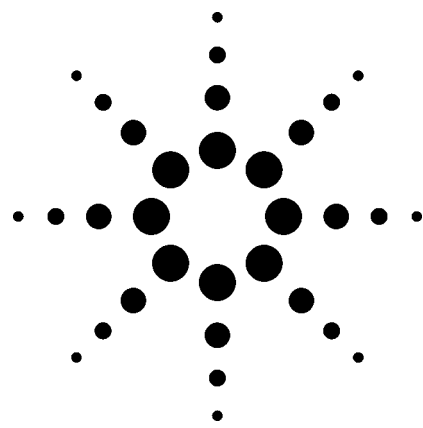


安捷伦八极杆反应池 ICP-MS 系统的氦碰撞模式在消除质谱干扰方面的无比高效性

应用

元素分析



作者

Ed McCurdy, Glenn Woods and Don Potter
Agilent Technologies
Lakeside Business Park
Cheadle Royal, Cheshire
UK

摘要

由于 ICP-MS 具有多元素同时分析能力，操作简单，许多常规分析实验室采用它作为元素分析的主要技术。其中，新兴的 ICP-MS 的碰撞/反应池（CRC）技术对一些特定的质谱干扰具有很好的消除性能，然而，就 CRC 技术的多元素同时分析能力而言，它仍仅仅是一种替补分析技术。本研究的工作应用 Agilent 7500ce ICP-MS 碰撞/反应池的单一 He 气工作条件，同时有效消除难分析的基体复杂的样品中多种干扰，证明了其多元素同时分析的强大能力。

前言

ICP-MS 是一个非常强有力的多元素分析技术，但长期研究也证明了它的确受到一些特定的质谱干扰，尤其是当样品基体复杂、类型多变时更成问题。ICP-MS 中大多数干扰是来源于等离子体中产生的分子（或多原子）离子与目标元素的名义质量相同而发生质谱重叠。常见于报道的干扰主要可分为两组：来源于等离子体本身和水的干扰（基于等离子体的），如 ^{40}Ar ， $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ ，和 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ 等；来源于样品基体组

分的干扰（基于样品基体的），如 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ ，和 $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ 等。基于等离子体的多原子离子干扰是可预知的而且基本不发生改变，它与样品基体无关。而基于样品基体的多原子离子干扰很难预知，并且干扰大小和类型随着样品基体组分和它们的相对浓度的不同而变化。

碰撞反应池（CRC）技术的最新发展，使得在某些样品基体中以前被证明很难或无法检测的低浓度受干扰元素的分析取得重大改进。在 CRC ICP-MS 中，一般在反应池中压入一种反应气体与干扰物反应（称作反应模式）。反应模式有多种工作机理，其中某一种反应过程机理可使干扰粒子减弱，这取决于所选择的气体类型和干扰类型。不过，在实际工作中，只使用高活性气体的“纯反应模式”的 CRC 系统一般仅应用于分析特定的目标元素，清除已知的特定一种干扰离子 [1-8]。另一些仪器使用“更简单”或较少活性的反应池气体，如 H_2 ，但是它主要用于消除基于等离子体本身的分子离子干扰，因为它与难消除的基于基体的分子离子反应慢或根本不反应。

氦（He）碰撞模式

安捷伦八极杆反应池系统（ORS）引进了一个新的更强有力的 CRC 操作模式—He 碰撞模式。它可以用一种惰性气体碰撞消除所有多原子粒子。它的消除干扰的原理是基于干扰粒子与目标元素的直径大小，而不是它们与反应气的相对反应活性不同。因为所有的多原子干扰都比同等质量的分析物离子直径大，它们较大的横截面意味着它们在碰撞池中与碰撞气有更多的



碰撞几率，所以当它们通过加入气体的碰撞池前进时将损失更多动能。当到达碰撞池出口处时，（由于它们与 He 碰撞池气的碰撞）大横截面的多原子粒子的离子能量都比分析物离子的离子能量明显低，这样，用一个适当的截止电压（形成势能壁垒）即可阻止它们离开碰撞池，而只容许能量较高的分析物离子通过碰撞池到达分析器。这个分离过程叫做动能歧视效应（KED），这个简单但极为有效的方法比反应模式具有许多重要的分析优点。

He 碰撞模式的优点：

- 与反应池气相比，He 是惰性气体，因此不与样品基体反应，在碰撞池中不形成新的干扰物
- 由于 He 是惰性气体，它不与分析物或内标离子反应并引起它们的信号损失
- 所有干扰（基于等离子体本身的和基于样品基体的）均可被清除或极大减弱，因此有效干扰消除功能可以与多元素同时扫描或半定量分析功能相结合
- 因为 He 碰撞模式不是仅针对某种特定的干扰，所以可以同时消除对同一个目标元素的多种可能的干扰（或同一基体产生的对多个元素的不同干扰）[9, 10]
- 不需要预先知道样品基体情况，并且不需要建立特定的消除干扰方法；与此相反，应用强反应气体模式来消除干扰时，必须针对不同的目标元素，以及不同的样品基体分别建立不同的消除干扰的反应条件，使操作参数相当复杂 [11]
- He 碰撞模式可以应用于不同样品目标元素、不同样品基体，但却只采用相同的工作参数（如气体及流速）
- 不用设置或优化碰撞池电压等参数
- 不用建立干扰校对方程

为什么其他 CRC-ICP-MS 不能使用 He 碰撞模式？

为了适当地消除干扰，He 碰撞模式需要采用动能歧视效应（KED）提供的高效率的目标元素/干扰离子的分离，这需要满足两个条件：第一，所有进入碰撞池的离子（初始离子）的能量必须受到严格的控制（动能基本相同并且不发生能量扩散）。安捷伦独特的

屏蔽炬（Shield Torch）接口确保进入碰撞池的离子能量扩散很窄（1 eV）；与其它类型的电子接地的等离子体设计（象平衡的、中心抽头的或交错的线圈）相比，屏蔽炬的物理接地原理提供了更好的初始离子能量控制。第二，在碰撞池中，多原子粒子必须经历足够多次数的碰撞（以尽量降低动能），以便在碰撞池出口处与目标元素离子分开，在 Agilent ORS 碰撞池中（唯一使用八极杆碰撞池的 ICP-MS），这是通过采用八极杆进行离子聚焦与导引来实现的。使用八极杆碰撞池有两个主要好处：

- 八极杆池的内径小。因此，碰撞池的入口和出口就小—所以碰撞池的工作压力比四极杆或六极杆碰撞池的操作压力高，增加了离子/气体的碰撞次数
- 八极杆比六极杆和四极杆离子导引系统具有更好的聚焦效率。离子束紧密聚焦，确保了其在高碰撞池工作压力下仍然保持较好的离子传输效率，目标离子损失少，灵敏度高

只有 Agilent ORS 将屏蔽炬接口技术与八极杆碰撞池技术紧密结合起来，所以只有 Agilent ORS 才可以有效地使用 He 碰撞模式。

He 碰撞模式性能测试—最困难的基体情况设想

本试验制备了一个合成样品基体以产生多种常见的对多个目标元素的多种干扰，测试 He 碰撞模式消除所有的多原子粒子干扰的能力。制备一个标准溶液，含 1% HNO₃，1% HCl 和 1% H₂SO₄（全部为 UpA 级超纯试剂，Romil，剑桥，英国），1% Butan-1-ol（SpS 超纯级，Romil，剑桥，英国），100 mg/L（ppm）的 Na 和 Ca（它们都从 10,000 mg/L Spex CertiPrep Assurance 单一元素标样制备）。该标准溶液模拟一个非常复杂的天然样品基体。表 1 列出了此样品基体中可能产生的各种多原子粒子干扰及受干扰的元素。实际上，在这一样品中，在中等质量数区域（从 50 到 80 amu），几乎每个元素都会受到多种干扰。这使得复杂样品基体中的这些元素的准确测定对常规的 ICP-MS 极具挑战性，因为多种干扰同时存在的复杂性意味着数学校正将根本不可靠。这也同时说明为什么采用强反应气体的反应池对复杂样品基体中的多元素分析不适合；因为每一个多原子离子干扰对任何给定的反应池气体都有不同的活性，所以没有一个单一

反应气体对一批多原子离子同时是有效的。然而，表 1 显示的每种干扰都是多原子的离子，因此采用 He 碰撞 KED 模式的一套条件就可以有效地消除干扰。本试验采集了两组质谱图来说明 He 碰撞模式消除多重干扰的能力：一个是无气体模式下采集，第二种是将 He 加入到碰撞池后采集。不用数据干扰校正或背景扣除等数学校正方法。最后，在该样品基体中加入 5 ng/L (ppb) 的多元素标准溶液，采集 (加 He 时) 质谱图，计算目标元素的回收率，同时验证目标同位

素比与天然同位素比的一致性 (从而验证消除干扰能力)。

仪器

试验采用 Agilent 7500ce 型 ICP-MS 仪器，工作条件优化于针对高基体和复杂基体样品分析的典型调谐条件 (即等离子体条件采用仪器标准情况的最佳化调谐，达到约 0.8% CeO/Ce 低氧化物干扰水平)。没有对任何仪器参数进行特别的额外的优化以消除特定的干扰。碰撞模式测量时，5.5 mL/min 单一的 He 被加入到碰撞池中来消除干扰。

表 1. 含 N, S, Cl, C, Na 和 Ca 的水溶液基体中的主要多原子干扰

同位素	主要干扰粒子
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH
⁵³ Cr	³⁶ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹³ C, ³⁷ Cl ¹⁶ O, ³⁵ Cl ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹² CH
⁵⁴ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ⁴⁰ Ca ¹⁴ N
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O, ²³ Na ³² S
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ca ¹⁶ OH
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ca ¹⁸ O, ²³ Na ³⁵ Cl
⁵⁹ Co	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH, ⁴³ Ca ¹⁶ O
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁷ Cl
⁶¹ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ OH, ³⁸ Ar ²³ Na, ²³ Na ³⁷ ClH
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ¹² C ¹⁴ N ³⁷ Cl
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ₂ , ³⁶ Ar ¹² C ¹⁶ O, ³⁸ Ar ¹² C ¹⁴ N, ⁴⁸ Ca ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	³² S ¹⁶ O ₂ H, ³² S ₂ H, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁵ Cl, ⁴⁸ Ca ¹⁶ OH
⁶⁶ Zn	³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³⁴ S, ³³ S ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O
⁶⁷ Zn	³² S ³⁴ SH, ³³ S ₂ H, ⁴⁸ Ca ¹⁸ OH, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁷ Cl, ¹⁶ O ₂ ³⁵ Cl
⁶⁸ Zn	³² S ¹⁸ O ₂ , ³⁴ S ₂
⁶⁹ Ga	³² S ¹⁸ O ₂ H, ³⁴ S ₂ H, ¹⁶ O ₂ ³⁷ Cl
⁷⁰ Zn	³⁴ S ¹⁸ O ₂ , ³⁵ Cl ₂
⁷¹ Ga	³⁴ S ¹⁸ O ₂ H
⁷² Ge	⁴⁰ Ar ³² S, ³⁵ Cl ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂
⁷³ Ge	⁴⁰ Ar ³³ S, ³⁵ Cl ³⁷ ClH, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂ H
⁷⁴ Ge	⁴⁰ Ar ³⁴ S, ³⁷ Cl ₂
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁴ SH, ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl
⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar
⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ₂ , ⁴⁰ Ca ₂ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca

质谱图比较

在无气体模式采集的背景质谱图示于图 1a, 在 He 碰撞模式条件下, 同区的质谱图 (同样的质量范围和强度坐标) 示于图 1b。在图 1a 无气体模式的谱图中可以清楚地看到, 等离子体 Ar 气和水的背景组分 (Ar, O, H), 以及加入的合成样品基体组分 (HNO₃, HCl, H₂SO₄, 丁醇, Ca 和 Na) 所形成几个高强度的背景峰, 其中最显著的是来自等离子体的 ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ 和 ⁴⁰Ar₂⁺, 以及来自基体的 ⁴⁰Ar¹²C⁺, ³²S₂⁺, ³⁵Cl¹⁶O⁺ 等高背景。这些高强度背景峰说明了几个受干扰元素 (如高含碳的样品基体中的 ⁵⁶Fe, ⁷⁸Se 和 ⁸⁰Se, ⁵²Cr; 高含硫基体样品中的 ⁶⁴Zn 等) 以前为什么一直被认为是 ICP-MS 分析的困难元素。

当氦被加入到碰撞池时 (He 碰撞模式条件), 所有质谱图中这些高强度背景峰就消失了 (图 1b—与图 1a 为同样的样品, 同样的强度坐标), 这说明了 He 碰撞模式的高性能和对多种干扰消除的普遍适用性。图 2a 和 2b 是与图 1 是一样的条件的两个谱图, 只是将纵坐标扩大 100 倍。其中可以观察到更多的、强度较低的、源于基体的多原子粒子。这些干扰离子, 尽管比基于等离子体的多原子离子干扰处于更低的强度水平, 但在常规样品分析中有可能引起更为严重的试验偏差, 因为它们的出现与否和强度大小依赖于样品基体组成, 而样品基体组成在常规实验室中是未知的和多变的。在这个放大坐标的谱图里, 可以清楚地看到使用 He 碰撞模式可以把背景干扰粒子减少到极低的水平, 包括原来高强度的 ArO⁺ 和 Ar₂⁺。在这个 He 碰撞模式 (图 2b) 的谱图上可清楚显示的质谱峰是 Fe 和 Zn (天然同位素强度比对谱图证实了这些质谱峰

的确为 Zn 的同位素 m/z 64, 66 和 68), 这是合成样品基体组分中的痕量杂质污染所带来的。与之相反的是, 在无气体模式中 (图 2a), 在这个质量区域的几乎每个元素的每个同位素都有来自至少一个源于基体的多原子重叠干扰。

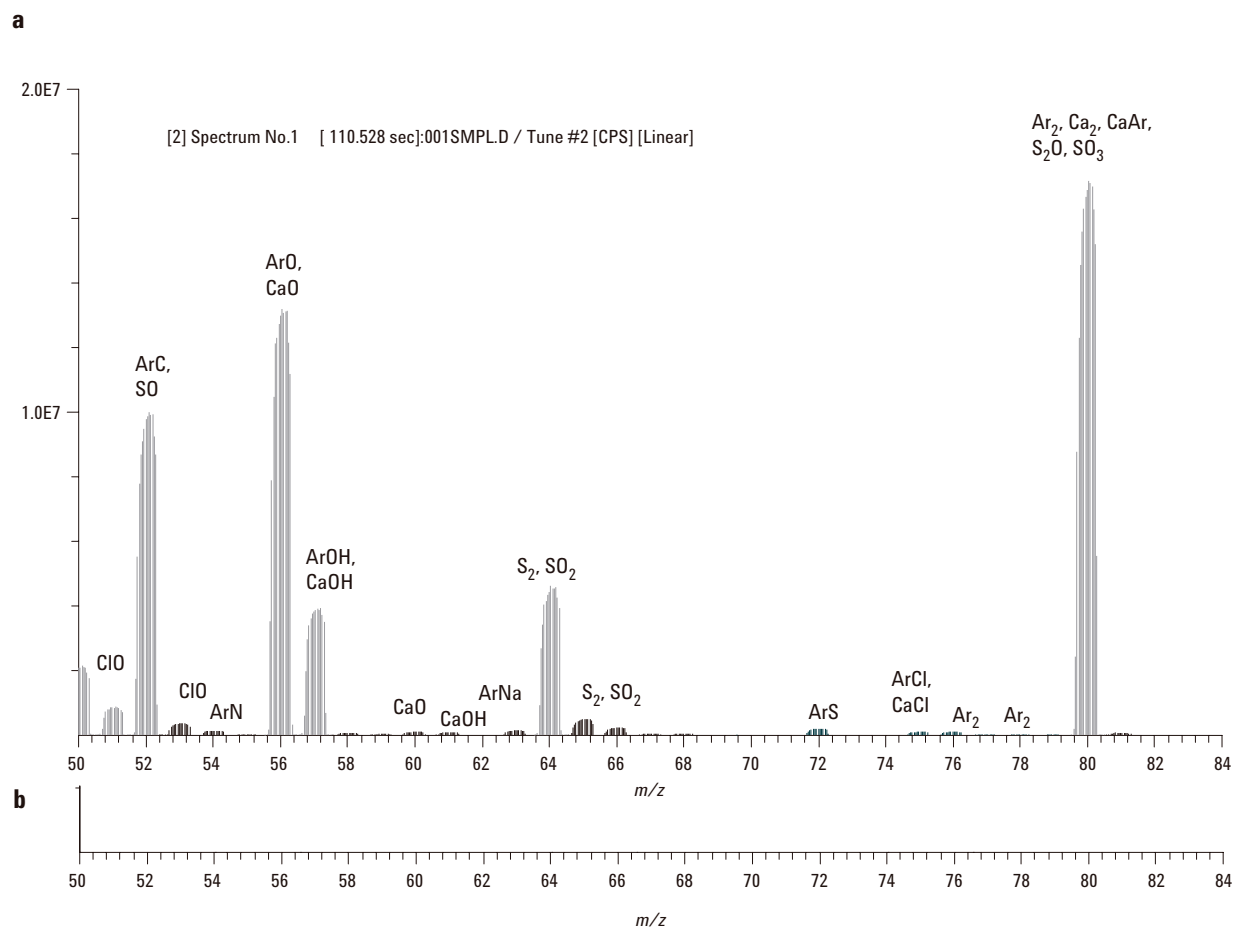


图 1. 复杂基体样品 (组成见正文) 形成的高强度干扰多原子离子在 (a) 无气体模式和 (b) He 碰撞气体模式下的表现, 两种模式谱图采用同样的强度坐标 ($2.0E7$)

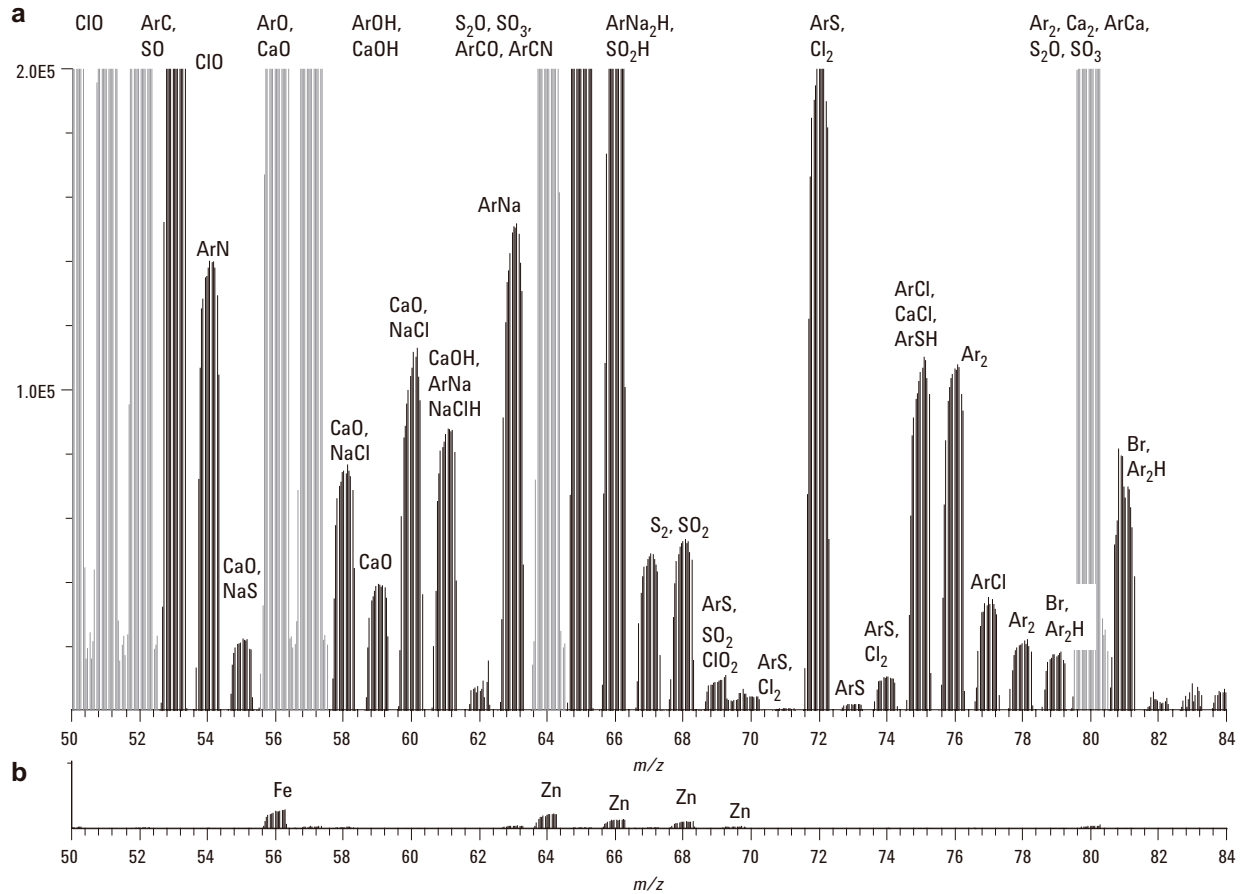


图 2. 复杂基体样品形成的低强度的干扰多原子离子在 (a) 无气体模式和 (b) He 碰撞气体模式下的表现 (两种模式谱图采用同样的强度坐标 (2.0E5), 纵坐标比图 1 放大 100 倍)

存在样品基体时的分析物测量

在 (图 1b 和 2b) 中证明了可以仅仅用 He 碰撞模式能同时有效减少基于等离子体的和基于基体的多原子离子之后, 分析了第二个样品。这个样品包括同样的多组分基体, 但其中加入了 5 ppb 多元素标样。用 He 碰撞模式采集数据, 确保用同样的碰撞池条件消除干扰, 得到足够的分析物灵敏度, 以便可以测量在这个质量区域以前受干扰的痕量元素。加标元素为 5 ppb 的 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As 和 Se。所有这些元素至少有一个不受同质异位干扰的可用于分析的同位素, 这些同位素在此基体中, 在无气体模式时受多原子重叠干扰。

用 He 碰撞模式采集空白 (未加标) 基体和加标后的基体的谱图, 分别在图 3a 和 3b 中进行比较。注意这

些谱图显示的强度坐标, 比图 2a 和 2b 的还要低 4 倍, 这样就可以在它们的天然同位素比对谱图上证实观察到的的确是杂质元素 (Fe, Ni, Cu, Zn) (图 3b)。图 3a 显示的谱图可清楚地说明 He 碰撞模式对该复杂和具挑战性的样品基体中亚 ppb 水平的多元素进行测量的能力。对每个待分析元素均显示了良好的天然同位素比对一致性。观察到的唯一残余干扰是在质量 57 和 80 处的基于等离子体的粒子 ArOH 和 Ar₂。在质量 80 处的 Ar₂ 信号相当于 ~5 μg/L Se。然而, 对其他 Se 同位素 *m/z* 77, 78 和 82 的多原子干扰被完全清除, 允许选择这些同位素的任何一个进行 Se 的测定 (⁷⁶Se 也可用, 但加标溶液混合物中它与 ⁷⁶Ge 重叠)。

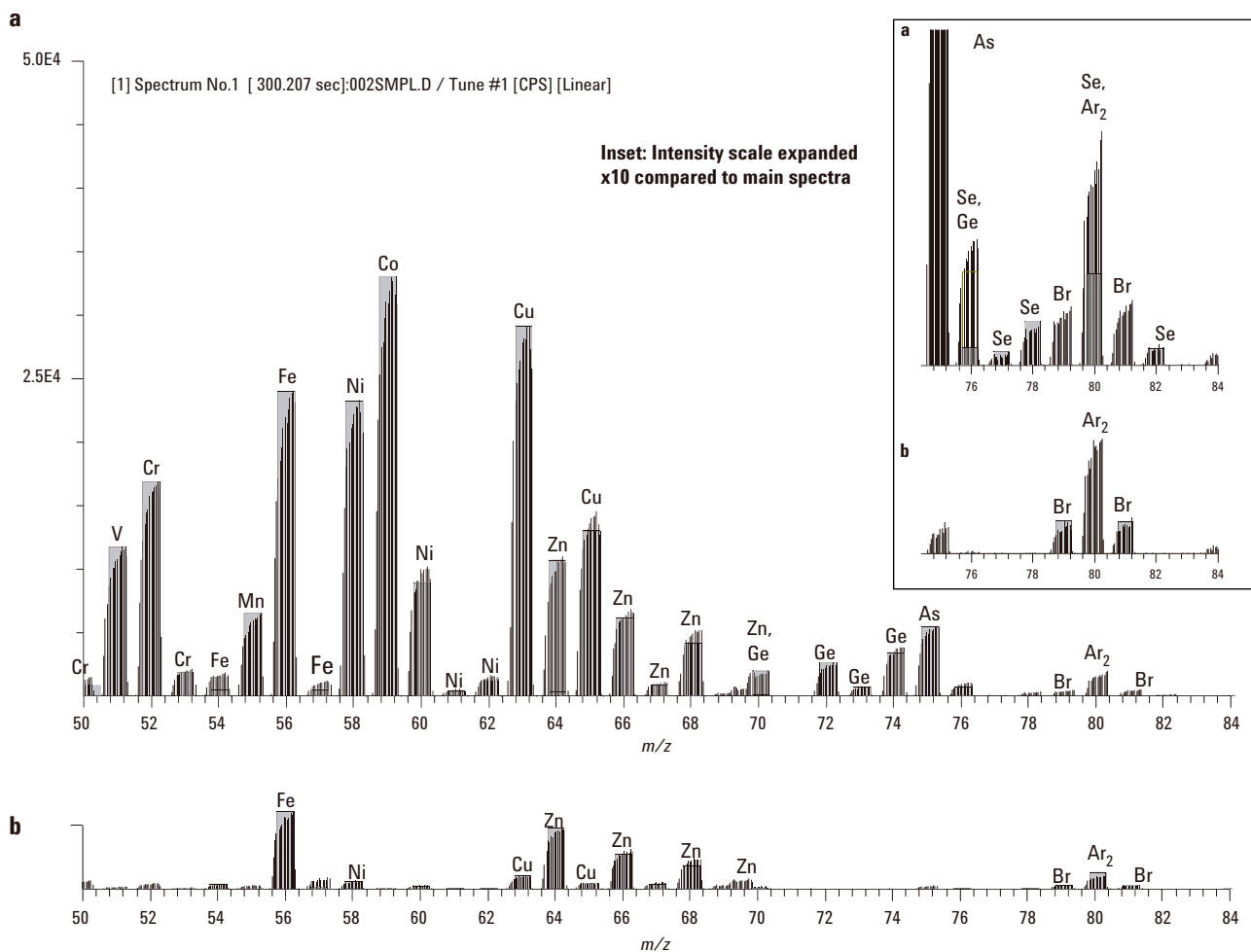


图 3. 用 He 碰撞模式分析复杂基体样品的谱图, (a) 加入 5 ppb 的 V, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, As, 和 Se 及 (b) 未加标的合成溶液。强度坐标为 5.0E4 (小插图坐标为 5.0E3)

结论

采用仅仅同一条件就能消除所有多原子干扰, 意味着 He 模式是普遍高效适用的一适合于任何样品基体中任何元素的任何同位素。He 碰撞模式的使用提供了一种独特的新操作模式, 在这个模式中, 每个分析物的所有同位素都是可以使用的。换言之, 这意味着以前由于干扰而不能用于测定的主要同位素 (比如: 碳基体中的 ^{52}Cr , 任何水溶液样品中的 ^{56}Fe , 钠基体中的 ^{63}Cu , 和硫酸盐基体中的 ^{64}Zn) 现在可以使用了, 这对分析人员是一个很大的优点。如果有需求, 测定结果还可通过测量元素的首选同位素和第二个“确认”

同位素来证实。因为当用 He 碰撞模式测量时这两种同位素都不受多原子干扰, 采用两个独立测量的结果对报出结果的准确性很有价值。

这个强有力分析模式带来的另一个好处是样品制备的简化。在一般 (非-CRC) ICP-MS 中, 样品制备与稀释主要选择为硝酸, 受限制。因为氯或硫的基体存在多原子干扰问题, 所以不能使用盐酸和硫酸。分析人员现在可以选择更适合的样品消解技术, 任何新的可能的多原子干扰都能在现有的、标准 He 模式条件下被清除。

He 碰撞模式在 7500ce 上的使用已被证明，在一组条件下对所有多原子干扰提供有效清除，因此能够准确分析复杂的未知样品中多元素组成。与使用反应性池气体的仪器相比，使用惰性碰撞气体可保证没有因为反应而造成的分析信号的损失，而且也不会形成新的未知的干扰粒子。

因为没有由于反应而造成的分析信号的损失并且没有新干扰产生，未受干扰的元素（和内标）可以与潜在受干扰的元素在相同的条件下测量；使用一组对所有分析物适合的碰撞池条件，允许瞬时信号（比如那些来自色谱或激光烧蚀样品引入）的多元素分析，以及半定量筛查分析。

He 碰撞模式适合于受多原子离子干扰的所有分析物，而且碰撞池条件不需要特别为每个元素设置，因此同样的碰撞池条件可被应用到其它所有元素，不需要再建立方法。此外，因为 He 模式条件不是为清除单个干扰而特别设置的，完全相同的碰撞池条件可被用于变化大或完全未知的样品基体，它大大简化了常规实验室的操作。ORS 使 ICP-MS 不需要方法开发，完全可靠地应用于最复杂的、真实样品基体的痕量多元素测定。

参考文献

1. G. K. Koyanagi, V. I. Baranov, S. D. Tanner and D. K. Bohme, (2000), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 1207.
2. P. R. D. Mason, K. Kaspers and M. J. van Bergen, (1999), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 1067.
3. J. M. Marchante Gayon, I. Feldmann, C. Thomas and N. Jakubowski, (2000), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **16**, 457.
4. E. H. Larsen, J. Sloth, M. Hansen and S. Moesgaard, (2003), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 310.
5. H-T. Liu and S-J. Jiang, (2003), *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 306.

6. D. R. Bandura, S. D. Tanner, V. I. Baranov, G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov and D. K. Bohme, in *Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millennium*, eds. G. Holland and S. D. Tanner, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001, p. 130.
7. C. C. Chery, K. DeCremer, R. Cornelis, F. Vanhaecke and L. Moens, (2003), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 1113.
8. F. Vanhaecke, L. Balcaen, I. Deconinck, I. De Schrijver, C. M. Almeida and L. Moens, (2003), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 1060.
9. N. Yamada, J. Takahashi and K. Sakata, (2002), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 1213.
10. E. McCurdy and G. Woods, (2004), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **19**, 607.
11. J. W. Olesik and D. R. Jones, (2006), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **21**, 141.

更多信息

要获得我们的产品和服务的更多信息，访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

对安捷伦本材料中的错误或与设备、性能或本品的使用有关的意外损坏或由此造成的损坏概不负责。

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2006

中国印刷

2006年6月30日

5989-4905CHCN