

Agilent 7500ce的特性——高基体分析的ORS优势

三篇环境分析应用系列之一
应用

环境分析

作者

Steve Wilbur and Emmett Soffey
Agilent Technologies, Inc.
3380 146th Pl SE Suite 300
Bellevue, WA 98007
USA

Ed McCurdy
Agilent Technologies
Lakeside, Cheadle Royal Business Park,
Stockport, Cheshire, SK8 3GR
UK

摘要

Agilent 7500ce ICP-MS是专为环境、临床、地质以及其它高基体样品中痕量金属分析设计和优化的仪器。**7500ce**使用增强型八极杆反应系统(ORS)技术使其灵敏度和耐用性超过前几代电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。本应用文简述ORS消除干扰的机理, 采用的设计增强部分以及**Agilent 7500ce**的典型性能。

引言

本文是Agilent 7500ce ICP-MS系统的三个环境分析应用连续报道的第一部分。第二部分将论证Agilent 7500ce ICP-MS系统挑战真实环境样品饮用水中远低于规范水准的痕量元素的检测能力[1]。第三部分将介

绍Agilent 7500ce ICP-MS在各种高基体环境样品分析中的实际应用[2]。

本应用文详细介绍7500ce的离子光学系统和八极杆反应系统(ORS)的优点。7500ce的这些优点是在其原有型号7500c对困难的高基体样品广泛实验和不断开发的结果。7500ce的设计目标是:

- 为目前那些除了ICP-MS还依赖于电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES), 石墨炉原子吸收(GFAA)以及氢化物 and 冷蒸汽技术的分析实验室建立一个满足未知、多变的高基体样品分析需求而设计的ICP-MS专用系统。
- 保留7500c已成功引入的简单、有效除干扰的ORS系统。
- 改进总体灵敏度, 实现超痕量汞(Hg)和其它低含量元素的分析, 解决以前这些高基体样品类型的难题。

安捷伦公司通过对仪器的样品引入系统、接口、离子光学系统和ORS部分的改进和增强实现了这些目标。和7500系列的其它型号一样, 7500ce采用的是高效的27 MHz的等离子体、低流量雾化器和冷却雾室以降低等离子体和接口基体效应。这种设计已经在自1994年4500系列以来安捷伦的所有ICP-MS仪器中得到了成功应用, 但最近发展的一种新的数字驱动全固态RF发生器进一步增强了等离子体的耐用性。这种设



计明显降低了金属氧化物干扰， CeO^+/Ce^+ 比值 $<1.5\%$ （氮模式时 $<0.8\%$ ）。继7500c成功应用以后，除了八极杆系统，其它所有离子透镜都置于高真空区之外，所以不用破坏质谱分析器的真空就可以进行维修。这样的设计大大减少了常规系统维修的停工期。7500ce保留了采样锥和截取锥的离子束线性轴向通过一对轴向萃取透镜的设计特点，增强了离子传输效率并减少了萃取透镜上的基体堆积的影响。7500ce引借4500和7500a的成功之处，采用了一个简化的Omega透镜将离子束中的光子和中性粒子在进入八极杆之前消除。与早期设计的光子挡板不同，Omega透镜消除光子和中性粒子的同时，仍保持其高离子传输效率，尤其是对轻质量更为显著。离开Omega透镜后，离子进入八极杆反应池，此时的八极杆反应池与四极杆和检测器同轴，故进一步增强了离子的传输效率。新设计的离

子透镜和反应池在不影响离子能量严格控制的前提下改善了离子传输效率，这对于采用能量歧视(ED)有效消除干扰尤为重要。

图1是7500c和7500ce结构的比较。图中离子轨迹中用深颜色突出的简化部分使7500ce的性能得到了改善。专为常规高基体分析设计的增强型软件具有功能强，易操作的特点。其中包括增加的“虚拟内标(VIS)”，它允许用户在没有合适内标(ISTD)选择时，在已有的内标(ISTD)响应系数之间插入一个虚拟内标。智能化斜率校准功能可以对高基体样品在较长测量时间后根据需要进行自动校准曲线微调，不用再进行费时的重新标准化过程。智能化斜率校准的操作与需要监控的连续校准验证(CCV)过程一样。

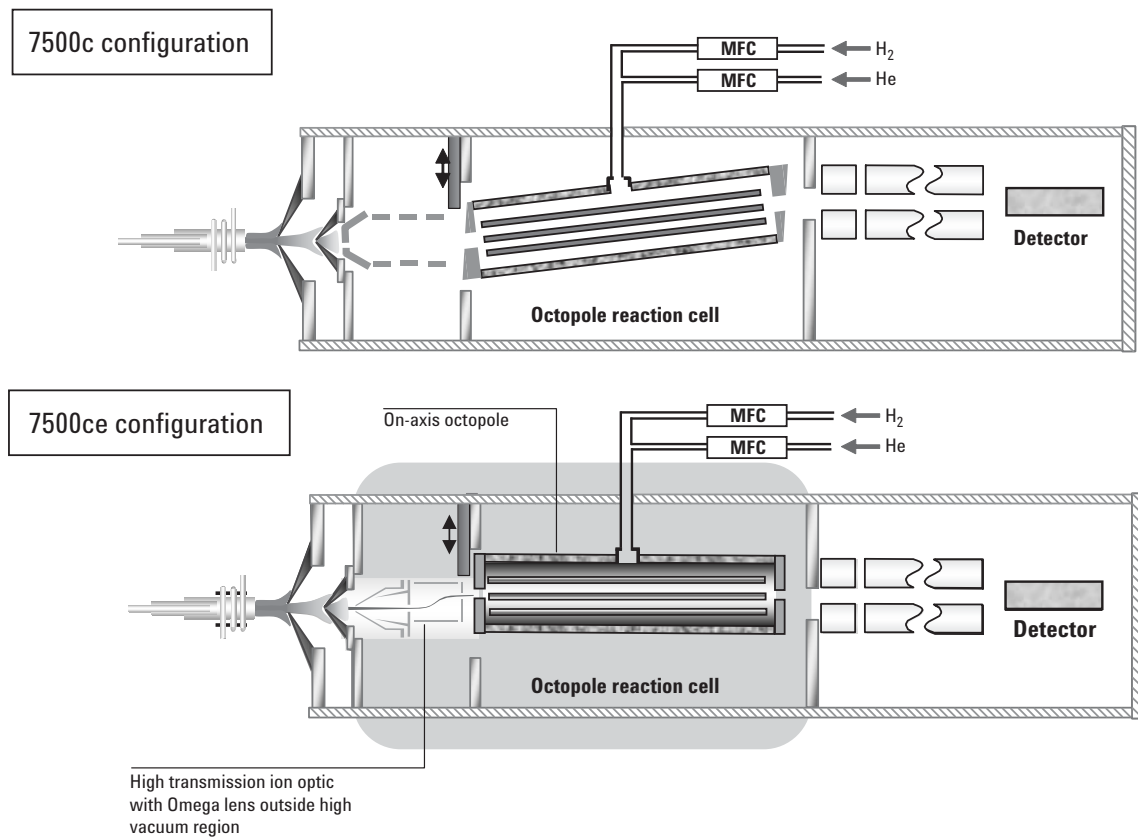


图1. Agilent 7500c和7500ce ICP-MS系统之间的离子光学系统和八极杆结构的比较

增强型ORS

和其前身7500c一样，7500ce的ORS也采用碰撞/反应池技术(CRC)消除多原子干扰。ICP-MS采用CRC技术消除干扰已经得到了很好的证明[3]。不过，到目前为止，从一些CRC ICP-MS设计对未知或多变基体中痕量多元素的分析应用来看，在分析性能方面还是有所折中。其中包括对轻质量分析元素灵敏度较差，稳定性不太好。另外，为了消除在反应池中复杂连续的化学反应可能引起的一些意想不到的新干扰，必需对样品和标准进行基体匹配。因此，一些CRC系统只能在某种特定条件下对一种简单样品基体中的少数元素进行测定。

有许多文献[3,4,5]讨论了CRC技术消除干扰的机制，其中有：

- 碰撞诱导分裂(CID)
- 化学反应
 - 电荷转移
 - 原子转移
- 动能歧视(KED)

第一种机制，即碰撞诱导分裂(CID)对于碰撞池一般所用的较轻的气体来讲，其可能性不大。因为碰撞的

结合动能一般不会超过多原子离子的键合能。在大多数CRC ICP-MS系统中，主要是依靠包括电荷转移和原子转移的化学反应机制[4,5]。不过，为了达到足够的干扰消除能力，其化学反应性必须很高，需要采用高活性气体以消除多种干扰。这些气体也会与分析离子发生反应，由此降低灵敏度并影响了多元素的分析能力，或形成其它副反应产物而干扰分析离子[4]。在这种情况下，必须将反应池条件与特定的分析离子/基体组合匹配，不能同时用于不同基体的多元素分析。第三种机制，即动能歧视(KED)，是基于这样的事实：在碰撞池的出口，具有相同质荷比[3,4]的多原子离子的动能小于原子离子。所以多原子离子与池气体的碰撞几率更高，其初始能损失也就更多。池出口处设置的偏压用于排斥低能量的多原子离子，只允许高能量的原子离子进入四极杆分析及检测。

三种操作模式——一套分析条件

表1列举了7500ce在高基体分析时一般所采用的仪器条件。三种操作模式的仪器参数基本相同¹。因为在任意一种ORS模式中，除去新产生的干扰物或避免分析离子的反应损失都不需要复杂的程序。

¹与不加压的碰撞池相比，八级杆和四极杆需要稍高的偏置电压以维持加压碰撞池中离子的速度。在所有操作模式中，除了池气流外，其它参数都一样。

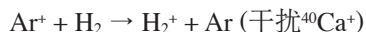
表1. 7500ce耐用性等离子条件和的仪器参数

仪器参数	标准模式	氢气模式	氦气模式
RF功率	1500 W	<Same	<Same
样品深度	8 mm	<Same	<Same
载气	0.85 L/min	<Same	<Same
补充气	0.2 L/min	<Same	<Same
喷雾室温度	2 °C	<Same	<Same
提取1	0 V	<Same	<Same
提取2	-160 V	<Same	<Same
Omega bias	-24 V	<Same	<Same
Omega透镜	-0.6 V	<Same	<Same
反应池入口	-30 V	<Same	<Same
QP聚焦	3 V	-11 V	<Same as H ₂
反应池出口	-30 V	-44 V	<Same as H ₂
八极杆	-7 V	-18 V	<Same as H ₂
QP bias	-3.5 V	-14.5 V	<Same as H ₂
反应池气体流速	0	3.0 mL/min H ₂	4.5 mL/min He

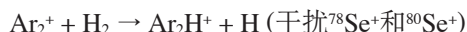
氢气反应模式

在氢气反应模式中，ORS中加压小量的纯氢气(1-5 mL min⁻¹)。通过与氢气简单的反应除去氩基多原子干扰，见下例：

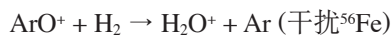
电荷(e⁻)转移：



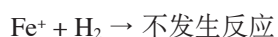
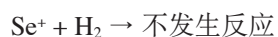
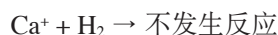
质子转移：



原子转移：



上述例子中，质量40，56，78和80处的氩基多原子干扰除去。因为Ca，Fe和Se不与氢气反应，所以分析信号没有损失。



注意，其中有些反应过程会产生一些新的多原子离子，主要是原来干扰物的氢化物。不过，如上所述，在KED除干扰的条件下，这些在反应池中形成的新粒子的动能都低，可通过相同的偏置电压将其从离子束中除去。

反应机制消除干扰非常有效。图2中⁷⁸Se，⁴⁰Ca和⁵⁶Fe的校准曲线就是很好的例证。在一组简单的反应池条件下，所有“常规”的背景离子显著降低。

图3说明了随着池内氢气流量的增加，Ar⁺在m/z = 40背景降低的情况，背景降低达10⁹。由于反应化学对于氩多原子具有特异性，因此信号不会因为分析物与氢气反应而损失，而与其它更活泼的反应气体可能产生信号损失。然而，由于反应模式的具体特性，在大量的例子中这一点并没有用。例如，在基质组成未知的样品，或在单个m/z处具有多种多原子干扰的样品中，就不可能有效使用反应模式。在这种情况下，需要更为普通的去除干扰的方法。

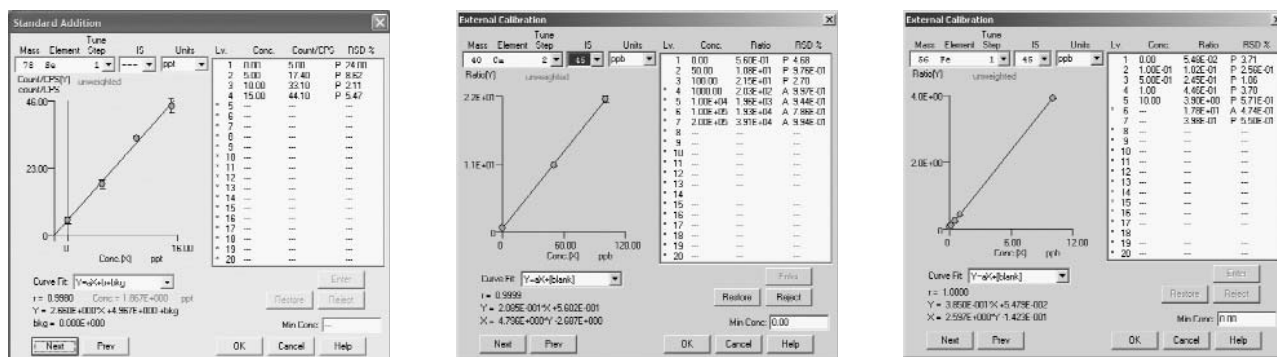


图2. 氢气反应条件下⁷⁸Se，⁴⁰Ca和⁵⁶Fe的校准曲线

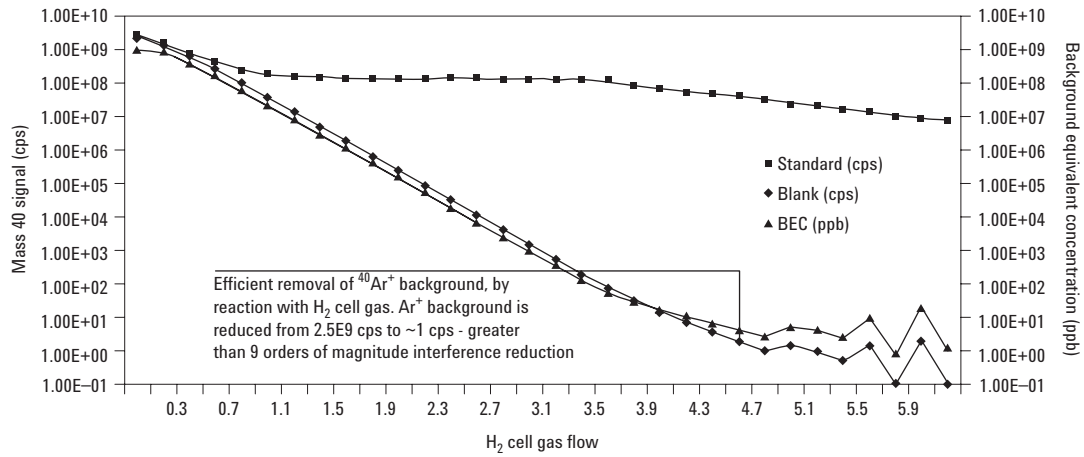


图3. 采用氢气反应模式时，⁴⁰Ca质量的背景降低情况。此例中，随着氢气增加到大约5 mL/min时，质量40处的背景从大约2.5万亿cps降低到大约1 cps ($a > 10^9$)。

氦气碰撞模式

氦气碰撞模式可以通过CID或KED机制减少或消除多原子干扰。CID或KED都属于非反应型机制，所以不会形成任何必须控制的新的多原子离子。当多原子离子和碰撞气体(一般为He)之间的碰撞能量足以打破多原子键时，CID才会发生。结果是形成两个较低质量的碎片(一般是原子)，其中一个将保留最初离子的电

荷。少数普通的多原子干扰的结合键很弱，可以采用这种模式。比如NaAr⁺(对高钠盐基体中⁶³Cu有干扰)以及ArO⁺(干扰Fe)。不过，如果适当控制离子的能量，KED是二者中更为有效的方法。动能歧视是基于原子离子的碰撞横截面总是要大于单原子离子(图4)这一事实，它们在穿越加压的碰撞池时，碰撞几率更多，失去的能量也多。图5和图6描述了这种KED过程。

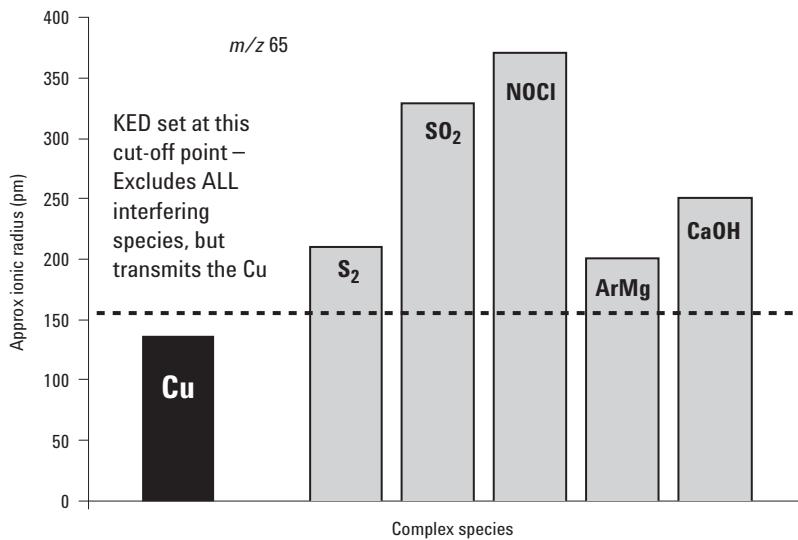


图4. Cu和一些多原子离子的近似离子半径(皮米)比较

图5展示了多原子离子 ArCl^+ 和原子离子 As^+ 相比，失去更多能量的情况。不过，要使KED更为有效，必须有效地除去多原子离子，同时原子离子的响应不能显著降低。这就意味着在八级杆出口处的多原子离子和原子离子之间的离子动能的交叠必须最小。引入离子的能量扩散必须小于八级杆出口处的分析离子和多原子离子之间的能量差。

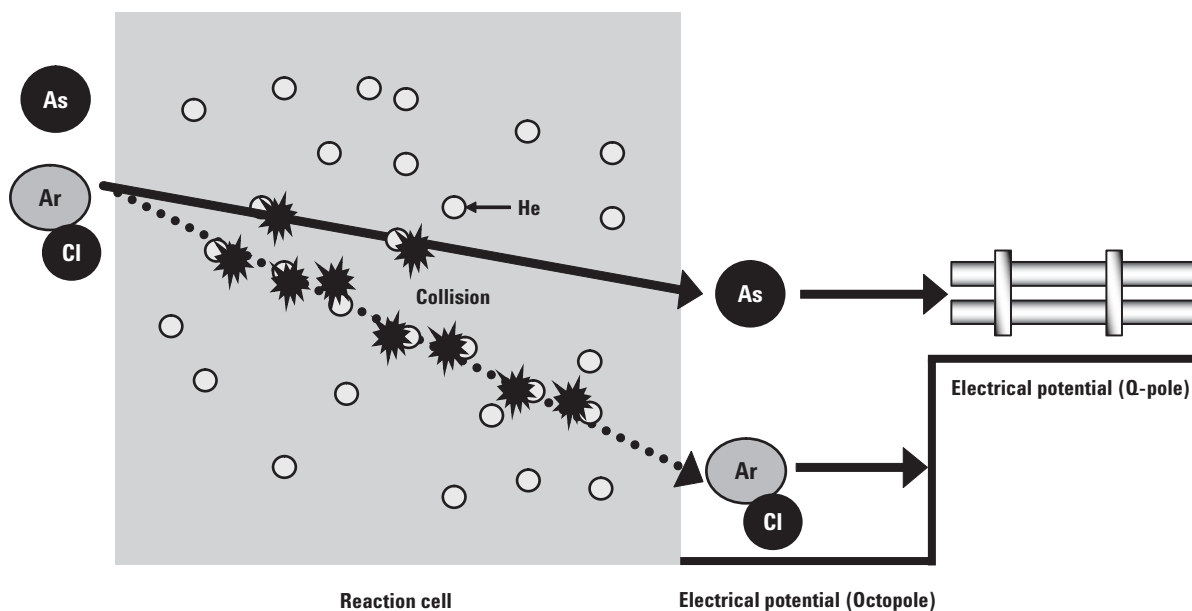


图5. KED多原子离子具有较大的碰撞横截面，碰撞消耗能量大，所以在池出口处具有较低动能。八级杆出口和四极杆入口之间的低遏制电势阻止了多原子离子进入四极杆被检测。

只有安捷伦的ORS可以达到这样的作用，这是因为安捷伦使用了屏蔽炬系统。屏蔽炬系统使等离子体电位最小并消除了接口区的二次电离作用，否则会使离子能量的扩散变宽。避免截取锥后面的高压区中高萃取电压迅速诱导的带变宽碰撞也是最重要的。7500ce是采用软萃取实现这些条件的(萃取操作电压为0到+5V)，此条件下，平均离子能量维持在小于2 eV，离子能量扩散大约0.5 eV，这是等离子源多原子干扰的理想KED条件。

图6是普通ICP-MS和Agilent 7500 ORS ICP-MS中离子动能和能量分布的简单示意图。

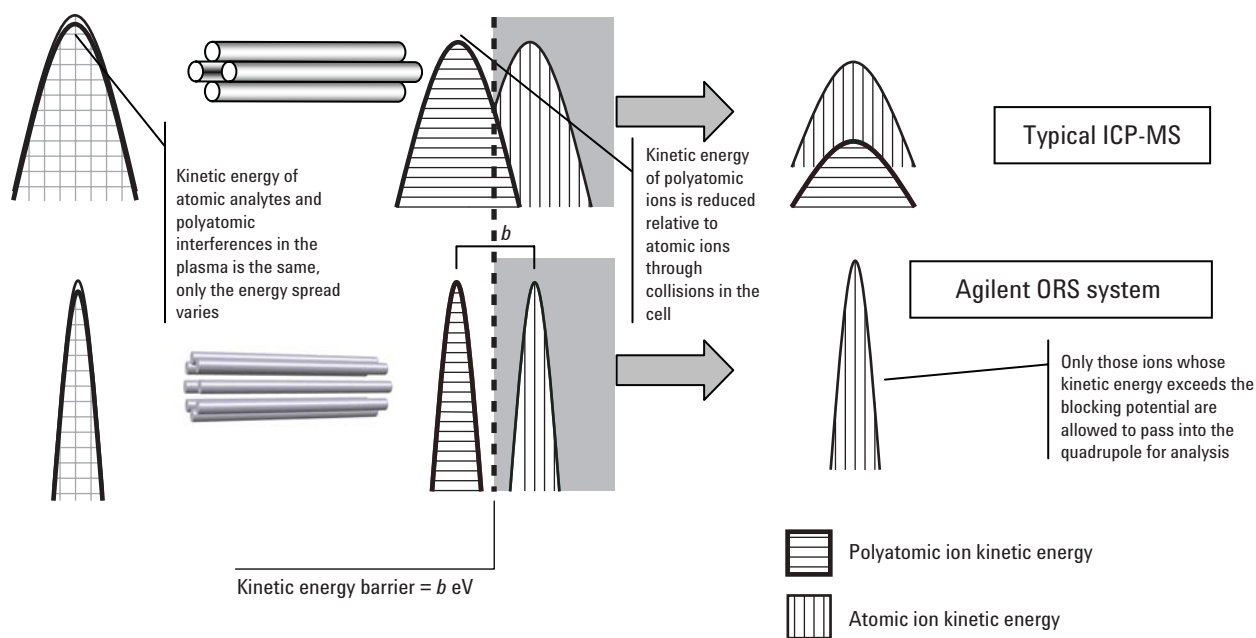


图6. 普通ICP-MS系统(上图)和Agilent 7500 ORS ICP-MS(下图)中离子动能和能量分布的简单示意图

在CRC中经历多次碰撞之后，这两种系统中较大的多原子离子的平均动能相对于较小的原子离子降低了 b eV。如果在碰撞池出口设置一个相当于动能差 b (虚线表示)的动能势垒，那么任何动能小于此势垒的离子将被封锁。如果离子的能量分布大于离子的平均能量差，则只有部分多原子离子被拒绝，同时原子离子也会损失。

在其它ICP-MS系统所设计的ED的介绍中，对离子能量的控制没有像安捷伦屏蔽炬系统那样严格，所以ED只能有效降低池内形成的能量非常低的多原子离子，一般都是连续化学反应的结果，这是使用高活性池气体，比如 NH_3 的特征。表2出示了在氢和氨两种反应模式时一些多原子干扰的反应物和产物。可以看出，在普通基体成分，比如碳和硫的存在下，使用 NH_3 将产生多种必须除去的新干扰物。避免使用 NH_3 则在第一步就消除了这些在池内形成的新生多原子聚和离子的可能性。

氢气很容易与等离子基比如 Ar^+ 的多原子离子发生反应，由此可以消除相关干扰。无论是氢气还是 NH_3 ，都不能有效除去 ClO^+ 对V的干扰。另外，使用 NH_3 会导致与其它普通基体元素比如碳和硫的反应，产生新的干扰物，比如 HCN^+ 对铝的干扰， NHSH^+ 对钛的干扰。使用安捷伦的惰性气体反应池系统和KED能消除 ClO^+ 对V以及 ArC^+ 对Cr的干扰，不会产生任何新的干扰。

从低含量校准曲线可以看出这种系统消除干扰的极好有效性。当干扰存在时，数量级的干扰使响应曲线的y轴偏移，增大了背景相当浓度值(BEC)和检出限。当干扰除去后，校准曲线在几乎接近零点的位置与y轴相交，得到了较低的BEC和DL。图7描述了在1%的甲醇， HCl 和 HNO_3 中使用和不使用氨碰撞模式对Cr和V在低ppb级的校准曲线。因为KED不是依靠化学反应，所以它不受基体浓度及其成分的限制。

表2. 氢和氨两种模式的反应产物和可能的反应物比较

反应物		受干扰的 被测物	反应产物	
Ar^+	H_2	Ca^+	H_2^+	Ar
Ar_2^+	H_2	Se^+	ArH^+	Ar,H
ArO^+	H_2	Fe^+	H_2O^+ , ArOH^+	
ClO^+	H_2	V^+	None	None
ClO^+	NH_3	V^+	None	None
HCN^+	H_2	Al^+	HCNH^+ (28)	H
C^+	NH_3		NH_3^+ (17)	C
			HCN^+ (27)	H_2
			HCNH^+ (28)	H
S^+	NH_3		NHSH^+ (48)	

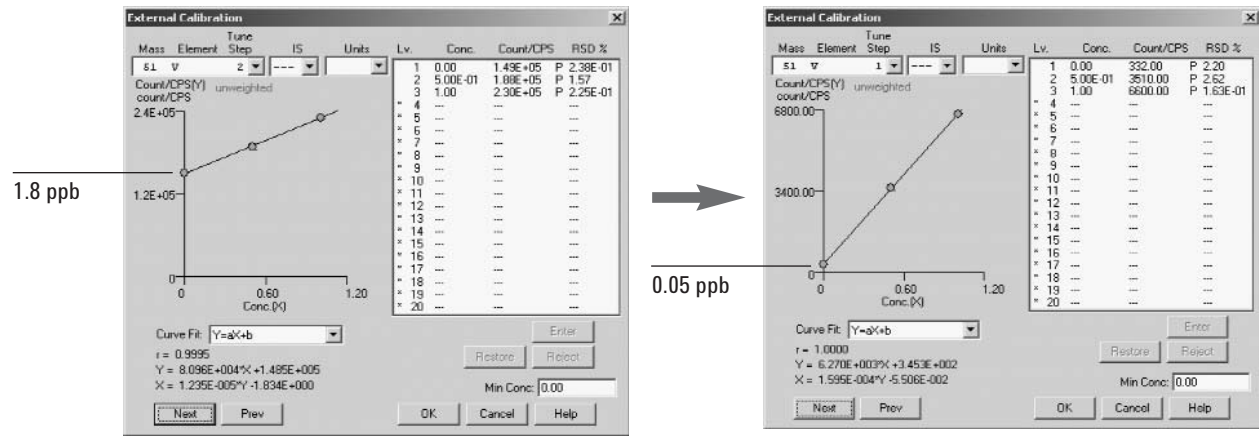
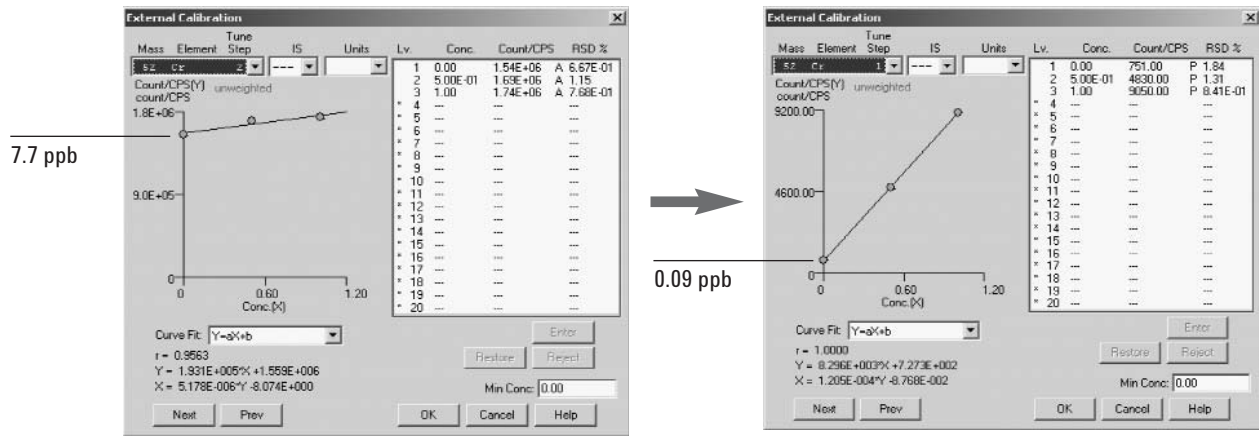


图7. 在1%硝酸, 1%HCL, 1%甲醇中⁵²Cr和⁵¹V的校准曲线, 左图是标准模式中ArC+和ClO+的干扰贡献, 右边是使用He ORS干扰去除的图。

图8描述了在氦和标准模式(无气体)时增加盐酸浓度对5-ppb钒溶液测量浓度的影响。HCl浓度从0%到1%时, 在无气体模式中, V的测量浓度增加80%。而在He模式中, 各种不同样品基体中V的浓度报告值没有增加。

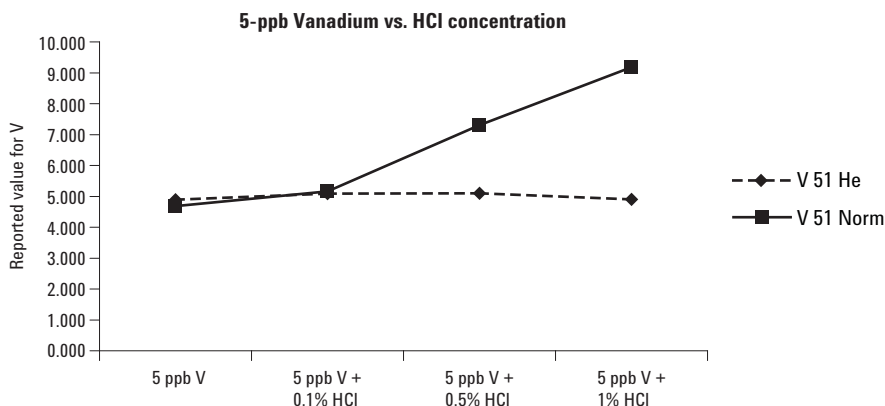


图8. 标准模式和He模式中增加HCl浓度对V的影响

标准模式

在标准模式中，没有附加气体引入，所以八极杆只起一种离子导引的作用。此模式时，安捷伦的7500ce ICP-MS作为常规(无碰撞池)仪器使用。与较低极次的六极杆或四极杆相比，八极杆是一种高效的离子引导器，离子传输效率不受影响，而且在标准模式不需要加入碰撞气体促进碰撞聚焦。因此，安捷伦的7500ce

对于无干扰的轻质量元素，比如锂(Li)，铍(Be)和硼(B)展示了异常高的灵敏度。通常，标准模式只用于这些元素的分析，尽管其它一些不需要除干扰的元素，比如Pb, Hg, Tl, U也可以接受。表3的检查结果表明，在三种模式中，对那些无干扰的重金属的检测限基本一致，这就给用户提供了灵活的选择性。

表3. 3西格玛检出限(ppb)。除了Ca和Hg是3 s总积分时间，其它均为1 s总积分时间。

质量	元素	标准模式(无气体)		H ₂ 模式(5 mL/min)		He模式(4 mL/min)	
		DL(3-Sigma)	BEC	DL(3-Sigma)	BEC	DL(3-Sigma)	BEC
6	Li	4.99	17.09	161.49	95.83	331.32	142.58
9	Be	0.19	0.11	6.93	2.62	7.82	2.61
11	B	5.88	47.26	83.18	128.03	48.21	107.28
23	Na	3.36	148.40	62.68	313.64	37.65	299.38
27	Al	3.05	50.70	8.08	5.51	37.56	53.52
31	P	418.27	12521.95			1903.62	3800.52
39	K	1347.50	47564.25	29.53	118.74	2838.73	27943.17
40	Ca	1.02			2.94	7.13	
49	Ti	11.49	57.33	17.53	10.46	5.69	1.70
51	V	0.40	2.52	1.31	0.73	0.42	0.19
52	Cr	5.53	212.67	19.92	68.63	3.10	22.70
60	Ni	26.53	672.20	71.22	742.27	41.70	491.67
63	Cu	1.32	37.48	20.27	20.14	6.37	68.35
66	Zn	2.85	9.01	1.61	1.83	1.84	2.18
69	Ga	0.30	3.03	0.27	0.19	0.82	1.04
71	Ga	1.22	7.40	0.12	0.15	1.80	2.22
72	Ge	2.60	53.69	1.45	1.14	3.32	7.55
75	As	23.24	660.78	14.13	14.00	10.72	65.72
78	Se	48.10	6351.29	2.40	2.56	48.93	195.45
79	Br	34.78	1998.85	359.28	1337.46	336.46	1478.44
85	Rb	0.27	1.06	0.35	0.57	0.72	0.34
88	Sr	0.19	0.84	0.07	0.04	0.38	0.13
89	Y	0.05	0.13	0.03	0.02	0.08	0.02
90	Zr	0.07	0.09	0.71	0.18	0.15	0.06
93	Nb	0.12	0.20	0.68	0.53	0.15	0.05
95	Mo	0.32	0.67	14.53	4.33	0.31	0.17
101	Ru	0.60	1.40	19.27	5.74	0.28	0.09
103	Rh	0.08	0.11	4.24	1.75	0.05	0.05
105	Pd	0.30	0.27	10.11	6.39	0.33	0.15
107	Ag	0.23	0.33	1.42	1.61	0.28	0.49
111	Cd	0.56	0.83	0.32	0.20	0.86	0.54
115	In	0.07	0.11	0.05	0.03	0.08	0.05
118	Sn	0.24	0.43	0.55	0.54	0.91	0.73
121	Sb	0.11	0.08	0.21	0.10	0.46	0.25
125	Te	1.96	0.94	2.05	1.29	9.57	4.12

表3. 3西格玛检出限(ppb)。除了Ca和Hg是3 s总积分时间, 其它均为1 s总积分时间(续)。

质量	元素	标准模式(无气体)		H ₂ 模式(5 mL/min)		He模式(4 mL/min)	
		DL(3-Sigma)	BEC	DL(3-Sigma)	BEC	DL(3-Sigma)	BEC
127	I	2.02	21.73	3.57	22.30	7.71	20.41
133	Cs	0.09	0.04	0.06	0.04	0.15	0.06
137	Ba	0.22	0.20	0.38	0.16	0.99	0.38
139	La	0.17	1.94	2.49	2.46	0.66	2.14
140	Ce	0.23	2.65	2.18	3.21	0.47	2.88
141	Pr	0.11	0.25	0.12	0.28	0.12	0.31
146	Nd	0.39	0.44	0.43	0.50	0.70	0.73
147	Sm	0.22	0.17	0.11	0.04	0.58	0.24
153	Eu	0.02	0.03	0.04	0.02	0.11	0.03
157	Gd	0.17	0.14	0.15	0.05	0.35	0.22
159	Tb	0.03	0.02	0.01	0.01	0.05	0.03
163	Dy	0.15	0.08	0.08	0.04	0.23	0.16
165	Ho	0.04	0.02	0.02	0.01	0.05	0.02
166	Er	0.15	0.06	0.05	0.02	0.17	0.09
169	Tm	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03
172	Yb	0.11	0.09	0.07	0.02	0.30	0.18
175	Lu	0.04	0.02	0.02	0.01	0.06	0.03
178	Hf	0.13	0.08	0.06	0.06	0.32	0.15
181	Ta	0.04	0.06	0.06	0.05	0.11	0.08
182	W	0.32	0.35	1.39	0.48	0.56	0.33
185	Re	0.12	0.07	0.07	0.05	0.12	0.08
193	Ir	0.09	0.10	0.25	0.08	0.33	0.15
195	Pt	0.14	0.17	1.94	0.52	0.22	0.18
197	Au	0.22	0.11	1.76	0.43	0.18	0.07
200	Hg	0.82	2.00	1.04	1.78	1.15	2.18
201	Hg	1.11	2.54	2.07	2.29	1.56	2.58
202	Hg	0.86	1.84	0.75	1.77	0.59	1.91
205	Tl	0.20	0.24	0.13	0.22	0.35	0.30
206	Pb	0.33	0.84	0.28	0.64	0.34	0.73
207	Pb	0.51	0.94	0.25	0.69	0.95	1.05
208	Pb	0.47	0.72	0.40	0.55	0.53	0.75
209	Bi	0.05	0.04	0.03	0.02	0.06	0.05
232	Th	0.04	0.04	0.03	0.01	0.06	0.05
238	U	0.05	0.04	0.04	0.01	0.05	0.04

结论

Agilent 7500ce ICP-MS已经实现了其为困难的高基体样品提供灵敏、耐用、无干扰分析的设计目标。灵敏度是其前身的5倍, 可提供9个数量级的操作动态范围, 增加了基体耐受量。除了老式的ICP-MS, 它还可以取代GFAA和ICP-OES仪器。7500ce的独特之处是它为复杂多变的高基体样品中的多元素分析提供了独到的解决方案, 用户可以自由选择单一的或组合的仪器条件分析任何基体中的几乎所有元素。

参考文献

1. “Real World Analysis of Trace Metals in Drinking Water using the Agilent 7500ce ICP-MS with Enhanced ORS Technology” Agilent Technologies publication 5989-0870EN www.agilent.com/chem
2. “Analysis of High Matrix Environmental Samples with the Agilent 7500ce ICP-MS with Enhanced ORS Technology” Agilent Technologies publication 5989-0915EN www.agilent.com/chem
3. E. McCurdy and G. Woods, The Application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas (2004) *JAAS* **19**, (3).
4. S. D. Tanner, V. I. Baranov, and D. R. Bandura, (2002) *Spectrochimica Acta Part B*, **57**, 1361.
5. Using automated collision cell ICP-MS with rapid in-sample switching to achieve ultimate performance in environmental analysis Thermo Electron Corporation Application Note AN_E0640,(2003).

如需详细信息

有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网址：
www.agilent.com/chem。

安捷伦公司对本材料中可能的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本材料中包含的信息、说明和规格，将来如有变动，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2004

中国印刷
2004年5月3日
5989-1041CHCN

