

# ICP-OES和ICP-MS分析质量控制和本底控制



刘红 18992029081

14<sup>th</sup> Aug 2018



HUMAN HEALTH • ENVIRONMENTAL HEALTH

- ICP-OES和ICP-MS分析质量控制目的
- ICP-OES和ICP-MS质量控制的原则
- ICP-OES和ICP-MS质量控制的内容

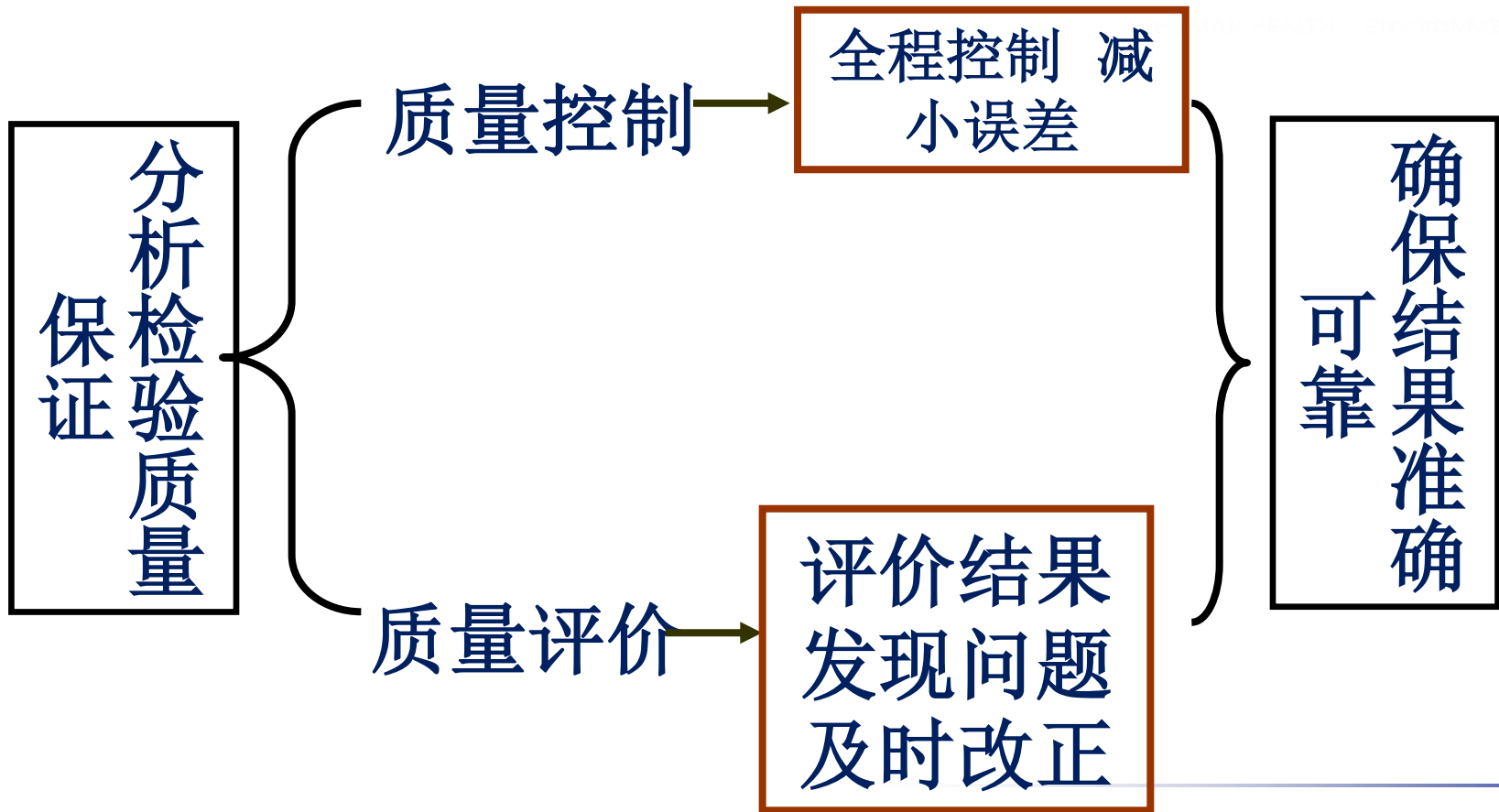
ICP-OES和ICP-MS测试是一个复杂的过程，其结果的准确度会受到多种因素的影响：

如环境、仪器、试剂、条件、人员技术、操作规程、分析方法等，任何测试均会产生误差。

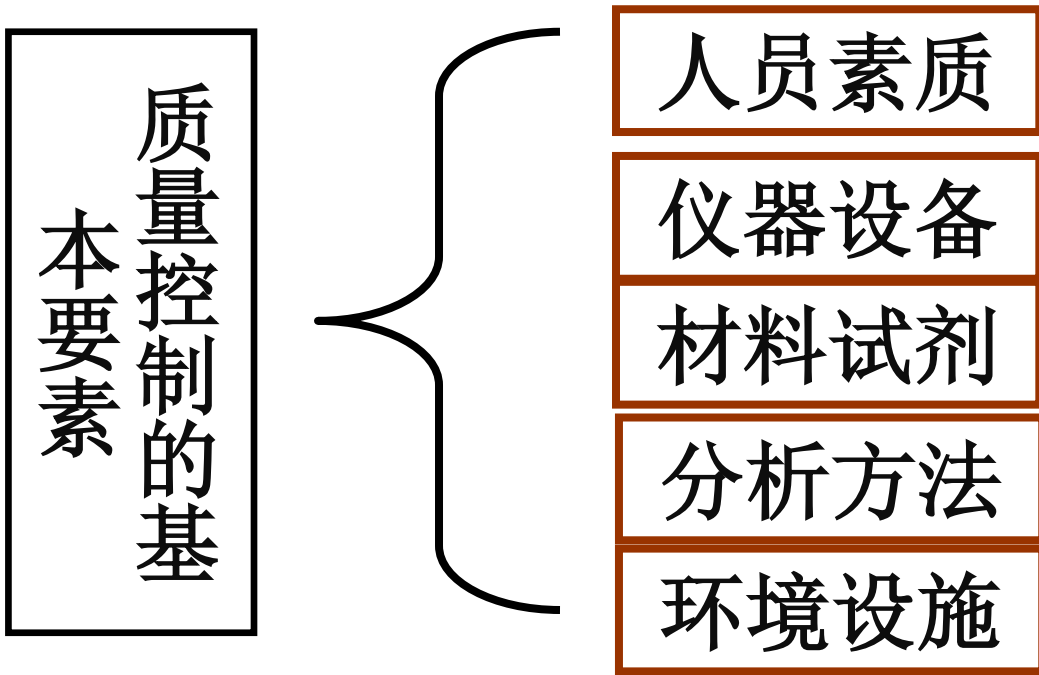
质量控制就是把误差（系统误差、随机误差、过失误差）减小到预期水平。

1. 质量控制工作应当使分析检验工作做得恰到好处，不但要确保结果**准确可靠**，而且还要达到**提高工作效率、降低消耗**的目的。
2. 分析工作者应选择合适的分析方法和误差限，否则就会出现分析结果不能正确表明产品是否合格，甚至出现**错误结论**，造成损失甚至危害，或者盲目追求分析结果的准确可靠性，**大量消耗不必要的人力物力**。

- 1、采取一系列减小误差的措施，对整个分析过程（采样——分析——结果）进行质量控制。
- 2、采用行之有效的方法对分析结果进行质量评价，及时发现分析过程中的问题，确保分析结果的可靠性。



## 二、质量控制的基本要素



- ▶ 具有良好职业道德修养、技术熟练、知识经验丰富、资历深厚的分析工作人员是保证分析质量的必要条件之一。
- ▶ 从事分析检验的人员必须经过与其承担的任务相适应的教育、培训，并具有相应的技术知识和经验，考核合格后，持证上岗。

**出错率：高级：中级：初级= 1： 5： 17**

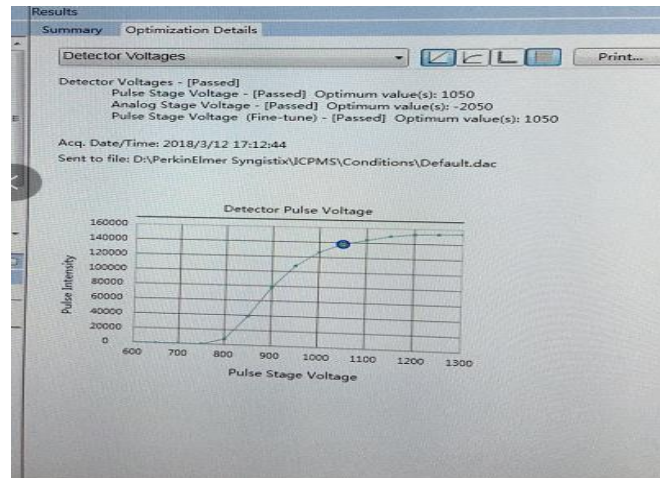




姓名 Name	廖进虎	性别 Sex	男	职业(工种)及等级 Occupation & Skill Level	化学检验工
出生日期 Birth Date	1988 年 1 月 18 日	理论知识考试成绩 Result of Theoretical Knowledge Test	88.0	操作技能考核成绩 Result of Operational Skill Test	65.0
文化程度 Educational Level	大专	发证日期 Date of Issue	2010 年 01 月 25 日	评定成绩 Result of Test	合格
证书编号 Certificate No.	1021001057400044	身份证号 ID Card No.	44126319880118207x	职业技能鉴定(指导)中心(印) Seat of Occupational Skill Training Authority	2010 年 1 月 25 日

## 2.确保仪器到最佳状态

- ▶ 灵敏度检查
- ▶ 背景检查
- ▶ 稳定性检查等等



- 分析测试过程中会用到各种各样的化学试剂与材料
- 正确选择试剂等级、合适材料是分析测试质量保证的重要内容
- 如若选择不当（试剂不纯或杂质过多、级别过高、材料不适合等），可影响分析结果的准确、引入污染物、使测定不能完成等，或者造成浪费。

## 试剂的选择应和测试的浓度相匹配

- ICP-MS、ICP-OES用水一般为高纯水
- ICP-MS一般选择高纯试剂
- ICP-OES一般选择优级纯以上的试剂

## 器皿材质的选择应和测试方法相匹配

- 前处理过程中加了HF就不能使用玻璃材质的器皿
- 前处理要高温加热要注意器皿是否耐高温
- 不同材质杂质含量不同

如玻璃器皿里含pb，测试Pb时要注意带入的污染等等。

➤ 分析检验过程中，应选择适当的方法进行所有的检验程序：

如采样、样品处理、干扰分离、测定、不确定度估算等，所选方法应和所要求的准确度、标准规范相一致。

➤ 实验分析过程中，应尽可能采用国际、国家、行业和地方标准。

需要使用非标准时，应经过验证。并与用户达成协议，形成有效文件。



## 中华人民共和国国家标准

GB 5009.268—2016



食品安全国家标准  
食品中多元素的测定



## 三聚腈胺检测



原国家标准中蛋白质测定采用克氏定氮法，由于存在缺陷，才使得不法分子有可乘之机。（三聚腈胺 $C_6N_6H_6$ ）

新国家标准（GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚腈胺检测方法）采用国际经验及新的分析技术，将高效液相色谱（HPLC）、与质谱法联用（LC-MS）和气相色谱-质谱联用法（GC—MS）来满足分析检测需要。

- ▶ 实验室环境包括：清洁工作、房屋管理、温度、湿度控制、水电设施、采光通风等。
- ▶ 实验室环境应不影响分析结果的有效性或对所要求的测定准确度产生不利影响，必要时要对环境状况进行有效监测、控制并记录。
- ▶ 还应配备停电、停水、防火等应急设备，以免影响分析测试工作质量。





## 1. 空白实验

- ▶ 由试剂、环境和器皿带进杂质所造成的系统误差，一般可通过空白试验来扣除。
- ▶ 空白试验值的大小及分散程度对分析结果的精密度和分析方法的检测限都有很大影响。空白试验值的数值和重复性可以反映一个实验室水平。
- ▶ 空白实验和检出限相关

影响空白值的  
因素

实验室用水

化学试剂纯度

器具洁净程度

仪器精度与使用状况

环境因素与污染

人员水平与经验

## 空白值的控制

对于要求精度较高的痕量和超痕量组分的测定，高和不稳定的空白试验值，对测定结果影响很大。控制空白值可以从以下方面入手：

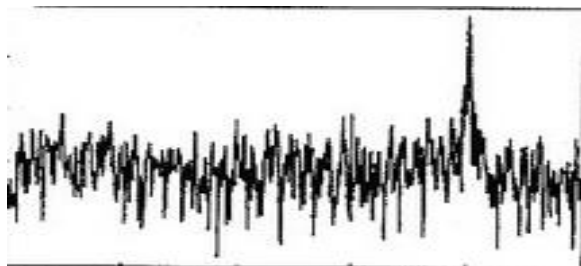
- 控制环境对空白的污染
- 提纯化学试剂，降低试剂空白值
- 防止器皿对样品污染

- ▶ 平行实验（平行样测定）是对测定进行最低限度的**精密度检查**。这有助于减小随机误差，估计测定的精密度。
- ▶ 一般标准方法规定，检验人员对同一样品同时取两份进行平行样品测定，平行双样的测定结果应小于方法规定的允许差  
  
(也即两个结果之差的绝对值不应大于标准方法规定相对标准偏差  $\sigma$  的2.8倍。)

- ▶ 检验过程中，误差可能存在于分析过程的各个步骤中。如在样品处理过程中，被测组分发生分解、挥发，或分离富集不完全导致产生的负系统误差，检验器皿、试剂、环境引入的误差（造成正系统误差）等。实验室中常通过回收率测定来检验测量结果及分析方法的准确度。
- ▶ 回收率测定方法：在测试样品时，同时另取一份试样，加入适量的标样进行测定，根据标样含量的已知值和实际测定值，可以算出加标回收率。
- ▶ 回收率与样品的类型、处理方法、被测组分含量水平有关，一般情况下，要求加标回收率应在80%~120%之间。

$$\text{回收率} = \text{实际测定值} / \text{标准值}$$

**测定方法的检出限**是指在一定置信概率（一般为99.7%）下，能产生一个确保在试样中存在被测组分的分析信号所需的该组分的最小含量（或浓度）。此最小含量产生的信号在一定置信概率下能与空白值或仪器的噪声区分开。



- 是用已知结果的标准物与被测试样一起进行试验，通过标准物的实际测定值是否符合要求，来判断试样分析结果的准确度。
- 用已知浓度的质控样来核查仪器测试是否准确

- ▶ 人员比对
- ▶ 方法比对
- ▶ 仪器比对
- ▶ 留样再测



## 人员比对

### 新人员与老员工比对

- ▶ 多个在岗人员比对
  - 可安排经验更丰富人员参加

## 方法比对

- ▶ 新方法与老方法比对
- ▶ 非标方法与标准方法
- ▶ 多个标准方法的比对
  - 不同的样品前处理
  - 不同的仪器检测
  - 不同的样品前处理和仪器检测

## 仪器比对

- ▶ 新仪器与老仪器比对
- ▶ 维修后仪器与正常状态仪器比对
- ▶ 多台仪器比对
  - 同类型仪器
  - 不同类型仪器比对

## 留样再测

- ▶ 样品特性值应该稳定
- ▶ 可持续安排，以利于观察趋势

## 比对结果的评价

- ▶ 标准方法规定允许差（有参照）
- ▶ 利用再现性限R
- ▶ En值法（需要不确定度）
- ▶ Z比分数（适用于多样本）
- ▶ t假设检验（需要重复检测）
- ▶ 行业专家公认

## 比对结果的评价-允差法

- ▶  $D\% <$  标准方法规定相对允差, 结果满意
- ▶  $x$  为参比方结果 (参考值)
- ▶ 绝对允差也可来自再现性限, 此时  $x$  不一定为参考值

$$D\% = \frac{|x_i - x|}{x} \times 100$$

## 比对结果的评价- $E_n$ 值法

- ▶ 参与比对的双方扩展不确定度
- ▶ 若  $E_n$ 绝对值 $\leq 1$ ，则结果为符合
- ▶ 也适用无参考值比对，当 $U_{ref}$ —参考值的不确定度未知，可假定等于 $U$

$$E_n = \frac{X - X_{ref}}{\sqrt{U^2 + U_{ref}^2}}$$

## 比对结果的评价-t检验

- ▶ 均值检验前,要先方差检验
- ▶ 当双方重复检测次数相同, 计算可简化

$$t = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{S_w \sqrt{1/m + 1/n}} \quad S_w^2 = \frac{(m-1)S_1^2 + (n-1)S_2^2}{m+n-2}$$

## 方法比对应用实例-结果比对

	海鱼干总砷 检测结果 (mg/kg)	
前处理方式	ICP-MS	AFS
干法消解 (灰化法)	31.3 ± 0.6	31.0 ± 0.7
硝酸硫酸湿法消解法	30.5 ± 0.9	29.9 ± 0.5

## 方法比对应用实例-结果评价

$$E_n = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{u_1^2 + u_2^2}}$$

前处理方式	$E_n$ 值	评价结果
干法消解（灰化法）	0.325	符合
硝酸硫酸湿法消解法	0.583	符合



▶ **检测要求日益复杂和严格！**

- 更准、更快、更灵敏、更低成本、更环保 。 。 。 。 。

▶ **检测质量控制日益重要！**

- 质量控制不是做给别人看的。

▶ **诚信为本！**

- 数据是不会说谎的。



*For the Better*

