

使用激光剥蚀与 Agilent 7900 ICP-MS 联用对高纯金属进行定量分析

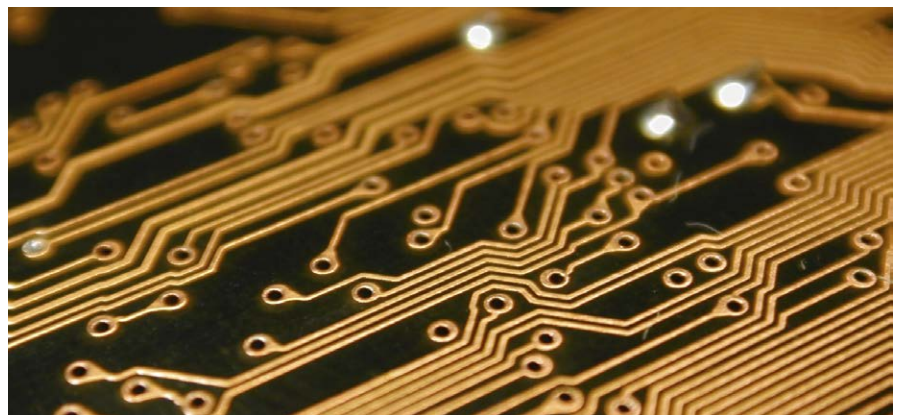
应用简报

金属分析与产品

作者

Naoki Sugiyama 和 Mineko Omori

安捷伦科技公司
日本东京



前言

激光剥蚀-ICP-MS (LA-ICP-MS) 可用于固体样品和粉末中的元素分析，其中包括地质材料、陶瓷、生物组织和法医样品。本研究使用两种校准策略（基质匹配和非基质匹配）对高纯度金属进行定量分析。LA-ICP-MS 可直接分析固体样品，因此与标准液体样品进样相比，固体样品只需极少的样品前处理步骤。由于无需溶出过程，降低了分析物损失的风险，也避免了引入污染物。但是，由于缺少固体校准标样，LA-ICP-MS 分析可能难以实现精确定量分析。用于固体样品分析的校准标样比用于液体样品分析的校准标样更难以制备，含合适浓度分析物的基质匹配的固体校准标样也比较少见。在金属行业等少数领域中可能已经获得特征明确的基质匹配标准品，因为电弧/火花或辉光放电 (GD) 光学发射光谱 (OES) 等成熟分析技术中使用固体标样。



Agilent Technologies

另一种方法是使用现有的固体认证标准物质 (CRM) 来校准。为了得到最佳准确度, CRM 的物理性质和主要的元素组成应当与样品类似, 但是这类基质匹配的 CRM 通常很少见。也可使用具有不同组成的 CRM (非基质匹配标样), 但在剥蚀过程中 CRM 和样品之间剥蚀率和元素分级分离的差异可能导致定量分析产生明显错误。不少文献都研究过元素分级分离 [1-4], 但很少有报道采用了 LA-ICP-MS 进行定量分析所能达到的准确度 [5]。本应用简报的目标是描述一种采用基质匹配和非基质匹配校准两种策略, 以良好的准确度和精度进行 LA-ICP-MS 定量分析的方法。

实验部分

激光剥蚀系统

使用波长为 213 nm、脉冲持续时间为 4 ns 的 NWR213 (ESI, California, USA) 深紫外 Nd:YAG 激光器。其配有两个体积剥蚀池, 可确保气溶胶的高传输效率和快速冲洗, 无论样品位于反应池的任何位置。NWR213 因其出色的性能比成为 LA-ICP-MS 中最常用的 LA 系统之一。根据文献报道 [1-3], 使用短波长和窄脉冲持续时间的 LA 系统可最大程度降低剥蚀过程中的热效应, 减少元素分级分离。由 LA 系统生成的气溶胶承载在剥蚀池中的氦气流中, 与氦气 (ICP-MS 的载气) 混合并进入 ICP-MS 的雾化室, 在雾化室中超大颗粒被除去, 剩余气体进入等离子体炬管。除去剥蚀材料中的较大颗粒非常重要, 因为它们会导致不完全的颗粒分解和信号波动 [6]。

对于校准标样, 因为均匀性是已知的, 因此选用单线扫描。而样品的均匀性未知, 因此每个样品剥蚀出五条线并进行分析。对每条线进行三次重复测量, 计算每个样品的平均值和相对标准偏差。使用 200 μm 直径剥蚀点和 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ 扫描速率, 每条线扫描长度约 700 μm 。使用相同的操作条件对校准标样和样品进行预剥蚀, 以便除去表面上任何潜在的污染。LA 操作条件在表 1 中列出。

ICP-MS

使用装有 MassHunter 4.2 (MH4.2) 软件的 Agilent 7900 ICP-MS。如前所述, LA 池的输出样品与氦气载气混合, 然后在雾化器端口处 (雾化器已拆下) 直接传输到 ICP-MS 的雾化室。在 7900 八极杆反应池系统 (ORS⁺) 碰撞/反应池中采用氢气作为反应池气体以除去氦物质谱干扰, 如 ArAr^+ 、 ArO^+ 和 CuAr^+ , 与溶液模式通常存在的氧化物干扰相比, 激光剥蚀 (干式等离子体) 条件下的干扰更为严重。通过监测玻璃中美国国家标准技术研究院 (NIST) SRM 612 痕量元素的信号对 ICP-MS 进行优化, 并且使 ThO^+/Th^+ 为 0.3%, 从而对载气流速进行优化。ICP-MS 运行条件见表 1。

表 1. LA-ICP-MS 运行参数

ICP-MS 参数	单位	值
RF 功率	W	1550
采样深度	mm	8
载气流速	L/min	1.15
尾吹气流速	L/min	0.0
提取透镜 1	V	-15
提取透镜 2	V	-180
KED	V	3
H ₂ 反应池气体流速	mL/min	3.8
数据采集模式		谱图
积分时间	s/质量数	1
清洗次数		50
每条线的重复次数		3
LA 参数	单位	值
能量密度	J/cm ²	3
光斑尺寸	μm	200
扫描模式		线
扫描速率	$\mu\text{m}/\text{s}$	10
预剥蚀		开启
预热时间	s	10
开启延迟时间	s	20

使用 ESI 开发的 MassHunter 插件，通过 ICP-MS MassHunter 4.2 软件直接控制 LA 系统，实现全面集成化样品分析。在 LA 系统中设置扫描模式，然后加载到 MassHunter，整个运行过程通过软件插件控制，如图 1 所示。前四个条目 (COPPERSPEC 001 至 COPPERSPEC 100) 是校准标样，其余条目 EB385 (BAM-M385) 和 BAM 383b 是样品。雾化室的使用会使信号响应延迟几秒钟，将“开启延迟时间”参数设定为 20 s，其中 LA“预热时间”为 10 s。因此，开启模式扫描程序 10 s 后开始数据采集，从而确保开始测量之前信号已经稳定。

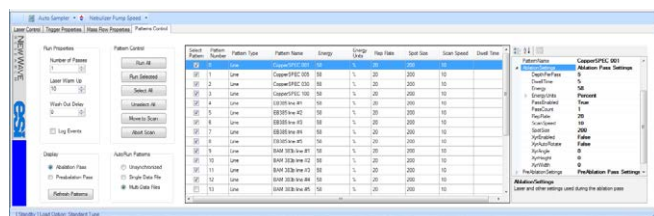


图 1. ICP-MS MassHunter 显示的 LA 模式列表

样品和标样

铜 CRM、欧洲标准物质 EB-385 (正式名称为 BAM-M385) 和 BAM-M383b、铝 CRM BAM-310 和钢 CRM D191-2 购自德国联邦材料研究与测试研究所 (德国柏林)。使用线锯将每种 CRM 切成合适尺寸。使用 30% HNO₃ 除去切割表面上的所有污染物。本研究的校准标样采用购自 CopperSpec 公司 (美国犹他州) 的最初开发用于 DC-Arc 光谱测定法的标样 COPPERSPEC 001、005、030 和 100。NIST 612 用于调谐和校准 LA-ICP-MS 系统。

结果与讨论

基质匹配校准

采用 001、005、030 和 100 四种固体 COPPERSPEC 标样用于基质匹配校准标样的配制，其中 11 种加标元素的浓度分别为 0.1、0.5、3 和 10 ppm。采用两种铜 CRM (BAM-M385 和 BAM-M383b) 作为未知样品与加标铜校准标样一起分析。采用 ⁶⁵Cu 作为内标 (ISTD) 校正 LA 系统中的各种波动、剥蚀率和 ICP-MS 的信号抑制/漂移。三种元素 (As、Se 和 Ag) 的代表性校准曲线表现出良好的线性，如图 2 所示。

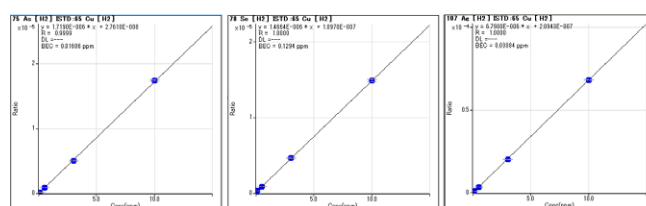


图 2. 使用 COPPERSPEC 铜基质标准品得到的 As、Se、和 Ag 的校准曲线

对 0.1 ppm 的最低浓度标样分析九次以确定方法检测限 (MDL)，该值等于九次分析的标准偏差的三倍。表 2 汇总了校准曲线的相关系数、灵敏度、背景等效浓度 (BEC) 和 11 种加标元素的 MDL。

表 2. LA-ICP-MS 方法的性能

元素	质量数	R	灵敏度 cps/ppm	BEC ppb	MDL ppb
Fe	56	0.9991	10500	104	21
Ni	60	0.9997	500	9	25
Zn	68	0.9992	1400	24	18
As	75	0.9999	1000	16	18
Se	78	1.0000	770	129	17
Ag	107	1.0000	4100	31	12
Sn	118	1.0000	6300	22	11
Sb	121	1.0000	6700	17	9
Te	125	1.0000	490	3	21
Pb	208	1.0000	10000	13	11
Bi	209	1.0000	16700	2	6

表 3 示出了两种铜 CRM 中 11 种元素的测定结果（平均值±五条单独剥蚀线的标准偏差）和标准浓度。测定浓度与标准值具有良好的一致性；测定值均处于 ±10% 偏差内或 CRM 的不确定值（给定误差范围）内。

在不同的三天内重复进行同样的分析，结果表现出良好的重现性。图 3 展示了三天内的平均测定浓度与标准值的回收率百分比对比结果。BAM-M383b 的结果具有较高的变异性，因为这种 CRM 中的痕量元素浓度要低得多（多数元素为个位数或亚 mg/kg (ppm) 级别），但数据表明 LA-ICP-MS 方法适用于定量分析固体铜中低至 ppm 级的痕量元素，所得到的准确度通常优于 ±10%。

表 3. BAM-M383b 和 BAM-M385 两种铜 CRM 中代表性元素的浓度测定值（5 条剥蚀线的平均值）与标准值

元素	BAM-M383b		BAM-M385	
	标准值 mg/kg	测定值 mg/kg	标准值 mg/kg	测定值 mg/kg
Fe	3.60 ± 0.60	3.92 ± 0.13	45.4 ± 1.4	43.5 ± 0.1
Ni	1.43 ± 0.18	1.59 ± 0.02	11.9 ± 0.8	12.0 ± 0.1
Zn	9.30 ± 0.40	9.69 ± 0.15	57.9 ± 4.0	61.6 ± 0.4
As	2.80 ± 0.40	3.05 ± 0.16	11.4 ± 0.8	11.7 ± 0.3
Se	1.17 ± 0.28	1.43 ± 0.13	7.20 ± 0.50	7.37 ± 0.64
Ag	10.60 ± 0.40	10.72 ± 0.36	28.6 ± 0.8	29.2 ± 0.4
Sn	0.80 ± 0.40	0.66 ± 0.04	18.0 ± 0.9	17.6 ± 0.5
Sb	1.69 ± 0.16	1.71 ± 0.13	19.9 ± 0.8	20.8 ± 0.6
Te	5.70 ± 0.90	5.94 ± 0.69	10.0 ± 0.4	10.1 ± 0.4
Pb	1.01 ± 0.17	1.03 ± 0.09	11.3 ± 0.5	12.6 ± 0.4
Bi	1.85 ± 0.21	1.98 ± 0.21	5.81 ± 0.17	6.18 ± 0.22

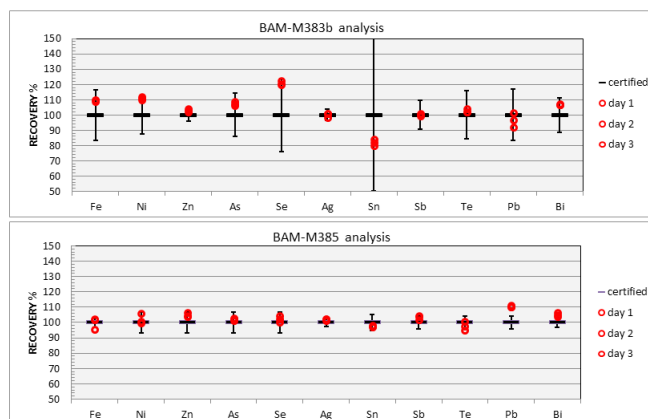


图 3. 三个不同日期内得到的校准（加标）元素的回收率

非基质匹配校准

在许多 LA-ICP-MS 应用中，无法获得或轻松合成已知或有证标样。在这些情况下，可基于特征明确的常用商业 CRM（如玻璃中的 NIST 612 痕量元素 CRM）采用非基质匹配校准 [7, 8]。使用 NIST 612 作为非基质匹配校准标样，通过 LA-ICP-MS 分析三种不同的金属 CRM 以评估方法的准确性。使用 BAM-M385（纯铜）、CRM-191-2（电机钢）和 BAM-310（98.5% Al, 1% Mg）作为样品进行分析，并使用 NIST 612 作为半定量标准品根据半定量分析校准对痕量元素浓度进行计算。分别将 Cu、Fe 和 Al 用作 BAM-M385、CRM-191-2 和 BAM-310 分析时的内标。NIST 612、BAM-M385、CRM-191-2 和 BAM-310 中元素的标准浓度汇总于表 4 中。

表 4. 四种 CRM 中元素的标准浓度。NIST 612 带下划线的值表示非标准元素的公认值

元素	NIST 612 mg/kg	BAM 385 mg/kg	CRM 191-2 mg/kg	BAM 310 mg/kg
Mg	<u>61</u>	29.1 ± 1.3		9940 ± 150
Al	*10584	28.6 ± 2.5	9850 ± 60	内标
Si	*327225	(7.2 ± 1.5)	32670 ± 120	797 ± 12
Ti	50.1 ± 0.8	3.83 ± 0.17	24 ± 2	30.1 ± 1.1
Cr	<u>37</u>	9.81 ± 0.2	314 ± 6	9.0 ± 1.2
Mn	39.6 ± 0.8	10.1 ± 0.2	1334 ± 19	30.7 ± 1.1
Fe	51 ± 2	45.4 ± 1.4	内标	705 ± 12
Co	35.5 ± 1.2	6.93 ± 0.15		
Ni	38.8 ± 0.2	11.9 ± 0.8	224 ± 4	24.4 ± 1.4
Cu	37.7 ± 0.9	内标	165 ± 3	16.9 ± 0.9
Zn	<u>37.9</u>	57.9 ± 4.0		86 ± 4
As	<u>33</u>	11.4 ± 0.8	18 ± 3	
Se	<u>15.2</u>	7.2 ± 0.5		
Ag	22.0 ± 0.3	28.6 ± 0.8		
Cd	<u>28</u>	5.8 ± 0.3		23.7 ± 0.7
Sn	<u>38</u>	18.0 ± 0.9	50 ± 5	23.8 ± 0.8
Sb	<u>38</u>	19.9 ± 0.8		
Pb	38.57 ± 0.2	11.3 ± 0.5		34.7 ± 2.5
Bi	<u>29.8</u>	5.81 ± 0.17		

* 信息值

使用每种 CRM 的基底金属作为内标来校正标样 (NIST 612) 和样品 (金属 CRM) 之间剥蚀速率的差异, 并校正分析过程中的任何系统偏差。在固体标样中找出低、中和高质量数的多元素内标不太现实, 因此受质量数漂移的影响和信号抑制可能造成 LA-ICP-MS 中高质量数和低质量数元素的定量值产生更加明显的错误。

采用在基质匹配校准方法中所用的相同 LA 和 ICP-MS 条件。测量每个样品的五条线 (约 700 μm 长), 并使用半定量数据分析模式测定样品中元素的浓度。使用背景信号校正数据背景, 该背景信号采用相同采集方法和激光设置, 但以 0 J/cm 的 LA 能量密度获得, 因此未发生样品剥蚀。

图 4 显示了 19 种元素的半定量结果, 用相对于标准值的回收率百分比表示。五条单独线分析中每条线所得的五个独立结果以圆圈表示。矩形和误差线分别是五条线分析的平均值和标准偏差。BAM-M385 中一些元素如 Mg、Ti 和 Se 的标准偏差很大, 这可能表明将这些元素掺入金属基质中出现一定的不均匀性, 并说明需要取多线分析的平均值 (本方法就是这样)。大部分其他元素的标准偏差很小, 表明这些元素在样品中均匀地分布。

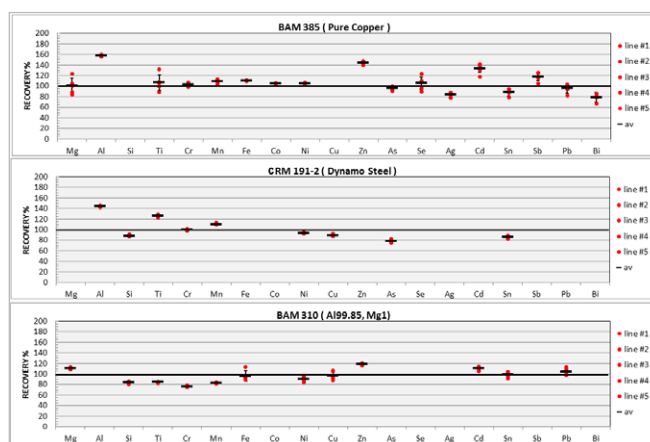


图 4. 19 种元素的结果, 以相对于标准值的回收率百分比表示

除 BAM-M385 中的 Al (158%) 之外, 其他所有元素的平均回收率均处于标准值的 50% 范围内。使用氦碰撞池模式或较高温等离子体条件 (氦气载气流速降至 1.05 L/min) 并未提高回收率, 因此多原子离子造成的质谱干扰不会导致高回收率。而 LA 过程中的元素分级分离很可能是高回收率的原因。虽然使用非基质匹配的半定量校准所得结果的准确度比使用基质匹配校准的准确度差, 但这种方法简单、可适用于多种材料, 倘若没有匹配的校准标样并且可接受较低准确度 (如用于筛选分析), 这是一种很有用的方法。

结论

本文从准确度方面评估了采用 LA-ICP-MS 分析高纯度金属的两种校准方法。使用基质匹配的铜校准标样能够准确分析铜 CRM 中的痕量元素，所得结果与标准值的偏差在 $\pm 10\%$ 范围内。然而，在许多 LA-ICP-MS 应用中，无法获得或轻松制备已知或有证标准品。使用市面上最常见的 CRM 之一（即 NIST 612）的非基质匹配校准所得结果的准确度大部分在 $\pm 50\%$ 范围内，这表明这种方法可能会很有效，具体取决于分析目的。

可以预见，随着硬件的不断发展，非基质匹配校准的准确度将会提高，届时 LA-ICP-MS 将成为更有吸引力的技术，广泛用于各种应用。

参考文献

1. J. Gonzales et al, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 1108-1113
2. B. Wagner, A. Nowak, E. Bulska, K. Hametner and D. Gunther, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, 402, 1667-1677
3. R.E. Russo, X.L.Mao, O.V. Borisov and Haichen Liu, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15, 1115-1120
4. P. K. Diwakar et al, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 339-346
5. V. Mozna, J. Pisonero, M. Hola, V. Kanicky and D. Gunther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21, 1194-1201
6. J. Koch, A. von Bohlen, R. Hergenroder and K. Niemax, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19, 267-272
7. N.J.G Pearce. et al, *Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 1997, 21, 115-141
8. M. Guillon et al, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1581-1589

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，2015
2015年8月13日，中国出版
出版号：5991-6156CHCN



Agilent Technologies