

电感耦合等离子体质谱仪长期稳定性的测定

杨国武^{1,2}, 孙晓飞^{1,2}, 侯艳霞^{1,2}, 贾云海^{1,2}, 李小佳^{*1,2}

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081)

摘要: 使用微合金钢及高温合金两种不同基体的有证标准物质, 利用检测标准 GB/T 32548—2016 中的重复性和实验室内再现性精密密度数据及 χ^2 统计量, 对电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测量 Sn、Sb、Pb 和 Bi 的长期稳定性进行了测定。测定结果表明, 电感耦合等离子体质谱仪在测量不同基体样品中不同元素时, 长期稳定性不完全相同。在本实验条件下, Sn、Sb 和 Bi 在连续 11.5 h 的测量时间内, Pb 在连续 6.0 h 的测量时间内, 各时段内精密密度、正确度, 时段内重复性, 时段间总精密密度, 总平均值正确度均满足检测标准和统计要求, 由此确定了本实验条件下电感耦合等离子体质谱仪的长期稳定性时间上限为 6.0 h。当不测量 Pb 元素时, 电感耦合等离子体质谱仪的长期稳定性时间上限可延长至 11.5 h。在长期稳定性时间上限时间内, 仪器无需再次进行校准曲线的测量和校正, 节约了测量时间和成本。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS); 长期稳定性; 正确度; 精密密度; 室内再现性; χ^2 统计量

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)06-0034-08

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)由于检出限低、灵敏度高, 在冶金材料分析领域常用于测定钢铁合金及原材料中的 Pb、Sn、Sb、Bi 等微量元素。在测定过程中, 通常使用基体匹配后的系列校准溶液绘制校准曲线后再测定样品中的目标元素含量, 并通过实时观察内标变化, 测量标准样品或内部质量控制样品来实时监控仪器的波动程度。一般认为, 当内标变化幅度在 80%~120% 之间, 标准样品/内部质量控制样品测定结果与标准值/参考值吻合, 仪器即处于稳定状态, 无需进行再次校正, 可继续对样品进行测定, 否则需要重新绘制校准曲线后才能继续测定样品。这种判断方法虽简单直观, 易于判断, 但常因缺乏系统性的判断而导致多次进行不必要的校准, 不仅浪费了时间, 而且增加了测量成本。因此, 测定电感耦合等离子体质谱仪测量过程的长期稳定性, 具有重要价值。

如何系统性的测定电感耦合等离子体质谱仪测量过程的长期稳定性鲜见报道。四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范^[1]中规定不少于 2 h 内, 重复测量不少于 10 个数据, 计算出相对标准偏差即为仪器的长期稳定性, 相对标准偏差在 5% 以内则表

明仪器正常。标准 GB/T 32548—2016^[2]规定了在测定过程中, 需每隔 10 个样品分析 1 个校准标准溶液(控制样)。标准 ASTM E2823-17 中测定镍基合金中 Pb、Bi、Sn、Sb、Ga、Ag 和 Tl 时, 以含量最高的校准溶液 10 次测定结果的相对标准偏差(RSD)小于 5% 作为对仪器短期精密度的基本要求^[3], 而其他检测标准^[4-5]则无明确要求。因此, 本文通过对电感耦合等离子体质谱仪测定微合金钢及高温合金两种材料中不同含量水平的 Sn、Sb、Pb 和 Bi 元素过程中的短期精密密度、长期精密密度及正确度的统计分析, 研究了电感耦合等离子体质谱仪测量过程的长期稳定性, 以期科学合理的判断仪器校准后连续测量样品的时间上限(T_{MAX}), 为优化实验室日常分析检测质量控制过程提供参考。

1 长期稳定性测定方法

仪器长期稳定性受仪器内部环境如进样系统状态, 外部环境如实验室温度、湿度及电源电压稳定性等因素变化的影响明显, 环境的变化则伴随着时间的变化。测定仪器长期稳定性, 本质上是监控测量结果受仪器内部环境和外部环境的影响程度, 表现

收稿日期: 2019-02-12

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2017YFF0106208)

作者简介: 杨国武(1982—), 男, 高级工程师, 博士生, 主要从事材料元素分析研究工作; E-mail: yangguowu@ncschina.com

* 通讯联系人: 李小佳(1965—), 女, 教授, 博士, 从事化学分析和冶金材料领域的研究工作; E-mail: lixiaojia@ncschina.com

上可通过监控测量结果随时间变化的波动程度来体现。测定仪器长期稳定性的目的,是通过监控仪器标准化后一定时间内连续测量结果的波动程度,判断其精密度和正确度是否满足测量标准和统计要求,以保证测量结果的准确度。在一定时间范围内,当测量结果的精密度和正确度均满足测量标准和统计要求时,则认为在该时间段范围内仪器保持稳定。本文参考贾云海的分析仪器长期稳定性系统测量及表征方法^[6]及孙晓飞对碳硫分析仪长期稳定性测量方法研究^[7]经验,对实验室电感耦合等离子体质谱仪测量过程的长期稳定性进行了测定,其测定过程按图1中6个步骤进行。

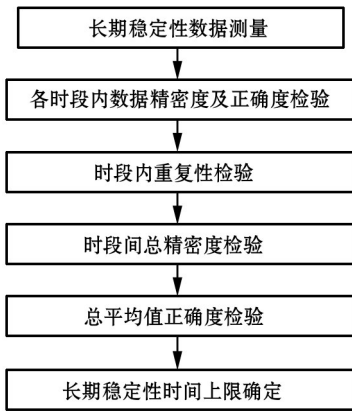


图1 电感耦合等离子体质谱仪长期稳定性测量流程图
Fig.1 Flow chart for long-term stability test of ICP-MS

1.1 长期稳定性数据测量

本实验中,长期稳定性测量总时间为12h,每30min为一个时间节点采集一组数据,每组数据包含2个平行数据,其平均值为 $\bar{y}_i = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 y_{ik}$ (式中: y_{ik} 为每组数据内的平行测量数据), m (测量组数)个平均值的总平均值为 $\bar{y} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{y}_i$ 。为保证数据的自由度及统计结果的可靠性,测量组数即时段数应在7以上^[8-9]。

1.2 各时段内数据精密度和正确度检验

时段内数据精密度的用检测标准的重复性限 r 检验,当2次独立测量的差值不大于重复性限 r 时,数据精密度的检测标准符合要求。

时段内每个平均值的正确度由考虑了标准样品认定值 μ_0 的标准不确定度 u_{CRM} 的临界差 $CD_{0.95}(R_w)$ 进行检验,其计算及检验过程如公式(1)^[6]所示。

$$|\bar{y}_i - \mu_0| \leq \sqrt{(CD_{0.95}(R_w))^2 + (2 \times u_{\text{CRM}})^2} =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_w^2 - (1 - \frac{1}{n})r^2 + 8 \times u_{\text{CRM}}^2} \quad (1)$$

式中: n 为每个样品的平行测量次数, R_w 为检测标准中给出的室内再现性限。当式(1)成立时,测量结果满足检验要求,否则不满足检验要求。

当某一组数据的精密度的正确度其中之一不能符合要求时,则将此数据及以后各时段数据均剔除,以此数据以前的数据进行后续步骤。

1.3 时段内重复性检验

时段内重复性检验即时段内精密度检验。本实验中,以 s_i^2 表示样本方差,即两个独立测量值之间的方差,以公式(2)^[6]进行计算;以 s_n^2 表示长期稳定性的时段内重复性方差,即选定时间段内各组独立测量值之间方差的平均值,以公式(3)^[6]进行计算。

$$s_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 = \frac{1}{(2-1)} \sum_{k=1}^2 (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 = \sum_{k=1}^2 (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 \quad (2)$$

$$s_{rt}^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2 \quad (3)$$

时段内重复性通过时段内重复性方差 s_n^2 与标准中重复性方差 σ_r^2 进行比较后,使用 χ^2 统计量进行检验,并以公式(4)^[6]进行判断。

$$s_{rt}^2 / \sigma_r^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma) / \gamma \quad (4)$$

式中: $\chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma)$ 是 χ^2 分布的 $(1-\alpha)$ 分位数; α 为显著性水平,本实验中取0.05;自由度 $\gamma = m \times (n-1)$,本实验中每组数据包含两个独立平行数据, $n=2$,因此 $\gamma = m \times (n-1) = m \times (2-1) = m$ 。

当公式(4)成立时,表明时段内重复性满足检测标准要求,否则表明时段内精密度不能满足检测标准要求。

1.4 时段间总精密度检验

时段间总精密度是指多时段测得的 m 个平均值间的标准偏差(或方差)。本实验中,多时段测得的 m 个平均值间的方差以 $s_{\bar{y}_i}^2$ 表示,其计算过程如公式(5)^[7]所示。

$$s_{\bar{y}_i}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad (5)$$

由于长期稳定性实验条件与检测标准中仅有时间变化的室内再现性条件相类似,因此,时段间总精密度可通过多时段测得的 m 个平均值间的方差以 $s_{\bar{y}_i}^2$ 与室内再现性条件下各组平均值之间的方差 σ_y^2 比较后,使用 χ^2 统计量进行检验,并以公式(6)^[7]进行判断。

$$s_{\bar{y}}^2 / \sigma_{\bar{y}}^2 \leq \chi_{(1-\alpha)}^2(\gamma) / \gamma \quad (6)$$

式中: $\sigma_{\bar{y}}^2 = \sigma_{R_w}^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2$, 为室内再现性条件下各组平均值之间的方差, 自由度 $\gamma = m - 1$ 。

当式(6)成立时, 表明时段间总精密度满足检测标准要求, 否则表明时段内精密度不能满足检测标准要求。

1.5 总平均值正确度检验

总平均值的正确度, 以考虑了标准样品认定值 μ_0 的标准不确定度 u_{CRM} 的临界差 $CD_{0.95}(R_w)$ 进行检验, 其计算及检验过程如公式(7)^[6]所示:

$$|\bar{y} - \mu_0| \leq \sqrt{(CD_{0.95}(R_w) / \sqrt{m})^2 + (2 \times u_{CRM})^2} = \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) r^2 + 8m \times u_{CRM}^2} \quad (7)$$

经过 1.2~1.4 步骤检验后剩余的数据满足公式(7)要求时, 表明测量结果的总平均值满足检验要求, 否则, 从最后一组测量数据开始剔除, 直至公式(7)成立为止。

1.6 长期稳定性时间上限确定

本实验中, 长期稳定性时间上限以 T_{MAX} 表示。一个元素多个浓度水平, 或不同元素多个水平得到的多个 T_{MAX} , 均以最短的 T_{MAX} 时间作为最终 T'_{MAX} 。最终所确定的最短的 T_{MAX} 时间内的所有测量数据, 均应满足 1.2 至 1.5 步骤中的所有检验要求。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

7700x 型电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦科技(中国)有限公司), 仪器主要工作参数: 射频(RF)功率为 1550 W, 载气流量为 0.75 L/min, 稀释气流量为 0.30 L/min, 碰撞气流量为 4.0 L/min, 雾化室温度为 2℃, 采样深度为 8 mm。

Pb、Bi 单元素标准储备液: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$; Sn、Sb 单元素标准储备液: 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Rh 元素标准储备液: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以上标准溶液均采购自钢研纳克检测技术股份有限公司。

盐酸和硝酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氟酸(优级纯, 北京化学试剂研究所); 超纯水

(电阻率为 18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$): 由 AHL0-5000-UT 型纯水机(艾科浦颐洋企业发展有限公司)制备。

2.2 测试样品

测试样品为铁镍基高温合金 GBW01619 和微合金钢 GSB 03-2457-2008(钢铁研究总院)标准样品, 其认定值 μ_0 及标准不确定度 u_{CRM} (由标准样品定值标准偏差及数据组数换算得到)如表 1 所示。

表 1 测试样品的认定值及标准不确定度

Table 1 Certified value and standard uncertainty of analyzed samples $\mu\text{g}/\text{g}$

元素 Element	GBW01619		GSB 03-2457-2008	
	μ_0	u_{CRM}	μ_0	u_{CRM}
Sn	103	1.4	45	1.1
Sb	204	3.2	22	1.2
Pb	12	0.71		
Bi	4.2	0.20		

2.3 检测标准

实验检测标准为 GB/T 32548—2016《钢铁 锡、锑、铈、铅和铋的测定 电感耦合等离子体质谱法》, 其精密度计算公式如表 2 所示。

表 2 GB/T 32548—2016 的重复性限和室内再现性限

Table 2 r and R_w of GB/T 32548—2016 $\mu\text{g}/\text{g}$

元素 Element	r	R_w
Sn	$\lg r = 0.7804 \lg m - 0.6577$	$\lg R_w = 0.6877 \lg m - 0.1883$
Sb	$\lg r = 0.8525 \lg m - 0.8503$	$\lg R_w = 0.9007 \lg m - 0.4974$
Pb	$\lg r = 0.7875 \lg m - 0.6924$	$\lg R_w = 0.6985 \lg m - 0.2827$
Bi	$\lg r = 0.8280 \lg m - 0.8448$	$\lg R_w = 0.9481 \lg m - 0.6468$

2.4 测量数据

9:00:00 预热仪器, 10:09:19 测量校准溶液, 绘制校准曲线, 10:29:57 对处理好的测试样品进行测量, 得到第一组包含两个独立测量的平行数据。以后每隔 30 min 测量一次测试样品, 得到一组测量数据, 在此过程中不再重新绘制校准曲线, 至 22:04:56 最后一组测量数据采集结束, 测量总时间为 12 h, 总计测量 21 组数据, 结果见表 3 和表 4。

表 3 GSB 03-2457-2008 长期稳定性的原始测量数据

Table 3 Raw measurement data of long-term stability of GSB 03-2457-2008 $\mu\text{g}/\text{g}$

组数 Set	时间节点 Schedule	Sn	Sb	组数 Set	时间节点 Schedule	Sn	Sb
1	10:29:57	44.501, 42.628	22.427, 21.821	12	16:47:56	43.887, 43.432	22.100, 22.002
2	11:08:37	44.861, 43.425	22.641, 21.515	13	17:23:06	42.933, 43.414	22.070, 21.868

续表 3

组数 Set	时间节点 Schedule	Sn	Sb	组数 Set	时间节点 Schedule	Sn	Sb
3	11 : 43 : 36	42.878, 43.171	21.595, 21.698	14	17 : 57 : 56	44.372, 43.464	22.114, 22.422
4	12 : 17 : 56	43.436, 43.011	21.970, 22.400	15	18 : 32 : 52	43.284, 43.182	21.657, 21.278
5	12 : 52 : 56	43.104, 42.828	21.986, 21.938	16	19 : 07 : 52	44.337, 43.084	22.364, 21.514
6	13 : 27 : 54	43.599, 43.021	22.076, 21.660	17	19 : 42 : 55	44.237, 43.092	21.898, 22.037
7	14 : 02 : 58	43.610, 42.800	21.990, 21.461	18	20 : 17 : 59	43.867, 42.389	22.148, 21.929
8	14 : 38 : 04	43.591, 42.485	22.146, 21.440	19	20 : 53 : 01	42.702, 43.544	21.900, 21.691
9	15 : 12 : 54	43.218, 42.650	21.432, 21.750	20	21 : 27 : 51	43.759, 43.725	21.881, 22.286
10	15 : 47 : 54	43.449, 43.118	21.864, 21.932	21	22 : 02 : 54	43.172, 43.612	21.982, 21.840
11	16 : 15 : 07	43.419, 42.527	21.488, 21.763				

表 4 GBW01619 长期稳定性的原始测量数据

Table 4 Raw measurement data of long-term stability of GBW01619

$\mu\text{g/g}$

组数 Set	时间节点 Schedule	Sn	Sb	Pb	Bi
1	10 : 34 : 49	106.126, 105.034	212.578, 210.926	13.416, 13.535	4.427, 4.489
2	11 : 10 : 47	105.486, 105.080	210.572, 211.157	13.217, 13.308	4.409, 4.382
3	11 : 45 : 40	104.618, 104.791	211.770, 208.696	13.426, 13.045	4.538, 4.421
4	12 : 19 : 59	103.117, 103.521	209.566, 208.842	13.159, 13.655	4.374, 4.488
5	12 : 54 : 57	106.416, 105.311	210.678, 208.796	13.482, 13.607	4.508, 4.447
6	13 : 29 : 54	105.213, 105.645	212.591, 209.961	13.584, 13.438	4.511, 4.377
7	14 : 04 : 59	105.302, 106.951	210.204, 209.777	13.508, 13.535	4.411, 4.466
8	14 : 40 : 13	107.165, 107.213	211.454, 213.952	13.536, 13.696	4.559, 4.542
9	15 : 14 : 54	104.544, 104.558	210.450, 207.196	13.533, 13.741	4.512, 4.505
10	15 : 49 : 55	106.852, 106.293	213.178, 211.957	13.653, 13.813	4.569, 4.616
11	16 : 17 : 16	105.829, 104.776	210.978, 211.371	13.562, 13.811	4.507, 4.422
12	16 : 49 : 56	105.309, 104.242	211.613, 211.457	13.718, 13.843	4.562, 4.570
13	17 : 25 : 06	104.962, 107.661	209.951, 214.809	13.622, 14.385	4.569, 4.671
14	17 : 59 : 57	105.561, 105.676	211.004, 210.826	13.928, 14.097	4.639, 4.613
15	18 : 34 : 57	105.162, 105.957	211.870, 210.522	13.905, 14.090	4.618, 4.611
16	19 : 09 : 52	105.226, 106.084	212.125, 214.189	13.859, 14.203	4.652, 4.687
17	19 : 44 : 55	105.353, 106.098	210.901, 211.251	13.935, 14.242	4.609, 4.697
18	20 : 20 : 01	104.423, 104.587	210.332, 207.467	14.128, 14.112	4.640, 4.652
19	20 : 55 : 26	107.110, 103.876	214.227, 207.184	14.253, 14.179	4.797, 4.683
20	21 : 29 : 51	104.849, 105.245	211.389, 210.469	14.500, 14.518	4.737, 4.703
21	22 : 04 : 56	105.712, 105.352	213.440, 209.358	14.397, 14.490	4.892, 4.742

3 结果与讨论

3.1 时段内精密度及正确度检验

以样品 GSB 03-2457-2008 中 Sn 元素和 GBW01619

中 Pb 元素为例,按照 1.2 的方法,用检测方法的重复性限 r 对时段内精密度进行检验,用考虑了标准样品认定值 μ_0 标准不确定度 u_{CRM} 的临界差公式(1)对时段内正确度进行检验,结果如表 5 和表 6 所示。

表 5 GSB 03-2457-2008 中 Sn 时段内数据精密度及正确度计算结果

Table 5 Results of precision and trueness of periods of Sn in GSB 03-2457-2008

$\mu\text{g/g}$

组数 Set	\bar{y}_i	$ y_{i1} - y_{i2} $	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	r	R_w	$CD_{0.95}(R_w)$	$CD_{0.95}(R_w)'$
1	43.565	1.873	1.436	4.183	8.688	5.777	6.181
2	44.143	1.436	0.857	4.226	8.767	5.828	6.230
3	43.025	0.293	1.976	4.142	8.614	5.728	6.136
4	43.224	0.425	1.777	4.157	8.641	5.746	6.153
5	42.966	0.276	2.034	4.138	8.606	6.427	6.794
6	43.310	0.578	1.690	4.164	8.653	5.754	6.160
7	43.205	0.810	1.795	4.156	8.639	5.744	6.151

续表 5

组数 Set	\bar{y}_i	$ y_{i1} - y_{i2} $	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	r	R_w	$CD_{0.95}(R_w)$	$CD_{0.95}(R_w)'$
8	43.038	1.106	1.962	4.143	8.616	5.729	6.137
9	42.934	0.568	2.066	4.136	8.602	5.720	6.128
10	43.284	0.331	1.717	4.162	8.650	5.751	6.158
11	42.973	0.892	2.027	4.139	8.607	5.723	6.132
12	43.660	0.455	1.341	4.190	8.701	5.785	6.189
13	43.174	0.481	1.827	4.154	8.635	5.741	6.149
14	43.918	0.908	1.082	4.209	8.737	5.808	6.211
15	43.233	0.102	1.767	4.158	8.643	5.747	6.154
16	43.711	1.253	1.290	4.194	8.708	5.790	6.194
17	43.665	1.145	1.336	4.190	8.702	5.786	6.190
18	43.128	1.478	1.872	4.150	8.628	5.737	6.145
19	43.123	0.842	1.877	4.150	8.628	5.737	6.144
20	43.742	0.034	1.258	4.196	8.713	5.792	6.196
21	43.392	0.440	1.608	4.170	8.665	5.761	6.167

注： $CD_{0.95}(R_w)' = \sqrt{CD_{0.95}^2(R_w) + (2 \times u_{CRM})^2}$ 。

表 6 GBW01619 中 Pb 时段内数据精密度和正确度计算结果

Table 6 Results of precision and trueness of periods of Pb in GBW01619

$\mu\text{g/g}$

组数 Set	\bar{y}_i	$ y_{i1} - y_{i2} $	$ \bar{y}_i - \mu_0 $	r	R_w	$CD_{0.95}(R_w)$	$CD_{0.95}(R_w)'$
1	13.476	0.119	1.476	1.574	3.208	2.128	2.558
2	13.263	0.091	1.263	1.555	3.173	2.105	2.539
3	13.236	0.381	1.236	1.552	3.168	2.102	2.536
4	13.407	0.496	1.407	1.568	3.197	2.120	2.552
5	13.545	0.125	1.545	1.581	3.220	2.135	2.564
6	13.511	0.146	1.511	1.578	3.214	2.132	2.561
7	13.522	0.027	1.522	1.579	3.216	2.133	2.562
8	13.616	0.160	1.616	1.587	3.232	2.143	2.571
9	13.637	0.208	1.637	1.589	3.235	2.145	2.573
10	13.733	0.160	1.733	1.598	3.251	2.156	2.581
11	13.687	0.249	1.687	1.594	3.243	2.151	2.577
12	13.781	0.125	1.781	1.602	3.259	2.161	2.586
13	14.004	0.763	2.004	1.623	3.296	2.185	2.606
14	14.013	0.169	2.013	1.624	3.297	2.186	2.606
15	13.998	0.185	1.998	1.622	3.295	2.184	2.605
16	14.031	0.344	2.031	1.625	3.300	2.188	2.608
17	14.089	0.307	2.089	1.631	3.310	2.194	2.613
18	14.120	0.016	2.120	1.633	3.315	2.197	2.616
19	14.216	0.074	2.216	1.642	3.331	2.207	2.625
20	14.509	0.018	2.509	1.669	3.378	2.238	2.651
21	14.444	0.093	2.444	1.663	3.368	2.231	2.645

注： $CD_{0.95}(R_w)' = \sqrt{CD_{0.95}^2(R_w) + (2 \times u_{CRM})^2}$ 。

由表 5 和表 6 可以看出, 各组检测数据 $|y_{i1} - y_{i2}|$ 均小于 r 值, 满足检测方法的重复性限 r 要求, 即时段内精密度的检验要求, $|\bar{y}_i - \mu_0|$ 均小于 $CD_{0.95}(R_w)'$, 即小于 $\sqrt{CD_{0.95}^2(R_w) + (2 \times u_{CRM})^2}$, 满足测量结果正确度检验要求。

对 GSB 03-2457-2008 中的 Sb, 以及 GBW01619 中的 Sn、Sb、Bi 等各组测量数据进行相同的统计处理, 结果表明, 所有数据时段内精密度和正确度

均满足检验要求, 因此, 两个样品所有数据均予以保留。

3.2 时段内重复性检验

由于两个样品中所有数据均保留, 因此对所有数据进行时段内重复性检验, 结果如表 7 所示。由表 7 可以看出, 两个样品所有元素的 21 组数据时段内重复性均满足公式(4)的检验要求, 此步骤无需剔除数据。

表 7 21 组数据时段内重复性检验结果

Table 7 Results of repeatability of periods of 21 sets of data

样品 Sample	元素 Element	\bar{y}	σ_r^2	s_{rt}^2	s_{rt}^2/σ_r^2	γ	$\chi_{(0.95)}^2(\gamma)/\gamma$
GSB 03-2457-2008	Sn	43.353	2.215	0.395	0.18	21	1.56
	Sb	21.904	0.491	0.102	0.21	21	
GBW01619	Sn	105.435	8.867	0.672	0.08	21	1.56
	Sb	210.977	23.330	3.508	0.15	21	
	Pb	13.653	0.323	0.043	0.13	21	
	Bi	4.567	0.032	0.003	0.09	21	

3.3 时段间总精密度检验

对两个样品所有元素的 21 组数据时段间总精密度检验结果如表 8 所示。由表 8 可以看出,两个

样品 21 组测量数据总精密度检验结果均满足公式(6)的检验要求,表明时段间总精密度检验合格,无需剔除任何数据。

表 8 21 组数据时段间总精密度检验结果

Table 8 Results of overall precision among periods of 21 sets of data

样品 Sample	元素 Element	\bar{y}	σ_y^2	σ_{kw}^2	s_{yi}^2	σ_y^2	s_{yi}^2/σ_y^2	γ	$\chi_{(0.95)}^2(\gamma)/\gamma$
GSB 03-2457-2008	Sn	43.353	2.215	9.564	0.1166	8.457	0.014	20	1.57
	Sb	21.904	0.491	3.355	0.0432	3.110	0.014	20	
GBW01619	Sn	105.435	8.867	32.471	0.6650	28.038	0.024	20	1.57
	Sb	210.977	23.330	198.500	1.4381	186.836	0.008	20	
	Pb	13.653	0.323	1.337	0.0671	1.176	0.057	20	
	Bi	4.567	0.032	0.116	0.0135	0.099	0.14	20	

注: $\sigma_y^2 = \sigma_{kw}^2 - (1 - \frac{1}{n})\sigma_r^2$ 。

3.4 总平均值正确度检验

对两个样品中 Sn、Sb、Pb 和 Bi 这 4 个元素的 21 组数据分别进行总平均值正确度检验,如表 9 所示。由表 9 可以看出,两个样品中 Sn、Sb 和 Bi 元素总均值正确度均满足公式(7)要求,但 GBW01619 中 Pb 元素总均值正确度不满足公式(7)要求。

对 GBW01619 中 Pb 元素的 21 组数据从最后数

据开始剔除,直至剔除后 9 组数据后,总平均值正确度满足检验要求。因此,需要剔除 GBW01619 中 Pb 元素的后 9 组数据,即 17:25:06 及以后时间的测量数据。

由于 GBW01619 中 Pb 元素的后 9 组测量数据需要剔除,因此对于整体测试来说,后 9 组数据均需要剔除,仅保留前 12 组数据。对前 12 组数据进行总平均值正确度检验如表 10 所示。

由表 10 可以看出,剔除后 9 组数据后,两个样品所有元素前 12 组数据的总平均值正确度均能满足公式(7)的检验要求。

由表 9 及表 10 统计结果发现,样品 GSB 03-2457-2008 中 Sn、Sb 两个元素测定结果均为负偏差,而 GBW01619 中 Sn、Sb、Pb 和 Bi 这 4 个元素测定结果均为正偏差,且 GBW01619 中 Pb、Bi 两个元素的 $|\bar{y} - \mu_0|$ 值与临界值 A 很接近,表明测量总平均值可能存在一定的系统误差。由于实验过程中使用的校准溶液基体为纯铁,而样品 GBW01619 为铁镍基高温合金,基体差异相对较大,因此这一系统误差可能来源于测试过程中的基体效应。

因此,当样品中要测定 Pb 元素时,前 12 组数据

表 9 21 组数据总平均值正确度检验结果

Table 9 Results of trueness of grand mean of 21 sets of data

项目 Item	GSB 03-2457-2008			GBW01619		
	Sn	Sb	Sn	Sb	Pb	Bi
μ_0	45	22	103	204	12	4.2
u_{CRM}	1.1	1.2	1.4	3.2	0.71	0.20
m	21	21	21	21	21	21
n	2	2	2	2	2	2
\bar{y}	43.353	21.904	105.435	210.977	13.653	4.567
σ_r^2	2.215	0.491	8.867	23.330	0.323	0.032
σ_{kw}^2	9.564	3.355	32.471	198.500	1.337	0.116
$ \bar{y} - \mu_0 $	1.647	0.096	2.435	6.977	1.653	0.367
A	2.540	2.520	3.631	8.749	1.520	0.423

注: $A = \sqrt{(CD_{0.95}(R_w)/\sqrt{m})^2 + (2 \times u_{CRM})^2} =$

$$\frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - (1 - \frac{1}{n})r^2 + 8m \times u_{CRM}^2}$$

表 10 前 12 组数据总平均值正确度检验结果

Table 10 Results of trueness of grand mean of the first 12 sets of data

项目 Item	GSB 03-2457-2008		GBW01619			
	Sn	Sb	Sn	Sb	Pb	Bi
μ_0	45	22	103	204	12	4.2
u_{CRM}	1.1	1.2	1.4	3.2	0.71	0.20
m	12	12	12	12	12	12
n	2	2	2	2	2	2
\bar{y}	43.277	21.879	105.391	210.822	13.534	4.484
σ_r^2	2.209	0.490	8.861	23.300	0.318	0.031
$\sigma_{R_w}^2$	9.541	3.349	32.453	198.237	1.321	0.112
$ \bar{y}-\mu_0 $	1.723	0.121	2.391	6.822	1.534	0.284
A^*	2.766	2.607	4.145	10.157	1.550	0.438

$$* : A = \sqrt{(CD_{0.95}(R_w) / \sqrt{m})^2 + (2 \times u_{CRM})^2} = \frac{1}{\sqrt{2m}} \sqrt{R_w^2 - (1 - \frac{1}{n})r^2 + 8m \times u_{CRM}^2}$$

总平均值正确度满足检验要求, 如果不测 Pb 元素, 则 21 组测量数据总平均值正确度均满足检验要求。

3.5 长期稳定性时间上限

长期稳定性时间上限 T_{MAX} 内测量的所有数据, 需满足 1.2 至 1.5 步骤中的所有检验要求。即时段内精密度及正确度, 时段内重复性, 时段间总精密度, 总平均值正确度等均应满足检测方法和统计要求, 由此确定的电感耦合等离子体质谱依据检测标准 GB/T 32548—2016 同时测量微合金钢 GSB 03-2457-200 和铁镍基高温合金 GBW01619 中不同元素的时间上限结果如表 11 所示。

表 11 长期稳定性时间上限测量结果

Table 11 T_{MAX} of long-term stability test

样品 Sample	元素 Element	时间 Time	$T_{MAX}/$ h	$T'_{MAX}/$ h
GSB 03-2457-2008	Sn	10 : 29 : 57~22 : 02 : 54	11.5	6.0
	Sb	10 : 29 : 57~22 : 02 : 54	11.5	
GBW01619	Sn	10 : 34 : 49~22 : 04 : 56	11.5	6.0
	Sb	10 : 34 : 49~22 : 04 : 56	11.5	
	Pb	10 : 34 : 49~16 : 49 : 56	6.0	
	Bi	10 : 34 : 49~22 : 04 : 56	11.5	

由表 11 可以看出, 在本实验工作条件下, 电感耦合等离子体质谱在进行一次标准溶液测定, 绘制校准曲线后, 可连续测量 6.0h 而无须再次进行校正, 如果不考虑 Pb 元素, 则仪器可以连续测量 11.5h 而无须校正。实验结果表明, 不同样品, 不同元素的长期稳定性可能不完全一致。如果实验中需要测量试验元素外的其他元素, 或是测量其他基体类型的样品, 在连续长时间测量前, 均应补充对测量

元素的长期稳定性试验, 以确定测量元素的稳定时限。而在进行长期稳定性试验前, 应采取措施消除系统误差的影响。

4 结语

本实验选择微合金钢和高温合金两种不同的复杂基体, 不同浓度水平的元素, 依据检测标准 GB/T 32548—2016, 对电感耦合等离子体质谱的长期稳定性进行了系统测量和表征。结果表明, 在本实验条件下测量微合金钢和铁镍基高温合金中的 Sn、Sb、Pb 和 Bi 这 4 个元素时, 仪器可连续测量 6.0h 而无须再次进行校正。

利用标准 GB/T 32548—2016 中给出的重复性限 r , 室内再现性限 R_w 及 χ^2 统计量, 对实验室的电感耦合等离子体质谱仪进行了长期稳定性测量。这种测量方法对全面掌握分析仪器的基本性能状态, 在不影响测量结果的前提下, 减少标准样品和控制样品的实验频率, 减少校准曲线的校正次数, 节约分析时间和成本, 提高工作效率, 并为实验室开展仪器自动化检测, 质量控制过程优化提供数据支撑具有重要意义。在通常实验室条件下, 至少每个月应进行一次长期稳定性实验。当然, 仪器的长期稳定性受实验室温度、湿度及样品测量频度的影响明显, 当实验室温湿度变化较大时, 或仪器进行维修后, 均应重新进行长期稳定性实验, 以得到最真实的长期稳定性时间上限。实验室应根据实验室环境及样品的实际情况, 定期对仪器进行长期稳定性测量, 以进一步提高实验室的质量控制水平。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. JJF 1159—2006 中华人民共和国国家计量技术规范 四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 32548—2016 钢铁 锡、锑、铈、铅和铋的测定 电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [3] ASTM E2823-17 Standard test method for analysis of nickel alloys by inductively coupled plasma mass spectrometry (Performance-Based)[S]. ASTM International, 2017.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 20127.11—2006 钢铁及合金 痕量元素的测定第 11 部分 电感耦合等离子体质谱法测定钢和铈含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 223.81—2007 钢铁及合金 总铝和总硼含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体质谱法[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [6] 贾云海,孙晓飞,袁良经.分析仪器长期稳定性表征方法研究[J].冶金分析,2019,39(1):1-8.
JIA Yun-hai, SUN Xiao-fei, YUAN Liang-jing. Research on the characterization of long-term stability for analytical instrument[J].Metallurgical Analysis,2019,39(1):1-6.
- [7] 孙晓飞,蔺菲,贾云海.碳硫分析仪长期稳定性测量方法研究[J].冶金分析,2019,39(2):1-7.
SUN Xiao-fei, LIN Fei, JIA Yun-hai. Study on the measurement method of long-term stability for carbon-sulfur analyzer[J].Metallurgical analysis,2019,39(2):1-7.
- [8] ISO/TR 21074:2016(E) Application of ISO5725 for the determination of repeatability and reproducibility of precision tests performed in standardization work for chemical analysis of steel[S].International Organization for Standardization,2016.
- [9] ASTM E1601-12 Standard practice for conducting an inter-laboratory study to evaluate the performance of an analytical method[S].ASTM international,2012.

Measurement of long-term stability of inductively coupled plasma mass spectrometer

YANG Guo-wu^{1,2}, SUN Xiao-fei^{1,2}, HOU Yan-xia^{1,2}
JIA Yun-hai^{1,2}, LI Xiao-jia^{*1,2}

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. Beijing NCS Analytical Instruments Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: The long-term stability of inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) for the determination of Sn, Sb, Pb and Bi was measured by the repeatability and reproducibility precision within laboratory as well as χ^2 statistic according to standard GB/T 32548-2016. The certified reference materials of microalloyed steel and high temperature alloy with two matrixes were used for tests. The results showed that the long-term stability of ICP-MS was not the same during the determination of various elements in different matrix samples. Under experimental conditions, the statistical parameters such as precision, trueness and repeatability within periods, overall precision among periods and the trueness of general mean could meet the detection standards and statistical requirements for 11.5 h continuous measurement of Sn, Sb and Bi and 6.0 h continuous measurement of Pb. Therefore, the upper limit of long-term stability of ICP-MS under experimental conditions was 6.0 h for Pb. When Pb was not measured, the upper limit could be extended to 11.5 h. Within the upper limit of long-term stability, the measurement and correction of calibration curve was not necessary for the instrument, which saved time and cost.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS); long-term stability; trueness; precision; reproducibility within laboratory; χ^2 statistic