



铅同位素分析：使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下消除 ^{204}Hg 同质异位素对 ^{204}Pb 的干扰

作者

Glenn Woods

安捷伦科技（英国）有限公司
英国斯托克波特

应用简报

地球化学和同位素分析



前言

铅 (Pb) 同位素丰度相比其他任何元素具有最大的自然变化特性。这是因为铅的四种稳定同位素中有三种 (^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb) 主要来源于其他元素 (^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th) 的放射性衰变。因此，如今的 Pb 同位素丰度很大程度上取决于岩石中 U 和 Th 的初始浓度以及沉积层的总年龄。第四种稳定同位素 (^{204}Pb) 是唯一的“天然”或非放射性同位素，即它全部是在原始超新星事件中形成，而非后来形成的衰变产物。不同放射性 Pb 同位素的衰变系列和半衰期可导致相对同位素丰度存在显著差异，这些相对同位素丰度随地理位置、化学组成和材料年龄而变化。这些差异可在考古学、环境污染、医学、食品



Agilent Technologies

以及地质年代学（岩石和矿物测年）等研究中用于追溯材料的起源。其他需要获得 Pb 同位素信息的用途包括同位素稀释分析 (IDA) 和稳定同位素示踪研究。

能够准确测量所有的 Pb 同位素对于许多研究来说至关重要，其中地质年代学是最重要的研究之一。两种基于 Pb/Pb 或 Pb/U 比值测定的方法可用于这些测年研究。在这两种方法中，Pb/U 测年可能更为常用，而且通常用其取代 Pb/Pb 测定，特别是对于“更年轻”的沉积层。但是，对于那些非常古老或缺乏 U 的沉积层以及陨石测年来说 Pb/Pb 方法仍然非常重要。

无论选择哪种方法，均需测定天然或“普通铅”²⁰⁴Pb 同位素作为计算其他（主要是放射性）Pb 同位素初始（原始）含量的参比值，因此准确测定 ²⁰⁴Pb 至关重要。遗憾的是，使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定时，²⁰⁴Pb 会受到同质异位素 ²⁰⁴Hg 的干扰（同质异位素重叠是指不同元素的同位素在相同的标称质量处出现），这意味着任何含汞或被汞污染的样品都会使 ²⁰⁴Pb 测定出现偏差。

在 ICP-MS 中去除或避免干扰的技术包括样品前处理或分离方法（通常非常耗时），或使用高分辨率扇形磁场 ICP-MS 仪器 (ICP-SF-MS) 的仪器/质谱分辨率。ICP-SF-MS 是一种避免 ICP-MS 中多原子干扰的有用技术，但将 ²⁰⁴Pb 上的 ²⁰⁴Hg 同质异位素重叠分离所需的质谱分辨率 (M/ΔM) 接近 500000，比任何商业 ICP-SF-MS 可达到的最大分

辨率（约 10000）高出约 50 倍：

公式 1. 从 ²⁰⁴Pb 分离等摩尔量的 ²⁰⁴Hg 所需理论分辨率的计算

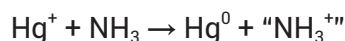
精确质量数：^{203.973481}Hg；^{203.973037}Pb

$$R = \frac{203.973037}{203.973481 - 203.973037} \cong 459400$$

“化学分离”（通过利用离子分子反应降低干扰和/或与分析物形成其他质量数不受干扰的新产物离子）是另一种替代方法，近年来已用于配有碰撞/反应池 (CRC) 的 ICP-MS 仪器中。化学分离是将反应气体引入碰撞反应池并利用离子分子化学 a) 与干扰离子反应以中和干扰离子（例如，通过电荷转移反应）或与其形成具有其他质量数的新产物离子，或 b) 与分析物反应生成另一种可在不受干扰的质量数下测量的新产物离子（例如，通过分子加成或簇反应）。

对于 ²⁰⁴Pb 上存在 ²⁰⁴Hg 重叠的情况，可利用氨气分离这两种离子。汞可与氨气有效反应（基本上 100%）；这种反应通过电荷转移进行（Hg⁺ 离子中和为 Hg⁰，电荷转移到氨中）：

公式 2. 汞与氨气的离子分子反应线路图



这种有效反应意味着如果 Pb 不与池气体氨气进行反应而中和，那么理论上可以将 ²⁰⁴Pb 的 ²⁰⁴Hg 同质异位素干扰完全消除。

实验部分

使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 仪器研究该化学分离应用能否提供可靠实用的解决方案，以解决具有典型基质元素的地质样品类型中存在的 $^{204}\text{Hg}/^{204}\text{Pb}$ 重叠问题。

8800 ICP-MS/MS 提供了一种针对研究和利用离子分子反应的非常灵活的方法。此款仪器可在模拟传统四极杆 ICP-MS 仪器（配有 CRC，在离子导轨或带通模式下运行）以及利用 ICP-MS/MS 串联质谱配置独有的 MS/MS 模式下运行。有关 8800 ICP-MS/MS 运行模式的更多信息，请参见 Agilent 8800 ICP-MS/MS 应用手册（出版号 5991-2802CHCN）。

对于预试验，8800 ICP-MS/MS 采用标准样品引入系统，其中包括 Micromist 雾化器、石英雾化室和 2.5 mm 中心管的炬管；安装标准 Ni 接口锥，通过 Agilent I-AS 自动进样器进样溶液。仪器条件如表 1 所示。为了最大程度降低蠕动泵“噪音”，使用自吸形式进行同位素分析。

表 1. 8800 ICP-MS/MS 操作条件

参数	值
RF 功率 (W)	1550
载气流速 (L/min)	1.05
采样深度 (mm)	10
提取透镜 1 (V)	0
提取透镜 2 (V)	-170
八极杆偏置电压 (V)	-8
动能歧视电压 (V)	-8
NH_3 流速 (在氦气中混入 10%) (mL/min)	0.0 或 1.7

所有溶液均由高纯度单元素标样 (Spex, 美国) 配制。整个实验过程均采用超纯水 (Merck Millipore, 德国) 和酸 (Merck, 德国)。所有工作溶液和冲洗液均使用含 1% HNO_3 /0.5% HCl (v/v) 的酸性基质。

结果与讨论

为了确认 Pb 未进行电荷转移反应（并检查是否形成任何簇离子），吸入 1 $\mu\text{g/L}$ (ppb) Pb 溶液进行产物离子扫描 (ProIS)。ProIS 将第一个四极杆 (Q1) 固定为选定质量，因此仅允许目标母离子进入反应池。然后分析仪四极杆 (Q2) 在整个质谱或用户自定义的质量区域上扫描以测定反应生成的所有产物离子。在此情况下，Q1 设为 208 amu (^{208}Pb 为丰度最高的铅同位素)，Q2 在质量数范围 200–260 amu 内扫描。在 225 和 242 amu 处观察到小峰，表明分别形成了少量 $\text{Pb}(\text{NH}_3)$ 和 $\text{Pb}(\text{NH}_3)_2$ 簇离子。这些簇离子的信号总和低于总 Pb 信号（未反应母离子和反应后的 Pb 产物离子的总和）的 0.5%；此含量下的产物离子可忽略不计。Pb 几乎未发生任何电荷转移反应，因为池内有氨气时 Pb 的信号与无反应气时几乎在同一水平。

为了评估在 NH_3 模式下去除 ^{204}Hg 信号的效率，并确定在氨气反应模式下运行时是否可能引入偏差，对加标 10 $\mu\text{g/L}$ Hg 的 1 $\mu\text{g/L}$ 铅溶液的 Pb 同位素模式进行考察；此外添加 1 $\mu\text{g/L}$ Tl 以确认无来自非 Pb 源的供氢（即 Tl-H 干扰）。图 1 所示为 MS/MS 氨气反应模式下的 Pb 和 Tl 峰。理论天然丰度模板的叠加表明 m/z 204 处的 Hg 干扰被完全去除，并且测得的 Pb 和 Tl 峰与理论模板完美匹配，表明并未引入偏差或新干扰。

作为同质异位素 ^{204}Hg 干扰的潜在影响和方法适用性的对比, 对相同的 $1\ \mu\text{g/L}$ Pb 和 Tl 溶液加标 $10\ \mu\text{g/L}$ Hg 并在无气体模式下测定。图 2 展示了无反应气体的加标溶液的谱图, 表明在无气体模式下, Hg 离子以它们的天然质量数出现, 包括 ^{204}Hg

同位素, 其与 ^{204}Pb 产生严重重叠。从图 1 和图 2 的对比可清楚地观察到, 在无气体模式下, m/z 204 处的绝大部分信号来源于加标的 $10\ \mu\text{g/L}$ Hg。

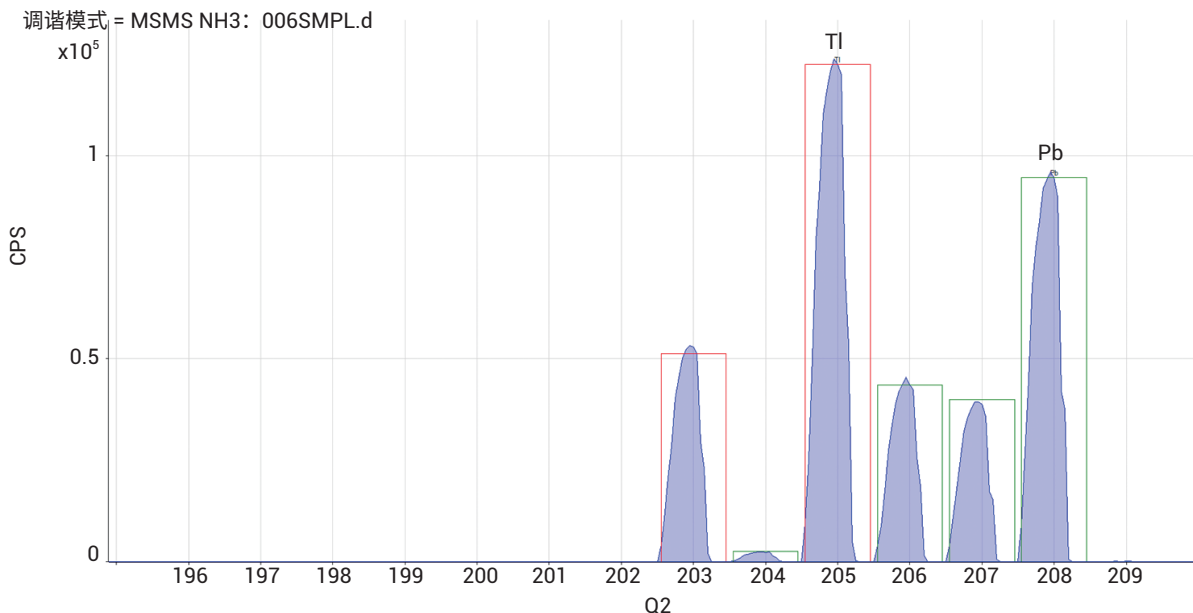


图 1. 含有 $1\ \text{ppb}$ Pb 和 Tl 以及 $10\ \text{ppb}$ Hg 的溶液在氨气 MS/MS 反应模式下的谱图 (Hg 已经从质谱中完全除去)。氨气反应模式下 Pb 和 Tl 的同位素丰度 (理论模板重叠), 峰与理论模板相符

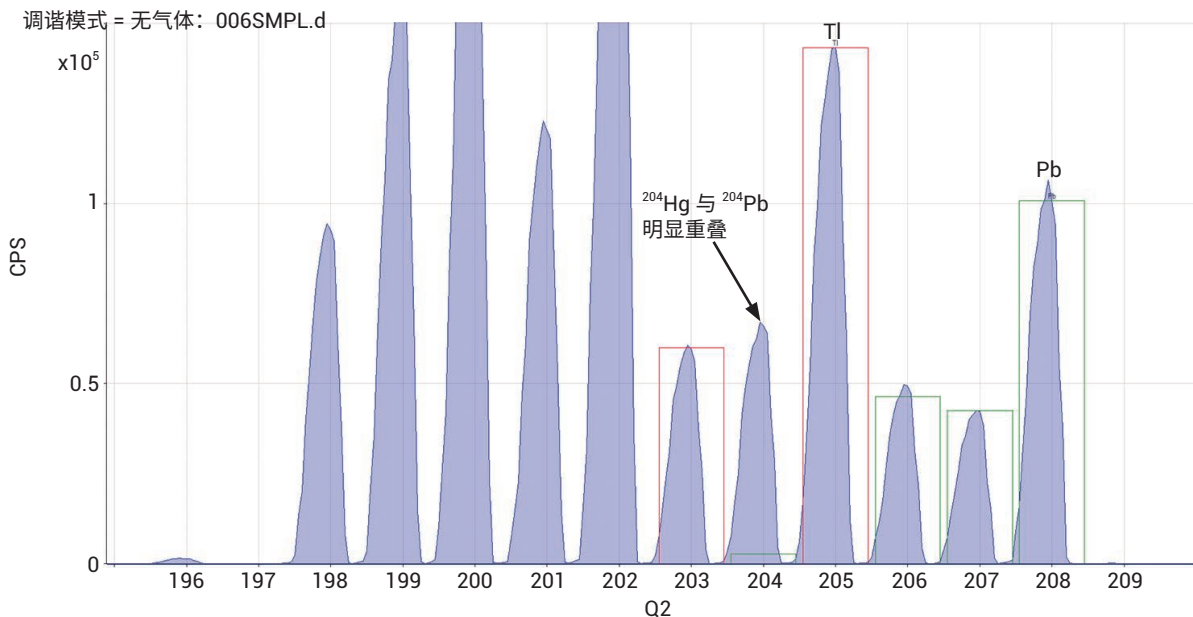


图 2. 含有 $1\ \text{ppb}$ Pb 和 Tl 以及 $10\ \text{ppb}$ Hg 的溶液在无气体时的谱图, 可观察到 ^{204}Pb 上明显的 ^{204}Hg 同位素重叠

由于用于除去 Hg^+ 离子的电荷转移反应非常有效，因此可以合理地认为此应用可在使用 NH_3 反应气体的传统四极杆 ICP-MS 上进行。对于简单的纯标样确实可行，但是天然材料（特别是地质样品）含有非常复杂的常量和微量元素混合物。在此情况下，氨气作为一种非常活泼的气体，可与许多共存元素（包括 Ti、Y 和 REE 元素）形成复杂的团簇和反应产物离子。如果这些团簇与一种或多种铅同位素具有相同质量数，那么在无 MS/MS 模式下使用氨气池气体将进一步引入偏差和误差。为了验证这一假设，对 NIST 981 Pb 同位素标准溶液 ($1 \mu\text{g/L}$) 加标 $10 \mu\text{g/L}$ Hg 和 $50 \mu\text{g/L}$ REE 混合物（为了保持实验相对简单，不添加其他潜在基质元素）。使用 8800 ICP-MS/MS 在单四极杆“带通”模式（其

中 Q1 允许进入反应池的质量数“窗口”范围比 Q2 设定质量数范围更宽）下对标准溶液进行测定，生成的谱图如图 3 所示。从该谱图中可以看出，氨气池气体模式下生成的反应产物离子非常复杂；测量范围内的所有质量数都受到反应产物离子的影响，铅同位素均受到干扰。表 2 所示为 REE-氨簇离子可能产生的一些干扰，很明显 Pb 同位素会受到许多不同 REE-氨簇的影响。值得注意的是，其他基质和分析物元素也可以生成相同质量数的产物离子，确保避免这些重叠的唯一方法是防止这些母离子进入反应池。一旦 REE 离子进入反应池，其将迅速与氨气池气体反应，并且生成的产物离子与目标 Pb 同位素的 m/z 相同，因此无法通过反应池中的带通过滤器将其选择性去除。

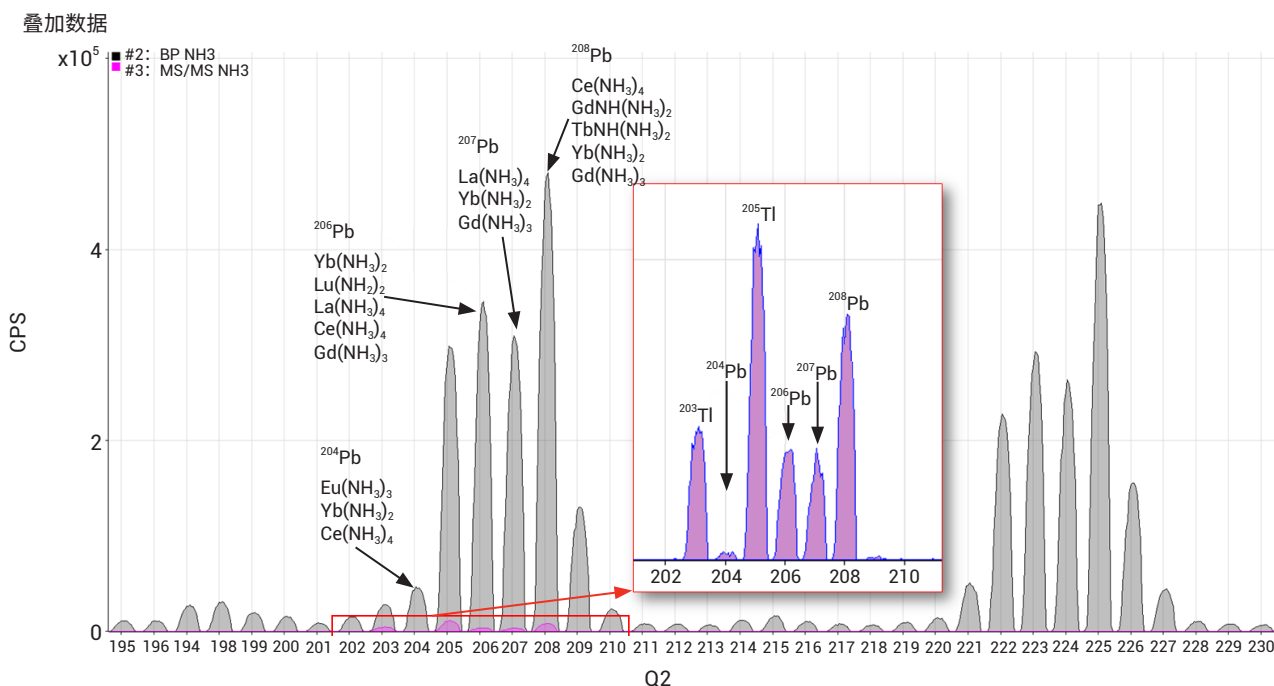


图 3. 使用单四极杆带通模式测得的加标 Hg 和 REE 混合物的 NIST 981 Pb 标样的反应产物离子。所有测定的质量数均有来自 REE-氨簇的峰，而且 Pb 同位素被干扰物掩盖。在 MS/MS 模式（叠加图和内插图）下，完全消除了簇干扰，可观察到真正的 Pb 和 Tl 信号

表 2. 可能生成的对铅同位素具有干扰的 REE-氨簇示例

质量数	簇
^{204}Pb	$\text{Eu}(\text{NH}_3)_3$; $\text{Yb}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Ce}(\text{NH}_3)_4$
^{206}Pb	$\text{Yb}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Lu}(\text{NH}_3)_2$; $\text{La}(\text{NH}_3)_4$; $\text{Ce}(\text{NH}_3)_4$; $\text{Gd}(\text{NH}_3)_3$
^{207}Pb	$\text{La}(\text{NH}_3)_4$; $\text{Yb}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Gd}(\text{NH}_3)_3$
^{208}Pb	$\text{Ce}(\text{NH}_3)_4$; $\text{Gd}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Tb}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Yb}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Gd}(\text{NH}_3)_3$

其他具有较高 REE 含量的样品类型包括地质、食品、土壤以及其他环境样品。因此，除非在 ICP-MS/MS 上使用 MS/MS 模式对反应化学进行充分控制，否则 REE-氨簇离子的形成会限制氨气池气体反应模式的应用。采用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下使用与上述完全相同的反应池条件对 Hg/REE 加标的 NIST 981 Pb 样品进行测定（如

图 3 中的叠加谱图和内插谱图所示）。在 MS/MS 模式下，除选定的 Pb 质量数之外的所有离子都被 Q1 剔除，因此 REE 离子不会进入反应池，无法形成与 Pb 重叠的反应产物离子。NIST 标样还加标了 1 ppb 铀以测试同时进行 U/Pb 测量的可能性，图 4 展示了同一次采集中使用原位质量和质量转移测量在 MS/MS 模式下对目标质量数（Tl、Pb 和 U）采用跳峰方式所获得的相同加标的 NIST 981 标样的结果。虽然铀与氨气部分反应，但可以使用 U(NH) 加合离子和其初始质量数直接进行监测。这意味着可以在相同分析条件下监测 Pb 和 U。

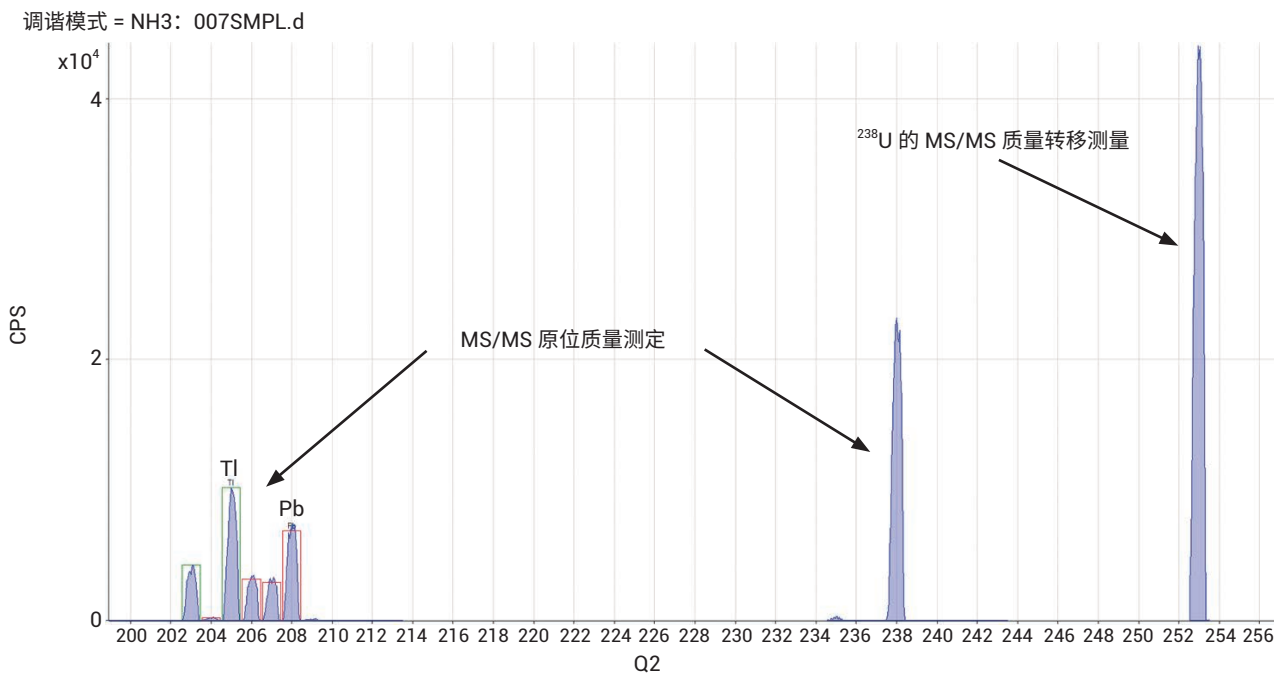


图 4. 加标 Hg 和 REE 的 NIST 981 的 MS/MS 氨气反应模式。所有铅同位素上均未发现干扰。此仪器还同时进行铀的原位质量和质量转移测量

图 5 所示为 MS/MS 模式测定 ^{204}Pb 的示意图（相同的原理适用于其他 Pb 同位素的测量）：Q1 设置为 m/z 204 以剔除所有大于或小于 204 amu ($\neq ^{204}\text{X}$) 的离子；只有留下的离子 (^{204}Hg 和 ^{204}Pb) 进入反应池，反应池用氨气加压。 Hg^+ 离子经过电荷转移反应生成 Hg^0 ，由于中性颗粒物无法通过反应池出口处的静电场聚焦， Hg^0 在 Q2 之前被剔除。

为了验证 NH_3 MS/MS 模式下 Pb 同位素分析的准确度，在同位素分析模式下测定两种 NIST 铅标样。对两种标样进行以下处理：未加标、加标 10 ppb Hg、加标 50 ppb REE、同时加标 Hg 和 REE。仪器采用以下三种不同反应池条件设置测定样品：无池气体单四极杆模式、氨气池气体的单四极杆带通模式以及氨气池气体的 MS/MS 模式。将 NIST 982 标样用作校正质量歧视的参比标样（即校准同位素比准确度）。表 3 展示了作为未知物测定的 NIST 981 中的 204/206 同位素比值数据，以及标准值和相对于标准值的偏差/回收率。表中还

包括 Hg/REE 加标后测得的 NIST 982 数据，所有比值均使用未加标的 NIST 982 对质量歧视进行校正。显然，除了 MS/MS 氨气反应模式之外，在其他所有模式中，Hg 和 REE 干扰使同位素测定出现了 2 倍至约 300 倍的明显误差。

表 3 中的数据证明，采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下运行并以氨气作为反应气体，为 ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 造成的同质异位素干扰问题提供了强大的解决方案。

相同的反应化学也可应用于使用 8800 ICP-MS/MS 的激光剥蚀（干式等离子体）分析，使用时间分辨分析 (TRA) 进行数据采集。此测定条件下去除质量数为 204 的 Pb 上的 ^{204}Hg 重叠也非常有效，这表明 MS/MS 模式下采用氨气作为反应气体的 8800 ICP-MS/MS 方法也可用于矿物和其他样品（例如考古文物，其不允许进行大量测量或样品消解）进行直接原位 Pb/Pb 测年。

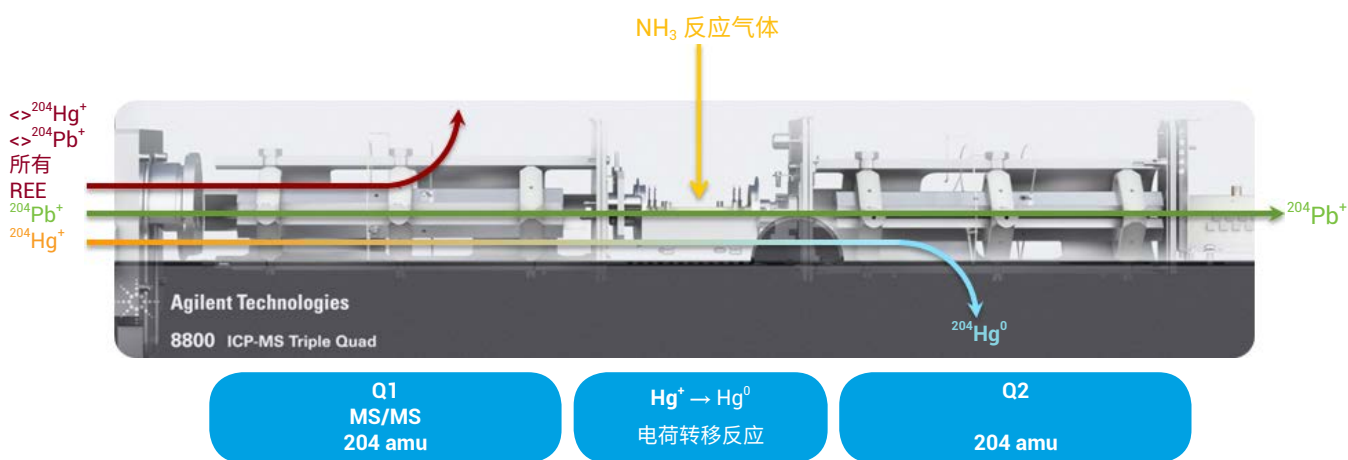


图 5. 去除 Hg 干扰的 MS/MS 反应模式示意图。Q1 设置为 m/z 204，剔除了所有非 204 amu ($\neq ^{204}\text{X}$) 的离子

表 3. 经认证的 NIST 铅同位素标样在进行 Hg 和 REE 基质加标以及不加标情况下的 204/206 Pb 比值分析结果 (982 标样用于质量歧视校正)。

* 此 981 溶液含有 Hg 污染物, 在无气体模式下结果产生偏差

204/206	无气体		NH ₃ 带通		NH ₃ MS/MS	
	IR	偏差	IR	偏差	IR	偏差
标准值	0.059042					
NIST 981*	0.1403	2.376	0.0605	1.025	0.0591	1.001
NIST 981 + Hg	22.0480	373.429	0.0589	0.998	0.0588	0.997
NIST 981 + REE	0.1489	2.522	0.1192	2.019	0.0582	0.986
NIST 981 + Hg REE	17.0132	288.155	0.1192	2.018	0.0611	1.034
标准值	0.027219					
NIST 982	0.0272	1.000	0.0272	1.000	0.0272	1.000
NIST 982 + Hg	0.8851	32.517	0.0273	1.003	0.0278	1.022
NIST 982 + REE	0.0292	1.072	0.0989	3.633	0.0275	1.012
NIST 982 + Hg REE	0.7251	26.639	0.0989	3.635	0.0276	1.013

结论

采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的化学分离为消除棘手的干扰问题提供了巨大潜力, 无需进行繁琐的样品前处理。此外, 还开辟了使用高分辨率扇形磁场 ICP-MS 无法解决的应用领域。在无法进行样品前处理的情况下 (例如通过激光剥蚀 ICP-MS 进行直接分析), 化学分离与 MS/MS 技术联用能够可靠地去除干扰, 且无需复杂且通常不可靠的数学校正。

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

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, 2014

2014 年 11 月 21 日, 中国出版

出版号: 5991-5270ZHCN



Agilent Technologies