



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1159—2006

四极杆电感耦合等离子体 质谱仪校准规范

**Calibration Specification for Quadrupole Inductively
Coupled Plasma Mass Spectrometers**


2006—12—08 发布

2007—03—08 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

**四极杆电感耦合等离子体
质谱仪校准规范**

**Calibration Specification for Quadrupole
Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers**



JJF 1159—2006

本规范经国家质量监督检验检疫总局于 2006 年 12 月 8 日批准，并自 2007 年 3 月 8 日起施行。

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

起草单位：中国计量科学研究院

本规范由全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范起草人：

王 军 （中国计量科学研究院）

逯 海 （中国计量科学研究院）

赵墨田 （中国计量科学研究院）

目 录

1 适用范围	(1)
2 引用文献	(1)
3 术语和计量单位	(1)
3.1 质量范围	(1)
3.2 分辨率	(1)
3.3 检出限	(1)
3.4 灵敏度	(1)
3.5 丰度灵敏度	(1)
3.6 背景噪声	(2)
3.7 氧化物离子产率	(2)
3.8 双电荷离子产率	(2)
3.9 质量稳定性	(2)
3.10 冲洗时间	(2)
3.11 同位素丰度比	(2)
3.12 短期稳定性	(2)
3.13 长期稳定性	(2)
4 概述	(2)
4.1 离子源	(2)
4.2 四极杆质量分析器	(2)
4.3 离子检测器	(2)
4.4 计算机系统	(3)
4.5 真空系统	(3)
4.6 供电系统	(3)
5 计量特性	(3)
6 校准条件	(3)
6.1 实验室环境条件	(3)
6.2 校准用标准物质及试剂	(3)
7 校准项目和校准方法	(4)
7.1 外观检查	(4)
7.2 背景噪声校准	(4)
7.3 检出限校准	(4)
7.4 灵敏度校准	(4)

7.5	丰度灵敏度校准	(4)
7.6	氧化物离子产率校准	(5)
7.7	双电荷离子产率校准	(5)
7.8	质量稳定性校准	(5)
7.9	分辨率校准	(5)
7.10	冲洗时间校准	(5)
7.11	同位素丰度比较校准	(5)
7.12	短期稳定性校准	(5)
7.13	长期稳定性校准	(6)
8	校准结果表达	(6)
9	复校时间间隔	(6)
附录 A	校准记录格式	(7)
附录 B	校准证书格式	(10)

四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

1 适用范围

本规范适用于四极杆电感耦合等离子体质谱仪主要性能指标的校准。其他类型的电感耦合离子体质谱仪的校准可以参照执行。

2 引用文献

- JJF 1001—1998 《通用计量术语及定义》
 JJF 1059—1999 《测量不确定度评定与表示》
 JJF 1071—2000 《国家计量校准规范编写规则》
 GB/T 15481—2000 《检测与校准实验室能力的通用要求》
 GB/T 6041—2002 《质谱分析方法通则》
 JJF 1120—2004 《热电离同位素质谱计校准规范》
 使用本规范时，应注意使用上述引用文献的现行有效版本。

3 术语和计量单位

3.1 质量范围

质量范围表示质谱仪所能测量元素（同位素）的质量区间，单位为原子质量单位 u 。

3.2 分辨率

分辨率以某元素质量峰高 10% 处的峰宽度表示，单位 u 。

3.3 检出限

质谱仪所能测定的某元素的最低极限质量浓度。表示方法为空白溶液中某元素的 n 次测量结果的 3 倍标准偏差所对应的质量浓度。单位 $ng \cdot L^{-1}$ 。

3.4 灵敏度

单位浓度的元素在质谱仪检测器上得到的信号响应（计数），单位 $Mcps / (mg \cdot L^{-1})$ 。

3.5 丰度灵敏度

丰度灵敏度表征某一质量为 M 的强离子峰在相邻质量 $M+1$ （或 $M-1$ ）位置上的前峰或拖尾峰对相邻峰的影响。无量纲。丰度灵敏度用下式表示：

$$\delta = \frac{I_{M+1}}{I_M} \text{ 或 } \delta = \frac{I_{M-1}}{I_M} \quad (1)$$

式中： δ ——丰度灵敏度，无量纲；

I_M ——质量为 M 强离子峰的信号强度，cps；

I_{M-1} ——质量为 M 的离子峰在质量 $M-1$ 位置上的拖尾信号强度，cps；

I_{M+1} ——质量为 M 的离子峰在质量 $M+1$ 位置上的拖尾信号强度，cps。

3.6 背景噪声

是指未引入某元素离子时，质谱检测系统产生的该元素离子信号响应。

3.7 氧化物离子产率

某元素原子在等离子体中电离时生成氧化物离子与该元素的单电荷离子的比，以 MO^+/M^+ 表示。

3.8 双电荷离子产率

某元素原子在等离子体中电离时产生的双电荷离子与单电荷离子的比，以 M^{2+}/M^+ 表示。

3.9 质量稳定性

表示在较长时间内某元素的质量峰中心偏移的程度， u/h 。

3.10 冲洗时间

是指用稀酸将仪器中某元素的信号强度冲洗降低到原信号强度的 10^{-4} 倍所需要的时间。单位 s。

3.11 同位素丰度比

同位素丰度是某元素所具有的各种同位素在该元素中所占有的原子份额。同位素丰度表示方法有：(1) 原子分数：某种稳定性同位素所具有的摩尔原子数与该元素总的摩尔原子数之比；(2) 原子百分：以百分数表示的原子分数。同位素丰度比是指某元素的一种同位素与该元素的另一种同位素的丰度的比值。

3.12 短期稳定性

质谱仪在较短时间内连续测量同一样品的结果的稳定程度。一般以 20 min 内所测结果的相对标准偏差表示。

3.13 长期稳定性

质谱仪在较长时间内连续测量同一样品的结果的稳定程度。一般以 2 h 内所测结果的相对标准偏差表示。

4 概述

四极杆电感耦合等离子体质谱仪的工作原理是根据被测元素通过一定形式进入高频等离子体中，在高温下电离成离子，产生的离子经过离子光学透镜聚焦后进入四极杆质量分析器按照荷质比分离，既可以按照荷质比进行定性分析，也可以按照特定荷质比的离子数目进行定量分析。该类型质谱仪主要由离子源、质量分析器和检测器三部分组成。还配有数据处理系统、真空系统、供电控制系统等。

4.1 离子源

离子源是将引入炬管中的中性原子或分子，通过等离子体的高温转换成离子。

4.2 四极杆质量分析器

四极杆质量分析器由四根金属或表面镀有金属的极棒构成。当具有一定能量的离子束通过质量分析器后，在电场的作用下按质荷比的大小进行分离。

4.3 离子检测器

离子检测器用于收集和放大经质量分析器分离后的离子信号。

4.4 计算机系统

由计算机和相应的软件组成，对质谱仪进行操作、各种仪器参数调节和控制以及测量数据处理等。

4.5 真空系统

真空系统由机械泵、涡轮分子泵、各种性能良好的密封阀及真空管道等组成。

4.6 供电系统

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

5 计量特性

表 1 规定了四极杆电感耦合等离子体质谱仪的各项主要技术指标，供校准时参考。

表 1 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准项目和技术指标

序号	校准项目	技术指标
1	背景噪声	9u, $\leq 5\text{cps}$; 115u, $\leq 5\text{cps}$; 209u, $\leq 5\text{cps}$
2	检出限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	Be ≤ 30 , In ≤ 10 , Bi ≤ 10
3	灵敏度/ [$\text{Mcps}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$]	Be ≥ 5 , In ≥ 30 , Bi ≥ 20
4	丰度灵敏度	$I_{M-1}/I_M \leq 1 \times 10^{-6}$, $I_{M+1}/I_M \leq 5 \times 10^{-7}$
5	氧化物离子产率	$^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ \leq 3.0\%$
6	双电荷离子产率	$^{69}\text{Ba}^{2+} / ^{138}\text{Ba}^+ \leq 3.0\%$
7	质量稳定性/ (u/8h)	9(Be) + / - 0.05, 115(In) + / - 0.05, 209(Bi) + / - 0.05
8	分辨率/u	≤ 0.8
9	冲洗时间/s	≤ 60 (^{115}In 离子计数下降至原信号强度的 10^{-4} 倍)
10	同位素丰度比测量精度	$^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag} \leq 0.2\%$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \leq 0.2\%$
11	短期稳定性	$\leq 3.0\%$
12	长期稳定性	$\leq 5.0\%$

注：1 可用 Li, Y, Tl 代替 Be, In, Bi, 技术指标不变。
2 氧化物产率也可用 $^{154}\text{BaO}^+ / ^{138}\text{Ba}^+$, 技术指标不变。

6 校准条件

6.1 实验室环境条件

根据仪器安装要求执行。

6.2 校准用标准物质及试剂

校准时采用国内外有证标准物质。

铈标准物质或钡标准物质；
 铅标准物质或银标准物质；
 铍标准物质或锂标准物质；
 铟标准物质或钇标准物质；
 铋标准物质；
 铯标准物质；
 18 MΩ·cm 高纯水；
 高纯硝酸溶液。

7 校准项目和校准方法

7.1 外观检查

7.1.1 仪器应具有下列标识：名称、型号、制造厂名（或公司名）、出厂日期、出厂编号和设备编号。

7.1.2 主机及配件齐全。仪器的按键开关、各调节旋钮均应正常工作，无松动现象，指示灯显示正常。

以下 7.2~7.13 校准项目应在质谱仪经过预热、稳定并达到真空度要求后进行。

7.2 背景噪声校准

以 2% 高纯硝酸溶液进样，测量质量数 9，115，209 处的离子计数，分别测量 20 个数据，取其平均值。

7.3 检出限校准

以 18 MΩ·cm 的高纯水进样，测量质量数 9，115，209 处的离子计数，积分时间 0.1 s，分别测量 11 个数据，用测量结果的标准偏差 s_A 的 3 倍除以 Be，In，Bi 的灵敏度 S ，结果即为各元素的检出限。

检出限计算公式：

$$C_L = \frac{3s_A}{S} \quad (2)$$

7.4 灵敏度校准

以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Be，In，Bi 混合溶液进样，测量质量数 9，115，209 处的离子计数，积分时间 0.1 s，分别测量 20 个数据，取其平均值，分别扣除背景噪声后，再除以其准确浓度值，即为各个元素的灵敏度 S [Mcps/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)]。

7.5 丰度灵敏度校准

分别以 2% 高纯硝酸溶液进样，测量质量数 132，133，134 处的离子计数 B_{132} ， B_{133} ， B_{134} ，积分时间 1 s，分别测量 10 次；以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cs 溶液进样，测量质量数 133 处的离子计数 S_{133} ，积分时间 1 s，测量 10 次；以 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cs 溶液进样，测量质量数 132，134 处的离子计数 S_{132} ， S_{134} ，积分时间 1 s，分别测量 10 个数据；计算丰度灵敏度：

低质量数端：

$$\delta_{\text{低}} = I_{132}/I_{133} \quad (3)$$

高质量数端：

$$\delta_{\text{高}} = I_{134}/I_{133} \quad (4)$$

公式 (3) 和 (4) 中：

$$\begin{aligned} I_{132} &= S_{132} - B_{132} \\ I_{133} &= (S_{133} - B_{133}) \times 2\,000 \\ I_{134} &= S_{134} - B_{134} \end{aligned}$$

7.6 氧化物离子产率校准

以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Ce 单标溶液进样，测定质量数 156 和 140 处的离子计数，计算氧化物比 $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ ，测量 50 个数据，取平均值。

7.7 双电荷离子产率校准

以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Ba 单标溶液进样，测定质量数 69 和 138 处的离子计数，计算双电荷比 $^{69}\text{Ba}^{2+} / ^{138}\text{Ba}^+$ ，测量 50 个数据，取平均值。

7.8 质量稳定性校准

以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Be, In, Bi 混合溶液进样，打印质量数 9, 115, 209 的谱图，8 h 以后重复该进样和测量步骤，并计算峰中心偏移的程度。

7.9 分辨率校准

以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Be, In, Bi 混合溶液进样。打印质量数 9, 115, 209 的谱图，并计算 10% 峰高处的峰宽度。

7.10 冲洗时间校准

以 $5 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ In 溶液进样 2 min，之后再以 5% 硝酸溶液冲洗，同时检测 ^{115}In 的离子计数。记录从进 5% 硝酸溶液开始到 In 信号强度降低到原信号强度的 10^{-4} 倍所需要的时间。

7.11 同位素丰度比校准

分别以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb 和 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Ag 溶液进样，用跳峰法测量 $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 和 $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ ，各测量 10 个数据，计算测量结果的相对标准偏差 RSD (%)。

7.12 短期稳定性校准

以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Be, In, Bi 混合溶液进样，测量质量数 9, 115, 209 处的离子计数，在 20 min 内，每 2 min 取一个数据，每个数据扫描 10 次，共计 10 个数据，计算其相对标准偏差 RSD (%)，即为仪器的短期稳定性。

短期稳定性的计算：

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \quad (5)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{R} - R_i)^2}{n - 1}} \quad (6)$$

式中： \bar{R} ——10 个测量数据的平均值；

R_i ——一个测量数据 (10 次扫描的平均值)；

s ——标准偏差；

n ——测量个数。

短期稳定性为：

$$\text{RSD}_{\text{短期}} = \frac{s}{R} \times 100\% \quad (7)$$

7.13 长期稳定性校准

以 $1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Be, In, Bi 混合溶液进样，测量质量数 9, 115, 209 处的离子计数，在不少于 2 h 内，重复测量不少于 10 个数据，并计算出相对标准偏差 $\text{RSD}_{\text{长期}}$ (%)，即为仪器的长期稳定性。

长期稳定性 $\text{RSD}_{\text{长期}}$ 的计算与短期稳定性相同。

8 校准结果表达

为全面衡量四极杆电感耦合等离子体质谱仪的性能，所校准项目及其结果均应在校准证书中反映。校准结果的总不确定度以长期稳定性或短期稳定性的测量结果表示。校准结果的表达按照 JJF 1071—2000 技术规范的要求，包含标题、实验室名称和地址、送校单位的名称和地址、校准日期、校准所用测量标准的溯源性及有效性说明、校准环境等方面内容。

9 复校时间间隔

复校时间间隔由用户自定，建议不超过 1 年。在此期间，如仪器经过较大的维修，建议重新校准。

附录 A

校准记录格式

仪器名称			
型号			
制造厂商			
出厂编号			
委托单位	名称		联系人
	地址		电话
实验室温度			
实验室湿度			
校准日期			
证书编号			
记录编号			
校准员			
核校员			

A.1 背景噪声校准记录

质量数	9	115	209
离子计数平均值/cps			

A.2 检出限校准记录

元素	Be	In	Bi
离子计数平均值/cps			
空白的离子计数平均值/cps			
空白的标准偏差 s_A			
检出限			

A.3 灵敏度校准记录

元素	Be	In	Bi
离子计数平均值/cps			
灵敏度 S / [Mcps/ (mg·L ⁻¹)]			

A.4 丰度灵敏度校准记录

质量数 M 的信号强度/cps	M 在 $M-1$ 位置拖尾峰的信号强度/cps	M 在 $M+1$ 位置拖尾峰的信号强度/cps	丰度灵敏度 δ_{M-1}	丰度灵敏度 δ_{M+1}

A.5 氧化物离子产率校准记录

质量数	离子计数平均值/cps	$^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$
156		
140		

A.6 双电荷离子产率校准记录

质量数	离子计数平均值/cps	$^{69}\text{Ba}^{2+} / ^{138}\text{Ba}^+$
69		
138		

A.7 质量稳定性校准记录

元素	Be	In	Bi
中心偏移/u			

A.8 分辨率校准记录

质量数	9	115	209
10% 峰高处的峰宽			

A.9 冲洗时间测定记录

离子计数/cps				
时间/s				

A.10 同位素丰度比值校准记录

测量次数	丰度比	
	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
平均值		
相对标准偏差 RSD/%		

A.11 短期稳定性校准记录

质量数	9	115	209
离子计数平均值/cps			
相对标准偏差 RSD/%			

A.12 长期稳定性校准记录

质量数	9	115	209
离子计数平均值/cps			
相对标准偏差 RSD/%			

附录 B

校准证书格式

校准证书封面格式

校 准 证 书

CALIBRATION CERTIFICATE

证书编号 () 校字 第 号
Certificate No.

委托单位

Client

委托单位地址

Address

计量器具名称

Description

型号规格

Model/Type

制 造 厂

Manufacturer

编 号

Serial No

结 论

Conclusion/Opinion

主 管

Approved by

核 验 员

Inspected by

校 准 员

Calibrated by

校准日期

年 月 日

Issued date

Y M D

建议再校准日期

年 月 日

Due date

Y M D

校准证书内页格式

校准说明

DESCRIPTION OF CALIBRATION

1. ××××* 是国家质量监督检验检疫总局直属的国家法定计量检定机构, 计量授权证书号: ××××* is the statutory body of metrology authorized by AQSIQ**. The accreditation certificate No.			
2. 本证书所出具的数据均可溯源至国家或国际计量基准。 All data issued by the certificate are traceable to national or international standards of measurement.			
3. 本次校准的技术依据: Reference documents for calibration:			
4. 本次校准使用的主要计量器具: Main standards used for calibration:			
5. 校准结果的扩展不确定度: Expanded uncertainty of calibration results:		包含因子: Coverage factor:	
6. 校准地点, 环境条件: Location and ambient conditions for calibration:			
地点 Location	温度℃ Temperature	相对湿度% RH	大气压 kPa Atmosphere

* : 校准单位名称

** : AQSIQ: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China.

校准单位地址:

邮政编码:

电话、传真:

Add:

Tel and Fax:

E-mail:

校准结果

RESULTS OF CALIBRATION

证书编号 Certificate No.	原始记录编号 Record No.
校准项目	校准结果
1. 背景噪声	
2. 检出限	
3. 灵敏度	
4. 丰度灵敏度	
5. 双电荷产率	
6. 氧化物产率	
7. 质量稳定性	
8. 分辨率	
9. 冲洗时间	
10. 同位素丰度比值	
11. 短期稳定性	
12. 长期稳定性	

中华人民共和国
国家计量技术规范

四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

JJF 1159—2006

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲2号

邮政编码 100013

电话 (010)64275360

<http://www.zgjl.com.cn>

北京市迪鑫印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

880 mm×1230 mm 16开本 印张1 字数17千字

2007年1月第1版 2007年1月第1次印刷

印数1—2 000

统一书号 155026—2205 定价：18.00元