

# 利用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪消除氢化物离子 ( $MH^+$ ) 对稀土元素的干扰

## 应用简报

地球化学、矿业和材料科学

### 作者

Naoki Sugiyama

安捷伦科技公司，日本东京



## 引言

Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪（也称为 ICP-MS/MS）因其独特的 MS/MS 反应模式而能提供卓越的反应池性能。第一个主四极杆 (Q1) 位于八极杆反应池系统 (ORS<sup>3</sup>) 的前面，作为 1 amu 质量过滤器严格控制进入反应池的离子。只有具有目标分析物质量数的离子才能进入反应池；而所有其他质量数则被排除。由于等离子体和基质中的干扰离子被 Q1 消除，池内的反应过程大为简化而且更容易预测，使得 Agilent 8800 ICP-MS/MS 可以广泛应用于解决棘手的干扰问题 [1]。本应用简报将介绍消除  $MH^+$  对稀土元素 (REE) 的干扰。

稀土的测量对于地球化学、矿业和材料科学具有十分重要的意义。在高纯稀土材料的制造中，需要能对精炼单一后的高纯稀土材料中的 REE 杂质进行定量分析的技术。ICP-MS 是痕量测定稀土元素的首选技术，但是大多数稀土元素都会受到来自其他稀土产生的多原子离子（主要是氢化物离子 ( $MH^+$ ) 和氧化物离



Agilent Technologies

子 ( $MO^+$ ) 的干扰。由于  $MH^+$  干扰强度低于  $MO^+$  干扰，对于 ICP-MS 就更具挑战性，因为即使采用高分辨率扇形磁场 ICP-MS 也不能实现其质谱分离。将分析物离子与干扰性  $MH^+$  峰分离所需的质量分辨率超出了商业化高分辨率 ICP-MS 仪器的分析能力 [2]。图 1 显示了 10 ppm La 的质谱图。 $m/z$  138 和 139 处的峰分别为  $^{138}\text{La}^+$  和  $^{139}\text{La}^+$ ，而  $m/z$  140 处的峰则为  $^{139}\text{LaH}^+$ 。 $^{138}\text{LaH}^+$  对 139 峰的贡献微不足道，因为  $^{138}\text{La}$  的相对丰度极低 (0.09%)。在 Ce 的同位素中，丰度最高且唯一未被另一元素重叠的为  $^{140}\text{Ce}^+$ 。当 La 的浓度很高时，它会对 Ce 的测量引起正偏差。为了排除  $^{139}\text{LaH}^+$  的干扰，我们采用了 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的 MS/MS 质量转移模式，以氧气作为反应气体。本技术还应用于 Gd 基质中痕量 Tb 的测定。

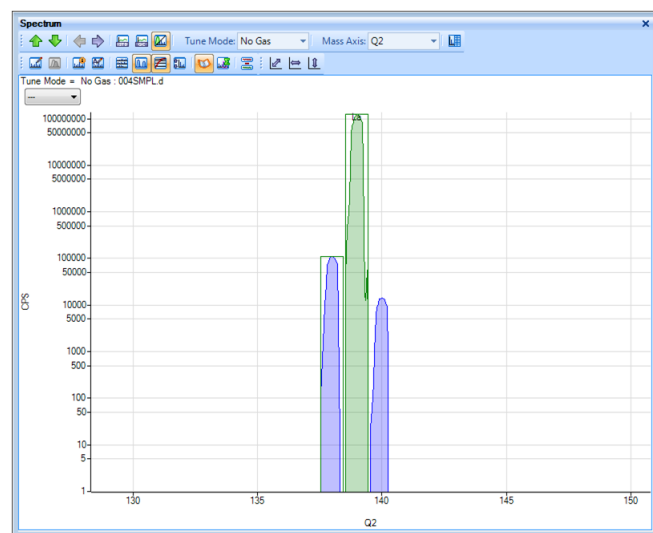


图 1. 使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 获得的 10 ppm 镧的质谱图 (对数坐标)

## 实验部分

所用的仪器为标配的 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪 (G3663A #100)，带有 x 透镜和 Ni 锥。为了实现更快速的清洗，采用 PFA 雾化器代替 Micromist 雾化器，蠕动泵进样。所用的方法为 ICP-MS MassHunter 软件中提供的预设“通用一般方法”，并进行了微小调整。该预设方法包括氧气反应气体的调谐参数。图 2 说明了使用氧气的质量转移方法原理。待测稀土离子被转换成氧化物离子，并以产物 (氧化物) 离子质量数测定。除了 Eu 和 Yb 外，所有 REE 都能与氧气反应并有效转换成氧化物离子 [3]。只要干扰性分子的离子不与氧气反应，即能将其去除。表 1 给出了实验所用的条件。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 调谐条件

	参数	数值
等离子体条件	预设等离子体	通用
离子透镜电压	提取电压 1	0 V
	提取电压 2	-180 V
	Omega 偏置电压	-50 V
	Omega 电压	+10 V
	池出口电压	-90
池条件	偏转透镜电压	+16
	八极杆偏置电压	-5 V
	池气体	氧气
	池气体流速	0.3 mL/min (全量程的 30%)
	KED	-8 V

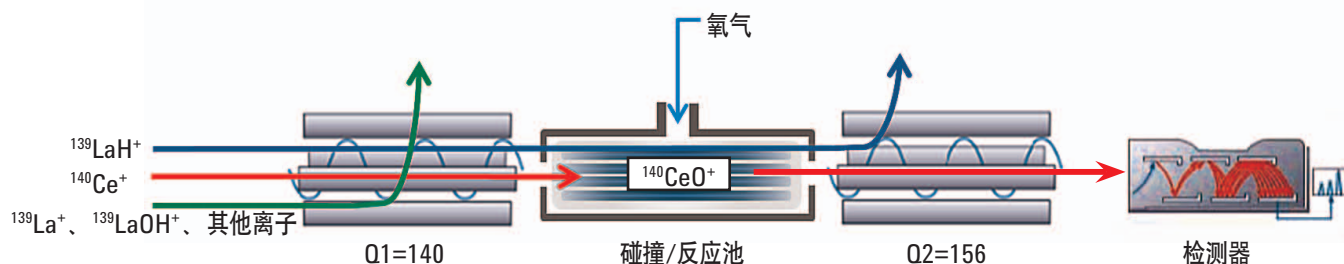


图 2. 反应池内通入氧气，通过加氧反应，MS/MS 质量转移模式测定 La 基质中的 Ce。将 Q1 设为  $m/z$  140，允许  $^{140}\text{Ce}^+$  和任何其他  $m/z$  140 的离子通过反应池，而所有其他离子不能通过。在反应池中，Ce 与氧气反应在  $m/z$  156 处形成  $\text{CeO}^+$ 。将 Q2 设为  $m/z$  156，从而允许  $\text{CeO}^+$  通过到达检测器。由于  $^{139}\text{LaH}^+$  不与氧气反应，因而不能通过 Q2

## 结果

对 50 ppm Ba 基质中的 La、50 ppm La 基质中的 Ce 以及 50 ppm Gd 基质中的 Tb 进行了测定。在 1% 的  $\text{HNO}_3$  (TAMAPURE-AA-100, 日本神奈川 Tama Chemicals Co.) 中配制了单独的 La、Ce 和 Gd (纯度均为 99.999%, 美国马萨诸塞州阿法埃莎公司) 基质溶液。然后使用加标方法 (MSA) 进行分析, 各样品加入单一元素标准品 La、Ce 和 Tb, 浓度为 50、100、150 和 200 ppt。为了便于比较, 采用如上所述的 Agilent 8800 的 MS/MS 质量转移模式, 以及单四极杆扫描模式采集数据。在后一种情况下, Q1 作为离子导杆 (严格地讲, 是作为宽带通质量过滤器), 从而模拟常规单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的质量转移模式。

图 3 为校准曲线, 结果可以概括如下:

- 单四极杆扫描的质量转移模式产生的干扰物阻碍了对这三种基质中对应分析物的测定。
- 采用 MS/MS 扫描的质量转移模式成功实现了 Ba 基质中的 La、La 基质中的 Ce 以及 Gd 基质中的 Tb 的痕量定量分析。La、Ce 和 Tb 的 BEC 分别为 8.5 ppt、10.6 ppt 和 24.8 ppt。La、Ce 和 Tb 的 DL 分别为 2.5 ppt、0.8 ppt 和 2.0 ppt。

以上结果清楚地表明, ICP-MS/MS 的 MS/MS 运行模式胜过常规的 ICP-QMS。在常规 ICP-QMS 中, 非目标质量数的基质离子进入反应池并形成新的反应产物, 这些产物将干扰分析物, 即使分析物本身可发生反应并以新质量数测量。

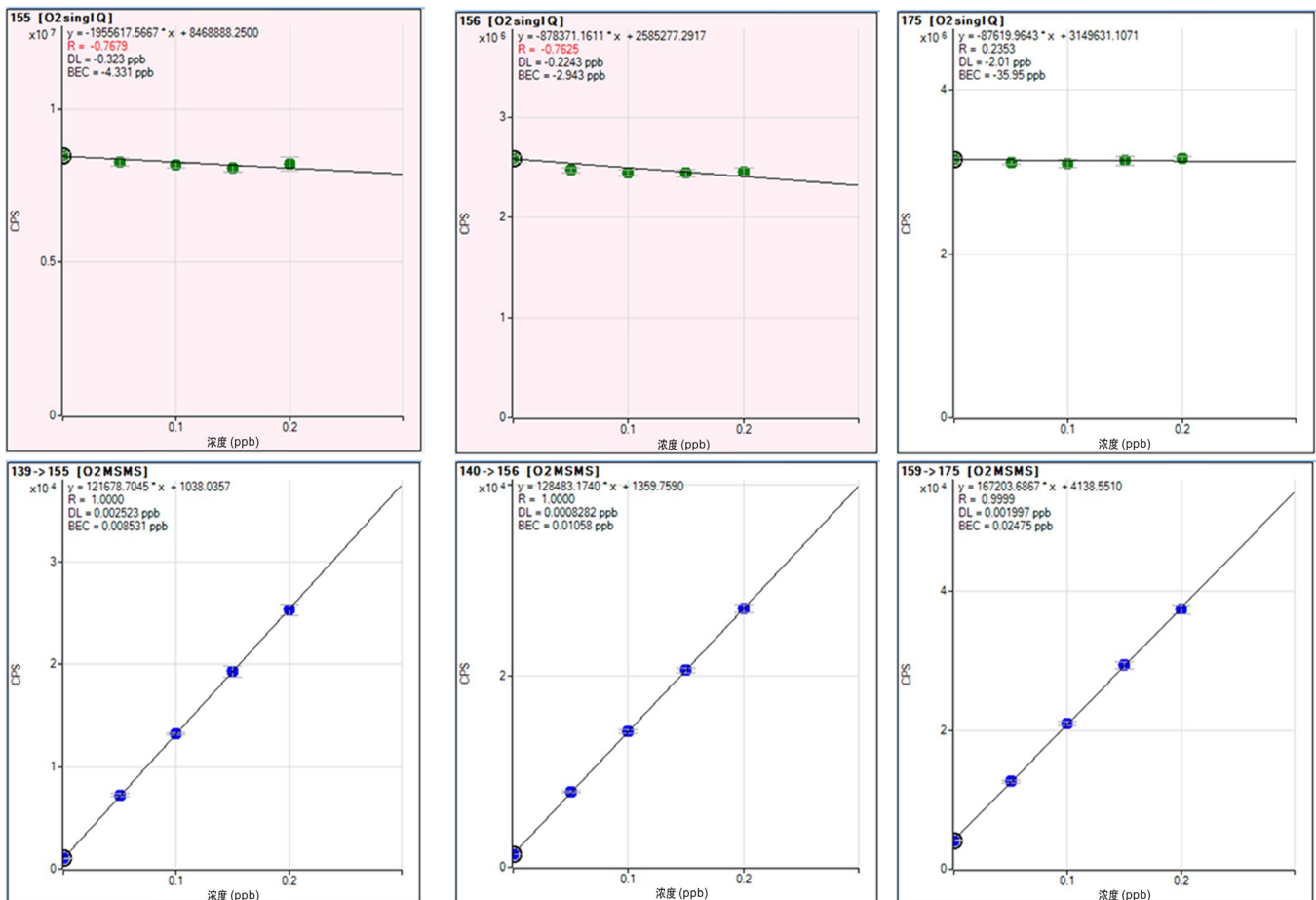


图 3. 氧气质量转移方法的校准曲线: 50 ppm Ba 基质中的 La (左图), 50 ppm La 基质中的 Ce (中图) 和 50 ppm Gd 基质中的 Tb (右图)。上行的校准曲线在单四极杆扫描模式下获得, 而下行的校准曲线则在 MS/MS 扫描模式下获得

## 讨论

如结果所示，以质量转移模式，使用单四极杆扫描（模拟 ICP-QMS）不可能对这些基质中的对应分析物在此浓度水平下建立起校准曲线。得到的 BEC 都在几十 ppb，甚至比无气体方法的 BEC 更差。这意味着在单四极杆扫描模式下池中发生了意料之外的反应。而 Agilent 8800 具有“母离子扫描”功能，是研究池反应过程的有用工具。为了研究 La 基质中 Ce 的测定，将 Q2 固定在  $m/z$  156，而 Q1 从  $m/z$  2 到  $m/z$  260 扫描，以确定进入池内的哪些离子（即母离子）会在  $m/z$  156 处形成产物离子。图 4 是  $m/z$  156 的母离子扫描质谱图。从图中可以看出， $^{138}\text{La}^+$ 、 $^{139}\text{La}^+$ 、 $^{139}\text{LaO}^+$  和  $^{139}\text{LaOH}^+$  均在  $m/z$  156 处形成了离子，从而干扰 Ce 作为  $\text{CeO}^+$  的测定。 $^{139}\text{La}^+$  和  $^{139}\text{LaO}^+$  均有可能形成产物离子  $^{139}\text{LaOH}^+$  ( $m/z$  156)，其反应途径尚不清楚。不过，这种推测也合乎情理，因为池气体中的水分杂质或等离子体中夹带的水蒸气或氢气在反应中发挥着作用。显然，对于 La 基质中 Ce 的测定而言，要有效利用加氧质量转移模式，必须在反应池之前将母离子  $^{139}\text{La}^+$ 、

$^{139}\text{LaO}^+$  和  $^{139}\text{LaOH}^+$  去除。本研究证实了利用碰撞/反应池前的 1 amu 带宽过滤器（即 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式）是一种有效的途径。

## 结论

Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪以 MS/MS 质量转移模式运行时，能够排除氢化物对稀土元素的干扰，这样的效果即使用扇形磁场 ICP-MS 也不可能达到。采用该技术，实现了 50 ppm Ba 基质中的 La、50 ppm La 基质中的 Ce 和 50 ppm Gd 基质中的 Tb 的痕量 (ppt) 测定。实验结果表明，ICP-MS/MS 在此类应用中具有显著的优势，胜过常规 ICP-QMS：非目标质量数在进入反应池之前即已被去除，这是有效使用质量转移方法的关键。

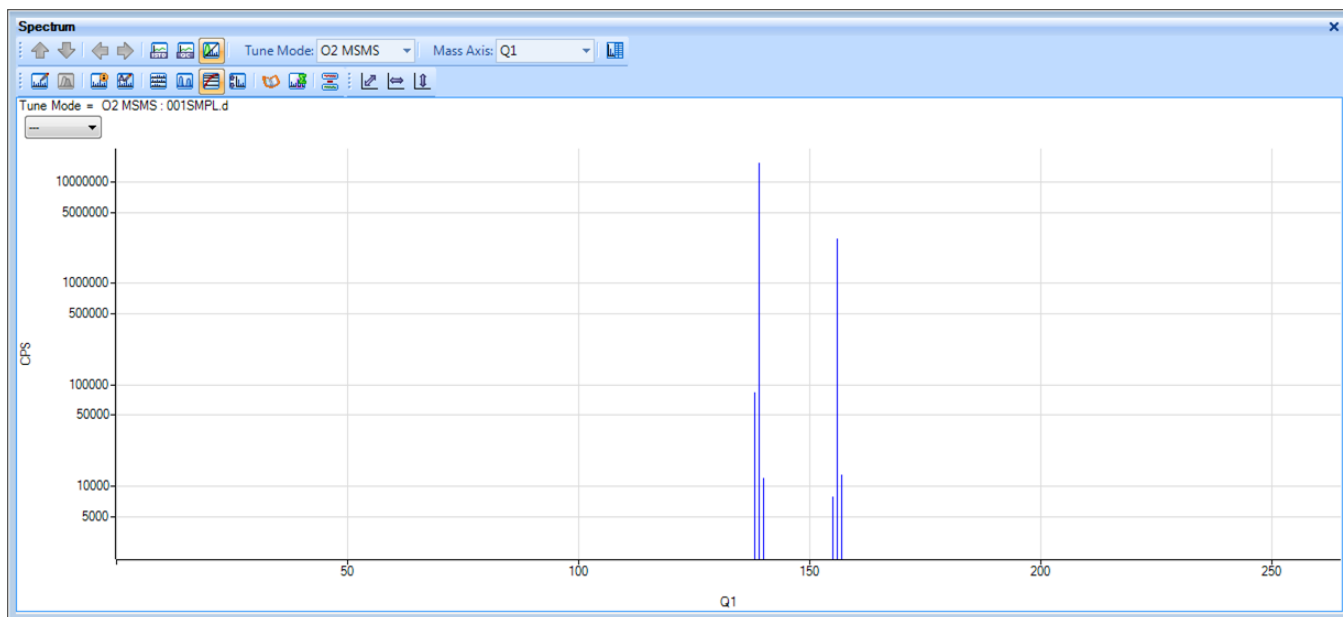


图 4. 50 ppm La 基质的母离子扫描质谱图。Q2 固定在  $m/z$  156，而 Q1 在  $m/z$  2 到  $m/z$  260 之间扫描。在  $m/z$  138、139、140、155、156 和 157 处发现了 6 个峰。这些峰为  $^{138}\text{La}^+$ 、 $^{139}\text{La}^+$ 、 $^{139}\text{LaH}^+$ 、 $^{140}\text{Ce}^+$ （属于杂质）、 $^{139}\text{LaO}^+$ 、 $^{139}\text{LaOH}^+$  和  $^{139}\text{LaOHH}^+$

## 参考文献

1. Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪产品手册, 5991-0079CHCN。
2. Sabine Becker and Hans-Joachim Dietze, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, vol. 12, p 881-889.
3. Naoki Sugiyama 和 Glenn Woods, 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪以 MS/MS 模式直接测定高纯稀土元素 (REE) 氧化物中的痕量稀土元素, 安捷伦出版物 (2012) 5991-0892CHCN。

**[www.agilent.com/chem/cn](http://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11月28日出版

出版号：5991-1481CHCN



**Agilent Technologies**