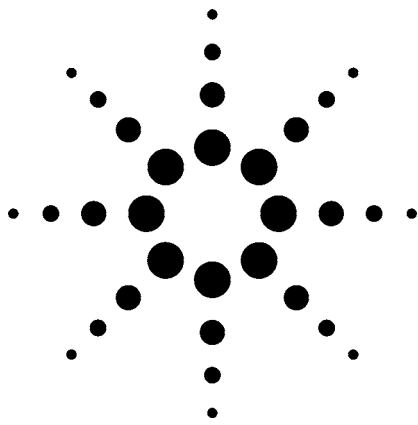


用 Agilent 7500cx ICP-MS — 更快、更简单、更准确的半定量分析



应用

作者

Steven Wilbur
Agilent Technologies, Inc.
Bellevue, WA
USA

摘要

新的 Agilent 7500cx 使用户可以充分利用 ICP-MS 的潜能—对很多类型的样品进行半定量元素分析。与以往的分析技术相比，7500cx 对复杂、未知样品的半定量分析具有更好的数据完整性、分析速度以及准确性，因为在氦碰撞池模式的八极杆反应池系统(ORS)中，所有干扰都被消除。本文介绍了三个不同标准参考物质的分析结果。

引言

半定量元素分析是 ICP-MS 的一种强有力的工具，可以快速对未知样品的很多痕量元素进行快速筛选。准确的半定量分析功能是 ICP-MS 的强项，其它元素分析技术无法比拟。ICP-MS 半定量分析的基础是：在一组给定条件下，任意一个元素的相对响应值都可以从

其它任意元素的响应值来估算。这些相对响应值由每个元素的特性以及仪器和操作条件来确定，结果可以储存在一个半定量响应因子数据库中。对于特殊的数据采集和基体条件，需要时，可以使用内标或其它校准元素更新数据库。不过，在实际应用中，许多普通基体中的一些元素的半定量将受到质谱干扰的限制。

碰撞/反应池 ICP-MS 和半定量分析

在大多数碰撞/反应池(CRC)仪器中，为了设置正确的碰撞/反应池化学以消除干扰，需要有关基体和目标分析元素的特征信息。而且，消除一种基体中的某一种干扰所需要的条件通常是不能用于其它基体中的所有元素。因此，通常都要使用多组碰撞/反应池条件。然而，对于在不同 CRC 条件下采集的元素，不能测定准确的半定量响应因子。因此，以前的半定量不可能像全定量那样，应用 CRC 技术减少干扰。不过，安捷伦独特的八极杆反应池系统(ORS)是使用氦气模式，通过细微控制能量歧视(KED)来消除多原子干扰，它允许在一组通用 CRC 条件下，采集所有元素。

KED 是通过在碰撞池和四极杆之间设置一个能量屏障来消除较大的多原子离子从碰撞池到四极杆的传输。



由于多原子离子总是要比同样质量的原子离子（分析离子）大（见图1），所以它们和氦气碰撞的能量损失要大于较小的原子离子。因此，多原子离子剩余的能量不足以通过反应池出口处的能量屏障，由此被排斥而脱离离子束。图2描述了KED对离子能量的影响过

程。只有高能量的原子离子通过阻挡电压被传输到四极杆。由于氦气是一种惰性气体，所以在反应池内不会像反应性池气体那样，产生新的干扰，分析离子的信号也不会损失。

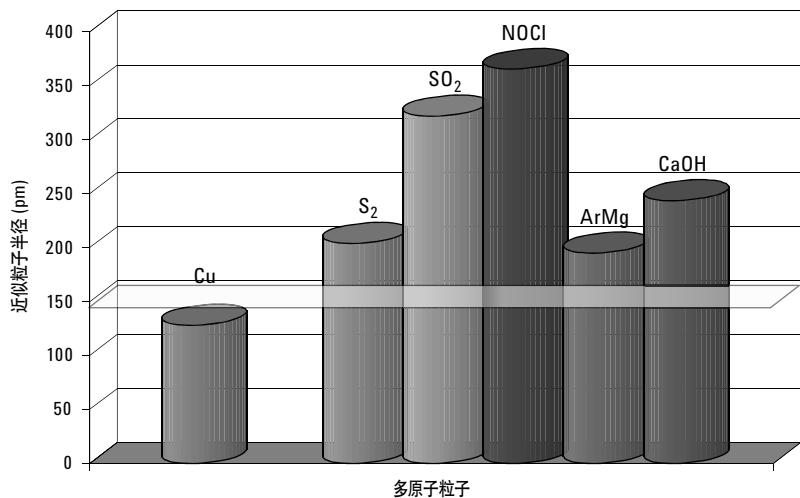


图1. 原子离子(Cu)和可以产生干扰的多原子离子的相对直径的比较图。大多数元素离子半径小于150皮米，而大多数多原子离子的半径要大于此

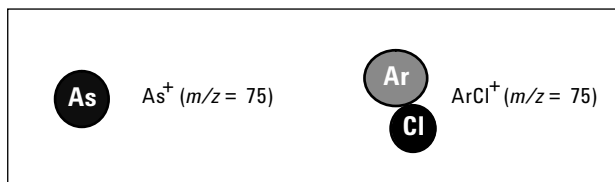
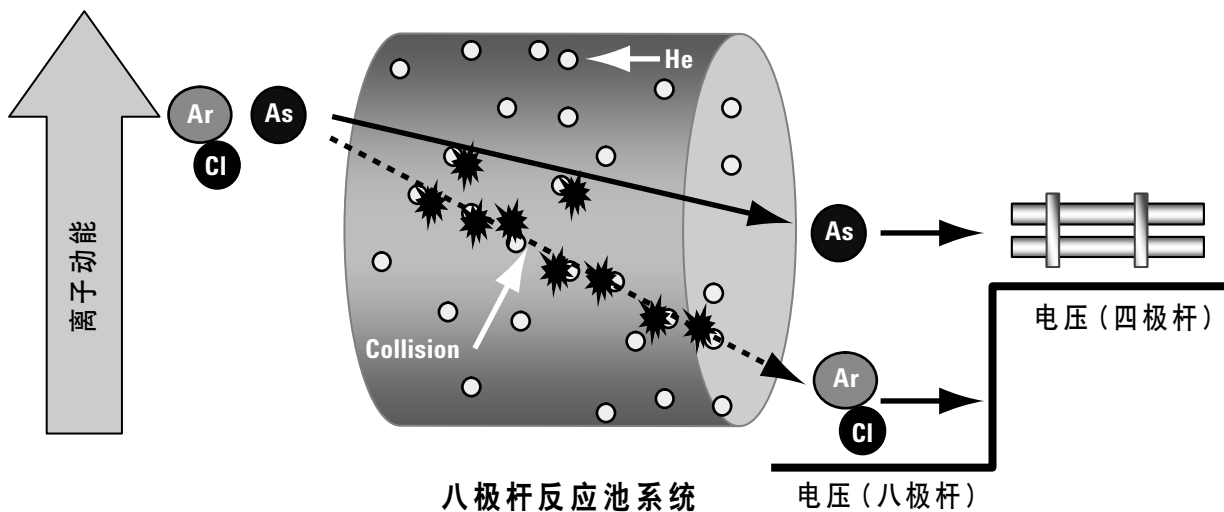


图2. 八极杆反应池系统反应池内发生碰撞后能量损失，形成动能歧视的示意图

氦碰撞模式半定量的应用体现了CRC技术在全定量分析中的所有优点。它同时还解决了以前半定量由于不能分辨的干扰而存在的局限性。这些优点包括：

- 任意基体中所有元素的半定量分析，简单、快速、准确，无干扰现象。
- 氦碰撞模式允许在消解中使用盐酸、硫酸，或其它酸，不会产生氯或硫对一些元素，比如As, Cr, Se, V, Zn等元素的干扰
- 由于可以在样品和标样中加入盐酸，所以改善了Ag, Hg, Sb, Sn和铂族元素的稳定性。
- 可以选择最高丰度的同位素，以获得最高灵敏度，或选择多同位素以获得绝对的数据可靠性。
- 自由使用任意内标元素。

表 1. 氦碰撞模式中对 NIST 1640 半定量分析所用的调谐条件

射频功率	1550 W
采样深度	8.0 mm
载气流量	0.90 L/min
补充气流量	0.23 L/min
样品流速	0.4 mL/min
雾室温度	2 °C
氦气流量	5 mL/min
KED	2V

表 2. NIST 1640 半定量采集参数

总分析时间	170 秒
质谱采集模式	跳峰
质量数	250
积分时间	0.1 sec/点
质量数	2 - 260
每个质量数采集点数	1
采集时间	50.9 [sec]
重复次数	1
提升时间	20 sec
稳定时间	60 sec
采集后清洗时间	30 sec
预清空清洗	On (时间 = 30 sec)

实验部分

和常规定量分析一样，将 7500cx ICP-MS 调谐到相同的常规实用等离子体条件（表 1）。不需要特殊的调谐。半定量采集参数列于表 2。

用一个含 200 ppb 的 Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Th, Tl, U, V, 和 Zn 的校准标样溶液（含 1% HNO₃/0.5% HCl）来更新一定质量范围内元素的半定量响应因子数据库。对于那些未经校准的元素的修正是在校准的同位素之间的插入法进行，由化学工作站自动完成。校准元素的数目可以任意选择，不过增加校准元素的数目，可以改善半定量的准确度。实验中使用了常规的一套分布在各个质量段的内标元素。

表 3. NIST 1640 标准参考水样在氦碰撞模式的半定量分析结果

元素	NIST 1640		Unit	回收率 (%)
	标准值	SQ conc.		
9 Be	34.94	33.42	µg/L	95.6
11 B	301.1	335.83	µg/L	111.5
23 Na	29.35	22.25	mg/L	75.8
24 Mg	5.819	4.24	mg/L	72.9
27 Al	52	48.92	µg/L	94.1
39 K	994	919.17	µg/L	92.5
42 Ca	7.045	5.81	µg/L	82.4
51 V	12.99	12.83	µg/L	98.8
52 Cr	38.6	36.58	µg/L	94.8
55 Mn	121.5	121.67	µg/L	100.1
56 Fe	34.3	30.92	µg/L	90.1
59 Co	20.28	19.75	µg/L	97.4
60 Ni	27.4	25.83	µg/L	94.3
63 Cu	85.2	81.17	µg/L	95.3
66 Zn	53.2	51.83	µg/L	97.4
75 As	26.67	27.75	µg/L	104.0
78 Se	21.96	24.08	µg/L	109.7
88 Sr	124.2	122.50	µg/L	98.6
95 Mo	46.75	46.17	µg/L	98.8
107 Ag	7.62	7.31	µg/L	95.9
111 Cd	22.79	21.50	µg/L	94.3
121 Sb	13.79	12.83	µg/L	93.1
137 Ba	148	139.17	µg/L	94.0
208 Pb	27.89	23.5	µg/L	84.3

表 3 为了简化起见，只给出了部分有参考值的那些元素，实际上每个参考标准物质测定了许多其它元素

表 4. LGC 6010 硬质饮用水和 LGC 6177 垃圾的半定量分析结果 (氦碰撞模式)

元素	LGC 6010 硬质饮用水			LGC 6177 垃圾沥出液		
	LGC 标准值 (µg/L)	SQ conc. (µg/L)	回收率 (%)	LGC 标准值 (µg/L)	SQ conc. (µg/L)	回收率 (%)
10 B	N/A	83	N/A	9,800	6,700	68.4
23 Na	21,900	20,000	91.3	1,750,000	1,500,000	85.7
24 Mg	4,200	3,700	88.1	73,500	62,000	84.4
27 Al	208	160	76.9	N/A	110	N/A
31 P	N/A	670	N/A	11,500	12,000	104.3
39 K	5,100	5,100	100.0	780,000	810,000	103.8
44 Ca	83,200	73,000	87.7	74,800	77,000	102.9
52 Cr	48	51	106.3	180	160	88.9
55 Mn	48	45	93.8	140	130	92.9
56 Fe	236	240	101.7	3,800	3,300	86.8
60 Ni	48	42	87.5	210	170	81.0
66 Zn	542	540	99.6	260	250	96.2
75 As	55	49	89.1	N/A	86	N/A
78 Se	9.5	13	136.8	N/A	< 16.00	N/A
107 Ag	6.2	4.3	69.4	N/A	1.8	N/A
121 Sb	11.9	13	109.2	N/A	5	N/A
137 Ba	116	110	94.8	N/A	770	N/A
208 Pb	95	92	96.8	N/A	17	N/A

表 4 为了简化起见, 只列出了有参考值的那些元素, 实际上每个参考物质还测定了许多其它元素

结果和讨论

表 3 和表 4 给出了三个标准参考物质 (NIST 1640 水样, LGC 6010 硬质饮用水和 LGC 6177 垃圾沥出液) 的半定量分析结果。没有进行基体匹配, 调谐条件见表 1。所有元素都是在氦碰撞模式条件下采集的。在所有情况中, 每个有标准值的元素, 从 NIST 1640 中低至 7 ppb 的 Ag 到 LGC 和 6177 垃圾沥出液中超过 1700 ppm 的 Na, 其半定量结果都在标准浓度值的 $\pm 40\%$ 以内。

结论

半定量一直是 ICP-MS 分析家用来快速确定多种简单基体中未知的、未校准元素的有力工具。然而, 对于复杂的基体, 多原子离子干扰将影响许多元素的结果有效性。碰撞/反应池技术由于对所有质量的元素而言, 要使用一组以上的条件, 所以不能用于半定量。因为它将会导致半定量的基础, 即标准相对响应表的

偏差。7500cx 的氦碰撞模式采用动能歧视, 可以克服这些局限性。通过有效的消除了多原子干扰, 就可以对很宽范围内的样品类型中大多数分析元素进行快速、准确的半定量分析了。本工作对全质量范围的 250 个同位素进行了半定量分析, 每个样品的总分析时间不到 3 分钟, 在所测量的三个不同的标准物质参考中, 大多数元素的准确性可以和全定量相比。

如需详细信息

有关我们产品和服务的更多信息请登录我们的网站:
www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本材料中的错误与设备、性能或本品的使用有关的意外伤害或由此造成的损失不负任何责任。

本文中的信息, 说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司。2007

2007 年 5 月中国印刷
5989-6662CHCN

