

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用 法通则

General rules for high performance liquid chromatography hyphenated with
inductively coupled plasma-mass spectrometry

[点击此处添加与国际标准一致性程度的标识](#)

(征求意见稿)

(本稿完成日期：2021年3月22日)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中华人民共和国科学技术部提出。

本文件由全国仪器分析测试标准化技术委员会（SAC/TC481）归口。

本文件起草单位：广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、安捷伦科技（中国）有限公司广州分公司、赛默飞世尔科技（中国）有限公司广州分公司、中山大学测试中心、广东省农业标准化协会、北京吉天仪器有限公司。

本文件主要起草人：方军、林晨、周漪波、宋玉梅、符传理、冯文坤、荆淼、王其枫、刘洪涛、冯顺卿、陈岩、杨慧、齐悦涵、李晓丽。

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法通则

1 范围

本文件规定了采用高效液相色谱-四极杆电感耦合等离子体质谱联用技术进行的物质定性和定量分析的要求。

本文件适用于采用高效液相色谱-四极杆电感耦合等离子体质谱联用技术的定性和定量分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4842 氩
GB/T 4844 纯氦、高纯氦和超纯氦
GB/T 6041 质谱分析方法通则
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 13966 分析仪器术语
GB/T 14599 纯氧、高纯氧和超纯氧
GB/T 16631 高效液相色谱法通则
GB/T 27417 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
GB/T 37837 四极杆电感耦合等离子体质谱方法通则
JJG 705 液相色谱仪检定规程
JJF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范
JJF 1267 同位素稀释质谱基准方法
JY/T 0568 电感耦合等离子体质谱分析方法通则

3 术语和定义

GB/T 6041、GB/T 13966、GB/T 16631、GB/T 37837、JJG 705、JJF 1159、JJF 1267、JY/T 0568 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高效液相色谱 high performance liquid chromatography; HPLC

高效液相色谱法所用的装置，至少包括输液泵、液相色谱进样装置和色谱柱。

3.2

四极杆电感耦合等离子体质谱 inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS

以电感耦合等离子体为离子源,以四极杆质量分析器分离后对不同荷质比的离子进行检测的无机多元素浓度分析和同位素比值测定的仪器。

3.3

离子透镜 ion lens

对离子束起聚焦和成像作用的电场或(和)磁场装置。

[来源: GB/T 13966-2013, 6.104]

3.4

联用接口 hyphenated interface

将高效液相色谱分离后的样品溶液在线引入电感耦合等离子体质谱雾化器的接口。

3.5

精密度 precision

在规定的条件下,对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得的量值间的一致程度。

[来源: GB/T 27417-2017, 3.15]

3.6

正确度 trueness

无穷多次重复测量所得测得的量值的平均值与一个参考值间的一致程度。

[来源: GB/T 27417-2017, 3.23]

4 方法原理

试样中的待测组分经高效液相色谱分离,按照保留时间先后通过联用接口系统进入四极杆电感耦合等离子体质谱,经充分电离后根据离子的质荷比(m/z)进行分离检测,按其荷比(m/z)及保留时间进行定性分析,按其荷比(m/z)所对应的信号响应值进行定量分析。

5 气、水、试剂、溶剂和标准物质

5.1 气

5.1.1 氦气

应符合GB/T 4842的要求,体积分数 $\geq 99.999\%$

5.1.2 氧气

应符合GB/T 14599的要求,体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

5.1.3 氩气

应符合GB/T 4844的要求,体积分数 $\geq 99.999\%$ 。

5.2 水

应符合GB/T 6682规定的一级水标准。

5.3 试剂

应为优级纯及以上等级，不应干扰分析，使用前应做试剂空白分析。

5.4 溶剂

应为色谱纯及以上等级，不应干扰分析，使用前应做溶剂空白分析。

5.5 标准物质

宜溯源到国际单位制单位或有证标准物质

6 仪器

6.1 仪器组成

主要组成部分至少应包括输液泵、液相色谱进样装置、色谱柱、联用接口、电感耦合等离子体进样系统、电感耦合等离子体离子源、四极杆质量分析器、离子检测器、数据处理系统。

6.2 输液泵

输液泵的作用是将流动相以精确流速输入到色谱柱中，使样品在色谱柱填料和流动相之间作用并实现分离。泵体材料应耐化学腐蚀、能在高压下连续工作、输出流量范围宽，流量稳定无脉冲，且有足够的稳定性和重复性。

6.3 液相色谱进样装置

液相色谱进样装置的作用是定量和瞬时地将样品送入色谱柱。其材料和构造应对所进的样品没有吸附保留，要求密封性好，死体积小，重复性好，保证中心进样，进样时对色谱系统的压力、流量影响小。

6.4 色谱柱

色谱柱的作用是将多组分样品分离为单个组分。应根据被分离物质的性质来选择合适的色谱柱。从进样装置到色谱柱入口的管路应使用死体积尽可能小的管路，以免样品谱带扩散。

可使用保护柱来防止色谱柱性能损坏。

6.5 联用接口

宜使用聚四氟乙烯(PTFE)或聚醚醚酮(PEEK)管(内径为0.12~0.18mm)。为防止色谱峰变宽，两者之间所用连接接口应尽可能短，管线与雾化器之间的接头应尽量紧密，以减少传输管线的死体积。

6.6 电感耦合等离子体进样系统

包括蠕动泵、雾化器和雾化室。当流动相中有机溶剂含量较高时，应使用有机进样装置，当试样或流动相总溶解固体量较高时，可使用高盐进样系统。

6.7 电感耦合等离子体离子源

利用高温等离子体将以气溶胶的形式被载气引入的样品溶液进行去溶剂化、气化、解离和电离的装置。

6.8 四极杆质量分析器

由直流和射频迭加的四极场构成的质量分析器。不同质荷比的离子在给定场参数下，在其中做轨道稳定或不稳定的运动，稳定的离子被接收，不稳定的离子被滤除。四极杆质量分析器的主要技术参数为质荷比 (m/z) 测量范围和质谱分辨率。

6.9 离子检测器

离子检测器用于采集、放大经质量分析器分离后的离子信号，通常使用电子倍增管，测量模式有脉冲计数模式和模拟计数模式。

6.10 数据处理系统

具同步观测元素色谱峰与质谱峰等功能，能将仪器优化至最佳条件并保持稳定，并具有谱图叠加、积分、校准曲线等功能。

6.11 仪器性能

高效液相色谱的性能应符合JJG 705中输液系统的技术要求，四极杆电感耦合等离子体质谱的性能应符合JJF 1159中的规定，以满足实际分析用途为原则。

7 样品处理

样品在进入高效液相色谱-四极杆电感耦合等离子体质谱仪之前，应针对分析的目的、样品性质和测试项目选择最合适的方法进行样品前处理。一般原则是：

- a) 保持待测组分的稳定；
- b) 消除测量的干扰物质；
- c) 流动相应与高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪兼容；
- d) 防止污染；
- e) 尽可能提高样品中待测组分的提取效率；
- f) 同时应做空白试验。

8 分析步骤及方法

8.1 分析步骤

8.1.1 仪器开机

开机前应确保有足够的氦气和流动相用于连续工作，废液桶有足够的空间收集废液，打开排风系统。按照仪器操作流程打开仪器，使仪器处于待机状态。

8.1.2 分析条件的选择

高效液相色谱使用的流动相必须与电四极杆电感耦合等离子体质谱仪的工作条件匹配，并根据分析需要对四极杆电感耦合等离子体质谱仪工作条件进行优化。根据分析需要选择流动相的种类和流速、色谱柱的种类和温度、进样体积、电感耦合等离子体离子源的功率、冷却气流速、辅助气流速、载气流速、采样位置、离子透镜参数、质谱测量方式等参数，使仪器的分析性能达到最佳。一般原则是：色谱分离度不小于1.0，流动相中溶解性总固体不大于2000mg/L、流动相中有机物的浓度不超过5%。

8.2 干扰的消除

8.2.1 色谱干扰

分离度是衡量色谱系统分离效能的关键指标，当分离度小于1.0时，会影响定性定量的准确性，为了提高色谱的分离度，可采用以下一种或几种方法：

- a) 减少进样量；
- b) 降低流动相流速；
- c) 改变流动相中各组分的比例；
- d) 改变色谱柱的温度；
- e) 增加色谱柱长度；
- f) 更换色谱柱种类。

8.2.2 物理干扰

可采用标准加入法、内标法对物理干扰进行校正。

8.2.3 同量异位素干扰

可采用测定不受干扰的同位素或使用干扰校正方程来减少或消除同量异位素干扰，干扰校正方程在使用前必须经过验证。

8.2.4 多原子离子干扰

减少或消除多原子离子干扰可采用以下一种或几种方法：

- a) 优化操作条件，降低多原子离子产率；
- b) 采用碰撞/反应池技术；
- c) 采用干扰校正方程进行校正；
- d) 采用适当的样品分离方法去除干扰基质；

8.2.5 双电荷离子干扰

减少或消除双电荷离子干扰可采用以下一种或几种方法：

- a) 优化操作条件，降低双电荷产率；
- b) 采用干扰校正方程进行校正，干扰校正方程在使用前必须经过验证。

8.2.6 基体效应干扰

抑制或减少基体效应干扰可采用以下一种或几种方法：

- a) 稀释样品；
- b) 标准加入法；
- c) 去除基体；
- d) 采用有机进样系统。

8.3 定性方法

在相同的条件下分析样品溶液与标准溶液，将样品溶液的色谱图与标准溶液的色谱图进行比较，根据保留数据和质荷比(m/z)进行定性分析。为了确认未知组分峰的单一性，可以改变分离条件进行测定，如改变流动相和固定相等。

8.4 定量方法

为了进行定量分析，需进行峰面积或峰高测量，采用标准曲线法、内标法、标准加入法、同位素稀释法进行测定。使用工作站进行数据处理时，需按色谱峰形，选择合理的积分参数，得出准确的色谱峰面积或峰高。

8.4.1 标准曲线法

制备不少于6个不同浓度的标准溶液（包括溶剂空白），取一定量体积进样，通过工作站记录相应的色谱图，并计算每个峰的面积或高度。以待测组分的色谱峰面积或高度为纵坐标，以待测组分的浓度为横坐标，绘制校准曲线，计算回归方程，其相关系数不低于0.99。所绘制的校准曲线范围应尽可能涵盖测量点。在相同的条件下进试样溶液，记录色谱峰的面积或高度，通过与校准曲线或回归方程比较得到试样溶液中待测组分的浓度。

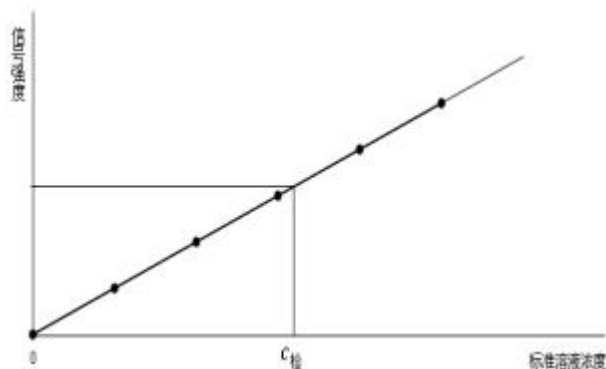


图1 标准曲线法的标准曲线

8.4.2 标准加入法

当不能通过稀释样品溶液来避免基体效应时，可采用标准加入法进行测定。取不少于五份等体积的样品溶液，各自加入不同体积的待测组分标准溶液，再稀释至相同体积，获得梯度浓度。其中一份不加入待测组分标准溶液，将上述溶液稀释至一定体积备用。取一定体积的试样溶液进行分析，记录色谱峰的面积或高度。根据添加待测组分的浓度，绘制校准曲线，以峰面积或峰高为纵坐标，以添加待测组分的浓度为横坐标，计算回归方程，其相关系数不低于0.99，曲线反向延伸与浓度轴的交点的绝对值即为试样溶液中待测组分的浓度。

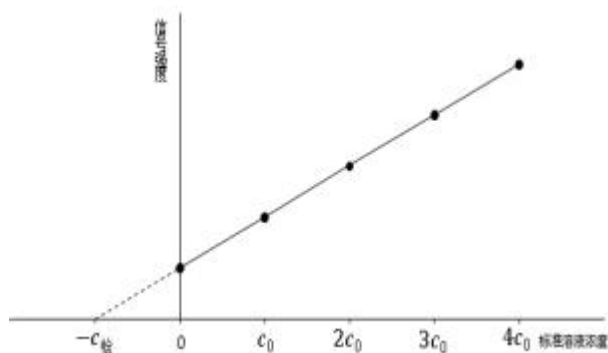


图2 标准加入法标准曲线

8.4.3 内标法

制备不少于6个梯度的含相同浓度内标物的标准溶液（含试剂空白），每个标准溶液取一定量进样，记录待测组分和内标物的峰面积或峰高。以待测组分的峰面积或峰高与内标物的峰面积或峰高的比值作为纵坐标（ A_i/A_s ），以待测组分的量与内标物的量之比为横坐标（ m_i/m_s ），绘制标准曲线，计算回归方程，其相关系数不低于0.99，所绘制的标准曲线范围尽可能涵盖所有测量点。

加入内标物的待测样品溶液，待测组分的浓度要与标准溶液浓度相近，在与待测组分标准溶液相同条件下进行分析，记录峰面积或峰高。计算待测组分的峰面积或峰高同内标物的峰面积或峰高之比，通过与校准曲线或回归方程的比较得到待测组分的量同内标物的量之比，从所取内标物的量得到被测组分的量，进而得出试样溶液中待测组分的浓度。

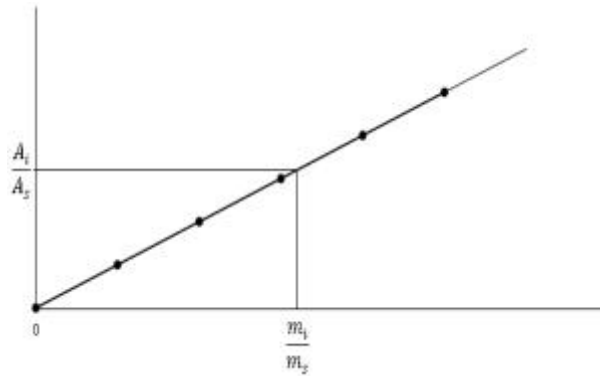


图3 内标法校准曲线

8.4.4 同位素稀释质谱法

同位素稀释质谱法按照JJF 1267执行。

8.4.5 分析结果的表述

样品中待测组分的含量一般以质量分数或质量浓度表示。样品中待测组分的含量按照公式(1)计算：

$$X = \frac{(C_{\text{检}} - C_{\text{空白}}) \times V}{1000 \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——样品中待测组分的浓度，单位为毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）；

$C_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测组分的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$C_{\text{空白}}$ ——空白溶液中待测组分的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V ——试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——测试过程中所采用的的样品的量，单位为克（g）或毫升（mL）。

8.4.6 检出限或定量限

宜采用信噪比的3倍作为检出限，以信噪比的10倍作为定量限。

8.4.7 精密度

分析结果的精密度按GB/T 27417规定的方法进行测定，可参考GB/T 27417附录B进行评价。

8.4.8 正确度

应确保分析结果的正确度，可在样品分析过程中添加质控样品，质控样品可采用与分析样品具有相同或相似基体的有证标准物质，且浓度相近，将其在相同条件下进行分析。如难以获得相同或类似基体的标准物质，可以采用在分析样品中添加一定量标准物质。将分析结果与有证标准物质或加入的标准物质进行比较，以评估其偏倚。

9 结果报告

结果报告中应包括检测单位信息、样品信息、检测标准、批准人、检测日期。必要和可行时给出分析方法和结果的评价信息。

10 安全注意事项

- 10.1 室内电源应良好接地，仪器应单独接地线。
 - 10.2 使用有毒、易燃易爆的有机试剂应在通风橱内进行。
 - 10.3 废弃溶液应收集后交由专业公司进行处理。
 - 10.4 如使用钢瓶应遵守相关安全规定。
 - 10.5 配备有不间断电源时，应遵守相关安全规定。
-