光子和中性粒子的通过。分为光子挡板、离轴离子透镜、90°偏转聚焦透镜和强制离子导向器四种类型。

6.8 质量分离器

6.8.1 四极杆质量分离器

也称为四极杆滤质器，由四根带有直流电压和射频电压的平行杆组成。电感耦合等离子体质谱仪（简称 ICP-MS）里可同时配置一个或多个四极杆质量分离器。经质量分离器后的峰宽一般小于 0.8 amu（峰高 10% 处）。

6.8.2 双聚焦扇形磁场质量分离器

由扇形电场和扇形磁场串联而成。对于质谱类干扰较多、质荷比相近的元素可以采用双聚焦扇形磁场质量分离器进行分离。

6.8.3 飞行时间质量分离器

主体部分为一个无场离子漂移管的动态质量分离器。经过离子源电离的离子，在加速电场作用下获得动能，具有相同初始动能的离子在通过固定距离时，离子的飞行时间与其质量的平方根成正比，通过时间实现不同质荷比分离的装置。

6.9 检测器

用于采集、放大经质量分离器分离后的离子信号。有电子倍增管、离子计数器、法拉第杯等类型。测量模式有脉冲计数模式和模拟计数模式，积分时间通常为 0.01 s~1.0 s。

6.10 控制与数据处理系统

由计算机和软件组成，通过控制系统实现对质谱仪的操作、各种参数调节和控制、数据的测量和处理等。

6.11 碰撞/反应池

待测元素和外来气体发生碰撞或者反应的地方。碰撞气体主要为氦气，反应气体有氢、氨、氧、甲烷或它们的混合物。碰撞/反应池可以和四极杆质谱或磁质谱结合使用。

6.12 其他联用设备

ICP-MS 可以和多种设备联用，主要有自动进样器、激光烧蚀进样器、电热蒸汽进样器、氢化物发生器、超声波雾化器、膜去溶进样装置等。

7 样品和空白溶液的制备

7.1 一般规定

不能直接进入仪器分析的样品,需根据分析目的选择相应的预处理方法。在制备和保存样品过程中需考虑待测元素不应受测试环境污染。

7.2 液体样品

7.2.1 测定溶解态元素含量

对于有机溶液,若仪器配备有机物进样系统及等离子体加氧装置,可直接测定。

含少量有机物且待测元素含量在仪器线性范围内的样品,可用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,收集所需体积的滤液,滤液经酸化后测定;若经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,滤液中待测元素含量超出仪器线性范围或溶解在溶剂中的固体物质的总浓度 $\text{TDS} > 2\%$,应将滤液稀释后测定。若样品中待测元素含量低于仪器检出限,可通过蒸发浓缩或萃取、离子交换等富集方法将待测元素富集后测定。

7.2.2 测定待测元素总量

可采用化学方法或湿法消解、干法消解及微波消解等方法将样品处理后测定。若样品中待测元素含量低于仪器的检出限或需对干扰组分进行分离时,可根据情况分别采取共沉淀、萃取、离子交换等方法。

7.3 固体样品

7.3.1 测定溶解态元素含量

通过选取溶剂对固体样品进行浸泡或提取后,对浸泡液或提取液进行测定。根据浸泡液或提取液性质决定是否进行消解,之后按液体样品制备方法(7.2)处理。

7.3.2 测定待测元素总量

配有固体进样系统的 ICP-MS 可直接测定部分固体样品,在测定过程中应注意固体样品的均匀度。不能直接测定的固体样品可通过预处理方法将固体样品转化成液体后,按液体样品制备方法(7.2)处理。

7.4 气体样品

配有气体进样系统的 ICP-MS 可直接测定部分气体样品。不能直接测定的气体样品可转化成液体(如吸收)后,按液体样品制备方法(7.2)处理。

7.5 空白溶液

7.5.1 标准溶液空白

与配制标准曲线各浓度点的溶剂一致,不加标准溶液,建立标准曲线时作“零”溶液。

7.5.2 试验过程空白

不含样品,制备过程与样品处理过程采用相同试剂、相同步骤。

8 分析步骤

8.1 仪器开启和调谐

按照操作流程打开仪器,仪器正常开启后稳定 10 min~30 min,其间用调谐溶液调节仪器灵敏度、信噪比等满足检测要求,可参照 GB/T 34826 进行。

8.2 分析条件选择

根据分析需要选择功率、冷却气流速、辅助气流速、载气流速、采样位置、溶液提升速率、离子透镜参数、质谱测量方式、积分时间、仪器分辨率等参数。选择的原则是测定的大多数元素信号强、精密度高、干扰少。

注:冷却气是炬管外管与中管间通入的氩气流,其作用为冷却炬管和维持等离子体。

8.3 干扰的消除

8.3.1 物理干扰

可用标准加入法或内标法进行校正。通过测定待测元素离子强度和内标元素离子强度的比率,校正样品输送、仪器漂移等的影响。

应在样品溶液最终定容前加入内标或采取在线内标加入法。待测元素质荷比对应内标元素选择可参见附录 A。

8.3.2 同量异位素干扰

通过测定不受干扰的同位素或使用干扰校正方程可减少或消除同量异位素干扰。常用干扰校正方程参见附录 B。

通过测试干扰元素的另一个不受干扰同位素的丰度和离子强度计算出干扰元素的量,并将该量从响应信号中扣除,从而得到待测元素的实际响应信号值。干扰校正方程可根据试验及样品实际情况进行编辑、使用,在使用前需进行验证,并记录所用的数学方程。

8.3.3 多原子离子的干扰

常见的多原子离子干扰参见附录 C。

减少或消除多原子离子干扰可采用以下一种或几种方法:

- a) 优化操作条件,降低多原子产率;
- b) 采用适当的样品分离方法去除干扰基质;
- c) 采用干扰校正方程进行校正;
- d) 采用碰撞/反应技术。

8.3.4 双电荷离子的干扰

在等离子体解离过程中失去两个电子使其具有双电荷离子,按质荷比对其质量一半的待测元素离子所引起的干扰。减少或消除双电荷离子干扰可采用以下一种或几种方法:

- a) 优化操作条件,降低双电荷产率;
- b) 采用干扰校正方程进行校正;
- c) 采用反应池技术。

8.3.5 丰度灵敏度干扰

丰度较大的同位素会产生拖尾峰,影响相邻质量峰的测定,可将质谱仪的分辨率调节为高分辨率以减少干扰。

8.3.6 记忆效应干扰

在连续分析浓度差异较大的样品或标准溶液时,样品中的待测元素(如汞、硼等元素)容易吸附在管路、雾化器、雾室、炬管等位置,并在接口上沉积,导致记忆效应。可通过延长样品之间的洗涤时间来避免这类干扰或事先在样品及标准品中加入可降低记忆效应的试剂(如测汞时加入金溶液)。

8.4 定量方法

8.4.1 注意事项

试验所用器皿,在使用前可用硝酸溶液(20%)浸泡 12 h 以上,再用水冲洗干净。

对于可能含有高浓度待测元素的样品,可先用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)或原子吸收光谱仪(AAS)等估测待测元素的含量,同时鉴别浓度超过线性范围的元素,可选择适当的方法或稀释后测定。

样品测定前,先用清洗溶液(或者空白溶液)冲洗系统至待测元素浓度降至定量限的三分之一以下,信号响应值稳定后开始测定。

8.4.2 工作曲线法

制备样品溶液、空白溶液及五个以上不同质量浓度的标准溶液,在优化的仪器条件下依次测定其信号响应值,扣除背景或以干扰方程修正后,以标准溶液质量浓度(ρ)为横坐标,对应信号响应值(S)为纵坐标绘制标准工作曲线(见图 2),根据测得的样品溶液的信号响应值在曲线上查出待测元素质量浓度或根据回归方程计算待测元素质量浓度。

该方法适用于无基体干扰情况下的测定,标准溶液与样品溶液基体尽可能保持一致,且待测元素质量浓度应在工作曲线线性范围内。

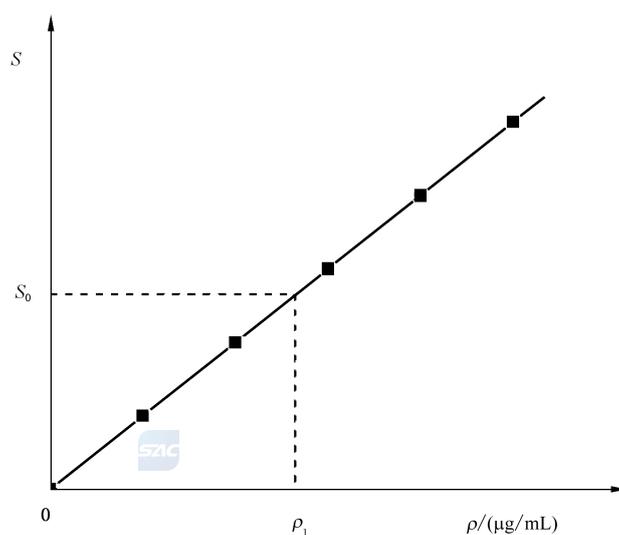


图 2 标准工作曲线

8.4.3 内标法

制备样品溶液、空白溶液和五个以上不同质量浓度的标准溶液,分别加入一定质量浓度的内标离子,在优化的仪器条件下依次测定其信号响应值及内标元素信号响应值,以标准溶液质量浓度(ρ)为横坐标,对应待测元素归一化后信号响应值(S')为纵坐标,绘制内标法工作曲线(见图3),由曲线上查出待测元素质量浓度或根据回归方程计算待测元素质量浓度。

内标及待测元素归一化信号响应值按下述方法获得:

- a) 内标元素:以空白溶液中内标元素信号响应值为归一化标准(100%),其余溶液中内标归一化信号响应值由内标元素实际信号响应值与空白溶液中内标元素信号响应值的比值计算。
- b) 待测元素:待测元素实际信号响应值除以内标归一化信号响应值。

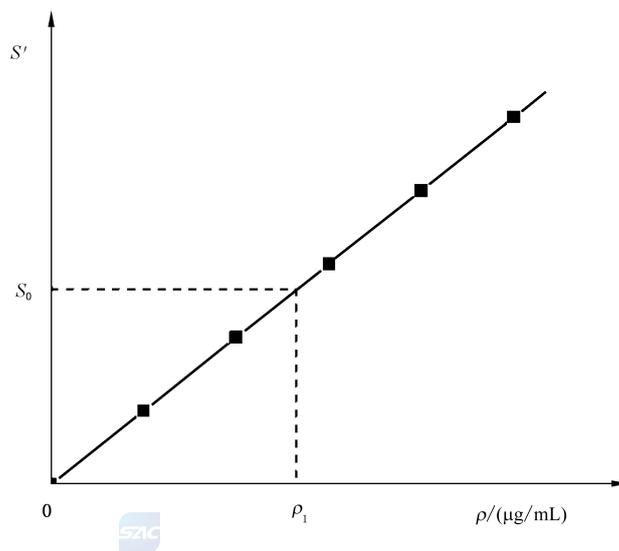


图3 内标法工作曲线

在使用内标法时应注意样品溶液中不含内标元素或内标元素含量很低可忽略,在标准溶液及样品溶液中加入的内标元素含量一致,内标溶液可直接加入标准溶液和样品溶液中,也可在标准溶液和样品溶液雾化之前通过蠕动泵在线自动加入。尽可能使用多个内标元素进行校正,内标元素应覆盖轻、中和重质量数段元素。

8.4.4 标准加入法

量取相同体积的样品溶液,共4份。第1份不加标准溶液,第2、3、4份分别加入质量浓度成比例的标准溶液,通常质量浓度为 ρ_1 、 $\rho_1 + \rho_0$ 、 $\rho_1 + 2\rho_0$ 、 $\rho_1 + 3\rho_0$,在优化的仪器条件下,测定待测元素信号响应值。以加入标准溶液质量浓度(ρ)为横坐标,相应的待测元素信号响应值(S)为纵坐标,绘制标准加入法工作曲线(见图4),曲线反向延伸与横坐标轴交点的绝对值即为样品溶液中待测元素的质量浓度或根据回归方程计算待测元素质量浓度。

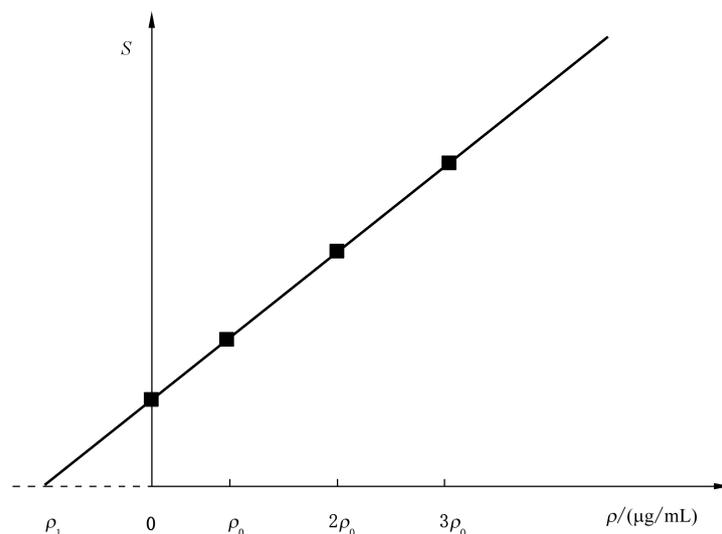


图4 标准加入法工作曲线

该方法适用于工作曲线上信号响应值与待测元素的质量浓度呈线性的区域, ρ_0 值与样品溶液质量浓度 ρ_1 大致相同, 一般 ρ_0 为 $(80\% \sim 120\%) \rho_1$, 可通过信号响应值预测的方式进行确定。

8.4.5 同位素稀释法

同位素稀释法按照 JJF 1267 执行。在样品溶液中加入含有参比同位素和富集同位素的稀释剂, 分别测定参比同位素和富集同位素的信号响应值。样品中待测元素的浓度 ρ_1 , 按公式(1)计算。

$$\rho_1 = \rho_s \cdot \frac{M}{M_s} \cdot \frac{V_s}{V} \cdot \frac{A_s - B_s \cdot R}{B \cdot R - A} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_1 ——样品中待测元素质量浓度的数值, 单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- ρ_s ——同位素稀释剂待测元素质量浓度的数值, 单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- M ——样品溶液中待测元素参比同位素的相对原子质量;
- M_s ——同位素稀释剂中待测元素富集同位素相对原子质量;
- V_s ——同位素稀释剂体积的数值, 单位为升(L);
- V ——样品溶液体积的数值, 单位为升(L);
- A_s ——待测元素富集同位素的天然丰度;
- B_s ——同位素稀释剂中待测元素富集同位素丰度;
- R ——样品溶液和同位素稀释剂混合后参比同位素与富集同位素丰度的比值;
- B ——样品溶液中待测元素参比同位素丰度;
- A ——待测元素参比同位素的天然丰度。

在使用同位素稀释法时应注意对同量异位素干扰进行校正, 对所有测定的参比同位素和富集同位素进行同位素质量歧视校正。质量歧视因子 K , 按公式(2)计算; 实际同位素比值 R_{corr} 按公式(3)计算:

$$K = \frac{R_{\text{exp}} - R_{\text{theo}}}{R_{\text{theo}} \cdot \Delta M} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$R_{\text{corr}} = \frac{R_{\text{exp}}}{1 + K \cdot \Delta M} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- K ——质量歧视因子；
- R_{exps} ——标准品的参比同位素和富集同位素丰度比的测定值；
- R_{theo} ——标准品的参比同位素和富集同位素丰度比的标定值；
- ΔM ——参比同位素和富集同位素相对原子质量的差值；
- R_{corr} ——实际同位素比值；
- R_{exp} ——样品溶液的参比同位素和富集同位素丰度比的测定值。

9 数据处理及结果表示

9.1 数值修约

按 GB/T 8170 规定进行。

9.2 结果计算

9.2.1 液体样品

直接进样测定的样品中待测元素质量浓度(ρ_1)与测定值(ρ_2)一致。

经稀释进样或经化学处理的样品中待测元素质量浓度(ρ_1)，按公式(4)计算：

$$\rho_1 = (\rho_2 - \rho_3) \cdot f \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

- ρ_1 ——样品中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
- ρ_2 ——样品溶液中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
- ρ_3 ——空白样品中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
- f ——稀释倍数。

9.2.2 固体样品

样品中待测元素质量比 w_1 ，按公式(5)计算：

$$w_1 = \frac{(\rho_2 - \rho_3) \cdot V}{m \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中：

- w_1 ——样品中待测元素质量比的数值，单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)；
- ρ_2 ——样品溶液中待测元素质量浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
- ρ_3 ——空白样品中的待测元素质量浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
- V ——定容体积或测定可溶态元素的提取液体积的数值，单位为毫升(mL)；
- m ——样品质量的数值，单位为克(g)。

9.3 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。报告未检出或小于检出限数值时，需要提供方法检出限。

9.4 测量不确定度

参照 JJF 1059.1 计算。

10 方法验证

10.1 一般规定

在制定检测方法时,应进行方法验证。一般进行精密度、检出限、定量限、正确度、线性、范围。

10.2 精密度

精密度可用标准偏差或相对标准偏差表示。标准偏差(SD)按公式(6)计算;相对标准偏差(RSD)按公式(7)计算:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

SD ——标准偏差;

n ——测定次数;

i ——进样序号的数值;

x_i ——第 i 次测定值;

\bar{x} —— n 次测定平均值;

RSD ——相对标准偏差。

精密度参照 GB/T 6379.2 进行评估。推荐样品中待测元素含量对应精密度可接受范围见表 1。

表 1 样品中待测元素含量对应精密度可接受范围

待测元素含量	重复性 RSD/% ≤	再现性 RSD/% ≤
≥1%	2	5
1%~0.1%	3	6
0.1%~0.01%	4	8
0.01%~0.001%	6	11
0.001%~0.000 1%	8	16
≤10 μg/kg	10	20
≤1 μg/kg	15	30

10.3 检出限

测定空白溶液 11 次,检出限(LOD)按公式(8)计算:

$$LOD = 3 S_b / k \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

LOD ——检出限的数值,单位为微克每升(μg/L);

S_b ——空白溶液中待测元素信号响应值的标准偏差;

k ——工作曲线斜率的数值,单位为升每微克(L/μg)。

10.4 定量限

测定空白溶液 11 次,定量限(LOQ₁)按公式(9)计算:

$$LOQ_1 = 10S_b/k \dots\dots\dots(9)$$

式中:

LOQ₁——理论计算的定量限的数值,单位为微克每升(μg/L);

S_b ——空白溶液中待测元素信号响应值的标准偏差;

k ——工作曲线斜率的数值,单位为升每微克(L/μg)。

在计算定量限时,应考虑背景等效浓度(C_{BEC})对结果的影响,可参照 GB/T 27415 进行评估。

实际定量限(LOQ₂)按公式(10)计算:

$$LOQ_2 = LOQ_1 + C_{BEC} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

LOQ₂——实际定量限的数值,单位为微克每升(μg/L);

LOQ₁——理论计算的定量限的数值,单位为微克每升(μg/L);

C_{BEC} ——背景等效浓度的数值,单位为微克每升(μg/L)。

10.5 正确度

正确度用回收率表示。

通过加入标准溶液进行对照试验或加入待测元素的纯物质进行回收试验。回收率(*r*)按公式(11)计算:

$$r = \frac{m_b - m_a}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(11)$$

式中:

r ——回收率;

m_b ——样品溶液中加入标准溶液或纯物质后测得的待测元素质量的数值,单位为微克(μg);

m_a ——样品溶液测得的待测元素质量的数值,单位为微克(μg);

m ——加入标准溶液或纯物质质量的数值,单位为微克(μg)。

正确度参照 GB/T 6379.4 进行评估,并参照 GB/T 6379.6 检查测试结果可接受性及确定最终报告结果。推荐样品中待测元素含量对应的正确度可接受范围见表 2。

表 2 样品中待测元素含量对应的正确度可接受范围

待测元素含量	回收率 <i>r</i> /%
≥1%	92~105
1%~0.1%	90~108
0.1%~0.01%	85~110
0.01%~0.001%	80~115
0.001%~0.000 1% 	75~120
≤10 μg/kg	70~125
≤1 μg/kg	65~130

10.6 线性

每次分析均应绘制工作曲线。通常情况下,工作曲线的相关系数应达到 0.999 以上。

10.7 范围

应涵盖待测元素浓度范围的 80%~120%,特殊条件下可以扩展至 50%~200%。

11 质量保证措施和质量控制

11.1 工作曲线法

每次分析均应绘标准工作曲线。通常情况下,标准工作曲线的相关系数应达到 0.999 以上。采用分析前后双工作曲线测试时,每个浓度点的回收率应在 80%~120%,每个浓度点的相对标准偏差应小于 5%。

11.2 内标法

样品中内标元素信号响应值应介于 70%~130%,否则查找原因进行重新测定。如存在基体干扰,需稀释后测定;如样品中含有内标元素,需更换内标元素或提高内标元素质量浓度。

11.3 标准加入法

评价标准加入法的正确度时,应在测试样品前加入标准品,且浓度应接近被测物浓度或在工作曲线中间范围内,加入的标准品不应显著改变样品基体。回收率应在 65%~130%之间,否则应考虑存在基体干扰,可用稀释样品溶液的方法进行消除。

11.4 背景

每制备一批样品或每测 20 个样品应至少做两个以上试验过程空白,所测元素的空白值超过三分之一定量限时应查找原因。

11.5 设备漂移

实验室控制样品(简称 LCS)可每制备一批样品或每 20 个样品做一次。LCS 应按通常遇到的基体准备,其浓度应与工作曲线中间浓度相当,按照整个步骤进行预处理和测定,回收率应在 80%~120%,超痕量元素测试回收率可放宽至 65%~130%。LCS 测定结果也可建立质量控制图进行分析评价。当经过 LCS 测试试验,证明检测水平处于稳定和可控状态下,可适当减少 LCS 的测试频率。也可以采用工作曲线中间浓度点来控制漂移,每制备一批样品或每 20 个样品应分析一次工作曲线中间浓度点,其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$,否则应查找原因或重新建立工作曲线。测试样品完毕后,应进行一次曲线最低点的测试,其测试结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

12 安全及废弃物的处理

测试使用的样品和化学试剂在处理时应注意其爆炸性、易燃性、毒性和有害性。试验中产生的废液应集中收集,并做好标记贴上标签,按规定进行处理。危险物质、剧毒、有毒和有害物质应按国家相关法律法规进行处理。处理时,应穿戴相应的防护用具(护目镜、橡胶手套、防毒面具等)。

应注意仪器产生的电磁波对其他仪器设备的干扰,或其他仪器设备产生的电磁波对仪器的干扰。

附 录 A
(资料性附录)

待测元素的质荷比对应内标元素选择

待测元素的质荷比对应内标元素选择按表 A.1。

表 A.1 待测元素的质荷比对应内标元素选择

元素	质荷比	内标	元素	质荷比	内标	元素	质荷比	内标
锂	7	⁶ Li	硒	77/78	Ge	钹	146	In
铍	9	⁶ Li	铷	85	Y	钐	147	In
硼	11	⁶ Li	锶	88	Y	铈	151	In
钠	23	Sc	钇	89	Ge	钪	157	In
镁	24	Sc	锆	90	Y		158	In
铝	27	Sc	铈	93	Rh	铪	159	In
磷	31	Sc	镉	95	Rh	铥	163	In
钾	39	Sc		98	Rh	镱	165	In
钙	44	Sc	钕	102	Rh	铥	166	In
钪	45	Ge	铈	103	In	铥	169	In
钛	48	Sc	银	107	Rh	镱	172	Re
钒	51	Sc	钡	108	Rh	镱	175	Re
铬	52	Sc	镧	111	Rh	铪	184	Re
	53	Sc		114	In	铋	187	Bi
锰	55	Sc	铈	115	Rh	铥	193	Re
铁	56/57	Sc	锡	118	In	铂	195	Re
钴	59	Sc		120	In	金	197	Re
镍	60	Ge	铈	121	In	铥	205	Re
铜	63	Ge	铈	126	In	铅	208	Re
	65	Ge	铈	133	In	铋	209	Re
锌	66	Ge	铈	135	In	铥	232	Re
镓	69	Ge	镧	139	In	铥	238	Re
锆	74	Y	铈	140	In			
砷	75	Ge	铈	141	In			

附 录 B
(资料性附录)

ICP-MS 测定中常用干扰校对方程

ICP-MS 测定中常用干扰校对方程见表 B.1。

表 B.1 ICP-MS 测定中常用干扰校对方程

同位素	干扰校对方程 ^a
⁵¹ V	$^{51}\text{M} - 3.127 \times (^{53}\text{M} - 0.113 \times ^{52}\text{M})$
⁷⁵ As	$^{75}\text{M} - 3.127 \times [^{77}\text{M} - 0.815 \times (^{82}\text{M} - 1.009 \times ^{83}\text{M})]$
⁸² Se	$^{82}\text{M} - 1.009 \times ^{83}\text{M}$
⁹⁸ Mo	$^{98}\text{M} - 0.146 \times ^{99}\text{M}$
¹¹¹ Cd	$^{111}\text{M} - 1.073 \times (^{108}\text{M} - 0.712 \times ^{106}\text{M})$
¹¹⁴ Cd	$^{114}\text{M} - 0.027 \times ^{118}\text{M} - 1.63 \times ^{108}\text{M}$
¹¹⁵ In	$^{115}\text{M} - 0.016 \times ^{118}\text{M}$
²⁰⁸ Pb	$^{206}\text{M} + ^{207}\text{M} + ^{208}\text{M}$
^a 干扰校对方程系数可根据试验进行确定,干扰校对方程使用前应进行验证,M 为干扰元素。	

附录 C
(资料性附录)

ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰见表 C.1。

表 C.1 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰

分子离子			质荷比	受干扰元素	分子离子			质荷比	受干扰元素
基体分子离子	NH ⁺		15	—	溴化物	⁸¹ BrH ⁺	82	Se	
	OH ⁺		17	—		⁷⁹ BrO ⁺	95	Mo	
	OH ₂ ⁺		18	—		⁸¹ BrO ⁺	97	Mo	
	C ₂ ⁺		24	Mg		⁸¹ BrOH ⁺	98	Mo	
	CN ⁺		26	Mg		Ar ⁸¹ Br ⁺	121	Sb	
	CO ⁺		28	Si	氯化物	³⁵ ClO ⁺	51	V	
	N ₂ ⁺		28	Si		³⁵ ClOH ⁺	52	Cr	
	N ₂ H ⁺		29	Si		³⁷ ClO ⁺	53	Cr	
	NO ⁺		30	—		³⁷ ClOH ⁺	54	Cr	
	NOH ⁺		31	P		Ar ³⁵ Cl ⁺	75	As	
	O ₂ ⁺		32	S	Ar ³⁷ Cl ⁺	77	Se		
	O ₂ H ⁺		33	—	硫酸盐	³² SO ⁺	48	Ti	
	³⁶ ArH ⁺		37	—		³² SOH ⁺	49	—	
	³⁸ ArH ⁺		39	K		³⁴ SO ⁺	50	V、Cr	
	⁴⁰ ArH ⁺		41	—		³⁴ SOH ⁺	51	V	
	CO ₂ ⁺		44	Ca		SO ₂ ⁺ 、S ₂ ⁺	64	Zn	
	CO ₂ H ⁺		45	Sc	Ar ³² S ⁺	72	Ge		
	ArC ⁺ 、ArO ⁺		52	Cr	Ar ³⁴ S ⁺	74	Ge		
	ArN ⁺		54	Cr	磷酸盐	PO ⁺	47	Ti	
	ArNH ⁺		55	Mn		POH ⁺	49	Ti	
ArO ⁺		56	Fe	PO ₂ ⁺		63	Cu		
ArOH ⁺		57	Fe	ArP ⁺		71	Ga		
⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺		76	Se	主族金属	ArNa ⁺	63	Cu		
⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺		78	Se		ArK ⁺	79	Br		
⁴⁰ Ar ₂ ⁺		80	Se		ArCa ⁺	80	Se		
				基体氧化物	TiO ⁺	62~66	Ni、Cu、Zn		
					ZrO ⁺	106~112	Ag、Cd		
					MoO ⁺	108~116	Cd		
					NbO ⁺	109	Ag		

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- [2] GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法
- [3] GB/T 6379.6 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第6部分:准确度值的实际应用
- [4] GB/T 27415 分析方法检出限和定量限的评估
- [5] GB/T 34826 四极杆电感耦合等离子体质谱仪性能的测定方法
- [6] JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示
-