

## 中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0568—2020

### 电感耦合等离子体质谱分析方法通则

General rules for inductively coupled plasma-mass spectrometry



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



## 目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 分析方法原理	4
5 分析环境要求	4
6 试剂和材料	3
6.1 氩气	3
6.2 超纯水	3
6.3 常用试剂	3
6.4 其他试剂	3
6.5 标准储备溶液	3
6.6 标准溶液系列	3
6.7 质谱调谐液	4
6.8 实验器皿	4
7 仪器	4
7.1 仪器类型	4
7.2 仪器组成	4
7.3 仪器性能指标	5
7.4 检定或校准	6
8 样品	6
8.1 液体样品	6
8.2 固体样品	6
8.3 空白溶液	6
9 分析测试	7
9.1 仪器操作	7
9.2 分析条件选择	7
9.3 干扰的消除	7
9.4 定性分析	8
9.5 半定量分析	8
9.6 定量分析	8
9.7 同位素比值测定	11
9.8 数据处理	11
9.9 分析方法和测量结果的评价	11
10 结果报告	13
10.1 基本信息	13

10.2 结果表示 .....	13
11 安全注意事项 .....	13
附录 A (资料性附录) 内标元素选择参考 .....	14
附录 B (资料性附录) 常用干扰校正方程 .....	15
附录 C (资料性附录) 常见多原子离子干扰 .....	16
参考文献 .....	17



## 前 言

本标准依照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本标准起草单位：中山大学、四川大学、华中科技大学、北京大学、南京大学、海南大学、山东理工大学。

本标准主要起草人：刘洪涛、吴莉、鲁照玲、梁敏思、邓宝山、胡忻。





# 电感耦合等离子体质谱分析方法通则

## 1 范围

本标准规定了电感耦合等离子体质谱分析方法的分析方法原理、分析环境要求、试剂和材料、仪器、样品、分析测试、结果报告及安全注意事项。

本标准适用于采用电感耦合等离子体质谱法对微量和痕量元素或核素的定性分析、半定量分析、定量分析及同位素比值测定。

## 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 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 20001.4—2015 标准编写规则 第4部分:试验方法标准

JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

JJF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

JJF 1267—2010 同位素稀释质谱基准方法

## 3 术语和定义

GB/T 6379.1—2004、GB/T 20001.4—2015、JJF 1267—2010 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**等离子体炬管 plasma torch**

可实现电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)稳定放电的部件。

注:一般由三层同心石英管组成,炬管外管通冷却气,中间管通辅助气,内管通载气。

### 3.2

**冷却气 cool gas**

由炬管外管通入的,用于冷却炬管和维持等离子体的气流。

### 3.3

**辅助气 auxiliary gas**

由炬管中间管通入的,用于支撑等离子体在炬管口稳定形成并保护内管的气流。

### 3.4

**载气 carrier gas**

由炬管内管通入,用于将试液雾化成气溶胶,并携带其进入等离子体的气流。

注:也称雾化气(nebulizer gas)。

### 3.5

**同量异位素干扰 isobaric interference**

两个元素的同位素具有相近质量时,不能被质量分析器分辨时所引起的质谱干扰。

3.6

**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,具有和待测元素相近的质荷比,不能被质量分析器分辨时所引起的干扰。

3.7

**双电荷离子干扰 double charged ion interference**

失去两个电子的离子,具有和待测元素相近的质荷比,不能被质量分析器分辨时所引起的干扰。

3.8

**物理干扰 physical interference**

待测样品溶液与标准溶液的黏度、表面张力和溶解性总固体等物理因素的差异所引起的干扰。

3.9

**同位素稀释质谱法 isotope dilution mass spectrometry**

在试样中加入已知量、与待测元素或物质相同但同位素丰度不同的稀释剂,混合均匀达到同位素组成的平衡后,用质谱法测量混合样品中待测元素的同位素比值,由此计算出待测元素或物质的含量的方法。

注:改写 JJF 1267—2010,名词术语 2.6。

3.10

**死时间 dead time**

离子计数检测器在脉冲模式下检测时,为确保两个脉冲信号均能被检测器检测而对两个脉冲信号之间最小时间间隔的要求。

3.11

**准确度 accuracy**

测试结果或测量结果与真值间的一致程度。

[GB/T 20001.4—2015,术语和定义 3.4]

3.12

**正确度 trueness**

由大量测试结果得到的平均数与接受参照值间的一致程度。

[GB/T 6379.1—2004,定义 3.7]

3.13

**精密度 precision**

在规定条件下,所获得的独立测试/测量结果间的一致程度。

[GB/T 20001.4—2015,术语和定义 3.3]

4 分析方法原理

试样以一定形式由载气带入高频等离子体炬焰中,在高温和惰性气氛中充分电离,产生的部分离子经接口进入质量分析器,质量分析器根据离子的质荷比进行分离,检测器检测离子信号。通过全质量范围内质谱图质荷比信息,结合同一元素不同同位素响应信号比值与理论丰度比值的匹配度进行定性分析;通过元素电离度和同位素丰度信息,结合仪器的质荷比—灵敏度响应曲线进行半定量分析;在一定浓度范围内,通过指定元素质量数所对应的信号响应值与元素浓度成正比进行定量分析。

5 分析环境要求

未有特殊说明,仪器环境(温度、湿度等)和电源应满足该仪器说明书的规定。特殊应用领域应根据



实际需求监控分析环境,例如半导体行业检测超低含量样品时,需对洁净度进行要求以满足实际需求;高精度同位素比值测定时,需对温度变化进行要求以达到同位素比值测定精度要求(通常要求实验室温度变化 $<1\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ )。

## 6 试剂和材料

### 6.1 氩气

氩气的体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

### 6.2 超纯水

电阻率 $>18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ,其余满足 GB/T 6682 中的一级标准。

### 6.3 常用试剂

#### 6.3.1 浓硝酸

$\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$ ,优级纯或更高级别,必要时经纯化处理。

#### 6.3.2 浓盐酸

$\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$ ,优级纯或更高级别,必要时经纯化处理。

#### 6.3.3 氢氟酸

$\rho(\text{HF})=1.16\text{ g/mL}$ ,优级纯或更高级别,必要时经纯化处理。

#### 6.3.4 高氯酸

$\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$ ,优级纯或更高级别。

### 6.4 其他试剂

分析过程中所用的其他试剂纯度要求优级纯或更高级别,必要时经纯化处理。

### 6.5 标准储备溶液

#### 6.5.1 单元素标准储备溶液

各分析元素标准储备溶液可用光谱纯金属或金属盐类(基准物质)配制浓度为 $1\ 000\text{ mg/L}$ 的标准储备溶液,根据各元素的性质选用合适的介质,也可购买有证标准物质。

#### 6.5.2 混合标准储备溶液

混合标准储备溶液可根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质(是否形成沉淀或微溶物)以及待测元素的含量,将元素分组配制,也可以购买有证标准物质。所有元素的标准储备液配制后应保存于聚合物器皿(聚乙烯或聚丙烯或聚四氟乙烯等)中,如实验证实聚合物器皿对元素的吸附作用较玻璃容器强时,可采用玻璃材质器皿,但需留意可能带来的污染。含元素 Ag 的溶液应避光保存。Hg 和易水解的不稳定元素溶液应现用现配。

### 6.6 标准溶液系列

依次配制一系列不同浓度的待测元素标准溶液(5个浓度点以上,包括校准空白),现配现用,宜用体

积分数为 1%~3% 的硝酸溶液进行配制。测试前应预先了解所测样品基本性质,根据样品中待测元素含量的大致范围确定工作曲线浓度范围,应涵盖大部分样品中待测元素含量范围。不稳定元素应加入适当稳定剂,如 Sb 应该加入体积分数为 1% 的盐酸起稳定作用。

## 6.7 质谱调谐液

可购买有证标准物质,也可用单元素标准储备溶液进行配制。该溶液需含有高、中、低质量数离子,可按仪器厂商要求或仪器检定规程要求选择元素、溶液介质及浓度。

## 6.8 实验器皿

实验所用器皿以聚乙烯或聚丙烯或聚四氟乙烯材质为宜,使用玻璃器皿时应留意可能带来的污染。实验器皿在使用前用 20% 硝酸溶液浸泡至少 24 h,或用 50% 硝酸溶液煮沸并放置 15 min 后,用超纯水冲洗干净后方可使用。

# 7 仪器

## 7.1 仪器类型

目前商用电感耦合等离子体质谱仪按质量分析器类型及检测器个数分为电感耦合等离子体四极杆质谱仪(四极杆质量分析器+单个检测器)、电感耦合等离子体串联质谱仪(三重四极杆+单个检测器)、电感耦合等离子体高分辨质谱仪(双聚焦扇形磁场质量分析器+单个检测器)、多接收电感耦合等离子体质谱仪(双聚焦扇形磁场质量分析器+多个检测器)、电感耦合等离子体飞行时间质谱仪(飞行时间质量分析器+单个检测器)。

## 7.2 仪器组成

电感耦合等离子体质谱仪主要由进样系统、冷却系统、电离源、质量分析器、真空系统、接口系统、离子透镜系统、检测器、控制与数据处理系统等部分组成,另有选配附件碰撞/反应系统、自动进样系统、有机进样系统等。

### 7.2.1 进样系统

进样系统的作用是将样品或试液引入仪器,根据样品状态的不同可以分为以液体、气体或固体进样。通常采用液体进样方式,其主要组成部分为蠕动泵、雾化器和雾化室。

### 7.2.2 电离源

电感耦合等离子体质谱仪采用 ICP 作为电离源,使经炬管进入等离子体炬焰中的样品气溶胶在高温和惰性气氛中充分电离。

### 7.2.3 质量分析器

质量分析器将具有一定能量的离子束按质荷比大小进行分离。电感耦合等离子体质谱仪常用质量分析器为四极杆质量分析器、双聚焦扇形磁场质量分析器和飞行时间质量分析器,质荷比范围一般在 4 amu~290 amu 范围内。

#### 7.2.3.1 四极杆质量分析器

四极杆质量分析器(quadrupole mass analyzer, QMS)由四根精密加工的棒状电极组成,在四极上施加直流电压和射频电压在极间产生双曲线形射频电场,通过改变直流电压、射频电压使不同质荷比的离

子顺序通过射频电场,到达检测器进行检测。

#### 7.2.3.2 双聚焦扇形磁场质量分析器

双聚焦扇形磁场质量分析器(double focusing sector field mass analyzer, double focusing SFMS)由扇形电场和扇形磁场串联而成的质量分析器,通过扇形电场选择动能相近的离子以实现能量聚焦,通过不同质荷比的离子在扇形磁场中运动轨迹的不同,改变扇形磁场磁感应强度实现不同质荷比离子的分离。

#### 7.2.3.3 飞行时间质量分析器

飞行时间质量分析器(time of flight mass analyzer, TOF)根据相同初始动能的离子在通过固定距离时,每个离子的飞行时间与其质量的平方根成正比的原理进行不同质荷比的离子分离。

#### 7.2.4 真空系统

真空系统由机械泵、分子涡轮泵、密封圈及真空管道等组成,提供质量分析器及检测系统所需真空条件。

#### 7.2.5 接口系统

接口系统由采样锥、截取锥及扩散室组成,实现由常压到真空环境的过渡和等离子体气流的提取。

#### 7.2.6 离子透镜系统

离子透镜系统的作用是将来自截取锥的离子聚焦到质量分析器,并阻止中性粒子进入和减少来自等离子体的光子的通过量。

#### 7.2.7 检测器

检测器用于收集和/或放大经质量分析器分离后的离子信号。常用检测器有电子倍增管、离子计数器、法拉第杯。

#### 7.2.8 控制与数据处理系统

控制与数据处理系统由计算机和相应软件组成,通过控制系统实现对质谱仪的操作、各种参数调节和控制及数据的测量和处理等。

#### 7.2.9 碰撞/反应系统

碰撞/反应系统是四极杆电感耦合等离子体质谱仪降低多原子离子干扰的特有系统,是在四极杆分析器之前加入一个碰撞/反应池,通入适当气体(如  $H_2$ 、 $He$ 、 $O_2$ 、 $NH_3$ 、 $CH_4$  等单种气体或混合气体)与多原子离子进行碰撞或反应以消除干扰。

#### 7.2.10 附属或联用设备

根据需要可附加自动进样系统、有机进样系统、耐氢氟酸系统、膜去溶装置、激光剥蚀系统、液相色谱、离子色谱、气相色谱等附属或联用设备。

### 7.3 仪器性能指标

四极杆电感耦合等离子体质谱仪性能应符合 JJF 1159 的规定,其他质量分析器的电感耦合等离子体质谱仪性能指标宜包含质量范围、背景噪声、氧化物产率、双电荷产率、检出限、灵敏度、丰度灵敏度、质

谱分辨率、质量偏差、质量稳定性、冲洗时间、同位素丰度比测量精度、短期稳定性、长期稳定性等,性能指标要求以满足实际分析需求为原则。

#### 7.4 检定或校准

设备在投入使用前,应采用检定或校准等方式,对检测分析结果的准确性或有效性有显著影响的设备,包括用于测量环境条件等辅助测量设备有计划地实施检定或校准,以确认其是否满足检测分析的要求。检定或校准应按有关检定规程、校准规范或校准方法进行。

### 8 样品

#### 8.1 液体样品

##### 8.1.1 直接分析

不含有机物及其他特殊介质且待测组分含量在仪器的线性范围内的样品,用  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤样品,收集所需体积的滤液,滤液中加入浓硝酸酸化至  $\text{pH}<1$ ,直接进样测定。

含有机介质的溶液,若仪器配备有有机物进样系统,可直接进样测定;如果仪器未配备有有机物进样系统,则样品应经过处理后才能进样测定。

##### 8.1.2 经稀释或浓缩后分析

不含有机物及其他特殊介质的液体样品,如果经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后的样品中待测组分含量超出仪器线性范围,或总溶解固体(TDS)质量浓度高于  $0.2\%$ ,应将样品进行适当稀释后测定;如果样品中待测组分含量低于仪器的检出限,可采用蒸发浓缩或萃取、离子交换等富集方法将待测组分富集后再进行测定。

##### 8.1.3 消解处理后分析

无法进行直接进样的液体样品,应采用消解处理后分析,消解方法包括湿法消解、干法消解或微波消解等。如果样品中待测组分含量低于仪器的检出限或者需对干扰组分进行分离时,可采用蒸发浓缩、共沉淀、萃取、离子交换等方法分离富集再进行测定。

#### 8.2 固体样品

测定固体样品中可溶态元素含量时,通过一定体积的、适当的溶剂对样品进行浸泡或提取后,对浸泡液或提取液进行测定。浸泡液或提取液是否需要样品消解处理,应根据浸泡液或提取液性质决定,可参考液体样品处理方法(见 8.1)。

测定固体样品中待测元素总量时,应采用消解处理后再进行测定,包括湿法消解、微波消解、高压釜消解和干法消解等。消解后的样品配制成酸性溶液( $\text{pH}<1$ ),最终样品溶液的 TDS 质量浓度一般应低于  $0.2\%$ 。如果样品中待测组分含量低于仪器的检出限或者需对干扰组分进行分离时,可采用共沉淀、萃取、离子交换等方法分离富集后再进行测定。

#### 8.3 空白溶液

##### 8.3.1 校准空白

酸度及介质与标准溶液系列一致的空白溶液,参与建立分析校准曲线。采用内标法时,应包含内标元素。

### 8.3.2 实验全程序空白

实验全程序空白用以评价样品制备过程中可能的污染和干扰。实验全程序空白的制备过程应与样品处理过程完全一致(相同试剂、相同体积、相同处理步骤)。测定样品的分析结果应扣除相应的实验全程序空白。

## 9 分析测试

### 9.1 仪器操作

按照仪器生产商提供的操作指引开机,等离子体点燃后至少稳定 30 min,再用调谐溶液(见 6.7)调节仪器灵敏度、信噪比、分辨率、稳定性、氧化物产率和双电荷产率等,使各项指标达到检测要求。

### 9.2 分析条件选择

根据分析需要优化 ICP 各项参数(ICP 功率、等离子体气流速、辅助气流速、载气流速、采样位置、溶液提升量等)和质谱各项参数(至少包括:离子透镜参数、质谱测量方式、各通道积分时间/采样频率、质谱分辨率等),使同时测量的大多数元素信号强、精密度高、干扰少。

### 9.3 干扰的消除

#### 9.3.1 物理干扰

物理干扰可用内标法或标准加入法进行校正。内标元素的选择原则见 9.6.2,内标元素的选择参考参见附录 A。

#### 9.3.2 同量异位素干扰

通过选择测定不受干扰的同位素或数学公式干扰校正可减少或消除同量异位素干扰。常见的干扰校对方程参见附录 B。干扰校对方程可根据实验及样品实际情况进行编辑、使用,在使用前必须验证其正确性。

#### 9.3.3 多原子离子的干扰

多原子离子干扰很大程度上受仪器操作条件的影响(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方法可采用以下一种或几种方法:

- a) 优化选择合适的操作条件;
- b) 采用适当的样品分离方法去除干扰基质;
- c) 采用干扰校对方程进行校正;
- d) 采用碰撞/反应技术进行干扰消除。

#### 9.3.4 双电荷离子的干扰

双电荷离子干扰受仪器操作条件的影响,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) 优化选择合适的操作条件;
- b) 采用适当的样品分离方法去除干扰基质;
- c) 采用干扰校对方程进行校正。

#### 9.3.5 丰度灵敏度

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

或者采用强拖尾过滤技术等方式来减少或消除这种干扰。

### 9.3.6 记忆效应

在分析某些样品或标准品时,样品中待测元素沉积并滞留在管路、雾化器、雾室、炬管、接口等位置上会导致记忆干扰,可通过延长样品间的洗涤时间或加入干扰消除剂来避免这类干扰的发生,或事先在样品及标样中加入合适试剂以降低记忆效应(如测汞时加入金溶液)。

## 9.4 定性分析

采集全质量范围内质谱信号,通过质谱图质荷比信息,结合同一元素不同同位素所对应响应信号比值与理论丰度比值的匹配度进行定性分析。在进行响应信号比值与理论丰度比值匹配验证的过程中应考虑干扰的情况以避免误判。判定标准应同时满足下列条件:

- a) 同一元素丰度排序前 2 到 3 位的同位素质荷比能在质谱图中找到响应峰;
- b) 同位素所对应响应信号比值与理论丰度比值相近。

## 9.5 半定量分析

电感耦合等离子体质谱法可以通过元素电离度和同位素丰度信息,结合仪器的质荷比-灵敏度响应曲线(图 1)进行半定量分析。分析时选取覆盖高、中、低质量范围的 6 个~8 个元素,配制已知浓度的标准溶液,在优化的仪器条件下测定该标准溶液仪器响应值,建立相应的质荷比-灵敏度曲线,样品中的大部分元素浓度可根据该响应曲线求出。

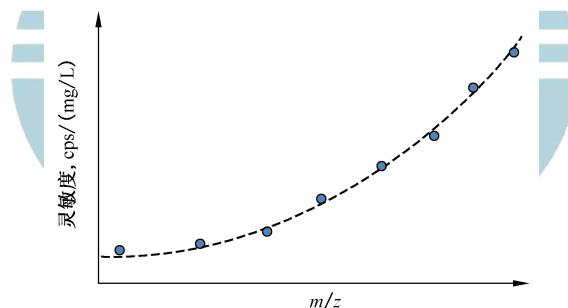


图 1 质荷比-灵敏度响应曲线

## 9.6 定量分析

样品测定前,先用 1%~3% 的硝酸溶液冲洗系统使分析信号降至最低,待分析信号稳定后方可测定。测定标准溶液和试样溶液的仪器响应值,按如下方法求出试样溶液中的待测元素浓度,但无论采取下列哪种方法,每次分析应绘制相应的校准曲线。对于可能含有高浓度待测元素的样品,可用半定量分析法扫描样品,确定其中的高浓度元素,根据获取的信息选择适当的检测方法或稀释后测定,以减小检测器的损耗以及降低记忆效应,同时鉴别浓度超过线性范围的元素。

### 9.6.1 标准曲线法

配制 5 个浓度以上的标准溶液系列(包括校准空白),在优化的仪器条件下依次测定分析校准空白溶液、标准溶液系列和试样溶液,绘制校准曲线、计算回归方程,试样溶液中待测元素浓度由校准曲线查出,本方法也称外标法,见图 2。

此方法只适用于无基体效应情况下的测定,在使用标准曲线法时应注意:

- a) 尽量消除试样溶液中的干扰;

- b) 标准溶液与试样溶液基体尽可能保持一致；
- c) 待测元素浓度应在校准曲线线性范围内；
- d) 有基体效应时,应采用内标法或标准加入法。

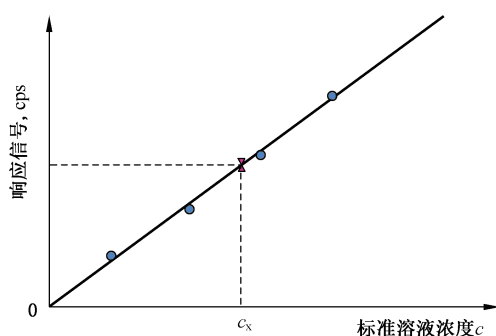


图 2 标准曲线法校准曲线

### 9.6.2 内标法

配制 5 个浓度以上的标准溶液系列(包括校准空白),在优化的仪器条件下依次测定分析校准空白溶液、多元素校正标准溶液、实验全程序空白溶液和试样溶液中的待测元素的响应强度及内标元素响应强度,以校准空白溶液中内标元素响应强度为归一化因子,以标准溶液浓度为横坐标,以标准溶液中待测元素归一化响应信号为纵坐标,绘制内标法校准曲线,计算回归方程,试样溶液中待测元素浓度由待测元素归一化响应信号在内标法校准曲线查出,见图 3。

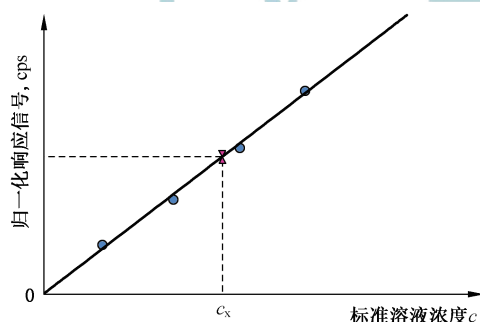


图 3 内标法校准曲线

在使用内标法时应注意：

- a) 内标元素的质量数、电离能应与所测元素接近；
- b) 内标元素不与待测元素形成稳定化合物,不干扰待测元素测定；
- c) 试样溶液中应不含有内标元素或内标元素含量低至可以忽略；
- d) 加入校准溶液与试样溶液中内标元素的含量应一致。

### 9.6.3 标准加入法

当缺少样品基体信息无法进行基体匹配,或样品的基体效应不能通过进一步稀释、内标法或基质分离来避免时,可以使用标准加入法进行测定。分别吸取等量的试样溶液  $n$  份,其中 1 份不加标准溶液,其余  $n-1$  份溶液按比例加入不同浓度校准溶液,依次测定这  $n$  份溶液待测元素响应信号值,以加入标准溶液浓度为横坐标,相应的待测元素响应信号为纵坐标绘制校准曲线,曲线反向延伸与浓度轴的交点的绝对值即为试样溶液中待测元素的浓度  $c_x$ ,见图 4。

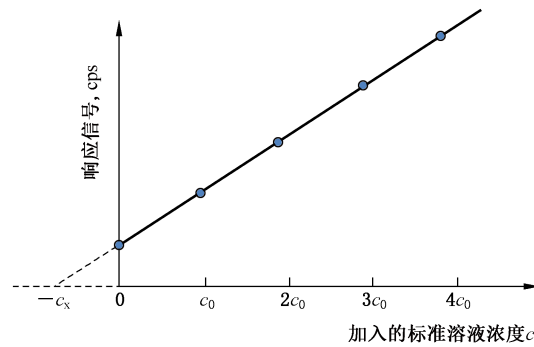


图 4 标准加入法关系曲线

在使用标准加入法时应注意：

- a) 此法只适用于响应信号与浓度呈正比的区域；
- b) 包括试样溶液本身在内，至少采用四点来绘制外推关系曲线，即  $n \geq 4$ ；
- c) 加入的标准溶液最小浓度宜与试样溶液浓度  $c_x$  大致相同，通常采用响应信号预测方式进行确定。

#### 9.6.4 同位素稀释质谱法

采用同位素稀释质谱法对样品中元素含量进行测定时，按照 JJF 1267—2010 进行。

在使用同位素稀释质谱法时应注意：

- a) 应选择合适的同位素比测量对及稀释比例，按 JJF 1267—2010 要求进行；
- b) 应消除质谱测量中的干扰；
- c) 应进行质量歧视效应校正，校正方法按 JJF 1267—2010 进行；
- d) 如果电感耦合等离子体质谱仪采用离子计数器在脉冲模式下进行检测时，应对检测器死时间进行检测校正。死时间的校正公式为：

$$C_{\text{corr}} = \frac{C_{\text{obs}}}{1 - C_{\text{obs}} \cdot \tau}$$

式中：

$C_{\text{corr}}$ ——经过死时间校正后的同位素计数比值；

$C_{\text{obs}}$ ——仪器死时间设定为零时观测到的同位素计数比值；

$\tau$ ——检测器死时间。

#### 9.6.5 内部质量控制

##### 9.6.5.1 标准曲线法、内标法内部质量控制

实验室应采取以下 a)、b)、c)方法进行内部质量控制，必要时可增加 d)、e)方法进行内部质量控制：

- a) 每次分析均应绘制校准曲线。通常情况下，校准曲线的相关系数应达到 0.999 以上。
- b) 每制备批样品或每 20 个样品应至少做两个以上全程序空白，所测元素的空白值太高时须查找原因。
- c) 每制备批样品或每 20 个样品应分析一次校准曲线中间浓度点，其检测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校准曲线。每制备批样品或每 20 个样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其检测结果与实际浓度值相对偏差应  $\leq 30\%$ 。
- d) 内标法中，试样中归一化的内标响应值应介于 80% 至 120% 之间，否则查找原因进行重新分析。如果发现存在基体效应，需要进行稀释后测定；如果发现样品中含有内标元素，则需更换内标或



提高内标浓度。

- e) 实验过程控制样品可每制备批样品或每 20 个样品做一次,应按通常遇到的基体准备,其浓度应与校准曲线中间浓度相当,按照整个步骤进行预处理和测定,其加标回收率应在 80%~120% 之间。也可以使用有证标准物质/样品代替加标,其检测值应在标准要求的范围内。

#### 9.6.5.2 同位素稀释质谱法内部质量控制

采用同位素稀释质谱法进行定量分析时,质量控制按照 JJF 1267—2010 中规定的质量控制实施。

### 9.7 同位素比值测定

电感耦合等离子体质谱的另一个功能是元素的同位素比值测定。同位素稀释质谱法即是基于同位素比值测定的一种定量方法。电感耦合等离子体质谱法在测定同位素比值时的注意事项参见 9.6.4。

### 9.8 数据处理

#### 9.8.1 数值修约

检测结果数值修约按 GB/T 8170 规定进行修约。

#### 9.8.2 结果计算

##### 9.8.2.1 液体样品结果计算

直接进样方式的样品浓度与检测浓度一致,稀释进样或经化学处理的液体样品中元素含量( $\mu\text{g}/\text{L}$ )按照公式(2)进行计算。

$$c = (c_x - c_B) \times f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $c$  ——样品中待测元素浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );  
 $c_x$  ——样品溶液所测得的待测元素浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );  
 $c_B$  ——空白样品所测得的待测元素浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );  
 $f$  ——稀释倍数。

##### 9.8.2.2 固体样品结果计算

固体样品中元素含量( $\mu\text{g}/\text{g}$ )按照公式(3)进行计算。

$$X = \frac{(c_x - c_B) \times V}{1\,000 \times m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $X$  ——样品中待测元素含量,单位为微克每克( $\mu\text{g}/\text{g}$ );  
 $c_x$  ——样品溶液所测得的待测元素浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );  
 $c_B$  ——空白样品所测得的待测元素浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );  
 $V$  ——定容体积或可溶态元素测定时的提取液体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );  
 $m$  ——样品质量,单位为克( $\text{g}$ )。

### 9.9 分析方法和测量结果的评价

#### 9.9.1 检出限和定量限

检出限和定量限可按下面方式进行计算:

- 1) 实验全程序空白测定 11 次,计算标准偏差,三倍标准偏差对应的样品浓度为该方法对该元素的

检出限；

- 2) 实验全程序空白测定 11 次,计算标准偏差,十倍标准偏差对应的样品浓度为该方法对该元素的定量限。

9.9.2 准确度(精密度和正确度)

9.9.2.1 精密度

精密度反映了偶然误差的分布,而与真值或规定值无关。在实际工作中,精密度可用标准偏差  $SD$  或相对标准偏差  $RSD$  来表示。精密度与待测组分浓度有关,在报出精密度结果时,应指明测量精密度时所用的浓度,同时标明测量次数  $n$ 。

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (4)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$SD$  ——标准偏差;

$RSD$  ——相对标准偏差;

$x_i$  ——第  $i$  次检测值;

$n$  ——检测次数;

$\bar{x}$  —— $n$  次检测平均值。

9.9.2.2 正确度

正确度反映了测量值与真值的系统误差,用绝对误差或相对误差表示。在实际工作中,正确度可用标准物质或标准方法进行对照试验,或加入待测定组分的纯物质进行回收试验来确定或估计正确度。当用回收试验来估计正确度时,以回收率  $R_c$  表征。

$$R_c = \frac{c_i - c_0}{c_a} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$R_c$  ——回收率;

$c_0$  ——初始测定值;

$c_a$  ——加入量;

$c_i$  ——加入  $c_a$  后的测定值。

当用标准物质进行对照实验时,可用  $E_n$  值对正确度进行评判, $E_n$  值的绝对值小于或等于 1 时,正确度满意。

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$x$  ——检测值;

$X$  ——证书值;

$U_{lab}$  ——检测值的扩展不确定度;

$U_{ref}$  ——证书值的扩展不确定度。

9.9.3 不确定度评定

按 JJF 1059.1 中的评定方法和原则进行。

## 10 结果报告

### 10.1 基本信息

结果报告中可包括:委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、制样方法、检测方法(依据标准)、检测结果、检测人、校核人、批准人、检测日期等。必要和可行时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

### 10.2 结果表示

测定结果小数位数与不确定度保持一致,不确定度位数按 JJF 1059.1 所规定规则保留。报告未检出或小于检出限或定量限时,应报告方法的检出限或定量限。

## 11 安全注意事项

- 11.1 高压气体钢瓶及杜瓦瓶应按相应安全操作规定使用。
- 11.2 仪器室排风良好,等离子体炬焰中产生的废气应及时排出。
- 11.3 仪器应有单独的地线,并符合安装要求。
- 11.4 实验室环境温湿度应满足仪器使用要求。
- 11.5 注意用电安全。
- 11.6 关闭仪器时,应在等离子体熄灭情况下方可切断气体供应。
- 11.7 对于一些特殊样品的处理应考虑实验安全因素,例如,可挥发性有机物含量较高的样品,应把有机物挥发去除后进行后续样品处理,以避免消解反应剧烈带来爆炸。
- 11.8 实验中产生的废液应集中收集,并清楚做好标记贴上标签,按规定交由有资质的处置单位进行统一处理。

附 录 A  
(资料性附录)  
内标元素选择参考

内标元素选择参考见表 A.1。

表 A.1 内标元素选择参考

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

**附录 B**  
(资料性附录)  
常用干扰校正方程

常用干扰校正方程见表 B.1。

**表 B.1 常用干扰校正方程**

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



附录 C  
(资料性附录)  
常见多原子离子干扰

常见多原子离子干扰见表 C.1。

表 C.1 常见的多原子离子干扰

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

参 考 文 献

- [1] 李冰,杨红霞.电感耦合等离子体质谱原理和应用[M].北京:地质出版社,2005
- [2] 王小如 主编.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005
- [3] 刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2005
- [4] 赵墨田,曹永明,陈刚,姜山.无机质谱概论[M].北京:化学工业出版社,2006
- [5] United States Environmental Protection Agency.EPA6020 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.
- [6] United States Environmental Protection Agency.EPA200.8 Determination of Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.
- [7] HJ 700—2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

