

ICP-MS/MS 地球化学应用文集



使用 8900 ICP-MS/MS 开辟地球化学研究的新途径

您或许已经体验过用于地球化学、采矿和金属行业的安捷伦 AA、MP-AES、ICP-OES 和 ICP-MS 原子光谱系列产品。那么，您应该已经了解了安捷伦仪器卓越的稳定性、干扰消除能力、安全性、快速分析能力、成本节省以及无与伦比的准确性。

2012 年，安捷伦首次推出 ICP-MS/MS 技术，这是 ICP-MS 的一个新类别，可用于地球化学和其他严苛应用。同时，该技术为您推进并定义前沿研究应用的全新性能标准创造了契机。

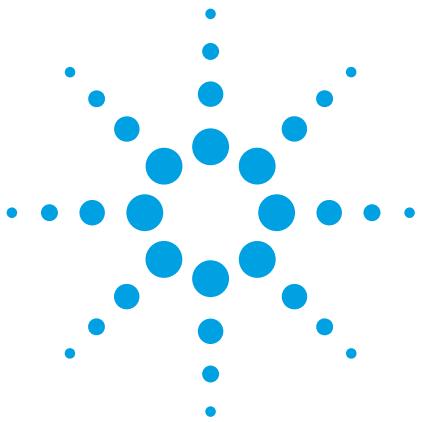
通过安捷伦全新 8900 ICP-MS/MS 带来的技术进步，您将能实现：

- 之前的 ICP-MS 无法实现的地质样品中痕量元素的准确测定
- 通过简单的气体化学反应消除同质异位素干扰（如 Rb/Sr），这在激光剥蚀 LA-ICP-MS 分析中非常必要
- 对 LA-ICP-MS 中多元素分析的快速瞬时信号具有出色的灵敏度

以下是我们有关地球化学和采矿的一系列应用简报：

- 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
- 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
- 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对矿泉水进行硫同位素比例分析
- 利用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 消除氢化物离子 (MH^+) 对稀土元素的干扰
- 使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 对高纯度 Nd_2O_3 中的痕量稀土元素进行常规测定

点击[此处](#)，获取 300 篇同行评审论文，了解创新安捷伦 ICP-MS/MS 系统如何帮助上百个实验室将研究扩展到全新领域的更多信息。



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

应用简报

作者

Glenn Woods

安捷伦科技（英国）有限公司
英国斯托克波特

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 ($M/\Delta M$) 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

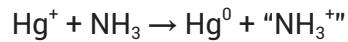
精确质量数：^{203.973481}Hg; ^{203.973037}Pb

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

“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 Hg^0 ，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。

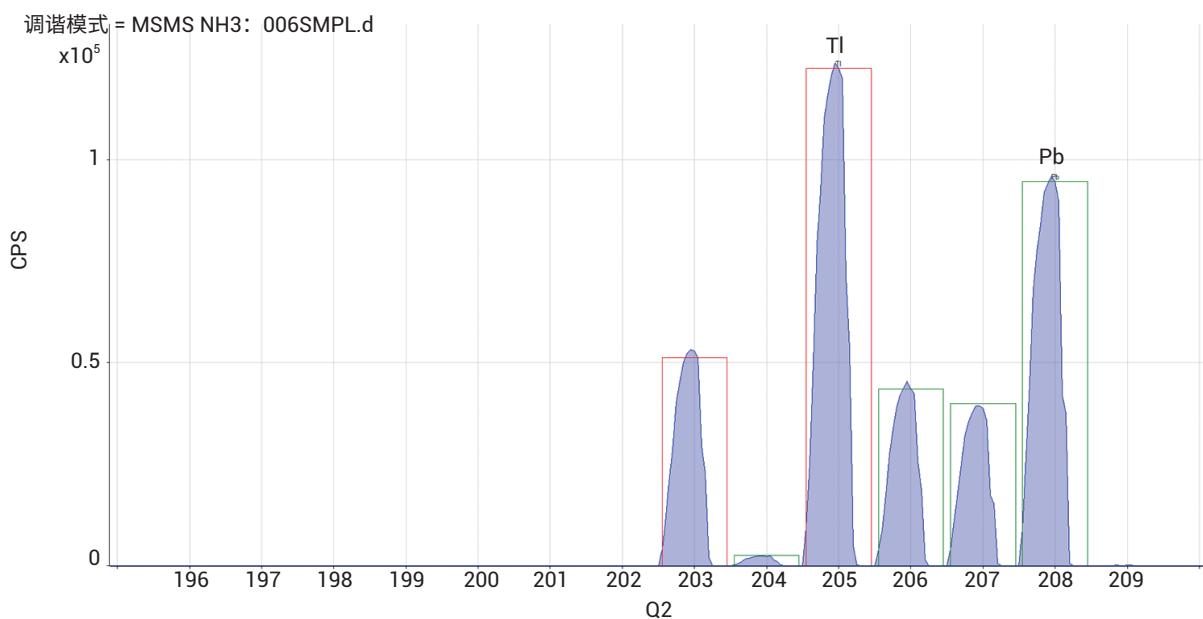


图 1. 含有 1 ppb Pb 和 Tl 以及 10 ppb Hg 的溶液在氨气 MS/MS 反应模式下的谱图 (Hg 已经从质谱中完全除去)。氨气反应模式下 Pb 和 Tl 的同位素丰度 (理论模板重叠)，峰与理论模板相符

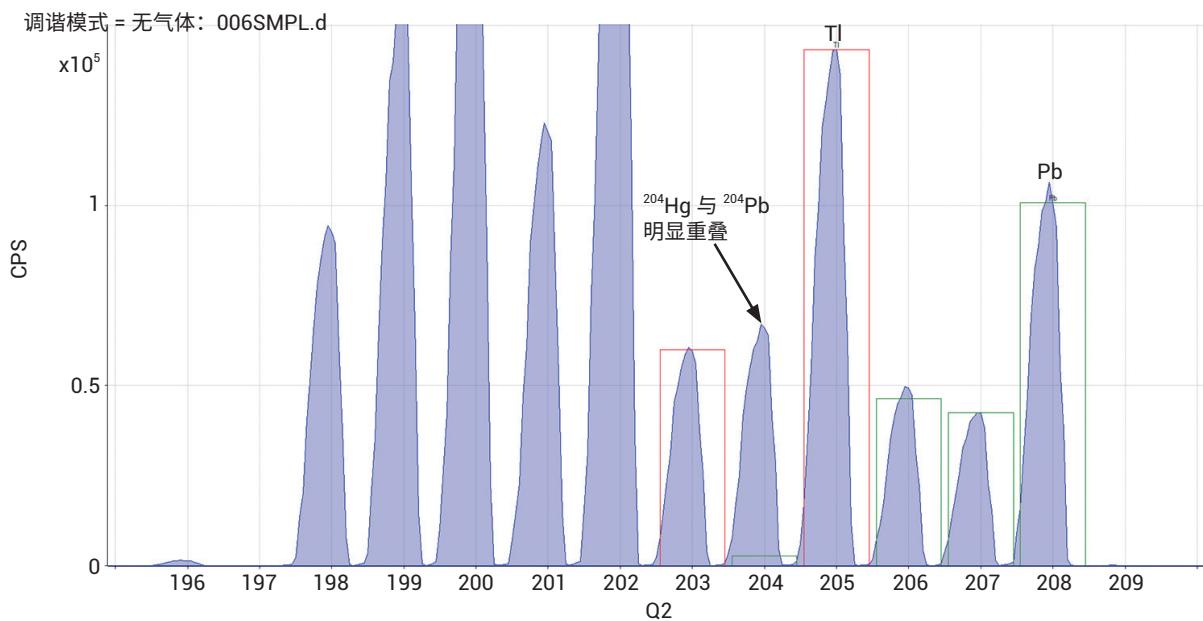


图 2. 含有 1 ppb Pb 和 Tl 以及 10 ppb Hg 的溶液在无气体时的谱图，可观察到 ^{204}Pb 上明显的 ^{204}Hg 同位素重叠

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 $\mu\text{g}/\text{L}$) 加标 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ Hg 和 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 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。

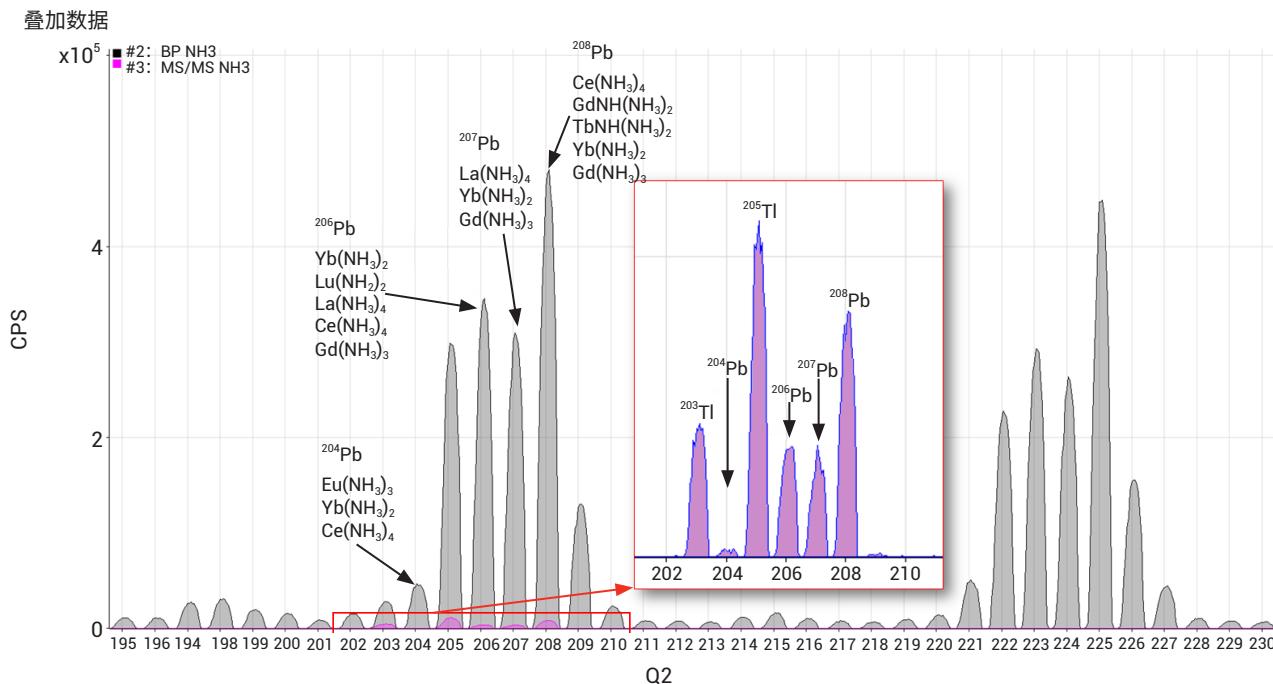


图 3. 使用单四极杆带通模式测得的加标 Hg 和 REE 混合物的 NIST 981 Pb 标样的反应产物离子。所有测定的质量数均有来自 REE-氨簇的峰，而且 Pb 同位素被干扰物掩盖。在 MS/MS 模式（叠加图和内插图）下，完全消除了簇干扰，可观察到真正的 Pb 和 Tl 信号

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	$\text{Ce}(\text{NH}_3)_4$; $\text{GdNH}(\text{NH}_3)_2$; $\text{TbNH}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Yb}(\text{NH}_3)_2$; $\text{Gd}(\text{NH}_3)_3$

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 样品的结果。虽然铀与氨气部分反应，但可以使用 $\text{U}(\text{NH})$ 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。

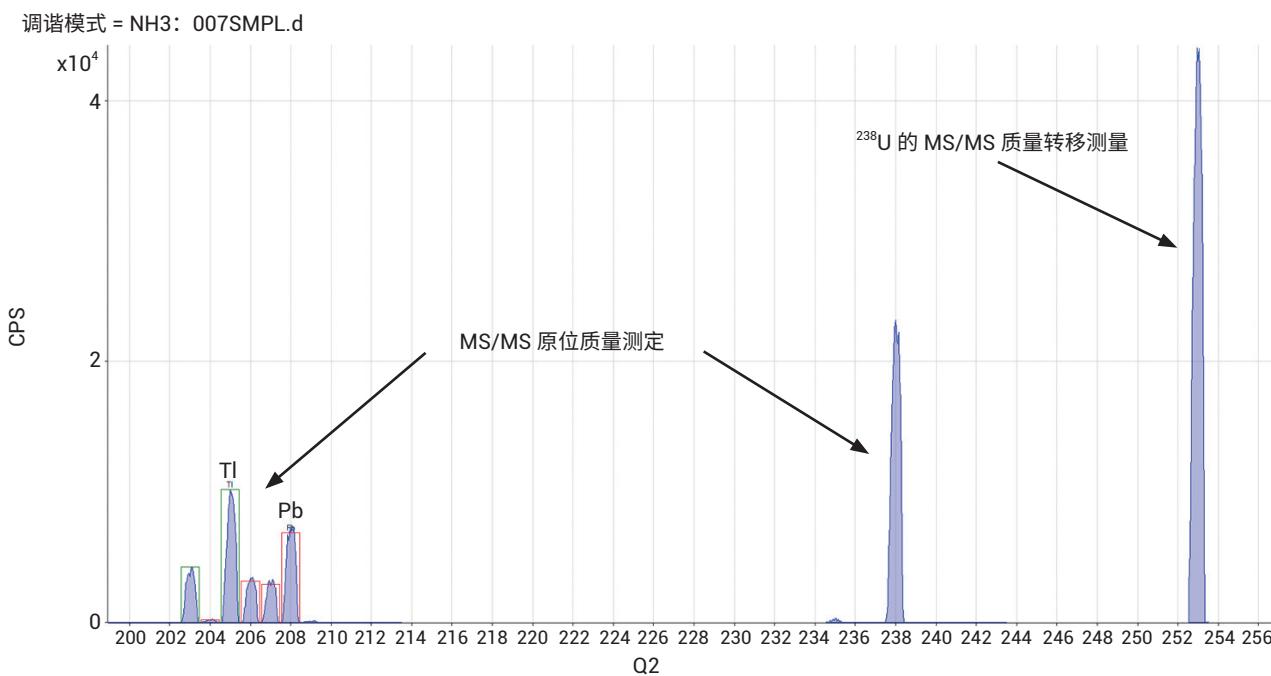


图 4. 加标 Hg 和 REE 的 NIST 981 的 MS/MS 氨气反应模式。所有铅同位素上均未发现干扰。此仪器还同时进行铀的原位质量和质量转移测量

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 ($<>^{204}\text{X}$) 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。

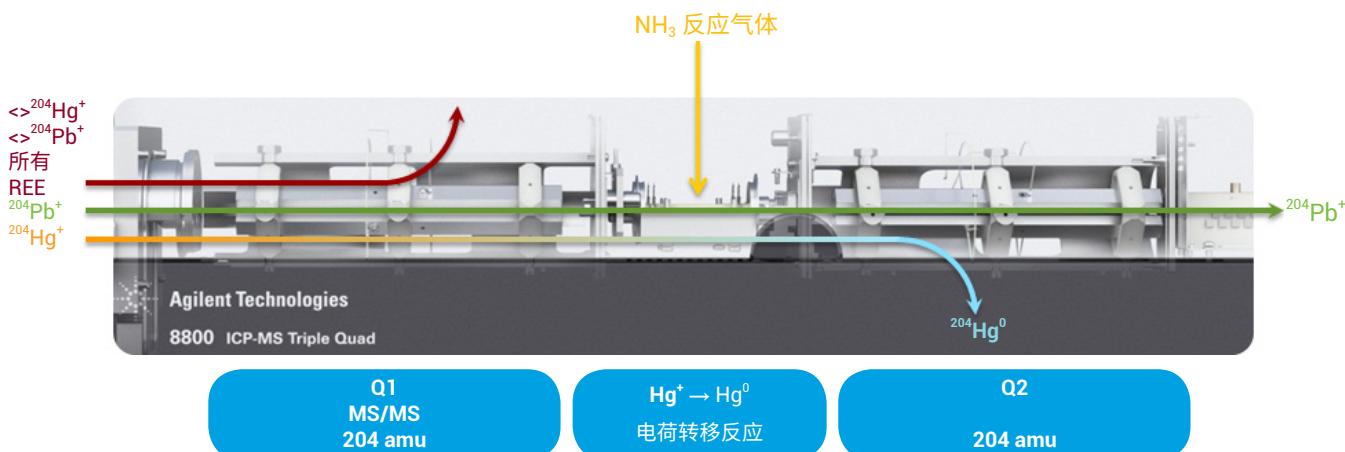


图 5. 去除 Hg 干扰的 MS/MS 反应模式示意图。Q1 设置为 m/z 204，剔除了所有非 204 amu ($<>^{204}\text{X}$) 的离子

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

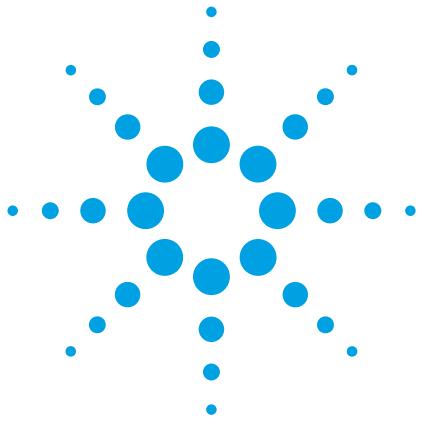
www.agilent.com

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





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。

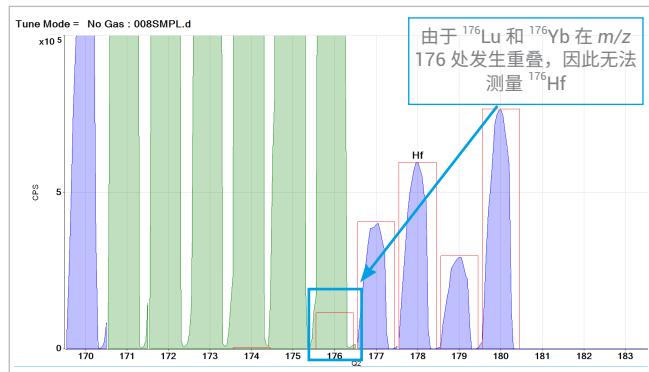


图 1. 存在 Lu 和 Yb 基质时的 Hf (红色峰模板)。由于 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 对 m/z 176 处信号的影响，模板峰与 ^{176}Hf (以蓝色轮廓突出显示) 的匹配结果不佳

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：

- 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
- 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 (在氮气中混入 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 $\text{M} + 82$ 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。

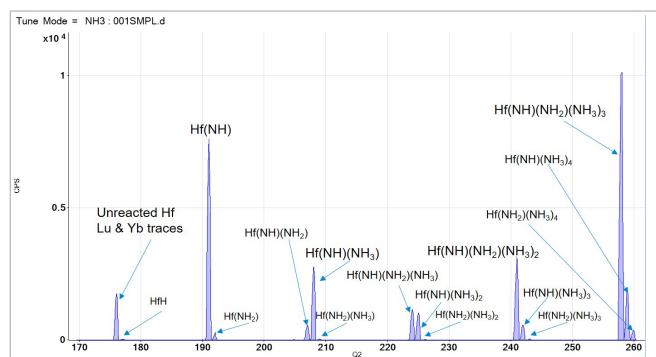


图 2. m/z 170 至 m/z 260 的产物离子扫描显示了由 ^{176}Hf 母离子形成氨加合反应产物离子 (Q1 设置为 m/z 176)

^{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。

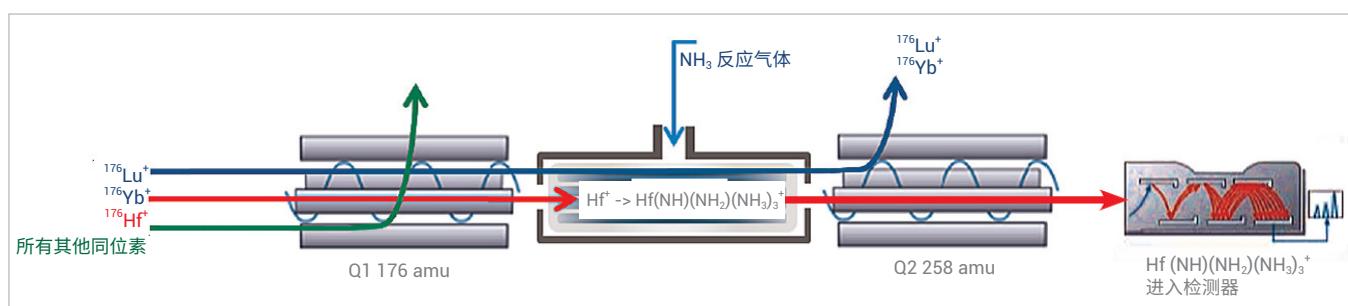


图 3. MS/MS 模式下， ^{176}Hf 同位素与氨气池气体的反应示意图

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。

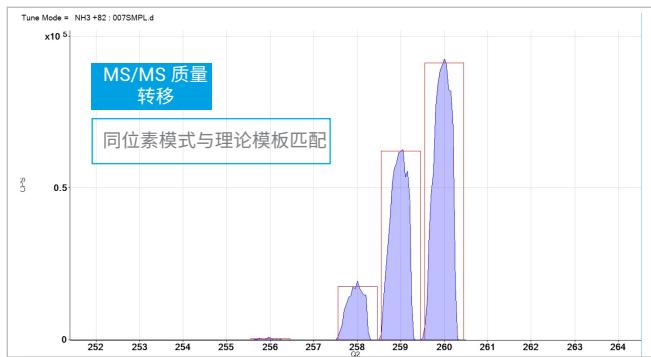


图 4. $\text{Hf}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_3^+$ 团簇形式的 Hf 同位素中性获得扫描结果；理论 Hf 同位素丰度以红色显示，证明了产物离子谱图中的同位素比保持不变

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 SO_4^{2-}

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. NH_3 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. NH_3 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 NH_3 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 NH_3 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

样品	无气体单四极杆		NH ₃ 单四极杆带通		NH ₃ MS/MS	
	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

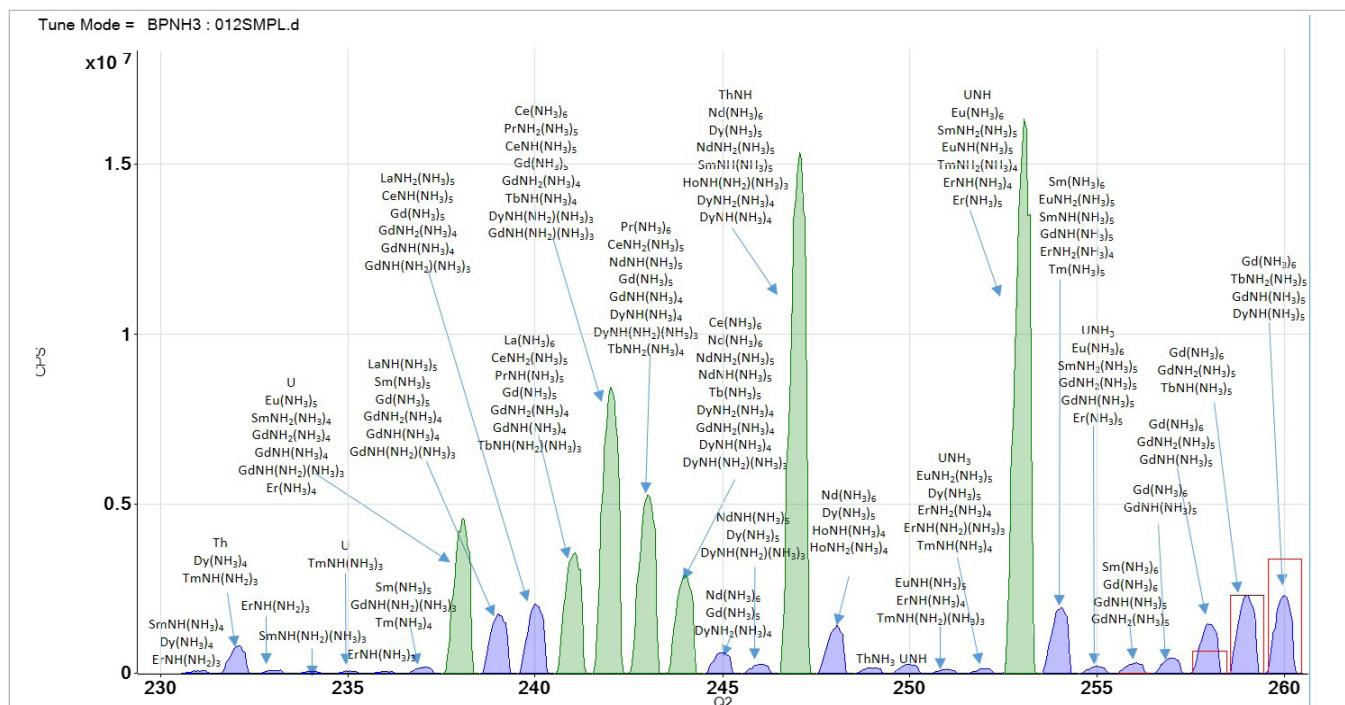


图 5. 单四极杆带通模式下使用氨气作为反应气体时采集的矿物品质谱图。所测得的 Hf 同位素模式（最右侧）匹配度较差，表明在单四极杆模式下存在干扰物质。图中展示了一些在反应池中形成的氨簇离子的示例

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 ($Q_2 = Q_1 + 82 \text{ amu}$) 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。

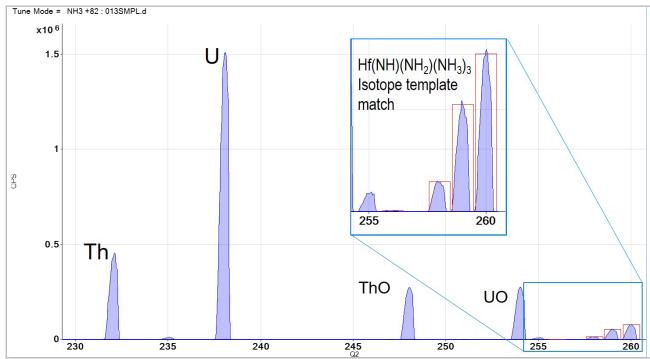


图 6. 测得的矿物样品质谱图, Hf 采用 NH_3 质量转移模式, 其他同位素均采用原位质量模式。Hf 同位素模式表明单四极杆模式下的所有干扰物质问题 (如图 5 所示) 均得到解决

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 NH_3 作为反应气体可消除 ^{176}Lu 和 ^{176}Yb 在 ^{176}Hf 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 (^{176}Lu 、 ^{176}Yb 和 ^{176}Hf) 之外的所有离子。由于仅 Hf 易于与 NH_3 发生反应, 因此可通过 m/z 258 处最合适的簇离子轻松测量 ^{176}Hf , 有效避免了与 Lu 和 Yb 的同质异位素重叠。与 ^{177}Hf 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。

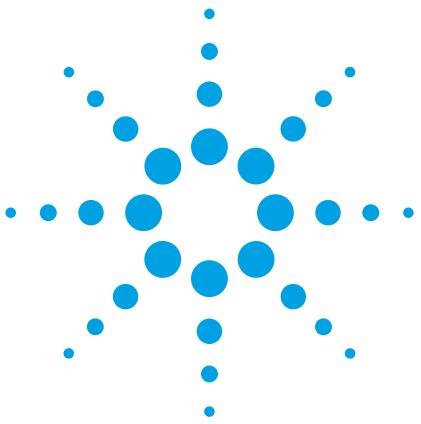
本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 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



使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对矿泉水进行硫同位素分馏分析

应用简报 食品安全，地球化学

作者

Naoki Sugiyama

安捷伦科技公司
日本东京



前言

稳定同位素地球化学是地质学的一个分支，主要研究天然材料的年龄、它们的来源以及自形成以来所经历的过程^[1]。稳定同位素分析也用于生物地球化学研究中监测生态系统中的元素循环^[2] 以及鉴定食品溯源和考古学中的地理/地区差异。在稳定同位素研究所关注的元素（氢、碳、氮、氧和硫）中，使用 ICP-MS 进行水溶液分析仅能实现硫的测定，而采用传统四极杆 ICP-MS 连硫的测定也较为困难。



Agilent Technologies

自然界中硫的两种主要稳定同位素的相对丰度相差极大，其中 ^{32}S 的丰度为 94.99%，而 ^{34}S 为 4.25%，因此 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比值可用于表征样品。在硫的稳定同位素分析中，计算 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 相对于标准物质的同位素比值的变化，以 ^{34}S 丰度的偏差值或 δ 形式进行报告，所用标准物质为来自代亚布罗峡谷陨石的陨硫铁（硫化铁）矿，称为 δVCDT （维也纳代亚布罗峡谷陨硫铁）。 ^{34}S 丰度的自然变化用千分率或“千分比”（‰）来表示，由于存在氧化还原反应，此变化约为 -50‰ 至 +40‰（偶尔也会更大）。天然 S 同位素分馏的一些示例值见表 1^[3]。

表 1. 自然界中的硫同位素分布

来源	相对于 VCDT 的 $\delta^{34}\text{S}$ (‰)
火成岩	0
沉积岩	-40 至 +40
海水 SO_4	+21
大气 SO_4	-30 至 +30
地表水/地下水 SO_4	-22 至 +135
土壤（有机硫）	-30 至 +30
蔬菜（有机硫）	-34 至 +32
动物（有机硫）	-10 至 +22
化石燃料（有机硫）	-11 至 +28

硫同位素比 (IR) 分析大都通过气相同位素比质谱 (IRMS) 来完成，但是 ICP-MS 技术的最新发展极大地提高了该技术准确测量低浓度硫的能力。在本研究中，我们考察了新型高灵敏度 ICP-MS 仪器 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 分析矿泉水中低浓度 S IR 时的性能。在 MS/MS 模式下操作 ICP-MS/MS 可消除 O_2^+ 对 S 的质谱干扰，实现对两种硫同位素的测量，从而提供一种更快、更简便的 S 同位素分析技术。

实验部分

硫 IR 分析方法：质量歧视校正、基质效应和背景控制

要利用 ICP-MS 实现精准的 IR 分析，必须对仪器的质量歧视进行校正，并且必须控制样品基质效应。

使用样品-标准品交叉进样对仪器进行质量歧视校正是 ICP-MS 同位素比分析中的典型方法。在每个样品之前和之后测量已知 S 同位素组成的标准溶液，利用两次标准品测量得到的平均 IR 对样品 IR 进行校正。采用 0.5 ppm 的 IAEA-S-1 溶液作为质量歧视校正标准品^[4]。

样品基质也会影响 ICP-MS 中不同质量离子的相对传输，进而影响质量歧视和测得的 IR。为了消除这种影响，可使用螯合技术在分析之前去除样品基质^[5]。或者，可使用一致的基质来稀释所有样品和标准品以减小样品基质组成的差异。在本研究中，使用含 50 ppm 钙 (Ca) 和 100 ppm 氯化钠 (NaCl) 的溶液对质量歧视标准品和样品进行稀释。该稀释剂的使用可以减小基质差异，否则基质差异会引起质量歧视的波动。基质空白中的 S 浓度约为 0.7 ppb，这一浓度不足以影响 IR 分析的准确度。

使用一致的基质进行样品稀释，避免了耗时的基质去除过程。8900 ICP-MS/MS 的高灵敏度和低 S 背景使这种基质稀释方法得到了应用。硫普遍存在于实验室消耗品、备件和许多仪器组件中，通常会导致较高的元素背景信号。为最大程度减小 ICP-MS 硬件的影响，8900 #100（高级应用配置）ICP-MS/MS 氩气流路中的关键组件已经被惰性更高的材料所替代。这样成功减小了 S（和 Si）的背景信号，最终 S、Si（和 P）的检测限指标为 < 50 ppt¹。在最近的一项研究中，使用 8900 #100 ICP-MS/MS 以 10^4 cps/ppb 的灵敏度测量 S，得到超纯水中 S 的背景等效浓度 (BEC) 低于 100 ppt^[6]。

仪器

采用配备标准 Ni 锥和 x 透镜的 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#100, 高级应用配置)。采用 PFA 雾化器替代标准玻璃同心雾化器，在自吸模式下运行，可得到更高的信号精度。

使用 Agilent 8900 #100 在 MS/MS 质量转移模式下以 O_2 作为反应池气体，对两种丰度最高的 S 同位素 ^{34}S 和 ^{32}S 进行测量^[6]。通过将 S^+ 转移至新的质量数，消除了 m/z 32 处 $^{16}O_2^+$ 对 S 的主要同位素 $^{32}S^+$ 以及 m/z 34 处 $^{16}O^{18}O^+$ 对次要 ^{34}S 同位素的多原子干扰。 S^+ 易于与 O_2 池气体反应形成产物离子 SO^+ ，而 O_2^+ 干扰物质不会以相同的途径与 O_2 池气体反应。因此，在 $M + 16$ amu 处测量 SO^+ 产物离子不会受到干扰 (m/z 48 处为主要 $^{32}S^{16}O^+$ 同位素产物离子, m/z 50 处为 $^{34}S^{16}O^+$)。调谐条件和方法参数汇总于表 2。

表 2. Agilent 8900 ICP-MS/MS 调谐和方法条件

	调谐参数	值
等离子体	RF 功率 (W)	1550
	采样深度 (mm)	8.0
	雾化器气体流速 (L/min)	0.90
	尾吹气流速 (L/min)	0.30
透镜	提取电压 1 (V)	-80
	提取电压 2 (V)	-150
	Omega 透镜电压 (V)	10.0
	Omega 偏置电压 (V)	-120
反应池	八极杆偏置电压 (V)	-5.0
	轴向加速 (V)	2.0
	动能歧视 (V)	-8.0
	反应池气体	氧气
	反应池气体流速 (mL/min)	0.45

	方法参数	值
数据采集	积分时间 (s)	^{32}S 和 ^{34}S 分别为 1 和 5
	扫描次数	1000
	重复次数	10
冲洗	1% HNO_3 冲洗时间 (s)	20
	50 ppm Ca/100 ppm NaCl 冲洗时间 (s)	30
蠕动泵	提升时间 (s)	30
	稳定时间 (s)	30

图 1 展示了使用 MS/MS 方法获得的硫的谱图，可以清楚地看到该方法对于 ^{32}S 和 ^{34}S 具有高灵敏度和低背景。

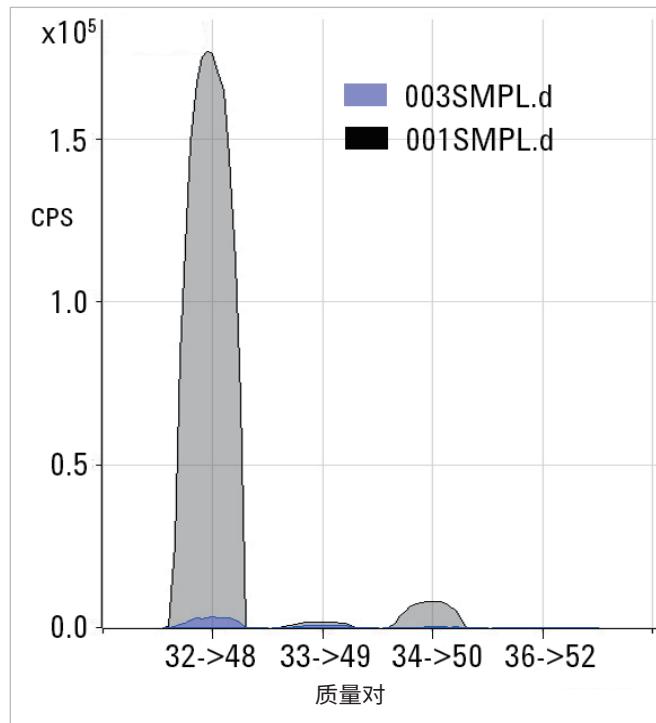


图 1. 10 ppb 硫溶液 (灰色) 和空白溶液 (蓝色) 的 MS/MS 谱图

1. 出厂测试期间，在每台 Agilent 8900 高级应用和半导体配置仪器上均对该指标值进行了验证

样品与样品前处理

硫同位素有证标准物质 (CRM) IAEA-S-1 ($^{34}\delta_{\text{VCDT}} = -0.3\text{\textperthousand}$) 和 IAEA-S-2 ($^{34}\delta_{\text{VCDT}} = +22.7\text{\textperthousand}$) 购自美国国家标准技术研究院 (NIST, Gaithersburg, MD, USA)。将每种 CRM 缓慢溶解于稀硝酸中，并稀释至适当的浓度。基质空白为含 50 ppm Ca (SPEX Certiprep, US) 和 100 ppm NaCl (Wako Pure Chemical Industries Ltd, Japan) 的 1% 硝酸溶液 (Temapure 100: Tama Chemicals Co. Ltd, Japan)。该溶液也用于稀释标准品和样品。

将海水和矿泉水样品稀释 10–2000 倍，使 S 浓度在 0.2–0.8 ppm 范围内。浓度匹配有利于准确的同位素比分析，因为在这些浓度下， ^{32}S 以模拟模式进行测量，而 ^{34}S 以脉冲计数模式进行测量。浓度匹配还消除了由检测器死时间引起的任何潜在误差（对于质量数 32，仪器默认死时间为 36.3 ns）。

结果与讨论

合成样品分析

配制硫同位素 CRM IAEA-S-1 和 IAEA-S-2 以及两种 CRM 的两种混合物, 得到理论 $^{34}\delta_{\text{VCDT}}$ 值为 -0.3、5.4、11.2 和 22.6 的四个样品。每种混合物的 S 浓度为 0.5 ppm。对 S IR 进行六次测量 (按照前述方法用标准品进行校正)。

图 2 展示了 IAEA-S-1 质量歧视标准品的原始 IR 数据以及 CRM 混合样品校正后的 IR 数据。测定四种 CRM 混合物的平均 $^{34}\delta$ 值和误差（标准偏差的两倍），并对各种混合标准品的实测值与理论值作图。结果如图 3 所示，图中表明获得了良好的线性。

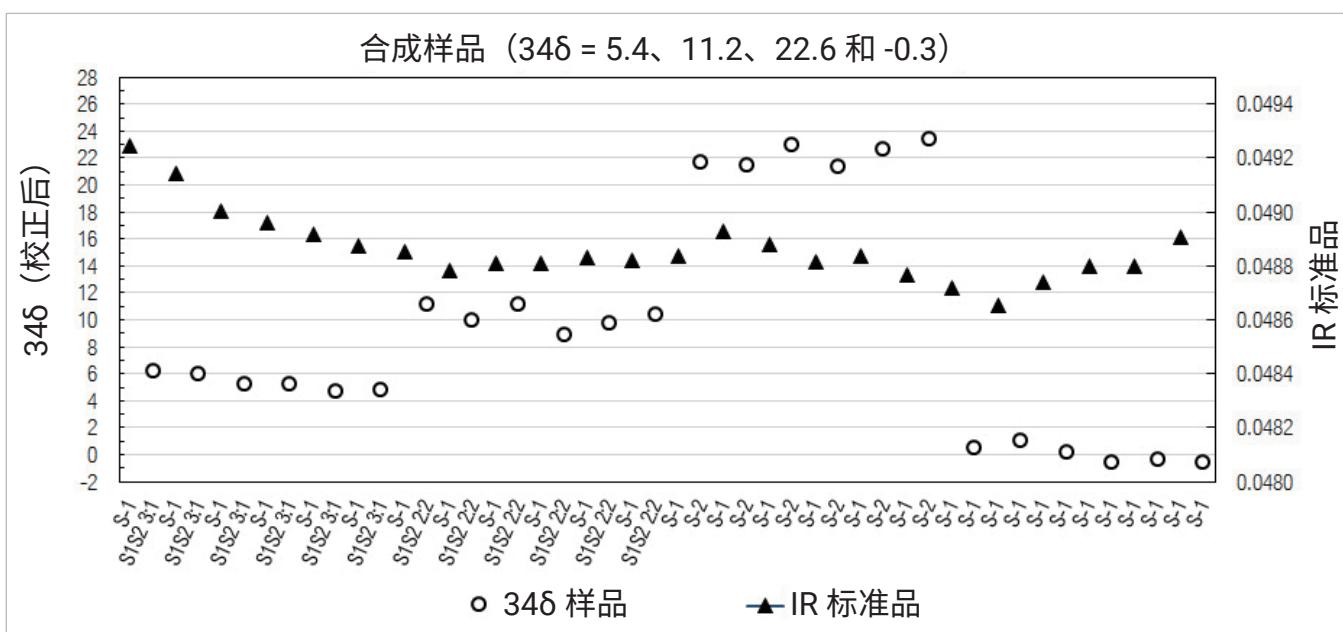


图 2. 交叉进样质量歧视标准品 IAEA-S-1 的原始 IR 分析结果 (三角形) 和四种同位素 CRM 混合物在六次独立测量中得到的校正后的 S IR 结果 (点)

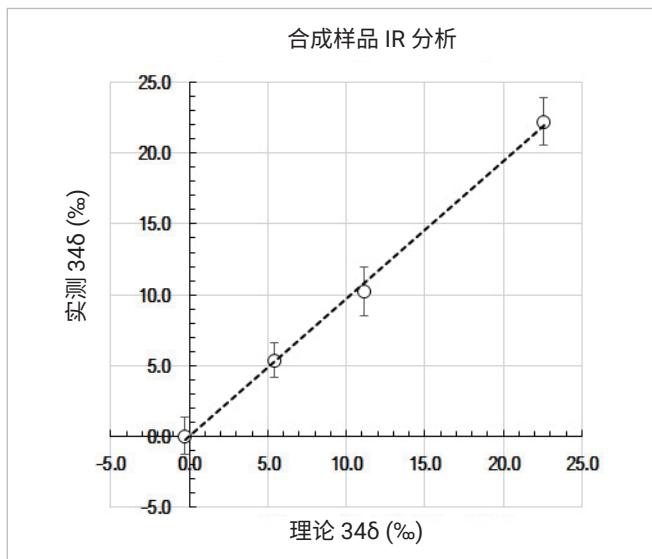


图 3. 四种 IAEA CRM 混合物的硫 IR 分析平均结果

水样分析

三种不同品牌的矿泉水购自日本东京当地的商店。配制矿泉水样品进行分析，同时对日本河水 CRM JSAC 0301 (购自日本分析化学会)、采集自日本北部 IKAHO 温泉的泉水、NASS 5 海水 CRM (加拿大国家研究委员会) 以及 Tamapure-AA 100 高纯度硫酸 (Tama Chemicals Co., Ltd.) 进行分析。

在进行 IR 测量之前，对每个样品中的硫浓度进行检测以确定适当的稀释倍数。样品的稀释倍数如表 3 所示。每个样品测量 10 次，计算平均值和标准偏差。图 4 展示了平均 IR 和 IR 误差 (标准偏差的两倍)。

表 3. 稀释倍数

样品	稀释倍数
矿泉水 A	10
矿泉水 B	10
矿泉水 C	1000
JSAC 0301: 日本河水 CRM	10
IKAHO 温泉水	1000
NASS 5	2000
高纯度硫酸	50000

结果表明所有样品 (包括三个不同品牌的矿泉水) 的硫同位素比存在明显差异。从海水标准物质中测得的 $^{34}\delta$ 值为 +21.5‰，与全球海水的平均海水硫酸盐值 +21‰ 十分一致 (见表 1 和参考文献 3)。

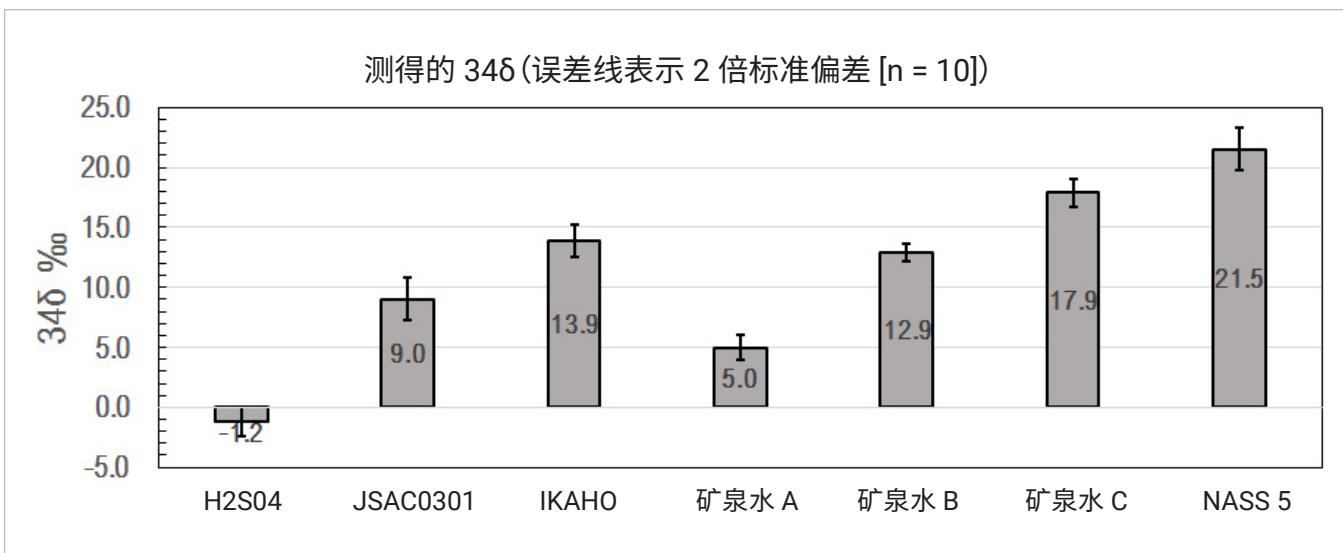


图 4. 从硫酸、河水 CRM、泉水、3 种市售矿泉水 (品牌 A、B 和 C) 和海水 CRM 中测得的硫 IR

这种硫同位素分析的新型快速 ICP-MS/MS 方法可用于鉴定水源的自然特征、监测季节和生物地球化学变化并测定人造硫源对环境的影响。

结论

Agilent 8900 高级应用配置 ICP-MS/MS 非常适合于 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 同位素比分析，其能够为自然系统中的样品表征或监测人为影响提供有价值的信息。8900 ICP-MS/MS 提供了低背景和高灵敏度的硫分析技术，使我们开发出一种只需在分析之前用基质空白稀释样品的新方法。采用样品/标准品交叉进样校正所有仪器的质量歧视或漂移。

通过在 MS/MS 模式下操作 8900 ICP-MS/MS 并以 O_2 作为反应池气体，成功避免了由于 O_2^+ 与 $^{32}\text{S}^+$ 和 $^{34}\text{S}^+$ 重叠所引起的质谱干扰问题。将此 S IR 分析方法应用于各种样品，包括三种矿泉水、一种河水 CRM、一种海水 CRM、一种温泉水和高纯度硫酸，获得了 1‰–1.5‰（标准偏差的两倍）的优异同位素比精度。

参考文献

1. J. Ryu, R.A.Zierenberg, R.A. Dahlgren et al, 2006, Chemical Geology 229 : 257-272 [2]
2. R. Tostevin, A. V. Turchyn, J. Farquhar, D. T. Johnston, D. L. Eldridge, J. K. B. Bishop and M. McIlvin, 2014, Earth and Planetary Science Letters, 396, 14-21
3. T.B. Coplen et. Al., 2002, Pure and Applied Chemistry, 74 (10), 1987-2017
4. National Institute of Standards and Technology certificate sheet for Reference Material 8554 - IAEA-S-1 (Sulfur Isotopes in Silver Sulfide), https://www-s.nist.gov/srmors/view_msds.cfm?srn=8554
5. X. K. Zhu, A Makishima, Y. Guo et al, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, 220, 21-29
6. K. Nakano, 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定超低含量的磷、硫、硅和氯, 安捷伦应用简报 5991-6852CHCN (2016)

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。

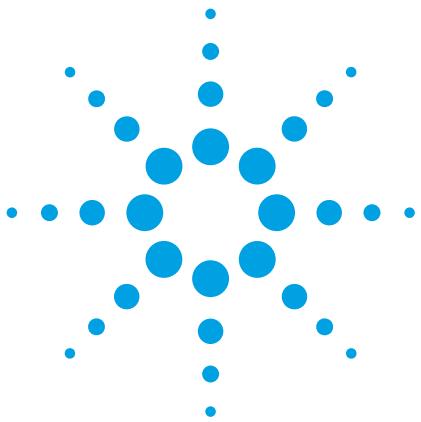
本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2016

2016 年 9 月 14 日, 中国出版
出版号: 5991-7285ZHCN



Agilent Technologies



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 (ORS³) 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 ($M0^+$) 的干扰。由于 MH^+ 干扰强度低于 $M0^+$ 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}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。

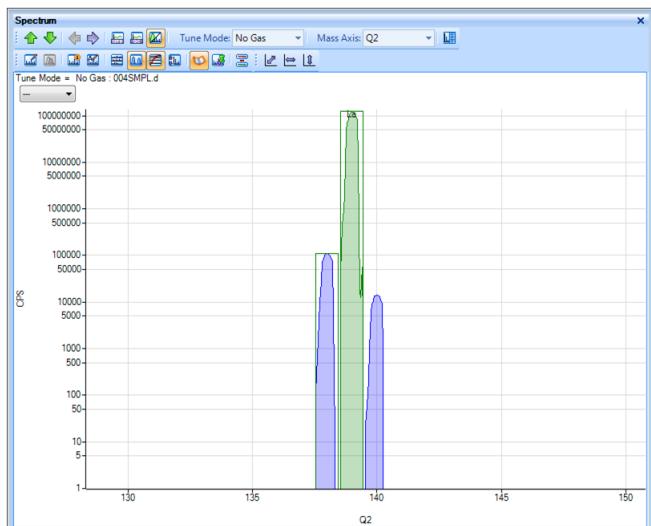


图 1. 使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 获得的 10 ppm 镧的质谱图 (对数坐标)

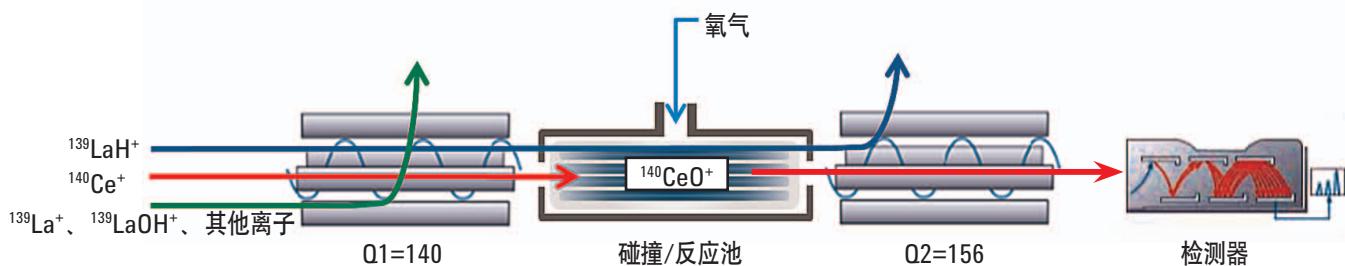


图 2. 反应池内通入氧气, 通过加氧反应, MS/MS 质量转移模式测定 La 基质中的 Ce。将 Q1 设为 m/z 140, 允许 $^{140}\text{Ce}^+$ 和任何其他 m/z 140 的离子通过反应池, 而所有其他离子不能通过。在反应池中, Ce 与氧气反应在 m/z 156 处形成 CeO^+ 。将 Q2 设为 m/z 156, 从而允许 CeO^+ 通过到达检测器。由于 $^{139}\text{LaH}^+$ 不与氧气反应, 因而不能通过 Q2

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
	偏转透镜电压	+16
池条件	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

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 HNO₃ (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。

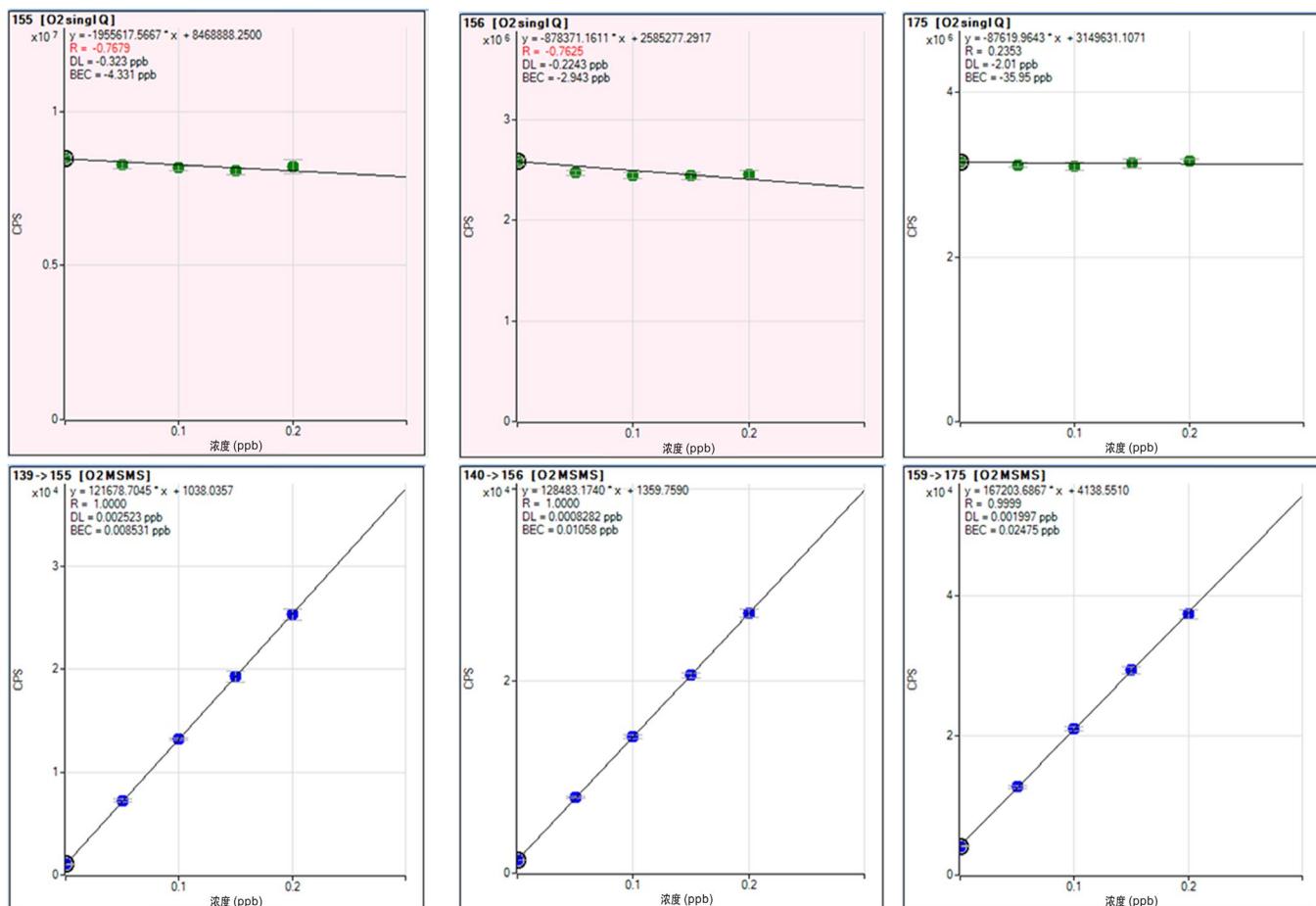


图 3. 氧气质量转移方法的校准曲线：50 ppm Ba 基质中的 La (左图)，50 ppm La 基质中的 Ce (中图) 和 50 ppm Gd 基质中的 Tb (右图)。上行的校准曲线在单四极杆扫描模式下获得，而下行的校准曲线则在 MS/MS 扫描模式下获得

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 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，能够排除氯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。

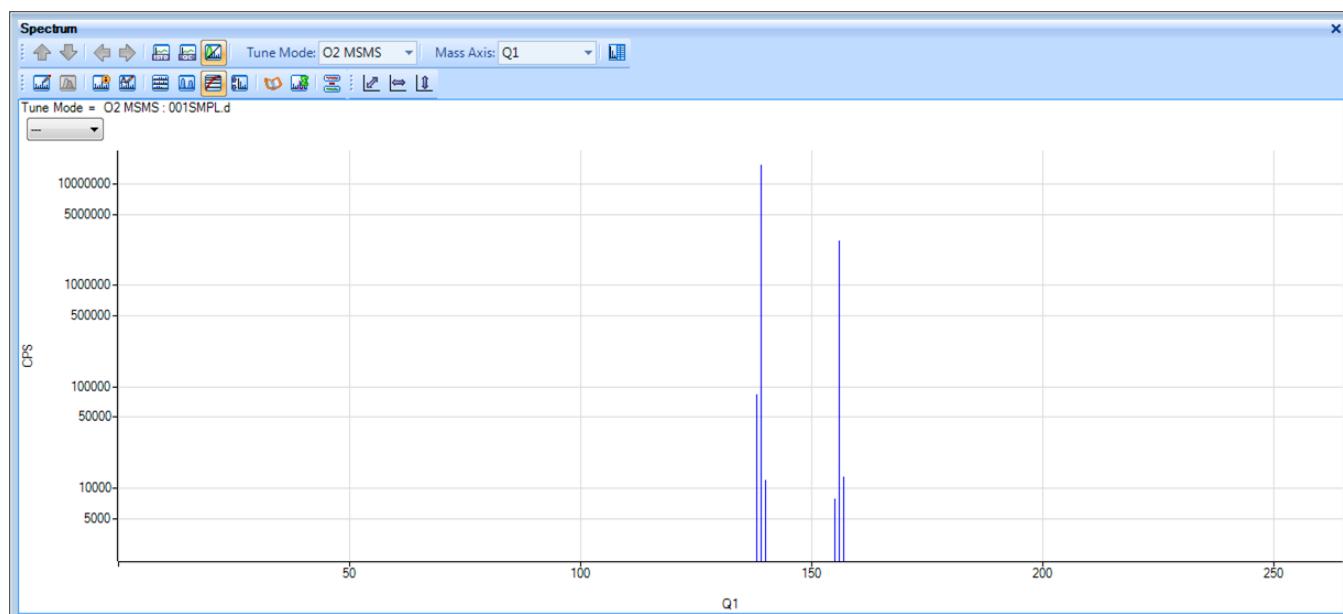


图 4. 50 ppm La 基质的母离子扫描质谱图。Q2 固定在 m/z 156，而 Q1 在 m/z 2 到 m/z 260 之间扫描。在 m/z 138、139、140、155、156 和 157 处发现了 6 个峰。这些峰为 $^{138}\text{La}^+$ 、 $^{139}\text{La}^+$ 、 $^{139}\text{LaH}^+$ 、 $^{140}\text{Ce}^+$ （属于杂质）、 $^{139}\text{LaO}^+$ 、 $^{139}\text{LaOH}^+$ 和 $^{139}\text{LaOHH}^+$

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。

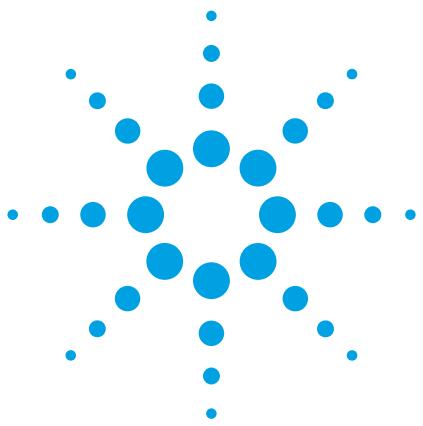
www.agilent.com/chem/cn

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





使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 对高纯度 Nd_2O_3 中的痕量稀土元素进行常规测定

应用简报

地球化学、采矿与材料科学

作者

Juane Song¹、Xiang-Cheng Zeng¹、Dong Yan¹、Wei-ming Wu²

1 安捷伦科技（中国）有限公司

2 江西理工大学，中国江西



前言

含稀土元素 (REE) 的高科技产品不断快速发展。因此，稀土元素的使用已从玻璃抛光等成熟的应用扩展到高性能磁体、高科技催化剂、电子、玻璃、陶瓷和合金等领域。第二丰富的 REE 为钕 (Nd)，它与铁和硼的合金 (NIB) 是超强永磁体中的重要材料，这些超强永磁体常用于车辆部件、计算机数据存储设备、MRI 扫描仪和扬声器中。Nd 还用于制造玻璃吹制工和焊工使用的玻璃和安全玻璃（钕镨混合物）。随着 REE 越来越多地应用于高科技产品，对所有杂质的控制显得至关重要。例如，高纯单元素 REE 材料中存在的其他 REE 杂质可能对最终产品的功能产生影响。因此，必须严格控制 REE 氧化物原材料中的杂质。



Agilent Technologies

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是测量痕量 REE 最常用的原子光谱技术。其部分原因在于 REE 的质谱图相对简单，尤其是相对于由 ICP-OES 等技术产生的复杂的 REE 发射光谱图。然而，ICP-MS 测定低质量数 REE 基质中的中等质量数和高质量数 REE 杂质时面临着较大的挑战，因为 REE 的金属-氧化物 (M-O) 键能很高，且低质量数 REE 的氧化物离子会与中等质量数和高质量数 REE 的首选同位素发生重叠。例如，在分析高纯度 Nd_2O_3 中的痕量 REE 时， $^{145}\text{Nd}^{16}\text{OH}_2^+$ 和 $^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ 与镝的首选同位素 ($^{163}\text{Dy}^+$) 重叠， $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ 与铽的唯一同位素 ($^{159}\text{Tb}^+$) 重叠， $^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}^+$ 与钬的唯一同位素 ($^{165}\text{Ho}^+$) 重叠。虽然痕量 REE 分析物与 REE 基质的分离可通过螯合树脂得以实现，但是这种技术耗时，且需要根据所研究的特定分析物和基质元素定制分离方法。显然，开发一种无需前处理、直接分析各种高纯度 REE 基质中痕量 REE 杂质的方法非常重要。

本研究采用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 直接分析高纯度 Nd_2O_3 样品中的痕量 REE。在 MS/MS 反应模式下，所有 Nd 基干扰物质均得到有效去除，使 8800 ICP-MS/MS 能够测定高纯度 REE 基质材料中的所有 13 种 REE 杂质。

实验部分

采用配备镍接口锥的标准配置 Agilent 8800 ICP-MS/MS (G3663A #100)。样品引入系统由 MicroMist 玻璃同心雾化器、帕尔帖冷却的石英双通道 Scott 型雾化室和带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管组成。8800 ICP-MS/MS 采用高基质进样 (HMI) 气溶胶稀释技术，该技术使用附加的氩气流准确且可重现地稀释样品气溶胶，减少了引入等离子体中的总样品量。在 MassHunter 软件中选择预设的等离子体条件 (HMI 低) 以产生稳定等离子体，从而实现对含有 500 ppm Nd_2O_3 基质的样品的常规 (长期) 分析。为了比较去除 Nd 基多原子离子的效率，对五种不同的碰撞/反应池 (CRC) 模

式 (无气体、He、 O_2 质量转移、 NH_3 原位质量和 NH_3 质量转移) 进行测试。表 1 汇总了本研究所用的调谐条件。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 调谐参数 (NH_3 为在 He 中混入 10% NH_3)

参数		无气体	He	O_2 质量转移	NH_3 原位质量	NH_3 质量转移
扫描模式		SQ		MS/MS		
RF 功率	W	1550				
采样深度	mm	8				
载气	L/min	0.6				
稀释气体	L/min	0.5				
八极杆偏置电压	V	-8	-18	-4	-18	
八极杆射频电压	V	190		150	190	
反应池入口电压	V	-30	-40	-50	-120	
反应池出口电压	V	-50	-60	-70	-120	
偏转电压	V	10	0	4	-5	
板偏置电压	V	-50	-40	-70	-120	
动能歧视电压	V	5	3	-7	-15	
He	mL/min	-	5	-	1	
O_2	mL/min	-	-	0.3	-	
NH_3	mL/min	-	-	-	8	3

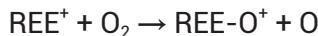
利用安捷伦 REE 混标 (部件号 8500-6944) 配制五种校准标样 (0、0.1、0.5、2.0 和 5.0 $\mu\text{g/kg}$ (ppb))。以铑 (Rh) 和铼 (Re) 作为内标 (ISTD)。将高纯度 (99.999%) Nd_2O_3 (中国包头稀土研究院) 缓慢溶解于半导体级 HNO_3 中，将 Nd_2O_3 浓度稀释至 500 ppm，然后采用 ICP-MS/MS 对 13 种 REE 杂质进行分析。

结果与讨论

在无气体、He 和 O_2 池模式下，均测得 Nd_2O_3 样品中所有 13 种痕量 REE。结果汇总于表 2 中。Pr 和 Sm 明显作为杂质存在，但是与预期结果相同，其他低质量数和中等质量数 REE (La、Ce、Pr、Sm、Eu 和 Gd) 的背景等效浓度 (BEC) 在所有模式下的结果相近，因为这些元素不受 Nd 的干扰。相比之下，高质量数 REE 在 He 模式下的 BEC 低于无气体模式，表明高质量数 REE 受到来源于 Nd 的多原子离子的干扰。

O₂质量转移模式

所有 13 种痕量 REE 均有效地与 O₂ 反应生成 REE 氧化物离子，如下所示：



该反应途径与 8800 ICP-MS/MS 的 MS/MS 功能相结合后，可以使用“质量转移”模式避免对 REE 的质谱干扰。在 O₂ 质量转移模式下，所有 13 种 REE 均可在高于原始元素质量数 16 amu 的情况下以 REE-O⁺ 反应产物离子的形式得到检测 (M+16)。该模式可用于传统四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的 CRC 中，但是在实践中，反应化学过程的一致性不足以使其用于实际样品的常规分析。在 ICP-QMS 中，等离子体中产生的所有离子均能够进入反应池，因此其他分析物离子或反应池中形成的反应产物离子可能与目标分析物离子发生重叠。例如，在使用 O₂ 质量转移模式以 ¹⁶³Dy¹⁶O⁺ 的形式测量 Dy 的情况下，¹⁴⁶Nd⁺ 还将与反应池气体 O₂ 反应形成 ¹⁴⁶Nd¹⁶O₂H⁺，该离子将在 m/z 179 处与 ¹⁶³Dy¹⁶O⁺ 产物离子重叠。此外，铪具有 m/z 为 179 的天然同位素，该同位素也将与目标产物离子重叠。为避免形成重叠的 NdOH⁺ 产物离子，必须在母离子 ¹⁴⁶Nd⁺ (以及将出现在分析物产物离子质量数处的任何天然离子，如 Hf⁺) 进入反应池之前将其去除；这一目标只能在 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式下实现。在 MS/MS 模式下，第一个四极杆 (Q1) 用作单 amu 质量过滤器，使仅具有目标 m/z 的离子进入反应池并与反应池气体反应。所有其他质量数都被 Q1 剔除，因此它们无法通过反应池或发生反应，因而不会对产物离子造成干扰。

除显著改善 Tb、Dy 和 Ho 等受到 NdO⁺ 强烈干扰的元素的分析之外，O₂ 质量转移模式还可改善 Er、Tm、Yb 和 Lu 等其他高质量数 REE 的 BEC，表明这些元素在无气体模式下也受到 Nd 基多原子离子的干扰。可能发生的重叠包括 ¹⁵⁰NdOH₃⁺ 与 ¹⁶⁹Tm⁺ 的重叠；¹⁴²NdN₂⁺、¹⁴²NdCO⁺ 和 ¹⁴⁴NdCN⁺ 与 ¹⁷⁰Er⁺ 的重叠；¹⁴²NdO₂⁺ 与 ¹⁷⁴Yb⁺ 的重叠；¹⁴³NdO₂⁺、

¹⁴⁴NdONH⁺ 和 ¹⁵⁰NdC₂H⁺ 与 ¹⁷⁵Lu⁺ 的重叠。尽管 Nd 基多原子离子对 Er、Tm、Yb 和 Lu 的干扰并不十分显著 (在 Nd₂O₃ 基质中小于 0.2 μg/kg)，但结果仍表明 O₂ 质量转移模式是一种去除所有多原子离子干扰的有效方法，相比于无气体模式和 He 模式，通常可使 BEC 降低约 5–10 倍。

表 2. 500 ppm Nd₂O₃ 中 13 种 REE 的 BEC。所有单位均为 ppb

元素	同位素	无气体	He	O ₂ 质量转移	NH ₃ 原位质量	NH ₃ 质量转移
La	139	0.143	0.127	0.143	-	-
Ce	140	0.018	0.012	0.011	-	-
Pr	141	1.376	1.202	1.056	-	-
Sm	152	1.061	0.950	0.999	-	-
Eu	153	0.032	0.026	0.028	-	-
Gd	155	0.035	0.046	0.033	-	-
Tb	159	442.6	74.6	1.258	-	0.022
Dy	163	250.3	196	1.161	0.040	-
Ho	165	20.43	16.2	0.101	0.004	-
Er	170	0.065	0.020	0.013	-	-
Tm	169	0.084	0.031	0.003	-	-
Yb	174	0.251	0.120	0.058	-	-
Lu	175	0.014	0.006	0.004	-	-

用于 Dy 和 Ho 的 NH₃ 原位质量模式

之前的研究表明^[1]，NH₃ 池气体会与许多干扰 REE 的多原子离子反应。然而，NH₃ 也可与一些 REE 离子快速反应，导致 La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu 的灵敏度降至 < 1 cps/ppt。因此，对于其他与 NH₃ 反应较慢的 REE (即，Pr、Eu、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb)，利用 NH₃ 池气体进行原位质量测定可作为避免 Nd 基重叠的一种有效方法。表 2 所示的结果表明使用 NH₃ 原位质量模式测定 Nd₂O₃ 基质中的 Dy 和 Ho 获得了优异的结果，其 BEC 与 O₂ 质量转移模式相比降低了 20 倍。

用于 Tb 的 NH₃ 质量转移模式

对于与 NH₃ 有效地发生反应的 REE (La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb 和 Lu)，可采用 NH₃ 池气体与质量转移模式相结合，其中目标 REE 元素以其反应产物离子形式进行测量。本研究考察了 NH₃ 质

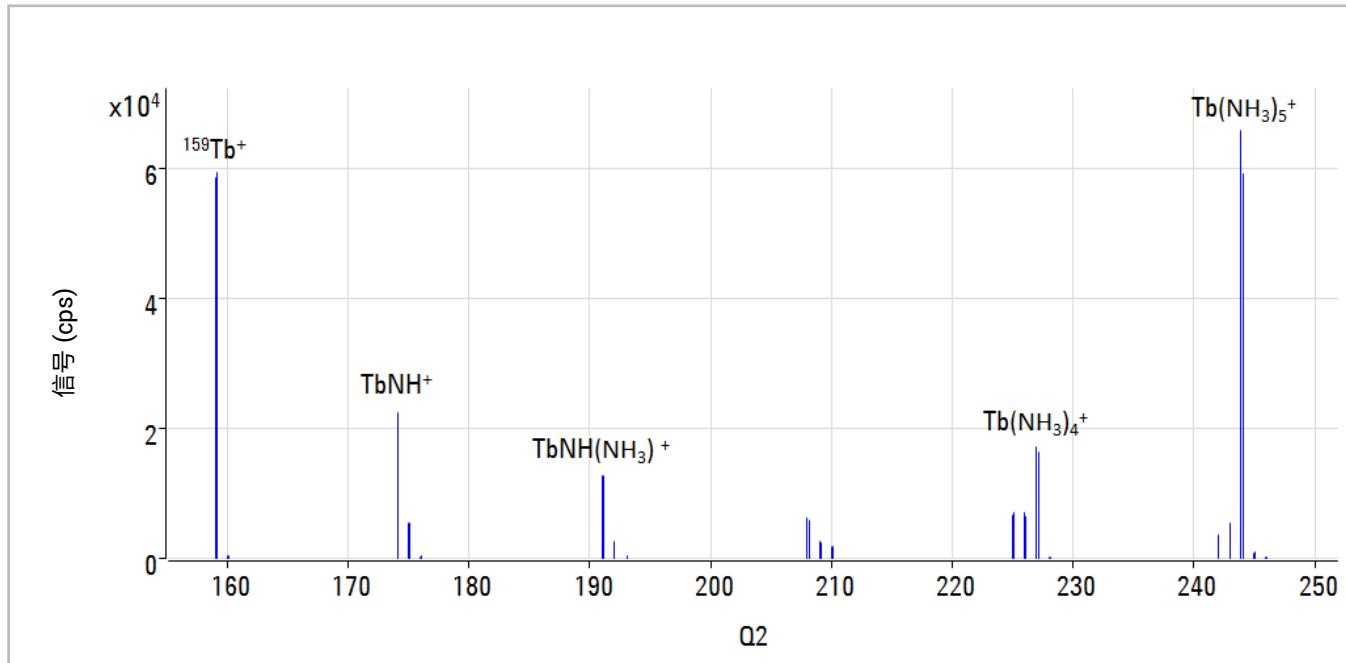


图 1. NH₃ 模式下得到的 ¹⁵⁹Tb 产物离子扫描结果

量转移模式在 Tb 测定中的应用。为找出最合适 的 Tb 氨簇产物离子，将 10 ppb Tb 溶液引入系统，并执行产物离子扫描。将 Q1 设定为 *m/z* 159，该条件下仅允许质量数与目标母离子 (¹⁵⁹Tb) 相同的离子进入反应池。在选定的质量范围内对 Q2 进行扫描，测量反应池中由 NH₃ 与 ¹⁵⁹Tb 反应生成的所有产物离子（图 1）。扫描发现四种丰度最高的簇离子为：TbNH⁺（在 Q1 + 15 amu 处）、TbNH(NH₃)⁺（在 Q1 + 32 amu 处）、Tb(NH₃)₄⁺（在 Q1 + 68 amu 处）和 Tb(NH₃)₅⁺（在 Q1 + 85 amu 处）。针对所有这四种候选簇离子，对 Nd 基质中 Tb 的 BEC 进行了研究，结果发现在 500 ppm Nd₂O₃ 溶液中，TbNH⁺ (*m/z* 174) 具有最低的 Tb BEC (22 ppt)。该 BEC 比通过 O₂ 质量转移模式测得的结果低 50 倍，表明有效避免了 NdO⁺ 叠加。

加标回收率和长期稳定性

为验证此方法，通过分析加标溶液进行加标回收率测试，所用加标溶液为含 0.5 ppb 混合 REE 标准品的 500 ppm Nd₂O₃ 样品。利用 NH₃ 原位质量模式测定 Dy 和 Ho，用 NH₃ 质量转移模式测定 Tb，用

O₂ 质量转移模式测定其余 REE。图 2 所示的结果表明，所有元素均获得了良好的回收率，证明了此方法的灵敏度和有效性。

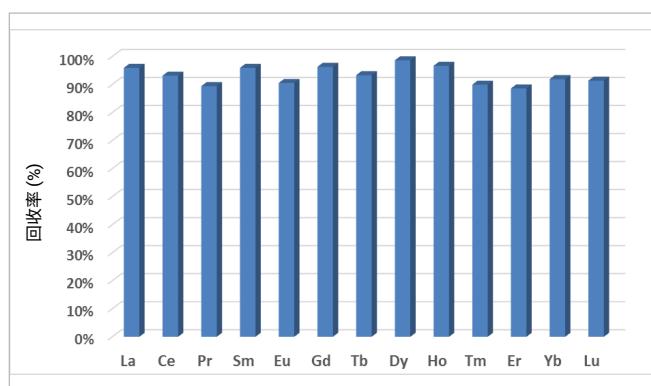


图 2. 以 0.5 ppb 加标至 500 ppm Nd₂O₃ 样品中的 REE 回收率

使用相同的加标样品测量 2 小时内的长期稳定性。各种 REE 信号的稳定性如图 3 所示，测试期间各种信号的平均信号和 RSD 汇总于表 3 中。数据表现出优异的稳定性 (RSD < 5%)，证明使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的方法适用于对高纯度 REE 材料进行常规分析。

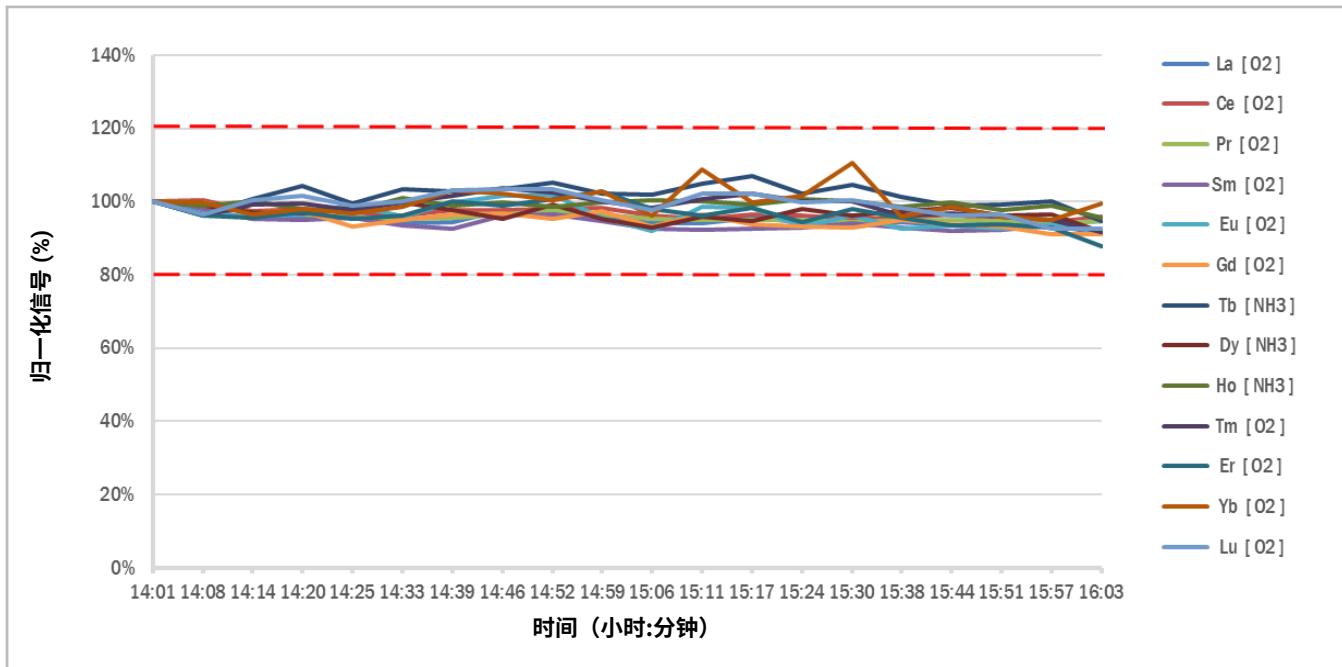


图 3. 以 0.5 ppb 加标至 500 ppm Nd_2O_3 溶液中的 13 种痕量 REE 的长期 (2 小时) 稳定性

表 3. 以 0.5 ppb 加标至 500 ppm Nd_2O_3 溶液中的 13 种痕量 REE 的长期 (2 小时) RSD%

元素	质量对	反应气体	CPS		浓度 (ppb)	
			均值	RSD%	均值	RSD%
La	139 -> 155	O_2	33443	2.0	0.625	1.1
Ce	140 -> 156	O_2	24217	1.7	0.480	1.4
Pr	141 -> 157	O_2	93453	1.7	1.512	1.2
Sm	152 -> 168	O_2	24081	2.4	1.483	1.2
Eu	153 -> 169	O_2	2171	3.3	0.485	3.2
Gd	155 -> 171	O_2	4268	2.6	0.517	1.9
Tb	159 -> 174	NH_3	1549	3.0	0.495	2.4
Dy	163 -> 163	NH_3	939	2.3	0.530	3.1
Ho	165 -> 165	NH_3	3508	1.3	0.484	2.3
Er	170 -> 186	O_2	3735	3.4	0.463	3.7
Tm	169 -> 185	O_2	18649	2.9	0.452	3.8
Yb	174 -> 190	O_2	548	4.1	0.529	5.2
Lu	175 -> 191	O_2	20623	3.2	0.470	4.0

结论

利用具有 MS/MS 功能的 Agilent 8800 ICP-MS/MS 成功测定了高纯度 Nd_2O_3 样品溶液中的 13 种 REE 杂质。氧气质量转移模式能够有效去除 Nd_2O_3 基质中的所有多原子干扰。然而, NH_3 原位质量模式可进一步改善 Dy 和 Ho 的 BEC, 且 NH_3 质量转移模式可改善 Tb 的 BEC。在 NH_3 反应模式下, NdO^+ 、 NdOH^+ 、 NdOH_2^+ 与 Dy、Tb 和 Ho 的叠加相比于 O_2 质量转移模式下减小了大约两个数量级, 实现了对 500 ppm Nd_2O_3 基质中痕量 (ppt) Dy、Tb 和 Ho 的测量。

将安捷伦 HMI 与 MS/MS 反应池模式相结合, 8800 ICP-MS/MS 可实现对 500 ppm Nd_2O_3 样品中所有痕量 REE 测定的良好长期 (2 小时) 稳定性, 证明了该分析方法用于直接分析高纯度 Nd_2O_3 的有效性。

参考文献

1. 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 5991-0892CHCN (2012)

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 1 月 20 日, 中国出版
出版号: 5991-5400ZHCN



Agilent Technologies

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

本文中的信息、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, 2018

2018年4月, 中国出版