技术概述

# 使用安捷伦 ICP-MS MassHunter 简化双电荷离子干扰校正

## 使用快速自动化 $M^{2+}$ 校正程序提高 Zn、As 和 Se 的数据准确度

**作者**

Tetsuo Kubota

安捷伦科技有限公司


## 前言

目前几乎所有四极杆 ICP-MS 系统均使用碰撞/反应池 (CRC) 方法控制多原子干扰，而氦气碰撞模式（He 模式）是其中应用最广泛的技术之一。He 模式使用动能歧视 (KED) 解决 CRC 中对多种分析物元素常见的多原子离子干扰。但 KED 无法解决会影响几种重要元素的双电荷离子干扰 ($M^{2+}$)，因此通常使用氢气 ($H_2$) 等反应池气体来替代。不过，实验室为保持高样品通量，通常会尽可能避免使用多于一种反应池气体。而且，反应气体的安全性问题也限制了实验室在气体方面的选择。

钡 (Ba) 和稀土元素 (REEs) 的二次电离电位相对较低，所以易于在等离子体中形成双电荷离子。由于四极杆质量过滤器基于离子的质荷比 (*m/z*) 对其进行分离，这些 $M^{2+}$ 离子会在其真实质量数的二分之一处出峰。这意味着，$Ba^{2+}$ 以及钕 (Nd)、钐 (Sm)、钆 (Gd) 和镝 (Dy) 的 $REE^{2+}$ 离子出现在 *m/z* 65 和 82 之间，与锌 (Zn)、砷 (As)、硒 (Se) 的单电荷离子重叠。例如，$^{150}Nd^{2+}$ 和 $^{150}Sm^{2+}$ 会干扰 $^{75}As^{+}$，$^{156}Gd^{2+}$ 和 $^{156}Dy^{2+}$ 会干扰 $^{78}Se^{+}$，而 $^{132}Ba^{2+}$ 则会干扰 $^{66}Zn^{+}$。

大多数 $M^{2+}$ 离子浓度相对较低，因而不会带来问题。但如果样品中含有高浓度 Ba 或 REEs，双电荷离子干扰就会显著提高数值，造成假阳性结果。通过监测 Ba、Nd、Sm、Gd、Dy 的同位素，可估计 $M^{2+}$ 离子对 Zn、As 和 Se 的潜在干扰，并使用方程进行校正。但这种双电荷离子校正方式操作步骤繁琐，设置耗时较长。在离子化条件发生更改时（如样品基质发生变化），使用单电荷离子估计双电荷离子的生成率容易出错。因此，直接监测双电荷离子的自动化方法能够简化分析，提高准确度。

## 干扰校正方程

ICP-MS 仪器中使用的四极杆质量过滤器根据离子的不同质荷比 (*m/z*) 对其进行分离。但由于 $^{66}Zn^{+}$ 和 $^{132}Ba^{2+}$ 有相同的 *m/z* 66，四极杆质量过滤器因而无法对它们进行分离。He 模式不能有效去除 $^{132}Ba^{2+}$，但可以计算出 $^{132}Ba^{2+}$ 在 *m/z* 66 处的干扰程度。Ba 有七种同位素，包括 $^{130}Ba$、$^{132}Ba$、$^{134}Ba$、$^{135}Ba$、$^{136}Ba$、$^{137}Ba$ 和 $^{138}Ba$，它们都会在等离子体中形成双电荷离子。由于所有同位素双电荷离子生成速率恒定，所以 $M^{2+}$ 离子与单电荷 $M^{+}$ 离子具有相同的天然同位素丰度比。$^{135}Ba^{2+}$ 出现在 *m/z* 67.5 处，因此不会直接被任何单电荷离子叠加。根据同位素丰度比 ($^{132}Ba$:$^{135}Ba$ = 0.1:6.59)，$^{132}Ba^{2+}$ 离子生成数即是 $^{135}Ba^{2+}$ 离子生成数的 0.0152 倍。利用此信息，即可使用校正方程，根据 $^{135}Ba^{2+}$ 离子数和已知的同位素丰度比计算出 $^{132}Ba^{2+}$ 离子数，如图 1a 所示。然后代入方程将 $^{66}Zn^{+}$ 中 $^{132}Ba^{2+}$ 的叠加部分扣除。

$^{66}Zn$ 的干扰校正方程

$$Mc(66) = M(66) - M(67.5) \times 0.0152$$

（M(X) 是质量数 X 处的测量值，Mc(X) 是 M(X) 的校正值）

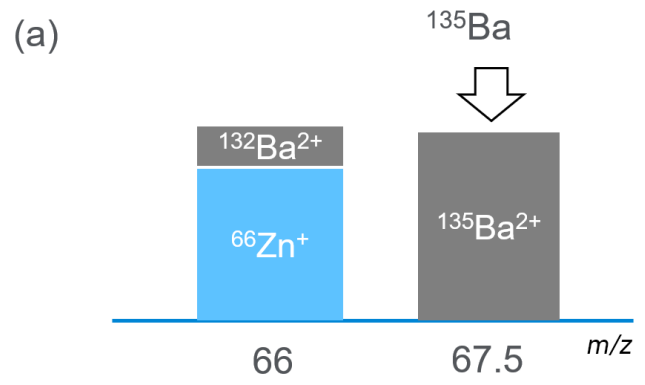
同理，$^{75}As^{+}$ 和 $^{78}Se^{+}$ 的双电荷离子干扰也可利用图 1b 和图 1c 所示信息进行计算和校正。为校正 $^{75}As^{+}$ 的双电荷离子干扰，分别在 *m/z* 72.5 和 73.5 处测量 $^{145}Nd^{2+}$ 和 $^{147}Sm^{2+}$。为校正 $^{78}Se$ 的双电荷离子干扰，分别在 *m/z* 77.5 和 81.5 处测量 $^{155}Gd$ 和 $^{163}Dy$。

$^{75}As$ 的干扰校正方程

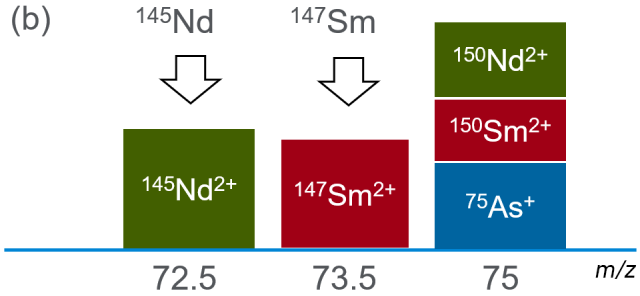
$$Mc(75)= M(75) - M(72.5) \times 0.6747 - M(73.5) \times 0.4923$$

$^{78}Se$ 的干扰校正方程

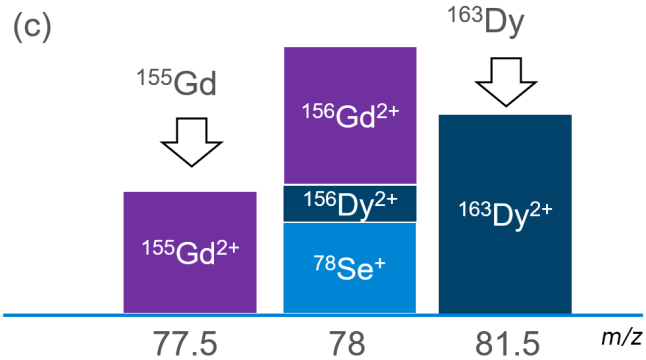
$$Mc(78)= M(78) - M(77.5) \times 1.3841 - M(81.5) \times 0.0024$$




| 质量数 | 132 | 135 |
|---|---|---|
| Ba | 0.1% | 6.59% |




| 质量数 | 145 | 147 | 150 |
|---|---|---|---|
| Nd | 8.3% | | 5.6% |
| Sm | | 14.99% | 7.38% |




| 质量数 | 155 | 156 | 163 |
|---|---|---|---|
| Gd | 14.8% | 20.47% | |
| Dy | | 0.06% | 24.9% |

**图 1.** (a)、(b)、(c) 图分别显示了元素 $^{66}Zn$、$^{75}As$、$^{78}Se$ 受到的双电荷离子干扰，以及 Ba、Nd 和 Sm、Gd 和 Dy 的同位素相对丰度表

### 窄峰模式

在通常的 ICP-MS 测量中，四极杆的操作峰宽约为 0.7 u，故在质量数半值处峰（如 $^{135}Ba^{2+}$ 在 *m/z* 67.5 处）经常会被临近峰（在 *m/z* 67 和 68 处）的“尾部”重叠。安捷伦 ICP-MS 系统的高性能双曲面四极杆让分析人员可以使用“窄峰模式”，在软件中选择“+0.5 u”。这些设置使 *m/z* 为 67.5、72.5、73.5、77.5 和 81.5 处的离子测量结果没有任何峰重叠。

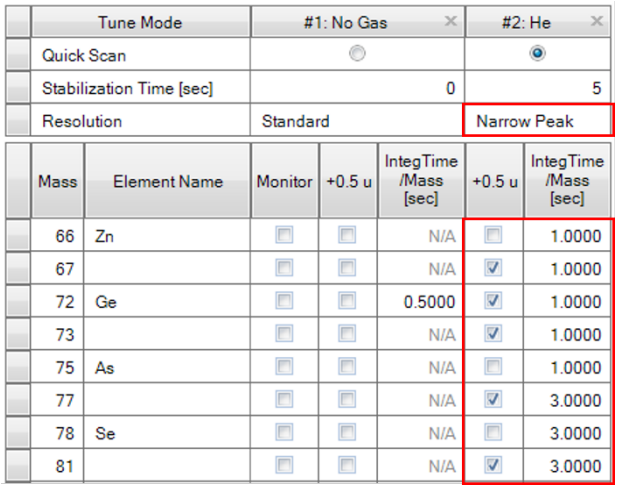
安捷伦 ICP-MS 系统使用双曲面四极杆，在分辨率提高的条件下仍可保证高离子传输效率。双曲面四极杆的优异性能与安捷伦 ICP-MS MassHunter 软件的自动化“双电荷离子校正”工具完美结合。此工具使分析人员能够对 $M^{2+}$ 离子干扰水平进行常规监测并自动校正数据。

## 实验部分

### 仪器和批处理设置

Agilent 7800 ICP-MS 和 Agilent 7900 ICP-MS 配备 MassHunter 4.5（或更新版本）软件和高级采集模块后，均可自动进行双电荷离子校正。在 ICP-MS MassHunter 中设置新分析方法时，分析人员可使用方法向导，它会通过一系列问题和选项引导用户进行设置，简化设置过程。

本研究使用 7800 ICP-MS 配备标准样品引入系统。在方法向导中选择 $REE^{2+}$ Correction（$REE^{2+}$ 校正），可自动完成所有方法批处理参数和 $M^{2+}$ 校正设置。如图 2 和图 3 所示，软件自动应用窄峰模式 (+0.5 u) 和校正方程。



| Tune Mode | #1: No Gas | #2: He |
|---|---|---|
| Quick Scan | ○ | ◉ |
| Stabilization Time [sec] | 0 | 5 |
| Resolution | Standard | Narrow Peak |

| Mass | Element Name | Monitor | +0.5 u | IntegTime /Mass [sec] | +0.5 u | IntegTime /Mass [sec] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 66 | Zn | ☐ | ☐ | N/A | ☐ | 1.0000 |
| 67 | | ☐ | ☐ | N/A | ☑ | 1.0000 |
| 72 | Ge | ☐ | ☐ | 0.5000 | ☑ | 1.0000 |
| 73 | | ☐ | ☐ | N/A | ☑ | 1.0000 |
| 75 | As | ☐ | ☐ | N/A | ☐ | 1.0000 |
| 77 | | ☐ | ☐ | N/A | ☑ | 3.0000 |
| 78 | Se | ☐ | ☐ | N/A | ☐ | 3.0000 |
| 81 | | ☐ | ☐ | N/A | ☑ | 3.0000 |

**图 2.** ICP-MS MassHunter 屏幕截图，显示自动设置窄峰模式和 0.5 u

数据采集完成后，自动应用 Zn、As、Se 各自的校正方程对批处理结果进行处理。

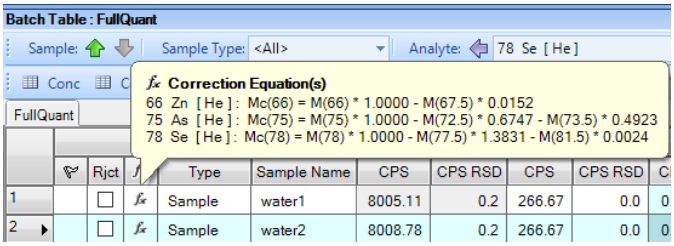



**图 3.** ICP-MS MassHunter 屏幕截图，显示自动应用 Zn、As、Se 的校正方程

### 窄峰模式下的峰分离度

如图 4 所示，在窄峰模式下，质量数整值和质量数半值处的峰明显分开。出色的峰分离度可在所有所需 *m/z* 设置下实现离子测量，不发生任何峰重叠。

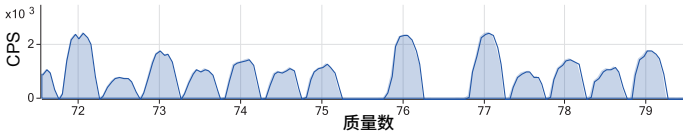



**图 4.** ICP-MS 质谱图，显示窄峰模式下的峰形和峰分离

### 双电荷离子校正模式的评估

在存在 $M^{2+}$ 离子的背景下测量 Zn、As 和 Se，采集未经校正以及校正后数据，以测试双电荷离子校正模式的性能表现。7800 ICP-MS 运行参数见表 1。

**表 1.** ICP-MS 运行参数

| 参数 | 未经 $M^{2+}$ 校正 | 经过 $M^{2+}$ 校正 |
|---|---|---|
| 等离子体模式 | 通用 | |
| 透镜 (V) | 自动调谐 | |
| 氦池气体流速 (mL/min) | 4.3 | |
| 分离度 | 标准 | 窄峰 |

### 样品前处理

电子级 (EL) $HNO_3$ 和 1000 mg/L 的 Zn、As、Se、Ba、Nd、Sm、Gd 和 Dy 单元素标准品购自 Kanto Chemicals, Japan。为 Zn、As 和 Se 配制的 5 个校准标样浓度分别为 0、0.1、1、5 和 10 ppb。以会出现 $M^{2+}$ 离子叠加的典型样品类型中待测元素与基质元素的相对浓度，配制 3 组加标样品。在 5 ppb 的 Zn 标样中分别加标浓度为 0、50、500、5000 ppb 的 Ba 溶液。在 5 ppb 的 As 标样中分别加标浓度为 0、0.5、5、50 ppb 的 Nd 和 Sm 溶液。在 5 ppb 的 Se 标样中分别加标浓度为 0、0.5、1、5 ppb 的 Gd 和 Dy 溶液。将含有 10 ppm $^{6}$Li、Sc、Ge、Y、In、Tb 和 Bi 的安捷伦内标 (ISTD) 混合物（部件号 5183-4681）稀释至 1 ppm。使用在线混合接头将 ISTD 溶液与加标样品混合。所有空白、标样和样品均含 1% $HNO_3$。

## 结果与讨论

### $M^{2+}$ 对 Zn、As 和 Se 的干扰

使用带双电荷离子校正和不带双电荷离子校正两种模式，对含有 Ba 和 REEs 的加标样品进行 Zn、As 和 Se 的测量。Zn、As 和 Se 的加标回收率结果分别如图 5–7 所示。

图 5 显示，无论是否使用双电荷离子校正，Ba 最高浓度在 500 ppb 以下时，Zn 都有良好的回收率结果 (±10%)。这表明在等离子体中，Ba 在这些浓度下产生的双电荷离子极少。但在 5000 ppb Ba 的加标浓度下，未经校正时 Zn 的加标回收率为 130%，表明 $^{132}Ba^{2+}$ 对 $^{66}$Zn 造成了显著的干扰。使用自动双电荷离子校正程序后，Zn 在相同加标浓度 (5000 ppb Ba) 下获得了良好的准确度。回收率结果为 96%，表明校正方法有效。

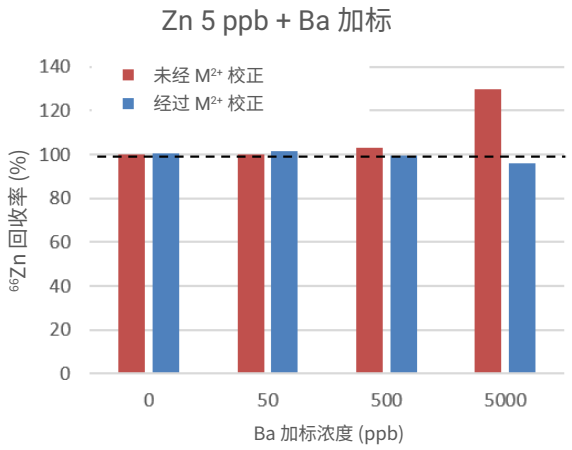



**图 5.** 未经双电荷离子校正的 $^{66}$Zn 回收率结果（红条）和经双电荷离子校正的 $^{66}$Zn 回收率结果（蓝条）

如图 6 所示，未经校正时，50 ppb 的 Nd 和 Sm 加标样品对 As 造成了干扰，产生的回收率结果远高于预期 (148%)。使用双电荷离子校正获得了准确的 As 测量结果（回收率为 106%）。

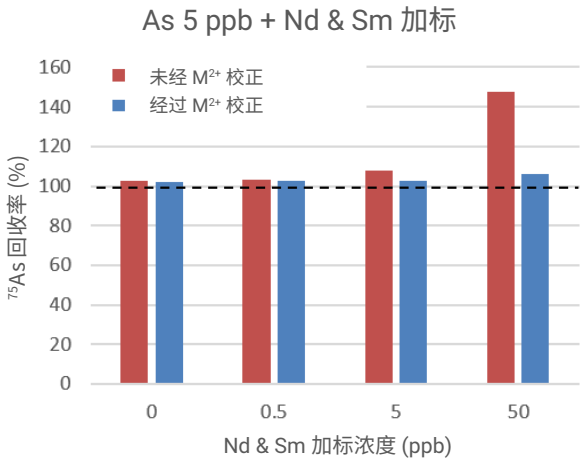



**图 6.** 未经双电荷离子校正的 $^{75}$As 回收率结果（红条）和经双电荷离子校正的 $^{75}$As 回收率结果（蓝条）

如图 7 所示，Gd 和 Dy 的浓度水平相对较低时即会影响 Se 测量的准确度。未经校正时，5 ppb Gd 和 Dy 的加标样品使得 5 ppb 的 Se 测量结果准确度较差（回收率 215%）。而使用双电荷离子校正则获得了准确的 Se 测量结果（回收率为 107%）。

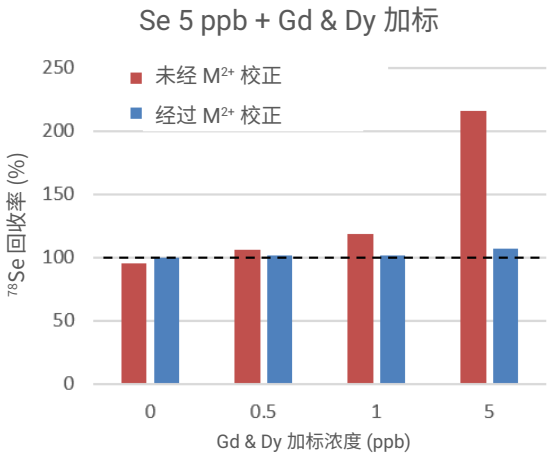



**图 7.** 未经双电荷离子校正的 $^{78}$Se 回收率结果（红条）和经双电荷离子校正的 $^{78}$Se 回收率结果（蓝条）

在 Ba/REE 等基质元素存在的情况下得到良好的 Zn、As 和 Se 加标回收率，这清晰地表明 ICP-MS MassHunter 软件的双电荷离子校正模式能够提高这些元素测量的准确度。本研究还表明，Ba、Nd 和 Sm、Gd 和 Dy 造成显著的 $M^{2+}$ 离子干扰所需的浓度不同：Ba 为 5000 ppb，Nd 和 Sm 为 50 ppb，Gd 和 Dy 为 5 ppb。双电荷离子干扰的影响程度取决于相应元素同位素丰度比以及待测元素单电荷离子与双电荷离子之间的灵敏度差异。

## 结论

本研究概述了使用 Agilent 7800 或 7900 ICP-MS 和 ICP-MS MassHunter 软件校正双电荷离子干扰的简便方法。Ba 或 REEs 引起的 $M^{2+}$ 离子干扰会影响 Zn、As 和 Se 的准确测量，造成结果报错。在 ICP-MS MassHunter 软件的方法向导中选择“$REE^{2+}$ Correction”可对未知样品（可能含有会引起 $M^{2+}$ 离子干扰的足量 Ba 或 REEs）进行实时干扰校正。

使用 7800 ICP-MS 对一组含不同浓度潜在干扰元素的样品进行 Zn、As 和 Se 的测量。其双电荷离子校正方法测量了 $M^{2+}$ 离子干扰水平并自动校正了数据。所有基质样品中 Zn、As 和 Se 都获得了良好回收率，展示了本方法的有效性。

安捷伦 ICP-MS 用户仅需使用 MassHunter 双电荷离子校正工具，而无需手动定义并更新标准校正方程。双电荷离子校正工具全自动执行 $M^{2+}$ 干扰校正程序，减少了所有潜在的方法性错误，从而节约了分析人员的时间并提高了数据质量。

## 更多信息

双电荷离子校正需配套使用以下部件：

- Agilent 7800 ICP-MS 或 Agilent 7900 ICP-MS
- 用于 7800 或 7900 的 ICP-MS MassHunter
- 用于 7800 或 7900 的高级采集软件（部件号 G5713A）


**www.agilent.com**

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，2019



2019 年 11 月 21 日，中国出版
5994-1435ZHCN


Agilent
Trusted Answers