

EXPEC 7350 ICP-MS/MS 应用文集



杭州谱育科技发展有限公司

浙江省杭州市临安区青山湖街道

科技大道 2466-1 号

网址: www.puyukeji.cn

前言

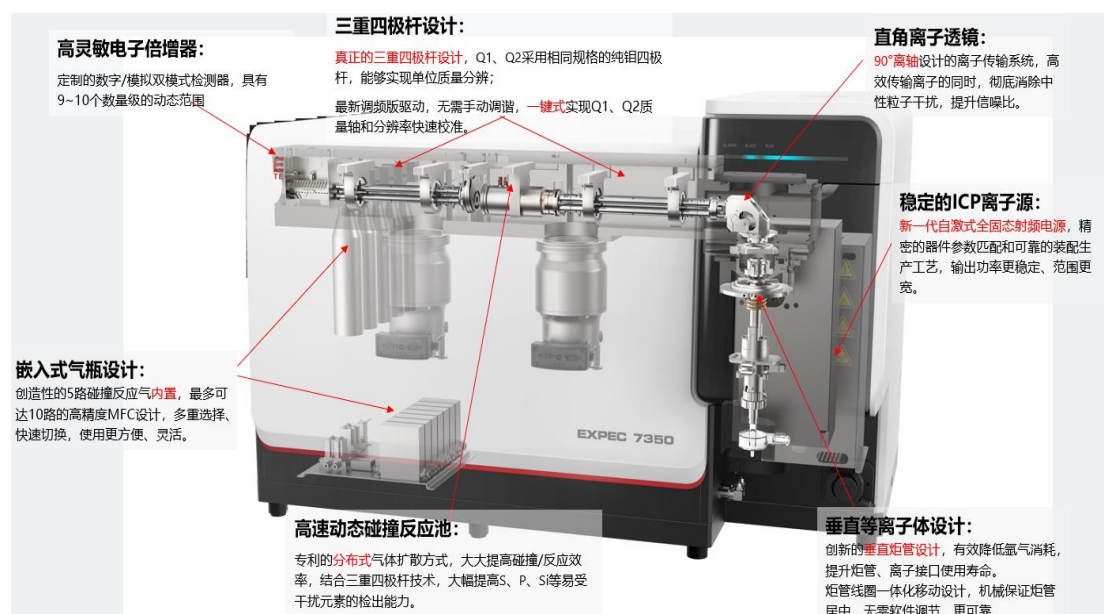
电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）是从上世纪 80 年代发展起来的一种新的分析测试技术，是一种可用于元素和同位素分析的仪器，可分析元素周期表上的大部分元素。ICP-MS 主要有 ICP、ICP-MS 接口、MS 三部分组成。ICP 作为质谱的高温离子源将样品在通道中进行蒸发、解离、原子化、电离。离子通过样品锥接口和离子传输系统进入高真空的 MS 部分，MS 部分为四极杆快速扫描质谱仪，通过高速顺序扫描分离测定所有的离子，扫描元素质量数范围从 6 到 260，并通过高速双通道分离后的离子进行检测，浓度线性动态范围达 9 个数量级，从 ppt 到 1000 ppm 直接测定。因此，与传统无机分析技术相比，ICP-MS 技术提供了最低的检出限（更少的样品需求）、最宽的动态线性范围、分析精密度高、分析速度快、可进行多元素同时测定等分析特性。

虽然传统单四极杆 ICP-MS 在氦气碰撞模式下的性能足以满足常规样品中的元素分析。但是对于一些样品基体复杂、和 As、Se、P、S 等非金属元素的痕量分析时，会因干扰消除不彻底导致假阳性结果，因此需要优于 KED 模式的更高性能。

在谱育科技 EXPEC 7350 ICP-MS/MS 中，相对于单杆 SUPEC 7000 多了一个额外的四极杆，能够进行双重质量选择，即在离子进入碰撞反应池之前和之后都能够进行质量数的筛选。当测试某些元素时，样品经进样系统引入后，第一个四极杆未设置质量数筛选时，这时候离子进入碰撞反应池后。设置第二个四极杆进行质量数筛选，此时 ICP-MS/MS 可以当作传统的单四极杆型 ICP-MS 仪器。这种模式可用于一些样品基体比较简单、质谱干扰较少的常规样品分析。对于一些基体较为复杂的样品，可采用串杆模式，而 ICP-MS/MS 有原位质量和质量转移两种模式，此时通入碰撞反应池中常用反应气体有氢气、氧气、氨气等。在串联或 MS/MS 模式下运行时，双重质量选择仅允许具有相同质荷比的分析物离子和干扰离子进入碰撞反应池；在这一阶段中，不同质荷比的所有离子都被去除。因此，反应池中可发生的反应不仅可以使干扰离子与反应池气体的反应有效消除基体对分析物的干扰影响，此为原位质量模式。也可以在发生质量转移反应的情况下（即分析物离子通过化学途径转化为反应产物离子，避开原质量数上的干扰），可保证质谱图中产物离子的新“位置”不存在干扰离子。

因此，仪器能够在无干扰的情况下轻松分析具有挑战性的目标元素，例如对合金稀土、生化、环境等复杂样品中痕量元素检测。

ICP-MS/MS 仪器提供的优势颇多，一些 ICP-MS/MS 用户，他们在碰撞反应池中使用 NH_3 或 氧气等高反应性气体，使各种类型的基体干扰问题（无论是由多原子离子、双电荷离子引起的重叠，还是由还是同质异位核素引起的重叠）得到有效解决。此外，ICP-MS/MS 用还具有更多的优势（例如较低的检出限、高灵敏度），这是双重质选择的另一个优点。



目录

第一章 合金稀土	6
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定镍合金中铝、锰、铁、钴、锌、砷、铅、铋等 15 中杂质元素含量.....	6
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铁镍基高温合金中银、铋、钙、镁、锑、硒、铅、砷、锡等 15 种杂质元素含量.....	12
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铜合金中锰、铁、镍、锌、铅、锑等 10 种杂质元素含量.....	18
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铜合金中磷、硫的含量.....	23
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铁合金中钙、铬、锰、镍、铜、钼元素含量.....	27
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铝合金中砷、镉、铜、锌、铊等 10 种杂质元素含量.....	31
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定高纯稀土碳酸铈中的 14 种 REE 杂质元素.....	36
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定高纯稀土氧化钆中的 14 种 REE 杂质元素.....	42
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定氧化铈中 13 种稀土元素含量.....	48
第二章 地质地矿	54
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定岩石中 16 种稀土元素含量.....	54
第三章 中药药材	60
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定西洋参中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 等 12 种元素含量.....	60
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定黄芪中 16 种微量元素含量.....	65
第四章 环境	71
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定固废中多种元素含量.....	71
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定土壤中铬、钴、镍、砷、银、镉等 15 种元素含量.....	76
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定高铝土壤中的痕量银.....	82

第五章 食品及添加剂	86
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定螺旋藻中 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 等 13 种元素含量.....	86
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定螺旋藻中 Se 元素含量.....	92
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定豆角中 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr 等 16 种元素含量.....	96
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定鸡肉中 B、Na、K、Mn、Fe、Zn、As 等 12 种元素含量.....	103
第六章 生物医疗	108
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定血液中 9 种微量元素含量.....	108
第七章 洗化日用	113
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中 37 种元素含量.....	113
第八章 能源化工	125
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定松香中的 S.....	125
三重四极杆电感耦合等离子体质谱法有机进样测定原油中 B、Na、Ti、V 等 17 种元素的含量.....	129

第一章 合金稀土

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定镍合金中铝、锰、铁、钴、锌、砷、铅、铋等 15 中杂质元素含量

1 前言

镍基合金因具有良好的抗氧化、抗腐蚀及断裂韧性等优异性能在航空、核电等领域得到广泛应用。合金中元素的种类及含量对材料的性能具有很大的影响，因此要对每种合金元素的含量进行严格控制，否则易在使用过程中析出有害相，损害合金的强度和韧性。砷锡锑铅等在合金中残存量极少，但对合金的性能影响却很大，当含量超出一定范围时就会降低钢的冲击韧性和抗拉强度、增加钢的脆性等。因此要严格控制钢中这些元素的含量。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）作为一种高灵敏度、高效率、高选择性、应用范围广的多元素同步检测手段，已被广泛应用于各种金属、合金材料中微量及痕量元素的定性、定量分析。但由于镍基高温合金成分较为复杂，基体对于测定结果的干扰比较严重，导致样品中的痕量元素难以准确测定。单杆采用 He 气碰撞模式可以消除基体简单的多原子干扰，但是对于纯度很高的镍基合金而言，由于镍基体复杂，以 $^{58}\text{Ni}^1\text{H}^+$ ， $^{58}\text{Ni}^{17}\text{O}^+$ 为代表的多原子干扰对 $^{59}\text{Co}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$ 造成的质谱重叠难以去除，导致测试结果严重偏大。基于该现状，三重四极杆(ICP-MS/MS)利用优越的反应池技术，使用 O_2 质量转移模式，可以有效去除 $^{58}\text{Ni}^1\text{H}^+$ ， $^{58}\text{Ni}^{17}\text{O}^+$ 对 $^{59}\text{Co}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$ 在 m/z 59 和 75 处的强烈干扰，使其在 $M+16$ amu 测量处不受影响，以实现 Co, As 含量的稳定测试分析。而对于其他干扰较小的元素，基于 EXPEC 7350 强大的碰撞池技术即可实现该系列元素的良好测试分析。

本文使用 ICP-MS/MS 碰撞模式测定镍合金中的 Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Se、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Ag、Te 元素，氧气质量转移模式测定镍合金中的 Co、As，两种模式结合可以有效去除多原子干扰，实现镍合金的稳定测试分析。通过对镍合金标准物质直接测定分析，结果表明，在碰撞和氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.002~0.454 mg/kg，测试精密

度优于 4.56%，15 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行镍合金中杂质含量的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词：ICP-MS/MS；镍合金；碰撞模式；氧气质量转移；杂质元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）


表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.921
碰撞气流量 (mL/min)	1.55
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	1.71
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	30
附加气 Ar (L/min)	0.200
反应气 O ₂ (mL/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯盐酸；优级纯硝酸；优级纯氢氟酸；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Te 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

样品消解：称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）样品于 PFA Beaker 中，依次加入 3 mL 盐酸、2 mL 硝酸、0.3 mL 氢氟酸放于 150℃ 电热板加热，待其消解完全后赶酸至 2 mL。冷却后，使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

2.4 标准曲线

精密量取 Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Te 标准溶液稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sn、Sb、Pb、Bi	0.0/0.5/2.0/5.0/10.0/50.0/100.0/200.0
2	Ag	0.0/0.1/0.5/1.0/1.5/2.0/5.0/10.0
3	Te	0.0/0.5/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0/200.0

3 结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Al	27	Q2-He	0.9990	0.454
Mn	55	Q2-He	0.9995	0.020
Fe	56	Q2-He	0.9993	0.350
Co	59→75	QQ-氧迁移	1.0000	0.070
Cu	63	Q2-He	0.9994	0.025
Zn	66	Q2-He	0.9999	0.094
As	75→91	QQ-氧迁移	0.9999	0.040
Se	82	Q2-He	0.9999	0.224
Cd	112	Q2-He	0.9999	0.013
Sn	120	Q2-He	0.9999	0.049
Sb	121	Q2-He	0.9997	0.011
Pb	206	Q2-He	0.9996	0.004
Bi	209	Q2-He	0.9999	0.004
Ag	107	Q2-He	1.0000	0.002
Te	128→128	QQ-He	0.9998	0.009

3.2 测试精密度

对 7 个平行样分别测试，根据测试结果评价测试精密度，各元素精密度整体 RSD<4.56%，具体测试结果如下表。

表 5 方法精密度各元素测试结果 (单位: mg/kg)

样品名称	平行	Al[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Fe[Q2-He]	Co[QQ-氧迁移]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]	As[QQ-氧迁移]	Se[Q2-He]
镍合金	测试1	25.5	2.52	20.2	1.38	1.80	2.04	0.78	0.73
	测试2	25.9	2.47	20.4	1.38	1.77	2.15	0.79	0.76
	测试3	26.0	2.44	19.9	1.29	1.76	2.18	0.79	0.77
	测试4	25.4	2.48	20.3	1.29	1.84	2.29	0.79	0.75
	测试5	25.7	2.46	20.0	1.36	1.79	2.04	0.80	0.73
	测试6	25.8	2.42	19.9	1.33	1.80	2.24	0.82	0.82
	测试7	25.4	2.41	19.7	1.36	1.76	2.09	0.79	0.78
	平均值	25.7	2.46	20.1	1.34	1.79	2.15	0.80	0.76
	RSD (%)	0.96	1.57	1.27	2.91	1.42	4.56	1.86	4.21
样品名称	平行	Cd[Q2-He]	Sn[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Pb[Q2-He]	Bi[Q2-He]	Ag[Q2-He]	Te[QQ-He]	-
镍合金	测试1	0.15	0.95	1.06	1.04	0.93	1.15	0.75	-
	测试2	0.15	0.90	1.11	1.03	0.93	1.16	0.79	-
	测试3	0.15	0.95	1.08	1.05	0.92	1.12	0.66	-
	测试4	0.15	0.94	1.10	1.04	0.93	1.14	0.79	-
	测试5	0.16	0.90	1.08	1.05	0.93	1.13	0.75	-
	测试6	0.15	0.90	1.09	1.03	0.92	1.14	0.69	-
	测试7	0.15	0.87	1.09	1.05	0.91	1.12	0.74	-
	平均值	0.15	0.92	1.09	1.04	0.92	1.14	0.73	-
	RSD (%)	3.89	3.36	1.52	1.08	0.79	1.37	4.11	-

3.3 实际样品测试

对镍合金样品 (IARM-188A-C) 三个平行样进行分析, 测试结果见表 5。

表 6 元素测试结果 (单位: mg/kg)

样品名称	元素	Al[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Fe[Q2-He]	Co[QQ-氧迁移]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]	As[QQ-氧迁移]	Se[Q2-He]
镍合金	参考值	24±5	2.3±0.3	19±2	1.7±0.8	1.8±0.4	2.3±0.5	0.7±0.2	0.7±0.2
	Ni-1	24.4	2.54	21.0	1.54	1.88	2.25	0.79	0.78
	Ni-2	24.6	2.44	19.3	1.46	1.86	2.17	0.76	0.77
	Ni-3	24.7	2.50	20.1	1.45	1.83	2.17	0.79	0.82
	平均值	24.76	2.49	20.12	1.48	1.86	2.19	0.78	0.79
	RSD (%)	0.50	1.88	4.23	3.32	1.55	2.08	2.22	3.48
样品名称	元素	Cd[Q2-He]	Sn[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Pb[Q2-He]	Bi[Q2-He]	Ag[Q2-He]	Te[QQ-He]	-
镍合金	参考值	0.2±0.1	1.1±0.3	1.1±0.2	1.0±0.1	0.9±0.1	1.1±0.1	0.8±0.2	-
	Ni-1	0.14	0.89	1.08	1.03	0.92	1.15	0.73	-
	Ni-2	0.15	0.88	1.05	1.02	0.91	1.14	0.74	-
	Ni-3	0.15	0.95	1.07	1.03	0.94	1.11	0.72	-
	平均值	0.15	0.91	1.07	1.03	0.92	1.13	0.73	-
	RSD (%)	3.60	4.26	1.68	0.44	1.52	1.58	1.38	-

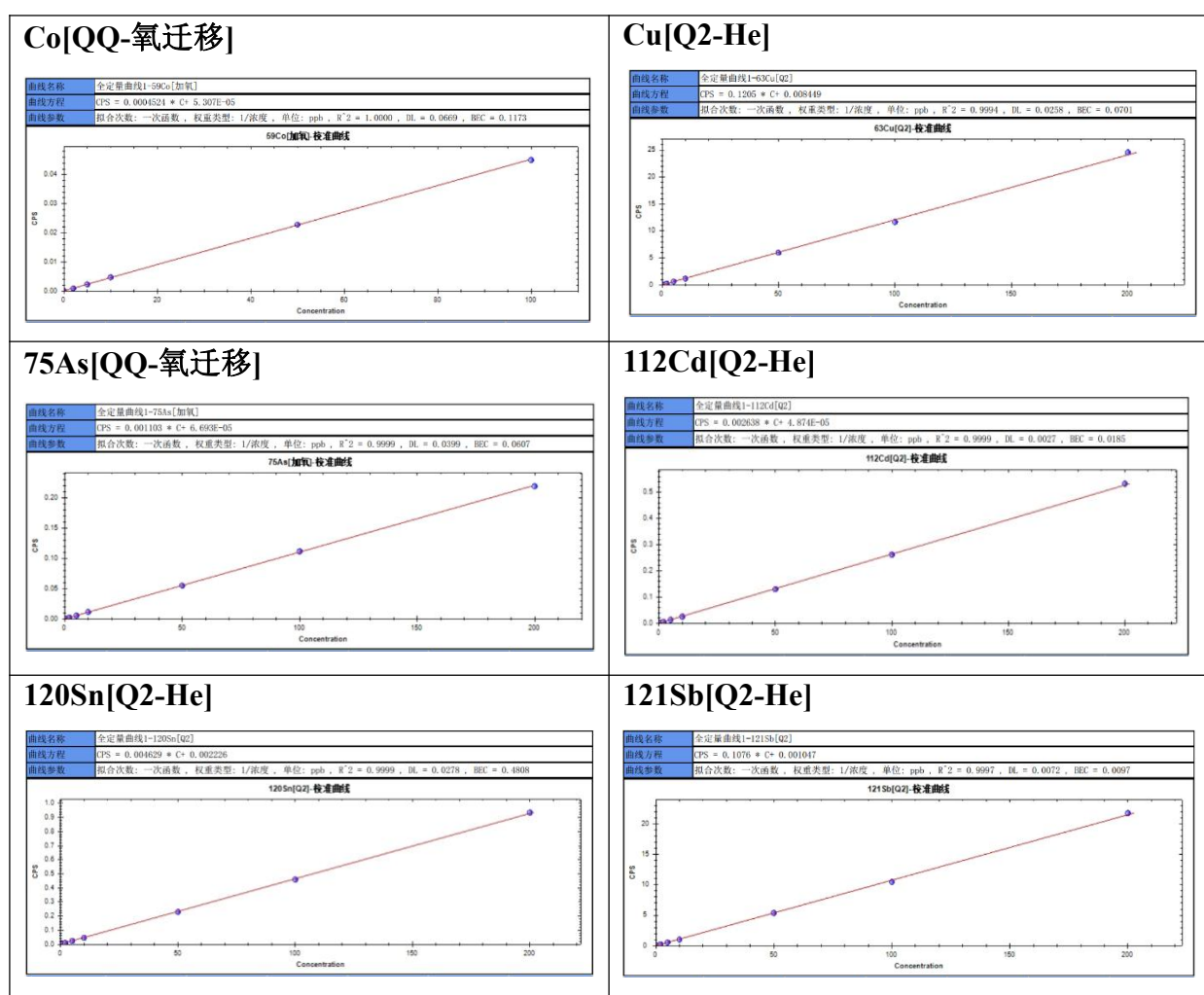
4 结论

本文使用 ICP-MS/MS 碰撞模式测定镍合金中的 Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Se、

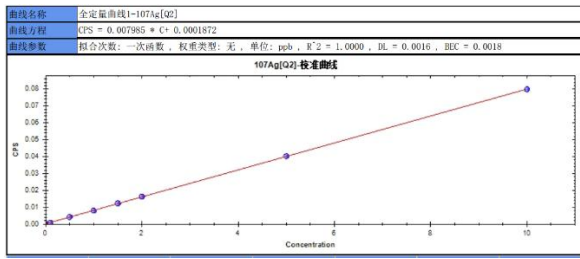
Cd、Sn、Sb、Pb、Bi、Ag、Te，氧气质量转移模式测定镍合金中的 Co，As，两种模式结合可以有效去除多原子干扰，实现镍合金的稳定测试分析。通过对镍合金标准物质直接测定分析，结果表明，在碰撞和氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.002~0.454 mg/kg，测试精密度优于 4.56%，15 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。

5 附录

5.1 标准曲线



107Ag[Q2-He]



三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铁镍基高温合金中银、铋、钙、镁、锑、硒、铅、砷、锡等 15 种杂质元素含量

1 前言

铁镍基高温合金是一种以铁镍为基体的高温合金材料，在高温环境下（一般在 600℃ 以上）承受一定应力的条件下工作，它不仅具有良好的高温抗氧化性能以及耐腐蚀性能，还具有优异的高温强度、蠕变强度和材料持久强度，以及良好的抗疲劳性能。其次，铁镍基高温合金在室温下就具有较高的拉伸强度，且兼具良好的延展性，此趋势可维持高达 850℃，然而金属及合金中痕量元素的存在对材料性能有很大的影响，在合金的冶炼和使用过程中，要求严格控制其含量。

由于铁镍基高温合金成分较为复杂，基体对于测定结果的干扰比较严重，导致样品中的痕量元素难以准确测定。单四极杆质谱仪采用 He 气碰撞模式可以消除基体简单的多原子干扰，但是对于纯度很高的铁镍基合金而言，由于铁镍基体复杂，以 $^{54}\text{Fe}^{57}\text{Fe}^+$ 对 $^{111}\text{Cd}^+$ 造成的质谱重叠难以去除，导致单四极杆质谱仪测试结果严重偏大。基于该现状，三重四极杆(ICP-MS/MS)利用优越的反应池技术，使用 O_2 原位质量模式，使干扰离子 $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$ 与氧气发生反应，从而实现干扰离子与待分析元素离子的有效分离，实现 Cd 含量的稳定测试分析。而对于其他干扰较小的元素，基于 ICP-MS/MS 强大的碰撞池技术即可实现该系列元素的良好测试分析。

本文通过使用 ICP-MS/MS，对铁镍基合金样品酸溶解后直接进样测试，利用氧气原位质量转移模式测试铁镍基中的 Cd、碰撞模式测试 Mg、Ca、As、Ga、In、Zn、Sb、Se、Tl、Pb、Te、Sn、Ag、Bi，两模式结合以实现铁镍基合金中多种元素含量的测定。结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.001~1.24 mg/kg，测试精密度优于 3.54%，15 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该方法可以实现铁镍基合金样品中 Ag、Bi、Ca、In、Mg、Sb、Se、Pb、As、Tl、Sn 等含量的稳定测试分析。

关键词：ICP-MS/MS；铁镍基合金；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪


型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）


表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.920
碰撞气流量 (mL/min)	2.08
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	24
采样深度 (mm)	2.04
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
附加气 Ar (L/min)	0.200
反应气 O ₂ (mL/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸，优级纯盐酸，优级纯氢氟酸；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Mg、Ca、As、Ga、In、Zn、Sb、Se、Tl、Pb、Te、Sn、Cd、Ag、Bi 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品消解：称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）样品于 PFA Beaker 中，依次加入

2 mL 硝酸、3 mL 盐酸、0.2 mL 氢氟酸放于 130℃ 电热板加热，待其消解完全，冷却后，使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

3.2 标准曲线

分别精密量取 Mg、Ca、As、Ga、In、Zn、Sb、Se、Tl、Pb、Te、Sn、Cd、Ag、Bi 单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Mg、Ca、As、Ga、In、Sn、Zn、Sb、Se、Te、Tl、Pb	0.0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0/200.0
2	Cd	0.0/1.0/5.0/10.0/50.0
3	Bi、Ag	0.0/0.5/1.0/5.0/10.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Mg	24	Q2-He	0.9999	0.059
Ca	44	Q2-He	0.9998	1.24
Zn	66	Q2-He	0.9997	0.270
Ga	69	Q2-He	1.0000	0.005
As	75	Q2-He	0.9998	0.030
Se	78	Q2-He	0.9999	0.256
Cd	111→111	QQ-氧原位质量	0.9999	0.032
In	115	Q2-He	0.9999	0.002
Sn	120	Q2-He	1.0000	0.051
Sb	121	Q2-He	0.9999	0.015
Te	125	Q2-He	0.9999	0.008
Tl	203	Q2-He	0.9999	0.001
Pb	207	Q2-He	0.9999	0.004
Bi	209	Q2-He	0.9999	0.002
Ag	109	Q2-He	0.9997	0.003

4.2 测试精密度

对 7 个平行样分别测试，根据测试结果评价测试精密度，各元素精密度整体 RSD<3.54%，具体测试结果如下表。

表 5 方法精密度各元素测试结果 (单位: mg/kg)

测试元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	平均值	RSD%
Mg	17.6	17.4	17.2	17.3	17.5	17.4	17.2	17.4	0.86
Ca	21.2	23.1	22.6	22.5	22.7	23.0	22.1	22.5	2.87
Zn	35.9	35.6	34.6	34.8	34.9	35.1	35.2	35.2	1.30

Ga	31.9	30.5	30.9	30.8	30.7	31.3	31.5	31.1	1.60
As	11.0	11.1	11.3	11.4	11.2	11.3	11.0	11.2	1.39
Se	16.5	15.2	15.5	15.5	16.1	16.0	15.9	15.8	2.72
Cd	4.16	4.37	4.57	4.23	4.36	4.12	4.28	4.30	3.54
In	2.24	2.23	2.20	2.30	2.12	2.20	2.30	2.23	2.82
Sn	51.2	50.9	51.0	51.0	51.0	50.7	50.9	51.0	0.34
Sb	95.0	93.1	93.5	93.9	93.3	93.4	94.5	93.8	0.75
Te	11.2	10.6	10.6	10.8	10.8	11.0	10.5	10.8	2.49
Tl	21.5	21.2	21.7	21.5	21.8	21.9	21.5	21.6	1.10
Pb	3.71	3.92	4.04	3.89	3.86	3.95	3.98	3.9	2.69
Bi	0.32	0.30	0.30	0.31	0.30	0.31	0.32	0.31	2.92
Ag	4.51	4.53	4.52	4.52	4.52	4.51	4.52	4.52	0.15

4.3 实际样品测试

表 6 铁镍基高温合金 (GBW-01620) 中元素含量测试结果 (mg/kg)

样品名称	Mg[Q2-He]	Ca[Q2-He]	Zn[Q2-He]	Ga[Q2-He]	As[Q2-He]	Se[Q2-He]	Cd[QQ]	In[Q2-He]
铁镍基-1	17.6	21.3	35.9	31.9	11.0	16.5	4.16	2.24
铁镍基-2	17.4	23.1	35.6	30.5	11.1	15.2	4.37	2.23
铁镍基-3	17.2	22.6	34.6	31.0	11.3	15.5	4.57	2.20
平均值	17.4	22.4	35.4	31.1	11.1	15.8	4.37	2.22
RSD/%	1.24	4.25	1.99	2.36	1.22	4.17	4.70	0.83
标准值	16	21	32	32	11	16	4.6	2.6
不确定度	2	2	3	2	2	2	0.4	0.4
样品名称	Sn[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Te[Q2-He]	Tl[Q2-He]	Pb[Q2-He]	Bi[Q2-He]	Ag[Q2-He]	
铁镍基-1	51.2	95.0	11.2	21.5	3.71	0.32	4.51	
铁镍基-2	50.9	93.1	10.6	21.2	3.92	0.30	4.53	
铁镍基-3	51.0	93.5	10.6	21.7	4.04	0.30	4.52	
平均值	51.0	93.9	10.8	21.5	3.89	0.31	4.52	
RSD/%	0.36	1.06	3.49	1.25	4.28	3.77	0.28	
标准值	53	95	11	22	4.1	0.4	4.6	
不确定度	4	6	1	3	0.5	0.1	0.5	

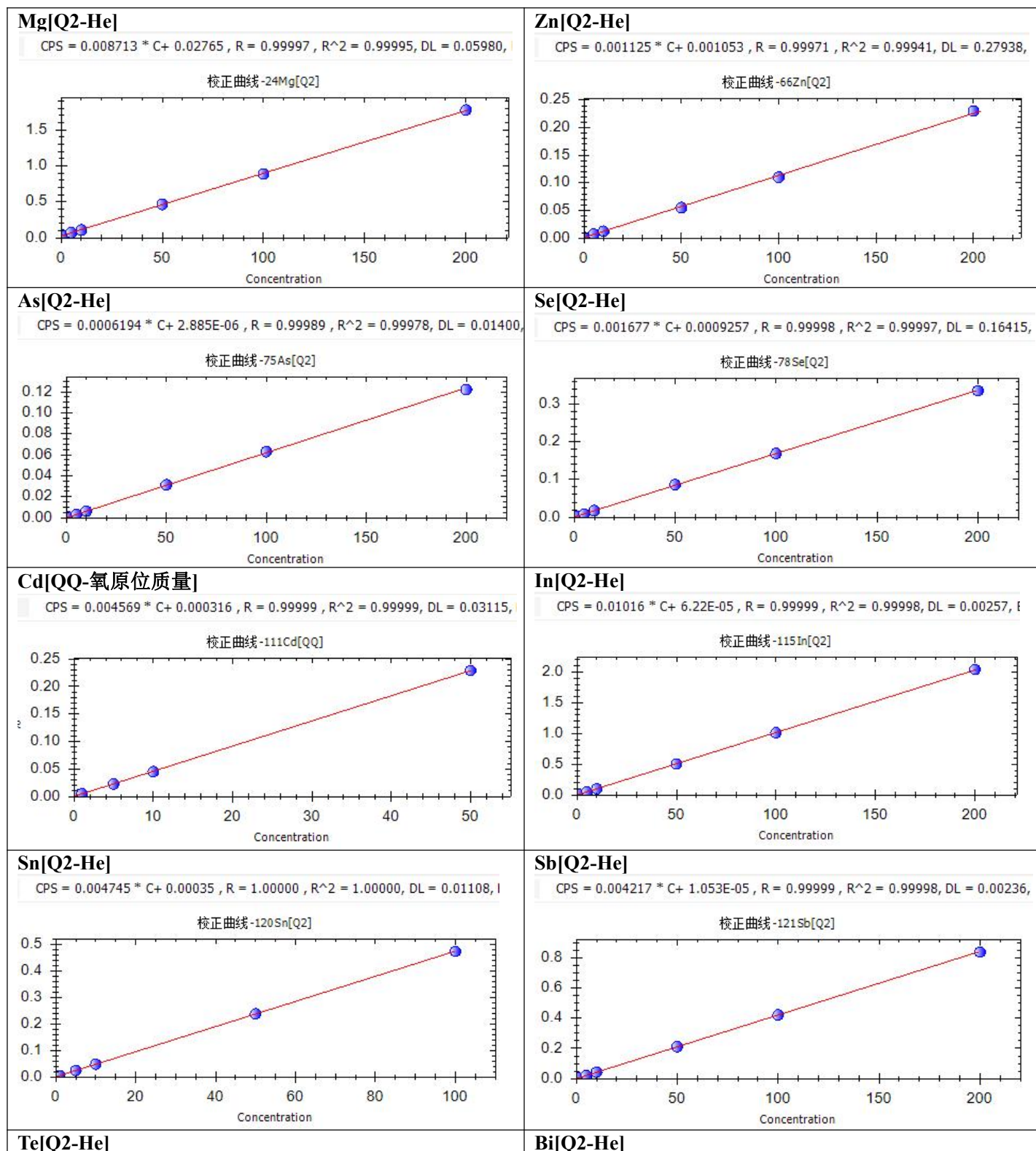
5 结论

本文对铁镍基合金使用混合酸消解后直接进样测试, 利用 ICP-MS/MS 氧气原位质量转移模式测试铁镍基中的 Cd、碰撞模式测试 Mg、Ca、As、Ga、In、Zn、Sb、Se、Tl、Pb、Te、Sn、Ag、Bi, 两模式结合以实现铁镍基合金中多种元素含量的测定。通过对铁镍基标准物质 GBW-01620 测试分析, 结果表明, 各元素线性相关系数均大于 0.999, 方法检出限为 0.001~1.24 mg/kg, 测试精密度优于 3.54%, 15 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内, 数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铁镍基合金样品中 Ag、Bi、Ca、In、Mg、

Sb、Se、Pb、As、Tl、Sn 等含量的稳定测试分析。

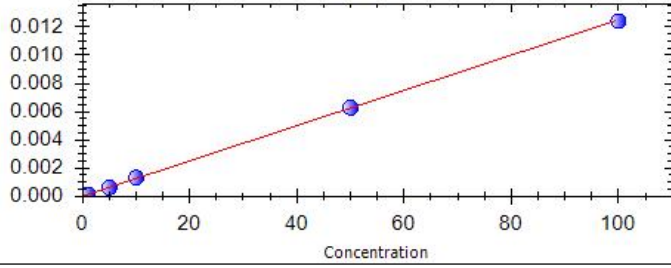
6 附录

6.1 标准曲线



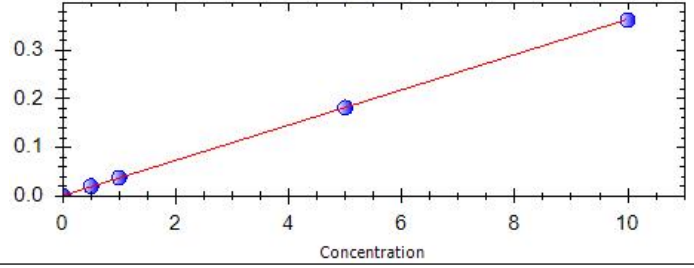
CPS = 0.000125 * C + 2.994E-11, R = 0.99997, R^2 = 0.99994, DL = 0.00000,

校正曲线-125Te[Q2]



CPS = 0.03636 * C + 0.0003901, R = 0.99999, R^2 = 0.99999, DL = 0.00282,

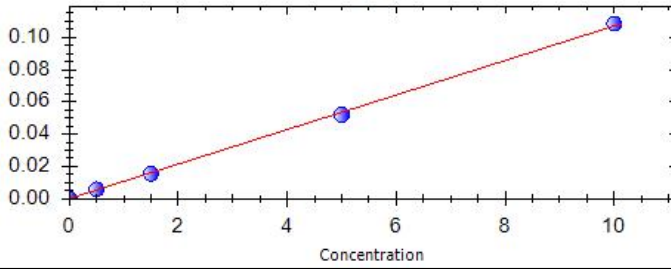
校正曲线-209Bi[Q2]



Ag[Q2-He]

CPS = 0.0107 * C + 5.327E-06, R = 0.99974, R^2 = 0.99949, DL = 0.00129, B

校正曲线-109Ag[Q2]



三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铜合金中锰、铁、镍、锌、铅、锑等 10 种杂质元素含量

1 前言

铜合金因为其独特的材料特性，在工业生产、航空、航天领域广泛使用。铜合金通常是一种共晶合金体。在目前的铜合金材质中,其性能主要为 Cu 元素以及其他杂质元素的含量所决定。因为 Cu 元素以及其他杂质元素的含量以及性质各异，所以在定量研究以及材料特性上也表现出较大的不同。

以为了实现合金样品中低含量元素的准确分析，我们利用 ICP-MS 谱图简单，检出限低，线性动态范围宽，快速的多元素分析等特点实现合金样品微量元素的测定。由于铜合金成分较为复杂，基体对于测定结果的干扰比较严重，导致样品中的痕量元素难以准确测定。对于干扰较大的如 Sb 元素，用三重四极杆（ICP-MS/MS）配备的双质量过滤器，氦气碰撞模式就能实现该系列元素的测定。对于干扰较小的元素，ICP-MS/MS 拥有强大的碰撞池技术，在单杆氦气碰撞模式下能够有效的消除干扰，实现 Fe、Ni、Zn、Cd、Sn、Pb、Bi、Sb 元素的稳定测试。

本文采用 ICP-MS/MS 氦气碰撞模式测试 Fe、Ni、Zn、Cd、Sn、Te、Pb、Bi、Ag、Sb，以实现铜合金中多种元素含量的测定。通过对铜合金标准物质测试分析，结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.0002~0.3252 mg/kg，方法精密度优于 3.68%，10 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铜合金样品中 Fe、Ni、Zn、Cd、Sn、Te、Pb、Bi、Ag、Sb 等含量的稳定测试分析。

关键词：ICP-MS/MS；铜合金；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.920
碰撞气流量 (mL/min)	1.89
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	24
采样深度 (mm)	4.92
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
附加气 Ar (L/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；

纯水：18.2 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：铁、镍、锌、砷、镉、锡、碲、铅、铋、银、锑单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

准确称取 0.0500g（精确到 0.0001g）Cu 合金样品于 15 mL PFA Beaker 中；依次加入 2 mL 硝酸放于 150℃ 电热板加热，待其消解完全；开盖蒸至 1 mL 左右，统一用超纯水定容至 50 mL 离心管，待上机测试。

2.4 标准曲线

精密量取 Fe、Ni、Zn、Cd、Sn、Te、Pb、Bi、Ag、Sb 等标准溶液稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Fe、Ni、Zn、Cd、Sn、Pb、Bi	0.00/0.5/2.0/5.0/10.0/50.0/100.0
2	Ag、Te、Sb	0.00/1.0/5.0/10.0/50.0

3 结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Fe	57	Q2-He	0.9999	0.1584
Ni	60	Q2-He	1.0000	0.0738
Zn	67	Q2-He	1.0000	0.3252
Cd	111	Q2-He	0.9999	0.0002
Sn	120	Q2-He	1.0000	0.0120
Te	125	QQ-氦原位质量	1.0000	0.0670
Pb	207	Q2-He	1.0000	0.0068
Bi	209	Q2-He	1.0000	0.0915
Ag	109	QQ-氦原位质量	1.0000	0.0920
Sb	123	QQ-氦原位质量	1.0000	0.0020

3.2 方法精密度

对 7 个平行样分别测试，根据测试结果评价测试精密度，各元素精密度整体 RSD < 3.68%，具体测试结果如下表。

表 5 方法精密度各元素测试结果 (单位: mg/kg)

样品名称	Fe[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Zn[Q2-He]	Cd[Q2-He]	Sn[Q2-He]
铜合金-1	16.4	11.7	12.4	8.75	3.20
铜合金-2	18.0	11.3	11.9	9.10	3.31
铜合金-3	17.6	11.3	12.0	9.25	3.05
铜合金-4	16.3	11.5	11.9	9.12	3.25
铜合金-5	17.6	11.8	12.5	9.23	3.10
铜合金-6	17.2	11.5	11.8	8.92	3.29
铜合金-7	17.1	11.2	11.6	8.98	3.15
平均值	17.2	11.5	12.0	9.05	3.19
RSD/%	3.67	1.79	2.55	1.97	3.06
样品名称	Te[QQ-He]	Pb[Q2-He]	Bi[Q2-He]	Ag[QQ-He]	Sb[QQ-He]
铜合金-1	9.63	13.8	5.57	30.0	8.48
铜合金-2	8.80	13.6	5.40	29.4	8.20
铜合金-3	9.54	13.9	5.51	29.8	8.71
铜合金-4	9.48	13.7	5.46	29.4	8.87
铜合金-5	9.37	13.5	5.45	29.6	8.69
铜合金-6	9.20	13.5	5.4	29.6	8.46
铜合金-7	9.18	13.2	5.98	29.6	8.33
平均值	9.31	13.6	5.54	29.6	8.53
RSD/%	3.03	1.58	3.68	0.71	2.75

3.3 实际样品测试

表 6 铜合金 (QBYS201102) 中元素含量测试结果 (mg/kg)

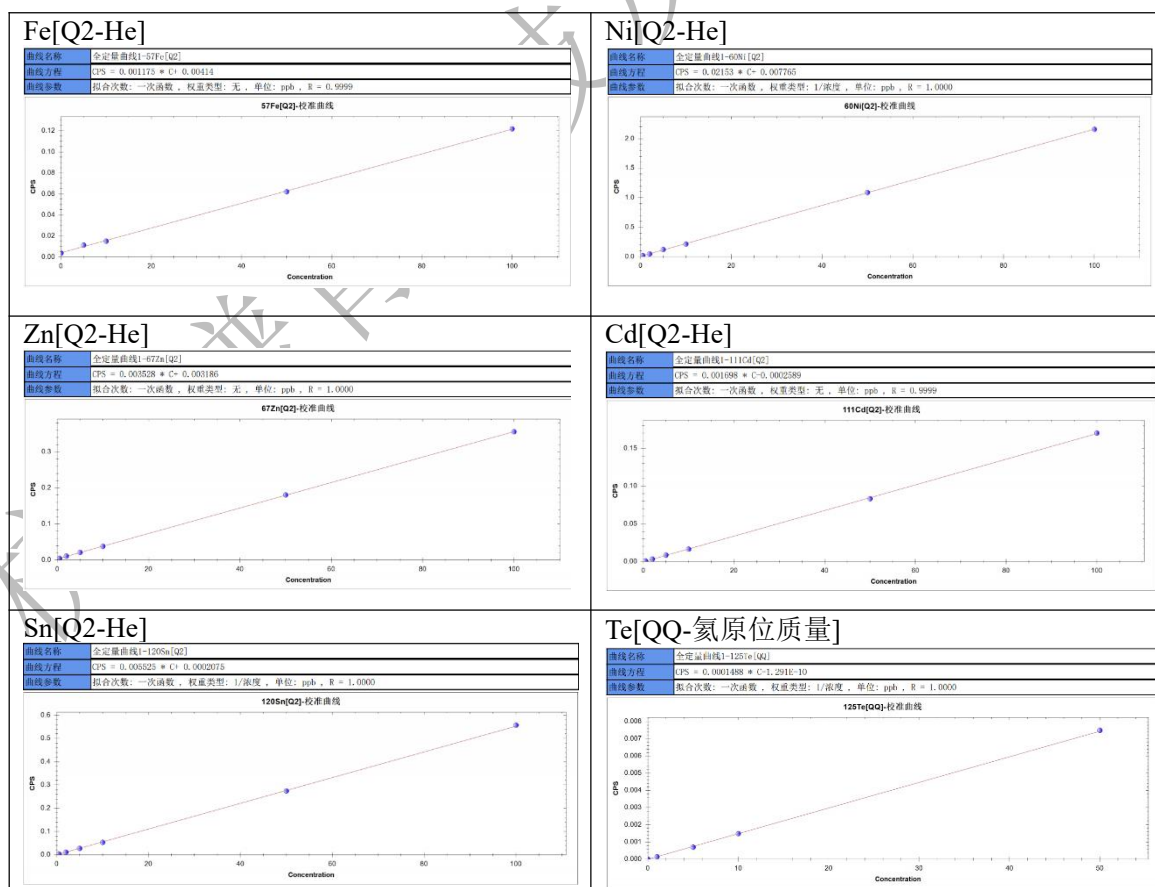
样品名称	Fe[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Zn[Q2-He]	Cd[Q2-He]	Sn[Q2-He]
平均值	17.3	11.5	12.1	9.11	3.19
认定值	17±1	11±1	12±1	8.8±0.5	3±0.3
样品名称	Te[QQ-He]	Pb[Q2-He]	Bi[Q2-He]	Ag[QQ-He]	Sb[QQ-He]
平均值	9.33	13.8	5.49	29.7	8.53
认定值	9.5±0.7	14±1	5.8±0.4	30±1	8.3±0.6

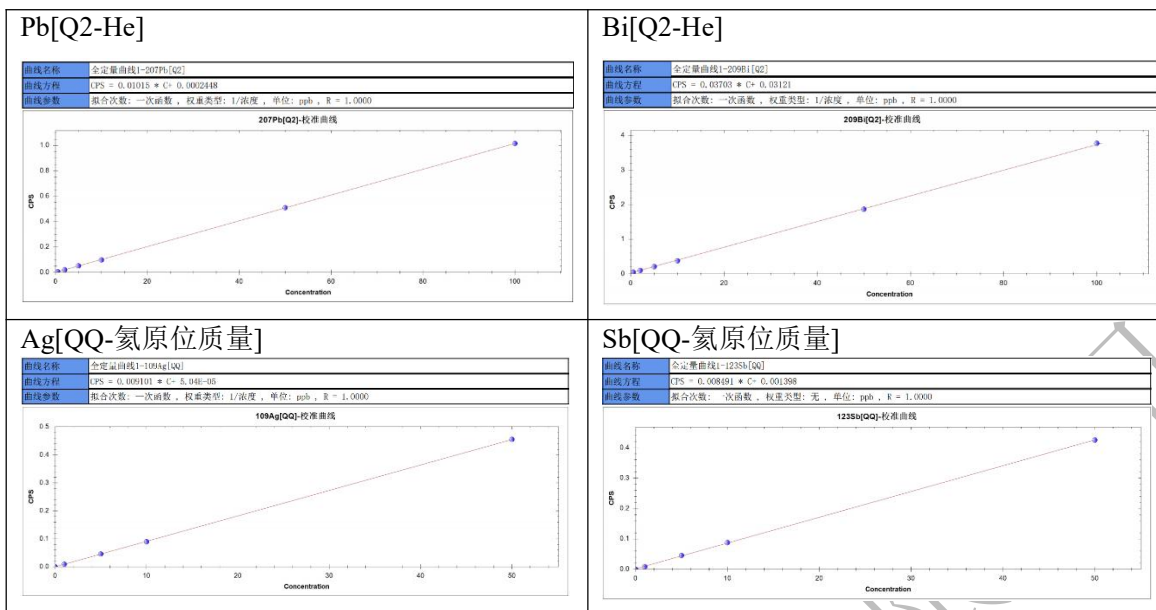
4 结论

采用 ICP-MS/MS 氦气碰撞模式测试 Fe、Ni、Zn、Cd、Sn、Te、Pb、Bi、Ag、Sb，以实现铜合金中多种元素含量的测定。通过对铜合金标准物质测试分析，结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.0002~0.3252 μg/L，方法精密度优于 3.68%，10 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铜合金样品中 Fe、Ni、Zn、Cd、Sn、Te、Pb、Bi、Ag、Sb 等含量的稳定测试分析。

5 附录

5.1 标准曲线





杭州谱育科技发展有限公司

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铜合金中磷、硫的含量

1 前言

铜合金因为其独特的材料特性，在工业生产、航空、航天领域广泛使用。铜合金通常是一种共晶合金体。在目前的铜合金材质中，其性能主要为 Cu 元素以及其他杂质元素的含量所决定。因为 Cu 元素以及其他杂质元素的含量以及性质各异，所以在定量研究以及材料特性上也表现出较大的不同。

对单四极杆 ICP-MS 加碰撞模式而言，测定铜合金中 P、S 仍具有很大的挑战。P、S 元素具有较低的电离效率大大降低分析信号强度，导致其灵敏度不能满足测试要求。与此同时 P 元素易受到 CO^+ 、 NO^+ 、 COH^+ 、 NOH^+ 、 N_2H^+ ，S 也容易受到 O_2^+ 、 NO^+ 等干扰，而三重四极杆（ICP-MS/MS）拥有优越的反应池技术，使待测元素 P 在反应池中进行氧气质量转移。因此， P^+ 可以很高效地转化成它们的氧化物离子 PO^+ ，可以通过测量这些产物离子测定 P，从而避开了在原始质量数 m/z 31 上的质谱干扰，再配合双四极杆模式，从而实现 P 元素的测定。 S^+ 可以高效地转化成它们的氧化物离子 SO^+ ，可以通过测量这些产物离子测定 S，从而避开了在原始质量数 m/z 32 上的质谱干扰，再配合双四极杆模式，使 $^{36}\text{ArC}^+$ 离子在进入反应池之前被第一级四极杆截留，从而消除了对 SO^+ 的干扰。因此 ICP-MS/MS 在 QQ 氧气质量转移模式，能够将待分析物与干扰物分离从而实现 S、P 元素的测定。

本文对铜合金使用硝酸消解，采用 ICP-MS/MS 氧气质量转移模式测试铜合金中的 P、S。通过对铜合金标准物质测试分析，结果表明，P、S 元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.03690~0.7480 mg/kg，方法精密度优于 2.00%，2 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铜合金样品中 P、S 含量的稳定测试分析。

关键词：ICP-MS/MS；铜合金；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.920
反应气 O ₂ 流量 (mL/min)	0.200
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	24
采样深度 (mm)	4.92
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
附加气 Ar (L/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；

纯水：18.2 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：磷、硫单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

准确称取 0.1000g（精确到 0.00001g）Cu 合金样品于 15 mL PFA Beaker 中；依次加入 2 mL 硝酸放于 150℃ 电热板加热，待其消解完全，统一用超纯水定容至 100 mL 离心管，待上机测试。

2.4 标准曲线

精密量取 P、S 等标准溶液稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	P	0.00/1.0/5.0/10.0/50.0
2	S	0.00/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0

3 结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连

续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
P	31→47	QQ-氧迁移	1.0000	0.0369
S	32→48	QQ-氧迁移	0.9999	0.7480

3.2 方法精密度

对 7 个平行样分别测试，根据测试结果评价测试精密度，各元素精密度整体 RSD < 2.00 %，具体测试结果如下表。

表 5 方法精密度各元素测试结果 (单位: mg/kg)

样品名称		P	S
铜合金	平行样-1	8.98	33.1
	平行样-2	8.90	33.4
	平行样-3	8.84	33.1
	平行样-4	9.03	34.6
	平行样-5	9.17	34.1
	平行样-6	9.25	34.5
	平行样-7	9.17	34.6
	均值	9.05	33.9
	RSD%	1.68	2.00

3.3 实际样品测试

表 6 铜合金 (QBYS201102) 中元素含量测试结果 (mg/kg)

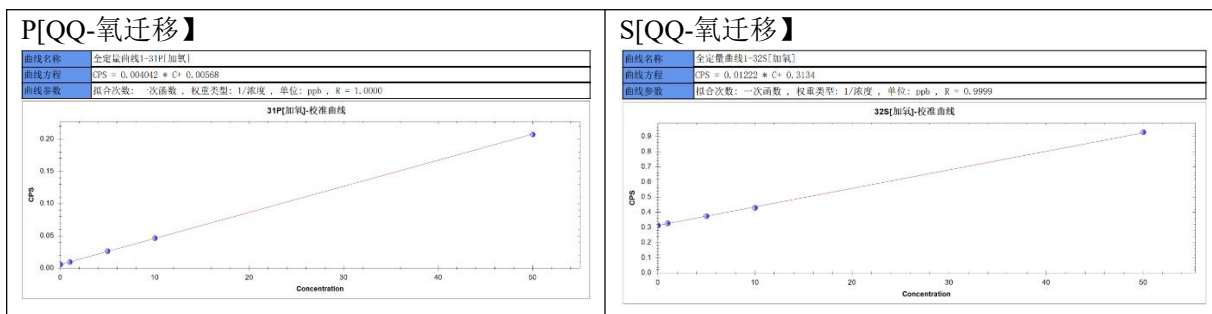
样品名称	P[QQ-氧迁移]	S[QQ-氧迁移]
平均值	9.05	33.9
认定值	9.2±0.5	34±1

4 结论

采用 ICP-MS/MS 氧气质质量转移模式测试铜合金中的 P、S。通过对铜合金标准物质测试分析，结果表明，P、S 元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.03690~0.7480 mg/kg，测试精密度优于 2.00%，2 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铜合金样品中 P、S 含量的稳定测试分析。

5 附录

5.1 标准曲线



杭州谱育科技发展有限公司

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铁合金中钙、铬、锰、镍、铜、钼元素含量

1 前言

铁合金(英文 Ferroalloys), 广义的铁合金是指炼钢时作为脱氧剂、元素添加剂等加入铁水中使钢具备某种特性或达到某种要求的一种产品。铁与一种或几种元素组成的中间合金, 主要用于钢铁冶炼。在钢铁工业中一般还把所有炼钢用的中间合金, 不论含铁与否(如硅钙合金), 都称为“铁合金”。习惯上还把某些纯金属添加剂及氧化物添加剂也包括在内。铁合金一般用作有, 脱氧剂: 在炼钢过程中脱除钢水中的氧, 某些铁合金还可脱除钢中的其他杂质如硫、氮等。合金添加剂: 按钢种成分要求, 添加合金元素到钢内以改善钢的性能。孕育剂: 在铸铁浇铸前加进铁水中, 改善铸件的结晶组织。作为冶金工业重要添加材料, 其成分对于应用具有决定性影响, 杂质元素含量的差异使得冶金工艺性能受到显著影响, 所以准确测量铁合金中痕量元素的含量具有重要意义, 探寻高效的检测铁合金中痕量元素的方法显得尤为重要。

目前, 对合金样品元素的分析方法主要有重量法、滴定法、分光光度法和原子吸收光谱法、X射线荧光光谱法等, 但或者含量范围不合适、准确度相对较差、所用试剂危害较大, 或者分析速度太慢、基体匹配度要求太高等, 均不能同时满足要求。电感耦合等离子体原子发射光谱法检出限高, 使得 ppb 级别的痕量元素难以准确测定。随着电感耦合等离子体技术的发展, ICP-MS 技术是现代无机分析领域最强有力的分析技术之一, 相较于其他方法, ICP-MS 在灵敏度、精密度、线性动态范围、多元素同时分析能力等方面极具优势, 特别适用于基体复杂、检测限低得多元素样品的检测分析, 合金中的痕量元素含量低, 基体干扰严重, 高灵敏度的 ICP-MS 经过干扰校正和内标校正可准确测定其中的痕量元素, 成为目前合金中杂质元素分析最有效的方法。

基于此, 本文采用 3 mL 盐酸、2 mL 硝酸、0.3 mL 氢氟酸混合酸的消解方式, 进行铁合金样品的前处理。利用三重四极杆(ICP-MS/MS)强大的碰撞反应池技术, 动能歧视效应以及采用内标校正技术, 减少测试过程中基体效应干扰及质谱干扰, 建立一种准确、成本低廉、快速且适合于铁合金样品中杂质元素的分析方法。实验结果表明, 各元素线性相关系数均大于 0.999, 方法检出限为 0.013~1.280 mg/kg, 方法精密度优于 2.92%, 样品测定值都在认定

值不确定度范围之内。该方法稳定可靠，可以为铁合金中杂质元素的检测分析提供技术支持。

关键词：ICP-MS/MS；铁合金；碰撞模式；微量元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）


表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.915
碰撞气流量 (mL/min)	1.65
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	24
采样深度 (mm)	2.68
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
附加气 Ar (L/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸，优级纯盐酸，优级纯氢氟酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水

标准溶液：Ca、Cr、Mn、Ni、Cu、Mo 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品处理：称取 0.1 g（精确至 0.0001 g）样品于 PFA Beaker 中，依次加入 3 mL 盐酸、2 mL 硝酸、0.3 mL 氢氟酸放于 150℃ 电热板加热，待其消解完全后赶酸至 2 mL。冷却后，

使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

3.2 标准曲线

分别精密量取 Ca、Cr、Mn、Ni、Cu、Mo 单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Ca	0/5.0/10.0/50.0/100.0/500.0/1000.0/2000.0
2	Cr、Mn、Ni、Cu、Mo	0/0.5/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0/200.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	仪器检出限 (μg/L)	方法检出限 (mg/kg)
Ca	44	Q2-He	1.0000	1.280	1.280
Cr	52	Q2-He	1.0000	0.017	0.017
Mn	55	Q2-He	1.0000	0.021	0.021
Ni	60	Q2-He	1.0000	0.060	0.060
Cu	63	Q2-He	1.0000	0.017	0.017
Mo	95	Q2-He	1.0000	0.013	0.013

4.2 方法精密度

为考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品铁合金标准物质，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 2.92%。

表 5 方法精密度 (mg/kg)

样品	Ca[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Mo[Q2-He]
铁合金	18.1	2.22	2.15	50.7	2.22	34.2
铁合金	18.1	2.33	2.09	51.6	2.19	35.0
铁合金	16.8	2.19	2.05	50.6	2.13	34.9
铁合金	17.7	2.24	2.10	50.9	2.28	34.4
铁合金	17.5	2.32	2.12	51.7	2.22	34.4
铁合金	17.2	2.23	2.11	51.6	2.17	34.0
铁合金	17.7	2.15	2.16	52.6	2.23	34.2
平均值	17.6	2.24	2.11	51.4	2.21	34.4
RSD%	2.65	2.92	1.76	1.36	2.17	1.11

4.3 实际样品测试

表 6 铁合金 (GBW01402) 样品测定结果及质量控制 (mg/kg)

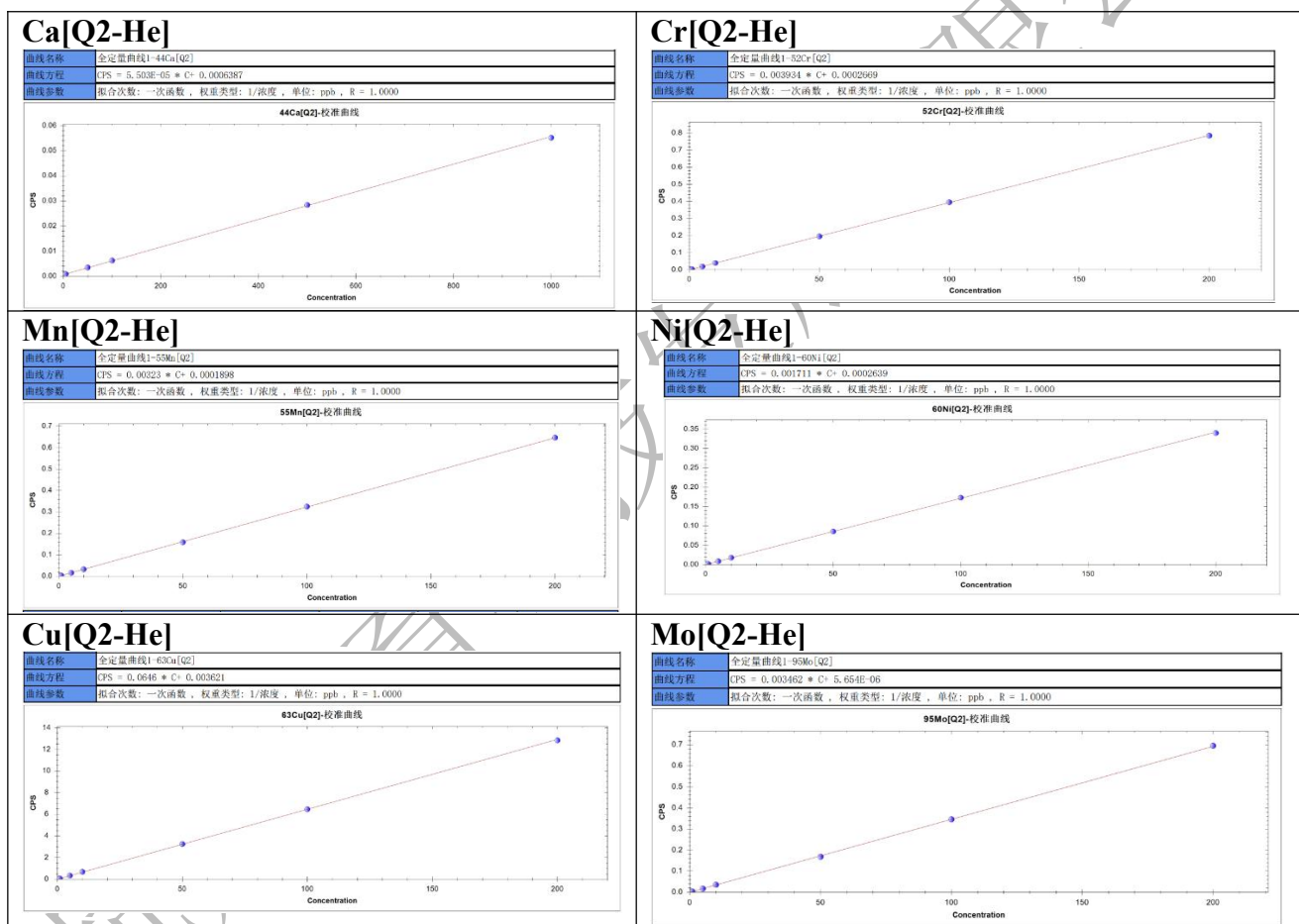
样品名称	Ca[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Mo[Q2-He]
平均值	17.6	2.24	2.10	51.4	2.18	34.4
认定值	17±2	1.9±0.5	1.8±0.4	52±3	2.4±0.4	33±3

5 结论

本文采用电热板消解样品，利用 ICP-MS/MS 碰撞模式测试 Ca、Cr、Mn、Ni、Cu、Mo 6 种元素。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.013 ~1.280 mg/kg，方法精密度优于 2.92%，样品测定值都在认定值不确定度范围之内。该方法稳定可靠，可以为合金样品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线



三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定铅合金中砷、镉、铜、锌、 铊等 10 种杂质元素含量

1 前言

铅合金是一种低熔点合金，广泛应用于化工防蚀、射线防护、电缆和蓄电池等产品及设备，其杂质成分是确定其品质的直接依据，也对其产品的性能和质量产生决定性影响。据统计从，70% 的铅用于铅酸电池，当杂质含量高时，电池自放电增加，水损失增加，电池容量下降，使用寿命缩短，因此准确测定铅合金中的杂质成分具有十分重要的意义。

以往分析铜合金的微量元素多数采用化学分析方法、原子荧光光谱法和原子吸收法等。需要多次溶解，分别测定，分析流程冗长，一般一种分析方法只能分析一个合金元素，因此不能满足目前快速分析的要求。ICP-OES 虽然具有较高的耐基体性能，但对高纯度合金中微量元素的检测分析不具优势性。为了实现合金样品中低含量元素的准确分析，我们利用 ICP-MS 谱图简单，检出限低，线性动态范围宽，快速的多元素分析等特点实现合金样品微量元素的测定。由于铅合金成分较为复杂，基体对于测定结果的干扰比较严重，导致样品中的痕量元素难以准确测定。利用三重四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 双质量过滤器，优越的碰撞/反应池技术，可以有效去除干扰离子并确保目标离子的检测。该方法便捷、稳定、高效，可以实现铅合金样品中多种元素含量的准确测试分析。

本文采用 ICP-MS/MS 氦气碰撞模式测试 As、Ni、Zn、Cd、Sn、Cu、Sb、Tl、Bi、Ag，以实现铅合金中多种元素含量的测定。通过对铅合金标准物质测试分析，结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.0054~0.1656 mg/kg，方法精密度优于 1.79%，10 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铅合金样品中 As、Ni、Zn、Cd、Sn、Cu、Sb、Tl、Bi、Ag 等含量的稳定测试分析。

关键词：ICP-MS/MS；铅合金；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	1.148
碰撞气流量 (mL/min)	1.35
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	24
采样深度 (mm)	3.79
采样锥	Ni 锥
滞留时间 (ms)	20
附加气 Ar (L/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；

纯水：18.2 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：砷、镉、铜、锌、铊、银、铋、镍、锡、锑单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

准确称取 0.1000g（精确到 0.0001g）铅合金样品于 15 mL PFA Beaker 中；依次加入 3 mL 稀硝酸（硝酸：水=1：4）放于 150℃ 电热板加热，待其消解完全；开盖蒸至 1 mL 左右，统一用超纯水定容至 50 mL 离心管，待上机测试。

2.4 标准曲线

精密量取 As、Ni、Zn、Cd、Sn、Cu、Sb、Tl、Bi、Ag 等标准溶液稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	As、Ni、Zn、Cd、Sn、Cu、Sb、Tl、Bi、Ag	0.00/0.5/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0

3 结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Ni	60	Q2-He	1.0000	0.0390
Cu	65	Q2-He	1.0000	0.0357
Zn	66	Q2-He	1.0000	0.1656
As	75	Q2-He	1.0000	0.0372
Ag	109	Q2-He	1.0000	0.0050
Cd	114	QQ-氦原位质量	1.0000	0.0054
Sn	120	Q2-He	1.0000	0.0768
Sb	123	Q2-He	1.0000	0.0120
Tl	205	QQ-氦原位质量	1.0000	0.0117
Bi	209	Q2-He	1.0000	0.0465

3.2 方法精密度

将制备的 7 份平行样进行方法精密度测试，各元素精密度测试结果见表 5，各元素的测定值的 RSD 值均优于 1.79%，表明该方法精密度良好。

表 5 方法精密度

样品名称	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]	As[Q2-He]	Ag[Q2-He]
铅合金-1	4.55	19.4	8.56	55.6	30.9
铅合金-2	4.60	19.0	8.45	55.1	30.5
铅合金-3	4.60	19.5	8.30	55.6	30.6
铅合金-4	4.53	19.5	8.32	56.8	30.2
铅合金-5	4.62	18.9	8.25	55.7	30.3
铅合金-6	4.43	18.9	8.39	55.6	30.8
铅合金-7	4.43	19.2	8.12	55.3	30.5
平均值	4.54	19.2	8.34	55.7	30.6
RSD/%	1.76	1.44	1.71	0.97	0.84
样品名称	Cd[QQ-He]	Sn[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Tl[QQ-He]	Bi [Q2-He]
铅合金-1	34.1	30.8	32.5	2.26	217
铅合金-2	34.2	30.1	32.6	2.30	215
铅合金-3	34.2	30.4	32.7	2.27	216
铅合金-4	34.2	30.7	32.9	2.33	217
铅合金-5	34.1	30.6	32.8	2.23	215
铅合金-6	34.2	30.6	32.4	2.32	217
铅合金-7	34.0	30.0	32.7	2.23	217
平均值	34.1	30.5	32.7	2.28	216
RSD/%	0.17	1.01	0.52	1.79	0.42

3.3 实际样品测试

表 6 铝合金（BCR-288）中元素含量测试结果（mg/kg）

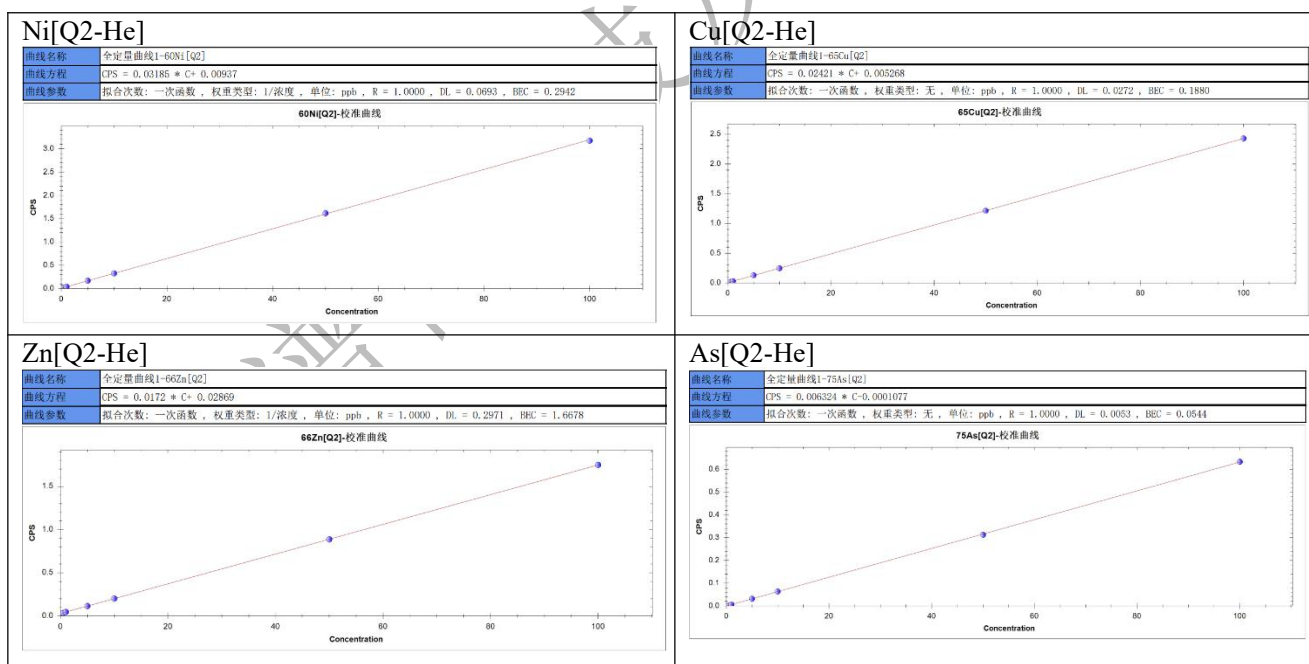
样品名称	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]	As[Q2-He]	Ag[Q2-He]
平均值	4.54	19.2	8.34	55.7	30.6
认定值	4.57	19.3±0.4	8.2±0.4	55.7±1.6	30.5
样品名称	Cd[QQ-He]	Sn[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Tl[QQ-He]	Bi [Q2-He]
平均值	34.1	30.5	32.7	2.28	216
认定值	99.3±0.9	30.6	32.5	2.26±0.08	215.8±2.4

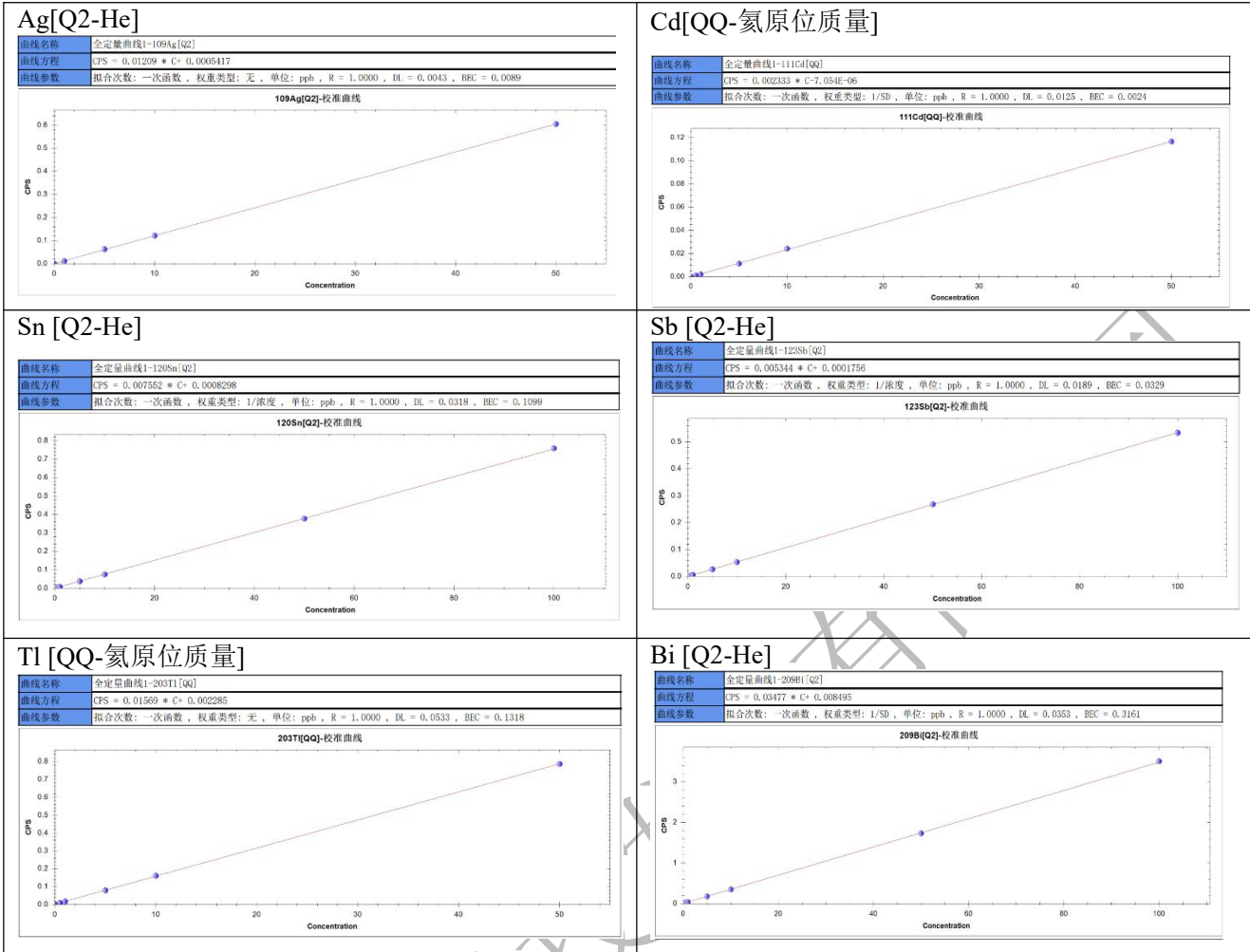
4、结论

采用 ICP-MS/MS 氦气碰撞模式测试 As、Ni、Zn、Cd、Sn、Cu、Sb、Tl、Bi、Ag，以实现铝合金中多种元素含量的测定。通过对铝合金标准物质测试分析，结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.0054~0.1656 mg/kg，方法精密度优于 1.79%，10 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。该方法可以实现铝合金样品中 As、Ni、Zn、Cd、Sn、Cu、Sb、Tl、Bi、Ag 等含量的稳定测试分析。

5 附录

5.1 标准曲线





杭州谱育科技

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定高纯稀土碳酸铈中的 14 种 REE 杂质元素

1 前言

稀土被誉为“工业味精”“工业维生素”和“新材料之母”，是珍贵的战略金属资源，具有无法取代的优异磁、光、电性能，对改善材料性能，增加产品品种起到了巨大的作用。由于稀土作用大，用量少，已成为改进产品结构、提高科技含量、促进行业技术进步的重要元素，被广泛应用到了冶金、军事、石油化工、玻璃陶瓷、农业和新材料等领域。因此高纯 REE 材料的需求越加严苛，当其存在其它 REE 元素时，常常会对最终产品的功能产生影响，因此高纯稀土物的检测方法十分重要。

高纯 REE 中杂质元素的检测方法需要具备高的灵敏度高和低的检出限。而常用的检测仪器 X 射线荧光光谱、原子吸收光谱、原子发射光谱受检出限、分析流程和分析效率的制约，无法实现 REE 中杂质元素的多元素同时、高效检测分析。电感耦合等离子体质谱法具有操作简单，测试范围广，多元素同时检测等特性，使其成为无机元素理想的分析技术之一。但单杆 ICP-MS 技术测定高纯 REE 材料中痕量的 REE 杂质仍然具有挑战性。高纯 REE 基质中的多原子离子（氧化物、氢氧化物和氢化物）会对某些 REE 元素产生严重的质谱干扰，如测高纯稀土碳酸铈样品中 $^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}^+$ 对 ^{160}Gd 的干扰， $^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$ 对 ^{159}Tb 的干扰。而串联四极杆质谱（ICP-MS/MS）配有的双四极杆（能够进行双重质量选择）、优越的碰撞反应池技术（既能通过碰撞模式成功消除常见的来自基质的多原子干扰，又能通过质量转移模式将待测离子与干扰离子分开），可以实现高纯稀土中 REE 杂质元素的检测。

本文通过使用三重四极杆(ICP-MS/MS)在碰撞模式实现干扰较少元素的测定、氧气质量转移模式实现 Gd 元素的测定及氨气质量转移模式实现 Tb 元素的测定。通过对碳酸铈样品直接测定分析，结果表明，在碰撞、氨气及氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.0002~0.1070 mg/kg，测试精密度优于 4.37%，该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行高纯 REE 中的 REE 杂质元素的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词：ICP-MS/MS；碰撞模式；氧气质量转移；氨气质量转移；碳酸铈；杂质元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.916
碰撞气流量 (mL/min)	1.45
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	24
采样深度 (mm)	1.72
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
反应气 NH ₃ (mL/min)	0.45
反应气 O ₂ (mL/min)	0.201

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 多元素标准溶液，100 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品消解：准确称取碳酸铈粉末样品 0.1 g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解杯中，缓慢加入 4 mL 硝酸，轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 160℃ 加热 1 h 左右，待其消解完全，冷却后，使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

3.2 标准曲线

分别精密量取 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 多元

素标准溶液配制的混标，稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、 Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu	0.0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Y	89	Q2-He	0.9999	0.0144
La	139	Q2-He	1.0000	0.1070
Pr	141	Q2-He	0.9999	0.0018
Nd	146	Q2-He	1.0000	0.0145
Sm	147	Q2-He	1.0000	0.0052
Eu	151	Q2-He	1.0000	0.0002
Gd	155→171	QQ-氧迁移	1.0000	0.0336
Tb	159→174	QQ-氮迁移	0.9999	0.0150
Dy	162	Q2-He	1.0000	0.0008
Ho	165	Q2-He	0.9997	0.0036
Er	167	Q2-He	1.0000	0.0068
Tm	169	Q2-He	0.9997	0.0014
Yb	174	Q2-He	1.0000	0.0039
Lu	175	Q2-He	0.9999	0.0020

4.2 测试精密度

由于样品中大多数元素未检出，向制备的 7 份实际样品中进行 1 $\mu\text{g/L}$ 加标，再进行方法精密度测试，各元素精密度测试结果见表 4，各元素的测定值的 RSD 值均优于 4.37%，表明该方法精密度良好。

表 4 方法精密度 (mg/kg)

样品	La[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]	Eu[Q2-He]	Gd[QQ-氧迁移]	Tb[QQ-氮迁移]
平行样-1	1.26	8.56	1.86	1.02	1.05	2.95	1.94
平行样-2	1.24	8.73	1.83	1.03	1.05	3.13	1.95
平行样-3	1.25	9.11	1.80	1.02	1.05	3.00	2.01
平行样-4	1.25	8.80	1.83	1.03	1.05	3.03	1.96
平行样-5	1.24	8.72	1.82	0.99	1.05	3.03	1.96
平行样-6	1.24	8.60	1.83	0.95	1.05	2.99	2.00
平行样-7	1.25	8.69	1.83	0.93	1.06	3.05	1.98
平均值	1.24	8.74	1.83	0.98	1.05	3.02	1.97
RSD%	0.50	2.07	1.02	4.0	0.12	1.81	1.32

样品	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Yb[Q2-He]	Lu[Q2-He]	Y[Q2-He]
平行样-1	1.01	1.01	1.01	0.980	1.06	1.03	1.01
平行样-2	1.01	1.05	1.01	0.913	1.07	1.03	1.01
平行样-3	1.01	0.97	0.991	0.923	1.07	1.03	1.01
平行样-4	1.01	0.97	0.970	0.905	1.07	1.03	1.01
平行样-5	1.02	1.01	0.970	0.912	1.05	1.04	1.02
平行样-6	1.04	0.92	0.981	0.890	1.04	1.05	1.04
平行样-7	1.03	0.954	1.01	0.912	1.08	1.02	1.03
平均值	1.02	0.98	0.990	0.92	1.06	1.03	1.02
RSD%	1.10	4.37	1.88	3.11	1.23	0.91	1.10

4.3 实际样品测试

表 5 碳酸铈样品中稀土元素含量结果 (mg/kg)

样品	La[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]	Eu[Q2-He]	Gd[QQ-氧迁移]	Tb[QQ-氮迁移]
平行样-1	0.255	7.56	0.859	<0.0052	0.0522	1.95	0.937
平行样-2	0.239	7.73	0.828	<0.0052	0.0548	2.13	0.950
平行样-3	0.245	8.11	0.796	<0.0052	0.0543	2.00	1.01
平均值	0.246	7.78	0.828	<0.0052	0.0538	2.03	0.964
RSD%	3.2	3.63	3.8	-	2.6	4.4	3.7
加标回收率%	109	95	93	91	93	90	97
样品	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Yb[Q2-He]	Lu[Q2-He]	Y[Q2-He]
平行样-1	0.013	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.062	0.029	<0.0144
平行样-2	0.011	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.068	0.032	<0.0144
平行样-3	0.012	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.067	0.032	<0.0144
平均值	0.012	<0.0036	<0.0068	<0.014	0.065	0.031	<0.0144
RSD%	6.0	-	-	-	5.0	5.0	-
加标回收率%	98	98	98	101	101	99	90

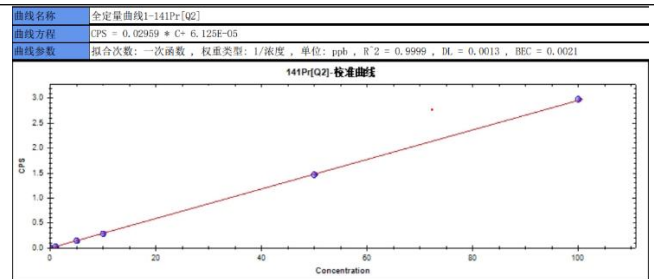
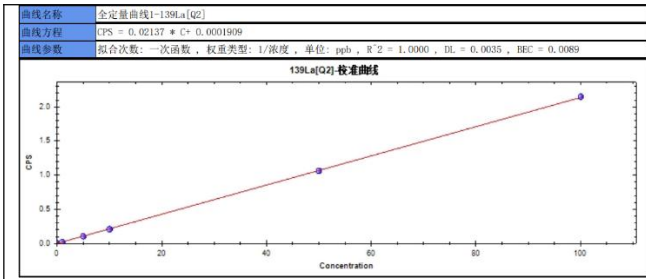
5 结论

本文使用 ICP-MS/MS 成功测量了高纯碳酸铈样品溶液中的 14 种 REE 杂质元素。对于 Ce 基质干扰较小的元素，可以运用优越的碰撞池就能消除干扰，对于 Ce 基质干扰较大的元素，如 Tb 采用 NH₃ 质量转移模式、Gd 采用氧气质量转移模式，实现该元素的稳定测试分析。它们是利用 ICP-MS/MS 额外的四极杆，能选择目标质量数进入反应池，精准控制和监测复杂基质中的反应过程，有效的消除 Ce 基质中的多原子干扰，从而实现碳酸铈样品的良好测试分析。

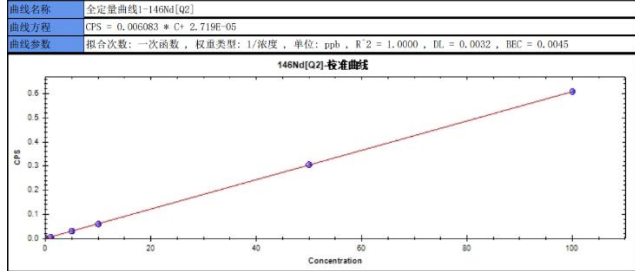
6 附录

6.1 标准曲线

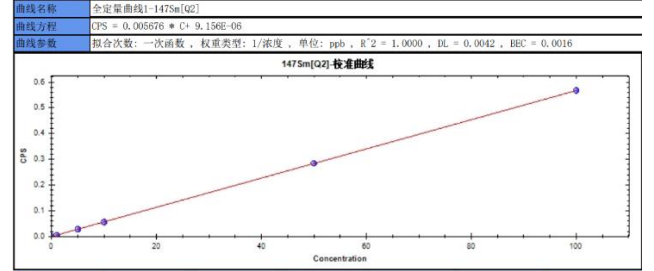
La[Q2-He]	Pr[Q2-He]
-----------	-----------



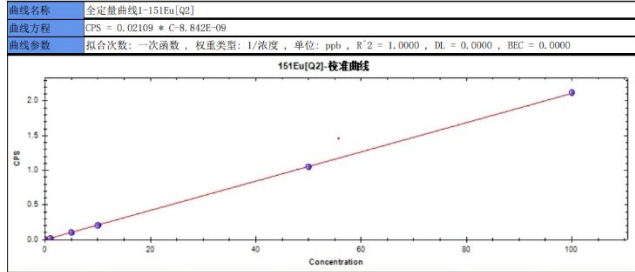
Nd[Q2-He]



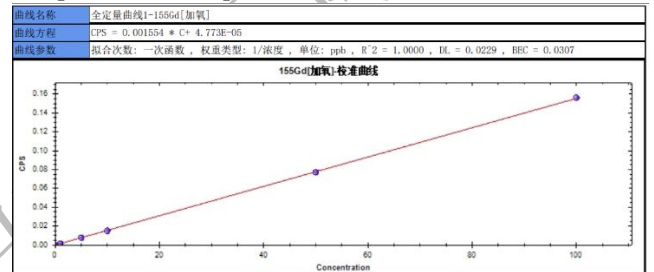
Sm[Q2-He]



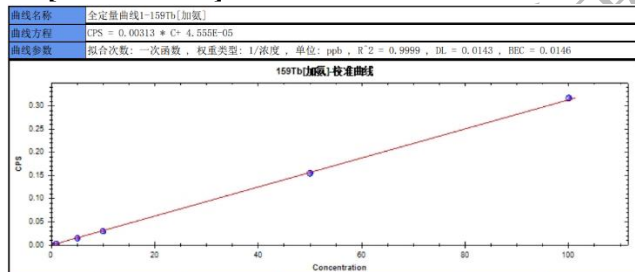
Eu[Q2-He]



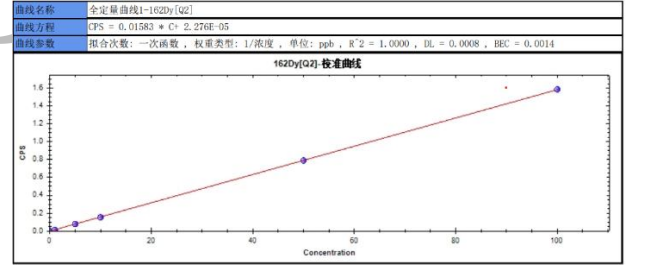
Gd[QQ-氧迁移]



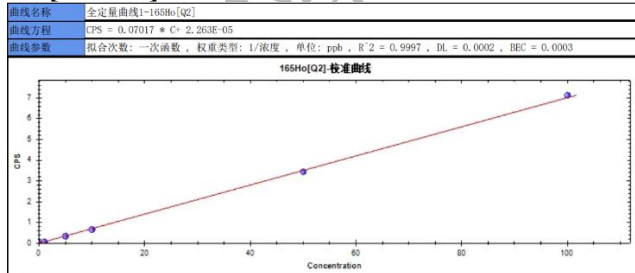
Tb[QQ-氮迁移]



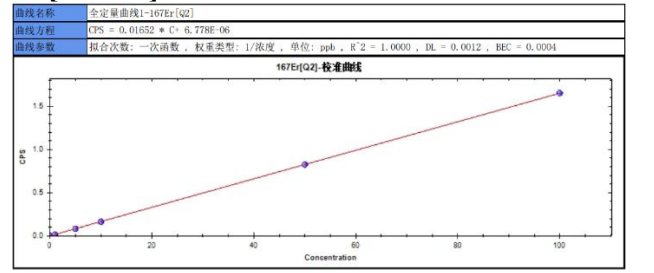
Dy[Q2-He]



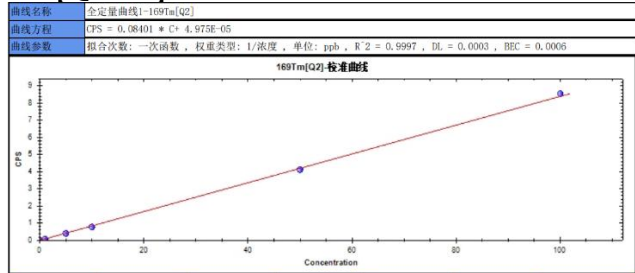
Ho[Q2-He]



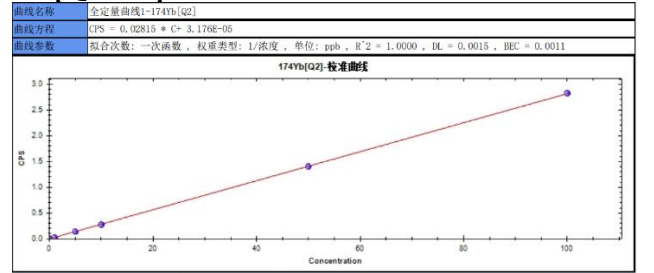
Er[Q2-He]

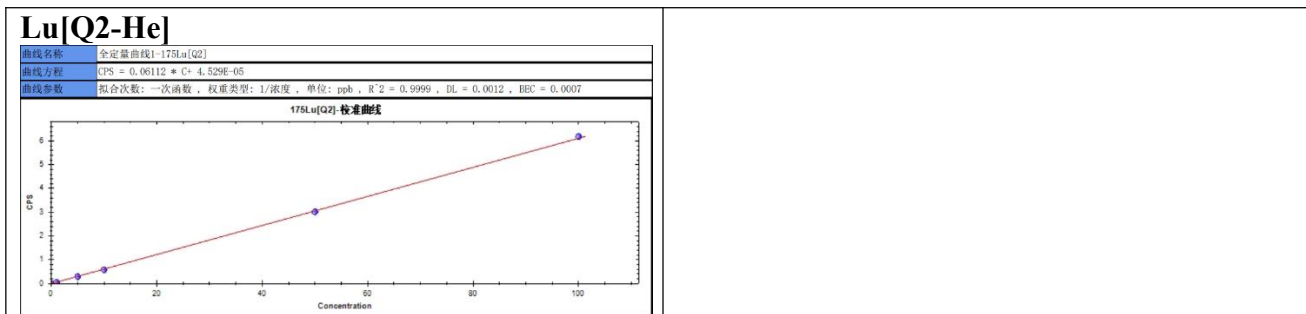


Tm[Q2-He]



Yb[Q2-He]





杭州谱育科技发展有限公司

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定高纯稀土氧化钆中的 14 种 REE 杂质元素

1 前言

稀土被誉为“工业味精”“工业维生素”和“新材料之母”，是珍贵的战略金属资源，具有无法取代的优异磁、光、电性能，对改善材料性能，增加产品品种起到了巨大的作用。由于稀土作用大，用量少，已成为改进产品结构、提高科技含量、促进行业技术进步的重要元素，被广泛应用到了冶金、军事、石油化工、玻璃陶瓷、农业和新材料等领域。因此高纯 REE 材料的需求越加严苛，当其存在其它 REE 元素时，常常会对最终产品的功能产生影响，因此高纯稀土物的检测方法十分重要。

高纯 REE 中杂质元素的检测方法需要具备高的灵敏度高和低的检出限。而常用的检测仪器 X 射线荧光光谱、原子吸收光谱、原子发射光谱受检出限、分析流程和分析效率的制约，无法实现 REE 中杂质元素的多元素同时、高效检测分析。电感耦合等离子体质谱法具有操作简单，测试范围广，多元素同时检测等特性，使其成为无机元素理想的分析技术之一。但单杆 ICP-MS 技术测定高纯 REE 材料中痕量的 REE 杂质仍然具有挑战性。高纯 REE 基质中的多原子离子（氧化物、氢氧化物和氢化物）会对某些 REE 元素产生严重的质谱干扰，如测高纯稀土氧化钆样品中 $^{158}\text{GdH}^+$ 对 ^{159}Tb 的干扰， $^{159}\text{GdOH}^+$ 对 ^{175}Lu 的干扰。而串联四极杆质谱（ICP-MS/MS）配有的双四极杆（能够进行双重质量选择）、优越的碰撞反应池技术（既能通过碰撞模式成功消除常见的来自基质的多原子干扰，又能通过质量转移模式将待测离子与干扰离子分开），可以实现高纯稀土中 REE 杂质元素的检测。

本文通过使用 ICP-MS/MS 在碰撞模式实现干扰较少元素的测定、氧气质量转移模式实现 Lu、Tb 元素的测定。通过对氧化钆样品直接测定分析，结果表明，在碰撞、氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.001~0.029 mg/kg，方法精密度优于 5.05%，该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行高纯 REE 中的 REE 杂质元素的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词：ICP-MS/MS；碰撞模式；氧气质量转移；氧化钆；杂质元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.916
碰撞气流量 (mL/min)	1.46
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	24
采样深度 (mm)	1.70
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
反应气 O ₂ (mL/min)	0.201
附加气 Ar (L/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Y、Sc 多元素标准溶液，100 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品消解：准确称取氧化钪粉末样品 0.1000g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解杯中，缓慢加入 4 mL 硝酸，轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 160℃ 加热 1 h 左右，待其消解完全，冷却后，使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

3.2 标准曲线

分别精密量取 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Y、Sc 多元素标准溶液配制的混标，稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Y、Sc	0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Sc	45	Q2-He	1.0000	0.029
Y	89	Q2-He	1.0000	0.003
La	139	Q2-He	1.0000	0.004
Ce	140	Q2-He	1.0000	0.006
Pr	141	Q2-He	1.0000	0.002
Nd	146	Q2-He	1.0000	0.005
Sm	147	Q2-He	1.0000	0.004
Eu	153	Q2-He	1.0000	0.001
Tb	159→175	Q2-氧迁移	0.9999	0.008
Dy	163	Q2-He	1.0000	0.002
Ho	165	Q2-He	1.0000	0.001
Er	166	Q2-He	1.0000	0.001
Tm	169	Q2-He	1.0000	0.001
Lu	175→191	QQ-氧迁移	0.9999	0.003

4.2 方法精密度

由于样品中大多数元素未检出，向制备的 7 份实际样品中进行 $1\mu\text{g/L}$ 加标，再进行方法精密度测试，各元素精密度测试结果见表 4，各元素的测定值的 RSD 值均优于 5.05%，表明该方法精密度良好。

表 5 方法精密度

样品	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]
平行样-1	0.901	1.07	0.891	1.02	1.02	1.11	0.986
平行样-2	0.970	1.07	0.912	1.02	1.02	1.12	0.981
平行样-3	0.965	1.07	0.982	0.97	1.03	1.13	0.913
平行样-4	0.980	1.07	0.985	0.99	1.00	1.12	0.961
平行样-5	0.965	1.06	0.880	1.02	0.98	1.12	1.07
平行样-6	0.978	1.07	0.878	1.03	0.95	1.12	1.02
平行样-7	0.965	1.07	0.952	1.01	0.93	1.12	0.970
平均值	0.961	1.07	0.926	1.01	0.99	1.12	0.986
RSD%	2.81	0.24	5.05	2.40	4.00	0.53	4.98
样品	Eu[Q2-He]	Tb[QQ-氧迁移]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Lu[QQ-氧迁移]
平行样-1	0.99	1.09	0.870	0.991	1.02	3.21	1.99
平行样-2	1.01	1.10	0.913	0.915	1.01	3.01	1.98
平行样-3	1.01	1.10	0.923	0.931	0.99	3.00	1.90

平行样-4	1.05	1.10	0.905	0.924	0.97	3.10	1.96
平行样-5	0.97	1.10	0.912	0.989	0.97	3.15	1.97
平行样-6	0.96	1.10	0.890	1.012	0.97	3.12	2.02
平行样-7	0.92	1.10	0.902	1.018	1.01	3.03	1.97
平均值	0.99	1.10	0.902	0.969	0.99	3.09	1.97
RSD%	4.25	0.230	1.94	4.52	2.54	2.53	1.78

4.3 实际样品测试

表 6 氧化钆样品中稀土元素含量结果 (mg/kg)

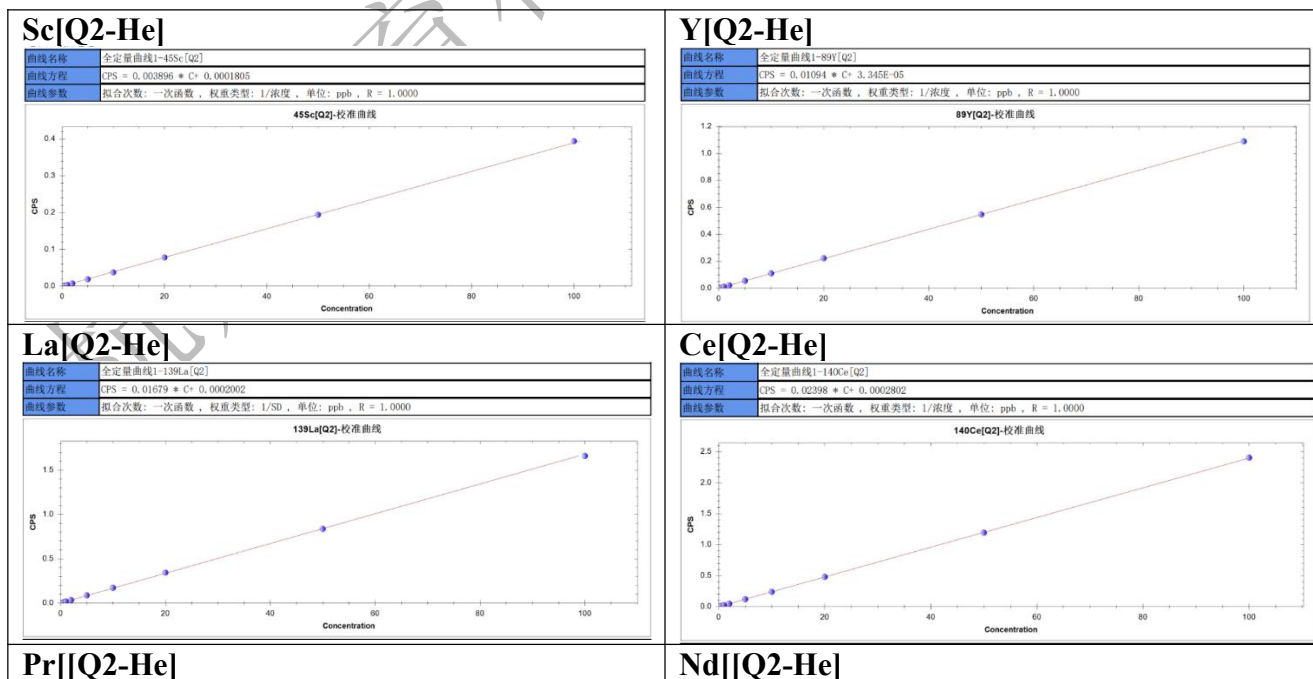
样品	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]
平均值	N.D.	0.0703	N.D.	N.D.	N.D.	0.109	N.D.
加标回收率%	96.1	99.9	92.6	100.8	98.9	101	98.6
样品	Eu[Q2-He]	Tb[QQ-氧迁移]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Lu[QQ-氧迁移]
平均值	N.D.	0.091	N.D.	N.D.	N.D.	2.11	0.986
加标回收率%	98.6	100	90.2	96.9	99.1	99.4	99.1

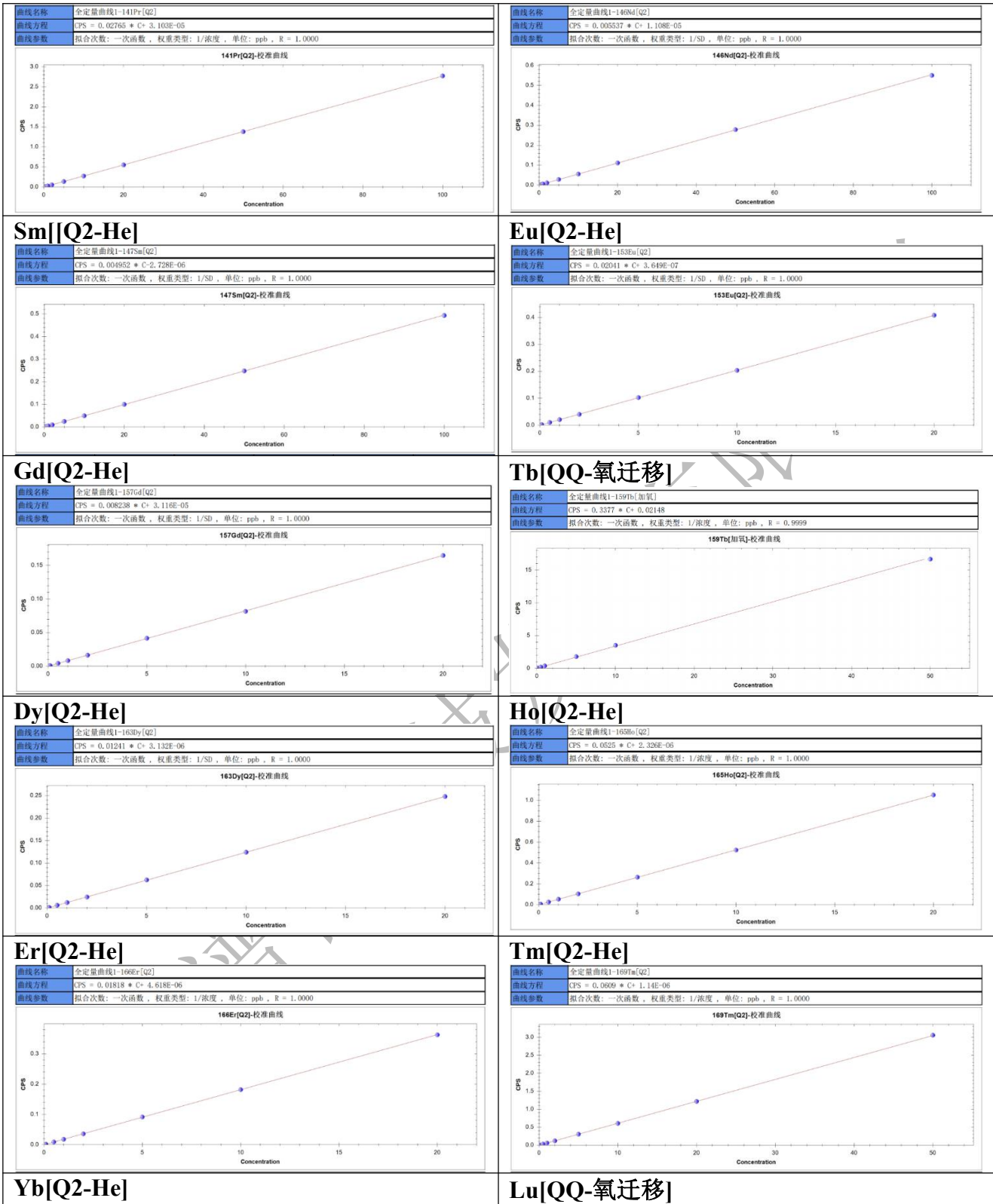
5 结论

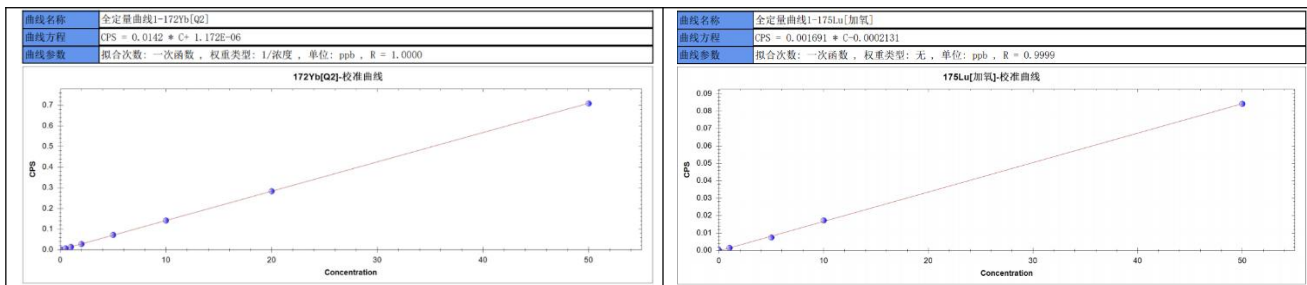
本文使用 ICP-MS/MS 成功测定了氧化钆样品溶液中的 14 种 REE 杂质元素。对于样品基质干扰较小的元素，可以运用优越的碰撞池就能消除干扰，对于样品基质干扰较大的元素，如 Tb、Lu 采用氧气质量转移模式用，实现该元素的稳定测试分析。它们是利用 ICP-MS/MS 额外的四极杆，能选择目标质量数进入反应池，精准控制和监测复杂基质中的反应过程，有效的消除氧化钆基质中的多原子干扰，从而实现氧化钆样品的良好测试分析。

6 附录

6.1 标准曲线







杭州谱育科技发展有限公司

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定氧化铈中 13 种稀土元素含量

1 前言

稀土元素 (REE) 广泛用于高科技领域, 包括大功率永磁体、激光器、荧光灯的荧光材料、雷达屏幕和等离子体显示器。REE 也用于石油加工、汽车催化转换器、电池以及高科技玻璃。由此显而易见, REE 在高科技行业所用的许多材料中扮演着重要角色。然而, 高纯单金属 REE 材料中存在的其他 REE 常常会对最终产品的功能产生影响。因此, 必须严格控制 REE 氧化物原材料中的杂质

然而, ICP-MS 测定低质量数 REE 基质 (轻稀土) 中的中等质量数和质量数 REE (重稀土) 杂质面临挑战, 因为 REE 金属氧化物的键能很高, 且低质量数 REE 氧化物离子会与中质量数和质量数 REE 的首选同位素重叠。例如, 在分析高纯度 Eu_2O_3 中的痕量 REE 时, $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$ 与铥的唯一同位素 ($^{169}\text{Tm}^+$) 重叠。虽然痕量 REE 分析物与 REE 基质的分离可通过螯合树脂得以实现, 但是这种技术耗时, 且需要根据所研究的特定分析物和基质元素定制分离方法。显然, 开发一种无需前处理、直接分析各种高纯度 REE 基质中痕量 REE 杂质的方法非常重要。

本文使用 ICP-MS/MS 碰撞模式测定氧化铈稀土中的 Y、La、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu 元素, 氧气质量转移模式测定氧化铈中的 Tm, 两种模式结合可以有效去除多原子干扰, 实现氧化铈的稳定测试分析。通过对氧化铈标准物质直接测定分析, 结果表明, 在碰撞和氧气质量转移模式下, 各元素线性相关系数均大于 0.9999, 方法检出限为 0.001~0.023 mg/kg, 测试精密度优于 1.99%, 13 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单, 测试稳定, 效率高, 为实验室进行氧化铈材料中的 REE 杂质的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词: ICP-MS/MS; 氧化铈稀土; 碰撞模式; 氧气质量转移; REE 杂质元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号: EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS

配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	1.16
碰撞气流量 (mL/min)	1.65
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.25
采样锥	Ni
驻留时间 (ms)	30
池偏转电压 (V)	3.4
聚焦透镜电压 (V)	26
反应气 O ₂ (mL/min)	0.111

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸

纯水：18.2 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Y、La、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 多元素标准溶液，100 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品前处理

样品消解：准确称取氧化铈粉末样品 0.1 g（精确至 0.0001 g）于 15 mL PFA Beaker 中，缓慢加入 4 mL 硝酸，轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 160°C 加热 1 h 左右，待其消解完全，冷却后，使用超纯水转移至 100 mL PP 瓶中稀释定容，待上机测试。

2.4 标准曲线

用精密移液器分别量取 Y、La、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 多元素标准溶液配制的混标稀释得到的标准溶液浓度梯度见表 3。

表 3 标准溶液浓度梯度

待测元素	浓度梯度 ($\mu\text{g/L}$)
La、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y	0.0/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0

3 结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.9999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

待测元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Y	89	Q2-He	0.9999	0.003
La	139	Q2-He	0.9999	0.004
Pr	141	Q2-He	1.0000	0.002
Nd	146	Q2-He	0.9999	0.005
Sm	147	Q2-He	1.0000	0.004
Eu	153	Q2-He	1.0000	0.001
Gd	157	Q2-He	1.0000	0.023
Tb	159	Q2-He	1.0000	0.006
Dy	163	Q2-He	1.0000	0.002
Ho	165	Q2-He	1.0000	0.001
Er	166	Q2-He	1.0000	0.001
Tm	169→185	QQ-加氧	0.9999	0.001
Yb	172	Q2-He	1.0000	0.002
Lu	175	Q2-He	1.0000	0.001

3.2 精密度测试

为考察仪器测定样品时的稳定性，以 7 个平行样分别测试，其结果精密度 $\text{RSD}\% < 1.99\%$ 。

表 5 样品精密度测试结果 (单位: mg/kg)

测试成份	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	平均值	RSD%
Y_2O_3	17.0	17.4	17.8	17.7	17.5	17.4	17.3	17.4	1.44
La_2O_3	11.7	12.1	12.3	12.3	12.0	12.2	12.2	12.1	1.74
Pr_6O_{11}	15.2	15.1	15.4	15.3	15.2	15.4	15.4	15.3	0.75
Nd_2O_3	11.7	11.6	11.6	11.6	11.9	11.3	11.4	11.6	1.70
Sm_2O_3	14.3	14.4	14.6	15.0	14.9	14.6	14.5	14.6	1.61
Gd_2O_3	16.0	16.5	16.5	16.6	16.2	16.4	16.4	16.4	1.35

Tb ₄ O ₇	11.4	11.4	11.6	11.5	11.3	11.4	11.6	11.5	0.90
Dy ₂ O ₃	11.6	11.7	11.5	11.8	11.5	11.6	11.6	11.6	1.09
Ho ₂ O ₃	14.4	14.5	14.4	14.6	14.8	14.5	14.6	14.5	1.04
Er ₂ O ₃	13.2	13.1	13.4	13.2	13.2	13.5	12.7	13.2	1.99
Tm ₂ O ₃	10.8	10.8	10.6	10.7	10.5	10.5	10.8	10.7	1.12
Yb ₂ O ₃	16.5	16.4	16.4	16.2	16.3	16.2	16.1	16.3	0.86
Lu ₂ O ₃	11.3	11.1	11.2	11.2	11.3	11.3	11.2	11.2	0.76

3.3 准确度测试

以实际标准物质 GBW02902 为实验样本，检验仪器测试准确度，结果表明，稀土杂质元素测试值都在认定值的不确定度范围之内。

表 6 氧化铈（BW02902）标准物质测试（单位：mg/kg）

元素	认定值	不确定度	测定值
Y ₂ O ₃	17.2	1.0	17.4
La ₂ O ₃	12.8	1.2	12.1
Pr ₆ O ₁₁	15.2	1.5	15.3
Nd ₂ O ₃	11.8	0.6	11.6
Sm ₂ O ₃	15.3	1.8	14.6
Gd ₂ O ₃	16.8	1.3	16.4
Tb ₄ O ₇	12.2	1.0	11.5
Dy ₂ O ₃	11.3	0.6	11.6
Ho ₂ O ₃	15.0	1.0	14.5
Er ₂ O ₃	12.6	1.1	13.2
Tm ₂ O ₃	10.2	0.7	10.7
Yb ₂ O ₃	16.3	0.6	16.3
Lu ₂ O ₃	11.6	0.8	11.2

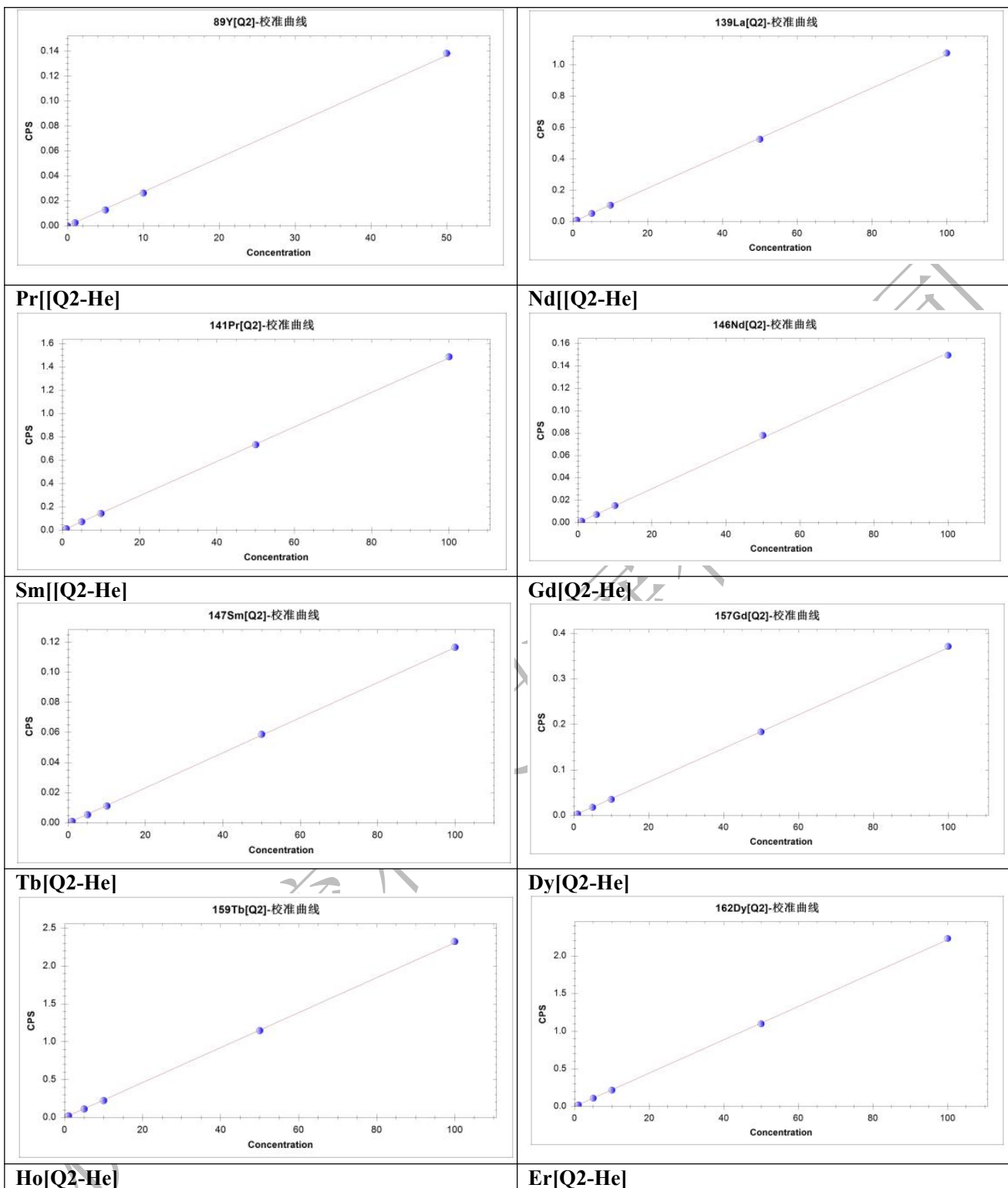
4 结论

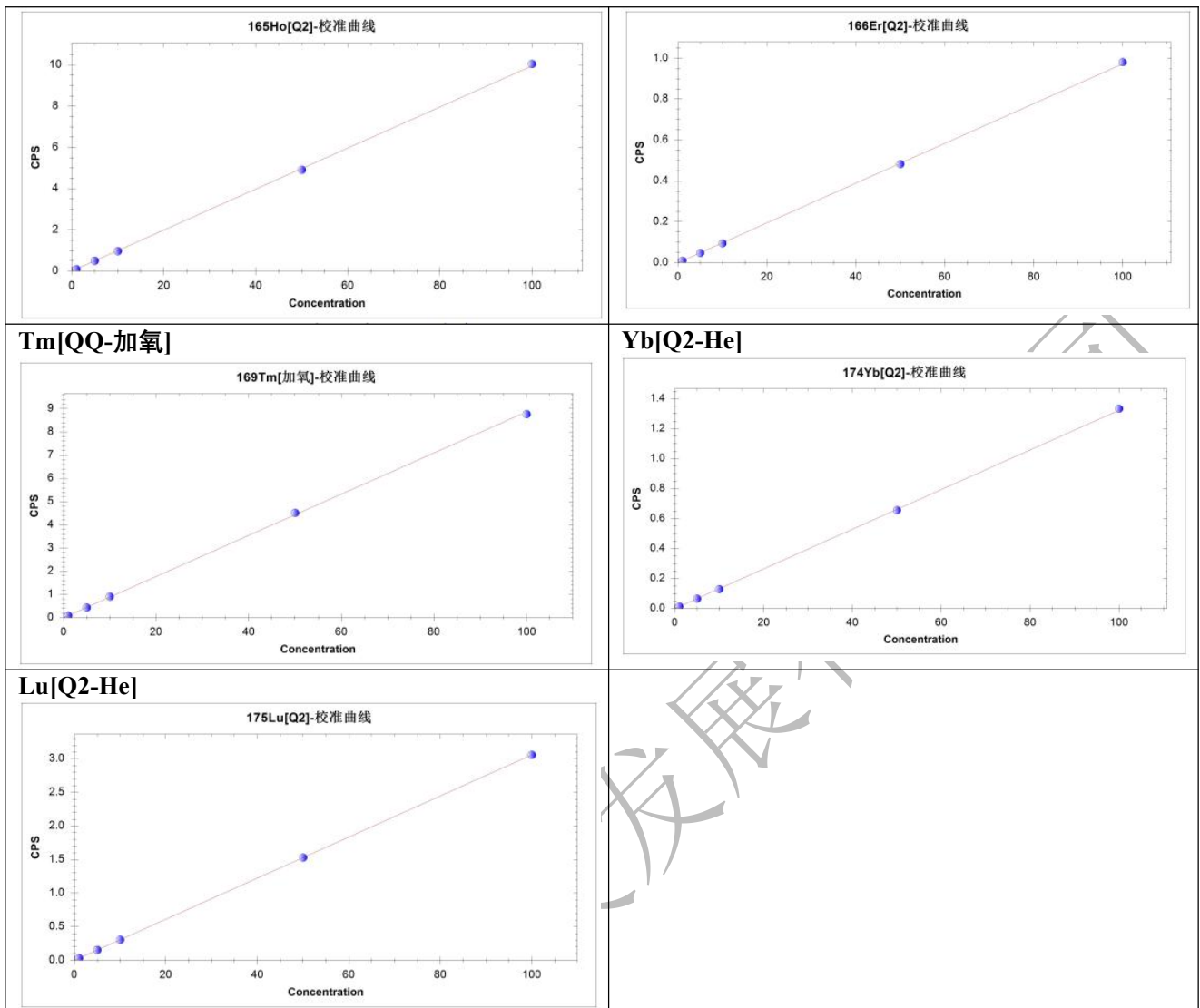
本文使用三重四极杆(ICP-MS/MS)碰撞模式测定稀土氧化铈中的 Y、La、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu，氧气质量转移模式测定氧化铈中的 Tm，两种模式结合可以有效去除多原子干扰，实现稀土氧化铈的稳定测试分析。通过对氧化铈标准物质直接测定分析，结果表明，在碰撞和氧气质量转移模式下，各元素线性相关系数均大于 0.9999，方法检出限为 0.001~0.023 mg/kg，测试精密度优于 1.99%，13 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。

5、附录

5.1 标准曲线

Y Q2-He	La Q2-He
---------	----------





第二章 地质地矿

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定岩石中 16 种稀土元素含量

1 前言

稀土元素(REE)广泛应用于现代地质科学领域, 由于其具有独特的地球化学性质, 在地质学中常作为研究岩石和矿物地球化学的示踪剂和指示剂。岩石或矿物与球粒陨石之间稀土元素各组分的相对比值可为研究地质年龄, 揭示岩石矿物成因、成岩成矿的地球化学条件、物质来源、岩浆分异演化等提供有用信息。随着岩石学研究的进展和微量元素分析测试技术的飞速发展, 使得有可能借助于稀土元素及微量元素特征恢复各种原岩, 判别其形成的构造背景。因此, 准确测定岩石中的稀土元素含量显得非常重要。

相较于其他方法, ICP-MS 在灵敏度、精密度、线性动态范围、多元素同时分析能力等方面极具优势, 特别适用于基体复杂、检测限低得多元素样品的检测分析, 岩石中的稀土元素含量低, 基体干扰严重, 高灵敏度的 ICP-MS 经过干扰校正和内标校正可准确测定其中的稀土元素, 成为目前岩石中稀土元素分析最有效的方法。ICP-MS 在地质、矿产领域中的应用开展较早, 但由于地矿样品的复杂性和难溶性, 样品的前处理一直是研究的重点课题。目前对地质样品的前处理溶样方法有敞开式酸溶、高温碱熔、高压密闭消解、微波消解等。敞开式酸溶对于部分样品分解并不完全, 稀土元素分析结果偏低; 高温碱熔的过程复杂、空白值高、总盐度大、基体干扰严重; 微波消解法每次处理样品数量少, 仪器成本高, 不合同同时处理大批量样品。高压密闭消解因称样量小、用酸量少、空白低等优点成为测定稀土元素前处理的主要方法, 但是该方法消解时间长, 拉低了整个样品处理与测试的效率。

基于此, 本文采用 HNO₃-HF(1:1)混合酸的消解方式, 利用超级微波进行岩石样品的前处理, 提高整个样品处理分析效率。利用三重四极杆(ICP-MS/MS)强大的碰撞反应池技术, 动能歧视效应以及采用内标校正技术, 减少测试过程中基体效应干扰及质谱干扰, 建立一种准确、成本低廉、快速且适合于大批量检测地质样品中稀土元素的方法。实验结果表明, 各元素线性相关系数(r)均大于 0.999, 方法检出限为 0.001~ 0.029 mg/kg, 方法精密度优于 2.59%, 样品测定值都在认定值不确定度范围之内。该方法稳定可靠, 可以为岩石中稀土元素的检测分析提供技术支持。

关键词: ICP-MS/MS; 页岩; 含铀砂岩; 峨眉山玄武岩; 碰撞模式; 稀土元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）	配置：（18 位 15mL TFM 消解管）
	

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.896
碰撞气流量 (mL/min)	1.05
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.98
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸，优级纯盐酸，优级纯氢氟酸；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 多元素标准溶液，100 μg/mL，国家有色金属研究院。Sc 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品处理：称量 0.0500 g 样品(精确至 0.0010g)于消解管中，加入 2 mL 硝酸，2 mL 氢氟酸，放入微波消解仪内，按照下表的微波升温程序加热，冷却后转移至 15 mL PFA 溶样杯至于 200℃ 的电热板上赶酸至近干。稍冷却后加入王水(1+1) 5 mL，加盖加热浸取 10 min 后，取下冷却。定容至 50 mL 离心管，待上机测试。相同方法制备空白和平行样。升温程序如下：

表 3 超级微波消解岩石样品升温程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
----------	-------	----------

10.0	180.0	3.0
8.0	240.0	3.0
8.0	260.0	40.0
预加压 4 MPa		

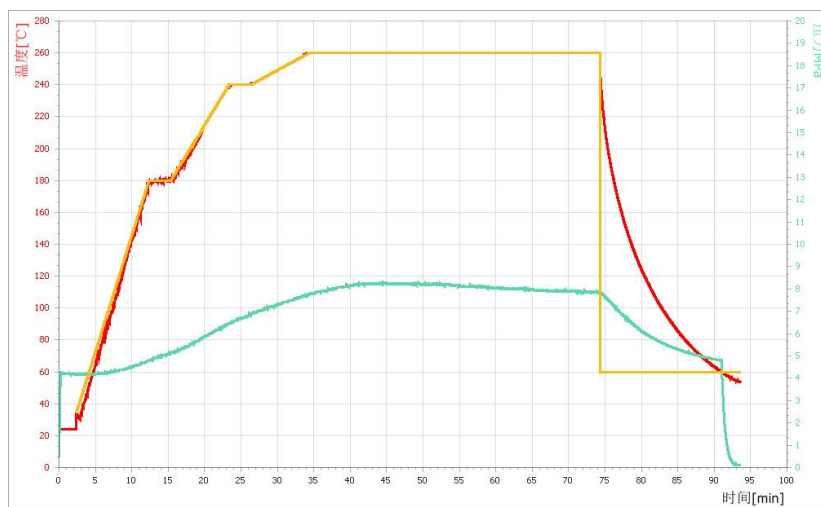


图 1 超级微波升温曲线

3.2 标准曲线

分别精密量取 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc 多元素和单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc	0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

在表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Sc	45	Q2-He	1.0000	0.029
Y	89	Q2-He	1.0000	0.003
La	139	Q2-He	1.0000	0.004
Ce	140	Q2-He	1.0000	0.006
Pr	141	Q2-He	1.0000	0.002
Nd	146	Q2-He	1.0000	0.005
Sm	147	Q2-He	1.0000	0.004
Eu	153	Q2-He	1.0000	0.001

Gd	157	Q2-He	1.0000	0.023
Tb	159	Q2-He	1.0000	0.006
Dy	163	Q2-He	1.0000	0.002
Ho	165	Q2-He	1.0000	0.001
Er	166	Q2-He	1.0000	0.001
Tm	169	Q2-He	1.0000	0.001
Yb	172	Q2-He	1.0000	0.002
Lu	175	Q2-He	1.0000	0.001

4.2 方法精密度

为考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品页岩标准物质进样，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 2.59%。

表 6 方法精密度 (mg/kg)

样品名称	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]	Eu[Q2-He]
页岩	19.5	25.8	62.07	104	13.9	49.9	8.56	1.73
页岩	19.7	25.5	61.3	103	13.8	49.4	8.50	1.76
页岩	18.5	25.1	59.8	105	13.6	48.7	8.34	1.79
页岩	19.4	25.9	62.2	105	13.7	49.9	8.46	1.75
页岩	19.2	26.0	62.3	104	13.8	49.4	8.52	1.74
页岩	18.8	26.1	60.8	104	13.5	49.7	8.55	1.77
页岩	18.6	25.5	61.8	106	13.8	49.0	8.54	1.79
平均值	19.1	25.7	61.5	105	13.7	49.4	8.50	1.76
RSD%	2.35	1.40	1.48	0.90	1.08	0.94	0.90	1.33
样品名称	Gd[Q2-He]	Tb[Q2-He]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Yb[Q2-He]	Lu[Q2-He]
页岩	6.93	0.96	5.17	0.97	2.77	0.41	2.51	0.36
页岩	7.03	0.94	5.12	0.98	2.77	0.4	2.49	0.37
页岩	6.86	0.98	5.08	0.95	2.74	0.4	2.47	0.36
页岩	6.93	0.96	5.16	0.97	2.57	0.42	2.55	0.36
页岩	7.01	0.97	5.12	0.98	2.67	0.4	2.49	0.37
页岩	6.88	0.99	5.12	0.97	2.69	0.41	2.57	0.38
页岩	6.84	0.98	5.22	0.96	2.71	0.4	2.51	0.37
平均值	6.93	0.97	5.14	0.97	2.70	0.41	2.51	0.37
RSD%	1.05	1.73	0.89	1.10	2.59	1.94	1.41	2.06

4.3 实际样品测试

表 7 页岩 (GSR-5) 样品测定结果及质量控制 (mg/kg)

样品名称	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]	Eu[Q2-He]
页岩	19.1	25.5	61.0	104	13.8	49.3	8.47	1.76
认定值	18.5±1.2	26±2	62±4	109±8	13.6±1.7	48±3	8.4±0.4	1.7±0.2
样品名称	Gd[Q2-He]	Tb[Q2-He]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Yb[Q2-He]	Lu[Q2-He]
页岩	6.93	0.96	5.10	0.97	2.76	0.40	2.49	0.36
认定值	6.7±0.5	1.02±0.08	5.1±0.4	0.98±0.05	2.7±0.4	0.43±0.03	2.6±0.3	0.41±0.05

表 7 含铀砂岩 (GSR-16) 样品测定结果及质量控制 (mg/kg)

样品名称	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]	Eu[Q2-He]
含铀砂岩	6.64	31.4	30.34	52.34	6.61	26.6	5.32	1.49
认定值	6.7±0.6	31.1±1.0	30.0±2.5	52.0±2.7	6.6±0.4	26.6±1.5	5.4±0.3	1.5±0.1
样品名称	Gd[Q2-He]	Tb[Q2-He]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Yb[Q2-He]	Lu[Q2-He]
含铀砂岩	5.42	0.81	4.85	1.00	2.82	0.39	2.23	0.36
认定值	5.4±0.4	0.84±0.05	4.9±0.4	1.06±0.11	3.0±0.3	0.43±0.06	2.4±0.3	0.40±0.05

表 8 峨眉山玄武岩 (GSR-18) 样品测定结果及质量控制 (mg/kg)

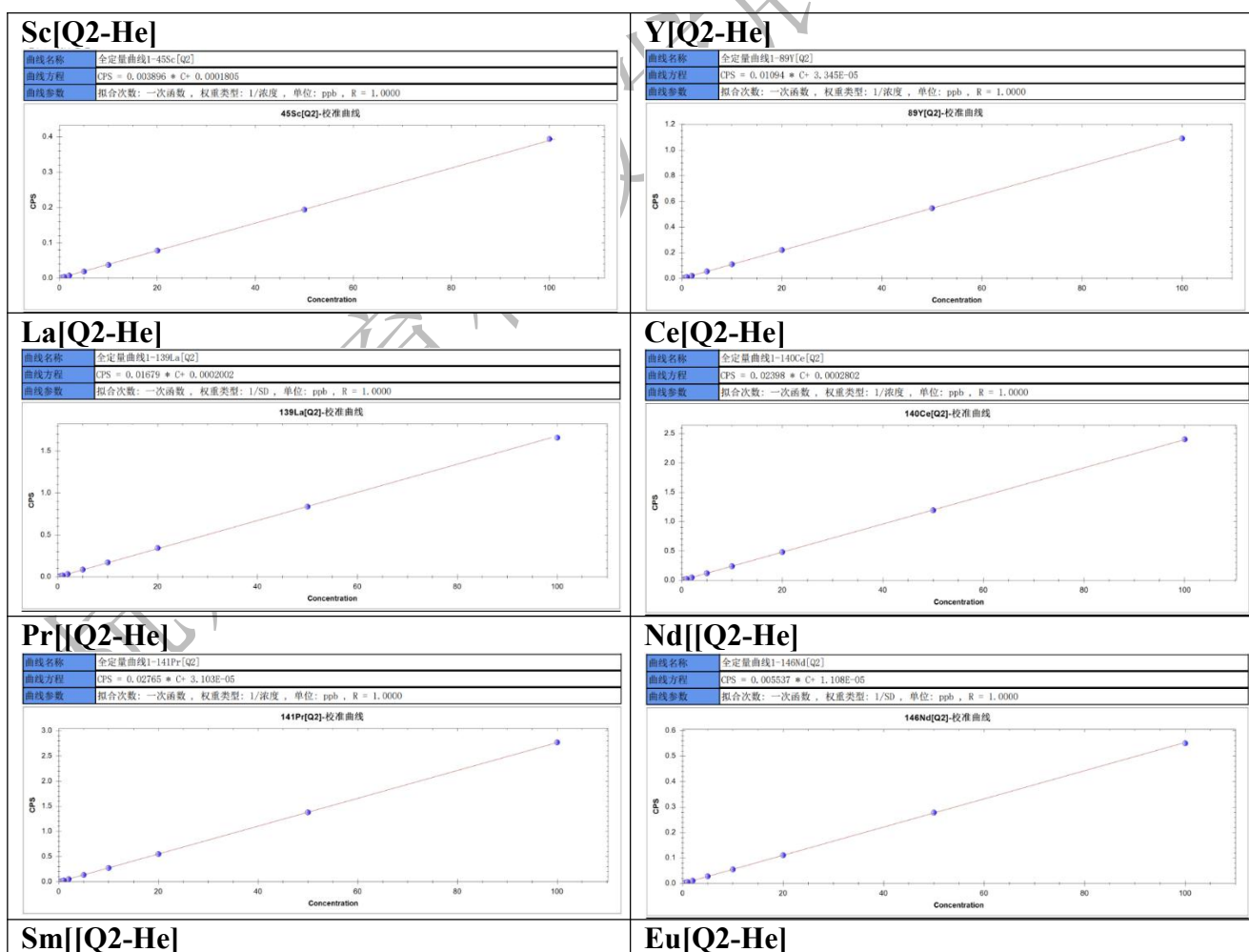
样品名称	Sc[Q2-He]	Y[Q2-He]	La[Q2-He]	Ce[Q2-He]	Pr[Q2-He]	Nd[Q2-He]	Sm[Q2-He]	Eu[Q2-He]
玄武岩	26.9	38.19	49.29	102	13.6	57	11.5	3.31
认定值	26.6±1.4	37.5±1.6	48.0±2.4	104±6	13.7±0.6	56.6±2.5	11.6±0.6	3.3±0.2
样品名称	Gd[Q2-He]	Tb[Q2-He]	Dy[Q2-He]	Ho[Q2-He]	Er[Q2-He]	Tm[Q2-He]	Yb[Q2-He]	Lu[Q2-He]
玄武岩	10.4	1.60	9.01	1.70	4.20	0.57	3.42	0.51
认定值	10.3±0.7	1.63±0.09	8.9±0.6	1.66±0.16	4.3±0.4	0.58±0.07	3.4±0.3	0.51±0.05

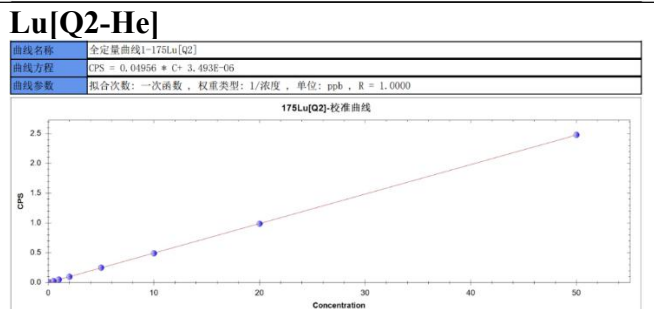
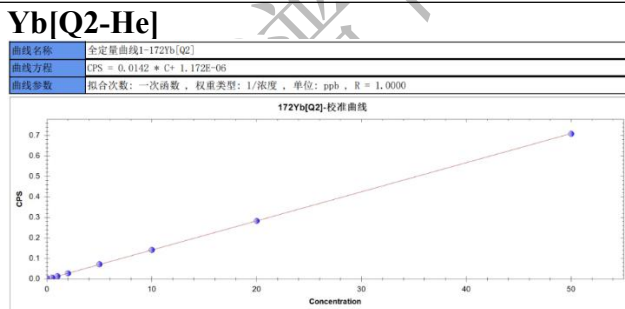
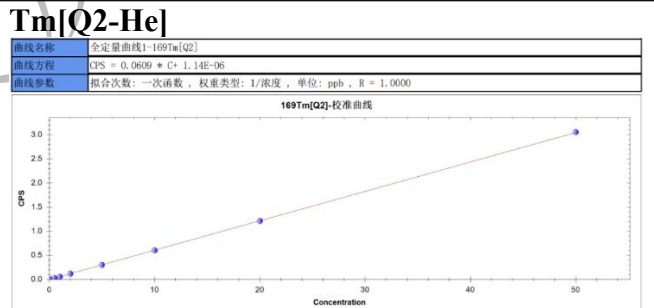
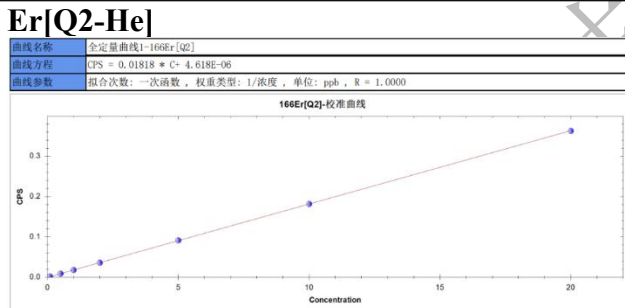
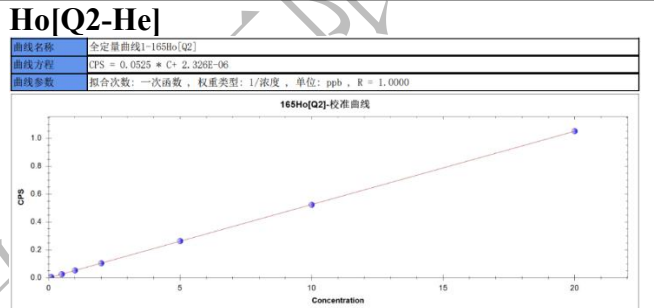
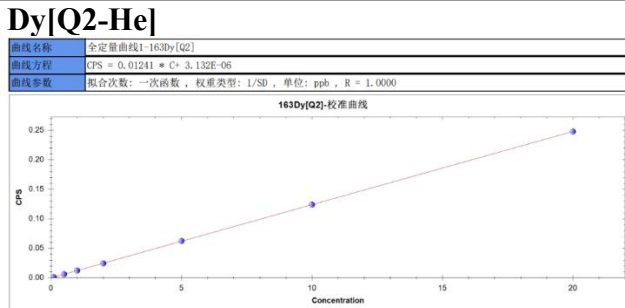
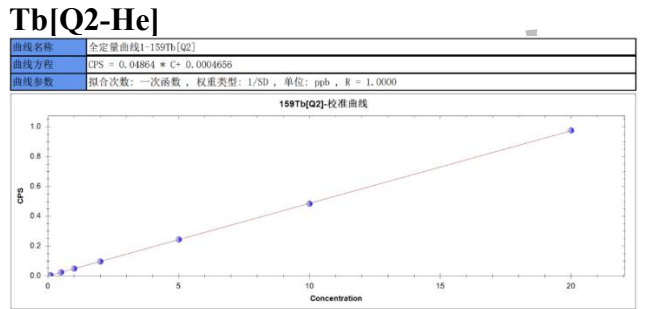
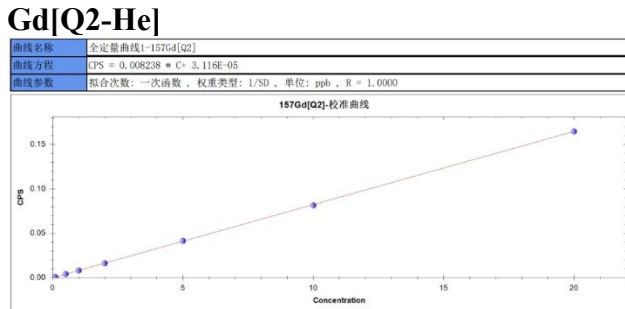
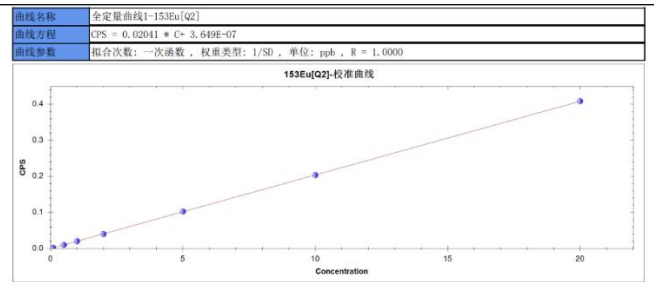
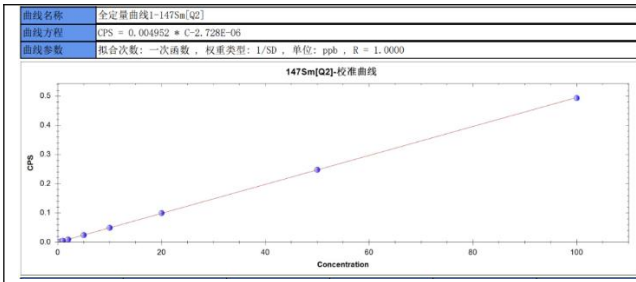
5 结论

本文采用超级微波消解样品, 利用 ICP-MS/MS 碰撞模式测试 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc 多种元素。实验结果表明, 各元素线性相关系数 (r) 均大于 0.999, 方法检出限为 0.001 ~0.029 mg/kg, 方法精密度优于 2.59%, 样品测定值都在认定值不确定度范围之内。该方法稳定可靠, 可以为岩石样品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线





第三章 中药药材

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定西洋参中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 等 12 种元素含量

1 前言

近年来，随着人们对美好生活的需求，保健观念不断增强。我国卫生部将西洋参列入可用于保健食品的物品名单。目前，市场多见西洋参以药材、切片或粉末的形式作为保健产品供消费者直接选用。由于西洋参的种植、生产、加工等环节受地理环境等因素影响较大，特别是环境中的重金属及有害元素污染可能会影响长期服用的安全性。因此，为了保证西洋参的质量和安​​全，有必要对其所含的重金属及有害元素进行考察。

目前西洋参中重金属检测主要有火焰原子吸收、石墨炉原子吸收、氢化物发生、ICP-MS 等方法，单四极杆 ICP-MS 利用氦气 (He) 碰撞池技术能够消除常见的来自基质的多原子干扰，如 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 对 As、Se 的干扰。但西洋参中 As、Co、Se、Cr 等痕量的上机测试浓度都较低，强烈的碰撞反应模式会导致灵敏度损失较严重，影响测试结果。三重四极杆 (ICP-MS/MS) 配备的优越碰撞反应池技术，能够使 As、Co、Se、Cr 元素在氧气反应模式下发生质量转移，有效的消除多原子干扰以及双电荷离子等干扰，实现 As、Co、Se、Cr 元素的稳定测试。对于西洋参样品中其他干扰较小，浓度较高的元素，采用单四极杆模式就能实现该系列元素的稳定测试。

本文参照《中国药典 2020 版》，及《人参、西洋参药材中高锰酸盐检查项补充检验方法 (BJY 202109)》采用超级微波消解样品，结合 ICP-MS/MS，利用氧气转移模式测试西洋参中的 As、Co、Se、Cr 元素、碰撞模式测试 Pb、Cd、Li、Mo、Sb、Tl、Hg、Cu 多种元素，两种模式切换，实现西洋参样品中多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.0002~0.09 mg/kg，仪器精密度优于 6.28%，加标回收率在 88~110% 之间。该方法稳定可靠，可以为西洋参等药品的元素检测分析提供技术支持。

关键词：ICP-MS/MS；西洋参；碰撞模式；氧气质量转移；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）	配置：（18 位 15mL TFM 消解管）
	

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.890
碰撞气流量 (mL/min)	2.08
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	1.51
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
反应气 O ₂ (mL/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸，优级纯过氧化氢；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Pb、As、Cd、Li、Mo、Sb、Tl、Co、Se、Hg、Cr、Cu 多种单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

实验样品：低温烘干磨碎后过 50 目筛的西洋参粉末。

样品处理：准确称取 0.5000 g（精确到 0.0010 g）西洋参粉末于消解管中，依次加入 5 mL 硝酸、1 mL 过氧化氢。静置片刻后放入内衬桶中置于超级微波中按设定程序消解。消解完成后将样品用 2%硝酸转移至 50 mL 塑料容量瓶中，每个样品中加入 100 μL Au 储备液（1000 g L⁻¹），定容至刻度线。升温程序如下：

表 3 超级微波消解岩石样品升温程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
1	15	室温---240
预加压 4 MPa		

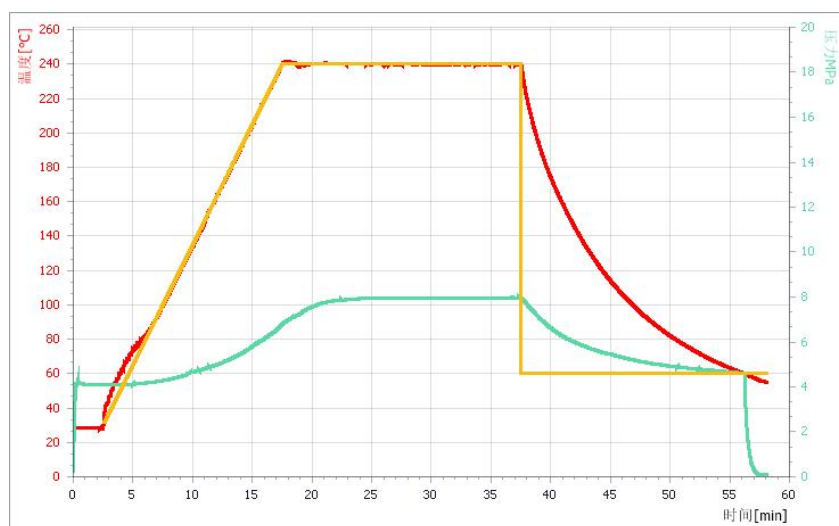


图 1 超级微波消解升温曲线图

3.2 标准曲线

分别精密量取 Pb、As、Cd、Li、Mo、Sb、Tl、Co、Se、Hg、Cr、Cu 多种单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Cr、Cu	0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0
2	Pb、As、Cd、Li、Mo、Sb、Tl、Co、Se、Hg	0/0.2/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Li	24	Q2-He	0.9998	0.090
Cr	52→68	QQ-氧迁移	0.9996	0.010
Co	59→75	QQ-氧迁移	0.9999	0.001
Cu	65	Q2-He	0.9999	0.009
As	75→91	QQ-氧迁移	0.9999	0.004
Se	78→94	QQ-氧迁移	0.9997	0.004
Mo	98	Q2-He	0.9998	0.002
Cd	114	Q2-He	0.9996	0.02
Sb	121	Q2-He	0.9995	0.010
Hg	204	Q2-He	0.9996	0.001
Pb	208	Q2-He	0.9994	0.030
Tl	205	Q2-He	1.0000	0.0002

4.2 仪器精密度

对 7 个平行样分别测试，根据测试结果评价测试精密度，各元素精密度整体 RSD < 6.28%，具体测试结果如下表。

表 6 方法精密度各元素测试结果 (单位: mg/kg)

测试元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	平均值	RSD%
Li	0.043	0.045	0.041	0.040	0.042	0.043	0.044	0.043	4.04
Cr	0.120	0.120	0.140	0.127	0.121	0.121	0.123	0.125	5.80
Co	0.049	0.047	0.047	0.050	0.048	0.046	0.049	0.048	2.95
Cu	6.34	6.07	5.94	6.12	6.130	6.200	6.100	6.129	2.00
As	0.021	0.022	0.023	0.020	0.020	0.021	0.022	0.021	5.23
Se	0.015	0.014	0.014	0.015	0.013	0.014	0.014	0.014	5.20
Mo	0.275	0.253	0.258	0.260	0.264	0.268	0.258	0.262	2.81
Cd	0.056	0.054	0.054	0.050	0.049	0.055	0.057	0.053	5.72
Sb	0.011	0.011	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	5.69
Hg	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	4.08
Pb	0.014	0.012	0.013	0.013	0.013	0.014	0.012	0.013	6.28
Tl	0.026	0.028	0.026	0.026	0.025	0.027	0.028	0.027	4.27

4.3 实际样品测试

表 7 西洋参样品测定结果及质量控制 (mg/kg)

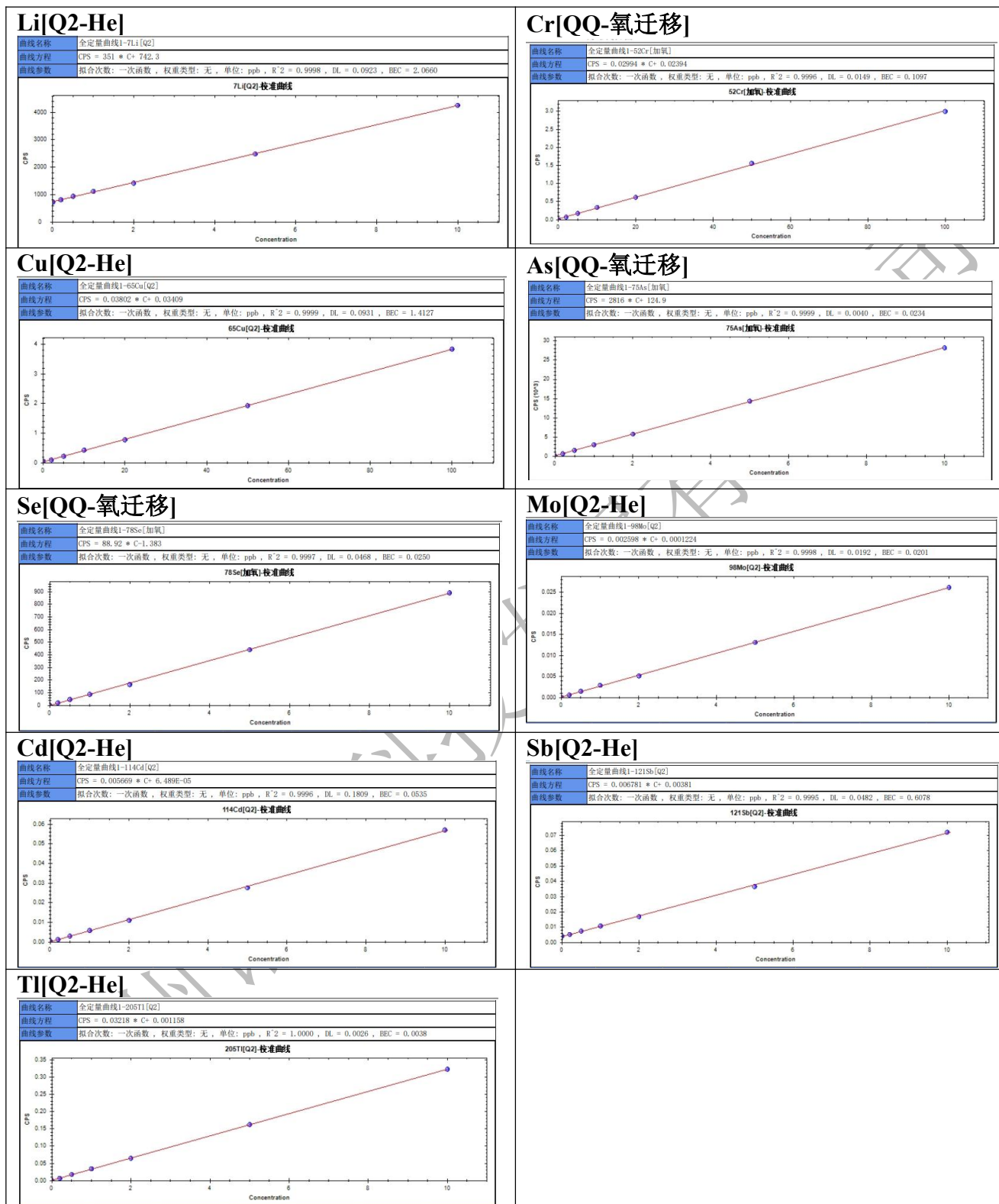
样品	Li[Q2-He]	Cr[QQ-氧迁移]	Co[QQ-氧迁移]	Cu[Q2-He]	As[QQ-氧迁移]	Se[QQ-氧迁移]
平行样-1	0.043	0.120	0.049	6.34	0.021	0.015
平行样-2	0.045	0.120	0.047	6.07	0.022	0.014
平行样-3	0.041	0.140	0.047	5.94	0.023	0.014
平均值	0.04	0.127	0.05	6.12	0.02	0.01
RSD%	4.65	9.12	2.42	3.34	4.55	4.03
加标回收率%	90	98	95	88	93	98
样品	Mo[Q2-He]	Cd[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Tl[Q2-He]	Hg[Q2-He]	Pb[Q2-He]
平行样-1	0.275	0.0560	0.0110	0.0050	0.0140	0.026
平行样-2	0.253	0.0540	0.0110	0.0050	0.0120	0.028
平行样-3	0.258	0.0540	0.0095	0.0045	0.0130	0.026
平均值	0.26	0.05	0.01	0.0048	0.01	0.03
RSD%	4.40	2.11	8.25	5.97	7.69	4.33
加标回收率%	90	107	101	110	105	104

5 结论

本文参照《中国药典 2020 版》，及《人参、西洋参药材中高锰酸盐检查项补充检验方法 (BJY 202109)》采用超级微波消解样品，结合 ICP-MS/MS，利用氧气转移模式测试西洋参中的 As、Co、Se、Cr 元素、碰撞模式测试 Pb、Cd、Li、Mo、Sb、Tl、Hg、Cu 多种元素，两种模式切换以实现西洋参样品中多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.0002 ~ 0.09 mg/kg，仪器精密度优于 6.28%，加标回收率在 88~110%之间。该方法稳定可靠，可以为西洋参等药品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线



三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定黄芪中 16 种微量元素含量

1 前言

黄芪是豆科植物蒙古黄芪或膜荚黄芪的干燥根经提取制成的灭菌水溶液。主要功效为益气养元，扶正祛邪，养心通脉，健脾利湿。用于心气虚损、血脉瘀阻之病毒性心肌炎、心功能不全及脾虚湿困之肝炎。近年来研究发现其在保护血管内皮细胞、保护肾脏、改善血液流变学等方面也有一定的作用。随着黄芪的广泛使用，其用药安全与否也越显重要，而重金属残留为中药制剂毒副作用的来源，为了考察其重金属残留情况，建立黄芪中多个元素含量快捷、准确测试方法至关重要，这将有助于全面控制药品质量，确保其用药安全性。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种高灵敏度、高效率、高选择性、应用范围广的多元素同步检测手段，已被广泛应用于各种金属、食品中微量及痕量元素的定性、定量分析。

本文采用超级微波消解样品，结合三重四极杆 (ICP-MS/MS)，利用碰撞模式测试 B、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Pb 多种元素，实现黄芪样品中多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.001~0.143 mg/kg，方法精密度优于 4.48%，样品测定值都在认定值不确定度范围之内。该方法稳定可靠，可以为黄芪等药品的元素检测分析提供技术支持。

关键词：ICP-MS/MS；黄芪；碰撞模式；微量元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）	配置：（8 位 35mL TFM 消解管）
	

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
------	-----

射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	1.146
碰撞气流量 (mL/min)	1.41
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.51
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：B、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Pb 多种单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品处理：准确称取 0.5000 g（精确到 0.0010 g）黄芪粉末放入消解管中，加入 4 mL 硝酸。静止片刻后放入内衬桶中置于超级微波中按设定程序消解。消解完成后将样品用超纯水转移至 50 mL 离心管，统一定容至 25 g，待上机测试分析，升温程序如下：

表 3 超级微波消解黄芪程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
10	110	0
10	180	0
10	240	20
预加压 4 MPa		

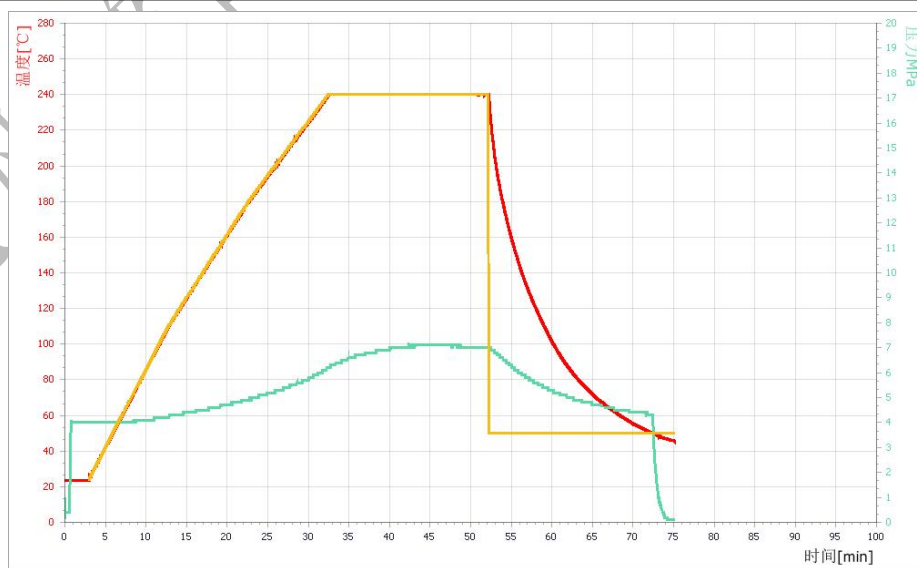


图 1 超级微波消解升温曲线图

3.2 标准曲线

分别精密量取 B、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Pb 多种单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Mo、Sb	0/0.1/0.5/1.0/3.0/5.0
2	V、Cr、Co、Ni、As、Se、Cd、Pb	0/1.0/5.0/10.0/30.0/50.0
3	B、Mn、Cu、Zn、Ba	0/10.0/50.0/100.0/300.0/500.0
4	Sr	0/20.0/100.0/200.0/600.0/1000.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
B	11	Q2-He	0.99988	0.070
V	51	Q2-He	0.99999	0.002
Cr	52	Q2-He	0.99996	0.004
Mn	55	Q2-He	1.00000	0.004
Co	59	Q2-He	1.00000	0.003
Ni	60	Q2-He	0.99994	0.004
Cu	65	Q2-He	0.99999	0.008
Zn	66	Q2-He	0.99989	0.143
As	75	Q2-He	0.99995	0.005
Se	78	Q2-He	0.99964	0.042
Sr	88	Q2-He	0.99992	0.004
Mo	98	Q2-He	0.99997	0.002
Cd	111	Q2-He	0.99999	0.001
Sb	123	Q2-He	0.99997	0.001
Ba	138	Q2-He	0.99992	0.003
Pb	207	Q2-He	0.99997	0.001

4.2 方法精密度

为考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品黄芪标准物质进样，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 4.48%。

表 6 方法精密度 (mg/kg)

样品名称	B[Q2-He]	V[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]
黄芪	15.5	2.41	1.96	32.2	0.44	2.28	8.43	21.7
黄芪	15.4	2.46	1.92	32.6	0.47	2.27	7.99	23.0
黄芪	16.2	2.52	2.08	33.2	0.46	2.38	8.42	21.5
黄芪	16.5	2.31	1.96	33.2	0.45	2.29	8.33	22.7
黄芪	16.4	2.56	2.02	33.6	0.47	2.25	8.29	22.0
黄芪	16.1	2.52	2.18	32.2	0.45	2.31	8.22	22.5

黄芪	16.6	2.47	1.98	33.0	0.46	2.28	8.12	21.7
平均值	16.1	2.46	2.01	32.9	0.46	2.29	8.26	22.2
RSD%	2.92	3.40	4.43	1.64	2.43	1.83	1.94	2.61
样品名称	As[Q2-He]	Se[Q2-He]	Sr[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Cd[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Ba[Q2-He]	Pb[Q2-He]
黄芪	0.55	0.08	49.5	5.71	0.041	0.055	18.3	1.37
黄芪	0.52	0.083	48.1	5.59	0.04	0.058	18.2	1.34
黄芪	0.56	0.085	49.4	5.86	0.042	0.052	19.0	1.36
黄芪	0.57	0.082	50.5	5.81	0.045	0.059	18.3	1.33
黄芪	0.55	0.087	49.1	5.79	0.043	0.058	18.2	1.39
黄芪	0.54	0.089	49.9	5.83	0.044	0.057	20.0	1.38
黄芪	0.56	0.09	49.4	5.55	0.043	0.059	18.9	1.36
平均值	0.55	0.085	49.4	5.73	0.043	0.06	18.7	1.36
RSD%	2.97	4.36	1.49	2.13	4.04	4.48	3.62	1.55

4.3 实际样品测试

表 7 黄芪 GSB-19 样品测定结果及质量控制 (mg/kg)

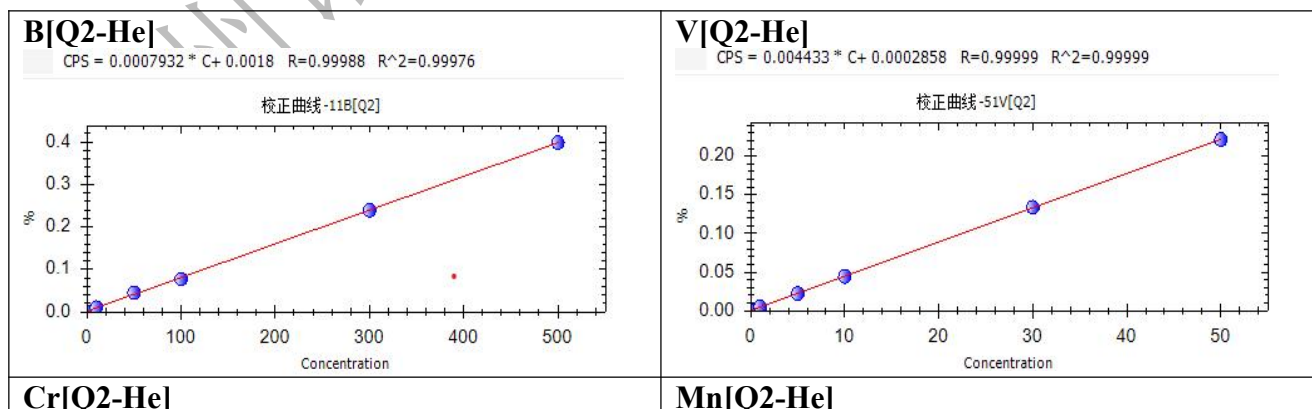
样品名称	B[Q2-He]	V[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]
黄芪	15.7	2.53	1.96	32.7	0.46	2.31	8.28	22.1
认定值	16.8±1.6	2.56±0.32	2.2±0.4	33±1	0.44±0.03	2.26±0.15	8.5±0.7	22.3±1.0
样品名称	As[Q2-He]	Se[Q2-He]	Sr[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Cd[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Ba[Q2-He]	Pb[Q2-He]
黄芪	0.55	0.08	49.0	5.72	0.04	0.05	18.2	1.36
认定值	0.57±0.05	0.071±0.024	51±3	5.7±0.6	0.042±0.010	0.063±0.014	20.5±2.5	1.44±0.1

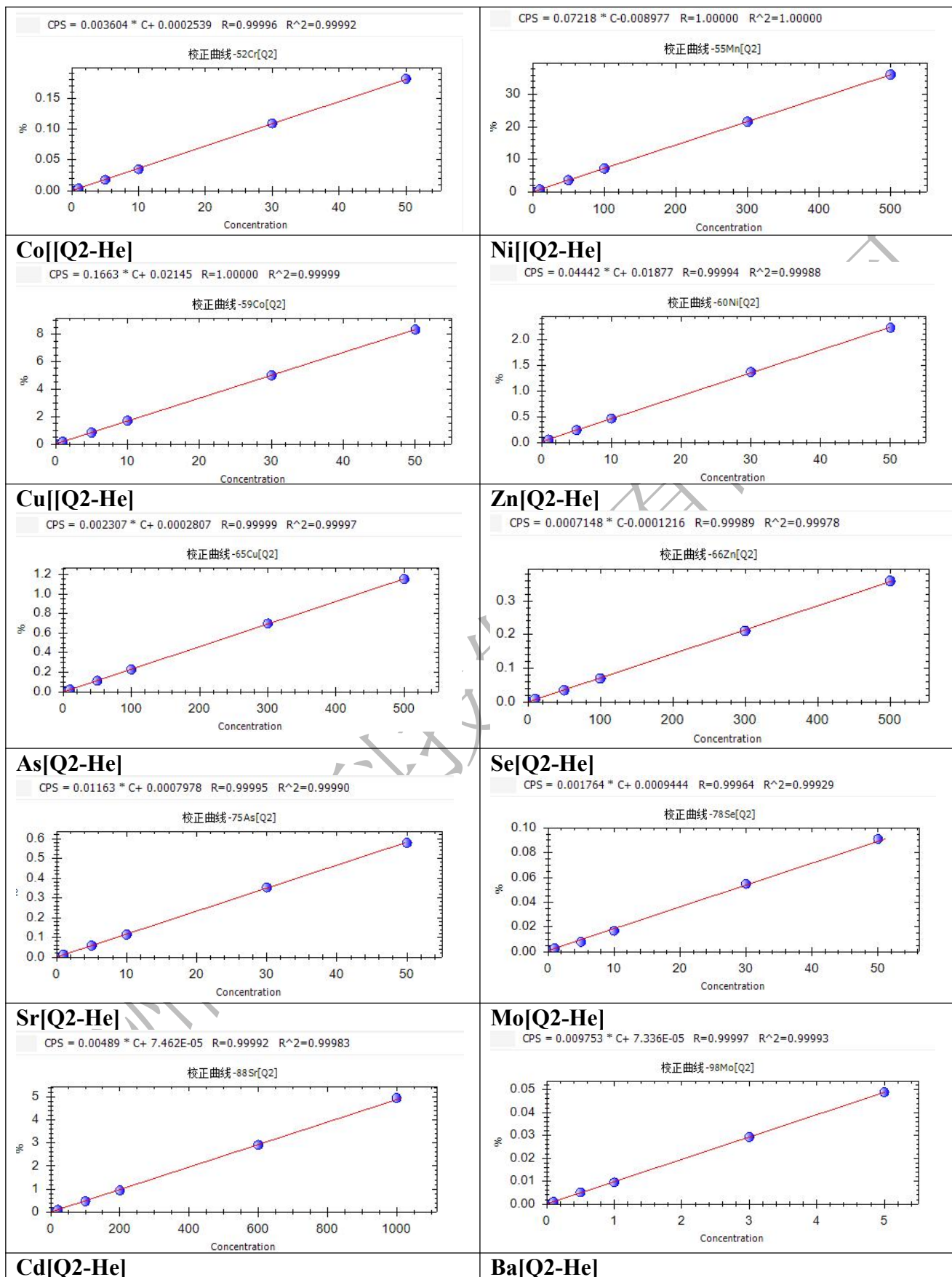
5 结论

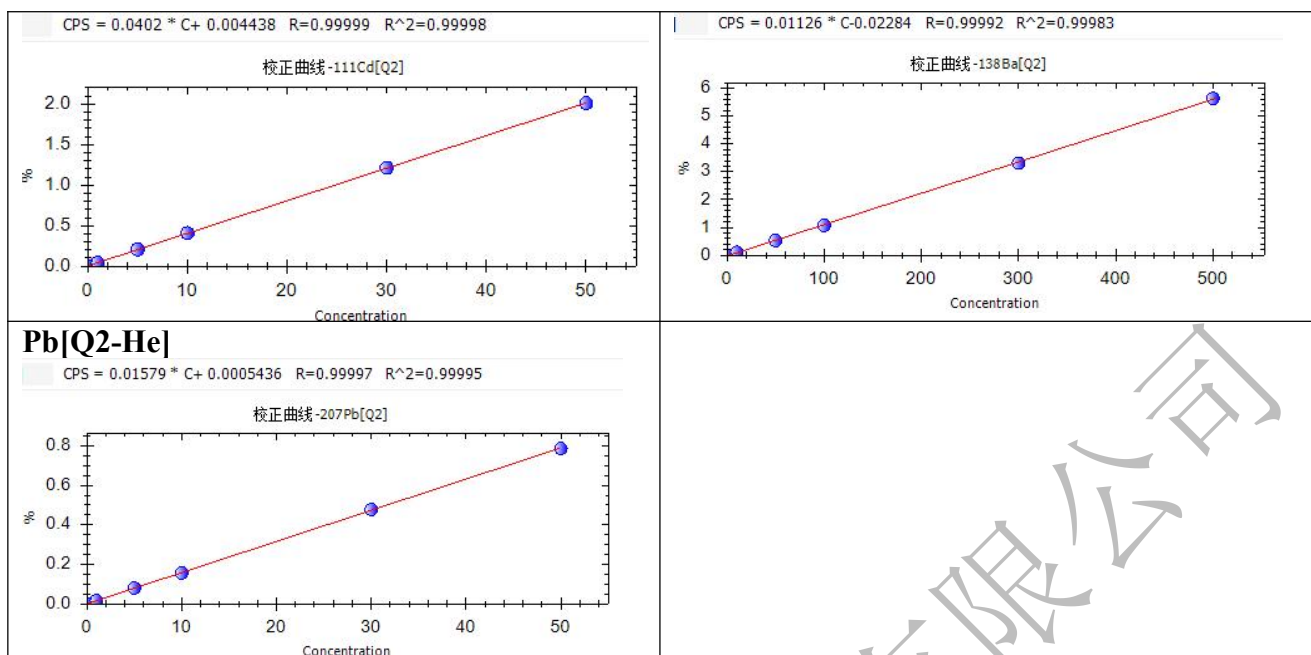
本文采用超级微波消解样品, 利用 ICP-MS/MS 碰撞模式测试 B、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Pb 多种元素。实验结果表明, 各元素线性相关系数 (r) 均大于 0.999, 方法检出限为 0.001~0.143 mg/kg, 方法精密度优于 4.48%, 样品测定值都在认定值不确定度范围之内。该方法稳定可靠, 可以为黄芪等药品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线







杭州谱育科技发展有限公司

第四章 环境

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定固废中多种元素含量

1 前言

最近十多年，我国城市化及工业化建设的迅速发展，但是环境问题也日渐突出。每年因工业生产和日常生活产生大量固体废弃物，对土壤和饮用水源水源的污染严重威胁着环境和广大百姓正常的生活。固废中的重金属污染物因其种类繁多、具有富集性以及难以被降解等特点引起广泛关注。固废中的重金属元素测试方法，目前主要包括电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)、火焰原子吸收光谱法 (FAAS)、原子荧光法 (AFS) 等。目前，电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 与超级微波消解固废样品的前处理方式相结合，可快速并同时测试多种金属元素的含量，已经广泛应用于固废样品中的重金属检测。

本文参考 HJ 766-2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》中所规定的方法，采用超级微波消解—电感耦合等离子体质谱法对固废质控样品 RMH-G001 中重金属含量进行测试。结果表明各元素线性相关系数大于 0.999，方法检出限为 0.03-0.34 mg/kg，测试精密度低于 2.02%，12 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行固废中重金属的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词：ICP-MS；固废；超级微波

2 仪器及试剂

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）	配置：（8 位 35mL TFM 消解管）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.888
碰撞气流量 (mL/min)	1.13
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	1.71
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯盐酸；优级纯硝酸；优级纯高氯酸；优级纯氢氟酸

纯水：18.25MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Pb 等单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

样品消解：准确称取固废样品 0.1 g（精确至 0.0001 g）于微波消解管中，缓慢加入 4 mL 硝酸，1 mL 氢氟酸和 1 mL 盐酸轻轻摇动使其混匀，结束后，加入 1 mL 高氯酸，继续加热赶酸至 1 mL 液体，超纯水定容至 100 mL，微波消解程序如下。

表 3 微波升温程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
8	室温---150	3
8	150---240	30
预加压 4 MPa		

2.4 标准曲线

分别精密量取 Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Pb 单元素标准溶液配制的混标稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Pb	0.0/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0/500.0

3 测试结果与分析讨论

3.1 标准曲线与检出限

表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Cr	52	0.9999	0.11
Mn	55	0.9998	0.04
Co	59	0.9999	0.04
Ni	60	0.9999	0.11
Cu	65	0.9999	0.07
Zn	66	0.9999	0.34
As	75	0.9999	0.31
Sr	88	0.9999	0.04
Cd	111	0.9999	0.05
Sb	121	0.9999	0.03
Ba	137	0.9998	0.17
Pb	206	0.9999	0.05

3.2 测试精密度

考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品进样，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 2.02%。

表 6 方法精密度 (mg/kg)

元素	52Cr	55Mn	59Co	60Ni	65Cu	66Zn
精密度-1	103	391	42.3	58.9	228	219
精密度-2	101	389	41.6	57.6	228	220
精密度-3	102	386	42.1	57.7	225	220
精密度-4	100	383	41.5	57.4	223	212
精密度-5	102	391	42.0	58.0	226	218
精密度-6	106	405	43.5	60.2	235	227
精密度-7	102	390	41.9	58.2	228	219
均值	102	391	42.1	58.3	228	219
RSD%	1.61	1.76	1.57	1.68	1.69	1.94
元素	75As	88Sr	111Cd	121Sb	137Ba	206Pb
精密度-1	65.0	105	10.8	85.8	169	135
精密度-2	63.9	103	10.5	83.7	167	137
精密度-3	65.5	104	10.8	86.3	166	138
精密度-4	63.4	101	10.7	85.1	163	136
精密度-5	64.8	104	10.8	83.0	164	138
精密度-6	67.0	104	11.2	84.2	166	143
精密度-7	64.5	104	10.6	84.8	168	136
均值	64.9	104	10.8	84.7	166	138
RSD%	1.80	1.24	2.02	1.37	1.15	1.96

3.3 实际样品测试

对固废样品（RMH-G001）三个平行样进行分析，测试结果见表 6。

表 6 元素测试结果(单位: mg/kg)

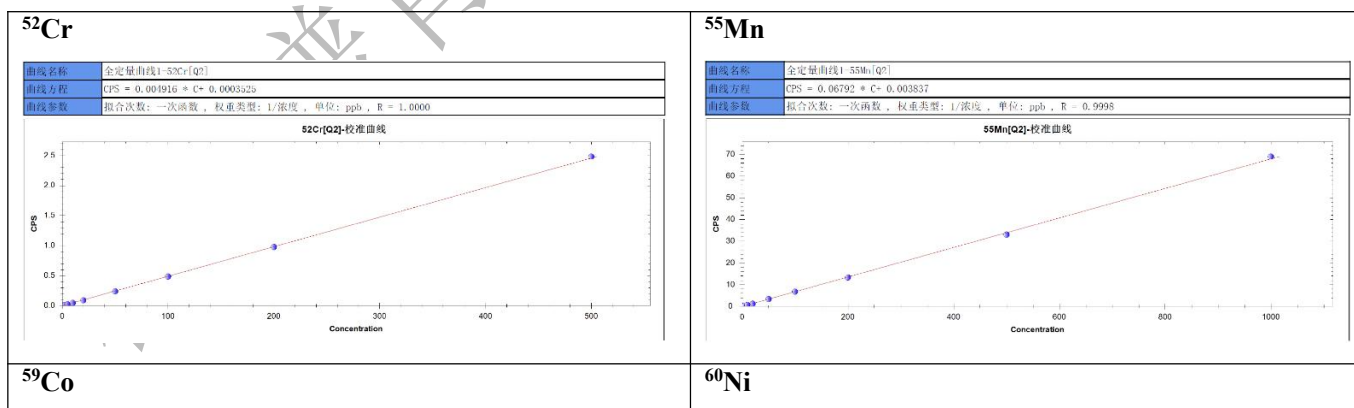
样品名称	元素	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
固废	认定值	99.1±9.5	385±37	41.7±4.0	60.7±5.8	191±18	175±17
	平行样 1	101	380	41.4	57.8	178	186
	平行样 2	101	403	41.9	58.0	187	191
	平行样 3	103	395	42.1	57.8	181	192
	均值	101	393	41.8	57.9	182	189
	RSD%	0.95	2.94	0.90	0.23	2.42	1.63
	元素	As	Sr	Cd	Sb	Ba	Pb
	认定值	64.5±6.4	101±9.6	10.5±1.2	91.1±9.5	157±15	133±12
	平行样 1	63.6	101	10.8	83.5	163	138
	平行样 2	64.0	104	10.6	83.0	178	138
	平行样 3	65.6	108	10.9	81.6	173	141
	均值	64.4	104	10.7	82.7	171	139
	RSD%	1.70	3.15	1.53	1.19	4.31	1.43

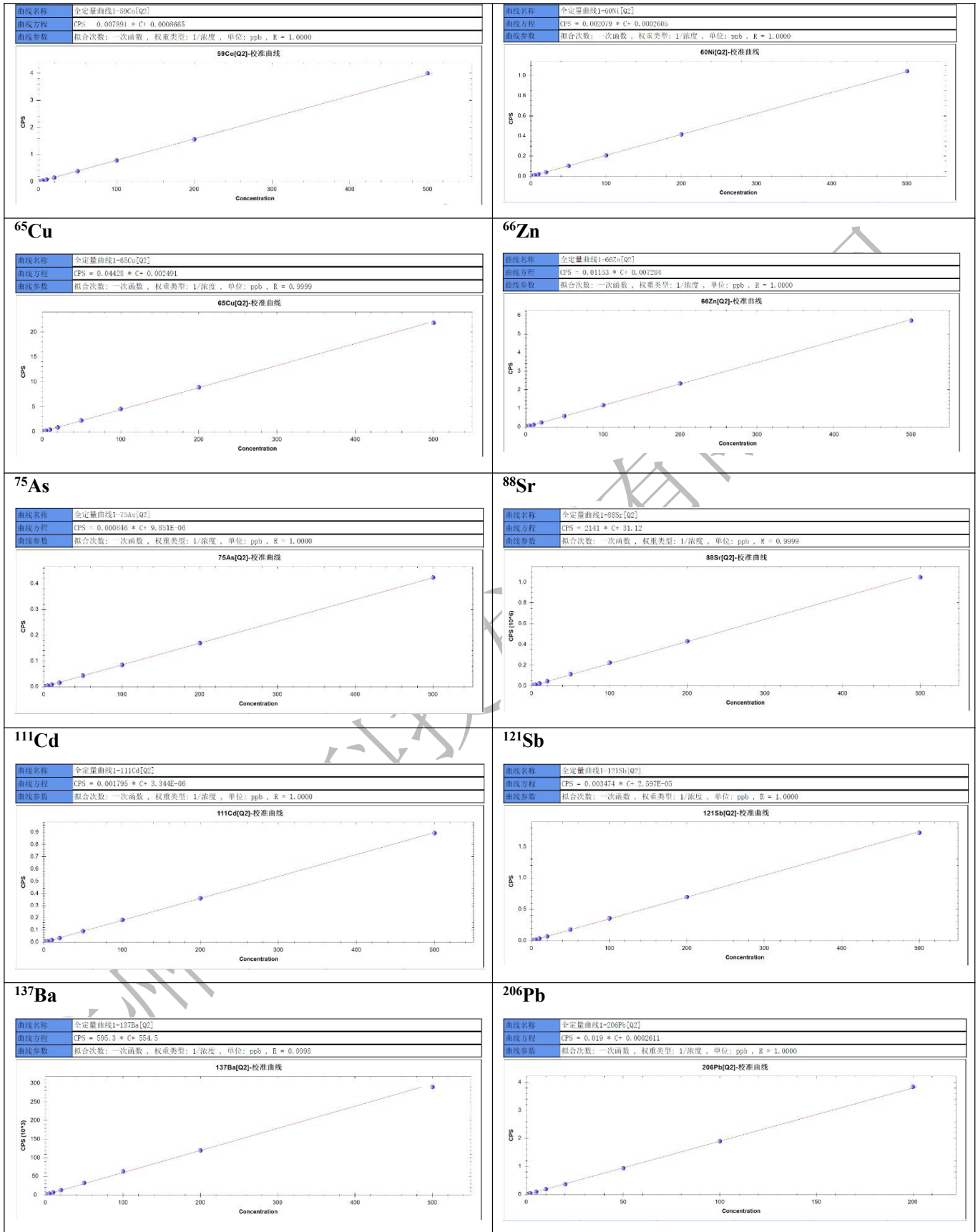
4 结论

本文通过使用三重四极杆(ICP-MS/MS)单杆 Q2 碰撞模式，可以实现固废样品的稳定测试分析。通过对固废标准物质直接测定分析，结果表明，在碰撞模式下，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.03-0.34 mg/kg，测试精密度低于 2.02%。多种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内，数据准确度与参考值基本一致。

5 附录

5.1 标准曲线





三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定土壤中铬、钴、镍、砷、银、镉等 15 种元素含量

1 前言

土壤中的重金属元素对人类及其生存环境存在潜在的危害，其原因是环境条件的变化会改变与土壤结合的重金属元素的迁移性，导致长期积累的重金属元素从土壤中释放出来，再次进入生态环境中而造成二次污染，甚至通过食物链危害人类健康。因此，检测污染土壤中重金属元素的含量是十分必要的。

ICP-MS 具有灵敏度高、检测限低、动态范围宽、多元素快速分析等特性，被广泛应用于无机检测实验室。该技术手段适用于分析土壤和沉积物样品中存在的元素污染物。单四极杆质谱仪利用氦气 (He) 碰撞池技术能够成功消除简单基体中的多原子干扰。但是 He 模式对于消除 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{75}\text{As}^+$ 、 $^{80}\text{Se}^+$ 、 $^{111}\text{Cd}^+$ 的干扰不太有效，测试效果不好。主要原因由于土壤中 Se、Cd 等痕量元素的上机测试浓度基本都是 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别甚至更低，强烈的碰撞效果会导致灵敏度损失严重，致使数据精密度不好。三重四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 使用氧气质量转移模式可以有效去除 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 对 $^{75}\text{As}^+$ 、 $^{78}\text{Se}^+$ 在 m/z 75、78 处的强烈干扰，使其在 $M+16$ amu 测量处不受影响，以实现 As、Se 含量的稳定测试分析。利用双质量过滤器，氧气原位质量模式能够有效去除干扰离子的和良好的检测目标离子，从而实现 $^{111}\text{Cd}^+$ 的稳定测试分析。对于土壤中其他干扰小、浓度高的元素测试，利用单杆模式即可实现该系列元素的良好测试。

本文使用 $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$ 消解土壤标准物 GSS-27，结合 ICP-MS/MS，利用氦气模式测试土壤中的 Li、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Sb、Tl、Pb、U 元素、氧气质量转移模式测定土壤中的 As、Se，氧气原位质量模式测试土壤中的 Ag、Cd，三模式结合可以实现土壤标准物质 GSS-27 的良好测试分析。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限范围为 0.002 ~0.25 mg/kg，测试精密度优于 3.94%，各元素测试值都位于认定值的不确定度范围之内。该方法准确、快速、有效，可以实现对土壤和沉积物的良好测试分析。

关键词：ICP-MS/MS；土壤；碰撞模式；氧气质量转移；氧气原位质量；多元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.910
碰撞气流量 (mL/min)	1.65
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.71
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	30
反应气 O ₂ 流量 (mL/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；优级纯盐酸，优级纯氢氟酸，优级纯高氯酸；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Li、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Ag、Cd、Sb、Tl、Pb 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。U 单元素标准溶液，100 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品消解：准确称取标准土壤样品 0.1 g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解杯中，缓慢加入 8 mL 硝酸，2 mL 氢氟酸和 3 mL 盐酸轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 180 °C 加热待其消解完全，加入 2 mL 高氯酸并调节电热板至 150 °C，开盖消解一段时间后，超纯水定容

至 100 mL pp 瓶，上机测试。

3.2 标准曲线

分别精密量取 Li、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Ag、Cd、Sb、Tl、Pb、U 元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	Co、As、U	0.0/1.0/2.0/4.0/10.0/15.0/20.0
2	Sb、Tl、	0.0/0.1/0.2/0.4/1.0/1.5/2.0
3	Zn、Ni、Li、Cu、Cr、Sr、Pb	0/10/20/40/100/150/200
4	Ag	0/0.1/0.2/0.4/1.0/1.5/2.0
5	Se、Cd	0/0.2/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Li	7	Q2-He	0.9994	0.024
Cr	53	Q2-He	0.9999	0.12
Co	59	Q2-He	0.9998	0.016
Ni	60	Q2-He	0.9998	0.12
Cu	65	Q2-He	0.9998	0.15
Zn	66	Q2-He	0.9997	0.25
As	75→91	QQ-氧迁移	0.9996	0.11
Se	78→94	QQ-氧迁移	0.0997	0.051
Sr	86	Q2-He	0.9999	0.03
Ag	109→109	QQ-氧原位质量	0.9995	0.006
Cd	111→111	QQ-氧原位质量	0.9999	0.01
Sb	121	Q2-He	0.9993	0.02
Tl	205	Q2-He	0.9998	0.02
Pb	206	Q2-He	0.9997	0.03
U	238	Q2-He	0.9996	0.002

4.2 测试精密度

以制备的 7 个实际样品进样，检验方法精密度，所有元素的测定值的 RSD 值均小于 3.94%。

表 5 土壤 GSS-27 元素测试精密度 (mg/kg)

样品名称	Li[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]	As[QQ-氧迁移]	Se[QQ-氧迁移]	
GSS-27	第 1 次	41.1	92.7	19.0	42.3	54.1	130	12.9	0.280
	第 2 次	41.3	91.2	19.2	41.6	54.1	130	12.8	0.310
	第 3 次	40.1	92.6	19.7	42.8	54.0	130	13.2	0.300
	第 4 次	41.8	92.1	19.5	43.0	54.8	130	13.1	0.290
	第 5 次	40.3	92.7	19.8	43.1	53.9	130	13.0	0.280

第6次	41.9	92.1	19.9	43.2	54.1	130	13.1	0.290
第7次	40.4	92.2	19.3	42.3	54.3	130	13.0	0.300
均值	41.0	92.3	19.5	42.6	54.2	130	13.0	0.290
RSD%	1.78	0.56	1.60	1.40	0.54	0.00	1.15	3.80
元素	Sr[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Tl[Q2-He]	Pb[Q2-He]	U[Q2-He]	Cd[QQ]	Ag[QQ]	-
第1次	145	1.21	0.65	41.2	2.91	0.58	0.14	-
第2次	145	1.23	0.63	41.7	2.89	0.62	0.13	-
第3次	145	1.18	0.63	41.3	2.88	0.59	0.14	-
第4次	145	1.19	0.64	41.6	2.93	0.57	0.13	-
第5次	145	1.23	0.65	41.4	2.87	0.6	0.13	-
第6次	144	1.22	0.64	41.3	2.94	0.56	0.14	-
第7次	145	1.24	0.62	41.4	2.91	0.59	0.14	-
均值	145	1.21	0.64	41.4	2.90	0.59	0.14	-
RSD%	0.35	1.83	1.75	0.38	0.89	3.37	3.94	-

4.3 实际样品测试

表6 土壤 GSS-27 中元素含量测试结果 单位: mg/kg

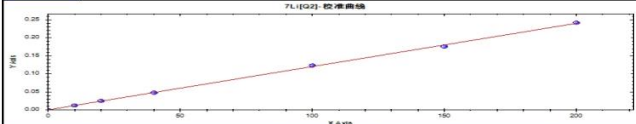
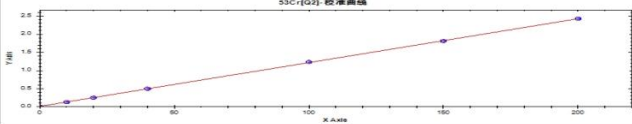
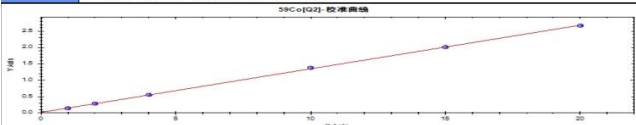
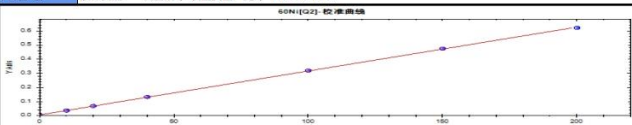
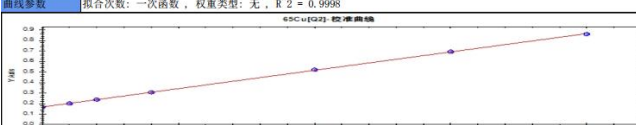
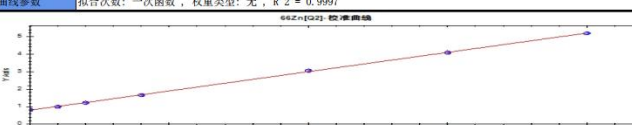
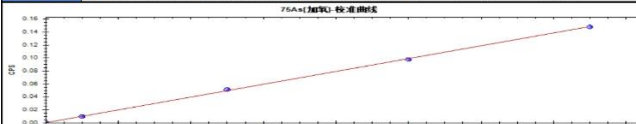
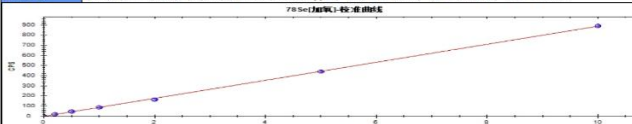
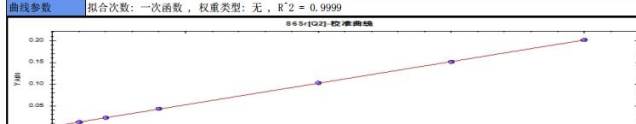
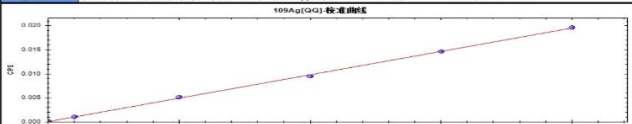
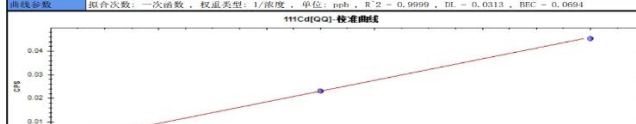
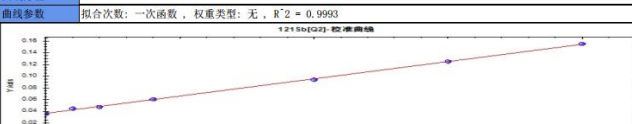
样品名称	Li[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]	As[QQ-氧迁移]	Se[QQ-氧迁移]
认定值	41±2	92±4	19±0.6	43±2	54±2	127±4	13.3±1.1	0.29±0.04
平行样1	41.1	91.9	19.2	43.3	54.3	131	13.0	0.3
平行样2	39.9	93.4	19.1	41.4	56.0	128	13.0	0.29
平行样3	40.9	92.5	19.0	42.6	53.3	130	13.9	0.28
均值	40.6	92.6	19.1	42.4	54.5	129	13.3	0.29
RSD%	1.55	0.81	0.66	2.36	2.52	1.22	3.78	3.45
元素	Sr[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Tl[Q2-He]	Pb[Q2-He]	U[Q2-He]	Ag[QQ]	Cd[QQ]	-
认定值	146±6	1.21±0.04	0.67±0.07	41±2	2.9±0.1	0.14±0.01	0.59±0.04	-
平行样1	145	1.20	0.66	41.1	2.95	0.14	0.57	-
平行样2	147	1.17	0.63	41.0	2.91	0.15	0.59	-
平行样3	147	1.18	0.68	42.2	2.89	0.14	0.62	-
均值	146	1.18	0.66	41.4	2.92	0.14	0.59	-
RSD%	0.66	1.29	3.83	1.57	1.05	4.03	4.24	-

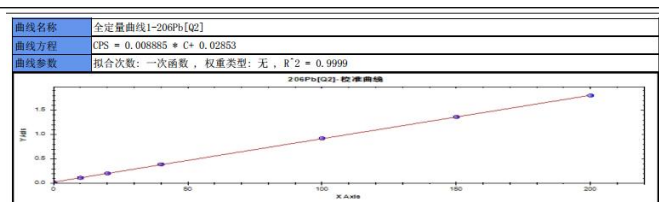
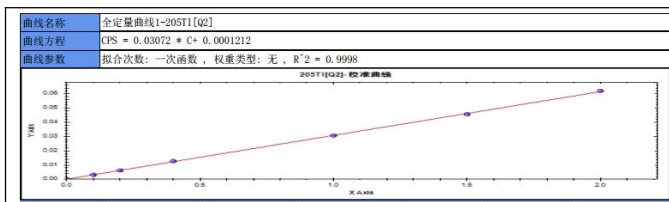
5 结论

本文使用 HCl+HNO₃+HF+HClO₄ 消解土壤标准物 GSS-27, 结合 ICP-MS/MS, 利用氦气模式测试土壤中的 Li、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Sb、Tl、Pb、U, 氧气质量转移模式测定土壤中的 As, Se, 氧气原位质量模式测试土壤中的 Ag, Cd, 三模式结合可以实现土壤标准物质 GSS-27 的良好测试分析。实验结果表明, 各元素线性相关系数均大于 0.999, 方法检出限范围为 0.002 ~0.25 mg/kg, 测试精密度优于 3.94%, 各元素测试值都位于认定值的不确定度范围之内。该方法快速有效, 可以为实验室及科研院所提供稳定可靠的土壤/沉积物元素检测分析。

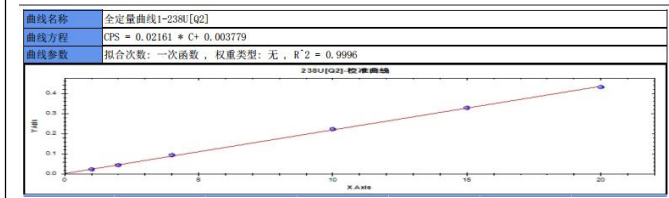
6 附录

6.1 标准曲线

<p>Li[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-7Li[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.001196 * C + 0.0009559$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9994$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-7Li[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.001196 * C + 0.0009559$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9994$	<p>Cr[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-53Cr[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.01207 * C + 0.01303$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9999$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-53Cr[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.01207 * C + 0.01303$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9999$
曲线名称	全定量曲线1-7Li[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.001196 * C + 0.0009559$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9994$												
曲线名称	全定量曲线1-53Cr[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.01207 * C + 0.01303$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9999$												
<p>Co[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-59Co[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.133 * C + 0.01989$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-59Co[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.133 * C + 0.01989$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$	<p>Ni[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-60Ni[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.003099 * C + 0.007001$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-60Ni[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.003099 * C + 0.007001$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$
曲线名称	全定量曲线1-59Co[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.133 * C + 0.01989$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$												
曲线名称	全定量曲线1-60Ni[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.003099 * C + 0.007001$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$												
<p>Cu[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-65Cu[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.003485 * C + 0.1682$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-65Cu[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.003485 * C + 0.1682$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$	<p>Zn[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-66Zn[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.02203 * C + 0.7987$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9997$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-66Zn[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.02203 * C + 0.7987$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9997$
曲线名称	全定量曲线1-65Cu[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.003485 * C + 0.1682$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9998$												
曲线名称	全定量曲线1-66Zn[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.02203 * C + 0.7987$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9997$												
<p>As[QQ-氧迁移]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-75As[加氧]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.0059905 * C + 0.0001462$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9997$, DE = 0.0214, BEC = 0.0148</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-75As[加氧]	曲线方程	$CPS = 0.0059905 * C + 0.0001462$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9997$, DE = 0.0214, BEC = 0.0148	<p>Se[QQ-氧迁移]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-78Se[加氧]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 89.92 * C + 1.383$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, $R^2 = 0.9997$, DE = 0.0468, BEC = 0.0250</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-78Se[加氧]	曲线方程	$CPS = 89.92 * C + 1.383$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, $R^2 = 0.9997$, DE = 0.0468, BEC = 0.0250
曲线名称	全定量曲线1-75As[加氧]												
曲线方程	$CPS = 0.0059905 * C + 0.0001462$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9997$, DE = 0.0214, BEC = 0.0148												
曲线名称	全定量曲线1-78Se[加氧]												
曲线方程	$CPS = 89.92 * C + 1.383$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, $R^2 = 0.9997$, DE = 0.0468, BEC = 0.0250												
<p>Sr[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-86Sr[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.0009921 * C + 0.003248$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9999$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-86Sr[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.0009921 * C + 0.003248$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9999$	<p>Ag[QQ-氧原位质量]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-109Ag[QQ]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.0059442 * C + 0.342846$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, $R^2 = 0.9998$, DE = 0.0050, BEC = 0.0078</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-109Ag[QQ]	曲线方程	$CPS = 0.0059442 * C + 0.342846$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, $R^2 = 0.9998$, DE = 0.0050, BEC = 0.0078
曲线名称	全定量曲线1-86Sr[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.0009921 * C + 0.003248$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9999$												
曲线名称	全定量曲线1-109Ag[QQ]												
曲线方程	$CPS = 0.0059442 * C + 0.342846$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, $R^2 = 0.9998$, DE = 0.0050, BEC = 0.0078												
<p>Cd[QQ-氧原位质量]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-111Cd[QQ]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.004551 * C + 0.000316$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9999$, DE = 0.0313, BEC = 0.0694</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-111Cd[QQ]	曲线方程	$CPS = 0.004551 * C + 0.000316$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9999$, DE = 0.0313, BEC = 0.0694	<p>Sb[Q2-He]</p> <table border="1"> <tr><td>曲线名称</td><td>全定量曲线1-121Sb[Q2]</td></tr> <tr><td>曲线方程</td><td>$CPS = 0.05888 * C + 0.0367$</td></tr> <tr><td>曲线参数</td><td>拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9993$</td></tr> </table> 	曲线名称	全定量曲线1-121Sb[Q2]	曲线方程	$CPS = 0.05888 * C + 0.0367$	曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9993$
曲线名称	全定量曲线1-111Cd[QQ]												
曲线方程	$CPS = 0.004551 * C + 0.000316$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, $R^2 = 0.9999$, DE = 0.0313, BEC = 0.0694												
曲线名称	全定量曲线1-121Sb[Q2]												
曲线方程	$CPS = 0.05888 * C + 0.0367$												
曲线参数	拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, $R^2 = 0.9993$												
<p>Tl[Q2-He]</p>	<p>Pb[Q2-He]</p>												



U[Q2-He]



三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定高镉土壤中的痕量银

1 前言

随着社会工业脚步的快速发展，土壤环境污染问题日趋严重。土壤中的重金属不仅会影响动植物，也影响整个生态安全，甚至通过食物链危害人类健康。为此，国内制定了严格的土壤重金属限量指标，对土壤重金属元素痕量分析方法的准确性、选择性、灵敏度以及分析效率提出了较高的要求。因此，建立一套快速、准确、稳定、高效的土壤重金属测试方法对于判别土壤、农产品安全性至关重要。

随着检测技术的发展，重金属元素含量标准检测逐渐以电感耦合等离子体-质谱法为主。因其具有快速、准确、高灵敏度、低检测限、宽动态范围、多元素同时分析等特点被广泛应用。该技术利用氦气 (He) 碰撞池技术能够成功消除常见的来自基质的多原子干扰。但是，当土壤基质元素含量高时，在特殊环境下特定元素的检测由为困难。例如，土壤中的镉含量很高时，氧化镉对痕量银的测试明显会出现质谱重叠干扰，导致测试结果偏大。基于该现状，三重四极杆(ICP-MS/MS)利用优越的反应池技术，使用 O₂ 原位分析模式，可以有效去除 ⁹²Zr¹⁷O⁺在 m/z 109 处的强烈干扰，使其在 109 处测量处不受影响，以实现 Ag 含量的稳定测试分析。该方法的成功应用为为未知土壤样品的检测分析提供更加可靠稳定的技术支持。

本文使用 ICP-MS/MS 氧气原位质量模式可以有效去除氧化镉干扰，实现土壤标准物质 GSS-29 中痕量 Ag 的稳定测试分析。通过对 GSS-29 标准物质直接测定分析，结果表明，在氧气原位质量分析模式下，元素线性相关系数大于 0.9999，方法检出限为 0.0006 mg/kg，测试精密度优于 2.78%，Ag 元素的测试值在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行土壤样品的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词：ICP-MS/MS；土壤；氧气原位质量；Ag 元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（PFA 旋流雾化室，PFA 同心雾化器，高基体锥）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	1.14
碰撞气流量 (mL/min)	1.65
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.07
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	30
池偏转电压 (V)	2
聚焦透镜电压 (V)	17
反应气 O ₂ (mL/min)	0.114

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸，优级纯盐酸，优级纯氢氟酸，优级纯高氯酸

纯水：18.2 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Ag 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

2.3 样品前处理

样品消解：准确称取标准土壤样品 0.1 g（精确至 0.0001 g）于聚四氟乙烯消解杯中，缓慢加入 8 mL 硝酸，3 mL 氢氟酸和 3 mL 盐酸轻轻摇动使其混匀，电热板上盖 180 °C 加热待其消解完全，加入 2 mL 高氯酸并调节电热板至 150 °C，消解一段时间后，赶酸至近干或湿盐状，用 2 mL 硝酸溶解，超纯水定容。

2.4 标准曲线

用精密移液器量取 Ag 单元素标准溶液配制的母液稀释得到的标准溶液浓度梯度见表 3。

表 3 标准溶液浓度梯度

待测元素	浓度梯度 ($\mu\text{g/L}$)
Ag	0.0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0

3 结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内, 所有待测元素线性相关系数值均大于 0.9999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限, 各元素检出限见表 4。

表 4 部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限及内标元素

待测元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Ag	109 \rightarrow 109	QQ-氧原位	1.0000	0.0006

3.2 精密度测试

为考察仪器测定样品时的稳定性, 以 7 个平行样分别测试, 其结果精密度 $\text{RSD}\% < 2.78\%$ 。

表 5 样品精密度测试结果 (单位: mg/kg)

测试元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	平均值	RSD%
Ag	0.110	0.107	0.106	0.112	0.114	0.113	0.111	0.110	2.78

3.3 准确度测试

以实际标准物质 GSS-29 为实验样本, 检验仪器测试准确度, 结果表明, Ag 元素测试值在认定值的不确定度范围之内。

表 6 GSS-29 土壤标准物质测试 (单位: mg/kg)

元素	认定值	不确定度	测定值
Ag	0.109	0.005	0.110

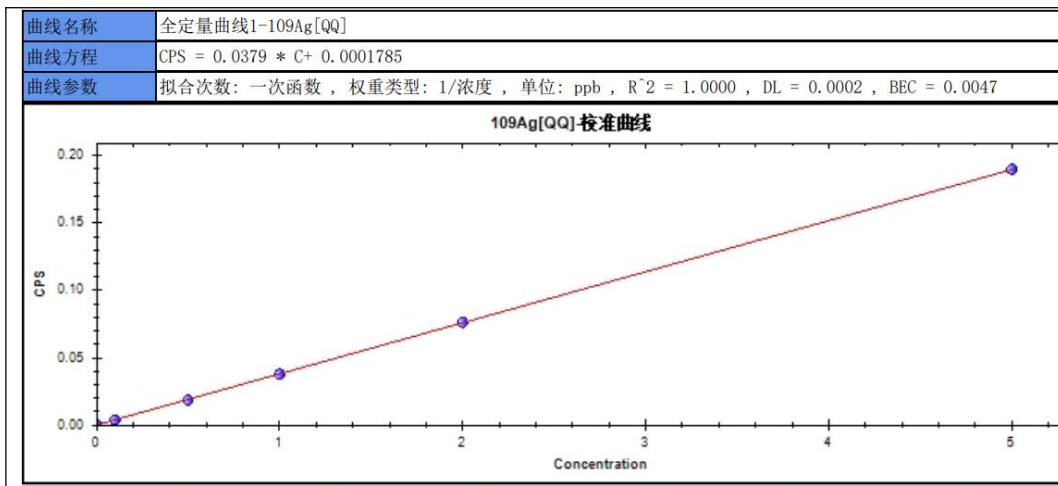
4 结论

本文使用三重四极杆(ICP-MS/MS)氧气原位模式测定土壤样品中的 Ag, 可以实现土壤痕量 Ag 的稳定测试分析。通过对土壤标准物质直接测定分析, 结果表明, 在氧气原位分析模式下, 元素线性相关系数均大于 0.9999, 方法检出限为 0.0006 mg/kg, 测试精密度优于 2.78%, Ag 元素的测试值在认定值的不确定度范围之内, 数据准确度与参考值一致。

5、附录

5.1 标准曲线

Ag[QQ-氧原位]



杭州谱育科技发展有限公司

第五章 食品及添加剂

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定螺旋藻中 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As 等 13 种元素含量

1 前言

螺旋藻系蓝藻纲的一个属,呈螺旋状,蓝绿色,它被联合国粮农组织 (FAO) 誉为“21 世纪最理想和最完善的食品”,蛋白质含量高达 60%~70%,它还含有人体所需要的 18 种氨基酸和铁、铜、锰、硒等。但螺旋藻在培植和生产过程中会吸附对人体有害的铅、镉、砷、汞等元素,对人体健康造成毒害。因此测定螺旋藻中铅、镉、砷等元素含量具有非常重要的卫生学意义。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种高灵敏度、高效率、高选择性、应用范围广泛的多元素同步检测手段,已被广泛应用于各种金属、食品中微量及痕量元素的定性、定量分析。三重四极杆 (ICP-MS/MS) 配备的优越碰撞反应池技术,能够有效的消除干扰,实现 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Ba、Pb 元素的稳定测试。

本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB5009.268-2016),采用超级微波消解样品,结合 ICP-MS/MS 单四极杆碰撞模式测试螺旋藻中的 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Ba、Pb 元素等多种元素含量的测定。实验结果表明,各元素线性相关系数均大于 0.999,方法检出限为 0.001~0.323 mg/kg,方法精密度优于 4.88%。13 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单,测试稳定,效率高,可以为螺旋藻等食品的元素检测分析提供技术支持。

关键词: ICP-MS/MS; 螺旋藻; 碰撞模式; 元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号: EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号: EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置: 高基体配置 (Scott 雾化室, 石英同心雾化器, 高基体锥)	配置: (8 位 35mL TFM 消解管)



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.890
碰撞气流量 (mL/min)	1.25
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.29
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	30

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水

标准溶液：V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Ba、Pb 多种单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品处理：准确称取 0.5000 g（精确到 0.0001 g）螺旋藻粉末放入 8 位 TFM 消解管中，依次加入 4 mL 硝酸、1 mL 水。静止片刻后放入内衬桶中置于超级微波中按设定程序消解。消解完成后将样品转移至 25 mL 塑料容量瓶中，定容至刻度线，升温程序如下：

表 3 超级微波消解螺旋藻程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
10	110	0
10	180	0
10	240	20
预加压 4 MPa		

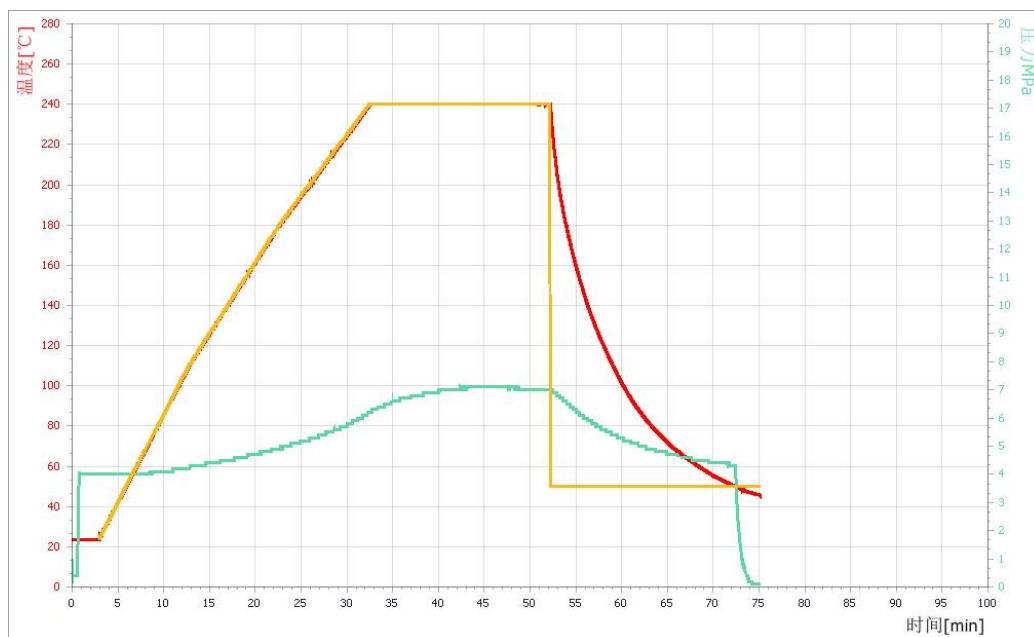


图 1 超级微波消解升温曲线图

3.2 标准曲线

分别精密量取 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Ba、Pb 多种单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	Mn、Cu、Zn、Ba	0/10.0/50.0/100.0/300.0/500
2	V、Cr、Co、Ni、As、Cd、Pb	0/1.0/5.0/10.0/30.0/50.0
3	Sr	0/20.0/100.0/200.0/600.0/1000.0
4	Mo	0/0.10/0.50/1.0/3.0/5.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
V	51	Q2-He	0.99999	0.002
Cr	52	Q2-He	0.99996	0.013
Mn	55	Q2-He	1.00000	0.096
Co	59	Q2-He	1.00000	0.003
Ni	60	Q2-He	0.99999	0.004
Cu	65	Q2-He	0.99994	0.008
Zn	67	Q2-He	0.99998	0.323
As	75	Q2-He	0.99995	0.005
Sr	87	Q2-He	0.99993	0.017

Mo	98	Q2-He	0.99997	0.003
Cd	111	Q2-He	0.99999	0.001
Ba	138	Q2-He	0.99992	0.003
Pb	207	Q2-He	0.99997	0.001

4.2 方法精密度

为考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品物质进样，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 4.88%。

表 6 方法精密度 (mg/kg)

样品	V[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]
平行样-1	0.65	1.59	32.8	0.43	1.48	7.66	41.2
平行样-2	0.7	1.56	31.5	0.42	1.59	7.81	44.2
平行样-3	0.64	1.47	32.12	0.43	1.45	7.55	40.2
平行样-4	0.63	1.58	32.4	0.42	1.49	7.88	40.3
平行样-5	0.64	1.57	31.68	0.43	1.52	7.67	44.0
平行样-6	0.65	1.5	31.72	0.44	1.51	7.54	43.2
平行样-7	0.67	1.49	32.05	0.41	1.49	7.44	42.1
平均值	0.65	1.54	32.04	0.43	1.50	7.65	42.2
RSD%	3.62	3.18	1.42	2.29	2.92	2.03	3.95
样品	As[Q2-He]	Sr[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Cd[Q2-He]	Ba [Q2-He]	Pb[Q2-He]	
平行样-1	0.23	37.2	0.25	0.37	10.5	2.75	
平行样-2	0.23	37.1	0.24	0.35	11.5	2.91	
平行样-3	0.21	35.7	0.27	0.38	10.9	2.68	
平行样-4	0.21	36.9	0.26	0.37	10.4	2.55	
平行样-5	0.22	35.7	0.24	0.36	11.6	2.81	
平行样-6	0.21	37.1	0.25	0.35	10.4	2.88	
平行样-7	0.21	36.3	0.24	0.37	10.6	2.62	
平均值	0.22	36.6	0.25	0.36	10.8	2.74	
RSD%	4.38	1.84	4.62	3.11	4.73	4.88	

4.3 实际样品测试

表 7 螺旋藻样品 (GBW10025) 测定结果及质量控制 (mg/kg)

样品	V[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]	Zn[Q2-He]
平均值	0.66	1.54	32.1	0.43	1.50	7.67	41.9
认定值	0.70±0.07	1.50±0.13	31.7±1.2	0.41±0.03	1.44±0.17	7.7±0.6	42±2
样品	As[Q2-He]	Sr[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Cd[Q2-He]	Ba [Q2-He]	Pb[Q2-He]	
平均值	0.24	36.7	0.28	0.37	11.0	2.78	
认定值	0.22±0.03	36±2	0.30±0.04	0.37±0.03	11.0±0.8	2.8±0.2	

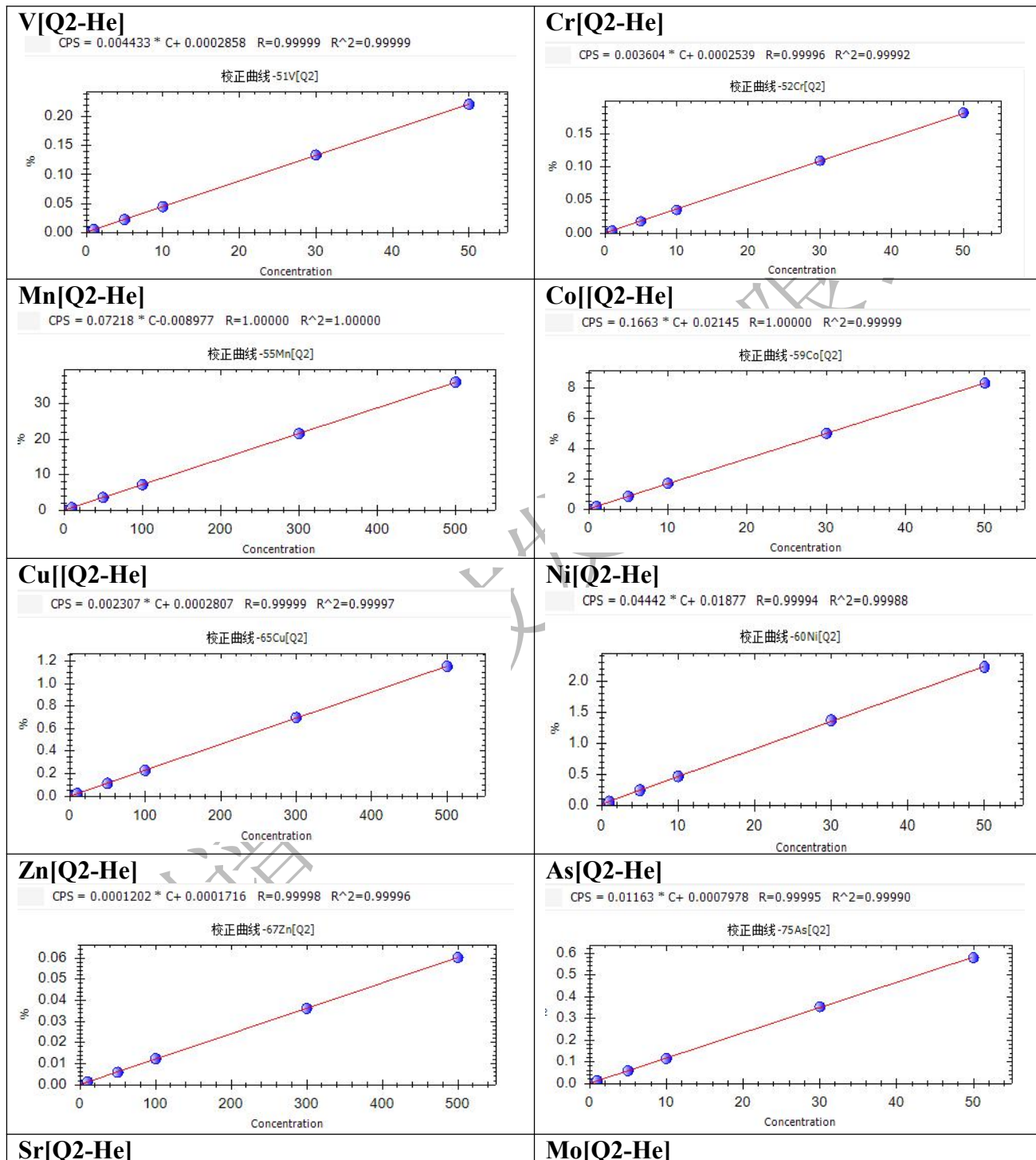
5 结论

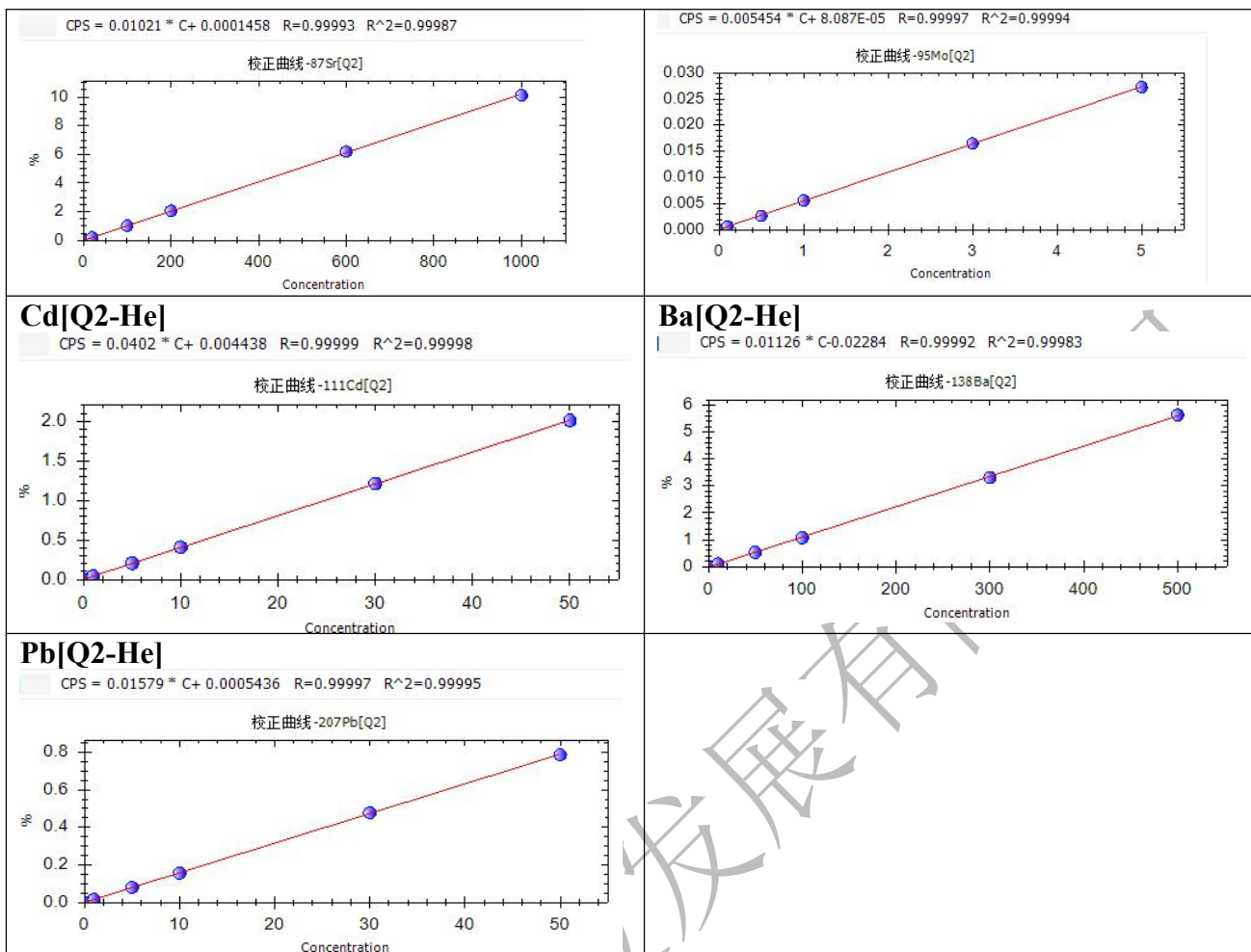
本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB5009.268-2016)，采用超级微波消解样品，结合 ICP-MS/MS 单四极杆碰撞模式测试螺旋藻中的 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Ba、Pb 元素等多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.001~0.323 mg/kg，方法精密度优于 4.88%。14 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，

可以为螺旋藻等食品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线





三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定螺旋藻中 Se 元素含量

1 前言

螺旋藻系蓝藻纲的一个属,呈螺旋状,蓝绿色,它被联合国粮农组织 (FAO) 誉为“21 世纪最理想和最完善的食品”,蛋白质含量高达 60%~70%,它还含有人体所需要的 18 种氨基酸和铁、铜、锰、硒等。但螺旋藻在培植和生产过程中会吸附对人体有害的铅、镉、砷、汞等元素,对人体健康造成毒害。因此测定螺旋藻中铅、镉、砷等元素含量具有非常重要的卫生学意义。

单四极杆 ICP-MS 利用氦气 (He) 碰撞池技术能够消除常见的来自基质的多原子干扰,如 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{45}\text{Sc}^{37}\text{Cl}^+$ 对 $^{77}\text{Se}^+$ 、 $^{78}\text{Se}^+$ 、 $^{82}\text{Se}^+$ 干扰。但食品中 Se 的上机测试浓度达到了 ppb 甚至 ppt 级别,强烈的碰撞反应模式会导致灵敏度损失严重,影响测试精密度和准确度。三重四极杆 (ICP-MS/MS) 配备优越的碰撞反应池技术,能够使 Se 元素在氧气反应模式下发生质量转移,有效的消除多原子干扰以及双电荷离子等干扰,实现 Se 元素的稳定测试。

本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB5009.268-2016),采用超级微波消解样品,提高前处理分析效率,结合 ICP-MS/MS 氧气反应模式对食品中 Se 进行检测分析。实验结果表明,元素线性相关系数大于 0.999,方法检出限为 0.0047 mg/kg,方法精密密度优于 3.92%,Se 元素的测试值在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单,测试稳定,效率高,可以为螺旋藻等食品的元素检测分析提供技术支持。

关键词: ICP-MS/MS; 螺旋藻; 氧气质量转移; Se 元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号: EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号: EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置: 高基体配置 (Scott 雾化室, 石英雾化器, 高基体锥)	配置: (8 位 35mL TFM 消解管)



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.890
碰撞气流量 (mL/min)	1.25
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.29
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	30

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水

标准溶液：Se 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品处理：准确称取 0.5000 g（精确到 0.0001 g）螺旋藻粉末放入 6 位 TFM 消解管中，依次加入 4 mL 硝酸、1 mL 水。静止片刻后放入内衬桶中置于超级微波中按设定程序消解。消解完成后将样品转移至 25 mL 塑料容量瓶中，定容至刻度线，升温程序如下：

表 3 超级微波消解螺旋藻程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
10	110	0
10	180	0
10	240	20
预加压 4 MPa		

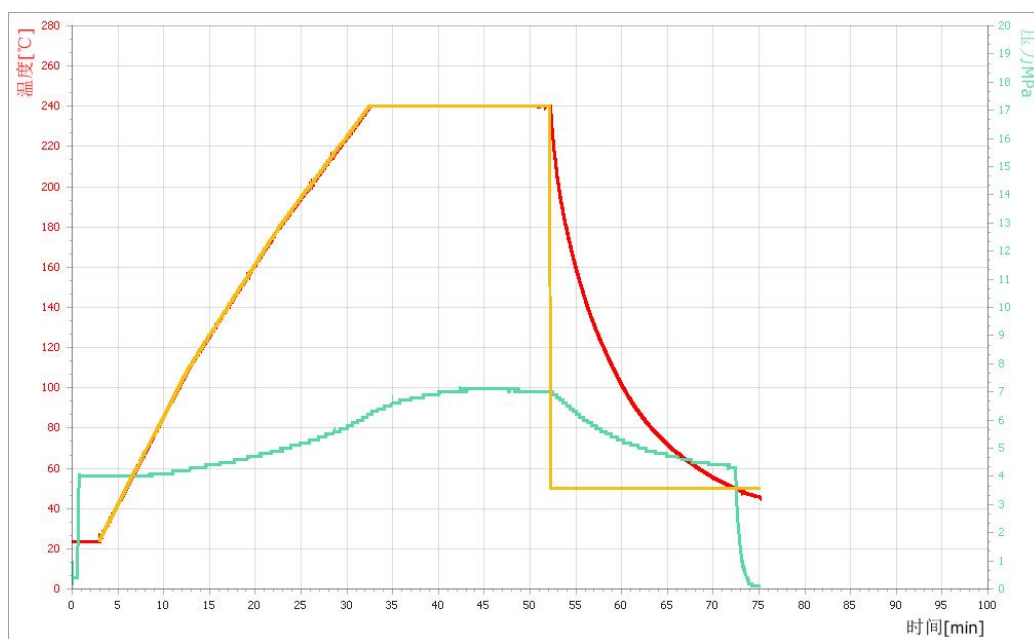


图 1 超级微波消解升温曲线图

3.2 标准曲线

精密量取 Se 单元素标准溶液，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	Se	0/1.0/5.0/10.0/30.0/50.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	仪器类型	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Se	EXPEC 7350	80→96	氧气质量转移	0.9997	0.0047

4.2 方法精密度

将制备的 7 份样品行方法精密度测试，Se 元素精密度测试结果见表 5，方法精密度优于 3.92%，表明该方法精密度良好。

表 5 方法精密度 (单位: mg/kg)

模式	氧气质量转移
质量数	$^{80}\text{Se} \rightarrow ^{96}\text{Se}$
螺旋藻	0.25
螺旋藻	0.23
螺旋藻	0.25

螺旋藻	0.24
螺旋藻	0.25
螺旋藻	0.23
螺旋藻	0.25
平均值	0.24
RSD	3.92

4.3 实际样品测试

表 6 螺旋藻样品（GBW10025）测定结果及质量控制（单位：mg/kg）

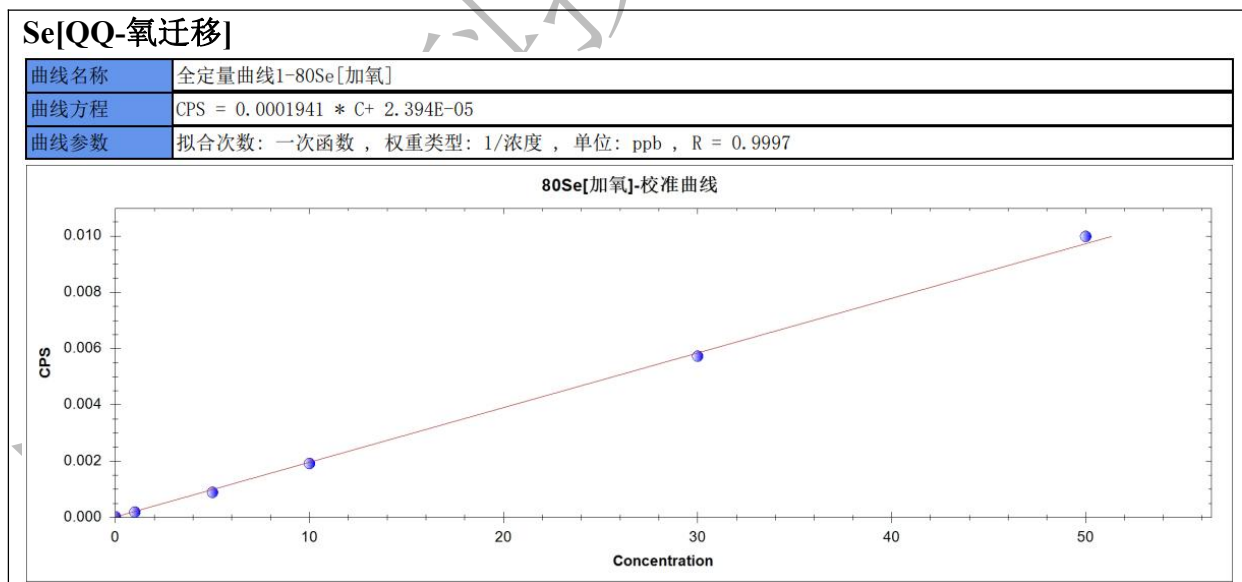
模式	氧气质量转移
质量数	$^{80}\text{Se} \rightarrow ^{96}\text{Se}$
螺旋藻	0.24
认定值	0.24±0.05

5 结论

本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》（GB5009.268-2016），采用超级微波消解样品，结合 ICP-MS/MS 氧气反应模式进行螺旋藻中的 Se 元素含量的测定。实验结果表明，Se 元素的线性相关系数大于 0.999，方法检出限为 0.0047 mg/kg，方法精密度优于 3.92%。Se 元素的测试值在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，可以为螺旋藻等食品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线



三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定豆角中 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr 等 16 种元素含量

1 前言

蔬菜是维生素 C、硫胺素、吡哆醇、烟酸、矿物质、叶酸和膳食纤维的主要来源，对人类的营养和健康起重要作用。在发展中国家，特别是亚洲，蔬菜是营养的主要来源，人们摄入蔬菜的量比肉多，然而由于蔬菜生产基地大多数在城市郊区，这些地方同时也是工业“三废”和城市垃圾处理的集中点，土壤及水中的元素会迁移至蔬菜中，导致蔬菜中重金属含量超标、品质下降，同时不同蔬菜对不同元素的吸收率因品种不同而不同，导致不同品种蔬菜中元素含量存在较大差异，且蔬菜中有些重金属元素对人类的身体健康造成威胁。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）作为一种高灵敏度、高效率、高选择性、应用范围广的多元素同步检测手段，已被广泛应用于各种金属、食品中微量及痕量元素的定性、定量分析。三重四极杆（ICP-MS/MS）配备的优越碰撞反应池技术，能够有效的消除干扰，Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Sb、Ba、Pb 元素的稳定测试。

本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》（GB5009.268-2016），采用超级微波消解样品，结合 ICP-MS/MS 单四极杆碰撞模式测试鸡肉中的 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Sb、Ba、Pb 等多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.003~0.320 mg/kg，方法精密度优于 7.82%。16 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，可以为鸡肉等食品的元素检测分析提供技术支持。

关键词：ICP-MS/MS；豆角；碰撞模式；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）	配置：（18 位 15 mL TFM 消解管）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	1.10
碰撞气流量 (mL/min)	1.25
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.48
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	30

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水

标准溶液：Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Sb、Ba、Pb 多种单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品处理：准确称取 0.5000 g（精确到 0.0001 g）豆角放入 18 位 TFM 消解管中，依次加入 4 mL 硝酸、1 mL 水。静止片刻后放入内衬桶中置于超级微波中按设定程序消解。消解完成后将样品转移至 25 mL 塑料容量瓶中，定容至刻度线，升温程序如下：

表 3 超级微波消解豆角程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
10	110	0
10	180	0
10	240	20
预加压 4 MPa		

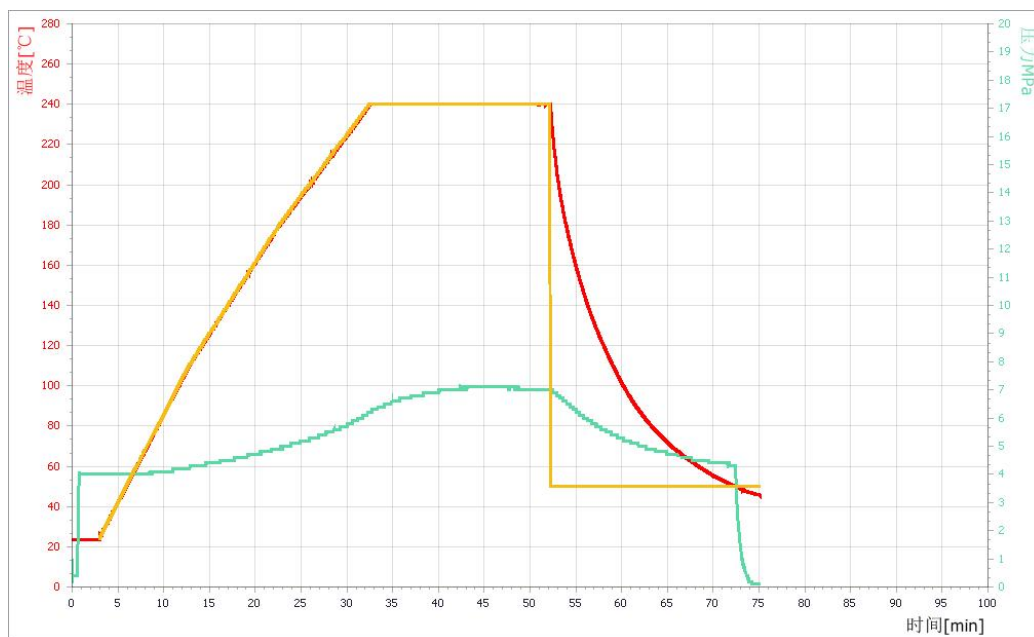


图 1 超级微波消解升温曲线图

3.2 标准曲线

分别精密量取 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Sb、Ba、Pb 多种单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	B、Mn、Cu、Zn、Ti、Ba	0/10.0/50.0/100.0/300.0/500
2	V、Cr、Co、Ni、As、Se、Pb	0/1.0/5.0/10.0/30.0/50.0
4	Mo、Sb	0/0.10/0.50/1.0/3.0/5.0
5	Fe	0/100.0/500.0/1000.0/3000.0/5000.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Ti	47	Q2-He	1.0000	0.028
V	51	Q2-He	1.0000	0.005
Cr	53	Q2-He	1.0000	0.018
Mn	55	Q2-He	1.0000	0.096
Fe	57	Q2-He	1.0000	0.039
Co	59	Q2-He	1.0000	0.003
Ni	60	Q2-He	0.9999	0.004
Cu	63	Q2-He	1.0000	0.008
Zn	68	Q2-He	0.9999	0.320

As	75	Q2-He	1.0000	0.005
Se	78	Q2-He	0.9997	0.010
Sr	88	Q2-He	1.0000	0.015
Mo	98	Q2-He	1.0000	0.003
Sb	123	Q2-He	1.0000	0.003
Ba	138	Q2-He	0.9999	0.008
Pb	208	Q2-He	1.0000	0.003

4.2 方法精密度

为考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品物质进样，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 3.34%。

表 6 方法精密度 (mg/kg)

样品	Ti[Q2-He]	V[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Fe[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]
平行样-1	24.9	0.554	0.744	28.9	312	0.311	4.41	9.14
平行样-2	23.5	0.557	0.725	28.4	340	0.291	4.23	8.61
平行样-3	22.3	0.55	0.707	29.7	330	0.300	4.14	9.26
平行样-4	23.6	0.553	0.725	29.0	327	0.301	4.26	9.00
平行样-5	23.5	0.554	0.715	29.4	325	0.302	4.3	8.91
平行样-6	23.8	0.551	0.712	29.6	343	0.305	4.42	9.11
平行样-7	23.4	0.556	0.735	29.1	330	0.304	4.45	9.13
平均值	23.6	0.553	0.723	29.2	330	0.302	4.32	9.02
RSD%	3.23	0.604	1.82	1.54	3.09	2.01	2.67	2.36
样品	Zn[Q2-He]	As[Q2-He]	Se[Q2-He]	Sr[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Ba[Q2-He]	Pb[Q2-He]
平行样-1	32.2	0.17	0.043	56.1	5.36	0.028	11.5	0.671
平行样-2	31.7	0.152	0.042	58.4	5.35	0.032	11.0	0.672
平行样-3	32.1	0.163	0.044	57.6	5.34	0.030	11.2	0.667
平行样-4	32.0	0.162	0.043	57.4	5.35	0.030	11.2	0.670
平行样-5	32.4	0.161	0.044	57.3	5.29	0.025	11.3	0.671
平行样-6	33.1	0.153	0.045	56.8	5.2	0.031	11.5	0.67
平行样-7	31.5	0.152	0.046	57.3	5.12	0.029	11.5	0.673
平均值	32.1	0.159	0.044	57.3	5.29	0.029	11.3	0.671
RSD%	1.62	4.31	3.07	1.23	1.75	7.82	1.70	0.284

4.3 实际样品测试

表 7 豆角样品 (GSB-12) 测定结果及质量控制 (mg/kg)

样品	Ti[Q2-He]	V[Q2-He]	Cr[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Fe[Q2-He]	Co[Q2-He]	Ni[Q2-He]	Cu[Q2-He]
平均值	23.5	0.553	0.725	29.0	327	0.301	4.26	9.00
认定值	21±4	0.51±0.06	0.66±0.08	29.5±1.4	330±20	0.29±0.02	4.4±0.3	8.7±0.5
样品	Zn[Q2-He]	As[Q2-He]	Se[Q2-He]	Sr[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Sb[Q2-He]	Ba[Q2-He]	Pb[Q2-He]
平均值	32.0	0.162	0.043	57.3	5.35	0.030	11.3	0.671
认定值	32±2	0.15±0.02	0.043±0.015	55±3	4.9±0.4	0.028±0.005	11.4±0.7	0.66±0.07

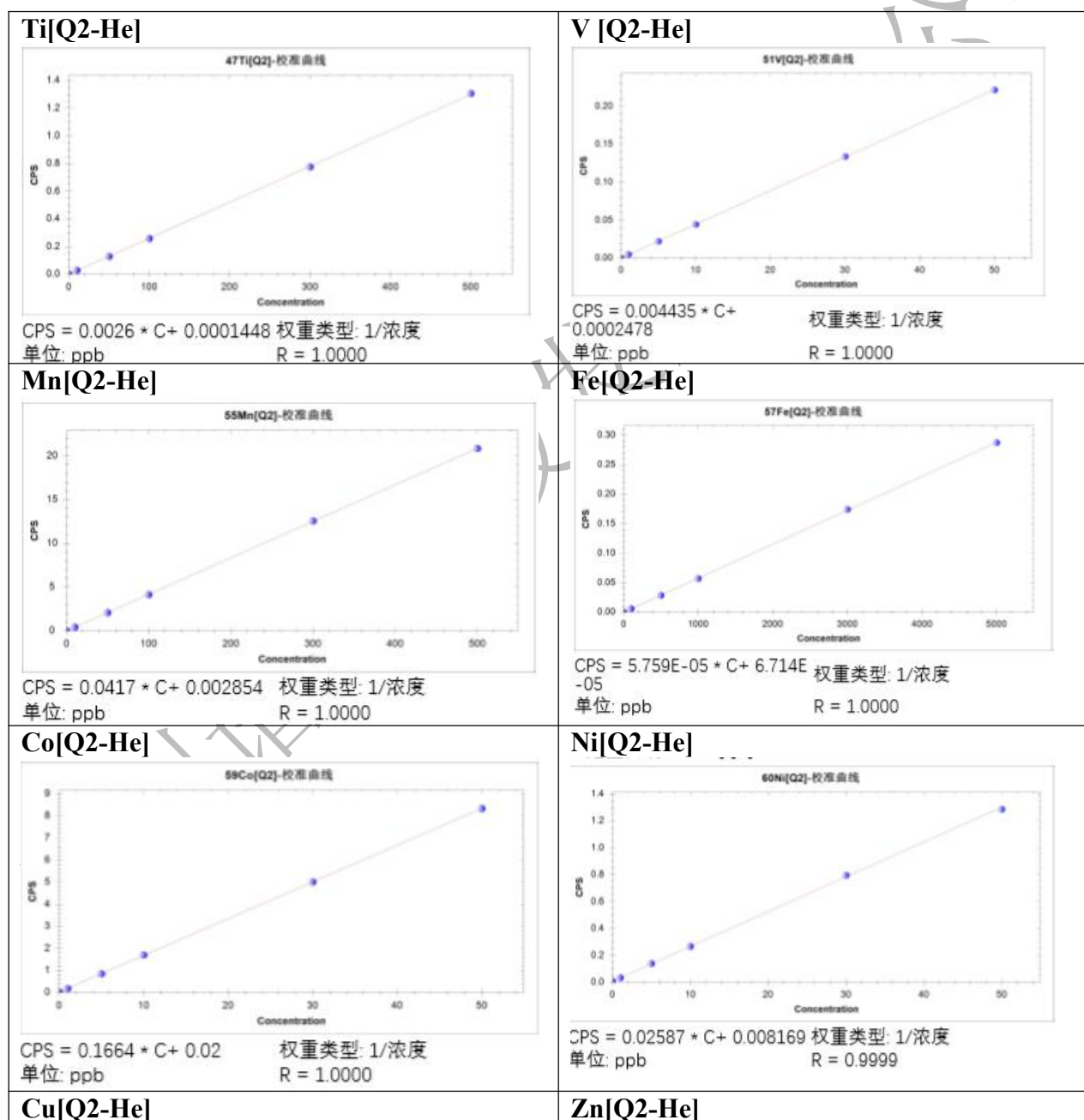
5 结论

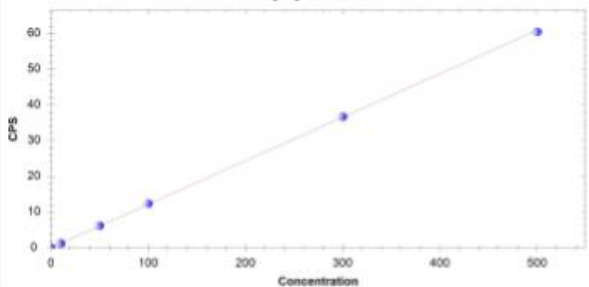
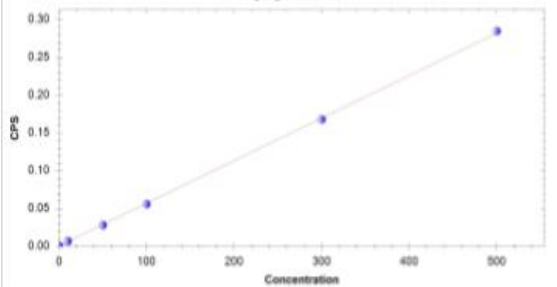
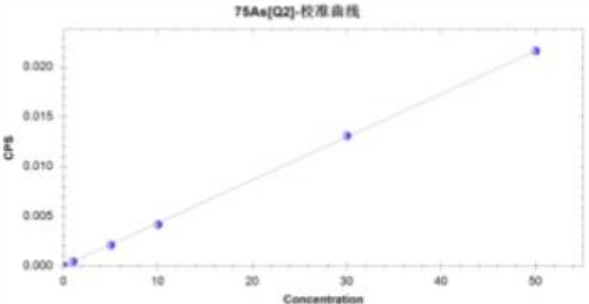
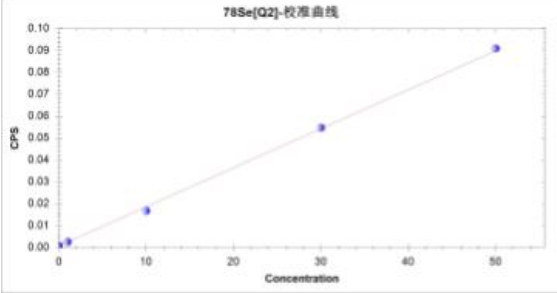
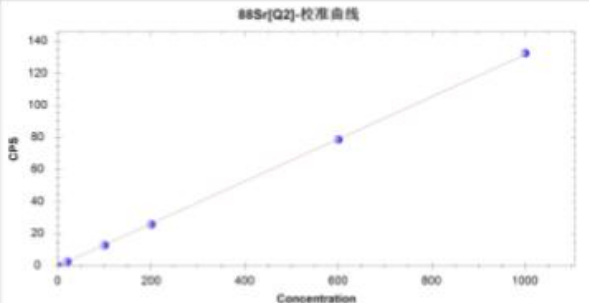
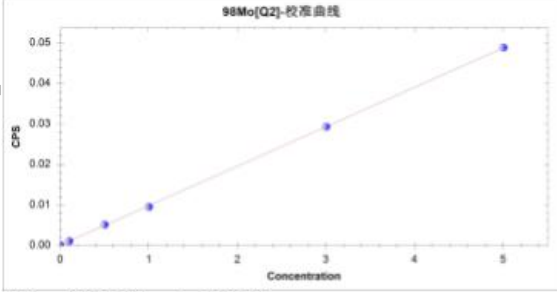
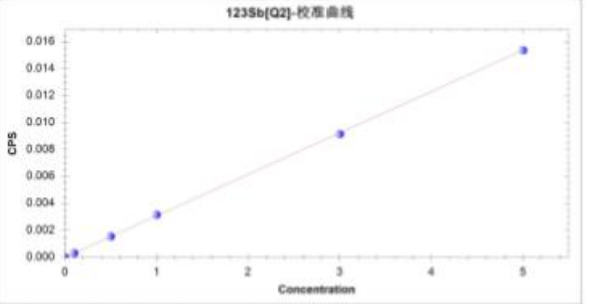
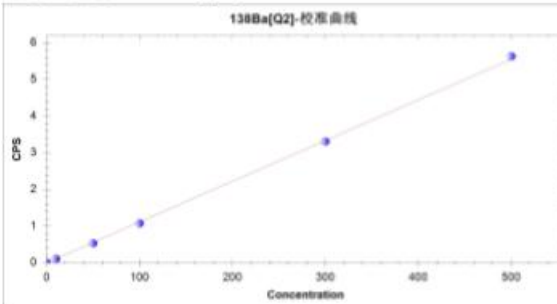
本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB5009.268-2016)，采用超级微

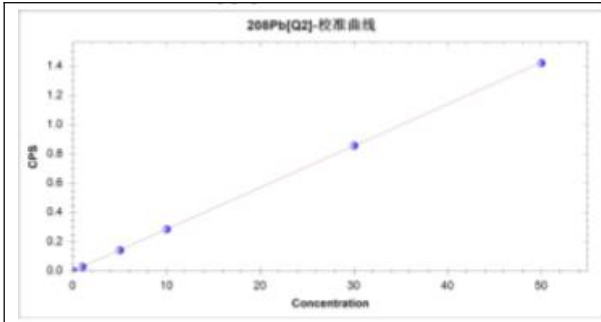
波消解样品，结合 ICP-MS/MS 单四极杆碰撞模式测试豆角中的 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Sb、Ba、Pb 等多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.003~0.320 mg/kg，方法精密度优于 7.82%。16 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，可以为豆角等食品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线



<p>63Cu[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.1217 * C + 0.03948 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 1.0000</p>	<p>68Zn[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.0005627 * C + 0.0007343 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 0.9999</p>
<p>As[2-He]</p> <p>75As[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.0004314 * C + 3.039E-05 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 1.0000</p>	<p>Se[Q2-He]</p> <p>78Se[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.001779 * C + 0.0009444 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 0.9997</p>
<p>Sr[Q2-He]</p> <p>88Sr[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.1317 * C + 0.001958 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 1.0000</p>	<p>Mo[Q2-He]</p> <p>98Mo[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.009745 * C + 8.898E-05 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 1.0000</p>
<p>Sb[Q2-He]</p> <p>123Sb[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.003076 * C + 5.512E-06 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 1.0000</p>	<p>Ba[Q2-He]</p> <p>138Ba[Q2]-校准曲线</p>  <p>CPS = 0.0111 * C + 0.002082 权重类型: 1/浓度 单位: ppb R = 0.9999</p>
<p>Pb[Q2-He]</p>	



CPS = 0.02848 * C +
0.0009832
单位: ppb

权重类型: 1/浓度
R = 1.0000

杭州谱育科技发展有限公司

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定鸡肉中 B、Na、K、Mn、Fe、Zn、As 等 12 种元素含量

1 前言

食品安全和环境污染问题现已成为全世界普遍关心的热点问题。而肉类食品安全不仅关系到人类健康，在一定程度上可影响到肉类食品行业的经济发展和社会稳定。近年来,随着经济的发展,养殖业发展迅速，各种饲料添加剂也应运而生，特别是重金属添加剂。重金属污染通过食物链在农产品食品中富集，经人们食用后而富集在人体内，达到一定含量时会危害人体健康。因此，对食品中的重金属含量进行快速检测和有效控制，急需研究人员探求和解决。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为一种高灵敏度、高效率、高选择性、应用范围广泛的多元素同步检测手段，已被广泛应用于各种金属、食品中微量及痕量元素的定性、定量分析。三重四极杆（ICP-MS/MS）配备的优越碰撞反应池技术，能够有效的消除干扰，B、Na、K、Mg、Mn、Fe、Zn、As、Se、Mo、Ba、Pb 元素的稳定测试。

本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》（GB5009.268-2016），采用超级微波消解样品，结合 ICP-MS/MS 单四极杆碰撞模式测试鸡肉中的 B、Na、K、Mg、Mn、Fe、Zn、As、Se、Mo、Ba、Pb 等多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数、均大于 0.999，方法检出限为 0.001~0.809 mg/kg，方法精密度优于 4.57%。12 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，可以为鸡肉等食品的元素检测分析提供技术支持。

关键词：ICP-MS/MS；鸡肉；碰撞模式；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）	配置：（18 位 15 mL TFM 消解管）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	1.15
碰撞气流量 (mL/min)	1.25
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.50
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	30

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水

标准溶液：B、Na、Mg、K、Mn、Fe、Zn、As、Se、Mo、Ba、Pb 多种单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

样品处理：准确称取 0.5000 g（精确到 0.0001 g）鸡肉粉末放入 18 位 TFM 消解管中，依次加入 4 mL 硝酸、1 mL 水。静止片刻后放入内衬桶中置于超级微波中按设定程序消解。消解完成后将样品转移至 25 mL 塑料容量瓶中，定容至刻度线，升温程序如下：

表 3 超级微波消解鸡肉程序

升温时间/min	温度/°C	保温时间/min
10	110	0
10	180	0
10	240	20
预加压 4 MPa		

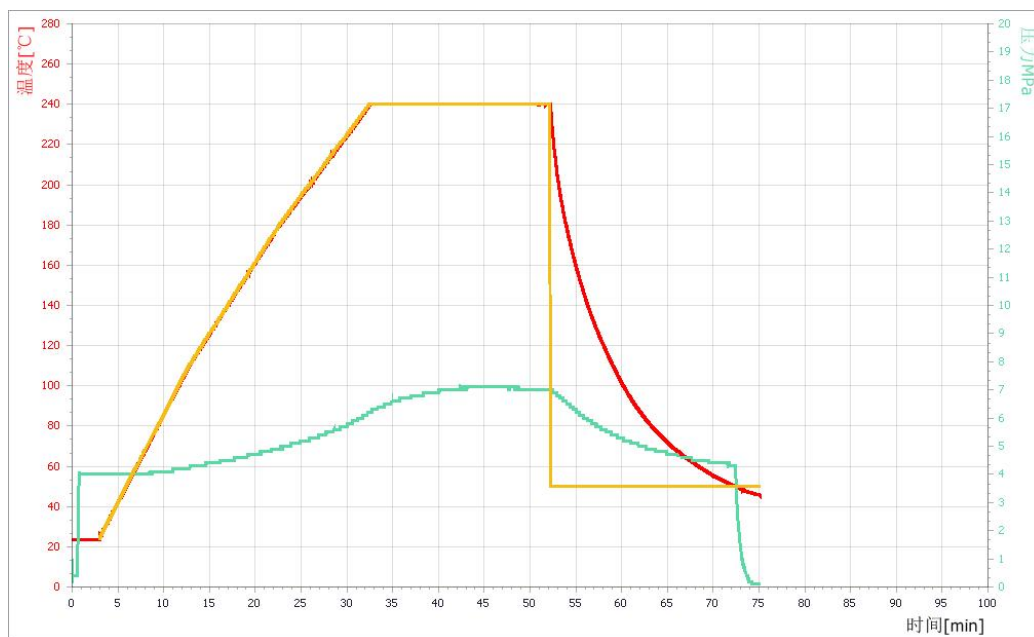


图 1 超级微波消解升温曲线图

3.2 标准曲线

分别精密量取 B、Na、Mg、K、Mn、Fe、Zn、As、Se、Mo、Ba、Pb 多种单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	B、Mn、Zn、Ba	0/10.0/50.0/100.0/300.0/500
2	As、Se、Pb	0/1.0/5.0/10.0/30.0/50.0
4	Mo	0/0.10/0.50/1.0/3.0/5.0
5	Na、K、Mg	0/400.0/20000/4000.0/12000.0/20000.0
6	Fe	0/100.0/500.0/1000.0/3000.0/5000.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
B	11	Q2-He	0.9998	0.013
Na	23	Q2-He	0.9999	0.809
Mg	24	Q2-He	1.0000	0.059
K	39	Q2-He	1.0000	0.298
Mn	55	Q2-He	0.9999	0.005
Fe	57	Q2-He	1.0000	0.039
Zn	68	Q2-He	1.0000	0.015
As	75	Q2-He	0.9999	0.003

Se	78	Q2-He	0.9995	0.009
Mo	96	Q2-He	0.9998	0.003
Ba	138	Q2-He	0.9998	0.003
Pb	208	Q2-He	1.0000	0.001

4.2 方法精密度

为考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品物质进样，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 4.57%。

表 6 方法精密度 (mg/kg)

样品	B[Q2-He]	Na[Q2-He]	Mg[Q2-He]	K[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Fe[Q2-He]
平行样-1	0.701	1390	1360	1470	1.67	28.0
平行样-2	0.706	1370	1360	1440	1.67	28.5
平行样-3	0.725	1380	1340	1500	1.59	30.2
平行样-4	0.711	1380	1350	1480	1.64	28.9
平行样-5	0.705	1360	1350	1460	1.65	30.2
平行样-6	0.710	1380	1360	1480	1.62	29.3
平行样-7	0.708	1370	1400	1490	1.63	29.5
平均值	0.709	1376	1360	1474	1.64	29.2
RSD%	1.07	3.94	4.57	1.35	1.74	2.86
样品	Zn[Q2-He]	As[Q2-He]	Se[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Ba [Q2-He]	Pb[Q2-He]
平行样-1	26.9	0.112	0.512	0.105	1.58	0.106
平行样-2	26.1	0.113	0.513	0.1	1.6	0.099
平行样-3	26.4	0.121	0.531	0.107	1.49	0.107
平行样-4	26.8	0.119	0.519	0.1	1.62	0.1
平行样-5	26.9	0.121	0.521	0.105	1.53	0.105
平行样-6	26.1	0.112	0.52	0.102	1.51	0.104
平行样-7	26.8	0.115	0.515	0.103	1.6	0.103
平均值	26.6	0.116	0.519	0.103	1.56	0.103
RSD%	1.37	3.53	1.24	2.59	3.25	2.89

4.3 实际样品测试

表 7 鸡肉样品 (GSB-9) 测定结果及质量控制 (mg/kg)

样品	B[Q2-He]	Na[Q2-He]	Mg[Q2-He]	K[Q2-He]	Mn[Q2-He]	Fe[Q2-He]
平均值	0.709	1380	1360	1474	1.64	29.2
认定值	0.76±0.13	1440±90	1280±100	1460±700	1.65±±0.07	31±3
样品	Zn[Q2-He]	As[Q2-He]	Se[Q2-He]	Mo[Q2-He]	Ba [Q2-He]	Pb[Q2-He]
平均值	26.6	0.116	0.519	0.103	1.56	0.103
认定值	26±1	0.109±0.013	0.49±0.06	0.11±0.01	1.5±0.4	0.11±0.02

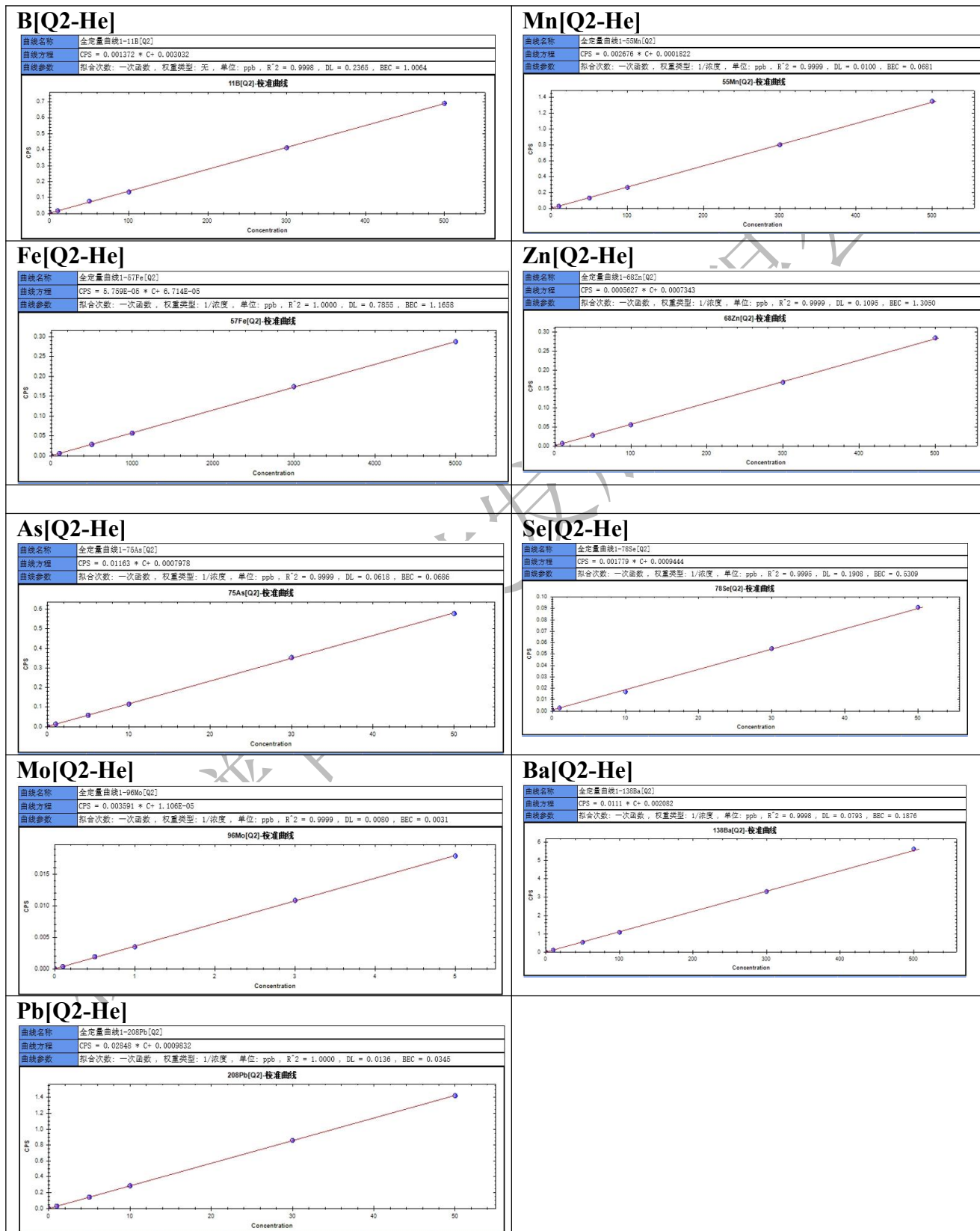
5 结论

本文参照《食品安全国家标准食品中多元素的测定》(GB5009.268-2016)，采用超级微波消解样品，结合 ICP-MS/MS 单四极杆碰撞模式测试鸡肉中的 B、Na、Mg、K、Mn、Fe、Zn、As、Se、Mo、Ba、Pb 元素等多种元素含量的测定。实验结果表明，各元素线性相关系数 (r) 均大于 0.999，方法检出限为 0.001~0.809 mg/kg，方法精密度优于 4.57%。12 种元素的测试值都在认定值的不确定度范围之内。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，可以

为鸡肉等食品的元素检测分析提供技术支持。

6 附录

6.1 标准曲线



第六章 生物医疗

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定血液中 9 种微量元素含量

1 前言

微量元素在人体内含量虽然极微小，但具有强大的生物学作用。它们参与酶、激素维生素和核酸的代谢过程，其生理功能主要表现为协助输送宏量元素；作为酶的组成成分或激活剂；在激素和维生素中起独特作用；影响核酸代谢等。在临床医学中，通过对血液中微量元素的含量进行分析，可以判断人体的健康状况，对某些元素急性或慢性中毒进行诊断，并以此为参考制定后续的治疗方案。

电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）具有灵敏度高、检出限低、动态线性范围宽、分析效率高、可多元素同时测定、谱线简单、干扰较少等优势。特别是在临床医学无机元素分析领域，这些优势更加显著。目前国标中存在一些 ICP-MS 测定血液中单元素的相关标准，比如《血中铅的测定-第 2 部分：电感耦合等离子体质谱法》（GBZ/T 316.2-2018）和《血中镉的测定-第 2 部分：电感耦合等离子体质谱法》（GBZ/T 317.2-2018）等。但是有关 ICP-MS 同时测定血液中多种元素的标准则相对较少，比如《血液中铬、镉、砷、铊和铅的测定-电感耦合等离子体质谱法》（SF/Z JD0107012-2011），且该标准中规定血液样品分析前需要做消解前处理，不太适用于临床血液样品的快速分析。

鉴于临床医学中多元素同时快速测定的需求日益增长，本文以谱三重四极杆(ICP-MS/MS)为例，提供一种同时测定血液中 Ca、Mg、As、Cu、Fe、Mn、Pb、Se、Zn 共 9 种元素的方案，该方法无需消解，可将血液样品稀释处理后直接进样分析，快速便捷。实验结果表明，各元素线性相关系数均大于 0.999，方法检出限为 0.00008~ 0.01624 mg/kg，方法精密密度优于 2.51%，加标回收率都处在 88.41%~112.90%之间。该方法稳定可靠，可以为血液中微量元素的检测分析提供技术支持。

关键词：ICP-MS/MS；氧气反应模式；碰撞模式；微量元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS

配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.895
碰撞气流量 (mL/min)	1.57
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	2.7
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
反应气 O ₂ (mL/min)	0.2

2.2 试剂及标准品

试剂：Triton X-100、优级纯硝酸、优级纯异丙醇；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：多元素混标溶液（1000 μg/mL，国家有色金属研究院）、多元素内标溶液。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

(1) 配制血液样品稀释剂：0.5%硝酸+0.01%曲拉通+2%异丙醇，取 5 mL 硝酸、0.1 mL 曲拉通和 20 mL 异丙醇，用超纯水稀释混匀定容到 1000 mL。

(2) 血液样本前处理：取 0.5 mL 血液用稀释剂稀释至 10 mL，上下摇晃均匀后涡旋 10 分钟，5000 r/min 离心 10 分钟，取上清液进样测试。（注意：血液取样前须尽量摇晃均匀）

3.2 标准曲线

分别精密量取 Ca、Mg、Fe、As、Cu、Mn、Pb、Se、Zn 单元素标准溶液配制混标，稀释得到的标准溶液，浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	Ca、Mg、Fe	0.0/5.0/10.0/50.0/100.0/500.0/1000.0/5000.0
2	As、Cu、Mn、Pb、Se、Zn	0.0/0.50/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0/500.0

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

在表 3 所示的浓度范围内, 所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。将全程序样品空白连续分析 11 次, 所得结果以 3 倍标准偏差稀释倍数计算各元素检出限, 见表 3。各元素测定质量数、分析模式、线性相关性也列于表 4, 典型的标准曲线图见附录。

表 4 测定元素质量数、相关系数及检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Mg	24	Q2-He	0.9997	0.00118
Ca	44	Q2-He	0.9999	0.01624
Mn	55→55	QQ-He	0.9999	0.0004
Fe	57	Q2-He	1.0000	0.007
Cu	65	Q2-He	0.9999	0.0005
Zn	66	Q2-He	1.0000	0.00188
As	75→91	QQ-氧迁移	1.0000	0.0008
Se	78	Q2-He	1.0000	0.00448
Pb	207	Q2-He	1.0000	0.00008

4.2 方法精密度

为考察分析方法的稳定性, 以制备的 7 个实际血液样品进样, 进行方法精密度测试, 各元素精密度测试结果见表 5, 各元素的测定值的 RSD 值均优于 2.51%, 表明该方法精密度良好。

表 5 方法精密度 ($\mu\text{g/L}$)

样品名称	Mg [Q2-He]	Ca [Q2-He]	Mn [QQ-He]	Fe [Q2-He]	Cu [Q2-He]	Zn [Q2-He]	As [QQ-氧迁移]	Se [Q2-He]	Pb [Q2-He]
血液-1	41864	61388	25.61	303740	828	4920	1.21	25.6	96.0
血液-1	41968	60570	23.87	316980	879	5144	1.28	23.9	94.6
血液-1	41916	60979	24.74	310360	853	5032	1.24	24.7	95.3
血液-1	41901	61318	24.61	303740	828	4920	1.22	24.6	96.1
血液-1	41892	61570	24.87	316980	879	5144	1.25	24.9	95.6
血液-1	41892	61279	24.74	310360	853	5032	1.26	24.7	95.3
血液-1	41954	61198	25.012	309921	865	5012	1.19	25.0	95.7
平均值	41912	61186	24.78	310297	855	5029	1.24	24.8	95.5
RSD(%)	0.09	0.53	2.09	1.74	2.49	1.82	2.51	0.54	0.66

4.3 实际样品测试

血液样品中元素含量结果见表 6。

表 6 血液样品测定浓度 (单位: $\mu\text{g/L}$)

样品名称	Mg [Q2-He]	Ca [Q2-He]	Mn [QQ-He]	Fe [Q2-He]	Cu [Q2-He]	Zn [Q2-He]	As [QQ-氧迁移]	Se [Q2-He]	Pb [Q2-He]
血液-1	41916	60979	24.7	310360	853	5032	1.24	95.3	27.3
加标回收率(%)	103.37	111.07	108.72	108.50	107.59	101.01	99.16	101.70	91.44

血液-2	38872	60989	24.2	284400	1072	5073	1.23	77.0	39.5
加标回收率(%)	110.01	112.01	112.13	89.49	100.20	102.03	91.71	96.83	99.30
血液-3	45149	67564	28.7	336440	1018	4027	2.73	109.9	24.5
加标回收率(%)	110.35	111.42	110.46	109.30	104.11	100.55	100.75	106.64	92.53
血液-4	45809	70545	22.2	281910	1082	6089	1.95	104.3	22.1
加标回收率(%)	109.40	106.60	103.02	105.00	103.49	102.90	103.70	104.27	105.95
血液-5	42879	73048	28.7	283080	864	5893	1.57	114.9	22.4
加标回收率(%)	111.34	107.53	112.90	94.81	99.13	93.52	93.45	100.22	91.84
血液-6	45147	76166	27.2	266550	924	4649	1.44	70.9	36.9
加标回收率(%)	108.83	104.30	112.88	91.11	98.51	94.02	102.92	110.54	93.35
血液-7	42997	70926	23.7	293020	1170	4169	1.81	120.92	26.6
加标回收率(%)	109.27	111.19	110.04	89.60	105.73	95.40	102.18	112.60	93.34
血液-8	46058	71089	28.9	281140	1041	5415	2.02	115.	24.4
加标回收率(%)	108.09	103.15	110.78	88.67	96.16	91.07	100.22	110.05	95.41
血液-9	35271	76420	22.4	287140	980	5454	1.50	101.9	24.6
加标回收率(%)	110.67	111.90	112.60	91.33	95.24	91.29	101.66	110.04	88.41
血液-10	43717	75327	19.9	377370	850	5042	2.03	101.9	32.6
加标回收率(%)	107.75	105.19	112.04	108.69	96.12	94.25	100.76	104.55	88.96

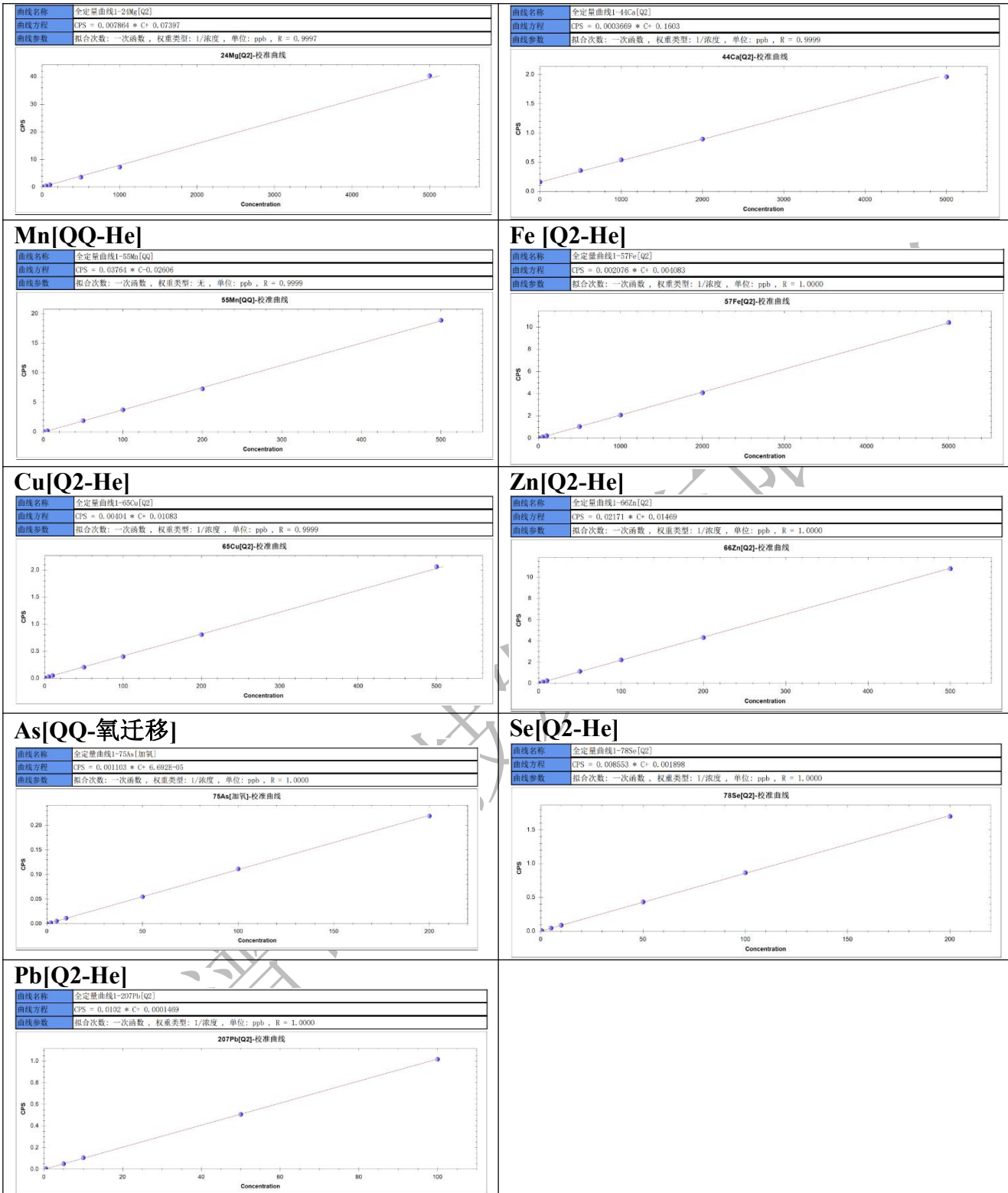
5 结论

方法采用 ICP-MS/MS 电感耦合等离子质谱仪对血液样本中的 9 种元素进行了分析。从实验结果来看，所建立标准曲线的线性系数均大于 0.999，样品平行性较好；对于各元素采取合适的加标浓度进行加标实验，加标回收率都处在 88.41%~112.90%之间。上述测试结果证明，对于血液这种具有复杂基体的生物样品，在开启碰撞模式的情况下，碰撞模式能有效消除基体干扰，保持较高的灵敏度、稳定性、准确度和精密度。综上，使用 ICP-MS/MS 通过此方案可以快速精准地完成血液中多种元素的同时测定。

6 附录

6.1 标准曲线

Mg [Q2-He]	Ca [Q2-He]
-------------------	-------------------



第七章 洗化日用

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中 37 种元素含量

1 前言

近年来，化妆品的种类日益繁多，由此而产生的产品质量问题也随之而来，其中化妆品中重金属超标问题受到了广大人民的关注。化妆品在使用过程中直接接触人体相应的部位，其中某些金属元素的存在将损害皮肤，有的元素甚至可以沿毛孔和呼吸道进入体内，对人体健康产生严重危害，因此对化妆品的金属元素必须严格限制。传统检测化妆品金属含量方法有分光光度法、原子吸收法、原子荧光法、电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体光谱法。

由于电感耦合等离子体质谱法具有分析元素多，效率高，灵敏度高等优点。本文参照《化妆品安全技术规范》，采用超级微波对市场四类化妆品进行前处理，电感耦合等离子体质谱法对化妆品中 37 种元素含量进行测定。结果表明四类化妆品中 37 种元素线性相关系数均大于 0.9997，仪器检出限为 0.001-0.120 mg/kg，测试精密度低于 2.60%，37 种元素的加标回收率均在 80.14-119.27%之间。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行化妆品中金属含量的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词：ICP-MS；化妆品；超级微波；金属元素

2 仪器及试剂

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）	配置：（18 位 15 mL TFM 消解管）
	

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.888
碰撞气流量 (mL/min)	1.57
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	1.71
采样锥	Ni 锥
驻留时间 (ms)	20
反应气 O ₂ (mL/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：优级纯硝酸；优级纯过氧化氢；备注：可采购更高纯度试剂(G3 等级)

纯水：18.25MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr 多元素标准溶液, 100 μg/mL, 国家有色金属研究院；La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 多元素标准溶液, 1000 μg/mL, 国家有色金属研究院；In, Cs, Ag, Hg, Rb 单元素标准溶液, 1000 μg/mL, 国家有色金属研究院；Th 单元素标准溶液, 100 μg/mL, 国家有色金属研究院。

2.3 样品处理

样品消解：准确称取化妆品样品 0.2 g（精确至 0.0001 g）于微波消解管中，缓慢加入 3 mL 硝酸，1 mL 过氧化氢，轻轻摇动使其混匀使其在超级微波中消解。结束后定容至 50 mL，若消解后有沉淀则过滤后测试，微波消解程序如下。

表 3 微波升温程序

序号	升温时间/min	目标温度/°C	保温时间/min
1	5	室温---120	3
2	5	120---160	3
3	5	160---180	20

预加压：4.0 MPa

2.4 标准曲线

分别精密量取单元素标准溶液配制的混标稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 4 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y	0.0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0
2	Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Sr, Cd, Ba, Tl, Pb, Bi	0.0/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0/20.0/50.0/100.0/200.0
3	Rb, In, Cs, Th	0.0/0.1/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0
4	Ag	0.0/0.1/0.5/1.0/2.0
5	Hg	0.0/0.5/1.0/2.0/5.0/10.0

3 测试结果与分析讨论

3.1 标准曲线与检出限

在表 4 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 5。

表 5 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
Li	7	0.9999	0.076
Be	9	0.9999	0.032
Sc	45	0.9999	0.022
V	51	0.9999	0.011
Cr	52	0.9999	0.033
Mn	55	0.9999	0.020
Co	59	0.9999	0.024
Ni	60	0.9999	0.052
Cu	65	0.9999	0.120
As	75	0.9999	0.042
Rb	85	0.9999	0.008
Sr	88	0.9999	0.015
Ag	107	0.9999	0.009
Cd	111	0.9999	0.010
In	115	0.9999	0.003
Cs	133	0.9999	0.003
Ba	137	0.9999	0.049
Hg	202	0.9997	0.046
Tl	203	0.9999	0.020
Pb	207	0.9999	0.009
Bi	209	0.9999	0.013
Th	232	0.9999	0.035
La	139	0.9999	0.006
Ce	140	0.9999	0.008
Pr	141	0.9999	0.002
Nd	146	0.9999	0.014
Dy	163	0.9999	0.004
Er	166	0.9999	0.006
Eu	153	0.9999	0.003
Gd	157	0.9999	0.010
Ho	165	0.9999	0.001
Lu	175	0.9999	0.001
Sm	147	0.9999	0.004
Tb	159	0.9999	0.005
Tm	169	0.9999	0.001
Y	89	0.9999	0.004
Yb	172	0.9999	0.002

3.2 测试精密度

使用 7 个口红样品加标后溶液连续进样，根据测试结果评价测试精密度，各元素精密度整体 RSD<2.60%，具体测试结果见表 6。

表 6 方法精密度各元素测试结果 (单位: $\mu\text{g/L}$)

元素	Li	Be	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni
精密度-1	88.3	8.9	9.2	19.6	13.0	70.7	6.34	8.41
精密度-2	90.4	9.0	9.4	19.4	12.6	69.3	6.07	8.15
精密度-3	88.5	9.1	9.2	19.4	13.1	71.0	6.55	8.57
精密度-4	86.0	8.7	9.1	20.2	13.2	71.9	6.39	8.52
精密度-5	88.3	8.9	9.1	19.6	13.0	70.7	6.34	8.41
精密度-6	87.6	8.9	9.3	19.7	13.1	71.2	6.43	8.50
精密度-7	87.2	8.9	9.2	19.8	13.1	71.5	6.47	8.55
均值	88.0	8.9	9.2	19.7	13.0	70.9	6.37	8.44
RSD%	1.53	1.39	1.17	1.43	1.41	1.19	2.38	1.70
元素	Cu	As	Rb	Sr	Ag	Cd	In	Cs
精密度-1	7.62	5.54	152.2	46.4	0.500	5.33	6.73	22.7
精密度-2	7.57	5.57	155.1	45.7	0.490	5.52	6.95	23.0
精密度-3	7.77	5.75	152.7	47.6	0.500	5.36	6.75	22.8
精密度-4	7.51	5.30	150.6	46.1	0.500	5.1	6.57	22.6
精密度-5	7.62	5.54	150.9	46.4	0.500	5.33	6.66	22.5
精密度-6	7.63	5.53	153.3	46.7	0.480	5.26	6.81	22.8
精密度-7	7.64	5.53	151.6	46.8	0.500	5.23	6.66	22.7
均值	7.62	5.54	152.4	46.5	0.500	5.30	6.73	22.7
RSD%	1.04	2.36	1.01	1.29	1.59	2.44	1.82	0.76
元素	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	La	Ce
精密度-1	261	0.580	5.89	4.64	4.83	6.95	5.67	6.52
精密度-2	260	0.590	5.98	4.78	4.87	7.15	5.65	6.55
精密度-3	264	0.580	5.91	4.47	4.77	6.98	5.83	6.64
精密度-4	259	0.600	5.78	4.67	4.84	6.83	5.72	6.57
精密度-5	261	0.590	5.89	4.64	4.83	6.88	5.73	6.59
精密度-6	261	0.580	5.86	4.60	4.81	7.03	5.76	6.61
精密度-7	261	0.590	5.85	4.57	4.81	6.91	5.78	6.61
均值	261	0.590	5.88	4.62	4.82	6.96	5.73	6.58
RSD%	0.54	1.29	1.05	2.05	0.65	1.53	1.08	0.61
元素	Pr	Nd	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu
精密度-1	4.89	5.34	4.85	4.81	4.88	4.85	4.64	4.63
精密度-2	4.95	5.40	4.91	4.86	4.89	4.92	4.79	4.67
精密度-3	4.97	5.51	5.06	5.03	5.02	4.99	4.92	4.79
精密度-4	4.94	5.42	4.94	4.90	4.93	4.92	4.78	4.69
精密度-5	4.95	5.44	4.97	4.93	4.95	4.94	4.83	4.72
精密度-6	4.98	5.46	4.98	4.94	4.97	4.96	4.83	4.73
精密度-7	4.96	5.47	5.00	4.97	4.98	4.96	4.85	4.74
均值	4.95	5.43	4.96	4.92	4.95	4.93	4.81	4.71
RSD%	0.58	1.00	1.35	1.45	1.00	0.90	1.79	1.10
元素	Sm	Tb	Tm	Y	Yb			
精密度-1	4.71	4.79	4.64	7.28	4.78			

精密度-2	4.69	4.88	4.76	7.59	4.80	
精密度-3	5.00	4.98	4.89	7.33	5.00	
精密度-4	4.80	4.89	4.76	7.11	4.86	
精密度-5	4.83	4.92	4.80	7.13	4.88	
精密度-6	4.84	4.93	4.81	7.40	4.90	
精密度-7	4.90	4.94	4.83	7.22	4.93	
均值	4.82	4.90	4.78	7.29	4.88	
RSD%	2.22	1.22	1.61	2.28	1.54	

3.3 实际样品测试结果

表 7 护手霜含量测试结果 (mg/kg)

元素	Li	Be	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni
平行样 1	20.4	0.093	0.101	0.133	0.440	1.79	0.068	0.271
平行样 2	18.6	0.088	0.094	0.116	0.426	1.62	0.055	0.275
平行样 3	19.4	0.107	0.110	0.113	0.455	1.88	0.066	0.311
均值	19.5	0.096	0.101	0.121	0.440	1.76	0.063	0.286
RSD%	4.54	9.849	8.230	9.049	3.307	7.63	10.9	7.69
加标回收率%	102	89.3	107	104	100	85	104	99.4
元素	Cu	As	Rb	Sr	Ag	Cd	In	Cs
平行样 1	0.442	—	5.09	1.07	—	—	—	0.530
平行样 2	0.519	—	4.43	0.954	—	—	—	0.447
平行样 3	0.515	—	5.30	0.972	—	—	—	0.521
均值	0.492	—	4.94	0.998	—	—	—	0.499
RSD%	8.76	—	9.19	6.14	—	—	—	9.04
加标回收率%	98.54	104.18	98.88	80.14	99.05	87.9	100.47	104.35
元素	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	La	Ce
平行样 1	2.56	—	—	0.271	—	—	0.079	0.158
平行样 2	2.27	—	—	0.237	—	—	0.077	0.149
平行样 3	2.69	—	—	0.264	—	—	0.077	0.149
均值	2.509	—	—	0.257	—	—	0.078	0.152
RSD%	8.61	—	—	7.07	—	—	1.54	3.37
加标回收率%	96.15	106.66	96.4	98.59	90.2	84.82	101.05	99.83
元素	Pr	Nd	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu
平行样 1	0.015	0.052	0.008	0.004	—	0.040	—	—
平行样 2	0.014	0.048	0.007	0.004	—	0.037	—	—
平行样 3	0.016	0.056	0.007	0.003	—	0.042	—	—
均值	0.015	0.052	0.007	0.003	—	0.040	—	—
RSD%	5.12	7.39	6.73	5.66	—	6.71	—	—
加标回收率%	98.18	94.77	100.13	105.75	98.95	104.19	101.29	99.08
元素	Sm	Tb	Tm	Y	Yb			
平行样 1	0.010	0.049	—	0.038	0.005			
平行样 2	0.008	0.055	—	0.038	0.005			

平行样 3	0.010	0.053	—	0.040	0.004
均值	0.009	0.053	—	0.039	0.005
RSD%	11.804	6.157	—	3.459	4.49
加标回收率%	101	105	103	103	951

表 8 口红含量测试结果 单位: mg/kg

元素	Li	Be	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni
平行样 1	0.187	—	0.028	—	0.183	0.171	0.354	0.092
平行样 2	0.192	—	0.027	—	0.189	0.173	0.397	0.099
平行样 3	0.161	—	0.025	—	0.168	0.150	0.362	0.083
均值	0.180	—	0.027	—	0.180	0.165	0.371	0.091
RSD%	9.38	—	5.83	—	5.95	7.77	6.16	8.70
加标回收率%	90.61	91.26	105.69	104.1	106.07	105.2	95.2	106.24
元素	Cu	As	Rb	Sr	Ag	Cd	In	Cs
平行样 1	0.465	—	0.013	—	—	—	—	—
平行样 2	0.365	—	0.003	—	—	—	—	—
平行样 3	0.345	—	0.015	—	—	—	—	—
均值	0.391	—	0.011	—	—	—	—	—
RSD%	16.4	—	59.9	—	—	—	—	—
加标回收率%	105.43	104.1	108.08	104.61	107.30	109.6	99.28	104.55
元素	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	La	Ce
平行样 1	0.265	—	—	0.051	—	—	0.014	0.013
平行样 2	0.226	—	—	0.048	—	—	0.013	0.012
平行样 3	0.242	—	—	0.045	—	—	0.011	0.014
均值	0.244	—	—	0.048	—	—	0.012	0.013
RSD%	7.90	—	—	6.99	—	—	10.	7.63
加标回收率%	119.27	110.92	87.8	101.3	89.2	93.40	100.39	101.32
元素	Pr	Nd	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu
平行样 1	0.001	—	—	—	—	0.025	—	—
平行样 2	0.002	—	—	—	—	0.021	—	—
平行样 3	0.002	—	—	—	—	0.008	—	—
均值	0.002	—	—	—	—	0.018	—	—
RSD%	25.4	—	—	—	—	48.8	—	—
加标回收率%	100.06	101.59	99.85	101.52	102.02	101.99	100.48	102.18
元素	Sm	Tb	Tm	Y	Yb			
平行样 1	0.002	0.043	—	0.004	—			
平行样 2	0.001	0.039	—	0.005	—			
平行样 3	0.001	0.041	—	0.004	—			
均值	0.001	0.041	—	0.004	—			
RSD%	8.475	5.131	—	8.950	—			
加标回收率%	101	100	100	101	101			

表 9 眼底含量测试结果 单位: mg/kg

元素	Li	Be	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni
平行样 1	0.208	—	—	0.049	0.629	0.521	0.069	0.269

平行样 2	0.173	—	—	0.055	0.656	0.534	0.062	0.268
平行样 3	0.181	—	—	0.055	0.661	0.559	0.064	0.253
均值	0.187	—	—	0.053	0.648	0.538	0.065	0.263
RSD%	9.75	—	—	6.35	2.62	3.61	5.11	3.28
加标回收率%	103.93	94.55	103.51	108.47	108.16	111.57	91.4	96.01
元素	Cu	As	Rb	Sr	Ag	Cd	In	Cs
平行样 1	0.778	—	0.056	—	—	—	—	0.648
平行样 2	0.773	—	0.057	—	—	—	—	0.667
平行样 3	0.800	—	0.062	—	—	—	—	0.642
均值	0.784	—	0.058	—	—	—	—	0.653
RSD%	1.88	—	5.81	—	—	—	—	2.01
加标回收率%	101.53	111.6	104.19	105.02	100.36	91.0	99.27	103.24
元素	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	La	Ce
平行样 1	0.576	—	—	0.239	—	—	0.143	0.160
平行样 2	0.595	—	—	0.210	—	—	0.142	0.158
平行样 3	0.676	—	—	0.251	—	—	0.142	0.158
均值	0.616	—	—	0.233	—	—	0.142	0.158
RSD%	8.60	—	—	8.82	—	—	0.493	0.665
加标回收率%	87.6	106	100	100	91.5	95.1	99.3	98.1
元素	Pr	Nd	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu
平行样 1	0.023	0.073	0.011	0.006	—	0.018	—	0.002
平行样 2	0.026	0.075	0.011	0.007	—	0.019	—	0.001
平行样 3	0.027	0.075	0.010	0.006	—	0.019	—	0.003
均值	0.025	0.074	0.011	0.006	—	0.018	—	0.002
RSD%	8.75	1.25	2.78	7.63	—	2.34	—	44.7
加标回收率%	104	95.3	102	1021	109	100	105	106
元素	Sm	Tb	Tm	Y	Yb			
平行样 1	0.017	0.152	—	0.069	0.006			
平行样 2	0.016	0.178	—	0.074	0.005			
平行样 3	0.019	0.174	—	0.074	0.006			
均值	0.017	0.168	—	0.073	0.006			
RSD%	7.66	8.18	—	4.32	5.45			
加标回收率%	98.8	100	103	96.8	103			

表 10 粉底液含量测试结果 单位: mg/kg

元素	Li	Be	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni
平行样 1	86.4	3.47	3.08	14.2	7.18	65.8	0.565	2.44
平行样 2	90.8	3.69	3.34	15.7	7.40	70.9	0.516	2.52
平行样 3	85.5	3.47	3.43	14.1	8.21	67.5	0.609	2.71
均值	87.6	3.54	3.28	14.7	7.60	68.0	0.563	2.56
RSD%	3.3	3.50	5.51	5.8	7.12	3.80	8.228	5.26
加标回收率%	96.0	99.3	114	1089	104	104	111	101.0
元素	Cu	As	Rb	Sr	Ag	Cd	In	Cs
平行样 1	1.71	0.175	199	49.6	0.186	0.0670	0.083	22.4

平行样 2	1.60	0.201	216	51.0	0.206	0.0620	0.074	23.8
平行样 3	1.71	0.189	216	50.0	0.196	0.0660	0.077	24.0
均值	1.68	0.188	210	50.2	0.196	0.0650	0.078	23.4
RSD%	3.92	6.78	4.76	1.47	5.02	3.77	6.35	3.81
加标回收率%	115	105	104	103.1	102	114	90.9	109
元素	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	La	Ce
平行样 1	242	—	0.928	3.55	—	1.44	1.23	1.93
平行样 2	286	—	1.01	4.02	—	1.38	1.05	1.85
平行样 3	260	—	0.922	3.61	—	1.45	1.06	1.92
均值	263	—	0.952	3.73	—	1.42	1.11	1.90
RSD%	9	—	4.93	6.86	—	2.47	9.18	2.26
加标回收率%	82.5	113	93.630	93.6	98.3	86.8	94.9	94.2
元素	Pr	Nd	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu
平行样 1	0.220	0.664	0.189	0.126	0.072	0.205	0.044	0.024
平行样 2	0.190	0.684	0.184	0.125	0.083	0.184	0.040	0.025
平行样 3	0.198	0.705	0.195	0.125	0.075	0.209	0.040	0.026
均值	0.203	0.684	0.189	0.125	0.077	0.199	0.041	0.025
RSD%	7.75	3.02	2.79	0.462	8.06	6.79	5.26	4.15
加标回收率%	97.1	98.4	92.1	112	102	96.6	97.6	98.4
元素	Sm	Tb	Tm	Y	Yb			
平行样 1	0.143	0.123	0.020	1.09	0.147			
平行样 2	0.142	0.109	0.021	1.05	0.152			
平行样 3	0.154	0.127	0.021	1.18	0.155			
均值	0.146	0.119	0.021	1.11	0.151			
RSD%	4.34	8.05	1.86	6.00	2.72			
加标回收率%	92.8	106	101	98.3	96.9			

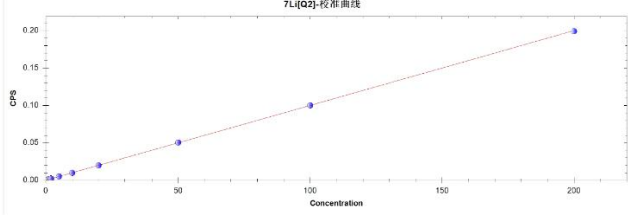
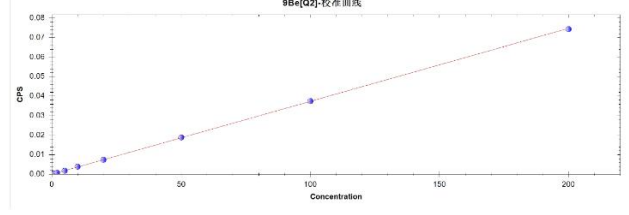
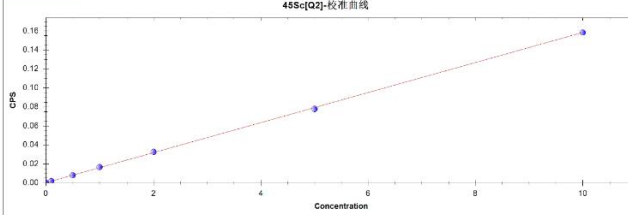
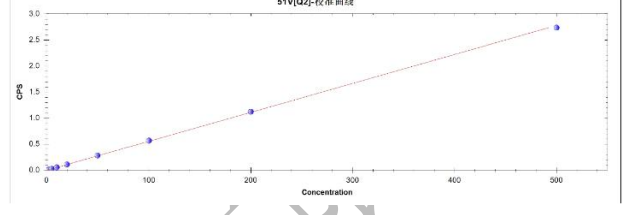
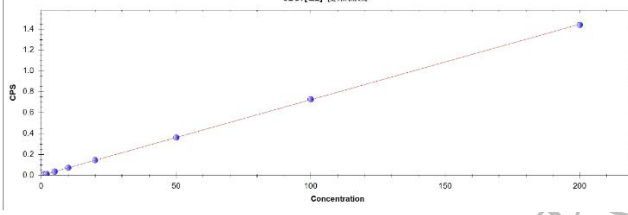
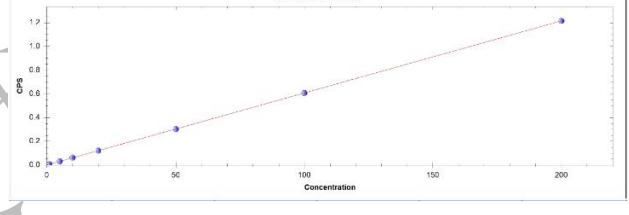
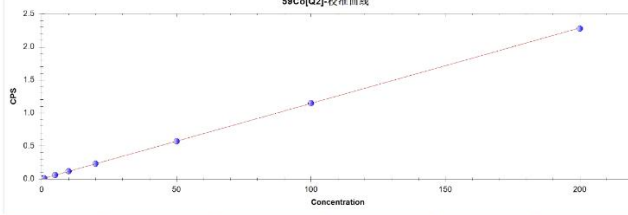
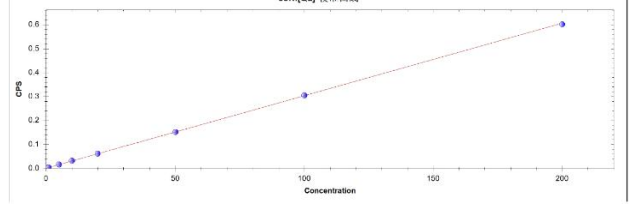
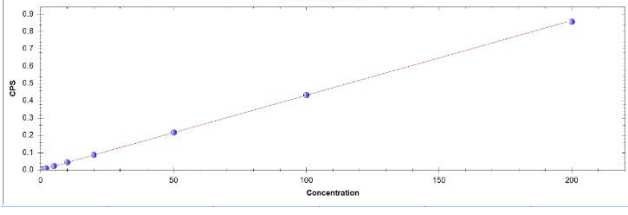
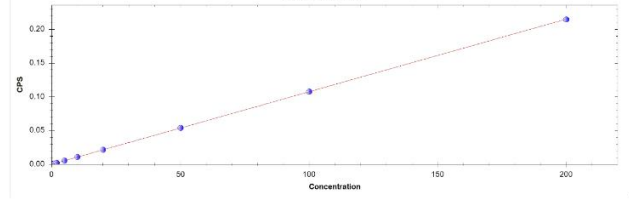
4 结论

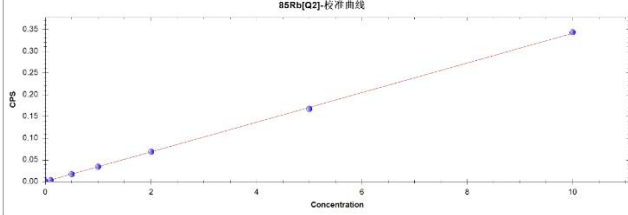
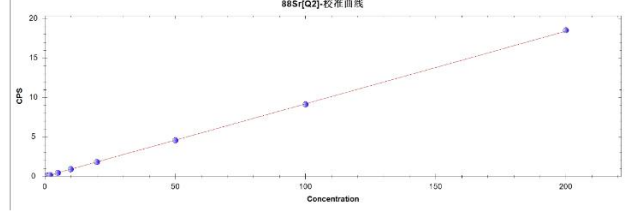
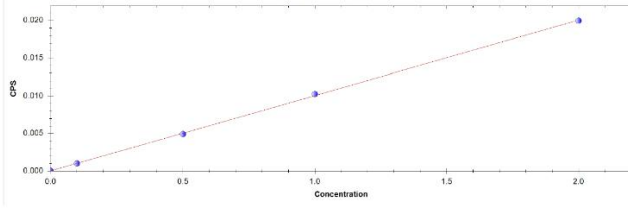
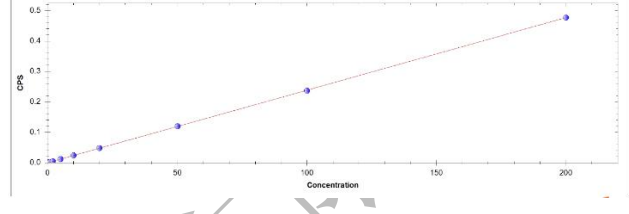
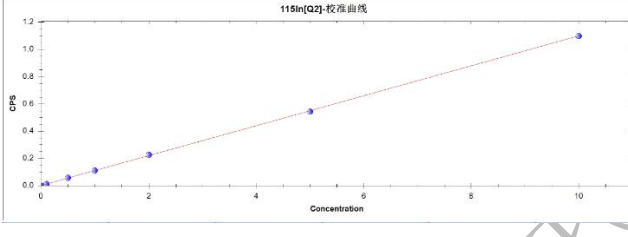
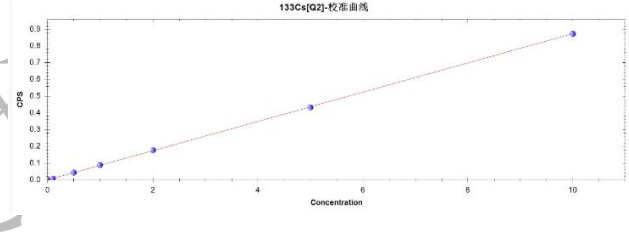
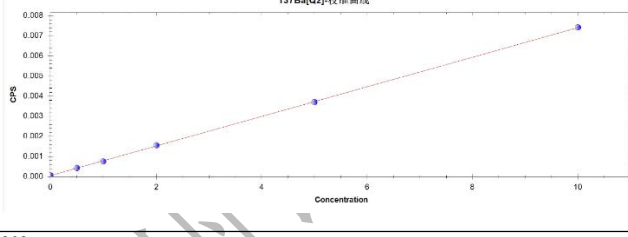
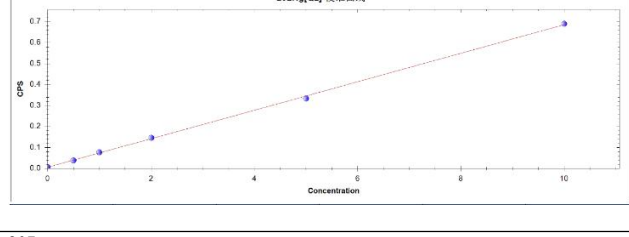
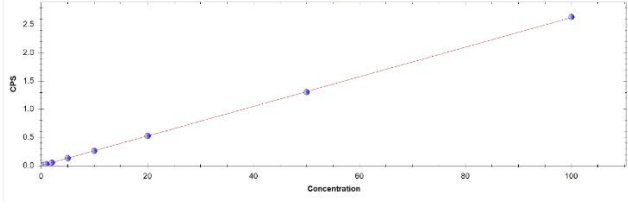
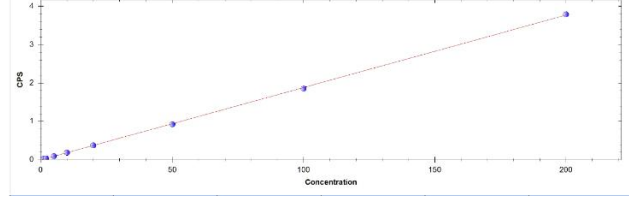
本文通过使用 ICP-MS/MS 单杆 Q2 碰撞模式，对护手霜、口红、眼底、粉底液四类化妆品中元素含量进行测定。结果表明，在碰撞模式下，37 种元素线性相关系数均大于 0.9997，方法检出限为 0.001-0.120 mg/kg，测试精密度低于 2.60%，四类样品 37 种元素的加标回收率均在 80.14-119.27%之间。

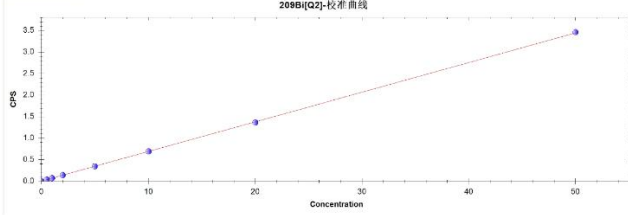
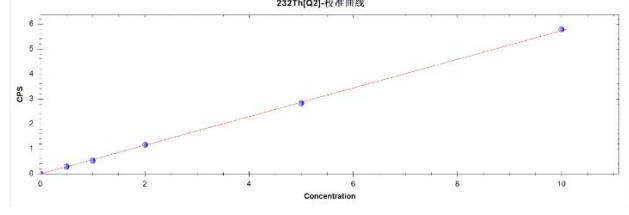
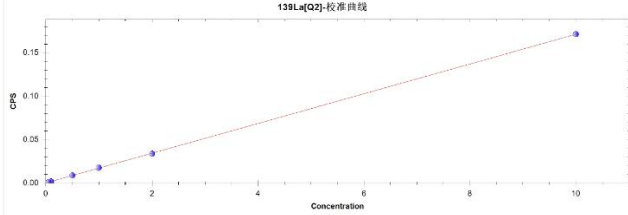
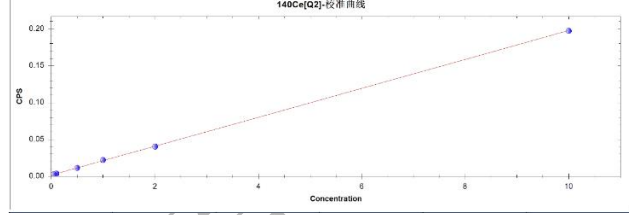
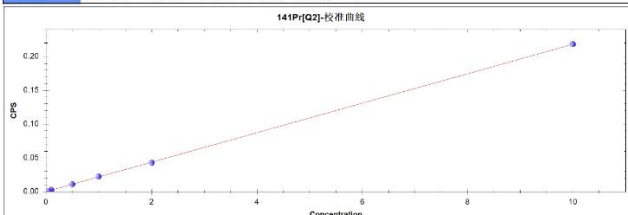
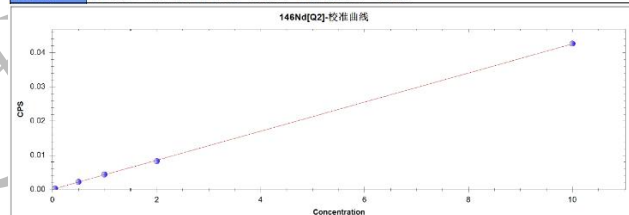
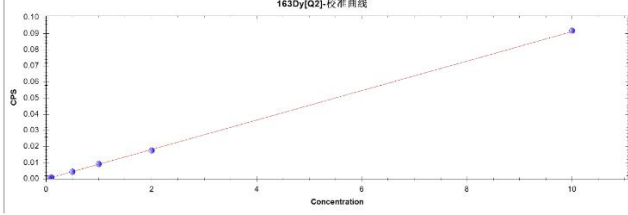
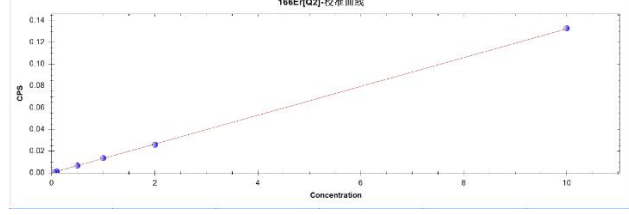
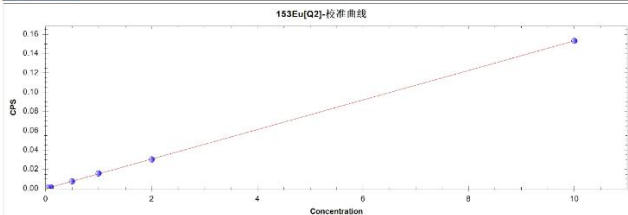
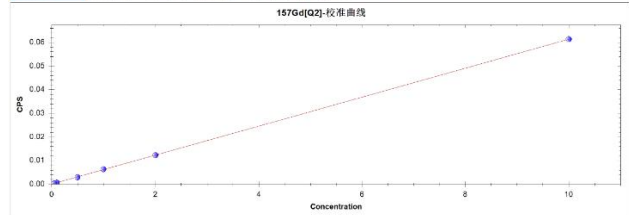
5 附录

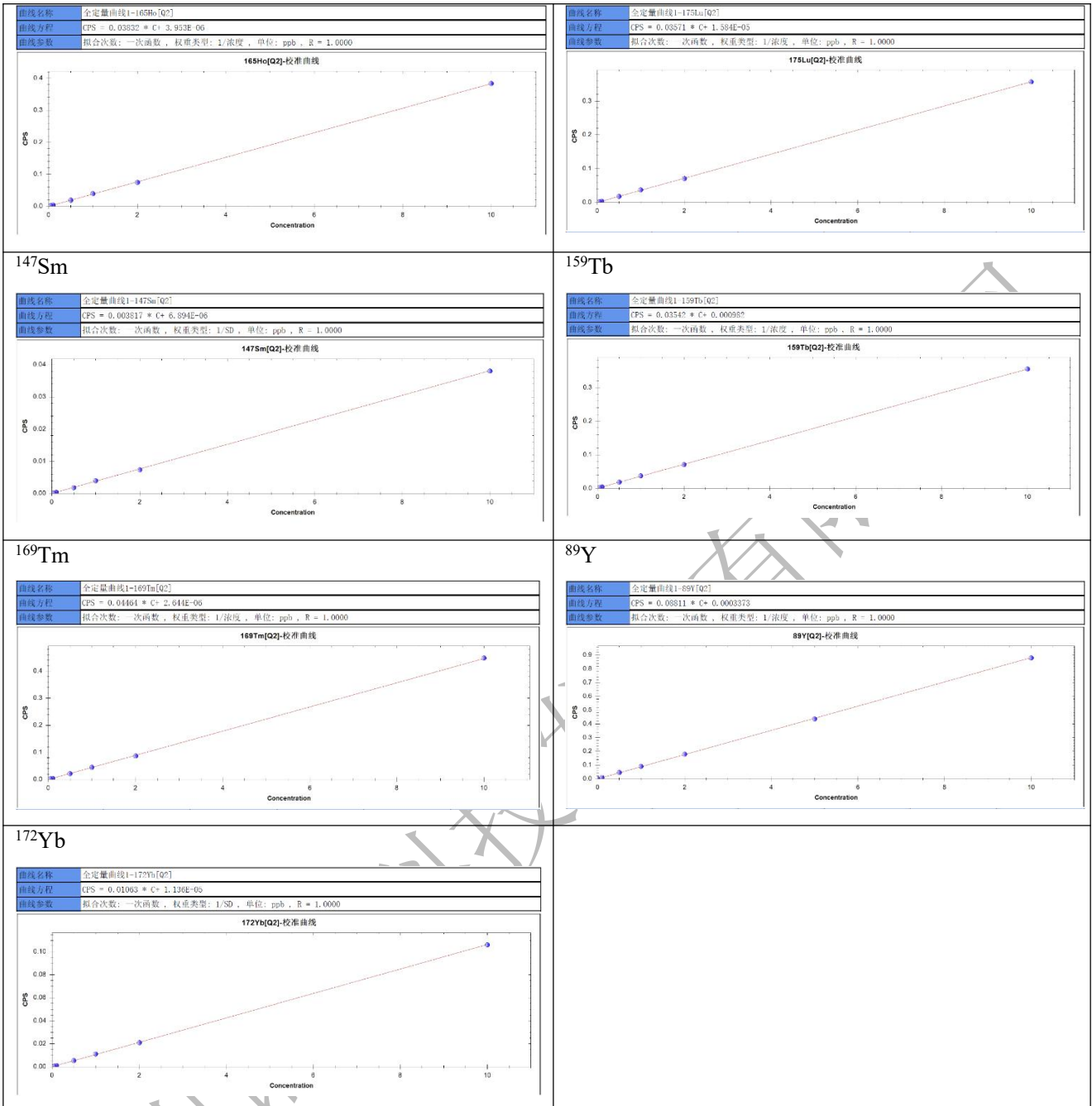
5.1 标准曲线

⁷ Li	⁹ Be
-----------------	-----------------

<p>曲线名称: 全定量曲线1-7Li[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.001001 * C + 2.592E-05$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/SD, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>曲线名称: 全定量曲线1-9Be[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.0003741 * C + 1.005E-09$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>⁴⁵Sc</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-45Sc[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01587 * C + 0.0003077$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 0.9999</p> 	<p>⁵¹V</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-51V[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.005563 * C + 0.0007283$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 0.9999</p> 
<p>⁵²Cr</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-52Cr[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.007236 * C + 0.0005038$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>⁵⁵Mn</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-55Mn[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.006076 * C + 0.0003582$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>⁵⁹Co</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-59Co[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01144 * C + 0.001317$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>⁶⁰Ni</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-60Ni[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.00303 * C + 0.0009709$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/SD, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>⁶⁵Cu</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-65Cu[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.004317 * C + 0.0002941$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>⁷⁵As</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-75As[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.001076 * C + 4.225E-05$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>⁸⁵Rb</p>	<p>⁸⁸Sr</p>

<p>曲线名称: 全定量曲线1-85Rb[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.03407 * C + 0.0005243$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/SD, 单位: ppb, R = 0.9999</p> 	<p>曲线名称: 全定量曲线1-88Sr[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.09213 * C + 0.001862$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>¹⁰⁷Ag</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-107Ag[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01001 * C + 3.782E-05$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 0.9999</p> 	<p>¹¹¹Cd</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-111Cd[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.002385 * C + 1.177E-06$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>¹¹⁵In</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-115In[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.1099 * C + 0.001106$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>¹³³Cs</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-133Cs[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.08734 * C + 0.000246$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>¹³⁷Ba</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-137Ba[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.0007331 * C + 5.994E-05$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>²⁰²Hg</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-202Hg[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.06794 * C + 0.003984$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, R = 0.9997</p> 
<p>²⁰³Tl</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-203Tl[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.02021 * C + 0.004462$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>²⁰⁷Pb</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-207Pb[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01889 * C + 0.004091$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 无, 单位: ppb, R = 0.9999</p> 
<p>²⁰⁹Bi</p>	<p>²³²Th</p>

<p>曲线名称: 全定量曲线1-209Bi[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.06684 * C + 0.004945$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>曲线名称: 全定量曲线1-232Th[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.5735 * C + 0.0006126$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 0.9999</p> 
<p>¹³⁹La</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-139La[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01712 * C + 0.0003888$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>¹⁴⁰Ce</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-140Ce[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01968 * C + 0.001805$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>¹⁴¹Pr</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-141Pr[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.02182 * C + 0.0001002$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>¹⁴⁶Nd</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-146Nd[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.004248 * C + 0.307E-05$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>¹⁶³Dy</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-163Dy[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.009125 * C + 1.317E-05$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>¹⁶⁶Er</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-166Er[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01324 * C + 0.0001159$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>¹⁵³Eu</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-153Eu[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.01532 * C + 0.539E-09$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 	<p>¹⁵⁷Gd</p> <p>曲线名称: 全定量曲线1-157Gd[Q2]</p> <p>曲线方程: $CPS = 0.006132 * C + 1.638E-06$</p> <p>曲线参数: 拟合次数: 一次函数, 权重类型: 1/浓度, 单位: ppb, R = 1.0000</p> 
<p>¹⁶⁵Ho</p>	<p>¹⁷⁵Lu</p>



第八章 能源化工

三重四极杆电感耦合等离子体质谱法测定松香中的 S

1 前言

松香作为一种重要的工业原料，可广泛应用于涂料、肥皂、橡胶、化工、医药、农药、印刷等行业。随着松香再加工工业的发展，国内外已出具相关标准文件对其中的金属元素进行约束，以防止金属含量太高导致催化剂中毒、产品绝缘性能降低。当然，无机元素硫含量的超标，也会导致深加工问题的产生，影响产品的出口质量，制约经济发展。目前，对于松香中金属元素，比如：铁、铅、铜、锌和铝等的测试分析方法已有报道。然而，松香中微量硫的定量分析报道较少，分析方法欠缺，这为松香中无机硫的分析测定提出了更大的挑战。因此，建立一套快速、准确、稳定、高效的硫含量测试方法对于松香产品质量的把控至关重要。

对单四极杆 ICP-MS 而言，测定有机样品中 S 具有很大的挑战，S 元素具有较低的电离效率大大降低分析信号强度，导致其灵敏度不能满足测试要求。与此同时 S 容易受到 O_2^+ 、 NO^+ 等干扰，使用单四极杆 ICP-MS 的碰撞模式不能完全消除干扰。三重四极杆 (ICP-MS/MS) 拥有优越的反应池技术，使待测元素 S 在反应池中进行氧气质量转移。由于 S 与 O_2 之间的反应为放热反应， ΔH 为负值，如下面的公式所示；因此， S^+ 可以很高效地转化成它们的氧化物离子 SO^+ ，可以通过测量这些产物离子测定 S，从而避开了在原始质量数 m/z 32 上的质谱干扰，再配合双四极杆模式，使 $^{36}ArC^+$ 离子在进入反应池之前被第一级四极杆截留，从而消除了对 SO^+ 的干扰。因此三重四极杆 (ICP-MS/MS) 在 QQ 氧气质量转移模式，能够将待分析物与干扰物分离从而实现 S 元素的测定。



本文通过使用 EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS，对松香样品采用溶解后直接进样测试，结果表明，在氧气质量转移模式下，S 元素线性相关系数均大于 0.999，检出限为 $2.24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，测试精密度优于 3.30%，加标回收率在 98.34%~109.02% 之间。该方法便捷、稳定、高效，可以实现松香中硫含量的准确测试分析，这也为有机样品中硫含量的准确测试分析提供思路和借鉴。

关键词：ICP-MS/MS；氧气质量转移；松香；S 元素

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪


型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（Scott 雾化室，石英同心雾化器，高基体锥）


表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.646
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	3.06
采样锥	Pt 锥
驻留时间 (ms)	20
反应气 O ₂ (mL/min)	0.200

2.2 试剂及标准品

试剂：电子级无水乙醇；

纯水：18.25 MΩ·cm 去离子水；

标准溶液：S 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

3 样品处理与标准曲线配制

3.1 样品处理

准确称取 0.25 g(精确至 0.001g)松香样品于 10 mL 容量瓶中，加入 5 mL 无水乙醇，置于 60 °C 恒温超声仪加热 2 h，待松香完全溶解后，再使用无水乙醇定容至 10 mL，取出冷却待上机测试。

3.2 标准曲线

精密量取 S 标准溶液稀释得到的标准溶液浓度梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	S	0/10/20/50/100/200

4 结果和讨论

4.1 标准曲线与检出限

表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	检出限 (μg/L)
S	32→48	QQ-氧迁移	0.9999	2.24

4.2 测试精密度

为考察分析方法的稳定性，以制备的 7 个实际样品进样，检验方法精密度，所有元素的精密度 RSD 值均优于 3.30%。

表 5 方法精密度 (mg/kg)

样品名称		S
松香	第 1 次	1.26
	第 2 次	1.37
	第 3 次	1.30
	第 4 次	1.31
	第 5 次	1.28
	第 6 次	1.27
	第 7 次	1.36
	均值	1.31
	RSD%	3.30

4.3 实际样品测试

表 6 松香中 S 元素含量测试结果 (mg/kg)

样品名称		S[QQ-氧迁移]
松香-1	平行样 1	1.26
	平行样 2	1.37
	平行样 3	1.30
	平均值	1.31
	RSD%	4.25
	加标回收率%	98.34
松香-2	平行样 1	0.58
	平行样 2	0.54
	平行样 3	0.56
	平均值	0.56
	RSD%	3.57
	加标回收率%	102.51
松香-3	平行样 1	1.07
	平行样 2	1.16

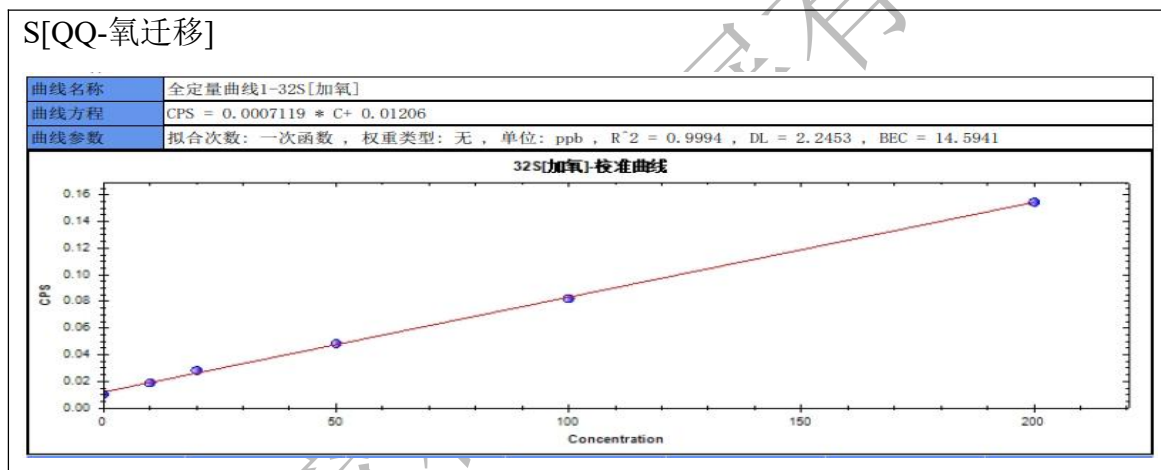
	平行样 3	1.13
	平均值	1.12
	RSD%	4.09
	加标回收率%	109.02

5 结论

本文通过使用 ICP-MS/MS，对松香样品采用溶解后直接进样测试，结果表明，在氧气质量转移模式下，S 元素线性相关系数均大于 0.999，检出限为 $2.24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，测试精密度优于 3.30%，加标回收率在 98.34%~109.02% 之间。该分析方法操作简单，测试稳定，效率高，为实验室进行硫含量的准确测试分析提供思路和借鉴。

6 附录

6.1 标准曲线



三重四极杆电感耦合等离子体质谱法有机进样测定原油中 B、Na、 Ti、V 等 17 种元素的含量

1 前言

原油及各种原料油中一般都含有多种金属元素。这些元素含量很低，一般在 mg/kg 级，但对石油炼制工艺和石油产品质量影响甚大，如镍、钒能破坏催化剂担体骨架结构，钒还会对燃气透平的叶片产生严重烧蚀，钠能使催化剂酸性中心中毒，钙的沉积物堵塞催化中心，铁、铜的存在也会对催化剂活性产生不利影响。因此，这些金属元素含量的测定是评价原油及各种原料油的重要指标。

目前常用于测定原油中金属含量测定的方法为无机法，即将油品预处理成水溶液反对，然后可用原子吸收(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP—OES)等几种光谱仪器测定。AAS 此种方法分析流程冗长，一般一种分析方法只能分析一个合金元素，因此不能满足目前快速分析的要求。ICP-OES 虽然具有较高的耐基体性能，电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 在检出限上不具有绝对的优势，且随着石化产业的升级以及日益严格的环保法规的要求，对于元素含量的分析要求朝着低含量、快速、稳定的方向发展，我们利用 ICP-MS 谱图简单，检出限低，线性动态范围宽，快速的多元素分析等特点实现原油样品微量元素测定。

本文采用有机进样方式，对原油进行稀释后直接用 ICP-MS/MS 进行测定，这种进样方式既可避免繁琐的前处理过程，避免引入污染，亦可一次性测定多种元素，实现了快捷、高效、准确测定原油中多种元素。

关键词：ICP-MS/MS；原油；元素含量

2 实验部分

2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪

型号：EXPEC 7350 型 ICP-MS/MS
配置：高基体配置（PFA 旋流雾化室，PFA 同心雾化器，高基体锥）



表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值
射频功率 (W)	1550
雾化气流量 (L/min)	0.597
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	14.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	25
采样深度 (mm)	1.53
采样锥	Pt 锥
驻留时间 (ms)	20
附加 O ₂ (mL/min)	65
碰撞气-He (mL/min)	0.930

2.2 试剂及标准品

试剂：航空煤油 CONOSTAN PremiSolv ICP 稀释剂；

油标：CONOSTAN S-21；

2.3 样品处理

1) 均匀取样后，将原油样品分装至 50 mL 离心管，放入加热装置 50~60 °C，加热至流动状态；

2) 称取加热后的原油样品约 1.0 g，同时加入 0.5 g 内标元素 Y (1 ppm)，最终用航空煤油 CONOSTAN PremiSolv 稀释至 10.0 g。

3) 对于粘度较大的样品，用航空煤油稀释无法充分混匀时，需适当加热至样品与航空煤油均匀混合。

2.4 标准曲线

质量法配制标准曲线，并在每个梯度点加入等量内标元素 Y，标准溶液梯度见下表：

表 3 标准曲线浓度梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度(μg/L)
1	S-21	0.00/0.5/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0

3、结果和讨论

3.1 标准曲线与检出限

表 3 所示的浓度范围内，所有待测元素线性相关系数值均大于 0.999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差所对应的样品浓度作为方法检出限，各元素检出限见表 4。

表 4 测部分测定元素质量数、线性相关系数、检出限

元素	质量数	模式	线性相关系数	方法检出限 (mg/kg)
B	11	Q2-He	0.9999	0.0129
Na	23	Q2-He	1.0000	0.1672
Mg	24	QQ-氧原位质量	1.0000	0.6361
Al	27	Q2-He	0.9999	0.0622
Ti	46	Q2-He	0.9992	0.0496
V	51	Q2-He	0.9996	0.0002
Cr	53	QQ-氧原位质量	0.9999	0.0469
Mn	55	Q2-He	1.0000	0.0003
Fe	57	Q2-He	0.9993	0.0088
Ni	60	Q2-He	1.0000	0.0003
Cu	65	Q2-He	1.0000	0.0005
Zn	67	Q2-He	1.0000	0.0025
Mo	98	Q2-He	0.9995	0.0002
Ag	109	Q2-He	0.9992	0.0001
Cd	111	Q2-He	1.0000	0.0001
Sn	120	Q2-He	0.9997	0.0001
Ba	138	Q2-He	1.0000	0.0002

3.2 方法精密度

将制备的 7 份平行样进行方法精密度测试，各元素精密度测试结果见表 4，各元素的测定值的 RSD 值均优于 4.8%，表明该方法精密度良好。

表 5 方法精密度 (mg/kg)

样品	B	Na	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe
原油	0.33	14.6	67.0	5.11	0.483	0.694	0.0270	1.26	8.92
原油	0.349	14.4	64.5	5.02	0.468	0.699	0.0259	1.28	8.98
原油	0.334	13.7	63.9	4.92	0.518	0.697	0.0269	1.31	8.99
原油	0.322	13.8	67.3	5.04	0.493	0.682	0.0299	1.27	8.80
原油	0.329	13.8	67.1	5.14	0.483	0.677	0.0271	1.24	8.80
原油	0.332	14.2	66.2	5.58	0.521	0.688	0.0269	1.25	8.99
原油	0.331	13.9	64.0	5.42	0.504	0.687	0.0281	1.27	8.97
平均值	0.332	14.0	65.7	5.17	0.496	0.689	0.0270	1.27	8.92
RSD/%	2.5	2.4	2.3	4.54	4.0	1.2	4.7	1.78	0.97
样品	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Ba	
原油	9.56	0.16	4.24	0.0623	0.0005	0.0015	0.0037	0.299	
原油	9.77	0.16	4.36	0.0648	0.0005	0.0016	0.0038	0.288	
原油	9.66	0.16	4.33	0.0611	0.0005	0.0015	0.0038	0.303	

原油	9.28	0.15	4.15	0.0608	0.0004	0.0015	0.0038	0.292	
原油	9.33	0.15	4.18	0.0601	0.0005	0.0014	0.0038	0.290	
原油	9.34	0.15	4.19	0.0611	0.0006	0.0014	0.0038	0.290	
原油	9.22	0.16	4.27	0.0613	0.0006	0.0014	0.0040	0.296	
平均值	9.45	0.16	4.24	0.062	0.001	0.001	0.004	0.290	
RSD/%	2.21	2.20	1.86	2.5	14.2	4.8	2.7	1.90	

3.3 实际样品测试

表 6 原油中元素含量测试结果 (mg/kg)

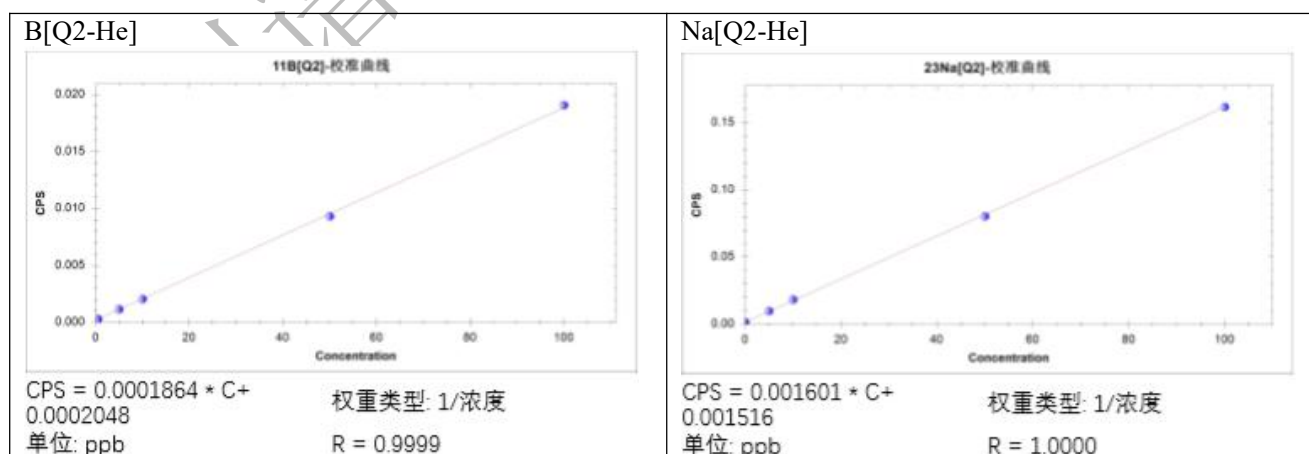
样品名称	B	Na	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe
平均值	0.332	14.0	65.7	5.18	0.496	0.689	0.027	1.27	8.927
加标回收率 (%)	109	110	109	102	98	105	102	103	110
样品名称	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Ba	
平均值	9.457	0.156	4.247	0.062	0.001	0.001	0.004	0.294	
加标回收率 (%)	90	101	102	104	108	110	106	108	

4、结论

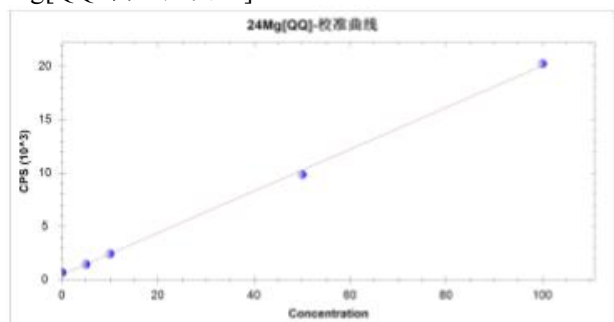
本实验表明, 利用 ICP-MS/MS 有机进样系统, 测定原油中多元素, 可实现原油类样品准确测定 B、Na、V、Mn、Fe、Ni、Zn 等多种元素, 利用碰撞和加氧模式去除有机质干扰, 各元素线性相关系数均大于 0.999, 检出限在 0.0001~0.636 mg/kg, 样品加标回收率 90%~110%, 采用该方法可以实现原油样品中多种元素含量的稳定测试分析。

5 附录

5.1 标准曲线

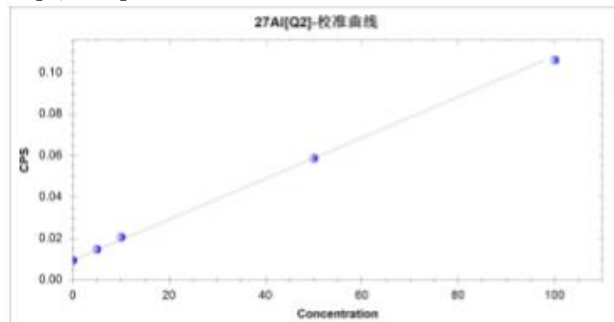


Mg[QQ-氧原位质量]



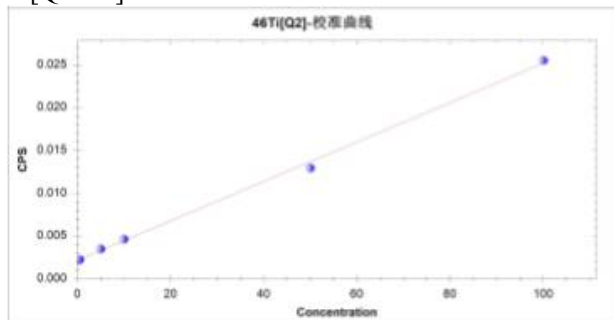
CPS = 195.8 * C + 504.6
单位: ppb
权重类型: 无
R = 0.9996

Al[Q2-He]



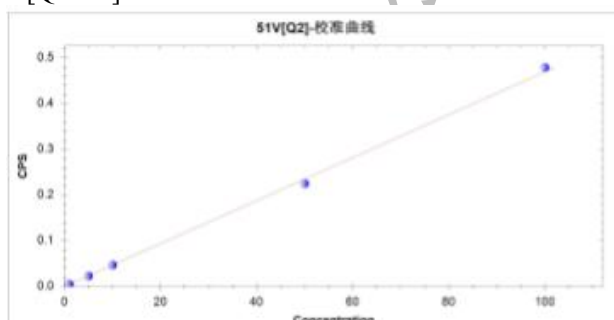
CPS = 0.0009868 * C + 0.009501
单位: ppb
权重类型: 1/浓度
R = 0.9999

Ti[Q2-He]



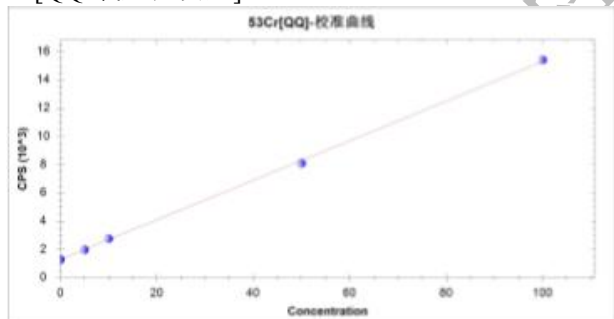
CPS = 0.0002302 * C + 0.002164
单位: ppb
DL = 1.1600
权重类型: 1/浓度
R = 0.9992
BEC = 9.3987

V[Q2-He]



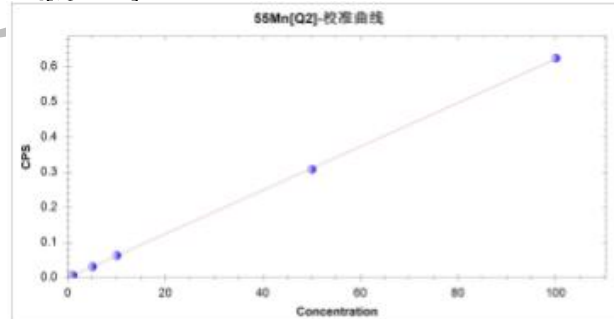
CPS = 0.004695 * C + 0.0001036
单位: ppb
权重类型: 1/浓度
R = 0.9996

Cr[QQ-氧原位质量]



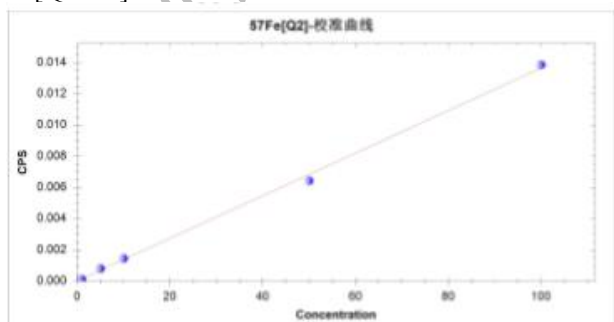
CPS = 140 * C + 1299
单位: ppb
权重类型: 1/浓度
R = 0.9998

Mn[Q2-He]



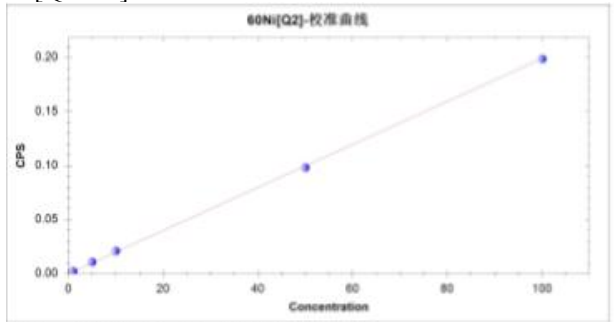
CPS = 0.00622 * C + 0.0002347
单位: ppb
权重类型: 1/浓度
R = 1.0000

Fe[Q2-He]

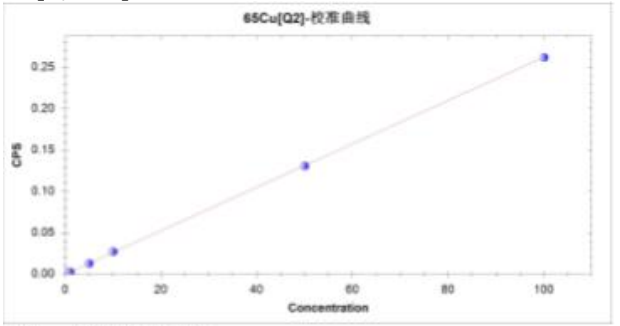
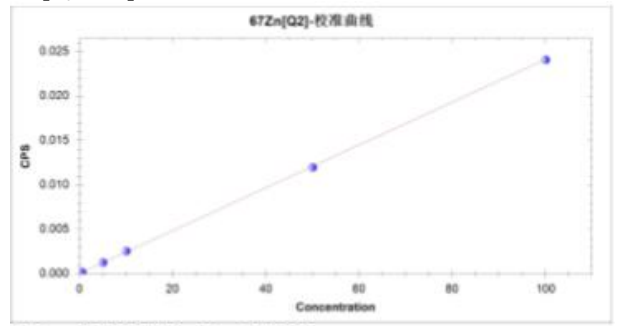
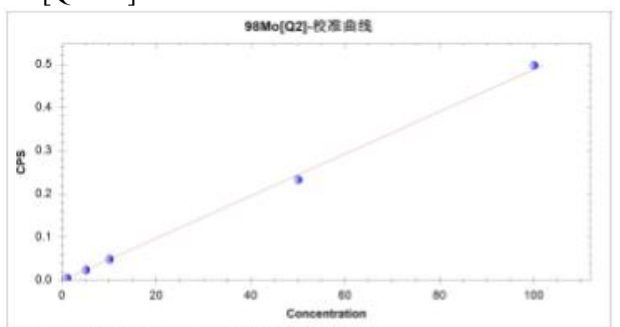
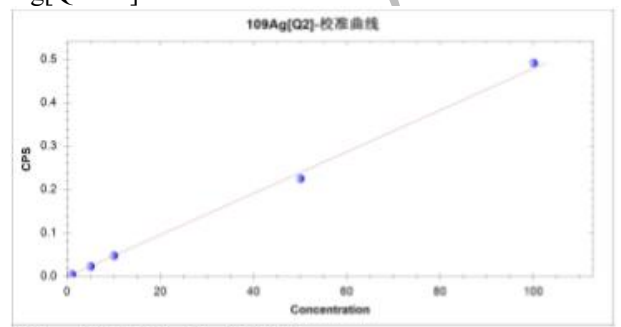
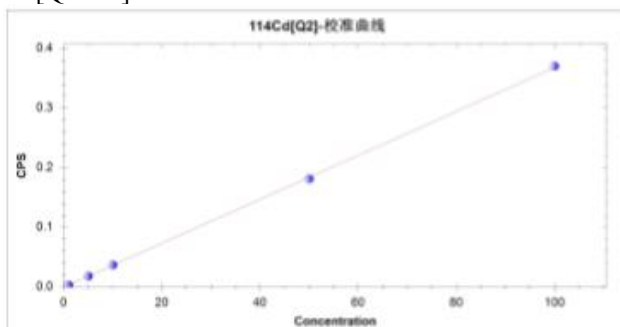
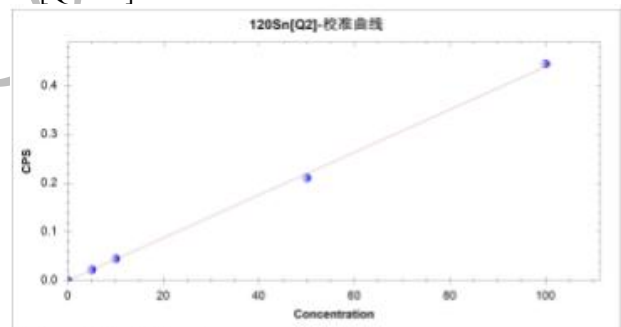
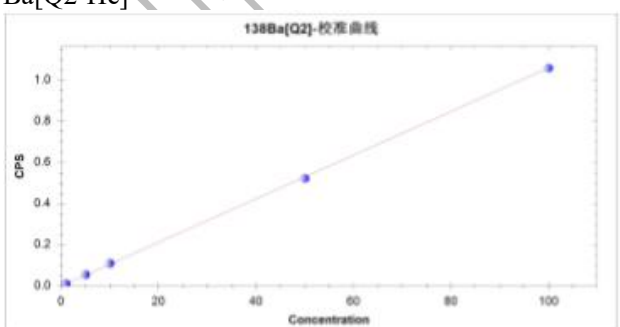


CPS = 0.0001363 * C + 2.581E-05
单位: ppb
权重类型: 1/浓度
R = 0.9993

Ni[Q2-He]



CPS = 0.001993 * C + 6.261E-05
单位: ppb
权重类型: 1/浓度
R = 1.0000

<p>Cu[Q2-He]</p>  <p>CPS = 0.002624 * C + 0.0002134 单位: ppb 权重类型: 1/浓度 R = 1.0000</p>	<p>Zn[Q2-He]</p>  <p>CPS = 0.0002411 * C + 5.609E-05 单位: ppb 权重类型: 1/浓度 R = 1.0000</p>
<p>Mo[Q2-He]</p>  <p>CPS = 0.004887 * C + 1.941E-05 单位: ppb 权重类型: 1/浓度 R = 0.9995</p>	<p>Ag[Q2-He]</p>  <p>CPS = 0.004794 * C + 1.941E-05 单位: ppb 权重类型: 1/浓度 R = 0.9992</p>
<p>Cd[Q2-He]</p>  <p>CPS = 0.003678 * C + 4.284E-06 单位: ppb 权重类型: 1/浓度 R = 1.0000</p>	<p>Sn[Q2-He]</p>  <p>CPS = 0.004389 * C + 0.0001017 单位: ppb 权重类型: 1/浓度 R = 0.9997</p>
<p>Ba[Q2-He]</p>  <p>CPS = 0.0106 * C + 7.333E-05 单位: ppb 权重类型: 1/浓度 R = 1.0000</p>	