



中华人民共和国国家标准

GB/T 37837—2019

四极杆电感耦合等离子体质谱方法通则

General rules for quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry

2019-08-30 发布

2020-03-01 实施

国家市场监督管理总局
中国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。

本标准由中华人民共和国科学技术部提出。

本标准由全国仪器分析测试标准化技术委员会(SAC/TC 481)归口。

本标准起草单位:清华大学、中国地质大学(武汉)、安捷伦科技(中国)有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司北京分公司、珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司、鼎泰(湖北)生化科技设备制造有限公司。

本标准主要起草人:邢志、李铭、郭伟、黄秀、范博文、宋娟娥、王飞、王娟、储涛。



四极杆电感耦合等离子体质谱方法通则

1 范围

本标准规定了采用四极杆电感耦合等离子体质谱仪(简称 Q-ICP-MS)对样品中金属和部分非金属元素进行检测的方法原理、试剂和材料、仪器设备、样品要求、分析步骤及方法、结果报告和安全注意事项等内容和要求。

本标准适用于采用四极杆电感耦合等离子体质谱仪以液体和气体进样方式对样品中所含元素的定性、半定量及定量分析。

本标准不适用于固体直接进样方式。

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 4842 氩

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 27411 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示

JJF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

3 术语和定义

GB/T 13966、GB/T 27411 和 JJF 1159 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

等离子体 plasma

一种含大量正离子和自由电子的呈电中性的气体状物质。

3.2

电感耦合等离子体 inductively coupled plasma; ICP

将高频功率加到与等离子体炬管耦合的线圈上所形成的等离子体。

3.3

等离子体炬管 plasma torch

用于等离子体维持稳定放电的,通常由三层同心石英管组成的装置,外管进冷却气,中管进辅助气,内管进载气。

3.4

射频发生器 radio frequency generator

为耦合线圈和等离子体提供射频能量的射频功率源。

3.5

冷却气 coolant gas

炬管最外层用以冷却炬管、维持等离子体,并形成涡流以限制等离子体炬焰形状的气流。

3.6

辅助气 auxiliary gas

通过炬管中管用于保证等离子体与内管喷口脱离,以避免内管顶端熔化的气流。

3.7

载气 carrier gas

为输送分析试样而引入的一种气体。

[GB/T 13966—2013, 定义 2.55]

3.8

雾化器 nebuliser

将试样溶液转化成气雾状的装置。

注: 改写 GB/T 13966—2013, 定义 4.76。

3.9

雾化室 spray chamber

雾化器产生的气溶胶颗粒进行筛选的装置,通常为去除雾滴直径大于 $10 \mu\text{m}$ 的粒子。

3.10

蠕动泵 peristaltic pump

液体样品传输装置,该装置通过一组滚轴连续挤压泵管使液体通过,传输方式为脉冲形式。

3.11

采样锥 sampler cone

一种将等离子体与高真空质谱仪结合的锥形部件。中心有一个约 1 mm 的圆孔,利用压力差将等离子体中心通道的大部分离子吸入至第一级真空室。

3.12

截取锥 skimmer cone

一种连接采样锥与高真空质谱仪的锥形部件。中心有一个小于 1 mm 的与采样锥孔轴向同心的圆孔,通过采样锥孔的膨胀离子射流中心部分导入至质谱仪。

3.13

离子透镜 ion lens

对离子束起聚焦和成像作用的电场和/或磁场装置。

[GB/T 13966—2013, 定义 6.104]

3.14

离子检测器 ion detector

用于收集和/或放大来自质量分析器的离子流的部件。

[GB/T 13966—2013, 定义 6.126]

3.15

四极杆质量分析器 quadrupole mass analyzer

滤质器

四极滤质器

由直流和射频迭加的四极场构成的质量分析器。不同质荷比的离子在给定场参数下,在其中作轨道稳定或不稳定的运动,稳定的离子被收集,不稳定的离子被滤除。

[GB/T 13966—2013, 定义 6.123]

3.16

质量歧视效应 mass discrimination effect

质谱法中,不能完全按质荷比进行分离的现象。

[GB/T 13966—2013, 定义 6.169]

4 分析方法原理

以电感耦合等离子体为离子源,以四极杆质量分析器进行检测的无机多元素分析技术。试样通过一定的形式由载气带入等离子体中,在高温和惰性气氛中去溶剂化、气化解离和电离。部分等离子体经过不同的压力区进入真空系统,在真空系统内,正离子被提取出并按照其质荷比分离后经离子检测器检测。按照质荷比可进行定性分析,按照特定质荷比的检测信号可进行定量分析。

5 试剂和材料

5.1 氩气

应符合 GB/T 4842 要求,体积分数 $\geqslant 99.99\%$ 。

5.2 水

痕量元素分析用水,GB/T 6682,一级。其余试验用水,GB/T 6682,二级。

5.3 盐酸

应选用优级纯及以上规格。

5.4 硝酸

应选用优级纯及以上规格。

5.5 其他试剂

分析过程中所用的其他试剂应选用分析纯及以上规格。

5.6 标准溶液

5.6.1 标准储备溶液

可使用有证单元素标准溶液(浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。适宜时可用高纯度的金属(纯度大于或等于 99.99%)、氧化物或盐类(基准或高纯试剂)按 GB/T 602 配制。

5.6.1.2 多元素标准储备溶液

可使用有证多元素标准溶液,适宜时可通过单元素标准储备溶液(见 5.6.1.1)混合配制。使用单元素标准储备溶液混合配制时应考虑溶液中被测离子的交叉污染和阴离子的影响,避免生成难溶、微溶物质。

5.6.2 标准系列溶液

将单元素标准储备溶液(见 5.6.1.1)或多元素标准储备溶液(见 5.6.1.2)稀释成不同浓度的标准系列溶液,最终溶液中含体积分数为 1%~5% 的酸介质。

6 仪器设备

6.1 概述

四极杆电感耦合等离子体质谱仪的主要组成部分应包括进样系统、离子源、接口、离子聚焦系统、四极杆质量分析器、真空系统、检测系统、控制与数据处理系统，可选配碰撞/反应系统。仪器应配置通风系统和供电系统。

6.2 进样系统

包括液体、气体和固体进样三种方式。宜采用液体进样方式，其主要组成部分应包括蠕动泵、雾化器和雾化室。

6.3 离子源

应配置提供试样离子化能量的离子源。离子源应由射频发生器、耦合线圈、等离子体炬管和供气系统组成。

6.4 接口

应有采样锥和截取锥两种，可在截取锥后增加一个提取透镜或第二个截取锥。

6.5 离子聚焦系统

应采用离子透镜或 90°离子偏转系统。

6.6 四极杆质量分析器

应由 4 根平行的金属或表面镀有金属的极棒组成，相对两根为一组。

6.7 真空系统

应由机械泵、分子涡轮泵、各种性能良好的密封阀及真空管道等组成。

6.8 检测系统

应由离子收集器和放大器构成。

6.9 控制与数据处理系统

应由计算机和相应软件组成，实现对仪器的操作、各种参数调节和控制、测定及数据处理等。

6.10 碰撞/反应系统

应利用分子与离子间的碰撞和/或反应清除离子束中多原子离子和/或分子离子干扰。

6.11 供电系统

应能为质谱仪提供稳压、稳流电源和四极杆直流、高频交流电源及等离子体射频电源，并对仪器具有良好的自动控制和保护功能。

6.12 仪器类型

可采用以下类型的仪器：

- a) 仅有一个四极杆具有质量筛选功能的单四极杆电感耦合等离子体质谱仪；
- b) 含有两个及两个以上四极杆具有质量筛选功能的多重四极杆电感耦合等离子体质谱仪。

6.13 仪器检定或校准

仪器在投入使用前,应对检测分析结果的准确性或有效性有影响的设备和用于测量环境条件等辅助测量设备进行检定或校准。检定或校准按 JJF 1159 的要求进行。

7 样品

7.1 液体样品

7.1.1 直接测定

7.1.1.1 待测组分含量在仪器分析线性范围内的无机溶液样品,可直接进样测定。含有悬浮物时,如地下水、自来水、地表水等,过滤后再进样测定。

7.1.1.2 对于有机溶液,仪器配备有机物进样系统时,可直接进样测定。仪器未配备有机物进样系统时,样品应经过处理后才能进样测定。

7.1.2 稀释或浓缩后测定

样品中待测元素含量过高,超出校准曲线范围,应将其进行适当稀释后测定。样品中待测元素含量低于定量限时,可采取浓缩富集后测定。

7.1.3 消解处理后测定

测定含有机物或其他特殊介质或悬浮物液体样品中待测元素时,应将样品经湿法消解、干法消解或微波消解等方法消解处理后进行测定。

7.2 固体样品

7.2.1 测定可溶性元素含量时,应通过一定体积的适当溶剂进行浸泡或提取处理。处理后取清液进行测定,按 7.1 要求。

7.2.2 测定待测元素总量时,样品应采用适当方法消解处理后进行分析。鉴于固体样品种类的多样性,应根据样品的特性选择合适的处理方法,如湿法消解、干法消解或微波消解等。取样量的大小应根据仪器的耐盐性、分析方法的精密度和分析结果的准确度要求而确定。

7.3 气体样品

可选用直接进样测定、吸收液或气体采样滤膜进行吸收或富集后测定。采用吸收液或气体采用滤膜时,应对吸收液或滤膜进行处理,方法按 7.1 或 7.2 要求。

7.4 实验全程序空白

应与样品处理过程完全一致,相同试剂、相同体积、相同的处理步骤。样品的分析结果应扣除相应的实验全程序空白值。

8 分析步骤及方法

8.1 分析步骤

8.1.1 开机预热

将仪器通电后打开仪器主机和计算机电源,开启真空,使仪器由关机状态转换为待机状态。在开启等离子体之前应先确认有足够的氩气用于连续工作,废液收集桶有足够的空间用于收集废液。打开通风系统,调节氩气压力输出,使其满足仪器正常工作的要求。打开水冷却循环系统,开启等离子体,待等离子体稳定后开始测定。

8.1.2 分析条件选择

8.1.2.1 在样品分析前,应建立与待分析样品相适应的分析方法。根据分析需求选择离子透镜参数、ICP 功率、气体流量(冷却气、辅助气和载气)、蠕动泵转速、积分时间、分析元素及其质荷比数、内标元素、炬管位置、采样深度、质谱测量方式、仪器分辨率等参数。选择的原则为保证同时测量的大多数元素信号强、精密度高、干扰少。可按仪器说明书要求进行仪器信背比试验或方法检出限试验,以确定仪器的最佳工作条件。

8.1.2.2 采用多重四极杆电感耦合等离子体质谱仪进行分析时,还需对第一级四极杆、碰撞/反应池和第二级四极杆的参数进行设定。

8.1.3 样品分析

按 8.2 的分析方法进行样品分析,分析过程中应添加干扰消除和质量控制步骤。

8.1.4 分析完毕

分析完毕后,先用体积分数为 5% 的硝酸溶液进样约 5 min,再用水(见 5.2)进样约 5 min。按仪器操作说明书使仪器处于待机状态或关机状态。

8.2 分析方法

8.2.1 干扰的消除

8.2.1.1 物理干扰

物理干扰可用内标法、基体匹配法或标准加入法进行校正。

8.2.1.2 同量异位素干扰

同量异位素干扰可通过选择无干扰的同位素或数学校正公式进行校正。

注: 数学校正公式实际使用时,往往会引入一些误差,因此在使用前需进行验证。

8.2.1.3 多原子离子干扰

减少或消除多原子离子干扰的方法主要有以下几种:

- a) 优化仪器操作参数;
- b) 选择合适的样品处理方法;
- c) 采用数学校正公式进行校正;

- d) 采用避免干扰物质进入等离子体的进样系统,如膜去溶系统;
 - e) 采用冷等离子体技术;
 - f) 采用碰撞/反应系统。

8.2.1.4 双电荷离子干扰

减少双电荷离子干扰的方法为优化仪器操作参数。

8.2.1.5 基体效应

抑制或减小基体效应的方法主要有优化分析条件、稀释试样溶液、基体匹配法、标准加入法、内标法和化学分离基体等。

8.2.1.6 记忆效应

避免或消除记忆效应的方法主要为延长样品间的清洗时间或清洗进样系统。

8.2.2 定性分析

采用扫描方式获取全质量范围或所选择质量范围内的质谱信号,根据谱图的质谱信号可以判断存在的元素和可能的干扰。

8.2.3 半定量分析

利用均匀覆盖整个质量数范围的4种元素以上的标准溶液建立质量数-灵敏度曲线，根据该曲线可对大部分元素进行半定量分析。

8.2.4 定量分析

8.2.4.1 概述

样品测定前,先用体积分数为5%的硝酸溶液进样,直到信号降至最低,待信号稳定后可以开始测定。依次测定标准溶液和试样溶液的仪器响应值,按8.2.4.2~8.2.4.6给出的方法测定试样溶液中的被测元素浓度,无论采取哪种方法,每次分析均应绘制相应的校准曲线。

8.2.4.2 校准曲线法

根据被测定元素的含量范围,配制 5 个或 5 个以上浓度的标准系列溶液,在仪器最佳条件下按浓度从低到高依次测定,每个校准浓度至少积分或测定 3 次,取平均值。绘制校准曲线、计算回归方程,扣除背景或以干扰系数法修正干扰。试样溶液中待测元素浓度按式(1)计算:

式中：

$c_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测元素浓度；

$I_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测元素响应信号；

a ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线与纵坐标轴的截距。

校准曲线法仅适用于无基体干扰或干扰可以忽略情况下的测定，在使用校准曲线法时应注意：

- 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) 如果存在基体干扰，应采用内标法、基体匹配法或标准加入法；
 - d) 校准曲线法常与内标法配合使用；
 - e) 当试样中待测元素浓度高于校准曲线范围时，应将试样稀释至待测元素浓度在校准曲线范围内时重新测定。

校准曲线法校准曲线见图 1。

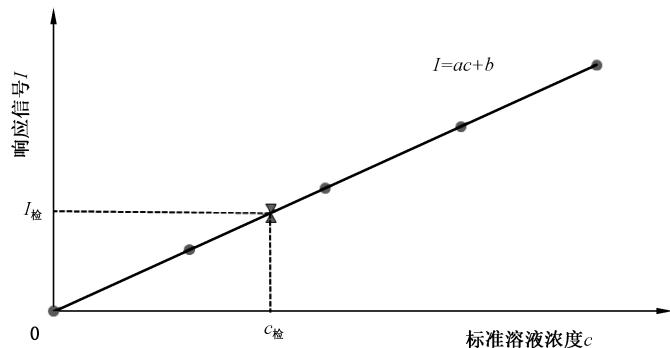


图 1 校准曲线法校准曲线

8.2.4.3 内标法

配制 5 个或 5 个以上含一定质量浓度内标元素的标准系列溶液,在仪器最佳条件下按浓度从低到高依次测定标准溶液中待测元素和内标元素的响应信号,每个校准浓度至少积分或测定 3 次,取平均值。以标准溶液浓度为横坐标,以标准溶液中待测元素与内标元素响应信号比值 ξ 为纵坐标,绘制内标法校准曲线,计算回归方程,扣除背景或以干扰系数法修正干扰(其他内标法校正公式参见附录 A)。试样溶液中待测元素浓度按式(2)计算:

式中：

$c_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测元素浓度；

$\xi_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测元素与内标元素的响应信号比值；

a ——校准曲线的斜率;

b ——校准曲线与纵坐标轴的截距。

在使用内标法时应注意：

- a) 试样溶液中应不含有内标元素或内标元素含量很低以至于可忽略；
- b) 各标准溶液与试样溶液中内标元素的含量应一致；
- c) 内标元素标准溶液可直接加入标准溶液和试样溶液中，也可在标准溶液和试样溶液雾化之前通过蠕动泵在线自动加入；
- d) 内标法常被用来配合校准曲线法的使用；
- e) 当试样中待测元素浓度高于校准曲线范围时，应将试样稀释至待测元素浓度在校准曲线范围内重新测定。

内标法校准曲线见图 2

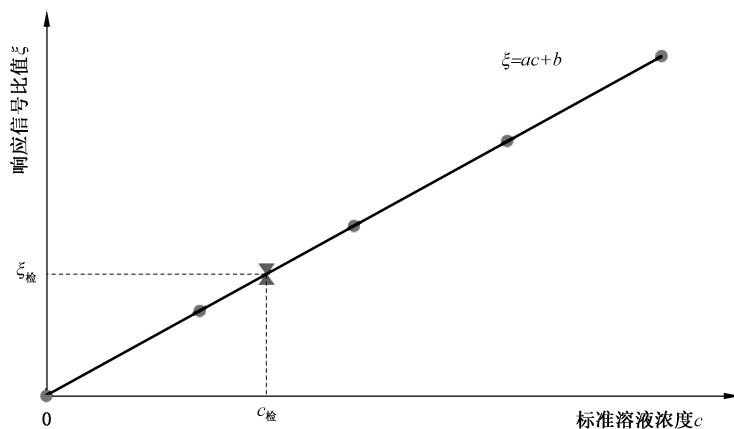


图 2 内标法校准曲线

8.2.4.4 基体匹配法

配制 5 个或 5 个以上与试样相近的基体的标准系列溶液,按照校准曲线法测定出试样中待测元素的浓度。基体匹配法适用于试样基体成分已知,且基体成分对待测元素有干扰的定量分析。

溶液中待测元素的测定步骤和浓度计算方法同 8.2.4.2。

8.2.4.5 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稀释、内标法或基体分离来避免时,可使用标准加入法进行测定。分别吸取等量的试样溶液 n 份,一份不加标准溶液,其余 $n-1$ 份分别按比例加入不同浓度标准溶液,溶液浓度通常分别为 $c_{\text{检}}+c_0$ 、 $c_{\text{检}}+2c_0$ 、 \cdots 、 $c_{\text{检}}+(n-1)c_0$ 。在优化的仪器条件下,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交点的绝对值即为试样溶液中待测元素的浓度 $c_{\text{检}}$ 。

使用标准加入法时应注意:

- a) 此方法只适用于浓度与响应信号成线性区域;
- b) 至少应采用 5 个点(包括试样溶液本身)来绘制外推关系曲线,同时首次加入标准溶液浓度值应和试样溶液浓度值大致相同,即 $c_{\text{检}} \approx c_0$ 。

标准加入法校准曲线见图 3。

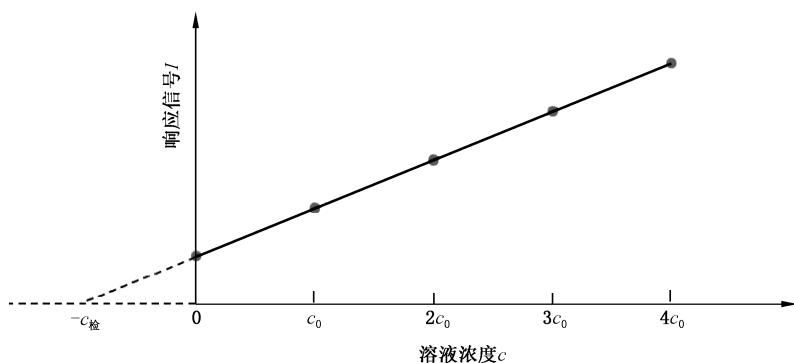


图 3 标准加入法校准曲线

8.2.4.6 同位素稀释法

同位素稀释法宜用于至少具有2个稳定同位素的元素，在试样溶液中加入已知量的待测元素稀释剂，分别测定试样溶液和加入稀释剂的试样溶液中待测元素的同位素比值。试样溶液中待测元素浓度按式(3)计算：

式中：

c ——试样中待测元素浓度；

m_{SP} ——稀释剂的质量；

K ——天然原子量和稀释剂的原子量之比；

w ——试样的质量；

A_x ——试样中 A 同位素的丰度；

B_x ——试样中 B 同位素的丰度；

A_s ——稀释剂中 A 同位素的丰度;

B_s ——稀释剂中 B 同位素的丰度；

R ——试样和稀释剂混合后 A/B 同位素比值。

使用同位素稀释法时应注意对所有同位素进行质量偏倚和同量异位素干扰校正。

8.2.5 同位素比值分析

同位素比值测定方法同 8.2.4.6。测定时应注意质量歧视效应、同位素比值漂移和基体效应。

8.2.6 质量控制

应确保分析结果的准确度,可在样品分析过程中添加质控样品。质控样品可采用与分析样品具有相同或相似基体的标准物质,将其在相同条件下进行平行分析,并将所得结果与已知浓度进行比较,以控制分析准确度。

9 结果报告

9.1 基本信息

结果报告中应包括：检测单位信息、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、批准人、检测日期等。必要和可行时给出定量分析方法和结果的评价信息。

9.2 分析结果表述

9.2.1 定性分析的结果表述

根据试样谱图上元素的同位素分布是否符合自然同位素比值,表述为:可认为样品中含有或不含有相应的元素。

示例：试样定性分析图谱上 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 的响应信号分别为 22352 和 10000，其响应信号之比与其天然同位素比值相符，可认为样品中含有 Cu 元素。

9.2.2 半定量分析的结果表述

根据质量数-灵敏度曲线计算出待测元素的半定量分析结果,表述为:试样溶液中某元素的半定量

浓度为 \times ng/mL。

9.2.3 定量分析的结果表述

试样中待测元素 A 的含量一般用 A 的质量浓度 c_A [可按式(4)计算得出]或 A 的质量分数 w_A [可按式(5)计算得出]来表示。常用的单位分别是纳克每毫升(ng/mL)、纳克每克(ng/g)及相应的倍数单位或分数单位(倍数单位的选取,一般应使量的数值处于 0.1~1 000 之间)。

式中：

c_A ——试样中元素 A 的质量浓度

c_0 ——试样溶液中元素 A 的仪器测量值;

n ——试样溶液的稀释倍数；

w_A —试样中元素 A 的质量分数;

m ——试样的质量；

V ——试样溶液的体积。

9.2.4 同位素比值分析的结果表述

同位素比值的测定结果按元素同位素间的响应信号比值给出,表述为:样品中某元素同位素 A 与同位素 B 的同位素比值为×。

9.3 分析方法与测定结果的评价

9.3.1 总则

分析方法可用方法检出限、定量限、精密度来评定，分析结果宜用测量不确定度评定。

9.3.2 方法检出限

方法检出限宜采用实验全程序空白溶液连续 11 次测定值的 3 倍标准偏差所获得的分析物浓度或质量。

9.3.3 定量限

定量限宜采用实验全程序空白溶液连续 11 次测定值的 10 倍标准偏差所获得的分析物浓度或质量。

9.3.4 精密度

精密度应独立测定,且测定次数应大于或等于 7 次。精密度通常用标准偏差 S 或相对标准偏差 RSD 来表示。精密度与浓度有关,报告精密度时应指明获得该精密度的被测元素的浓度。标准偏差 S 和相对标准偏差 RSD 分别按式(6)和式(7)计算:

式中：

s —— n 次测量结果的标准偏差；
 x_i ——第 i 次测量结果；
 n ——测量次数；
 \bar{x} —— n 次测量结果平均值；
RSD —— n 次测量结果的相对标准偏差。

9.3.5 测量不确定度

按 GB/T 27411 中的评定方法和原则进行分析结果测量不确定度的必要评定与表示。

10 安全注意事项

- 10.1 应按高压钢瓶安全操作规定使用高压氩气钢瓶。
- 10.2 仪器室排风良好，等离子体炬焰中产生的废气或者有毒蒸气应及时排除。
- 10.3 仪器应有单独的地线，并符合安装要求。
- 10.4 实验室环境温湿度应满足仪器使用要求。
- 10.5 关闭仪器时，应在仪器处于待机状态时先关闭冷却循环水，再关闭电源，最后切断气体供应；也可按仪器操作说明书进行。
- 10.6 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) 内标法校正公式

A.1 单校正因子法

将标准系列溶液中最低浓度的标准溶液定义为参考样本。校正因子 f 按式(A.1)计算：

式中：

f ——单校正因子法的校正因子；

I_R ——参考样本中内标元素的响应信号；

I_s ——参考样本中待测元素的响应信号

c_R ——参考样本中内标元素浓度；

c_s ——参考样品中待测元素浓度。

非参考样本的标准溶液和试样溶液中待测元素的响应信号按式(A.2)校正:

式中：

I_t ——校正前待测元素的响应信号；

$I_{\text{校}}$ ——校正后待测元素的响应信号。

溶液中待测元素的测定步骤和浓度计算方法同 8.2.4.2。

A.2 双校正因子法

若待测元素 x(质量数 m_x)采用两个不同内标(质量数分别为 m_1 和 m_2)进行校正,且 $m_1 < m_x < m_2$ 时,两个内标的校正因子 f_1 和 f_2 按式(A.1)计算,复合校正因子 $f_{\text{复}}$ 按式(A.3)计算:

式中：

$f_{\text{复}}$ ——双校正因子法的复合校正因子；

f_1 ——按单校正因子法计算的内标元素 1 的校正因子；

f_2 ——按单校正因子法计算的内标元

m_1 —— 内标元素 1 的质量数；

m_2 —— 内标元素 2 的质量数；

m_x ——待测元素 x 的质量数。

待测元素响应信号校正步骤同 A.1。