

8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在 MS/MS 模式下采用在线同位素稀释法准确测定 12 种不同类型参考物质中的硒

应用简报

环境应用

作者

Naoki Sugiyama

安捷伦科技公司
日本，东京



引言

硒在环境和农业研究以及人体健康中都是一种重要的元素，因为它是一种基本的营养微量元素，但过量以后也具有毒性。硒的某些化学形式的作用也是防癌研究的重要课题。ICP-MS 是硒总量和硒形态测量首选的分析方法，但是 ICP-MS 准确定量痕量级硒也有一定难度，原因如下：

- 硒的第一电离能高 ($IP = 9.75 \text{ eV}$)，这意味着它在等离子体中电离度差，因而其信号强度低
- 由于硒电离不充分，在高基质样品中会受到信号抑制，再加上缺少具有相似质量和电离能的内标元素使问题更加复杂
- 在实际样品分析中，所有对分析有用的硒同位素都存在多种质谱干扰（详见表 1）
- 分离所有质谱干扰物所需要的分辨率超出扇形高分辨 ICP-MS 的能力



Agilent Technologies

表 1. 硒主要同位素的质谱干扰

Se 同位素		同质异位素	氢化物	氧化物	干扰			
m/z	丰度 %				氢化物	氯化物	双电荷	双聚物
77	7.63		$^{39}\text{K}^{38}\text{Ar}^+$	$^{61}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$, $^{59}\text{Co}^{18}\text{O}^+$	$^{76}\text{GeH}^+$, $^{76}\text{SeH}^+$	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^+$	$^{154}\text{Sm}^{++}$, $^{154}\text{Gd}^{++}$	
78	23.77	$^{78}\text{Kr}^+$	$^{40}\text{Ca}^{38}\text{Ar}^+$	$^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$	$^{77}\text{SeH}^+$	$^{41}\text{K}^{37}\text{Cl}^+$	$^{156}\text{Gd}^{++}$, $^{156}\text{Dy}^{++}$	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{39}\text{K}^{39}\text{K}^+$
80	49.61	$^{80}\text{Kr}^+$	$^{40}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$	$^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$, $^{64}\text{Zn}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}_2^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$	$^{79}\text{BrH}^+$	$^{45}\text{Sc}^{35}\text{Cl}^+$	$^{160}\text{Gd}^{++}$, $^{160}\text{Gd}^{++}$	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ca}^{40}\text{Ca}^+$
82	8.73	$^{82}\text{Kr}^+$	$^{42}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$	$^{66}\text{Zn}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$	$^{81}\text{BrH}^+$	$^{45}\text{Sc}^{37}\text{Cl}^+$	$^{162}\text{Dy}^{++}$, $^{162}\text{Er}^{++}$	

虽然使用四极杆碰撞/反应池 ICP-MS 系统通常能够测量低至环境法规规定浓度的硒，但对于复杂高基质样品中超痕量（亚 ppb 级）硒的定量分析而言，仍然存在着上述问题的挑战。

本文介绍了 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪这种新型仪器如何解决复杂高基质样品中超痕量硒的测定问题。这种新型 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪（通常缩写为 ICP-MS/MS）的特点是增加了一个主四极杆滤质器 (Q1)，其位于常规的碰撞反应池和四极杆滤质器 (Q2) 的前面，使其成为 MS/MS 结构（也称为串联质谱）。在 ICP-MS/MS 中，Q1 作为质量过滤器，只允许目标质量分析物进入池内，排斥其它所有质量。这意味着来自等离子体和样品基质的离子被阻挡在池外，因此即使样品基质发生变化，池条件仍然保持一致。这种方式与常规的四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 相比，其碰撞模式（使用氦池气体）消除干扰的效率得到了改善。

不过，MS/MS 的最大好处是反应模式的性能得到显著改善。在池内，分析物和任何同质量干扰物是通过与适当的反应气体不同的反应速度得到分离的。由于等离子体和基质离子被 Q1 所消除，反应效率大大增强，即使样品基质变化范围很宽，其反应方式和产物离子均可保持一致。MS/MS 的这种独特性使反应模式的方法开发和常规应用大大简化，因为相同的池条件就可以有效消除多种样品类型的干扰问题。

对于常规 ICP-QMS 已建立的反应模式方法，按照被测定的分析物的不同，可能要使用不同的池气体。然而，MS/MS 的独特能力以及 8800 ICP-MS 的强大性能在于，无论样品基质如何，所选择的反应气体都能可靠地消除每种目标分析离子的干扰物，因为在 MS/MS 模式中，样品基质离子被 Q1 排斥在外。

根据分析离子和所用的反应模式的不同，第二个四极杆 (Q2) 可设置为测量具有初始质量数的分析物离子（原位质量模式）或池内形成的、具有不同质量数的产物离子（分析物离子与池气体反应形成的离子）。如果分析离子的反应性大于其干扰离子，则可以使分析离子通过反应而与干扰物分离，然后测定分析物形成的无重叠干扰的新质量数。这种替代方法被称为间接测量或质量转移测量。

本文对多个硒同位素的测量方案以及不同反应气的有效性进行了比较，突出了 8800 ICP-MS/MS 的能力。不过，在常规应用中，不同类型样品中的相同分析物都采用标准的池条件，这些条件都预先定义在专用的预设方法中。

常规的 ICP-QMS 反应模式方法对于每种分析物，一般只适用于检测单一的首选同位素，而 8800 的 MS/MS 在消除多基质干扰方面具有优异的一致性和可靠性，适用于多种同位素测量。这就使得同位素稀释 (ID) 法的应用成为可能。同位素稀释法是最准确的定量技术，适合于不同种类的高基质样品中超痕量元素的测定。在线同位素稀释分析方法

(OIDA) [1] 是在传统的同位素稀释法基础上发展起来的一种非常强大和有用的技术，因为该技术无需将富集同位素的标准品分别加到每个样品中，从而节约了大量的时间。为了证实 8800 的 MS/MS 模式能够准确测定不同类型样品中的超痕量硒，我们采用 OIDA 对一些认证参比物质 (CRM) 中的硒进行了定量分析。

实验部分

仪器

Agilent 8800 ICP-MS/MS，配备标准的样品引入系统。标准样品引入系统由玻璃同心雾化器、石英双通 Scott 型雾化室和石英炬管 (2.5mm 内径的中心管) 组成。

Agilent 8800 仪器结构和 Agilent 7700 系列 ICP-QMS 类似，不同处是在第三代八极杆反应池系统 (ORS³) 的前面增加了一个主四极杆 (Q1)。Q1 是起质量过滤器的作用 (MS/MS 模式)，确保所有非目标离子质量在进入池之前被排除。本文介绍的池气体研究中，对原位质量模式 (直接测量初始分析物的质量数) 和质量转移模式 (分析物通过反应与干扰物发生分离，并通过池内形成的产物离子进行间接测量) 两种方式进行了评价。虽然这种间接测定的方式 (质量转移) 并不是 8800 所独有的，但 MS/MS 产生的反应产物离子质谱要比传统的 ICP-QMS 质谱更为简单，因为 MS/MS 模式保证了能将任何可能与新产物离子发生质量重叠的共存离子通过 Q1 排除。这意味着间接测量更为准确，更具有广泛适用性，就 MS/MS 直接原位质量模式测量来说，当采用现有的模式测量一种新的样品类型时，几乎不需要进行方法开发。

池气体和测量模式研究

如上所述，MS/MS 的反应气体和测量模式对于给定的分析离子是一致的，与样品类型无关。不过，为了证明 8800 ICP-MS 消除干扰的能力，我们使用了各种不同气体以及气体混合物，并试验了直接和间接测量两种模式对 4 种不同合成样品基质中硒的测定。由于同位素稀释法需要 2 个无干扰的同位素，所以选择了三个硒同位素 (78、80 和 82) 用于数据采集。仪器操作参数列于表 2。所用的池气体是 He (惰性气体，因此作为碰撞气) 以及三种反应气/混合气 H₂、O₂/H₂ 和 *NH₃/H₂。

表 2. Agilent 8800 ICP-MS 操作参数

参数	数值			
RF 功率 (W)	1550			
采样深度 (mm)	8			
载气流速 (L/min)	1.05			
操作模式	MS/MS			
KED (V)	5	-6		
八极杆偏置电压 (V)	-95	-18		
池气体	He	H ₂	O ₂ /H ₂	NH ₃ /H ₂
池气体流速 (mL/min)	10	6	O ₂ = 0.4 H ₂ = 2.0	*NH ₃ = 6.0 H ₂ = 2.0

*He 中含 10% 的 NH₃

8800 ICP-MS 在所有试验中用的都是 MS/MS 模式，其中 Q1 的功能是质量过滤，允许质荷比 (*m/z*) 为 78、80 和 82 的 Se 同位素顺序进入碰撞反应池。在 He、H₂、NH₃/H₂ 池气体模式中，直接对 *m/z* 78、80 和 82 (Q2 所设置的质量数与 Q1 相同) 的 Se 同位素进行原位质量模式测量。进入池内的同质量干扰物通过 He 的碰撞和动能歧视 (KED) 而排除，或通过其他气体模式下的反应而被排除。

为了研究质量转移测量方法对 Se 测定的有效性，也使用了 O_2/H_2 池气体。 Se^+ 与氧气自然快速反应形成 SeO^+ ，这就使得可以分别用 m/z 94、96 和 98 的 SeO^+ 来代替 Se 78、80 和 82 同位素的测量。将 Se^+ 转移到 SeO^+ 就避开了同质量数干扰物，这类干扰物不会与池气体发生反应，因此保持其初始质量，然后被 Q2 排除。单独用氧气作为池气体可以测量低至几十 ppt 水平的硒，而使用 O_2/H_2 混合池气体可以测定更低水平的硒——可获得单 ppt 级的可靠检出限。氢气和氧气采用独立的质量流控制器分别加入到 ORS³。8800 ICP-MS 有四条独立的池气体管线，所以气体可以在池内混合，不需要使用昂贵的预混合气体。

图 1 以 ^{80}Se 为例说明了间接测量的方法。将 Q1 设置为 m/z 80，排斥所有 m/z 80 以外的其它质量的离子。只允许分析物离子 $^{80}Se^+$ ，再加上 m/z 相同的干扰离子（比如， $^{40}Ar^{40}Ar^+$ 、 $^{160}Gd^{++}$ 和 $^{160}Dy^{++}$ ）通过池体。Q2 设置为可测量 m/z 96 的分析物反应产物离子 ($^{80}Se^{16}O^+$)。原始的干扰离子 $ArAr^+$ 、 Gd^{++} 和 Dy^{++} 不与氧气发生反应，因此这些干扰物质量数仍为 80 而被 Q2 排除。当使用 ICP-QMS 时， m/z 96 产物离子 SeO^+ 会受到 $^{96}Zr^+$ 、 $^{96}Mo^+$ 和 $^{96}Ru^+$ 的同质异位素干扰，但使用 8800 ICP-MS 时，这些干扰都被 Q1 排除，因此可以通过新的质量数测量 SeO^+ 产物离子，不存在任何干扰。这就是 MS/MS 特有的优势，它比使用 ICP-QMS 反应模式更准确，性能更强大。

池气体模式实验所评价的样品基质为：

- 1% HNO_3
- 500 ppb Br
- 稀土元素 (REE, 每种稀土元素 1 ppm) 混合溶液
- 200 ppm Ca (0.5% HCl 介质)

选择 Br、REE 和 Ca 基质是因为这些元素都会对硒产生严重的干扰问题，如表 1 所示。测量每种池气体模式对于硒同位素 78、80 和 82 的背景等效浓度值，结果示于图 2。

在最简单的基质中 (1% HNO_3) 中，所有气体模式都消除了对 ^{78}Se 的干扰，但对其他两个硒同位素不起作用。由于 ID 需要两个无干扰的质量数，所以即使是 1% HNO_3 也不能使用氦模式。其他气体模式的效果都很好，在硝酸介质中至少有两个无干扰的硒同位素。当存在 500 ppb Br 时，只有 NH_3/H_2 和 O_2/H_2 模式对所有硒同位素效果都好。当在 1% HCl 介质中有 200 ppm Ca 时，情况相同——即只有 NH_3/H_2 和 O_2/H_2 模式对所有硒同位素的效果都好。然而，当测试 1 ppm REE 混合基质时，只有 O_2/H_2 能消除所有 Se 同位素上的干扰。由此可见，使用 O_2/H_2 池气体，采用间接测量的方式可以测定所有测试样品类型中的超痕量硒，硒有三个无干扰的同位素可供选择。即使 REE 的双电荷离子

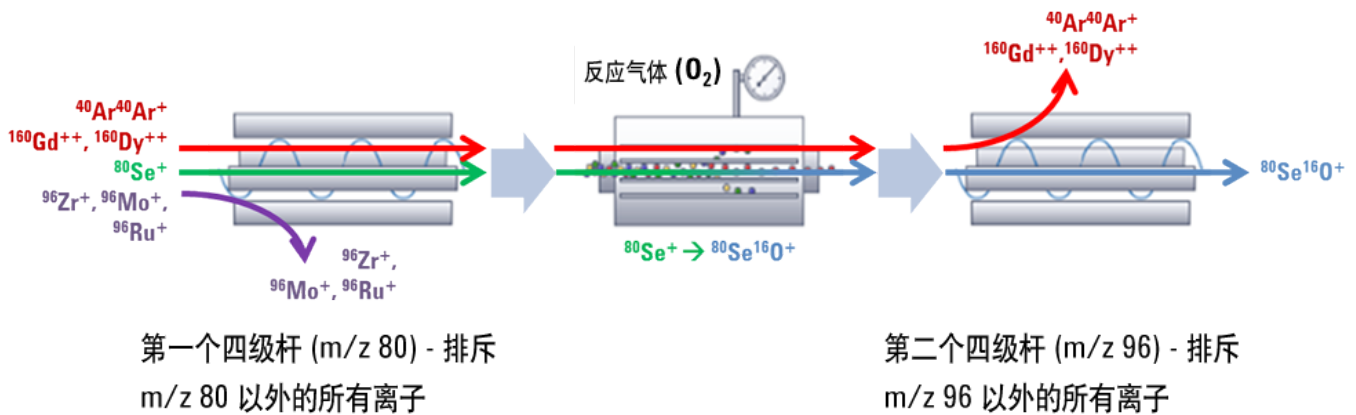


图 1. 采用 O_2/H_2 作为反应气体通过质量转移模式间接测量硒的图解。 $^{80}Se^+$ 通过反应避开干扰，并以质量数为 96 的 SeO^+ 进行测量。 m/z 96 的 Zr、Mo 和 Ru 同位素不会干扰 SeO^+ 的测量，因为它们被 Q1 所排除

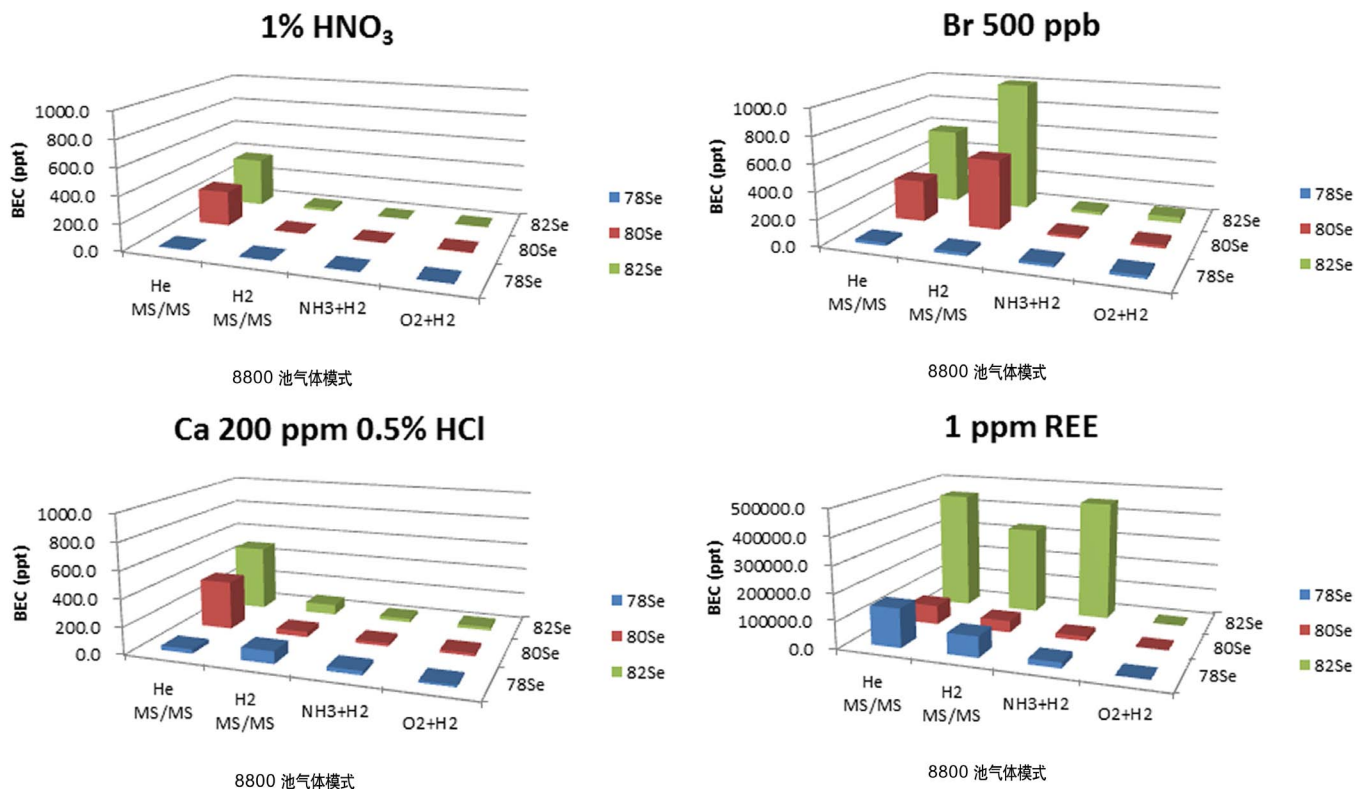


图 2. 在四种合成基质中采用不同池气体时硒的背景等效浓度值 (ppt)

对硒的干扰也能被 8800 的 MS/MS 模式通过间接测量的方式消除，而其他 ICP-MS 技术是不能的。8800 ICP-MS 能够在—组操作条件下消除所有干扰物，因此可以对几乎所有天然样品基质中的多种硒同位素进行准确分析。这种一致性和可靠性为未知样品基质的分析提供了保证，不再需要预先了解样品基质以及建立针对性的方法。

硒在线同位素稀释分析 (OIDA)

^{82}Se 浓缩标准品 (^{82}Se 97.43%、 ^{80}Se 1.65% 和 ^{78}Se 0.51%)，购自橡树岭国家实验室 (美国)，溶解于超纯硝酸并稀释制备同位素加标溶液。采用标准的安捷伦内标混合接头将同位素加标溶液在线加入到所有样品中。等离子体中碳的存在会增强 Se 的电离，由此使 Se 的灵敏度增加，为此，在加标溶液中加入异丙醇 (IPA)，使其在样品中的最终浓度约为 1%。样品中硒的浓度按照图 3 给出的公式，根据两个硒同位素的测量比值进行计算。OIDA 不需要内标，因为测量的是硒比值的变化，而不是硒的绝对信号。因此，

对于非质谱影响的误差，比如信号漂移就会被消除。有关 OIDA 的理论解释和实际应用，请参阅参考文献 [1]。图 3 是同位素稀释法的公式，用以计算样品中 Se 的浓度。

$$C_x = C_r \left(\frac{R_m - R_s}{R_m - R_n} \right) \left(\frac{R_s - R_m}{R_s - R_n} \right) \quad [1]$$

R_m : 混合参考标准品和加标溶液中测量的同位素比值

R_m' : 混合未知样品和加标溶液中测量的同位素比值

C_x : 未知样品的浓度

C_r : 天然参考标准品的浓度

R_n : 天然同位素比值

R_s : 加标的同位素比值

图 3. 计算分析物浓度的同位素稀释法公式

OIDA 的定量误差研究

同位素稀释法要想获得准确的定量结果，必须采用质量歧视校正标准品对未知样品同位素比值的质量歧视进行校正。但是，采用 OIDA 方法时，如果未知样品的浓度 (C_x) 接近天然参考标准品的浓度 (C_r)，不用进行质量歧视校正也能获得准确度很好的结果——请参阅参考文献 [2]。理论上，当 $C_x = C_r$ 时，误差应为零。本实验研究了不进行质量歧视校正时硒同位素比值测量的准确度。采用 2 ppb 的天然硒溶液作为参考标准品对 0.025 ppb 到约 20 ppb 的天然硒溶液进行了分析。图 4 表明，当硒浓度介于 100 ppt 到 5 ppb 范围内，不用进行质量歧视校正也可获得 95–105% 的测量准确度。

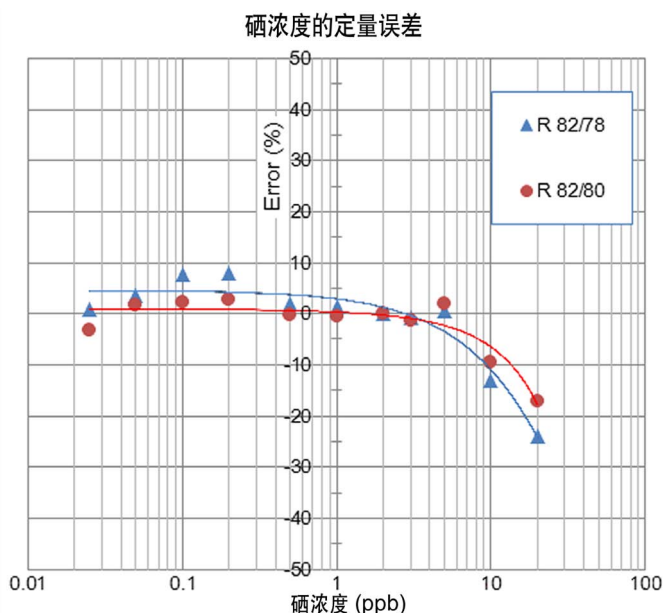


图 4. OIDA 方法的定量误差分析

结果

使用 OIDA 测定了 12 种不同 CRM 中硒的浓度（没有进行质量歧视校正）。这些 CRM 的样品基质变化范围很宽，获得渠道包括 NIST (Gaithersburg MD, 美国)、GSJ Geochemical Reference Samples (日本, 东京)、日本分析化学学会 (日本, 东京)、国家标准计量院 (中国, 北京)，具体名称如下：

- NIST 1643e 环境水
- JASC 0302-3 河水
- JB-3 玄武岩岩石
- JSI-1 沉积物
- NIST 1646a 河口沉积物
- JSAC0411 火山灰土
- NIST 1566a 牡蛎组织
- NCSZC 81002 人发
- NIST 2976 贻贝组织
- NIST 1575a 松针
- NIST 1515 苹果叶
- NIST1573a 西红柿叶

CRM 样品制备过程可通过简单稀释（水样）或按照商家推荐的程序利用 HNO_3 、 HCl 和 H_2O_2 混合酸在 Milestone ETHOS 封闭容器微波消解系统（Milestone, Sorisole, 意大利）内进行消解。测试样品全部稀释到预期的硒浓度范围 (100 ppt - 5 ppb)，尽管如果采用质量歧视校正，那么未知样品就不必如此。三个测定同位素的积分时间都为 1 秒，10 次重复测量，获得测量同位素比值 R_m 。然后采用图 3 提供的公式计算硒的浓度。

图 5 给出的是每个 CRM 中硒的结果，用相对于认证值的百分回收率表示。使用两对同位素 (78/82 和 80/82) 所得的 Se 测量值和 CRM 值十分吻合 (90–112%)。在各种样品基质（部分包括高含量的 Ca 和 REE）中，通过准确测定其中的硒证明了 8800 的 MS/MS 模式采用 O_2/H_2 池气体和间接测量法能提供一致的和与基质无关的消除干扰能力。两对同位素通过 OIDA 定量所获得的良好回收率说明 8800 ICP-MS/MS 能够消除 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se 的多种干扰。

12 个 CRM 样品中硒的测量结果

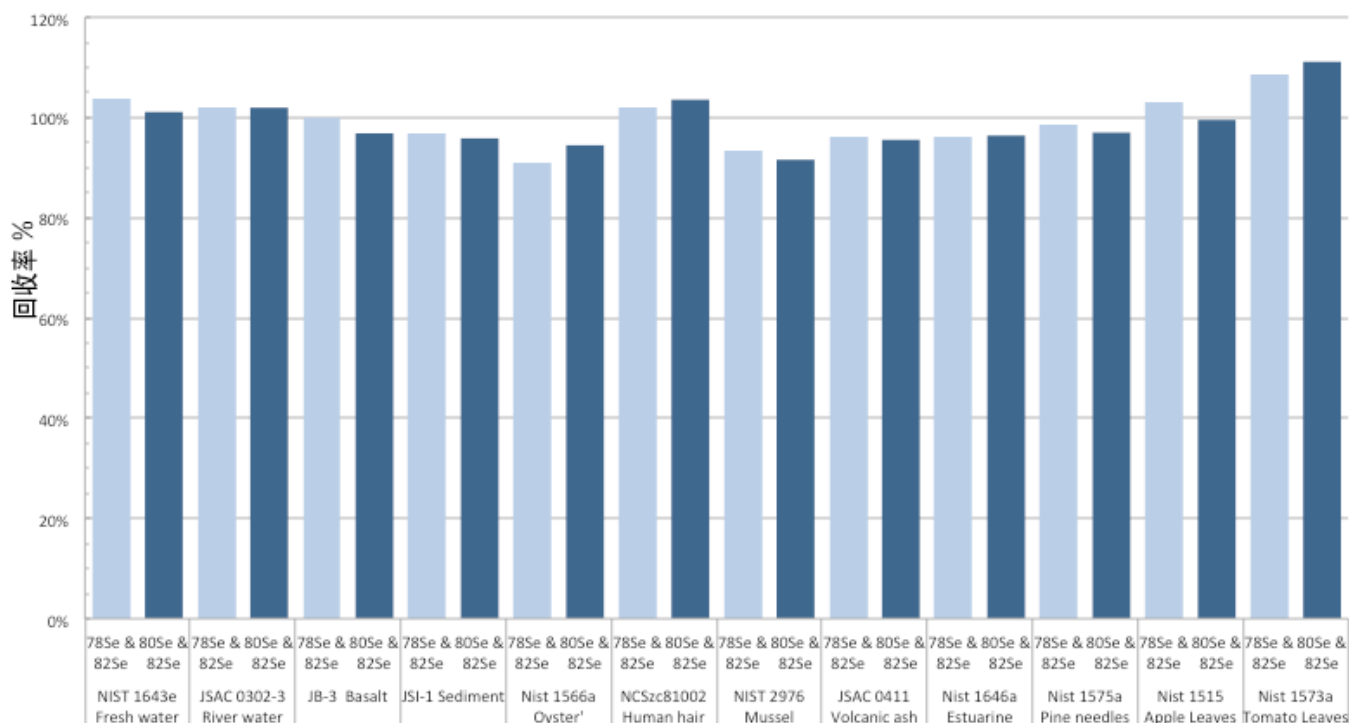


图 5. 12 个 CRM 样品中硒的测量结果，采用安捷伦 8800 的 MS/MS 模式和 OIDA。所给出的数据分别是 Se 78/82 和 Se 80/82 比值计算的结果

结论

迄今为止，准确测定高基质样品中的超痕量硒是一个难题。Se 的电离性差、信号灵敏度低、缺乏合适的内标以及所有 Se 同位素都存在多种干扰问题，这一切使其成为 ICP-MS 最困难的应用之一。

然而，实验证明安捷伦新型的 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪的 MS/MS 模式能够将硒三个主要同位素的干扰消除，无论何种类型的样品，都能给出准确的结果。通过有效地消除来自基质的干扰和等离子体的干扰离子，Q1 确保了单一池条件对广泛样品基质的适用性，为未知多变样品提供了准确的分析结果。通过使 Se⁺ 和 O₂/H₂ 反应而发生质量转移，然后将 SeO⁺ 作为 Se 的反应产物离子进行间接测量，从而消除所有潜在的干扰，包括来自 Ca、Br 和 REE 基质的挑战性多原子离子和双电荷离子干扰。与 ICP-QMS 不同的

是，8800 的 MS/MS 也能消除来自 Zr、Mo 和 Ru 元素的同质异位素重叠干扰，这些干扰会影响 SeO⁺ 产物离子的测定。

更重要的是，无论何种样品基质，MS/MS 都能够在一套操作条件下对每个元素进行测定。这就避免了 ICP-QMS 反应模式所要求的基质特定的方法开发过程，使得 8800 比常规的四极杆 ICP-MS 更易于使用。

8800 ICP-MS 能够对多种同位素进行测量，因而也能使用同位素稀释法进行定量分析。OIDA 是 ID 的另一种形式，更适合于常规实验室，它已成功用于测定 12 种差异较大的 CRM，且无需内标，也不用进行质量歧视校正。

8800 的 MS/MS 模式大大增强了 ICP-MS 的性能，不仅提高了准确度和易用性，而且还扩展了 ICP-MS 对最具挑战性样品类型的可应用范围。

参考文献

1. Centineo, G., Angel, J., Castrillon, R. & Munoz Agudo, E. (2011). 安捷伦出版号 5990-9171EN。详情请访问 www.agilent.com/chem/icpms。
2. Henrion, A. (1994). *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350, 657–658.

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012年4月1日出版

出版号：5991-0259CHCN



Agilent Technologies