

小样本贝叶斯在线内标校正法抑制 ICP – MS 信号漂移以提升重金属检测精度

弓浩然¹, 高敬铭², 李敏¹, 洪冰¹, 胡婷婷¹, 高晓芳¹
(郑州市产品质量检验检测中心¹, 郑州 450000)
(河南省食品和盐业检验技术研究院², 郑州 450000)

摘要:本文建立了一种基于贝叶斯理论的电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)在线内标信号漂移校正方法,旨在解决传统内标法在长期检测中因信号漂移导致的精度下降问题。以 Ge、Rh、Re 分别作为 As、Cd、Pb 的内标元素,系统比较 1~6 组先验样本的贝叶斯校正法与传统内标法性能;当采用 2~3 组先验样本时校正效果最优;贝叶斯校正不会引起内标响应值的显著性差异($P > 0.05$)。校正后,线性相关系数提高(从 >0.999 增加到 >0.9999),检出限、定量限降低;质控样本标准偏差降至 2.0%~2.9%,回收率提升至 92.8%~98.5%;标准物质相对误差降至 2.4%~4.1%,加标回收率收窄至 95%~111%。本研究提出的小样本先验(2~3 组)贝叶斯在线校正方法能抑制信号漂移、提升检测灵敏度、精密度和准确度。

关键词:贝叶斯校正;信号漂移抑制;ICP – MS;在线内标;基质效应消除

DOI:10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.001292

中图分类号:O655.1+1;O657.63;TS207.3 文献标识码:A 文章编号:1003-0174(2026)01-0203-08

网络首发时间:2025-12-29 11:30:16

网络首发地址:https://link.cnki.net/urlid/11.2864.TS.20251226.1655.002

Small – sample Bayesian online internal standard correction for suppressing ICP – MS signal drift for enhancing heavy metal detection accuracy

Gong Haoran¹, Gao Jingming², Li Min¹, Hong Bing¹, Hu Tingting¹, Gao Xiaofang¹
(Zhengzhou Product Quality Inspection and Testing Center¹, Zhengzhou 450000)
(Henan Province Food and Salt Indus Inspection and Research Institute², Zhengzhou 450000)

Abstract: In this study, an online internal standard signal drift correction method for inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) was established based on Bayesian theory, to address the problem of precision degradation caused by signal drift in traditional internal standard methods during prolonged detection. Ge, Rh, and Re were employed as the internal standard elements for As, Cd, and Pb, respectively. The performance of Bayesian correction with 1 – 6 groups of prior samples was systematically compared with that of the traditional internal standard method. The optimal correction effect was achieved when 2 – 3 groups of prior samples were used. No significant difference in internal standard response values was induced by Bayesian correction ($P > 0.05$). After correction, the linear correlation coefficients was increased (from >0.999 to >0.9999), while the limits of detections and limits of quantitation were decreased. The relative standard deviations (RSDs) of quality control (QC) were decreased to 2.0% – 2.9%, and the recovery rates were improved to 92.8% – 98.5%. The relative errors of certified reference materials were decreased to 2.4% – 4.1%, and the spiked recovery ranges were narrowed to 95% – 111%. The proposed small – sample prior (2 – 3 groups) Bayesian online correction method can effectively suppress

收稿日期:2025-08-14

第一作者:弓浩然,男,1992年出生,助理工程师,粮油食品检测,ghr301415@163.com

通信作者:洪冰,女,1989年出生,工程师,粮油食品检测,hongbingice@163.com

signal drift, enhance detection sensitivity, precision and accuracy, providing an effective solution for robust solution for further eliminating the influence of matrix effects.

Key words: Bayesian correction; signal drift suppression; ICP – MS; online internal standard; matrix effect mitigation

电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)法是当前痕量元素分析领域公认的强有力手段之一^[1]。该方法可将 ICP 高温电离特性与 MS 快速灵敏扫描的优点相结合,其具有样品前处理方法简单、可多种元素同时检测、线性范围广、灵敏度高、检测限低、抗干扰能力强等优点,在食品^[2]、环境^[3]、生物医药^[4]等领域应用广泛。

尽管 ICP – MS 在元素分析中表现出诸多优势,但在样品分离、传输及电离过程中,基质组分或共存元素可能引起待测元素信号漂移,导致测定结果偏差,此现象称为基质效应^[5]。目前,消除基质效应的方法包括内标法^[6]、基体匹配法^[7]、标准加入法^[8]、同位素稀释法^[9]等。其中,内标法因操作简便且有效被广泛应用^[10],内标法是指在每个样品、标准和空白中添加固定浓度的内标物,因此在每个测定溶液中预期的内标响应值应该一致。根据分析元素的强度与实际测量的内标值比值来校正信号漂移的影响,根据分析信号与内标信号的比值绘制校正曲线,用样品中分析元素的信号和内标的比值可对样品实现定量分析^[11]。虽然内标法可以消除部分基质效应,提高分析测试的精密度和准确度^[12],但由于基质效应产生的原因极为复杂,对于复杂基质成分^[13]、高盐度^[14]、低待测元素含量^[15]等体系,其校正能力十分有限。

常规的基质效应校正方法普遍存在操作繁琐或重复性要求高等问题^[16]。谢卫宁等^[17]采用复杂基体匹配联合内标校正,消除了复杂样品测试中的非质谱和质谱干扰。Chen 等^[18]通过等间距插入标准物质,结合真实值与测定值计算校正系数,实现了对样品的二次校准。童钰云等^[19]采用烧失量扣除 – 多外标 – 无内标归一化数据校正策略,使监控标样中元素的测定值与推荐值的相对偏差小于 10%,且实际样品的测定结果与化学法测定值较为接近。然而,这些方法大多依赖于大量当期样本数据以维持校正稳定性,难以适应复杂基质中快速、非线性的信号漂移,特别是在先验样本极少的条件下,校正结果的精度和准确度易发生波动。针对这一问题,贝叶斯统计理论方法能充分利用与测量未知量有关的先验信息、样本信息和检验信息,同时排除无关信息,

从而得到更优的估计结果^[20]。即使是在先验样本量极少的情况下,它也能通过贝叶斯更新过程,将有限的历史漂移数据与实时观测数据动态结合,从而实现信号漂移的更优估计。同时其对样本量的要求较低,不仅操作便捷,还能够为动态评估被测量的真值提供重要的理论依据,使其在小样本条件下的推断结果更为有效和准确^[21]。因此,为解决小样本在线检测中信号漂移校正的问题,本文建立了小样本贝叶斯在线内标校正法。其操作过程简单高效,可更为有效地校正基质效应引起的信号漂移。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

砷、镉、铅、锗、铟、铋标准储备液(1 000 mg/L);浓硝酸(MOS 级)、异丙醇(色谱纯)。

大米粉成分分析标准物质,编号为 GBW(E) 100349a。

1.2 仪器与设备

MS204S 型电子天平(精度 0.001 g)、NexION 1000 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP – MS)、MARS ONE 型微波消解仪、VB24UP 型赶酸仪。

1.3 标准溶液配制

移取 1 000 mg/L 的砷、镉、铅标准储备液,用体积分数 5% 硝酸分别定容,配制成 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

移取 1 000 mg/L 的锗、铟、铋标准储备液,用硝酸 – 异丙醇 – 水(体积分数分别为 5%、6%、89%)分别定容,制成 40 $\mu\text{g/L}$ 的内标溶液。

1.4 实验方法

在微波消解罐中称取 0.5 g 样品,加入 5 mL 浓硝酸。加盖浸泡过夜后,按照微波消解仪的标准操作步骤进行消解。消解完成后,在赶酸仪上 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min,用水定容至 50 mL,同时做样品空白试验。参照 GB 5009.268—2025《食品安全国家标准中的食品中多元素的测定》第一法中的电感耦合等离子体质谱法检测。使用进样管与内标管内径横截面积的比例为 2:1 的内标管,采用在线加标的方式加入内标。以待测元素的质量浓度为横坐标,以响

应值和内标响应值的比值为纵坐标,建立校准曲线。

1.5 ICP-MS 分析条件

射频功率 1 600 W,等离子气体流量 15 L/min,载气流量 1.13 L/min,辅助气流量 1.2 L/min,氦气流量 3 mL/min,雾化器温度 2 ℃,分析模式为碰撞反应池(KED),重复次数 3 次。

2 贝叶斯理论

根据贝叶斯理论,随机变量 x 的密度函数为: $f(x) = cg(x)$,其中 c 与 x 无关,则 $f(x) \propto cg(x)$ 。当给定的测量样本 $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$,可用似然函数 $L(u|x)$ 表示密度函数时, $f(u|x) = f(x_1, x_2, \dots, x_n | u)$ 。

因此,贝叶斯理论可用公式表达为:

$$h(u|x) \propto p(u)L(u|x)$$

式中: $h(u|x)$ 为后验密度函数, $p(u)$ 为先验密度函数, $L(u|x)$ 为似然函数。 $p(u)$ 由已有的测量数据和反映先验信息的约束条件确定, $L(u|x)$ 由测量数据样本确定。依据后验分布分可以计算出其测量真值的合理评估。

使用同一个检验标准和同一检测仪器在相同条件下测量示值基本相同的一组同类被测样品的被测量时,可以用一组被测样品的测得值作测量不确定度的 A 类评定^[22]。

若对每个样品在相同条件下进行 n 次重复测量,测得值为 $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}$,取平均值为 \bar{X}_i ;若有 m 个被测样品,则有 m 组这样的测得值,根据贝塞尔公式:

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{m(n-1)} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{X}_i)^2} \quad (1)$$

式中: i 为测试组数, $i = 1, 2, \dots, m$; j 为每个样品测量的次数, $j = 1, 2, \dots, n$ 。

如果每个样品分别重复测量 n 次,计算其标准偏差 s_i ,则 m 组样品的标准偏差可变换为:

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2} \quad (2)$$

当实验标准偏差 s_i 的自由度均为 ν_0 时, $s(x)$ 的自由度为 m_0 。

对测量均值 u 利用 $h(u|x) \propto p(u)L(u|x)$ 进行建模。

由实验测量数据得先验均值 u_0 和均值 τ 的先验标准差,测量数据服从正态分布,因此可认为 $p(u) \sim N(u_0, \tau^2)$,所以 u 的先验密度函数为:

$$p(u) = \frac{1}{\tau\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\tau^2}(u-u_0)^2\right] \quad (3)$$

$$\text{由 } \bar{X} = \frac{1}{x} \sum_{i=1}^m x_i \quad (4)$$

样本的似然函数为:

$$L(u|x) = \left(\frac{1}{s\sqrt{2\pi}}\right)^m \exp\left[-\frac{1}{2s^2} \sum_{i=1}^m (x_i - u_0)^2\right] \quad (5)$$

上式代入贝叶斯理论公式,得:

$$h(u|x) \propto \exp\left[-\frac{(u-\bar{u})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (6)$$

可以变换公式为:

$$\bar{u} = E[h(u|x)] = \frac{\frac{m}{s^2}\bar{x}_n + \frac{u_0}{\tau^2}}{\frac{m}{s^2} + \frac{1}{\tau^2}} \quad (7)$$

$$\sigma^2 = D[h(u|x)] = \frac{s^2\tau^2}{m\tau^2 + s^2} \quad (8)$$

式中: \bar{u} 为被测量真值的估计,为 σ 标准不确定度。

由式(7)可以看出,真值估计值 u 是先验真值和测试平均值 \bar{x} 的加权之和,运算过程中可充分利用历史测试数据和当前测试数据的信息,比仅仅利用当前样本信息更具合理性。

本研究采用在线法加入内标,每个样品均连续读数 3 次($n=3$)。42 个样品($m=42$)的内标可被认为是在同一检验标准、同一检测仪器、在相同条件下、测量示值基本相同的一组同类被测样品。所以,可以把第 i 次测量之前的数次内标响应强度当作先验信息,以第 i 次内标响应强度为后验信息,根据贝叶斯定理,计算出第 i 次测量的理论真值和标准不确定度。如果以第 i 次测量前的 1 次数据为先验,则称作 1 组先验;以第 i 次测量前的 6 次数据为先验,则称作 6 组先验。

表 1 进样顺序

样品编号	名称	样品
1~6	空白溶液	体积分数 5% 硝酸
7	质控	1.0 μg/L 标准溶液
8~13	标准系列溶液	0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 μg/L 标准溶液
14~24	样品空白	样品空白
25	质控	1.0 μg/L 标准溶液
26~31	样品	标准物质
32	质控	1.0 μg/L 标准溶液
33~35	加标 1	加标量 0.01 mg/kg
36~38	加标 2	加标量 0.2 mg/kg
39~41	加标 3	加标量 0.40 mg/kg
42	质控	1.0 μg/L 标准溶液

表 1 为本次测试的实际进样顺序,其中 1~6 号样品为体积分数 5% 的硝酸溶液,其作用是积累先验分布的数据,以校正正式测试时内标的响应值。7、25、32 和 42 号样品为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,用于监测质谱的信号漂移。

3 结果与分析

3.1 贝叶斯校正方法对数据一致性的统计验证

为评估采用贝叶斯法处理内标响应信号强度数据的一致性,本研究采用双尾配对 t 检验与 F 检验^[23,24],对 7~42 号样品经不同先验样本数量(1~6 组)贝叶斯校正前后的内标响应强度进行显著性差异分析,结果如表 2 所示。

表 2 显著性差异分析

元素	统计验证	1 组先验	2 组先验	3 组先验	4 组先验	5 组先验	6 组先验
Ge	t 值	0.85	0.73	0.93	0.98	0.52	0.41
	F 值	0.50	0.52	0.57	0.58	0.69	0.71
In	t 值	0.97	0.64	0.75	0.48	0.45	0.38
	F 值	0.67	0.97	0.90	0.90	0.91	0.90
Re	t 值	0.77	0.45	0.49	0.55	0.26	0.18
	F 值	0.79	0.96	0.93	0.93	0.96	0.98

当样本量为 36 时, t 检验的临界值和 F 检验的临界值分别为 $t_{0.05} = 2.03$ 和 $F_{0.05} = 1.94$ 。采用不同先验参数的贝叶斯方法处理内标响应值后,所有内标响应值的 t 值和 F 值均小于对应临界值。因此,基于贝叶斯在线内标校正法,并未引起校正前后内标响应值的显著差异($P > 0.05$),因此不会影响结果判定的可靠性。

3.2 线性方程、检出限与定量限

为消除基体效应并提高检测准确性,本研究选用 Ge、Rh 和 Re 分别作为 As、Cd 和 Pb 的内标元素进行初步校正。随后,应用贝叶斯方法进一步校正内标元素的响应值。基于校正后待测元素信号强度与对应内标元素信号强度的比值及其相应的质量浓度,绘制各元素的标准曲线。

在相同条件下连续测定样品空白溶液 11 次,以测定结果标准偏差的 3 倍和 10 倍分别计算检出限(LOD)和定量限(LOQ)(按称样量 0.5 g,定容体积 50 mL 换算为质量分数表示)。

表 3 为采用不同先验参数的贝叶斯校正法处理后,各元素的线性方程、相关系数(r)、LOD 和 LOQ。

表 3 线性方程、相关系数、检出限与定量限

元素	测定方法	线性方程	r	LOD/mg/kg	LOQ mg/kg
As	内标法	$y = 0.03076x + 0.00150$	0.99984	0.0010	0.0034
	1 组先验	$y = 0.03153x + 0.00129$	0.99985	0.0010	0.0034
	2 组先验	$y = 0.03183x + 0.00081$	0.99999	0.0010	0.0033
	3 组先验	$y = 0.03169x + 0.00097$	0.99996	0.0010	0.0033
	4 组先验	$y = 0.03180x + 0.00087$	0.99997	0.0010	0.0033
	5 组先验	$y = 0.03187x + 0.00079$	0.99998	0.0010	0.0033
	6 组先验	$y = 0.03193x + 0.00067$	0.99999	0.0010	0.0033
Cd	内标法	$y = 0.00780x + 0.00014$	0.99971	0.00028	0.00092
	1 组先验	$y = 0.00805x - 0.00006$	0.99996	0.00027	0.0009
	2 组先验	$y = 0.00802x - 0.00003$	0.99993	0.00027	0.0009
	3 组先验	$y = 0.00806x - 0.00005$	0.99996	0.00027	0.0009
	4 组先验	$y = 0.00804x - 0.00003$	0.99995	0.00027	0.0009
	5 组先验	$y = 0.00809x - 0.00008$	0.99996	0.00027	0.0009
	6 组先验	$y = 0.00814x - 0.00014$	0.99997	0.00027	0.00089
Pb	内标法	$y = 0.07361x + 0.00195$	0.99975	0.00071	0.0024
	1 组先验	$y = 0.07565x + 0.00024$	0.99992	0.00067	0.0022
	2 组先验	$y = 0.07537x + 0.00058$	0.99991	0.00068	0.0023
	3 组先验	$y = 0.07511x + 0.00087$	0.99990	0.00067	0.0022
	4 组先验	$y = 0.07508x + 0.00092$	0.99990	0.00066	0.0022
	5 组先验	$y = 0.07550x + 0.00053$	0.99992	0.00065	0.0022
	6 组先验	$y = 0.07556x + 0.00038$	0.99992	0.00066	0.0022

如表 3 所示,采用内标法测定时,3 种元素线性范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999。应用基于贝叶斯理论的在线内标信号漂移校正后,相关系数进一步提高(当先验数据组数 ≥ 2 时,所有贝叶斯校正组的 r 值均大于 0.9999),同时本方法的 LOD 与 LOQ 也均有所降低。本方法对 As、Cd、Pb 的 LOD 和 LOQ 均显著低于 GB 5009.268—2025《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中的要求(LOD, As 0.01 mg/kg、Cd 0.002 mg/kg、Pb 0.02 mg/kg; LOQ: As 0.03 mg/kg、Cd 0.005 mg/kg、Pb 0.05 mg/kg),降幅超过 5 倍。

3.3 信号漂移

为监测质谱的信号漂移,将序列的第 7、25、32 和 42 号作为质控点,分别检测 1 次 1.0 μg/L 标准溶液的质量浓度。质控样本的平均质量浓度测定结果见表 4,最后一组质控样本相对于第一组质控样本的回收率如图 1 所示。内标法测得的质控样本平均值最高,但其标准偏差也最大,最后一组质控相比第一组质控的回收率最低。经贝叶斯法校正后,质控样本的标准偏差显著减小,回收率明显提升。这表明内标法受信号漂移的影响较为严重,而贝叶斯校正能有效抑制这种影响。其中,使用 1~3 组先验数据进行校正时,平均值、标准偏差、回收率均有明显改善。然而,随着先验样本组数增加到 4~6 组,校正后结果的平均值、标准偏差和回收率均逐渐趋近于内标法的水平。这可能是由于随着用于构建先验分布的样本数量增加,贝叶斯校正的强度相对减弱,对原始信号漂移的修正作用降低,导致结果特性逐渐接近未校正的内标法。

表 4 质控样本的平均值与标准偏差

元素	指标	内标法	1 组先验	2 组先验	3 组先验	4 组先验	5 组先验	6 组先验
As	平均值 /μg/L	0.977	0.948	0.966	0.963	0.962	0.962	0.963
	标准偏差 /%	4.5	2.1	2.4	2.4	2.8	2.9	3.2
Cd	平均值 /μg/L	0.965	0.938	0.953	0.954	0.953	0.955	0.956
	标准偏差 /%	3.7	0.9	2.8	2.9	3.1	3.2	3.2
Pb	平均值 /μg/L	0.982	0.967	0.974	0.974	0.974	0.975	0.976
	标准偏差 /%	2.6	1.2	2.0	2.2	2.3	2.4	2.3

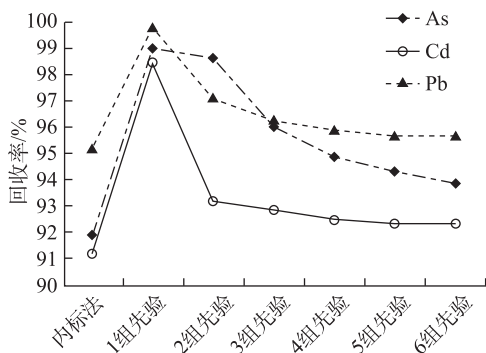


图 1 最后一组质控样本相对于第一组质控样本的回收率

3.4 准确度与精密度

对大米粉成分分析标准物质 [GBW (E) 100348a] 进行 6 次平行测定,并采用基于贝叶斯理论的在线内标信号漂移校正,测定结果如表 5 所示。

表 5 标准物质测定值、相对误差与相对标准偏差

元素	指标	内标法	1 组先验	2 组先验	3 组先验	4 组先验	5 组先验	6 组先验
As	测定值 /mg/kg	0.210	0.206	0.205	0.205	0.205	0.204	0.205
	相对误差 /%	5.0	3.0	2.5	2.5	2.5	2.0	2.5
	RSD /%	3.4	3.3	3.4	3.3	3.3	3.3	3.3
Cd	测定值 /mg/kg	0.471	0.457	0.458	0.456	0.457	0.451	0.451
	相对误差 /%	7.0	3.9	4.1	3.6	3.9	2.5	2.5
	RSD /%	1.2	0.7	1.1	1.2	1.1	1.3	1.1
Pb	测定值 /mg/kg	0.220	0.215	0.215	0.216	0.216	0.214	0.214
	相对误差 /%	4.8	2.4	2.4	2.9	2.9	1.9	1.9
	RSD /%	0.9	0.4	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7

大米粉成分分析标准物质中 As、Cd、Pb 的标准值分别为 (0.20 ± 0.02)、(0.44 ± 0.05)、(0.21 ± 0.02) mg/kg,检测平均值均在标准认定值范围内。基于贝叶斯理论的在线内标信号漂移校正后,测定结果的相对误差和相对标准偏差 (RSD) 均小于内标法。因此,贝叶斯法在降低系统误差的同时可保持高精密度,从而提供更可靠的分析结果。

3.5 加标回收率

以大米粉成分分析标准物质为本底,分别加入低 (0.01 mg/kg)、中 (0.20 mg/kg)、高 (0.40 mg/kg) 3 种质量浓度的 As、Cd、Pb 混合标准物质进行加标回收实验,计算各元素的加标回收率,结果如表 6 所示。

表 6 不同加标量下的回收率

元素	测定方法	本底值 /mg/kg	加标量 0.01 mg/kg		加标量 0.20 mg/kg		加标量 0.40 mg/kg	
			实测值 /mg/kg	回收率 /%	实测值 /mg/kg	回收率 /%	实测值 /mg/kg	回收率 /%
As	内标法	0.210	0.219	96	0.435	113	0.661	113
	1 组先验	0.205	0.216	103	0.425	110	0.632	107
	2 组先验	0.205	0.215	100	0.423	109	0.624	105
	3 组先验	0.205	0.215	95	0.424	109	0.627	105
	4 组先验	0.205	0.214	95	0.423	109	0.625	105
	5 组先验	0.205	0.214	96	0.422	109	0.632	107
	6 组先验	0.205	0.214	97	0.421	108	0.633	107
Cd	内标法	0.472	0.484	125	0.693	111	0.907	109
	1 组先验	0.460	0.470	100	0.677	108	0.860	100
	2 组先验	0.460	0.471	111	0.679	109	0.863	101
	3 组先验	0.458	0.469	117	0.674	108	0.858	100
	4 组先验	0.459	0.471	121	0.676	109	0.866	102
	5 组先验	0.455	0.468	126	0.670	108	0.861	101
	6 组先验	0.453	0.465	125	0.666	107	0.857	101
Pb	内标法	0.229	0.240	105	0.448	109	0.675	111
	1 组先验	0.224	0.234	101	0.438	107	0.645	105

续表6

元素	测定方法	本底值 /mg/kg	加标量 0.01 mg/kg		加标量 0.20 mg/kg		加标量 0.40 mg/kg	
			实测值 /mg/kg	回收率 /%	实测值 /mg/kg	回收率 /%	实测值 /mg/kg	回收率 /%
2	组先验	0.225	0.235	104	0.439	107	0.649	106
3	组先验	0.225	0.235	102	0.440	107	0.651	107
4	组先验	0.225	0.235	101	0.440	107	0.652	107
5	组先验	0.224	0.235	103	0.438	107	0.653	107
6	组先验	0.224	0.234	103	0.437	107	0.652	107

如表6所示,内标法的回收率范围为96%~125%。当先验样本组数为1~3组时,贝叶斯法的回收率范围显著低于内标法;而当先验样本组数 ≥ 4 组时,贝叶斯法的回收率范围则与内标法基本相同。因此,使用1~3组先验样本可有效收窄回收率的波动范围,并提升方法的精密度和准确度;而过度增加先验样本组数(≥ 4 组)反而会降低方法的稳定性。

4 结论

本研究分别选用Ge、Rh和Re作为As、Cd和Pb的内标,建立了基于贝叶斯理论的在线内标信号漂移校正方法,系统比较了不同先验样本数量(1~6组)的贝叶斯校正法与传统内标校正法,分别考察了贝叶斯校正法处理前后内标响应值的一致性、线性方程、检出限、定量限、信号漂移、准确度与精密度的结果。结果表明,采用2~3组先验样本的贝叶斯在线内标校正法可显著提升标准曲线的线性,降低方法的检出限与定量限,抑制信号漂移,减小质控样品测定标准偏差,提高测量准确度,收窄加标回收率范围。该方法在保持数据一致性的同时,能够有效抑制信号漂移的影响,显著提升方法的精密度和准确度,为进一步消除基质效应的影响提供了有效的工具。

参考文献

- [1] 齐荣,朱婧怡,娄金辉,等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定纯锆中的痕量钼、银、镉和铂[J/OL]. 分析试验室, 2025; 1-10. <https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20250528.1727.028>
- Qi R, Zhu J, Lou J, et al. Determination of trace palladium, silver, cadmium and platinum in purity zirconium by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J/OL]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2025; 1-10. <https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20250528.1727.028>
- [2] 弓浩然,李岩,洪冰,等. ICP-MS检测小麦中金属含量不确定度的蒙特卡洛法分析[J]. 现代食品, 2022(8):

- 172-174
- Gong H, Li Y, Hong B, et al. Monte Carlo analysis of uncertainty in determination of metal content in wheat by ICP-MS[J]. Modern Food, 2022(8):172-174
- [3] 何袖辉,段文,王银剑,等. 王水水浴消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中镉、硒和银[J]. 中国无机分析化学, 2025(5):683-689
- He X, Duan W, Wang Y, et al. Determination of cadmium, selenium and silver in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with aqua Regia digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025(5):683-689
- [4] 姚雪漫,夏瑜,张秋萍,等. 电感耦合等离子体质谱法快速测定人血清中40余种矿物质元素的方法研究[J]. 分析测试学报, 2025, 44(2):356-363
- Yao X, Xia Y, Zhang Q, et al. Study on rapid determination of more than 40 mineral elements in human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2025, 44(2):356-363
- [5] 王超,阮莎莎,袁冠湘,等. 电感耦合等离子体质谱法测定人体尿液中24种元素[J]. 职业与健康, 2024, 40(7):874-879
- Wang C, Ruan S, Yuan G, et al. Determination of 24 elements in human urine by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Occupation and Health, 2024, 40(7):874-879
- [6] 姚洵,卢志琴,秦立俊,等. 多内标校正-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定化肥中10种有毒有害元素的含量[J]. 分析仪器, 2023(6):21-25
- Yao X, Lu Z, Qin L, et al. Determination of 10 toxic and harmful elements in chemical fertilizers by ICP-MS with multi-internal standard calibration[J]. Analytical Instrumentation, 2023(6):21-25
- [7] 董维兵,钱宇. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱法测定白酒中26种元素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025(12):192-197
- Dong W, Qian Y. Determination of 26 elements in liquor by matrix matching-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025(12):192-197
- [8] 吴怡,虞锐鹏,陈海兰,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定水系沉积物中痕量铅和砷[J]. 中国无机分析化学, 2024(11):1471-1477
- Wu Y, Yu R, Chen H, et al. Simultaneous determination of trace lead and arsenic in river sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024(11):1471-1477

- [9] 蔡玮, 张世龙, 赵博, 等. 微波消解-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱(ID-ICP-MS)法测定紫菜中镉[J]. 中国无机分析化学, 2025(3):323-329
Cai W, Zhang S, Zhao B, et al. Determination of cadmium in laver by microwave digestion-isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025(3):323-329
- [10] 龚子珊, 蒋学慧, 杨雨, 等. 电感耦合等离子体质谱中的基质效应[J]. 分析测试学报, 2020, 39(8):1058-1064
Gong Z, Jiang X, Yang Y, et al. Matrix effect in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(8):1058-1064
- [11] 肖子廉, 李玲君. 电感耦合等离子体质谱测定钼酸铵中12种痕量杂质元素时的基体干扰消除研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2025(1):45-54
Xiao Z, Li L. Study on matrix interference elimination in the determination of 12 trace impurity elements in ammonium molybdate by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2025(1):45-54
- [12] 杨永丰, 曾衍强. 内标元素校正-电感耦合等离子体质谱法测定硫酸中的痕量铊[J]. 湖南有色金属, 2025(4):112-115
Yang Y, Zeng Y. Determination of trace thallium in sulfuric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry with internal standard element correction[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2025(4):112-115
- [13] 吴泽清, 张成龙, 国菲, 等. KED碰撞模式-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定血液、尿液中8种重金属和准金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2024(4):393-400
Wu Z, Zhang C, Guo F, et al. Determination of eight heavy metals and metalloids in blood and urine by KED collision mode-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024(4):393-400
- [14] 沈萌萌, 杨秀云, 肖超强, 等. 用于高基体氧化镧样品中元素杂质定量分析的ICP-MS方法研究[J]. 药物分析杂志, 2024(10):1772-1779
Shen M, Yang X, Xiao C, et al. Study on ICP-MS method for quantitative analysis of elemental impurities in high-matrix lanthanum oxide samples[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2024(10):1772-1779
- [15] 胡志中, 杨波, 杜谷, 等. LA-ICP-MS在地质全岩样品元素分析中的应用[J]. 四川地质学报, 2019, 39(1):164-168
Hu Z, Yang B, Du G, et al. Application of LA-ICP-MS in elemental analysis of geological whole rock samples[J]. Acta Geologica Sichuan, 2019, 39(1):164-168
- [16] 丁睿, 张莹刚, 朱志勇, 等. 电感耦合等离子体质谱仪的时间漂移效应研究[J]. 高校地质学报, 2021(3):349-355
Ding R, Zhang Y, Zhu Z, et al. Study on time drift effect of inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Geological Journal of China Universities, 2021(3):349-355
- [17] 谢卫宁, 冯培忠, 张碧兰, 等. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定萤石精矿中痕量有害元素[J]. 中国无机分析化学, 2023(8):775-782
Xie W, Feng P, Zhang B, et al. Determination of trace harmful elements in fluorite concentrate by matrix matching-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023(8):775-782
- [18] Cheng S, Wang X, Niu Y, et al. Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS[J]. Science Bulletin, 2017, 62(4):277-289
- [19] 童钰云, 刘爽, 潘诗洋, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法测定富锂黏土岩中主微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2025(10):1585-1594
Tong S, Liu S, Pan S, et al. Determination of major and trace elements in lithium-rich clay rock by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025(10):1585-1594
- [20] 弓浩然, 陈江涛, 胡婷婷, 等. 基于贝叶斯理论的小麦中痕量金属元素的不确定度评价[J]. 中国粮油学报, 2025(8):192-198
Gong H, Chen J, Hu T, et al. Uncertainty evaluation of trace metal elements in wheat based on Bayesian theory[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2025(8):192-198
- [21] 陈子凡, 成莲, 曾秀珊, 等. 基于贝叶斯理论的日用陶瓷镉溶出量A类测量不确定度评定[J]. 广东化工, 2017(5):71-72
Chen Z, Cheng L, Zeng X, et al. Evaluation of class a measurement uncertainty of cadmium dissolution in household ceramics based on Bayesian theory[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017(5):71-72
- [22] 国家认证认可监督管理委员会. 化学分析中测量不确定度评估指南:RB/T 030—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021
- [23] 张春艳, 陈桂淋, 杨葳. 土壤中金属元素检测方法的差

- 异性分析[J]. 质量与认证, 2024(12):51-53
Zhang C, Chen G, Yang W. Difference analysis of detection methods of metal elements in soil[J]. China Quality Certification, 2024(12):51-53
- [24] 李芝凤, 杨安安, 韩冰, 等. 高效液相色谱内标法测定海水叶绿素 a 浓度[J]. 海洋技术学报, 2024, 43(4):56-62
Li Z, Yang A, Han B, et al. Determination of chlorophyll a concentration in seawater by high performance liquid chromatography internal standard method[J]. Journal of Ocean Technology, 2024, 43(4):56-62.