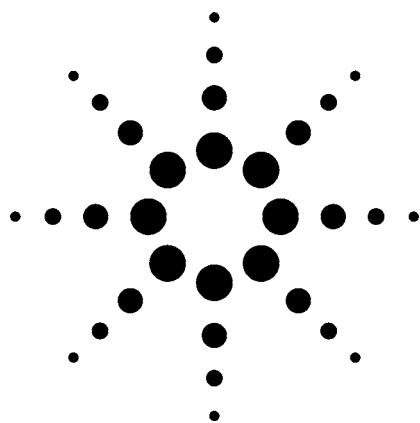




用Agilent 7500ce ICP-MS进行无干扰 半定量分析 应用

元素分析

作者

Glenn Woods, Ed McCurdy
Agilent Technologies
Lakeside, Cheadle Royal Business Park
Stockport, Cheshire, SK83GR, UK

Steve Wilbur
Agilent Technologies, Inc.
3380 146th PI SE Suite 300
Bellevue, WA 98007 USA

摘要

应用Agilent 7500系列ICP-MS的ORS(八极杆反应池)技术,单氦气碰撞模式,可以对各种样品进行快速而准确的半定量元素监测。八极杆反应池在氦气碰撞作用下消除了多原子离子的干扰,使复杂样品基体分析得到了更大的准确度和数据完整性。

前言

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的优点之一就是质谱图的简单明了。它们很容易解释,用各种已知的同位素的相对计数可以绘制出未知样品的指纹图谱。这些数据还可以用来计算出样品中未知元素的大概

浓度,即半定量分析。定量分析则需要用已知浓度标准溶液以及与内标元素进行比较才能完成。

半定量分析在没有校正标准的情况下非常有用,这种情况经常出现,如,对激光剥蚀固体的分析,半定量分析也是一种非常有力的扫描监测技术。虽然最近在碰撞/反应池(CRC)技术上的进展能够实现ICP-MS去除干扰后的定量分析,但其在半定量分析方面的应用却还没有报导。

ICP-MS半定量元素分析的操作原理是,每种元素的相对响应(每单位浓度的计数)有一定的比例模式,因此,每个元素的浓度可以通过测定任何其它元素的响应计算出来。因为,当在特定操作条件下获得数据时,元素的相对响应与该元素的种类无关,也基本不受基体的影响。此外,特定同位素的相对响应可以根据所测同位素的相对同位素丰度和该元素的电离电压进行预测,并具有相当的准确度。

Agilent ICP-MS化学工作站包含一个可以用ICP-MS测定的所有天然存在的元素相对响应因子数据库(RFs)。通过分析半定量校正标准溶液或标准参考物质,和/或包括待测定样品中已知浓度(最有效的比如



Agilent Technologies

内标元素 – ISTD)的一种或多种参考元素, 这个数据库可以升级和重校斜率。

和常规ICP-MS全定量分析一样, 由于同质量元素同位素或多原子离子的干扰, 用半定量分析也有几种元素或同位素不能得到准确结果。这当然包括被氩等离子体基体离子覆盖的那些同位素, 如 ^{40}Ca 、 ^{56}Fe 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 等。在分析某些高基体样品时, 其它来自N、C、Cl、S等的多原子干扰也会增加背景, 使 ^{54}Fe 、 ^{52}Cr 、 ^{51}V 、 ^{75}As 、 ^{77}Se 及许多其它元素的测定准确度较差。

ICP-MS的碰撞 / 反应池技术和半定量分析

碰撞 / 反应池技术(CRC)技术的最新进展可以消除大部分基体对ICP-MS定量分析的干扰。但是, 要用高活性气体消除许多干扰, 就会存在两个主要局限: 即, 可能因反应造成某些分析物的损失, 同时由于二次化学反应, 可能也会产生一些新的干扰。其结果是, 只有当分析人员非常了解要去除的干扰时才能使用这些气体, 这样才可以预测反应路线的热力学, 并为每种目标干扰物选择适当的反应池气体和一系列条件。

即使反应气体能够有效地同时去除几种不同干扰(称为通用反应气体), 因为必须依靠反应化学去除干扰, 它们也不能有效地对抗不和气体反应的干扰离子。其结果是, 如果用任何高反应性气体分析未知或不确定的高基体样品, 通常事先不了解干扰物, 将会导致误差。

要得到最准确的半定量结果, 每个元素都要在同样条件下获得, 这样才能保持相邻元素响应间的一致关系。结果是, 半定量不能像全定量一样在反应模式中使用CRC技术来减低半定量的干扰。

但是, Agilent 7500 ORS(八极杆反应池系统)具有独特功能, 它在氦气碰撞模式中用精确控制的动能歧视原理(KED)去除多原子离子干扰, 从而使对复杂和未知样品基体的分析得到准确的半定量结果, 它基于干扰分子离子的直径总大于待测元素离子的直径而达到“分子过滤”的原理。因为氦气是非活性气体, 在池中没有新的干扰物形成, 没有分析物会因反应而丢失。(图1)。

由于只应用了一套ORS池参数, 所以不管样品基体如何, 各元素的相对响应因子(RF)都保持一致。因为氦碰撞模式只消除了多原子干扰, 而不能消除同质量元素干扰的影响, 分析方法还必须使用无干扰的元素同位素。在多数分析情况下, 主要是Ar基体对

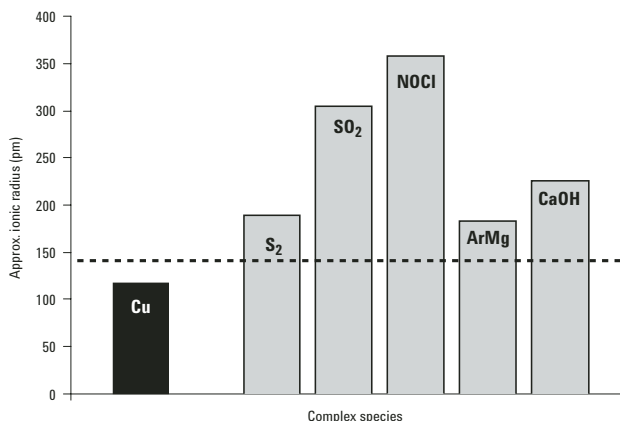


图1. 元素离子相对直径(Cu)与可能在65质量数干扰Cu的多原子(分子)离子相比的图示[1, 2]。大多数元素离子半径小于150皮米, 而大多数多原子离子则更大。

*实际的离子半径因条件不同有所变化, 但相对关系是一定的。

^{40}Ca 有显著影响。在这种情况下，可以使用 ^{44}Ca 。
KED通过在八极杆和四极杆之间设置能量障碍原理，
阻止了较大的多原子离子向四极杆传输(图2)。

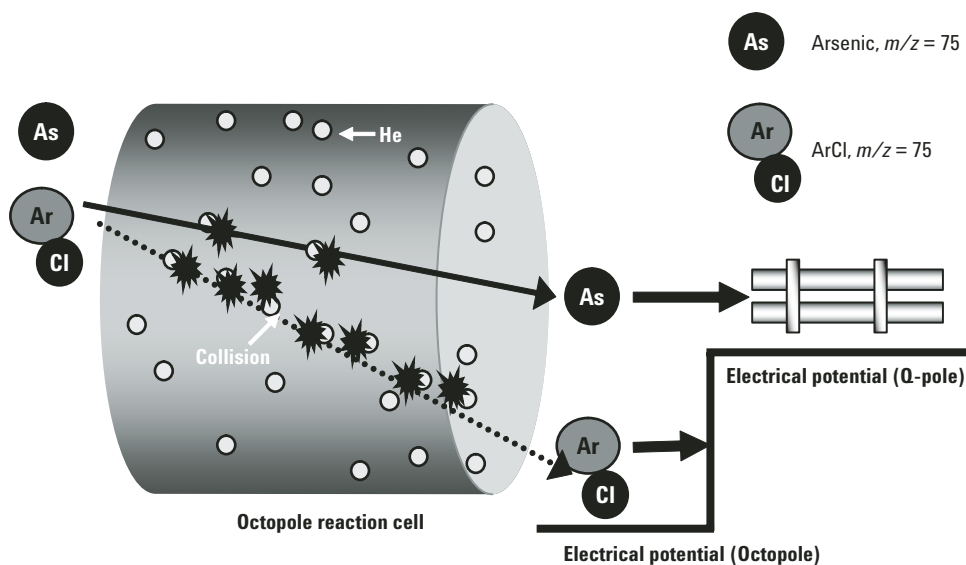


图2. 在ORS池内能量消耗碰撞后的KED示意图

由于较大的多原子离子比较小的单原子离子在池里进行了更多的碰撞以及能量消耗，从而失去了跨越能量障碍需要的足够能量。图3说明了KED对离子能量的影响。只有高能量的原子离子能够超越截止电位，进入四极杆。

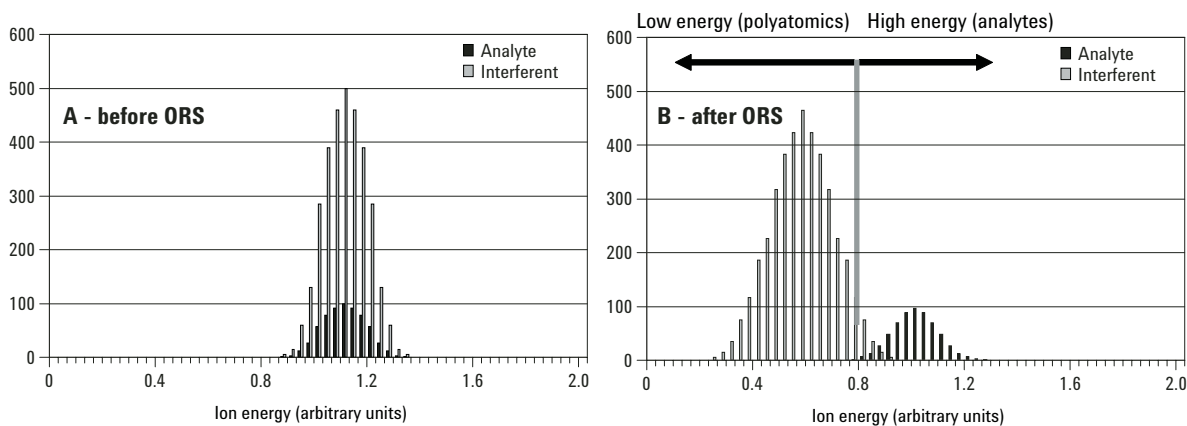


图3. KED对较大直径多原子离子和较小原子离子的影响

图4到图7显示有效地消除了几种干扰元素的多原子离子干扰。在这个例子中，测定的是含不同浓度的硫酸、盐酸、丁醇混合基体中5 ppb的目标元素。这种基体的设计是要产生硫、碳、氯、氧等干扰。测定在“普通”模式(碰撞池内无气体)和氦气碰撞模式下进行。仪器条件列于表1。

由于消除多原子离子干扰只是由于其大小而不是活性，所以氦碰撞模式对所有基体都有效。因为只用了

一套ORS池参数，所以无论样品基体如何，各元素的相对响应因子(RF)都保持一致。

表1. 图4–图7所用的实验条件

仪器	Agilent 7500ce
操作模式	He模式
反应池气体流量变化	无
反应池电压变化	无
工作曲线基体	1% HNO ₃
待测样品基体成分	H ₂ SO ₄ + HCl + BuOH
个样品基体浓度水平	0%, 0.1%, 0.5%, 1.0%
加标待分析元素物的加入浓度	5 ppb
内标	⁷² Ge
采用的干扰校正方程式	无

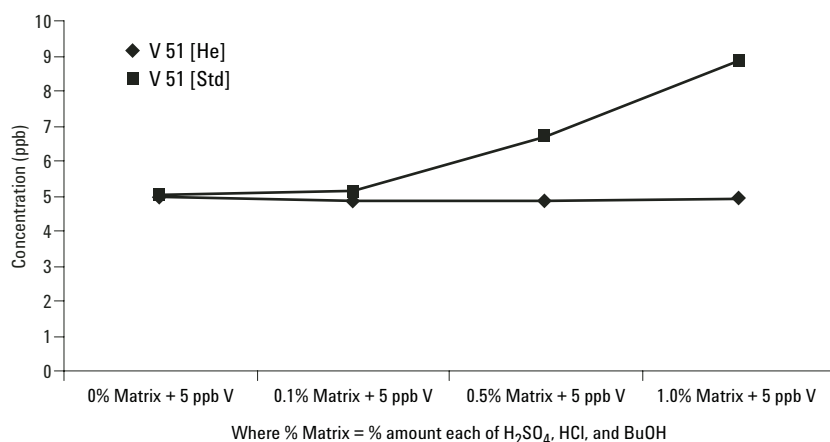


图4. 硫酸、盐酸、丁醇浓度渐增混合基体中钒($m/z=51$)的测定，采用及未采用He碰撞模式KED消除干扰。

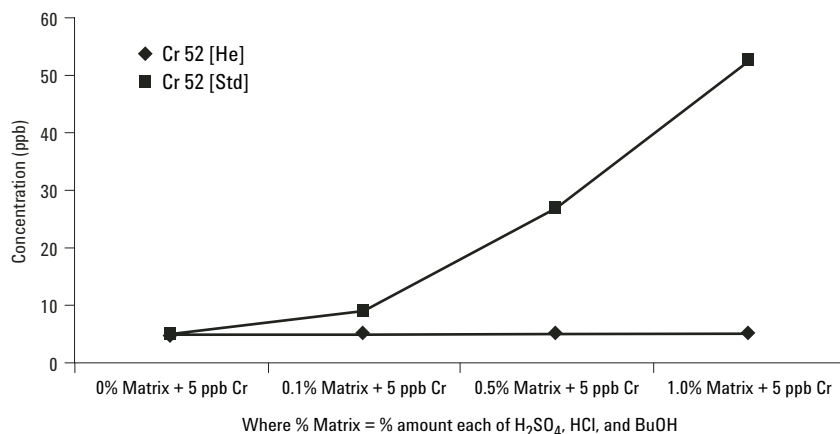


图5. 这个基体中52质量数的可能干扰包括³⁴S¹⁸O，³⁵Cl¹⁶O¹H和⁴⁰Ar¹²C。在一种工作条件下，无论干扰物活性如何，都能被消除，使Cr主要同位素能够准确定量。

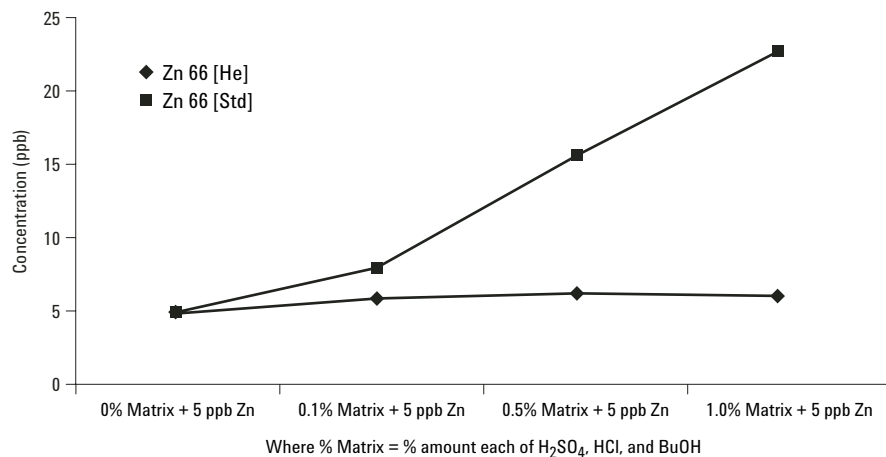


图6. 这个基体中66质量数的可能干扰包括 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ 和 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 。在一种工作条件下, 无论干扰物活性如何, 都能被消除, 使Zn的首选同位素能够准确定量。

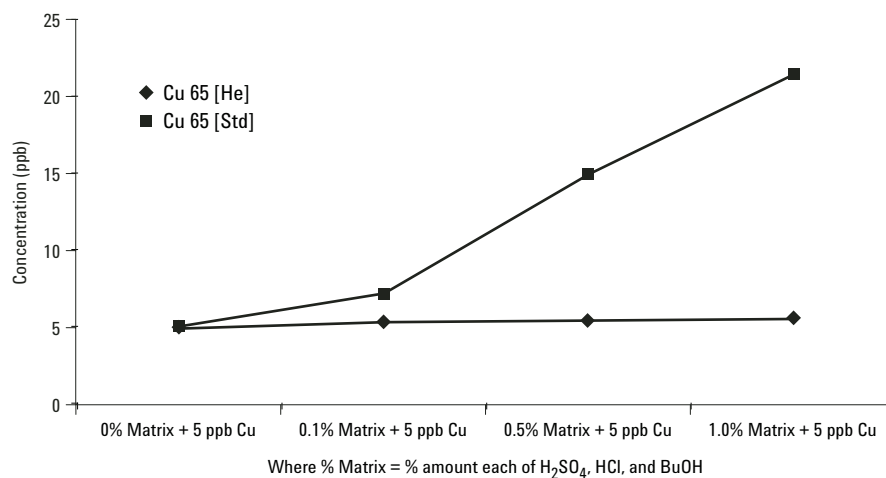


图7. 这个基体中65质量数的可能干扰包括 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$ 和 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}_2^1\text{H}$ 。在一种工作条件下, 无论干扰物活性如何, 都能被消除, 使Cu的这个同位素能够准确定量。

经皇家化学会许可引用(2004) *J. Anal. At. Spectrom.*,
19, 607–615.

半定量分析——方法

仪器按一般等离子体条件调谐，如表2所示。

表2. He碰撞模式半定量分析所用的条件

RF功率	1550 W
载气流量	0.85 L/min
混合气体流量	0.2 L/min
采用深度	8 mm
蠕动泵速度	0.05 rps
喷雾室温度	2 °C
氦气流量	3–5 mL/min

采用下列采集参数(图8)。

积分时间:	0.1 s
质量范围:	5–240*
重复	1
峰模式	单点跳峰，每个质量一个点

* “空质量数”，例如在210-230之间，包括C、O、N、F和稀有气体元素的质量被跳过，减少了总采集时间。一次测定的总采集时间不到60s。

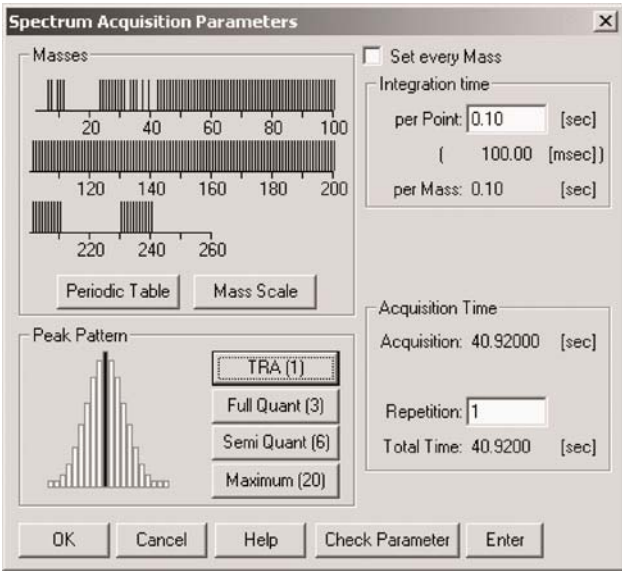


图8. 半定量采集参数对话框

用由1% HNO₃/0.5% HCl配制的100 ppb校正标准，对该质量范围元素的半定量响应因子RF数据库进行升级校正。在已校正的同位素之间对未校正的元素进行插值校正，ICP-MS化学工作站软件可自动完成。该过程可以使用任何数量的校正元素，但增加校正元素的数量，将减少需要用插值进行校正的元素的质量范围，因此提高半定量准确度。用分布在该质量范围的一套ISTD元素作为内标。

结果

在用ORS分析标准物质测试半定量方法的准确度之前，我们进行了进一步研究，以确定基体干扰已经被消除。

我们制备了一个非常有挑战性的测试基体，其中包括1% HNO₃、1% HCl、1% H₂SO₄、1%丁醇，以及Ca和Na各100 ppm，分别用无气体和氦气模式获得图谱。图9是基体用无碰撞气体模式分析所获得的图谱。在这种模式下，仪器像不带碰撞/反应池的ICP-MS一样，不能消除来自多原子基体的峰，如¹⁶O³⁵Cl(at 51), ⁴⁰Ar¹²C(at 52), ⁴⁰Ar¹⁶O/⁴⁰Ca¹⁶O(at 56), ³²S¹⁶O₂(at mass 64), ⁴⁰Ar³²S(at mass 72), ⁴⁰Ar³⁵Cl(at 75)和⁴⁰Ar⁴⁰Ar(at 80)。这个基体中许多过渡元素的分析受到了严重影响。

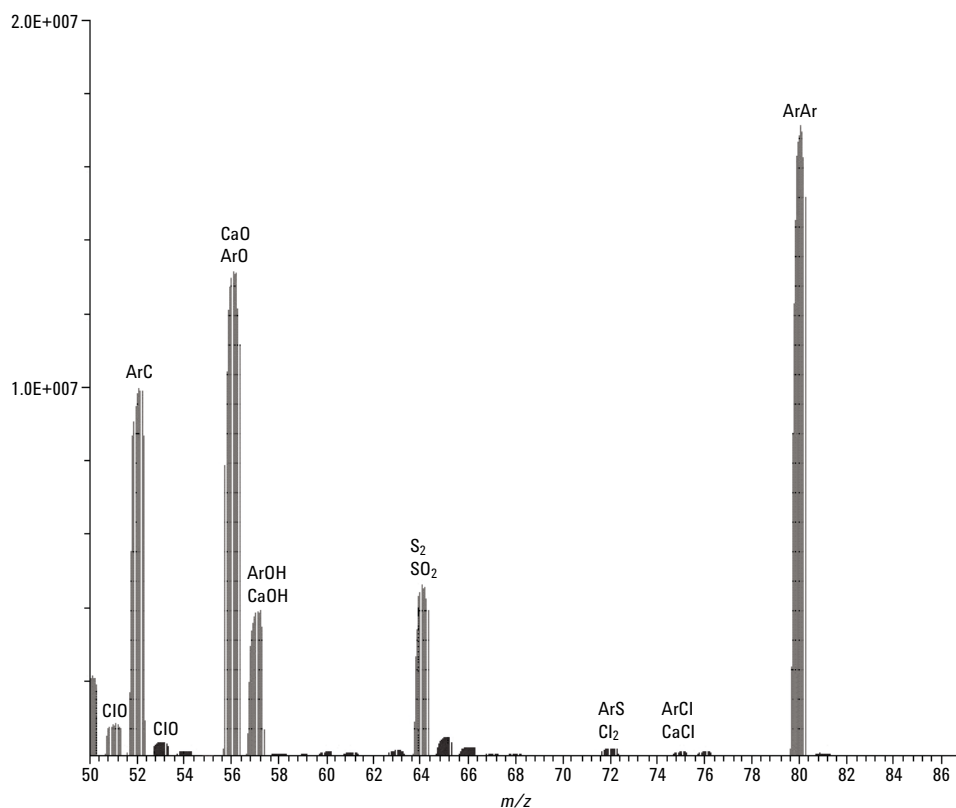


图9. 含 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、丁醇各1%，以及Ca和Na各100 ppm的空白，用7500ce无气体模式采集。请注意多原子峰。

图10显示的图谱是在同样的分析条件下，从同一种样品基体中获得的质谱图，所不同的是反应池中有He。注意，大多数多原子离子干扰都降低到了亚ppb水平（He模式的强度坐标比无气体模式低400倍）。分析物峰是基体痕量污染造成的。较低的图谱证明了ORS的

He模式消除干扰的能力。在这种非常具有挑战性的基体中，ORS同时去除了所有多原子离子干扰。同时，反应池中也没有产生新的干扰。ORS使高基体样品在定量和半定量模式中的数据更完整。

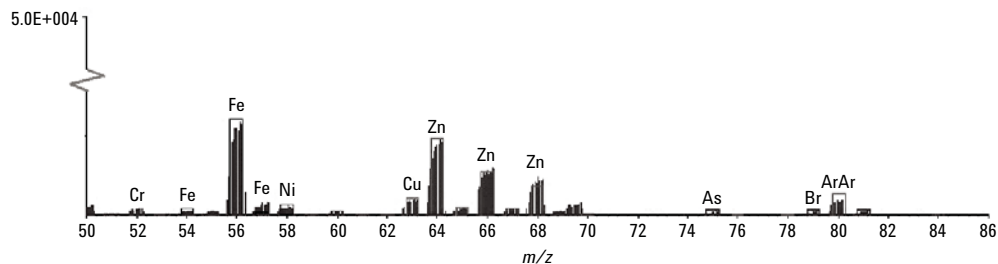


图10. 含 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、丁醇各1%，以及Ca和Na各100 ppm的空白，用7500ce He模式采集。注意，多原子峰已被消除，残留的金属峰来自基体中的杂质，Fe约1.5 ppb、Zn约5 ppb、Cu约0.2 ppb。同位素指纹对比证明了这一点。 m/z 75的峰归属于As，而不是ArCl，因为没有 m/z 77的ArCl峰。

表3和表4列出了两种标准参考物质，NIST 1640水和LGC垃圾沥出液的半定量测定结果。没有进行基体匹配，所有基体中的所有元素都采用了相同的He碰撞模式，等离子体条件见表2。对所有目标元素，所有测定值都与标准值非常接近，从NIST 1640水中2 ppb的Rb到LGC垃圾沥出液中1700 ppm的Na。

表3. 用He半定量模式对NIST 1640标准参考水的测定结果，以ppb为单位

元素质量	SQ浓度	参考	元素质量	SQ浓度	参考	元素质量	SQ浓度	参考
Li 7	IS Element	50.7	Se 78	21	21.96	Sm 147	0.072	N/A
Be 9	35	34.94	Br 79	<0.1600	N/A	Eu 153	0.0098	N/A
B 10	280	301.1	Rb 85	1.8	2	Gd 157	0.065	N/A
Na 23	30,000	29,350	Sr 88	120	124.2	Tb 159	0.0017	N/A
Mg 24	5,700	5,819	Y 89	0.051	N/A	Dy 163	0.021	N/A
Al 27	54	52	Zr 90	0.091	N/A	Ho 165	0.006	N/A
Si 28	4,800	4,730	Nb 93	0.0035	N/A	Er 166	0.016	N/A
P 31	35	N/A	Mo 95	46	46.75	Tm 169	<3.600E-4	N/A
S 34	110	N/A	Ru 101	<3.400E-3	N/A	Yb 172	0.0082	N/A
K 39	1,000	994	Rh 103	IS Element	N/A	Lu 175	6.50E-04	N/A
Ca 44	9,300	7,045	Pd 105	<2.900E-3	N/A	Hf 178	<1.400E-3	N/A
Sc 45	<5.800E-3	N/A	Ag 107	7.7	7.62	Ta 181	3.10E-04	N/A
Ti 49	0.089	N/A	Cd 114	22	22.79	W 182	0.017	N/A
V 51	13	12.99	In 115	0.0046	N/A	Re 185	0.0067	N/A
Cr 52	37	38.6	Sn 118	2.1	N/A	Os 189	<1.600E-3	N/A
Mn 55	120	121.5	Sb 121	15	13.79	Ir 193	IS Element	N/A
Fe 56	29	34.3	Te 125	<0.1200	N/A	Pt 195	<1.300E-3	N/A
Co 59	19	20.28	I 127	0.17	N/A	Au 197	0.0065	N/A
Ni 60	26	27.4	Cs 133	0.078	N/A	Hg 202	0.012	N/A
Cu 63	87	85.2	Ba 137	140	148	Tl 205	0.035	N/A
Zn 66	55	53.2	La 139	0.42	N/A	Pb 208	27	27.89
Ga 69	32	N/A	Ce 140	0.52	N/A	Bi 209	0.0015	N/A
Ge 72	IS Element	N/A	Pr 141	0.076	N/A	Th 232	0.16	N/A
As 75	24	26.67	Nd 146	0.35	N/A	U 238	0.85	N/A

表4. 用He半定量模式对LGC标准参考垃圾沥出液的测定结果, 以ppb为单位

元素质量	SQ浓度	参考	元素质量	SQ浓度	参考	元素质量	SQ浓度	参考
Li 7	IS Element	N/A	Se 78	<16.00	N/A	Sm 147	<0.05000	N/A
Be 9	<2.400	N/A	Br 79	6,900	N/A	Eu 153	0.036	N/A
B 10	6,700	9,800	Rb 85	400	N/A	Gd 157	0.036	N/A
Na 23	1,500,000	1,750,000	Sr 88	980	N/A	Tb 159	0.0098	N/A
Mg 24	62,000	73,500	Y 89	0.28	N/A	Dy 163	0.14	N/A
Al 27	110	N/A	Zr 90	49	N/A	Ho 165	0.061	N/A
Si 28	22,000	N/A	Nb 93	1.4	N/A	Er 166	0.052	N/A
P 31	12,000	11,500	Mo 95	6.6	N/A	Tm 169	0.011	N/A
S 34	1,600	N/A	Ru 101	<0.04200	N/A	Yb 172	0.044	N/A
K 39	810,000	780,000	Rh 103	IS Element	N/A	Lu 175	0.01	N/A
Ca 44	77,000	74,800	Pd 105	<0.03500	N/A	Hf 178	0.44	N/A
Sc 45	0.21	N/A	Ag 107	1.8	N/A	Ta 181	0.0066	N/A
Ti 49	18	N/A	Cd 114	0.94	N/A	W 182	58	N/A
V 51	63	N/A	In 115	0.18	N/A	Re 185	0.061	N/A
Cr 52	160	180	Sn 118	48	N/A	Os 189	<0.01700	N/A
Mn 55	130	140	Sb 121	5	N/A	Ir 193	IS Element	N/A
Fe 56	3,300	3,800	Te 125	3	N/A	Pt 195	<0.01300	N/A
Co 59	40	N/A	I 127	1,200	N/A	Au 197	5.4	N/A
Ni 60	170	210	Cs 133	3.5	N/A	Hg 202	0.28	N/A
Cu 63	41	N/A	Ba 137	770	N/A	Tl 205	<7.600E-3	N/A
Zn 66	250	260	La 139	0.24	N/A	Pb 208	17	N/A
Ga 69	130	N/A	Ce 140	0.7	N/A	Bi 209	2.4	N/A
Ge 72	IS Element	N/A	Pr 141	<1.000E-2	N/A	Th 232	0.1	N/A
As 75	86	N/A	Nd 146	0.2	N/A	U 238	0.35	N/A

结论

半定量是ICP-MS分析人员迅速报告各种简单基体中未知、未校正元素的有力工具。但是, 在复杂基体中, 多原子离子干扰可能导致几种元素的结果不准确。如果使用传统CRC技术, 因为不同元素或不同样品基体需要不同的特定的条件(例如, 用特定的反应消除预先确定的干扰), 将使半定量分析所用的标准相对响应因子产生偏差。Agilent 7500 ORS系列仪器的氦气碰撞模式与动能歧视原理相结合, 可以克服这些局限。能够有效地消除各种来源和各种活性的所有多原子离子干扰, 对各种类型样品的大多数元素, 进行快速而准确的半定量监测。

CRC-ICP-MS系统使用CH₄和NH₃作为反应气体, 由于有可能与反应池气体反应产生新的多原子干扰物, 而限制了在未知基体样品中的应用。通常在环境分析中, 反应模式只能分析4-5种分析物。因为He碰撞模式是

非反应性的, 不会产生新的干扰物, 所以可以用于任何基体所有分析物的分析。He碰撞模式同样能很好地应用于定量分析, 使7500ce能够定量测定复杂、未知样品基体中传统上难分析的痕量分析物。

参考文献

1. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (4th Edition) James E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, 1997 p. 292.
2. "Structural Inorganic Chemistry," (5th Edition) A.F. Wells, Clarendon Press, Oxford, 1984, p. 1288.

更多信息

如需要进一步了解我们的产品和服务的更多信息, 请访问我们的网站www.agilent.com/chem。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的有关损失不承担责任。

本资料中所涉及的信息、说明，如有更改，恕不另行通告。

© 安捷伦科技公司，2004

中国印刷
2004年9月20日
5989-1492CHCN



Agilent Technologies