

使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下 消除 ^{176}Yb 和 ^{176}Lu 对 ^{176}Hf 的干扰以 实现准确的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 同位素比分析

应用简报 地质学，环境

作者

Glenn Woods
安捷伦科技公司，英国



前言

铪 ^{176}Hf 与 ^{177}Hf 同位素比分析有助于深入了解矿物在其形成/变形过程中经历的不同地质事件和过程； $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值也用于地质年代学年代测定研究中。同位素地质年代学是一种年代测定技术，其利用一种元素的两种同位素丰度差异来确定岩石或矿物的年龄。同位素丰度的变化可能由同位素（质量）分馏或放射性衰变引起；在各种情况下，该比值均可用作地质时钟，估计矿物形成的时间。Hf 在变生矿物（如锆石、磷钇矿、黑稀金矿等）中的迁移率低于铅 (Pb)，因此可替代 Pb/Pb 或 Pb/U 比值用于对这些矿物进行年代测定。



Agilent Technologies

在所关注的 Hf 同位素中， ^{177}Hf 与任何其他元素不发生直接同质异位素重叠，并且通常不受其他共存元素造成的多原子干扰。然而，对于同位素比计算中所用的第二种 Hf 同位素 ^{176}Hf ， ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 均会与其发生同质异位素重叠，如图 1 所示。因此，为获得准确的 Hf 比值，需要将 ^{176}Hf 信号与重叠的 Lu 和 Yb 信号分离。

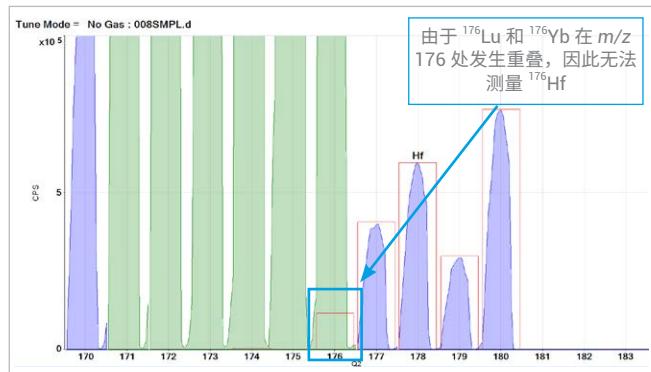


图 1. 存在 Lu 和 Yb 基质时的 Hf (红色峰模板)。由于 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 对 m/z 176 处信号的影响，模板峰与 ^{176}Hf (以蓝色轮廓突出显示) 的匹配结果不佳

分离 ^{176}Hf 与 Lu 和 Yb 同质异位素干扰物 (^{176}Lu 的 $M/\Delta M$ 约为 140000， ^{176}Yb 的 $M/\Delta M > 150000$) 所需的质量分辨率远远超出了商业化高分辨率扇形磁场 ICP-MS (SF-ICP-MS) 的分辨率，因此在分析之前需要进行样品前处理 (化学分离)。在无法进行化学分离的情况下，例如通过激光剥蚀 (LA) 进行原位测量时，Lu/Yb 叠加意味着无法实现准确的 Hf 同位素比分析，或者必须依靠数学校正法 (而这些算法可能引入误差)。

一种替代性直接分析方法是在碰撞/反应池 (CRC) 中进行“化学”分离，使用特定的气相离子-分子反应以实现：

- a) 与干扰离子反应，中和干扰离子或与其形成具有新质量数的产物离子
- b) 与分析物反应，形成具有不同质量数且不受干扰的新产物离子

本研究使用被称为“质量转移”的第二种方法。Hf 与池气体氨气发生有效反应生成 Hf-氨簇离子，而 Lu 和 Yb 则相对不易发生反应。然而，氨气还将与其他 Hf 同位素及典型样品基质中存在的其他共存离子发生反应。这些离子也会形成氨加合离子从而造成新的干扰，且这些干扰根据基质组成不同而变化。这些氨加合离子将干扰原始 Hf 同位素模式，使 Hf 同位素分析不可靠，因此对反应过程的控制至关重要。

针对这一问题的解决方案是使用串联质谱仪，其在 CRC 之前配备有额外的质量过滤器。这一额外的质量过滤器可阻止目标质量数之外的所有离子进入 CRC，从而精确控制反应化学，避免不必要的副反应。这种双质量过滤器方法仅适用于串联 MS (或 MS/MS) 配置，可实现对 CRC-ICP-MS 方法中所用的离子/分子反应化学的极佳控制。

Agilent 8800 和 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 仪器在 CRC 之前配备了额外的四极杆质量过滤器 (Q1)，该过滤器能够在单位质量分辨率 (MS/MS 模式) 下操作。在 MS/MS 操作中，仅单一质荷比 (m/z) 的离子能够通过 Q1，而其他 Hf 同位素及任何共存元素在进入 CRC 之前均被剔除。因此，消除了不必要的副反应以及可能重叠的产物离子。此方法可用于测量含有 Lu、Yb 和混合稀土元素 (REE) 的多种样品中的 Hf 同位素比。为验证这一概念，所有分析均使用溶液样品引入，该方法能够以更高的灵活性测试干扰消除能力。此外，相同的池气体和 MS/MS 方法也可成功应用于采用激光剥蚀 (LA-ICP-MS/MS) 的样品分析中。

实验部分

仪器

Agilent 8800* ICP-MS/MS 配备 SPS 4 自动进样器和标准样品引入系统，其中样品引入系统由 Micromist 雾化器 (自吸式)、石英雾化室和炬管以及 Ni 接口锥组成。表 1 列出了分析中使用的关键仪器参数。

* Agilent 8800 ICP-MS/MS 已被 8900 ICP-MS/MS 取代

表 1. 仪器参数

参数	值
RF 功率	1550 W
采样深度	7.0 mm
雾化器流速	1.15 L/min
雾化室温度	2 °C
氨气（在氦气中混入 10%）池气体	满量程的 22% (约 2.2 mL/min)
八极杆偏置电压	-6.0 V
动能歧视电压	-8.0 V

样品与样品前处理

由于氨气具有高反应活性，因此将其作为反应池气体时，即便是简单的样品基质也将生成复杂的产物离子群。然而，利用 ICP-MS/MS 通过执行产物离子扫描能够相对简单地选择最合适加合离子。作为 MS/MS 操作模式的独有功能，产物离子扫描对 Q1 采用固定质量数设置，同时对 Q2 在选定质量数范围内进行扫描。为了鉴定可用的 ^{176}Hf -氨产物离子，吸取 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Hf 溶液，将 Q1 固定为质量数 (m/z) 176 amu，并且对 Q2 在 m/z 170 至 m/z 260 质量数范围内进行扫描。所得的质谱图见图 2。最初，反应产物离子谱图可能看起来很复杂，但需要说明的是，在 Q1 中采用固定质量数设置意味着所有这些氨产物离子均来源于 ^{176}Hf 同位素。丰度最高的氨加合离子是 $\text{Hf}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_3^+$ ，其出现在 M + 82 amu 处 (m/z 258 处为 ^{176}Hf 同位素)；选择该加合离子作为首选的质量离子对。

应该注意的是，所用的 Hf 加合离子对 CRC 条件很敏感，尤其是从八极杆偏置电压施加的加速电压。将此参数值优化至低于通常所用的值，以获得有利于首选离子对的最佳条件并使得所需的产物离子产率最大化。然后使用 ICP-MS MassHunter 自动调谐功能重新优化池气体流速，以进一步改善产物离子信号。

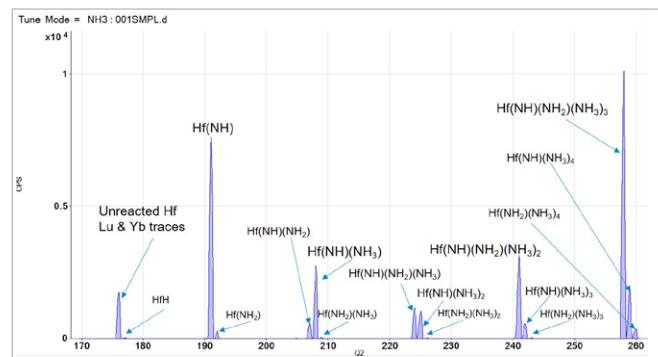


图 2. m/z 170 至 m/z 260 的产物离子扫描显示了由 ^{176}Hf 母离子形成氨加合反应产物离子 (Q1 设置为 m/z 176)

^{176}Hf 离子对的示意图如图 3 所示；该示意图展示了 Q1 (设置为 m/z 176) 如何消除 m/z 176 之外的所有离子，以及 Q2 (设置为 m/z 258) 如何消除未反应的 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 同位素。对于另一种所关注的同位素 ^{177}Hf ，采用相同的质量离子对，且 Q1 和 Q2 的设置分别为 m/z 177 和 m/z 259。

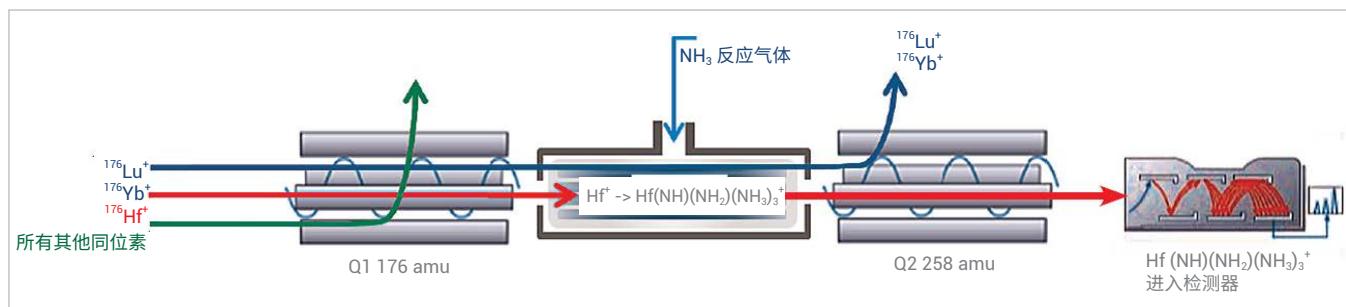


图 3. MS/MS 模式下， ^{176}Hf 同位素与氨气池气体的反应示意图

执行中性获得扫描来检查 Hf 同位素模式是否保持不变，其中对 Q1 和 Q2 同时进行扫描，并将 +82 amu 的固定质量数差异应用于 Q2。图 4 为所获得的谱图，证明 Hf-氨产物离子与理论 Hf 同位素丰度的叠加相匹配。请注意，更高质量数的 Hf 同位素 ($^{178}/^{179}/^{180}\text{Hf}$) 并非同位素分析的目标物，因此并未进行测量。此质谱图证明了 MS/MS 模式的独特优势，这种模式可确保不会发生同位素间重叠问题，因为在任何给定时间内，反应池中仅存在一种 Hf 同位素质量数。

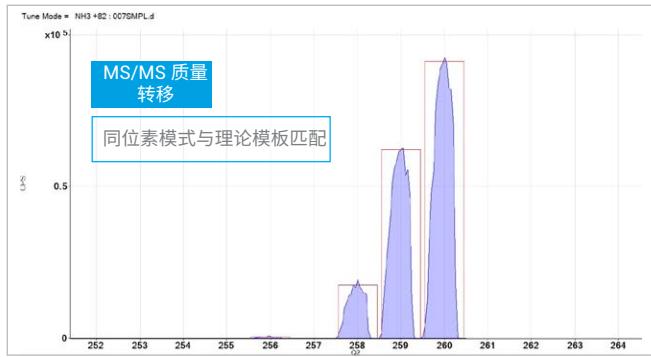


图 4. $\text{Hf}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_3^+$ 团簇形式的 Hf 同位素中性获得扫描结果；理论 Hf 同位素丰度以红色显示，证明了产物离子谱图中的同位素比保持不变

为模拟实际样品分析，引入几种潜在的干扰物质来源以评估是否产生偏差或造成新的干扰。测试溶液包括：

- Hf 标准品 (5 ppb) — 也用于质量歧视校准
- 100 ppb Yb 和 5 ppb Hf
- 100 ppb Lu 和 5 ppb Hf
- 100 ppb Yb + Lu 和 5 ppb Hf
- 100 ppb “REE¹” 标准品与 5 ppb Hf 的混合物
- 含 100 ppb “REE¹” 和 5 ppb Hf 的矿物² 样品

1. 安捷伦标准品 8500-6944，包含 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 以及 Sc、Y、Th

2. 天然矿物样品，包含约 500 ppm Ca、120 ppm Mg、15 ppm Na、5 ppm K 和 1500 ppm SO₄

Hf 同位素比测量

为提供性能对比数据，将 ICP-MS/MS 在以下三种独立的采集模式下测量 $^{176}/^{177}\text{Hf}$ 同位素比：

1. 无反应池气体，“单四极杆”模式
 - “基础” ICP-MS 数据，不采用任何机制减少同质异位素重叠
2. NH₃ 反应气体，单四极杆带通模式
 - 非 MS/MS 操作，允许质量数范围“窗口”内的离子进入 CRC
3. NH₃ 反应气体，MS/MS 模式
 - Q1 作为质量过滤器进行操作，其具有单位质量分辨率，仅允许单一 m/z 的离子进入 CRC

表 2 展示了各种仪器模式下得到的每种测试溶液中的 Hf 同位素比 (IR) 数据。可以看出，两种单四极杆操作模式下（无气体模式和采用带通过滤的氨气模式）的比值与预期比值存在较大的正偏差（即 ^{176}Hf 信号相对于其理论丰度更高）。这表明“单四极杆”操作模式既无法分离 m/z 176 处的 Yb 和 Lu 同质异位素，也无法避免形成新的产物离子干扰物。

相比之下，采用 NH₃ 池气体的 MS/MS 模式能够在所有样品基质中获得一致且准确的 Hf IR 数据。

为揭示并进一步研究导致单四极杆模式下 Hf 同位素比性能不佳的潜在叠加，使用单四极杆带通模式并以 NH₃ 作为反应气体对矿物样品进行质量数扫描。所得的谱图如图 5 所示。测得的 Hf 同位素模式（谱图最右侧）与理论丰度模板不匹配，表明由于对反应过程控制不足，Hf 同位素与反应池中新形成的簇离子发生了重叠。在复杂的样品基质中，反应池中形成了大量干扰物质，导致无法准确分析许多目标产物离子。

表 2. 使用三种不同 ICP-MS/MS 操作模式测得的包含各种干扰物质来源的样品中的 $^{176}/^{177}\text{Hf}$ 同位素比 (IR) 数据。“偏差”为实测比值相对于真实比值 0.282796 的误差

	无气体单四极杆		NH ₃ 单四极杆带通		NH ₃ MS/MS	
样品	IR	偏差	IR	偏差	IR	偏差
Hf 5 ppb	0.27981	0.989	0.28252	0.999	0.28196	0.997
Hf 5 ppb, Yb 100 ppb	15.25251	53.935	0.30461	1.077	0.28370	1.003
Hf 5 ppb, Lu 100 ppb	3.18739	11.271	1.06062	3.750	0.28051	0.992
Hf 5 ppb, Yb、Lu 100 ppb	18.51262	65.463	1.06267	3.758	0.28099	0.994
Hf 5 ppb, REE 混合物 100 ppb	15.26995	53.996	0.64603	2.284	0.28139	0.995
Hf 5 ppb, 矿物 REE 混合物 100 ppb	16.16150	57.149	0.63479	2.245	0.28230	0.998

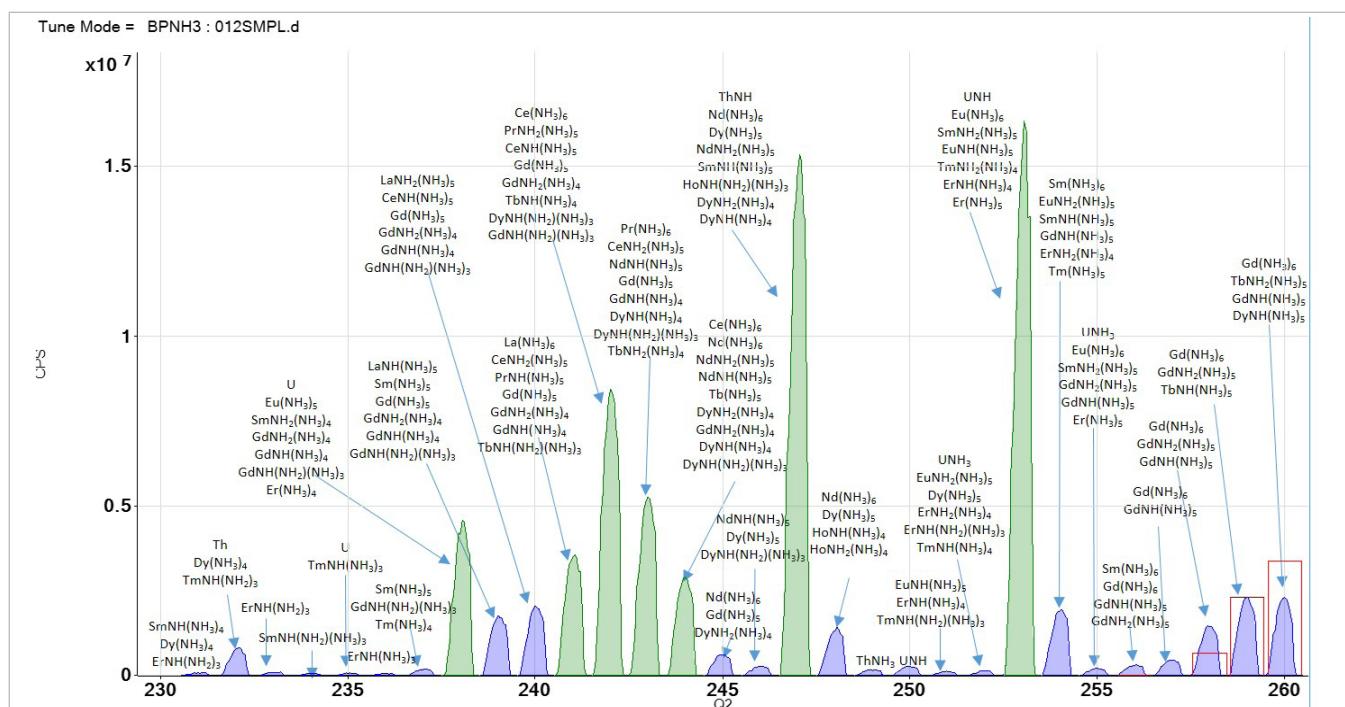


图 5. 单四极杆带通模式下使用氨气作为反应气体时采集的矿物样品质谱图。所测得的 Hf 同位素模式（最右侧）匹配度较差，表明在单四极杆模式下存在干扰物质。图中展示了一些在反应池中形成的氨簇离子的示例

许多基质元素及其他分析物能够与氨气反应生成更高阶的反应产物，因此在这些母离子进入反应池形成新的干扰物质之前采用 MS/MS 模式将其除去至关重要。

8800 和 8900 ICP-MS/MS 使用额外的四极杆质量过滤器，该质量过滤器在单位质量分辨率下操作并位于 CRC 之前，用于控制进入反应池的离子。这样可确保对反应池中发生的反应过程进行极佳的控制。MS/MS 模式能在一次采集中在原位质量

(on-mass) 测量和异位质量 (off-mass) 测量之间快速切换，以支持在各种气体模式下进行多元素分析。图 6 展示了使用异位质量模式 ($Q_2 = Q_1 + 82$ amu) 测得的 Hf 同位素以及在原位质量模式 ($Q_1 = Q_2$) 下测得的其他质量数。可以看到较小的未反应的 Th 和 U 的残留峰以及 ThO 和 UO 的峰。大多数 Th 和 U 已经与氨气池气体反应，形成在 MS/MS 原位质量模式下无法测得的加合物质。由于避免了任何不必要的副反应，因此真正的分析物同位素比在产物离子谱图中得到保留。

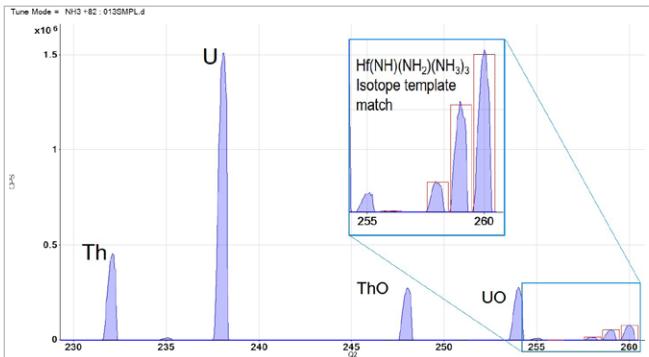


图 6. 测得的矿物样品品质谱图, Hf 采用 NH₃ 质量转移模式, 其他同位素均采用原位质量模式。Hf 同位素模式表明单四极杆模式下的所有干扰物质问题 (如图 5 所示) 均得到解决

结论

安捷伦 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下能够以优异的准确度测量 Hf 同位素比, 即使在含有高浓度共存元素和潜在干扰性基质元素的样品中也是如此。

使用 NH₃ 作为反应气体可消除 ¹⁷⁶Lu 和 ¹⁷⁶Yb 在 ¹⁷⁶Hf 上的同质异位素重叠。将第一个四极杆质量过滤器设置为 *m/z* 176 并在单位质量分辨率下操作, 实现对反应池中反应化学的控制。这样可排除 *m/z* 176 (¹⁷⁶Lu、¹⁷⁶Yb 和 ¹⁷⁶Hf) 之外的所有离子。由于仅 Hf 易于与 NH₃ 发生反应, 因此可通过 *m/z* 258 处最合适的簇离子轻松测量 ¹⁷⁶Hf, 有效避免了与 Lu 和 Yb 的同质异位素重叠。与 ¹⁷⁷Hf 同位素形成的相应的氨簇离子相结合, 这种方法能够在各种复杂的合成样品基质中实现准确的 Hf 同位素分析。

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

总结:

- 使用反应气体进行化学分离提供了一种替代质量分离的强大技术, 能够解决商业化高分辨率 SF-ICP-MS 在最高分辨率下仍无法解决的同质异位素干扰问题
- 对反应过程的控制对于避免由样品基质和其他共存元素以及同位素形成意料之外的新干扰物质至关重要
- MS/MS 技术可以实现对反应过程的无与伦比的控制, 大大简化了方法, 适用于任何反应过程或样品基质
- 至关重要的是, MS/MS 操作可获得更高阶的反应产物 (簇) 离子, 同时仍保留分析物的原始同位素信息



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, 2017

2017 年 12 月 19 日, 中国出版
出版号: 5991-6787ZHCN



Agilent Technologies