

# ICP-MS

电感耦合等离子体质谱

基础导论



Agilent Technologies

# 目录 — ICP-MS基础导论

第一章 — ICP-MS简介	1
ICP-MS的历史与发展	2
安捷伦科技 — ICP-MS的历史	4
第二章 — ICP-MS的基本原理	5
ICP-MS主要部件概述	6
硬件设计	8
第三章 — ICP-MS干扰的控制	27
绪论	28
碰撞 / 反应池(CRC) ICP-MS	30
八极杆反应系统	30
第四章 — 样品的制备和污染控制	37
第五章 — ICP-MS功能的扩展	41
传统的液体进样技术	42
激光烧蚀	45
其他固体分析技术	47

第六章 — ICP-MS联用技术	49
GC-ICP-MS	52
LC (IC)-ICP-MS	56
CE-ICP-MS	60
第七章 — ICP-MS的应用	63
环境	64
食品和农业	66
半导体	67
临床和药物	69
地质	70
核工业	72
法医	72
化合物，石化	74
第八章 — 运行成本、维护和诊断	75
第九章 — ICP-MS方法标准	79

# 第一章 — ICP-MS简介



电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是20世纪80年代早期发展起来的商品化的分析技术，这项技术已经应用于几乎所有分析领域内痕量，微量和常量元素的测定。该技术的优势包括：

- **元素覆盖范围宽** — 事实上ICP-MS能测定所有的元素，包括碱金属，碱土金属，过渡金属和其它金属，类金属，稀土元素，大部分卤素和一些非金属元素。
- **性能好** — 灵敏度高，背景信号低，检出限极低（大部分在亚ng/L—ppt级）
- **分析速度快** — 由于四极杆分析器的扫描速度快，每个样品全元素测定只需大约4分钟
- **线性范围宽** — 一次测量线性范围能覆盖9个数量级
- **能够提供同位素的信息**
- **优良的色谱检测器**

在分析实验室广泛应用的原子光谱测定技术中，ICP-MS由于在速度，灵敏度，动态范围和元素测量范围中的优势而处于独一无二的地位，（见表1）。能够快速测量高浓度的元素（ $\mu\text{g/L}$ 到 $\text{mg/L}$ 或者ppb到ppm级）的特点使其成为ICP-发射光谱(OES)（也被称为原子发射光谱或AES）的可行的替代方法。同时，ICP-MS在许多痕量和超痕量元素测定中超越了石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)的检出能力（ng/L或ppt浓度）。

ICP-MS能测量几乎所有的样品，并且实现了一次采集完成多元素同时测定，同时提供同位素的信息。形态分析是ICP-MS发展最快的领域之一，即色谱技术与ICP-MS的联用，其中ICP-MS作为检测器测定样品中元素的化学价态，这些性能有助于实现ICP-MS在所有领域的广泛应用，而且确立了ICP-MS在痕量金属检测技术中的首要地位。

与表1中列出的其他技术一样，在今后的几年内，ICP-MS将会继续增加投资，因为随着生产力的发展，需要检测灵敏度更高的仪器。

## ICP-MS的历史与发展

### 起源

英国卢顿市应用研究实验室的Alan Gray博士，在早期ICP-MS仪器商品化技术的研究中起到重要作用。早期研究将一个毛细管直流(DC)电弧等离子体和一个四极杆质谱仪进行联机。在1975年[1]发表的论文中，他公开了早期的研究成果和第一张从等离子体中获得的质谱图。该技术激发了对使用电感耦合无线射频(RF)等离子体(ICP)技术的研究，并且于1978年在Gray博士与爱荷华州大学的Velmer Fassel实验室合作中，此项技术又有了重大的发展。

表1. 各种原子分析技术比较

技术	金属	检测范围	优点	缺点
ICP-MS	大多数金属 和非金属	ppt	快速, 灵敏, 多元素, 动态范围宽, 干扰容易控制	总溶解固体量(TDS)耐 受性低
ICP-OES	大多数金属 和部分非金属	中等ppb~ 中等ppm	快速, 多元素, 高TDS耐受性高	干扰复杂, 灵敏度相 对较低
GFAA	大多数金属 (主要是Pb, Ni, Cd, Co, Cu, As, Se)	ppt	灵敏, 干扰少	单元素检测, 动态范 围窄
氢化物AA	氢化物形成的元素 (As, Se, Tl, Pb, Bi, Sb, Te)	ppb~ppb	灵敏, 干扰少	单元素检测, 速度慢, 复杂
冷蒸汽Hg	Hg	ppt	灵敏, 谱图简单, 干扰少	单元素检测, 速度慢

## 第一台商品化的仪器

Houk等人在1980年撰写了一本重要著作[2]阐述了实现ICP-MS技术的可能性, 随后, 在20世纪80年代第一台商品化的系统出现。

这些系统起源于已有的两种技术 — 氙气ICP (已经应用于ICP-OES系统), 和四级杆质谱仪 (已经应用于气相色谱/质谱(GC-MS)领域和残留气体的分析中)。这些系统虽然还需要在ICP与质谱仪的接口方面作一些改进, 但将已有的技术优势很好的匹配, 使得第一台系统具有很大的影响力。尽管早期ICP-MS系统昂贵, 庞大, 复杂, 自动化程度有限而且信号漂移严重, 但低检出限的多元素同时检测和简单的质谱信息输出 (包含同位素比值信息) 这种显著的优点, 使人们接受了这项刚出现的技术, 尤其是在科研和地质领域。这项技术在首选可靠性,

稳定性, 自动化的实验室中应用, 推动了商品化仪器的迅猛发展, 最终发展成为现在的小型, 可靠, 稳定, 高度自动化的系统。扇形磁场质谱仪ICP-MS系统和飞行时间质谱仪ICP-MS系统也实现了商品化, 但是基于四级杆质谱仪的系统在配置的选择上仍然有很大的空间。自从第一台商用ICP-MS系统投入使用以来, 主要的改进体现在样品引入, 等离子体效率, 离子传输, 干扰消除和动态范围上。尽管如此, 现代ICP-MS仪器的主要部件也能直接追溯到最早的系统, 显示出原创设计是何等的具有灵感。

## 参考文献

- 1 Gray, A. L., 1975, Analyst, 100, 289-299
- 2 Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L and Taylor, C. E., 1980, Anal. Chem., 52, 2283-2289

## 安捷伦科技 — ICP-MS的历史

### 第一台台式ICP-MS

20世纪90年代初期，惠普公司(hewlettPackard)与日本的Yokogawa电器公司合资创建了Yokogawa分析系统。Yokogawa公司于1987年在日本推出了第一台计算机控制的ICP-MS。该技术将Yokogawa在ICP-MS的创新技术与惠普公司批量生产的小型化的四极杆质谱仪相结合，于1994年生产并推出了HP 4500 ICP-MS。4500是第一台台式ICP-MS，它应用了很多先进的技术，如屏蔽炬技术，离轴离子透镜，固态RF发生器，Peltier冷却雾化室和高频四极杆技术。由于4500引入的屏蔽炬系统降低了氫基的干扰，使得测量ppt级的K，Ca和Fe成为可能，所以它主导了全世界半导体市场的需求。由于HP 4500的耐用性和易操作性使它很快进入了世界范围的常规环境分析实验室。到1998年，HP 4500 ICP-MS在全球的销量第一，到1999年已超出750台。HP 4500在环境市场上的成功归功于集成的样品引入系统和智能序列，这些使得商业实验室的样品制备、质量保证和质量控制都实现了自动化。

### 碰撞反应池系统时代

1997年安捷伦开始调研碰撞反应池的性能，90年代末在世界上生产出了第一台商品化的带碰撞反应池ICP-MS，安捷伦关注它们在常规分析，特别是未知样品分析中的发展。2001年的1月安捷伦推出了7500c。



HP 4500 — 世界上第一台台式ICP-MS。安捷伦科技公司惠普分析仪器厂1999年生产

它使用了一种被动碰撞反应池（不用扫描电压）CRC — 一种很容易将复杂基体中的干扰消除的八极杆反应系统（ORS）。在ORS中用纯He气碰撞模式可以减少反应池气体和分析物之间的副反应的发生，这样就可以用屏蔽炬系统传递分布范围窄的离子能量。

2003年CRC技术得到进一步发展，研制出了用于半导体行业和研究领域的新型、高灵敏的反应池系统(7500cs)。2004年安捷伦推出了7500c的继承者7500ce，它具有更高的灵敏度，用来测定环境、临床和其他主要行业中的高基体的样品。2005年，安捷伦引入了可选择的第三种反应池气体，进一步扩展了ORS在研究领域中的应用。随着ORS逐渐被全世界的分析家的认可，它的应用越来越广泛：到2005年，售出的带有ORS系统的Agilent 7500系列超过了85%。



Agilent 7500系列ICP-MS

## 第二章 — ICP-MS的基本原理



## ICP-MS主要部件概述

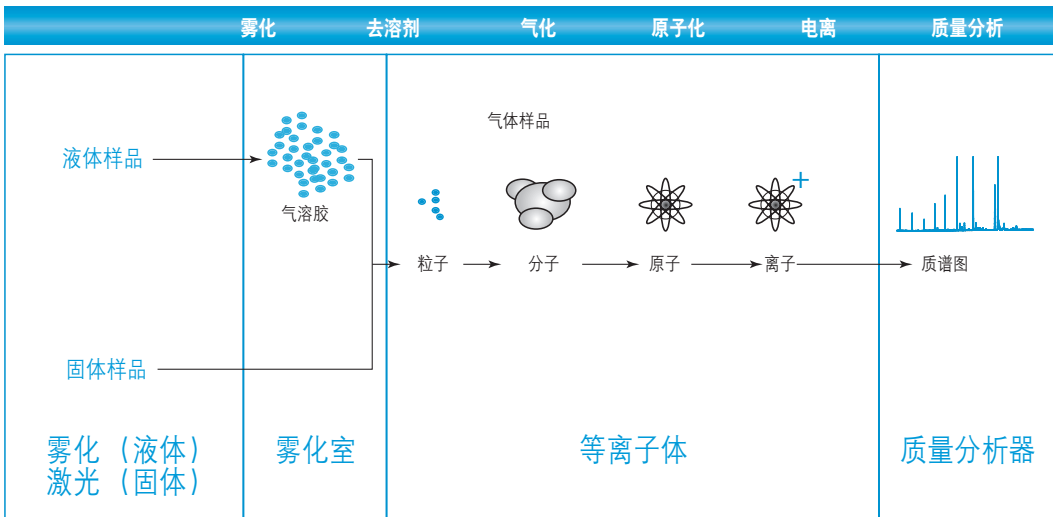
### ICP-MS仪器主要包括以下几个部分：

- 样品引入系统
- ICP中离子的形成
- 等离子体 / 真空接口
- 离子聚焦
- 离子分离和测定系统

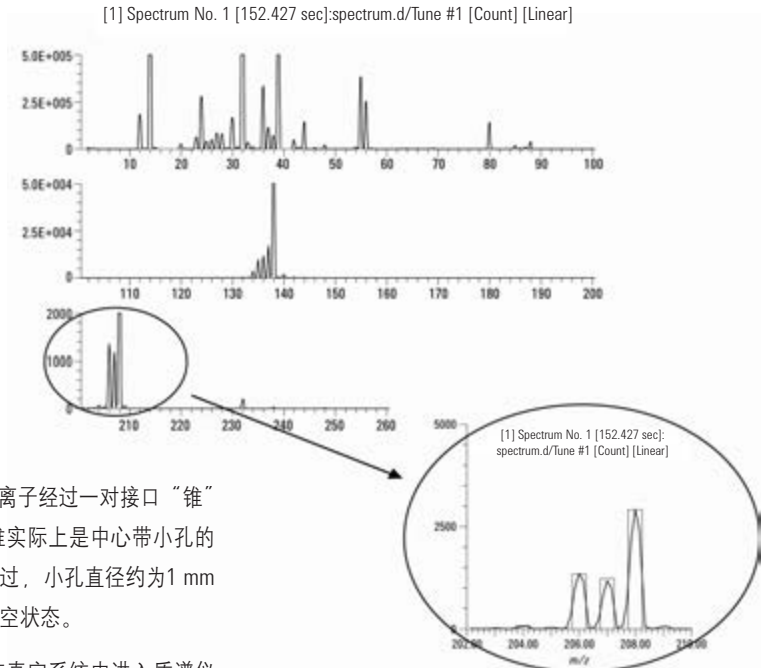
**样品引入系统：** 样品一般以气溶胶的形态引入等离子体，液体在充满气体的雾化器中形成气溶胶。大的气溶胶雾滴被雾化室从气流中除去，小的雾滴才能进入等离子体中心通道。Agilent 7500系列仪器使用的是由高纯石英制造的斯科特双通路雾化室。雾化室温度通过基于珀耳帖效应的热电装置进行精确控制，目的是防止由室温的大幅度变化造成的信号漂移，同时还可减少混在等离子体中的溶剂，溶剂的去除可以提高等离子体温度，减少氧化物干扰，有助于消除基体效应。

**ICP中离子的形成：** 样品气溶胶在一个充满氩气的石英管或“炬管”中形成后进入等离子体，炬管位于通有高压、高频电流和带冷却的铜线圈中间，电流产生的强磁场引发自由电子和氩气原子的碰撞，产生更多的电子和离子，最终形成稳定的高温等离子体。这种高频电流是由一个功率高达1600 W的射频发生器产生的。尽管40.68 MHz和27.12 MHz两种频率都适合ICPs使用，但是后者能够产生更高温度的等离子体，因此在大多数现代仪器以及所有的Agilent ICP-MS仪器中使用。等离子体温度极高（中心通道温度约为7500 K，最高可达10000 K），这意味着气溶胶小雾滴能够被迅速地干燥，解离，气化，原子化，最后原子失去一个电子而被离子化。这些离子是气溶胶在进入等离子体后部约10毫秒内形成的，离子最大浓度在距离负载线圈末端约7 mm处，所以质谱的接口设在该位置。

图1: ICP-MS从样品引入到质量分析的流程示意图



**图2:** 加标的肉桂提取物的全扫描质谱图，显示了元素成分的相对丰度。放大图显示了铅的同位素(10 ppb)



**接口:** 等离子体中产生的正电荷离子经过一对接口“锥”被提取进入真空系统。这一对锥实际上是中心带小孔的金属圆盘，离子可以从小孔中通过，小孔直径约为1 mm或更小，以保持质谱仪中的高真空状态。

**离子聚焦:** 静电透镜使得离子在真空系统中进入质谱仪检测器的过程中聚焦为紧凑的“离子束”，离子透镜第二个重要功能是将离子从光子和残留的中性微粒中分离出来。安捷伦采用具有高效离子传输效率的离轴或Omega透镜组把正电荷从光子和中性微粒中分离出来，因为这些离子进入检测器将会增加背景噪音。

**质谱仪:** ICP-MS一般与三种不同类型的质量分析器联用：四极杆分析器，扇形磁场分析器和飞行时间分析器。到目前为止，Agilent 7500系列和大多数ICP-MS仪器基本上采用的都是四极杆分析器。四极杆采用直流电场和交流电场的交互作用将质荷比不同的粒子分开。由于等离子体产生的基本上都是单电荷离子，离子的质荷比等于离子的质量，因此光谱图很简单。直流电场和交流电场是固定的，但电压可改变。在一个设定的电压下，仅有一种质荷比的离子可以稳定地穿过四极杆进入电子倍增检测器，四极杆质量过滤器能够快速地对质量数在2-260范围内的离子进行扫描。

**离子检测系统:** 电子倍增器能够检测四极杆中的每个离子，检测器的电子计数器对每种不同质荷比的离子进行计数并储存，形成质谱图。质谱图给出简单而精确的样品定性信息，每个质谱峰的强度与样品中元素的浓度成正比，定量结果是通过比较样品信号强度和标准校正曲线的信号强度得到的。

## 硬件设计

以下部分给出了一台典型的商品化ICP-MS的主要部件(见图3), 包括对影响系统各部件操作和性能的关键参数的简短介绍。

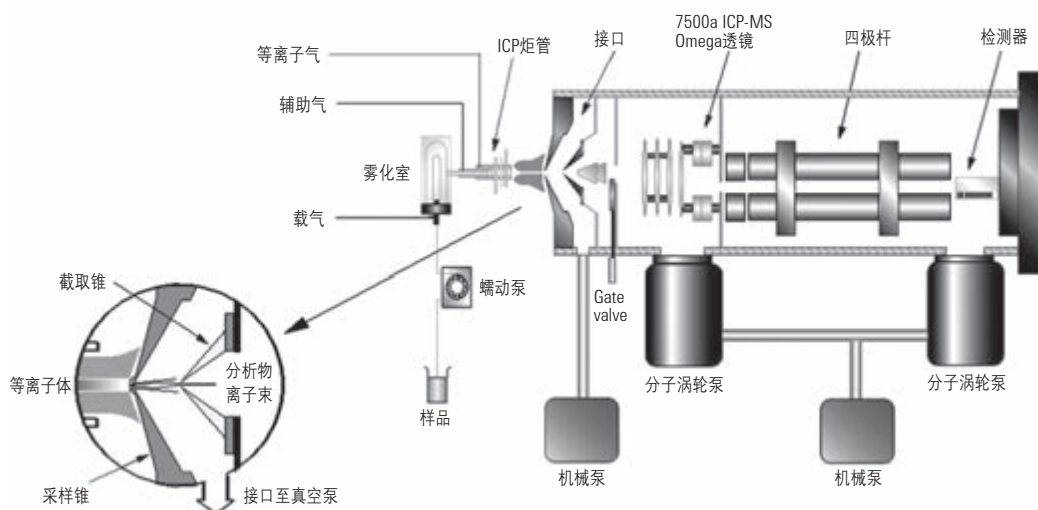
- 样品引入系统
  - 雾化器简介
- 等离子体
  - ICP-MS中的光谱干扰
- 接口
- 真空系统
- 离子聚焦透镜
- 碰撞 / 反应池
- 质量分析器
  - 四极杆
  - 磁质谱
  - 飞行时间
- 检测器

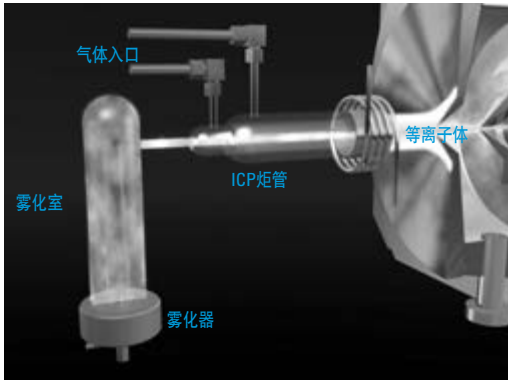
## 样品引入系统:

样品引入系统是整个ICP-MS系统中最为重要的部分之一。一个设计良好的进样系统可以减少日常维护, 增强分析性能, 样品引入系统的主要目的是将液体样品转化为气溶胶, 并将小液滴有效地输送到等离子体中心, 同时将那些在等离子体中不能充分分解的大液滴弃去。

设计ICP-MS样品引入系统的指导原则是要能够维持稳定、高温的等离子体, 这是通过减少进入等离子区的样品量来实现的。虽然分析诸如半导体之类的“干净”样品可使用低功率(冷)的等离子体, 但是分析基体复杂的样品, 如环境样品、临床样品、核分析和地质样品分析等, 更宜采用较高的等离子体温度。

**图3:** Agilent 7500系列ICP-MS仪器示意图。根据型号不同, 可能包括Omega透镜或八级杆反应系统(ORS), 而且一个机械泵和一级、二级分子涡轮泵可能取代下图的两套泵





影响样品引入系统性能的主要因素有：

**雾化器样品提升速率：**样品提升速率对仪器灵敏度有显著影响，二者之间的具体关系相当复杂，如果ICP-MS采用ICP-OES常用的样品提升速率(1-1.5 mL/min)，灵敏度会相当高，但同时等离子体区水分将会增多，从而降低等离子体温度。因此，Agilent 7500系列对此进行优化，采用了较低的样品提升速率，对于常用的雾化器如同心雾化器或高盐雾化器，采用的样品提升速率为0.4 mL/min同时可保持高的灵敏度。多数ICP-MS可能采用较低的样品提升速率，这与标准规格的高流量雾化器相比，效率降低和信号会有损失。高效雾化器（如Agilent微流雾化器）尽管样品流量更低（一般约为0.1 mL/min或更小），但是具有相同或更好的灵敏度，原因在于样品传输的效率较高。

**雾化器类型：**雾化器的功能是制造大小均一的小液滴，因为只有小的液滴才能进入等离子体。还必须考虑可供测量的样品的体积（如果样品量很少，则需要使用较低的样品流速，以便样品能够有足够长的时间完成整个检测周期），样品类型（如腐蚀性或粘性），样品引入系统（如HPLC泵）的样品传输速率以及样品提升管的清洗性能。不同的雾化器有各自最合适的样品流速，因其对悬浮物和溶解固体的承受能力、对强酸强碱以及有机溶剂的耐受能力的不同而异，并且可能具有不同的样品记忆特性。另外还需要考虑的是自提升能力。有些雾化器不需要借助蠕动泵来引入样品，这就可以减小来自蠕动泵管的污染可能性，但自提升速率和样品粘性密切相关。事实上，没有任何一种雾化器能够适用于所有的样品，例如，对于典型的环境样品分析，高效的，高盐雾化器是最好的选择，然而对于灵敏度要求较高的半导体分析，则宜采用高灵敏度的微同心雾化器。

虽然制造商和专业公司为我们提供了较多可供选择的雾化器，但一般情况下，我们只需要三种，即上文提到的高盐雾化器，微流雾化器和同心雾化器，每种都有各自的优点。

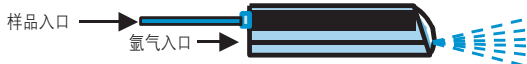
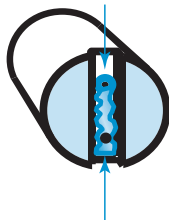


图4: Agilent高盐雾化器示意图



**高盐雾化器：**适用于高盐样品（见图4），因为样品毛细管没有流速限制，一般不易发生堵塞。由于没有喷嘴和样品压力快速变化的区域，该雾化器也不会积聚盐和溶解的固体。Agilent高盐雾化器由PEEK材料制造，能够承受多种酸碱和有机溶剂，最合适的流速在0.4-1.0 mL/min之间，但它不是自提升雾化器。推荐用于基体复杂及总溶解固体含量较高的样品。

**微流雾化器：**由PFA聚合物制成的微流同心雾化器，可采用的流速为20-100  $\mu\text{L}/\text{min}$ ，常用流速为100  $\mu\text{L}/\text{min}$ 。尽管它设计的流速为100  $\mu\text{L}/\text{min}$ ，但流速在50-200  $\mu\text{L}/\text{min}$ 之间时性能均较好，其优点在于其惰性高，并且腔体体积小，因此样品记忆效应低，具有较高的传输效率和灵敏度。微流雾化器在所有的气动雾化器中灵敏度最高。其缺点也产生于它的同心设计，由于样品要流经一个直径非常小的喷嘴，因此若样品中含有颗粒则较易堵塞。同样，由于这一原因导致样品喷射时后部的压力较大，故在样品提升和冲洗过程中不能采用较高的流速。由于微流雾化器也是一种同心雾化器，因而能够自提升样品，推荐用于半导体及其他对灵敏度要求较高或可供分析量较少的样品分析。

**同心雾化器：**玻璃同心雾化器（例如玻璃膨胀MicroMist雾化器）可以采用低至0.1 mL/min的流速（取决于不同的型号）进样，见图5，能够处理TDS高达15%的样品（这远超过ICP-MS耐受的范围），并且能够自提升，因此MicroMist雾化器具有精密度高，信号稳定，RSD低和样品清洗快的特点。

图5: 同心雾化器示意图

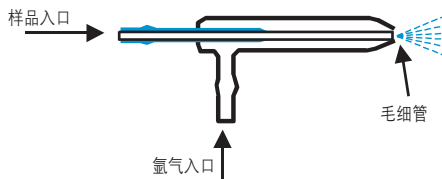
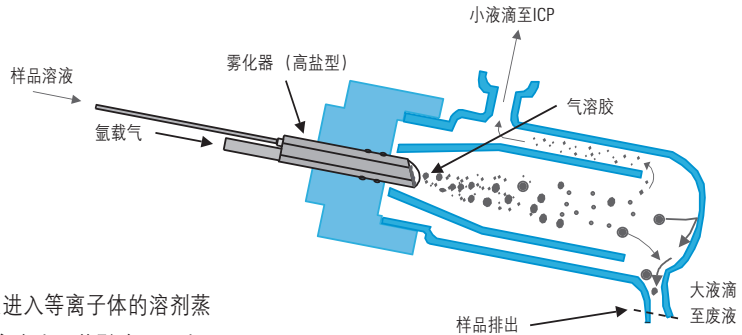


表1. 典型雾化器优缺点一览表

	高盐雾化器	微流雾化器	同心雾化器
气溶胶效率	中	优	好
溶解固体的耐受性	优	中	好
自提升能力	无	有	有

图6: 雾化室示意图

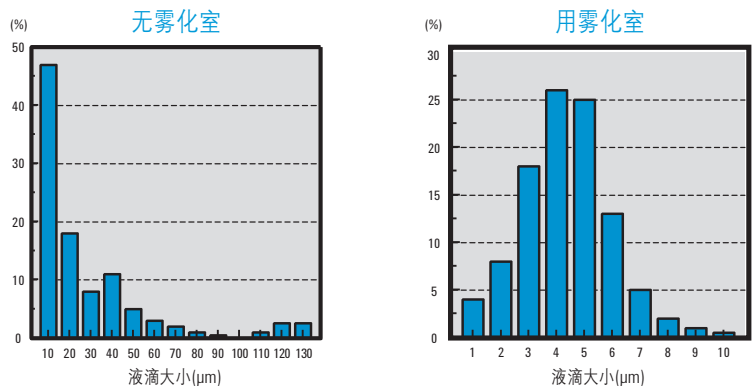


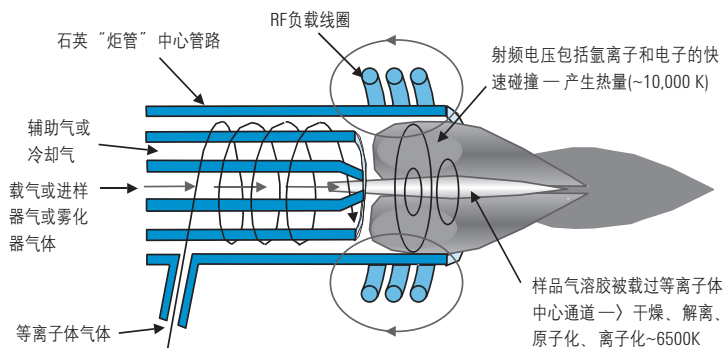
**雾化室温度：**雾化室温度可改变进入等离子体的溶剂蒸汽量，进而对等离子体负载和效率产生显著影响。因此，通常期望雾化室温度低于周围环境的温度以便对水蒸气进行浓缩。现代的ICP-MS仪器通过配备不同形式的雾化室冷却装置来达到这一目的。例如Agilent ICP-MS雾化室采用Peltier冷却系统，一般能够在分析水溶性样品时将雾化室温度保持在2°C左右，见图6。与ICP-OES相比，后者对雾化室不进行冷却，应为等离子体的高温（冷却雾化室以减少样品负载）优点不突出。用Peltier装置进行电子控温最初用于Agilent ICP-MS系统，现在已经成为ICP-MS仪器雾化室冷却的标准方法。Peltier冷却装置能快速（1-2分钟）冷却雾化室，且热量传递比传统的水冷系统更为有效，故无需采用易碎的、独立的外部水冷冷却器。对于挥发性的有机样品，必须对雾化室进行冷却以维持等离子体的稳定，并达到比水溶性样品更低的温度要求。由于Peltier冷却装置的热传导效率高，可将雾

化室温度降至-5°C，这对挥发性最高的有机物也适用，而传统的水循环冷却的雾化室由于在冷却管中传热和散热效率较差，则必须将温度降至-20°C。

**雾化室设计：**雾化室必须能够有效地清除较大颗粒的气溶胶（见图7），并且腔体积和表面积要小，到等离子炬管的距离要短，目的是减少样品遗留和因吸附造成的样品损失。ICP-MS中常用一种改进的Scott型雾化室。也可以使用气旋型的雾化室，能够得到更高的灵敏度（最初为ICP-OES高灵敏度的测试研制）。对ICP-MS而言，不存在灵敏度不足的问题，因此气旋型的雾化室应该慎用，因为它允许较大颗粒的雾滴通过炬管，这就会增加等离子体的样品负载。

图7: 有雾化室和没有雾化室雾滴粒径大小分布比较



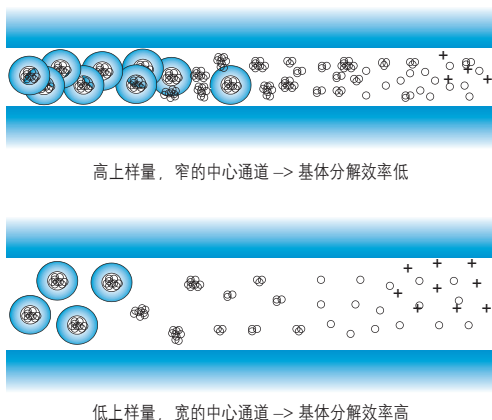


**图8: ICP-MS等离子体炬管**  
(基于Fassel设计)

**等离子体炬管设计:** ICP-MS仪器中使用的等离子体炬管是最先在ICP-OES系统中使用的Fassel设计的炬管为基础的, 见图8。炬管中心管(载气或进样器)的管径大小, 会影响等离子体中心通道中气溶胶的密度和载气的流速。对于给定的气体流速和气溶胶负载, 炬管的中心管的内径越大, 气溶胶的扩散增加, 移动减慢, 都会加速基体分解。一般来说, 炬管中心管路的内径越大, 灵敏度越低。事实上, 通过牺牲灵敏度来提高基体的耐受性并减少其在接口上的沉积是值得的。所以, 目前ICP-MS所用的炬管中心管的最大直径是2.5 mm (Agilent 7500系列的标准), 它能得到最大的耐用性和最低的基体干扰。这一规则的特例是分析挥发性有机溶剂, 在这种情况下, 常采用小内径(1.0 mm或1.5 mm)来减小等离子体的负载, 提高等离子体稳定性。

图9阐明了在基体分解方面的改进, 途径是通过减小样品流速, 维持较高的等离子体温度, 增加气溶胶在等离子体的停留时间。这样还可使原子能够更为有效地转变为离子。

**易于维护:** 由于样品引入系统要面临酸碱性强化学物质的腐蚀和机械磨损, 系统必须便于维护, 因此样品引入系统要易拆卸以便进行日常维护操作。如果雾化室和炬管难以取出或拆装, 清洗步骤变得复杂, 维护将更为耗时且增大了损伤玻璃器件的可能性。



**图9: 注射器孔径对基体分解的影响**

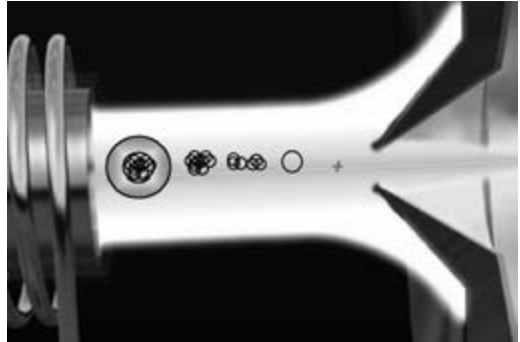
### 等离子体：

简单地说，等离子体的目的就是气溶胶转换为正电荷离子。为了能够从复杂的样品基体中得到更好的结果，必须优化等离子体负载以便维持较高的离子化温度并获得满意的灵敏度。目标是尽可能实现基体完全分解和待分析物全部电离。基体有效地分解能够减小接口的沉积物和膨胀态泵油的污染，高温、优化的等离子体能够较好改善电离能较高的元素（如Hg，Be和As）的分析灵敏度，良好的等离子体设计是实现以上两个目标的关键。

ICP中离子产生的基本步骤（图1）：

- 样品小雾滴进入等离子体被干燥
- 干燥后的样品颗粒被等离子体分解形成原子（原子化）
- 原子化阶段对于ICP-OES是测量激发态原子的发射光的较佳时机，因为这一阶段各谱线较为稳定。
- ICP-MS测定需要一个额外的步骤：原子必须离子化，因为质量分析器仅能分离离子。因此ICP是ICP-MS的离子源，它需要较高的能量。

样品原子失去一个电子形成离子，这一过程因元素不同而异，这种差异异常被称为不同元素的“离子化效率”，这取决于各元素的第一电离能（一个中性原子失去一个电子所需要的能量）和等离子体的温度和电场强度。



每个元素的**电离能**都是特定的，但等离子体温度在很大程度上取决于包括样品引入条件等的许多因素，因此，良好的设计和优化条件能够给分析人员提供以下便利：

1. 采用较低样品流速的样品引入系统以及脱除样品气溶胶中水蒸汽的样品引入系统（例如使用冷却的雾化室），可以减小气溶胶对等离子体的冷却作用，产生较高的等离子体温度。
2. 除了优化样品引入系统外，ICP炬管的设计也起着主要的作用。正如前文所述，如果炬管采用较宽的中心管路，气溶胶的流速将很慢且能够在等离子体中心通道中充分扩散。这两个因素都会使能量从等离子体更好地传递到气溶胶雾滴，这样有助于提高样品基体的解离效率和原子的离子化率。
3. 增加负载线圈和样品锥之间的距离，即采样深度，也可以延长样品在等离子体中的停留时间。通常通过增大采样深度来提供较长的时间供基体较高的样品进行解离，许多现代ICP-MS仪器可通过计算机来控制采样深度。

4. 有些ICP发生器的设计具有将耦合能量更好地施加给等离子体耦合能力，因而更适于和ICP-MS匹配。固态RF发生器效率一般高于基于真空管的系统，一般能够提供高达85%的耦合效率，而旧的设计仅有55%。

5. RF发生器频率也会对等离子体温度产生重要影响，两种常用的产生ICP的RF频率为27.12 MHz和40.68 MHz。

样品在等离子体中心通道中心进行离子化，而不是在外部。电流（由RF发生器的磁场诱导产生）在靠近等离子体外部产生，这常称为“表层深度”。表层深度与频率的平方根成反比。频率越高，表层深度越小，能量在向中心通道转移的过程中就会损失，这反过来会导致温度和电子密度降低。

40.68 MHz是ICP-OES的最佳选择，在此频率下，背景杂散光最低，但27.12 MHz等离子体能够产生更高的中心通道温度（Agilent 7500系列都采用这一频率），在该频率下仪器性能得到显著提高。除改善离子化效率外，热焰等离子体还有助于样品基体有效地分解，并对总溶解固体量形成更高的耐受性以及降低分子离子的干扰。

### ICP-MS的质谱干扰

多原子离子是ICP-MS主要的质谱干扰，它们会在质谱图中产生非分析质量数的峰。等离子体的条件对多原子离子的形成有着显著的影响。一般说来，保持较高的等离子体温度可将多原子离子降低到实际上可以忽略的程度。多原子离子的干扰程度可以用特定元素产生的难熔氧化物来进行测定。Ce氧化物的键能大，是氧化物生成率最高的一种，因而常用该元素测定多原子离子的干扰。金属氧化物M-O的分解率常用 $MO^+$ 与 $M^+$ 的百分比来表示，例如 $CeO^+/Ce^+$ 。许多ICP-MS系统运行时 $CeO/Ce$ 的产生率为

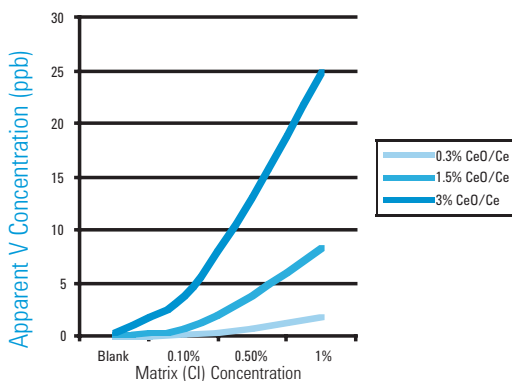
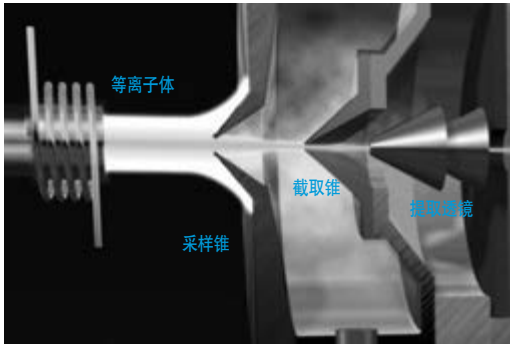


图10: 经ICP-MS优化，不同的 $CeO/Ce$ 水平下钒的表现浓度（由于Cl原子基体的增加，形成的ClO对质量数51有干扰）

2-3%，而设计较好的ICP-MS能达到0.3 - 0.5% — 降低了5-10倍。即能够将基体中其他元素（如氯化物和硫酸盐等）造成的干扰降低5-10倍。

图10表明了当等离子体能量增加（ $CeO/Ce$ 降低）时，ClO对质量数同为51的V的干扰明显降低。首先，能够将 $CeO/Ce$ 降至较低水平的仪器可以显著降低复杂基体对被测元素（几乎所有的过渡元素）产生的干扰，从而在很大程度上减少对干扰方程的依赖。其次，较低的 $CeO/Ce$ 水平还有助于提高电离能较高元素如汞的灵敏度。还有，ICP-MS碰撞反应池(CRC)技术可以降低 $CeO/Ce$ 水平，从而减小基体的干扰。ICP-MS消除干扰的碰撞反应池(CRC)技术的发明意味着采用该项技术就无须再进行特定的条件优化来消除干扰了。

关于对ICP-MS中干扰控制更为详细的论述可参阅自本书27页起的内容，该部分详细论述了克服谱重叠的方法，包括在氦碰撞模式下采用八级杆反应系统来进一步消除氧化物的干扰等。



### 等离子体 / 真空接口

良好的等离子体 / 真空接口设计对ICP-MS整机性能的影响很大。实际上，ICP-MS接口指位于钻有小孔的一对金属圆锥（即接口锥）之间真空度逐渐下降的区域。“接口”包括锥及它们之间的密闭空间（接口或“膨胀的”真空腔）。第一和第二个锥分别被称为采样锥和截取锥。7500系列ICP-MS接口示意图如上所示。

ICP-MS接口的作用是从等离子体中提取具有代表性的样品离子，并将其高效地传输到离子透镜，质谱分析器和检测系统所在的高真空区域。从大气压到高真空的简单过渡很难实现，因此采用了一系列的真空室，典型的共有3级（将会在真空系统部分详细论述）。真空室的压力从大气压（约1bar）逐级降至约1mbar。压力的突然降低产生超音速的离子束，导致截取离子束的组分被有效地“冷冻”，使得到达位于接口区域后部的截取锥的等离子体截取物具有代表性。

接口锥的锥孔大小和形状是非常关键的，它将会影响到仪器的多种性能，包括灵敏度，质量响应，氧化物和双电荷离子的形成，以及对高基体样品的耐受程度。锥孔大小一般约为1 mm，但因仪器而异，例如，Agilent ICP-MS仪器常采用直径为1 mm的采样锥和0.4 mm的截取锥配套使用，它们能够提供较高离子传输效率，较低分析器真空压力，并将传输到高真空区域的基体减至最小。直至现代高效等离子体发明后，在传统质谱设备上使用这种小孔径的锥才成为可能，它能够确保接口不暴露在高浓度的未解离的样品基体中。采用大于1 mm的锥孔还有一个缺点，即接口泵的气体负载增加，泵油降解迅速。

### 真空系统

质谱分析器在低压（高真空度）下运行效率较高。因此必须在分析器区域保持高的真空度。目的是减小高浓度残留气体分子可能导致的背景和散射效应。早期仪器和当前商品化的仪器中的首选都是三区真空泵系统，它包括接口区，中间区和分析器区三级，压力逐级降低。

商品化ICP-MS仪器中，接口区真空采用机械泵维持，当仪器在待机状态下泵是关闭的，允许取下接口锥和离子透镜进行维护。中间区和分析器区真空采用两个独立的涡轮分子泵，或采用一个二级泵进行抽气。一个“后援”机械泵除去涡轮分子泵系统中抽出的气体。

中间区和分析器区与接口区通过一个阀门隔离，在接口泵关闭时它可以将高真空区域封闭。这使得日常维护时无需关闭高真空泵，因而真空状态得以保持，降低了仪器的启动时间。阀门是由气动或电磁控制的，因而可避免真空状态的突然消失，电源，水冷或气体的任何故障以及关闭等离子体都会导致闸阀门的自动关闭。

## 离子聚焦

被称为离子透镜的静电板位于中间区。这些透镜在离子束通过截取锥进入中间区时对其聚焦，并将待测离子与中性微粒及光子分开，须阻止后者进入检测器。在配备碰撞/反应池的系统中（17页有详细论述），碰撞/反应池也位于中间区。在分析器区，压力更低，离子能够有效地通过四极杆质量分析器进入检测器。

多数情况下，ICP-MS的定量分析是基于表示为质量/质量或质量/体积的浓度。由于轻元素质量数低于重元素，因此，各元素的离子数应该与其原子质量数成反比，即，1 ug/L的锂含有的锂原子数将会是1 ug/L的铀含有的铀原子数的许多倍。这就意味着，相同浓度检测物中，从等离子体中提取的离子束中含有的轻元素离子数目多。事实上，ICP-MS对于所有能测的元素具有相同的灵敏度（或者质量数较轻的元素灵敏度较低），因为离子束在穿过离子透镜时，质量数较大的元素优先通过离子聚焦系统。

为了防止粒子束中的离子有所损失，离子透镜必须能够有效地对带电离子进行聚焦并将其传递进入质谱分析器入口。在ICP-MS中使用了几种不同的离子透镜，典型的

排列是采用一个或多个施加电压的柱状透镜。当等离子体产生的正离子通过离子透镜系统的静电区时，它们被排斥出正电区，吸引至负电区，这样，阳离子沿着所设计的路线前进。

除了对离子进行聚焦和定向之外，离子透镜系统可以将待测离子（必须有效地传递进入质谱分析器进行分析）与中性粒子及光子（必须防止进入检测器以保持低的背景信号）分离。该过程通过在透镜中采用静电场使待测离子发生偏移来实现的（中性粒子和光子不带电荷，因此在此区域不受电场力作用）。

离子透镜系统可以是简单的、圆柱型静电透镜，具有成本低，操作简单的优点，但适应性有限。也可以采用多个离子透镜，尽管成本会增加，但可调节使设备最优化。早期的离子透镜系统设计是在仪器的轴向上采用一个接地的金属圆盘，即“光子”或“遮蔽”挡板，起到阻碍等离子体沿直线进入检测器的作用。

20世纪80年代，安捷伦最先使用了一套“离轴透镜”，与早期的设计相比，它能在更宽的质量数范围内得到更高的离子传输效率。离子和中性粒子的分离原理见图11。由于离轴设计不使用光子挡板，因而有更高更多的离子

离子还必须与中子和光子分离，但在低能量下通过时，会发生离子偏转。因此要求较低的偏转电压会降低在低质量数离子和高质量数离子之间的歧视作用

防止中性碎片到达高真空室。中性碎片的沉积不会影响离子聚焦

离子束在任何时间都保持聚焦，不会发生高能量质量分离，因此就没有低质量离子损失

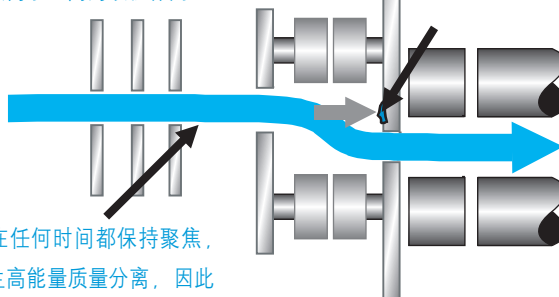


图11: 安捷伦离轴离子透镜设计示意图

通过仪器。其次，由于不需要在截取锥后面配制金属板，减少了仪器的维护。还有，由于不再需要对离子束施加分散电压，光子挡板设计所产生的质量偏移也不存在，如图11所示。

## 碰撞 / 反应池

碰撞反应池(CRC)是ICP-MS中采用的一种消除谱干扰的手段，在20世纪90年代后期被组装到仪器内。由于其作用效果明显，因而21世纪初以来许多售出的商品化仪器都配备了碰撞 / 反应池。碰撞 / 反应池存在多种不同的构造，但该装置最基本的是离子导向结构。它位于离子透镜之后，是一个封闭的反应池，池内能进行气体加压，气体与离子束结合消除多原子的干扰，方法有以下两种：

- 反应模式 — 气体与干扰物质反应，将其转化为其他粒子
- 碰撞模式 — 气体与多原子干扰物碰撞，使其能量降低。由于多原子离子体积较大，所以碰撞次数比待测离子更多，从而会失去更多的能量。最后通过能量歧视(ED)将低能离子和高能的待分析离子分离

安捷伦的CRC是八级杆反应系统(ORS)，见图12。这是一种很成功的设计，目前，安捷伦售出的ICP-MS中85%的仪器都配有ORS系统。CRC在ICP-MS中具有重要的地位，因本书将在第三章（ICP-MS中的干扰控制）单独讨论该内容。

## 质量分析器

离子通过离子透镜系统（无论有无碰撞反应池）进入最后的分析器真空区，在这里他们将根据其质量 / 电荷比值不同而被四极杆分离。目前为止，仪器中应用最为广泛的质量分析器是四极杆 — 因为它具有使用方便，耐用，分析质量范围宽，扫描速度快和成本较低等诸多优点。ICP-MS中采用的其他类型的质量分析器还有扇形磁场和双聚焦飞行时间(TOF)分析器。四极杆可以分辨质量数为整数的质量数（分辨率 $M/\Delta M$ 在400左右）；然而，扇形磁场（也叫磁质谱），分辨率高达10000，并具有分辨多原子离子和同质量数待测离子的能力。TOF分析器具有对瞬态信号进行快速扫描的能力，但灵敏度和控制干扰的能力逊于四极杆和扇形磁场。

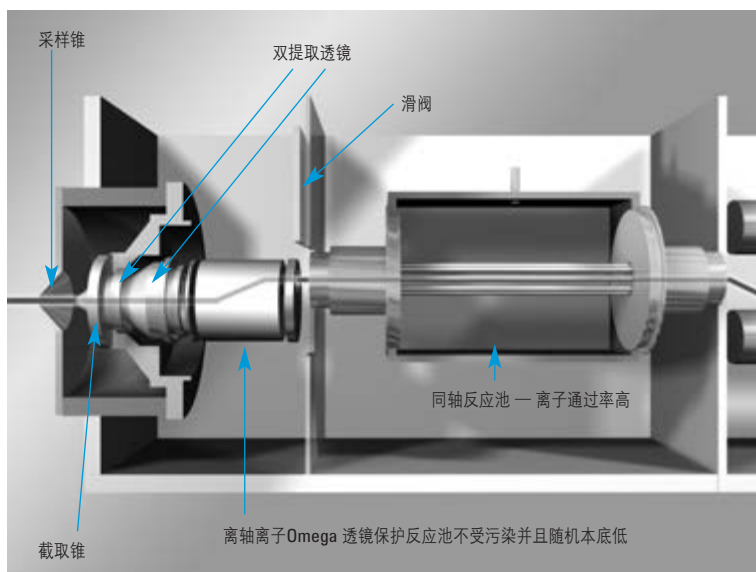
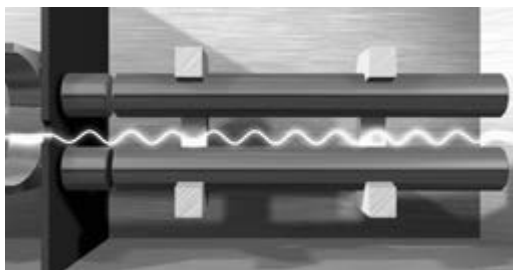


图12: 安捷伦八级杆反应系统示意图



四极杆质量分析器离子通路

## 四极杆

四极杆是一种连续的质量过滤器，它根据离子的质荷比( $m/z$ )将其分开。它是由两对平行的圆柱杆组成，在粒子束的轴向上呈正方形排列。高频变化的交流电和直流电分别加在两对杆上，交流电（两对杆上的电压相同但相反）和直流电（两杆上电压一正一负）形成一个动态的双曲线电场，在这个电场里，任何大于或小于四极杆设定质量数的离子都会进入一个不稳定的轨道，最终脱离离子束。交流电(AC)和直流电(DC)交互作用产生一个窄带质量过滤器，仅有质量范围数较窄的原子能够通过，通过变换AC和DC电场，但保持其比值恒定，不同质量数的离子能够选择性地通过过滤器。由于电压可以很快地调整，所以可以快速扫描质量数范围在2-260 amu的元素，事实上可以同时得到所有元素及其同位素(Li到U)的质谱图。全谱扫描常用对样品进行定性分析，但四极杆也可设定只采集感兴趣的元素，而忽略不测的元素以节省测定时间。

影响四极杆性能的主要因素有：

- **扫描速度** — 实际上，质谱扫描速度并不受限于四极杆扫描速度，而是取决于检测器的反应时间和四极杆每跳过一个元素后所需要的“稳定时间”。稳定时间一般为毫秒量级，它使得四极杆在采集新的元素前稳定在新的设置下。设计良好的四极杆控制器会采用一个可变的稳定时间，它能够根据跳过前一个元素所需要的时间（及因此导致的电压变化）自动确定每个待测元素所需要的最小的稳定时间

- **交流电频率** — 为了高质量地分离离子，必须采用高频交流电产生的四极杆电场。典型的商品化ICP-MS系统采用的交流电频率范围一般在2 MHz到3 MHz。仪器分辨率随频率的增加而提高

- **分散器** — 离子通过四极杆时必定会“分散”或偏离其理想化的中心轨道。这一般是由于离子与残留气体分子碰撞导致的或是由于进入四极杆的分析物离子能量太小造成的。四极杆中离子的能量是由离子透镜所施加的电压与四极杆抵偿电压的比值所决定的。残留气体的影响可以通过提高分析器内的真空度降至最低小，而提高真空度可通过使用密闭连接的分子涡轮泵和减小接口的锥孔来实现

- **电子组件** — 由于现代用于供电和分析的电子组件都是由温度控制的，因此四极杆可获得与光学ICP分光计相匹敌的短期和长期的信号稳定性

- **四极杆横截面和长度** — 两对四极杆之间的电场理论上应该是双曲线型的。产生双曲线型的电场最为有效的方法是采用横截面为双曲线形四极杆，而非圆形的。尽管它具有较好的离子传输能力，并能改善峰形，然而出于制造成本，商品化的ICP-MS系统中很少采用双曲线型的四极杆。较多的ICP-MS制造商采用成本较低的，通过挤压或铸造制成的横截面为圆形的四极杆，然后通过电子学组件校正形成接近双曲线形状的电场。目前，仅有Agilent 7500系列采用横截面为双曲线形的四极杆

四极杆的长度同样会影响分辨率。为了得到好的分离效果，离子在过滤器中应该停留较长的时间，因此采用较长的四极杆和高频AC交流电场会具有更好的效果。

制造精度的限制使得四极杆不能太长，所以大多数制造商使用的过滤器长度在190-230 mm。评价四极杆性能的经验参数是工作频率与四极杆长度的乘积，一般来说，该数值越大，性能越好。

除分辨率外，对于一个好的质谱过滤器，还有另外一个标准可对其进行衡量，即“丰度灵敏度”。ICP-MS样品分析中很可能遇到浓度较高的组分与待测的痕量组分相邻情况，性能较好的四极杆无需对每个元素进行特别的分辨率设置即能够将相邻的质谱峰分开——见图13。丰度灵敏度是衡量分析器对强度差别较大的毗邻峰分辨能力的重要指标。

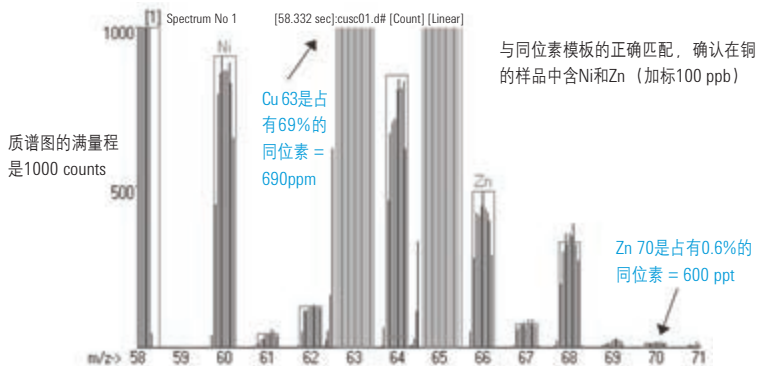
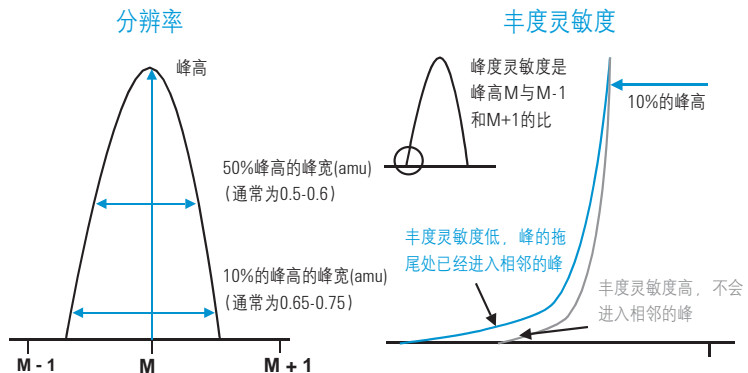
对多数现代ICP-MS仪器来讲，离子能量和四极杆长度相似，四极杆运行频率变化很大，然而，恰恰是四极杆操作频率对丰度灵敏度影响最大，实际分析中，频率越高，丰度灵敏度越好。

图14是在1000 ppm Cu溶液基体中测定痕量元素。痕量的Ni (m/z 60)和Zn (m/z 64, 66)的质谱峰和含量非常高的Cu (m/z 63和65)的峰与痕量元素的峰没有重叠。这个由Agilent 7500得到的质谱图证明了其具有高分辨率和丰度灵敏度，低随机背景和良好的峰形，这些就是高频、研究级的、双曲线四极杆的特征。

**图13: 分辨率和丰度灵敏度**

右图列举了常用的、与四级杆有关的一些术语的意义和重要性

分辨率是单个峰的指标，丰度灵敏度指该峰对相邻峰的贡献



**图14: 丰度灵敏度高的重要性的实例**

优异的丰度灵敏度确保铜的峰与微量元素Ni和Zn于62, 64, 66完全分离

## 扇形磁场或扇形质谱分析器

虽然现在大多数商品化的ICP-MS仪器都采用四极杆质谱分析器，但仍有些系统采用的是扇形磁场分析器，特别是对质谱分辨率要求较高的时候。高分辨率(HR)，也被称为扇场(SF)质谱分析器最初是由VG Elemental在1989年提出的[1]，它为分析工作者提供了分离或分辨待测离子峰和多原子离子峰重叠的技术，改善了一些较难分析的样品的检出限和可信度。高达10,000的分辨率使得分离质量数极其接近的分析物和干扰物成为可能，例如可分离质量数均为75的As/ArCl和质量数均为52的Cr/ArC，而在四极杆类型的ICP-MS仪器中，这两种粒子的谱图是重叠的。需要说明的是磁扇场分析器对于分离质量数更接近的同质异位素的干扰（例如 $^{115}\text{Sn}/^{115}\text{In}$ 或 $^{40}\text{Ca}/^{40}\text{Ar}$ ）仍无能为力，分离这些离子需要分辨率远大于10,000的分析器。

图15是一种商业化的高分辨率ICP-MS (HR ICP-MS)的示意图。其离子化和离子取样部件和四极杆系统相似。然而离子聚焦系统因两种检测器类型的不同而异，一个是静电学分析器(ESA)，一个是电磁或扇形磁场(MS)分析器。其基本原理如下：

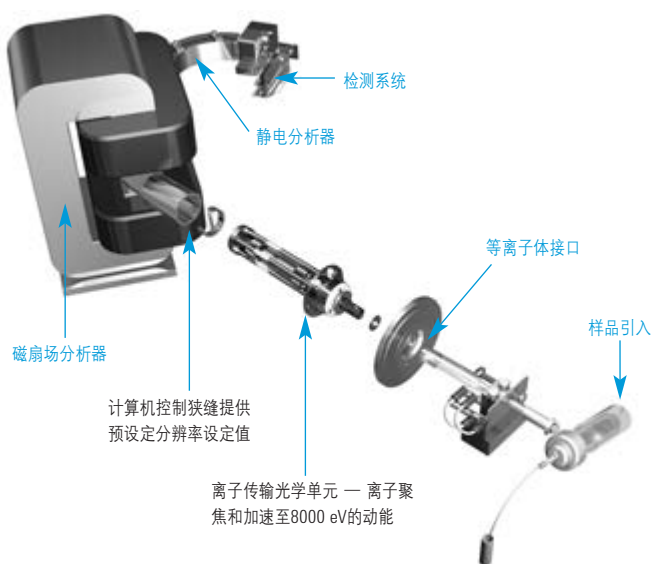


图15: 商品化的高分辨ICP-MS仪器示意图

(经Thermo Finnigan许可)

- 取自于等离子体的离子在聚焦进入可变的入口狭缝之前，首先在离子透镜区被加速——这个阶段已经决定了其分辨率
- 之后离子进入电磁诱导产生的扇形磁场，该磁场能够使不同质量数的离子偏移不同的角度
- 下一步就是人们提到的“能量过滤”阶段：
  - 离子进入一个静电扇区，在此处按照动能的大小被过滤或分离（能量分辨）
- 进行离子检测的单个检测器与四极杆系统相似，但是多集电极使用了多个法拉第杯。优化的多集电极系统用于元素同位素比值分析，最大分辨率约为3500。这些系统不适用于进行痕量元素测定，因为法拉第杯检测器的信噪比较低

高分辨技术的另一个优点是弯曲的离子飞行轨道设计能够得到高离子传输效率和低至约0.2计数/秒的随机背景（由光子和中性粒子产生）。因此，当仪器在正常分辨率模式（“低”分辨率）下运转时，高分辨ICP-MS的检出限比四极杆检测器低5-10倍——假定空白污染可以忽略。灵敏度（离子传输效率）随分辨率增加而急剧下降，

例如分辨率为4000R时的离子传输效率约为分辨率为300R（单位质量）的10%，当分辨率提高到7000R时，则会下降到1%。与四极杆不同，磁扇场分析器的另一个缺点是丰度灵敏度较低，这限制了含大量元素的样品分析，如消解的金属样品。不过，低随机背景和高灵敏度，以及对待测离子和多原子离子出色的分离能力，使高分辨质谱成为供研究使用的一种极具价值的工具。

如果对检出限的要求大于对仪器成本及其复杂因素的考虑，就可采用HR ICP-MS。有些以前需要使用HR ICP-MS才能完成的分析工作，现在可以采用配备了碰撞反应池的四极杆ICP-MS，该技术同样也能消除复杂基体中多原子离子的干扰。

### 参考文献：

1. Bradshaw, N., Hall, E. F. H. and Sanderson, N. E., 1989, J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 801-803

### 飞行时间(TOF)质谱分析器

在飞行时间质谱分析器（见图16）中，所有离子都会同时被施加一个相同的脉冲电压使他们加速进入飞行管，质量数较小的离子获得较大的速度因而首先到达检测器，所以各元素的质荷比可通过其到达检测器所需要的时间来测定。

TOF分析器也可配备在ICP-MS仪器中，用于测定存在于短暂的瞬态信号中的多种元素，例如激光烧蚀方面的研究。这是因为TOF质量分析器能够在极短的时间内将离子分离并将其传送到检测器，它能在每秒内对所有元素进行数千次的全谱扫描，并同时测定。

但是，ICP-TOF-MS灵敏度有限，背景峰强度较高，而且质量校准依赖于不同基体类型的待测物的离子能量，因此其动态范围和基体耐受性有限，这些原因限制了其发展，使之不能成为除ICP-QMS之外的另一种的常规分析方法。

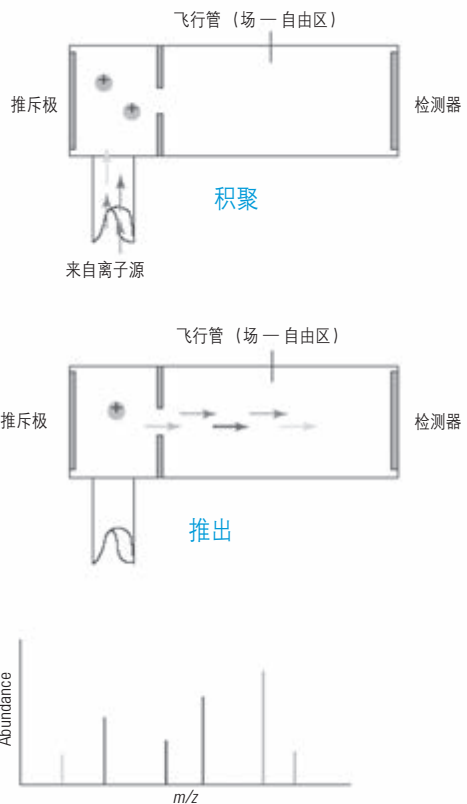
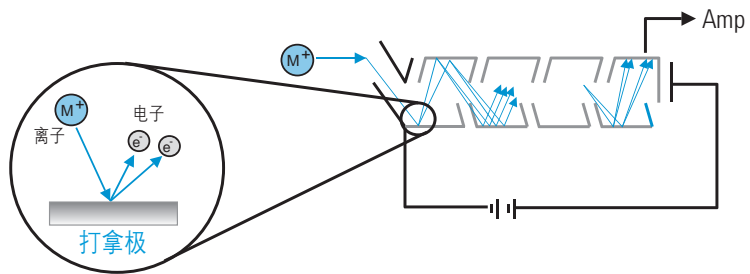


图16: 飞行时间质谱分析器

图17: 双模式检测器示意图 —  
脉冲计数和模拟模式自动转换



## 检测器

ICP-MS以其高灵敏度和低随机背景的特性而享有盛誉，这是因为几乎所有ICP-MS仪器中都使用了所谓的“电子倍增器”作为检测器，只要受到一个离子的撞击，它就能产生可检测到的信号。获得高灵敏度最为关键的是将待测离子信号同真空系统和分光计系统及电子组件产生的所有的随机背景噪音区分开来。

与ICP-MS系统中检测器性能相关的重要指标：

- 高灵敏度（每秒对每个单位浓度进行计数）
- 宽的线性动态范围（检测器能够得到线性响应的浓度范围）
- 低随机背景

一台仪器的随机背景受等离子体发生器设计，离子透镜构造（决定了离子能量和离子与光子和中性粒子的分离），分析器真空度和检测器电子组件质量的影响。

## 电子倍增器的原理

当一个阳离子进入检测器的入口，它被偏离打到施加了高的负电压的第一个打拿级上。受到撞击的打拿极表面会释放出一些自由电子，这些电子会撞击到下一个打拿极表面，产生更多的电子，不断重复此过程—因此得名电子倍增器，直到到达最后一个打拿极为止，倍增因子产生了足够大的脉冲信号而被检测到，称为离子“计数”。

## 实验中的注意事项

**动态范围** — 许多情况下待测元素的浓度很高，有时达到几百个ppm。一般的ICP-MS可接受的液体试样中溶解固体浓度的上限是0.2%或2000 mg/L。这个数值可根据基体的不同而增加 — 例如浓度高达1-3%盐水也可直接进行ICP-MS常规分析。

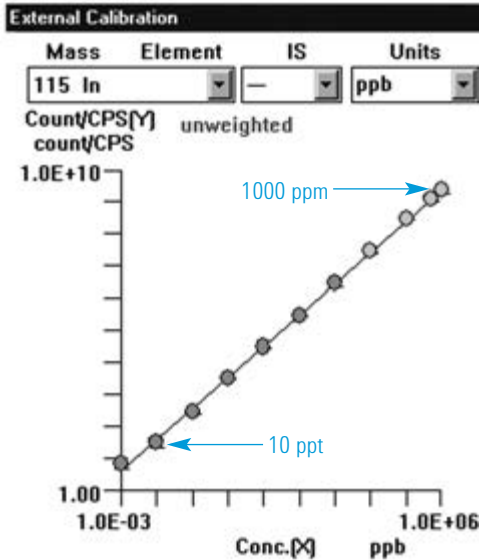


图18: 7500系列双模式下In的标准曲线(10 ppt\_1000 ppm)

**检测器电子组件** — 虽然离子计数检测器对较低浓度离子的检测较为理想，但不适合高浓度的离子，因为检测器会达到“饱和”状态，不能再对某些离子产生线性的响应。为解决这一问题，近年来ICP-MS检测器采用被称为“动态范围扩展”或“双重”的模式来测定高浓度离子。这种双重模式的检测器在低计数率（一般为几百万个cps）处采用脉冲计数模式，而在高计数率处转换为模拟模式。在模拟模式下，测量的是由电子涌动形成的电流，而非单个电子撞击产生的脉冲信号。

模拟信号的响应时间在测量瞬时信号（例如色谱法或激光烧蚀等引入的样品）时尤为关键。设计较差的检测器电子组件可能需要几个毫秒的模拟保留时间，而脉冲计数仅需0.1 ms。设计较好的检测器在两种模式下所需的保留时间相同，因此，在测量元素浓度差别较大的样品时，扫描速度并不降低。

一般情况下，前6个数量级浓度范围的计数使用脉冲计数，可得到理想的信噪比和检出限。增加了模拟模式的仪器可使动态范围增加2个（大多数仪器都能做到）或3个（7500系列可以做到）数量级，分别达到8个和9个数量级，如图18中所示看出，该图是利用7500系列的仪器得到的In元素的标准曲线，其浓度范围从10 ppt到1000 ppm。至于Agilent八级杆反应系统是如何采用气体模式进一步扩展Al, Na, K, Mn等元素的线性范围的，可参阅本书第30页关于ICP-MS碰撞反应池部分的详细论述。

ICP-MS仪器具备高达9个数量级的线性动态范围，现在面临的主要问题是如何解决空白污染和可分析的总溶解固体量（一般在0.2%）的限制。具体内容可参阅本书第39页有关污染控制的部分。

## ICP-MS数据处理

### 数据的采集和处理

四极杆ICP-MS适合对所有元素进行快速扫描，通过多次扫描来采集待测元素的数据形成质谱图。商品化ICP-MS仪器一般为操作者提供一系列的测量方案，例如“扫描”就是首先确定待测元素范围，然后四极杆依次对所选元素进行逐个测定。“峰跳跃”（或称“跳跃”），就是操作者只测量选定的同位素，而干扰物质自动被忽略（不采集）。

概括起来说，“扫描”是对成分不明的未知样品进行分析的最适合的数据采集方法，方法是将实测的同位素谱图和参考数据库中的理论谱图进行比较。峰跳跃常用于目标元素明确，无需采集附加信息（如存在其他分析物）的情况。

可供选择的测定方案有：

- 单个的离子监测（这种情况下，四极杆质谱是静态的，数据随时间累积）— 该方案不常用
- 时间分辨分析（多元素同时测定）
- 同位素比测定（四极杆对同一元素的两种以上的同位素进行快速扫描，提供精确的同位素丰度比值信息）

**时间分辨分析(TRA)**适用于待测元素的浓度信号随时间而变化的情况，典型的应用包括利用色谱进行不同形态元素的分离和分析，以及激光蚀刻分析中特定元素的信号强度随时间和采样位置变化的情形。

**同位素比值测定**可用于同位素本身的测定和同位素稀释法，后者是将待测元素的某种同位素加入到未知试样中，根据同位素比值的变化，从而对待测元素进行定量分析。

在所有情况下，离子经四极杆到达检测器，产生信号，对该信号进行积分，储存，利用标准曲线（由标准物质得到）进行校准。仪器软件提供了一套对检测器得到的原始数据进行处理选项，和一套将测得数据转变为有用的浓度或比值的校准选项。

### 校准和定量

典型的ICP-MS定量方法包括：

- 外部校正法（有无内标均可）
- 标准加入法
- 半定量分析
- 同位素比值测定
- 同位素稀释法(IDMS)

对液体试样进行ICP-MS测定时，最常用的定量方法是**外部校正法**，这种方法是利用已知的不同浓度的标准溶液得到的信号绘制出标准曲线。已知浓度的溶液通常由单元素或多元素的储备液配制而成，假如参考值准确也可使用参考物质。理论上说，可以采用单点（加上空白）校正，因为ICP-MS的响应信号与浓度值成线性关系，但实际上常采用由多个标准（一般为3-5个，和一个标准空白溶液）绘出合适的浓度范围的校正曲线。ICP-MS分析中经常使用内标，特别是样品与标准品组分有较大差异时使用。因为样品导入，雾化效率和信号漂移均会导致误差的出现，这些误差可以通过与待测元素性质相似的内标元素进行比较来校正。

**标准加入法(MSA)**，常用于分析高纯物质，例如半导体工业中使用的化学添加剂。同外部校准法一样，MSA也使用混合的多元素标准，但该方法直接将高浓度的标准溶液加入未知样品中，得到信号响应强度随添加浓度变化的曲线，而不是对绝对浓度的响应曲线。加标样品给出每种元素标准曲线的斜率。待测样品的浓度即校准曲线在X轴上的截矩。

ICP-MS非常适合进行**半定量分析(SQ)**，半定量分析是根据参考元素测得的信号对其他元素进行校正，在对仪器质量偏差，同位素丰度以及元素离子化效率进行校正后，即可得到第二个元素的浓度估计值。表1列出了对NIST 1640标准参考物质（水）的半定量分析结果。可以看出，仪器的线性动态范围在亚ppb到ppm量级之间。同时还可以看出Fe, As和Se等元素的回收率偏差较大，这是因为分子离子的干扰造成的。Agilent ORS技术极大地提高了基

**表2: 7500 ce半定量分析NIST 1640水 (单位: ppb)**

		检测到	参比			检测到	参比			检测到	参比
Li	7	Int Std	N/A	Se	78	21	21.96	Sm	147	0.072	N/A
Be	9	35	34.94	Br	79	<0.2	N/A	Eu	153	0.0098	N/A
B	10	280	301.1	Rb	85	2	2	Gd	157	0.65	N/A
Na	23	30,000	29350	Sr	88	120	124.2	Tb	159	0.0017	N/A
Mg	24	5700	5819	Y	89	0.051	N/A	Dy	163	0.021	N/A
Al	27	54	52	Zr	90	0.091	N/A	Ho	165	0.006	N/A
Si	28	4800	4730	Nb	93	0.0035	N/A	Er	166	0.016	N/A
P	31	35	N/A	Mo	95	46	46.75	Tm	169	<.0004	N/A
S	34	110	N/A	Ru	101	<0.003	N/A	Yb	172	0.0082	N/A
K	39	1000	994	Rh	103	Int Std	N/A	Lu	175	0.0007	N/A
Ca	44	9300	7045	Pd	105	<0.003	N/A	Hf	178	<0.0001	N/A
Sc	45	<0.006	N/A	Ag	107	7.7	7.62	Ta	181	0.0003	N/A
Ti	49	0.089	N/A	Cd	114	22	22.79	W	182	0.017	N/A
V	51	13	N/A	In	115	0.0046	N/A	Re	185	0.0067	N/A
Cr	52	37	12.99	Sn	118	2.1	N/A	Os	189	<0.002	N/A
Mn	55	120	121.5	Sb	121	15	13.79	Ir	193	Int Std	N/A
Fe	56	29	34.3	Te	125	<0.12	N/A	Pt	195	<0.001	N/A
Co	59	19	20.28	In	127	0.17	N/A	Au	197	0.0065	N/A
Ni	60	26	27.4	Cs	133	0.078	N/A	Hg	202	0.012	N/A
Cu	63	87	85.2	Ba	137	140	N/A	Tl	205	0.035	N/A
Zn	66	55	53.2	La	139	0.42	N/A	Pb	208	27	17.89
Ga	69	32	N/A	Ce	140	0.52	N/A	Bi	209	0.0015	N/A
Ge	72	Int Std	N/A	Pr	141	0.076	N/A	Th	232	0.16	N/A
As	75	24	26.67	Nd	146	0.35	N/A	U	238	0.85	N/A



体复杂的未知样品半定量分析结果的准确性。ORS使用氦气模式在无需知道样品组分的前提下，消除了所有的多原子离子的干扰。由于氦气是一种惰性的碰撞气体，不会产生新的干扰物质，这将会增加未知基体样品测量结果的可信度。因此ORS能够从未知样品基体中得到高质量的半定量分析数据，使得它成为对大量样品进行快速分析的一种理想方法。

另外一种可用ICP-MS进行的分析是测定同一种元素的两种或多种同位素的相对丰度，即常说的**同位素比值测定**。同位素比值测定最常用于分析其同位素组成在自然界中变化的元素[1]。同位素比值测定还可用于同位素稀释法[2]。同位素稀释法就是将待测元素的某种纯化后的同位素作为标准加入到待测样品中，然后对加标后的样品进行同位素比测定。由于测定的是原始同位素比的变化，而非对元素的响应，因此这种方法提供了极好的精密度和准确度，并且不受样品预处理过程的影响。

四极杆ICP-MS（和单集电极HR-ICP-MS）只有一个单独的检测器，这意味着同位素比值测定是依次而非同时进行的，这限制了其精密度。然而，一些其他的商品化ICP-MS仪器，如多集电极(MC) ICP-MS [3]则具有阵列检测器，可对每种待测元素分配一个单独的检测器，因此所有的同位素可同时测定。这种仪器对同位素比值的测定精度可达到热电质谱(TIMMS)的水平，比利用单集电极仪器得到的最好结果好十倍。

#### 参考文献

1. Date, A. R. and Gray, A. L., 1983, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.*, 48, 357-360
2. Heumann, K. G., 1988, in *Inorganic Mass Spectrometry* (eds F. Adams, R. Gijbels and R. Van Grieken, Chemical Analysis Series, 95, Wiley, New York, 301-376
3. Walder, A. J., Koller, D., Reed, N. M., Hutton, R. C. and Freedman, P. A., 1993, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 8, 1037-1041

### 第三章 — ICP-MS干扰的控制



## 绪论

虽然四极杆ICP-MS是一种非常有力的多元素分析技术，但有资料证实它同样存在着质谱干扰和非质谱干扰。虽然许多对待测物的质谱峰贡献不大的干扰可以通过数学的方法进行校正，但是许多实验室还是采用带有碰撞/反应池(CRC)的仪器，因为它操作简单，结果准确，能够消除多种与待测物无关的干扰，并且对大部分复杂基体样品分析结果的精密度提高。

ICP-MS中主要的**质谱干扰**：

- 不同元素的质量数的同位素（同质异位素，见图1）谱图的重叠——即所谓的同质异位素干扰，例如 $^{114}\text{Sn}$ 与 $^{114}\text{Cd}$ 的谱图重叠
- 等离子气，样品溶剂和/或样品基体衍生物的多原子离子与待测离子的谱图重叠，例如 $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 与 $^{56}\text{Fe}$ 的谱图重叠
- 原子失去两个电子形成的双电荷离子造成的干扰。由于四极杆分离是基于 $m/z$ （质量与电荷的比值）进行的，因此双电荷离子的分析结果将在 $M/2$ 处出现，例如双电荷离子 $^{136}\text{Ba}^{2+}$ 对 $^{68}\text{Zn}^+$ 造成的干扰

有许多方法可以消除或校正质谱干扰。避免同质异位素干扰的最简单的方法是选择对待测物没有干扰的同位素（如果存在的话）进行分析（图1）。例如， $^{114}\text{Cd}$ 会受到 $^{114}\text{Sn}$ 的干扰，因此可以选择没有同质异位素干扰的 $^{111}\text{Cd}$ 进行分析。由于 $^{111}\text{Cd}$ 的丰度较低(12.80%)，而 $^{114}\text{Cd}$ 的丰度为28.73%，所以该方法的缺点是检测限可能会增加，但干扰得到了消除。

氧化物和双电荷离子的干扰可以通过调谐等离子体的条件，炬管的位置和等离子区的良好设计来降低。ICP-MS中氧化物干扰比双电荷干扰更为严重，因为很少元素能产生大量的双电荷离子，而且容易避免。最有效的ICP-MS等离子体系统——也就是那些能够产生并维持高效等离子体温度的系统——能够在等离子区更为有效地分解样品基体，因此 $\text{MO}^+$ 水平远低于其他系统。实验证明，氧化物水平与其他基体，如氯和硫，所造成的干扰成正比。因此对于一台ICP-MS而言，低的氧化物水平是人们非常期望的。（氧化物水平一般用 $\text{CeO}/\text{Ce}$ 衡量，因为 $\text{CeO}$ 键非常牢固，而且 $\text{CeO}$ 在等离子区较为稳定）。 $\text{CeO}/\text{Ce}$ 比值还常用来衡量ICP-MS中等离子体的耐用性。一个较为耐用的等离子体（ $\text{CeO}/\text{Ce}$ 较低）能够减少对干扰校正方程的依赖，同时也能使其他的干扰消除技术——例如CRCs技术——更为有效

图1: 同位素和同质异位素概念的区别



## 干扰方程

干扰方程用来对ICP-MS分析中元素、多原子和双电荷同质异位素的干扰进行校正的数学方程式。其理论基础是，自然界中几乎所有的元素的同位素的相对丰度是固定的，且不会随样品预处理方法和分析技术而改变。

由于自然界各元素的同位素丰度是已知、固定的，因而同质异位素的谱图重叠是可以预见的，因此，当可选择的无干扰的同位素不存在或丰度太小时，就可采用数学方法对同质异位素光谱干扰进行校正。

虽然这种方式的校正也可用于多原子离子干扰，但多原子离子的强度随调谐情况而变化，并且许多校正需要进行多次测量和计算来获得目标元素的浓度值，这就会导致结果存在一定程度的不确定性。例如测定最常见的元素<sup>75</sup>As，如图2所示，干扰校正常方程的建立步骤是：

1. 采集质量数为75，77，82和83的数据
2. 假设质量数为83的信号来自<sup>83</sup>Kr，然后以此估算<sup>82</sup>Kr的信号
3. 用质量数82的信号值减去估算的<sup>82</sup>Kr的信号；剩下的为<sup>82</sup>Se所产生
4. 用估算得到的<sup>82</sup>Se信号来预测<sup>77</sup>Se在质量数为77处所产生的信号值
5. 用质量数77处的信号减去<sup>77</sup>Se所产生信号，剩余的信号值则是<sup>40</sup>Ar<sup>37</sup>Cl

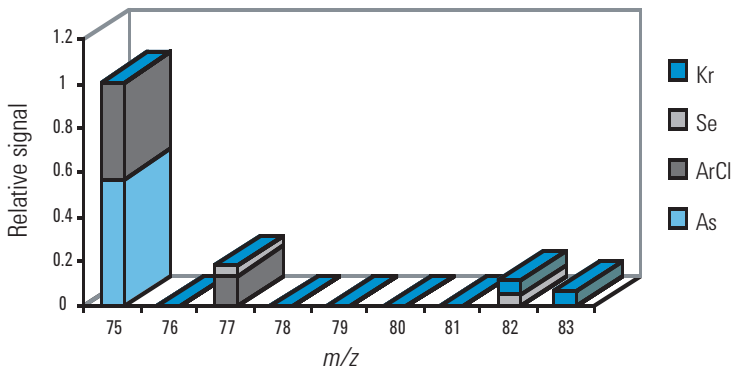


图2: ArCl对As的干扰校正的谱图 (没有测量插入的质量数76, 78, 79, 80, 81)

6. 利用计算得到的<sup>40</sup>Ar<sup>37</sup>Cl信号值来估算<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl在质量数为75处的贡献
7. 用质量数为75处的信号值减去<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl所产生的信号，则剩余的信号为<sup>75</sup>As所产生

当用于计算校正常方程中其中一个中间元素受到其他的干扰时，干扰方程就不再适用，这也是校正常方程最大的局限。例如在上文提到的As的例子中，样品中Br的存在就可能导致BrH在质量数为82处产生干扰，这就会在计算Se的浓度时出现错误，错误从此延续下去，最后导致As浓度计算的误差。这种误差很难识别，因为它会导致目标元素浓度值或低或高的变化。该方法的另外一个局限性是有时干扰元素的强度远大于被分析物的强度。最为典型的例子是等离子体中<sup>39</sup>Ar<sup>1</sup>H，<sup>40</sup>Ar和<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O分别对<sup>39</sup>K，<sup>40</sup>Ca和<sup>56</sup>Fe造成干扰。虽然等离子体基体中大量存在的干扰相对稳定，但其强度较大，影响了半导体工业中重要超痕量元素K，Ca和Fe的测定。这个问题促进了1992年Agilent冷等离子体技术的发展，而正是该项技术导致了ICP-MS在半导体工业应用上的快速发展。

## 冷等离子体技术

1992年Agilent屏蔽炬系统的出现在很大程度上克服了半导体高纯物质分析过程中等离子体基体造成的干扰。屏蔽炬技术的示意图如图3所示，从图中可以看出在ICP负载线圈和等离子体炬管之间有一个接地的屏蔽片。该屏蔽片能够有效消除线圈和等离子体的电感耦合，因此确保等离子体

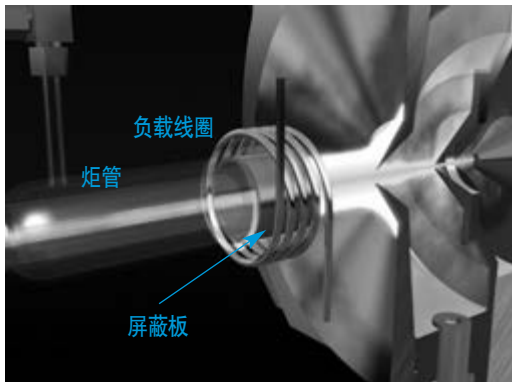


图3: Agilent7500系列屏蔽矩系统

的电势为0。当在功率(600-900W)下操作时，可消除接口处的二次放电，而等离子体基体的多原子正是在该位置进行电离。所以使得背景光谱中等离子体基体的干扰基本上消除。

半导体工业高纯物质中K、Ca和Fe的浓度低至ppt级，而冷等离子体技术能够将其准确地定量，所以在半导体工业中广泛应用。除了能够消除质谱中Ar原子造成的多原子离子干扰外，冷等离子体还能够有效消除易电离元素，如Na、Li的背景信号，从而改善了这些元素的检出限。但是冷等离子体条件也带来了一些对常规分析不利的因素，如降低了基体耐受性和金属氧化物分解的效率。因此，冷等离子体技术仅适用于无基体或基体简单的样品，正是这个局限性导致了碰撞反应池技术的发明。

### 碰撞接口 (T-型)

这项技术由Agilent于1996年发明并获得专利 (Agilent T-模式系统: 美国专利6,262,717)，当时是为了测量饮用水中ppb级的Fe元素。T-型截取锥孔的设计增强了气体分子和等离子体基体如ArO<sup>+</sup>干扰物的碰撞，将有些干扰降低了约两个数量级。如专利所描述，碰撞气体也可加到反应池中，但由于该区域不进行离子聚焦，干扰消除效率远低于碰撞反应池，只是将等离子体基体产生的干扰有效地消除。

### 碰撞 / 反应池(CRC) ICP-MS

带有CRC装置的商品化的ICP-MS仪器是为消除多原子离子干扰而设计的，其目的是为半导体工业分析中寻找一种能够取代冷等离子体模式的替代品。同时，对于Agilent公司来说，也是为了扩大其仪器在更为复杂的样品分析中的应用。自从20世纪90年代后期CRC ICP-MS发明后，CRC现在已成为ICP-MS的标准配置，现在大多数的ICP-MS仪器都配备了CRC系统。

针对测定特定、单元素并有选择性地消除某种干扰离子的分析，有些CRC设计使用具有高反应活性的气体和理论上预知的复杂反应途径，这种仪器是为在半导体分析中寻找一种可替换冷等离子体模式的方法而设计的，这种分析的特点是样品基体成分简单、已知且恒定，而分析物浓度较低。也有些仪器是采用低反应活性气体，但能消除更多普遍存在的干扰。后者被证实更适合在复杂多变的基体下进行多元素分析，这种情况下，潜在的干扰源及其浓度水平难以事先预测。Agilent八极杆反应系统(ORS)则可在碰撞或反应两种模式下进行有效操作，并且可选择使用有反应活性或无反应活性的气体。这意味着ORS不仅适用于高纯半导体材料的干扰消除，还可以对复杂、多变且不确定的基体中的干扰物进行消除——这是一种独特的结合。

### 八极杆反应系统

Agilent ORS是一种具有优良的离子聚焦和传输特性的八极杆离子导向系统，它被封装在一个耐压且体积很小的腔体中，并被安装在四极杆轴向上，目的是获得高的离子传输效率，如图4所示。反应池气体常采用氮气和氢气，进入池内的流速一般为4-6 mL/min。多原子离子和池气体的相互作用会消除质谱图中的干扰。

ORS通常以3种不同模式中的一种进行操作，由于池体积很小，气体转换时间较短，因此这三种操作模式可在一个单独的数据采集过程中结合使用。

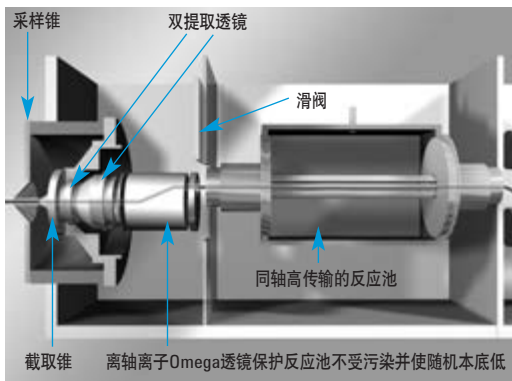


图4: Agilent ICP-MS八级杆反应池系统(ORS)示意图

• **无气体模式** — 池中无气体 — 仪器像一台标准的ICP-MS一样工作。所有元素都能获得高灵敏度。该模式一般用于无干扰的元素，如Be, Hg, Pb等的分析

• **氦气（碰撞）模式** — 适用于所有受基体干扰的元素分析（如 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{51}\text{V}^+$ ， $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 对 $^{52}\text{Cr}^+$ ， $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$ 对 $^{63}\text{Cu}^+$ ， $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Cl}^+$ 对 $^{75}\text{As}^+$ ），同时可将等离子体基体的干扰（ $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ， $^{40}\text{Ar}^{39}\text{Ar}^+$ ）减至ppt级。干扰是基于物理方法消除的，而非与反应气体的特殊反应。由于所有的多原子干扰离子体积都大于受其干扰的被测物，因而与He池气体碰撞的机会大于体积相对较小的待测离子。多原子离子因而会失去更多的能量，在正的甄别电压下不能进入质量分析器：该过程称为动能甄别(KED)。KED成功消除干扰的关键是控制进入池内离子的能量范围 — 这一点是通过屏蔽炬来实现的，该技术最初是为冷等离子体而研发的，它严格限制离子能量范围小于1 eV。另外一点需要说明的是：由于八级杆小于CRC ICP-MS上常用的六级杆或四级杆，ORS反应池比较小，ORS池及入口和出口也都非常小，因此池内压力很高，使得碰撞发生概率增加。He碰撞模式最大的优势是单一的条件设置消除所有的干扰，并且由于池气体是惰性的，因此不会与样品基体或分析物发生反应，也不会形成新的干扰。因此用户无需预先知道样品基体的情况，并且无需为每种分析物/干扰物进行特别的设置 — 这种干扰消除是普遍的

• **氢（反应）模式** — 仅在氦气碰撞模式效果较差情况下使用，如等离子体基体对分析物的干扰非常严重，以及需要对ppt量级的被等离子体基体干扰的待测元素进行定量分析，例如在半导体分析中 $^{38}\text{Ar}^1\text{H}$ ， $^{40}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 分别对 $^{39}\text{K}$ ， $^{40}\text{Ca}$ 和 $^{66}\text{Fe}$ 造成干扰。当然，这种情况下首选的是冷等离子体模式。另外一个主要的应用是痕量硒的测定（He碰撞模式下对硒的检测限为0.1 ng/mL Se），在氢反应模式下，干扰物在进入质量过滤区前可通过加质子作用或电荷转移被“反应”除去。例如： $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_2^+$ 。在这个例子中，离子化的氩被 $\text{H}_2$ 中性化，从而使得原始丰度质量数为40的Ca同位素（丰度为96.94%）测定成为可能。反应模式对较强的等离子体基体干扰具有最好的消除效率，其缺点在于会形成新的干扰物（例如反应气体含 $\text{H}_2$ ， $\text{NH}_3$ ， $\text{CH}_4$ 的情况下，会形成 $\text{MH}^+$ ），并且可能会和一些分析物发生反应。当Agilent ORS系统中使用反应气体时，任何新的池内产生的多原子离子能量均较低，因而会被KED甄别电压排除。然而，高反应活性的池气体限制了这种模式在基体复杂多变的样品多元素分析中的应用。

## 氦气碰撞模式

正如上文所述，Agilent ORS技术能通过KED来消除氦气碰撞模式中的多原子离子干扰[1,2]。这使得ORS仪器在无需预先了解样品基体的情况下消除干扰。另外利用KED消除干扰能够在单一的条件设置下测定所有元素。

## 为什么氦气碰撞模式未能被广泛采用？

并非所有的ICP-MS制造商在其仪器上采用接地的等离子体（像安捷伦屏蔽炬一样，如图1）。因此进入池内的离子能量扩散度很宽，KED难以根据其碰撞引起的能量损失差异有效分离待测离子和干扰离子。故而反应模式成为唯一可行的操作方法。等离子体区接地的仪器能利用KED，但与Agilent系统在离子透镜和CRC设计上的差异可能会降低KED的效率。

## He碰撞模式的应用测试

He碰撞模式消除多原子离子干扰的效果可以测试。该测试是指多种未知的混合的多原子干扰（即被分析物中存在不止一种干扰）能够在一种He模式条件的设置下被消除。在测试干扰的消除程度时，对有无He气两种情况下背景峰的信号强度进行比较，目的是说明在同一种He池气体条件下，哪种背景峰会在无池条件下（标准模式，池未加压）存在问题，哪种峰能够被消弱到和背景相近的水平（考虑高基体样品混合成分会造成微量的污染）。

为了模拟实际的复杂样品基体中可能存在的的多原子离子的浓度范围（归纳在表中1），制备了一种混合的样品基体，包括1% HNO<sub>3</sub>，1% HCl，1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（均为UpA超纯试剂，Romil, Cambridge, UK），1% 丁醇（SpS超纯，Romil, Cambridge, UK）和100 mg/L (ppm) 的Na和Ca（都是由10,000 mg/L Spex CertiPrep单元素标准品稀释而成）。所有溶液均用二次去离子水稀释配制。所有的样品基体组分都混合在同一种溶液中，然后用7500ce ICP-MS进行分析，分析方法在He气模式和标准模式之间能自动切换。在每种模式下，利用同一种仪器和数据采集条件测定所有的分析物，不采用任何数据校正方法（不进行

背景扣除，干扰校正等）。这代表了一般实验室的情况：即样品组分预先未知，无法得到合适的样品基体空白，常用的校正方程不适用于给定的样品。

## 背景谱图的比较

无气体模式得到的背景谱图见图5a，而氦气模式下的背景谱图见图5b。二者质量范围和强度标尺相同。

常规等离子体背景（由氩气和样品水溶液组分产生Ar, O, H），与加入的样品基体（含有浓度均为1%的HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 丁醇，和各100 ppm的钠和钙）相互作用，导致常规ICP-MS谱图中形成了多个高强度的背景峰（见图5a），特别是等离子体中的<sup>56</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>和<sup>80</sup>Ar<sup>2+</sup>，还有来自基体的<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>，<sup>32</sup>S<sup>2+</sup>，<sup>40</sup>Ca<sup>10</sup>H<sup>+</sup>等。这些高强度的背景峰解释了有些被干扰的元素（<sup>56</sup>Fe, <sup>78</sup>Se和<sup>80</sup>Se，含碳基体中的<sup>52</sup>Cr，以及含硫基体中的<sup>65</sup>Zn）长期以来被认为是ICP-MS较难分析的元素的原因。在He气模式下（见图5b），所有这些高强度的背景峰都得到了消除，表明惰性池气体与动能甄别效应的联合作用对于干扰的消除具有高效和普遍的特点。

**表1:** 含有N, S, Cl, Na和Ca基体的水溶液理论上存在的多原子干扰

同位素	理论上存在的多原子干扰粒子 (Ca, Na, N, S, Cl, C基体)	同位素	理论上存在的多原子干扰粒子 (Ca, Na, N, S, Cl, C基体)
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N	<sup>66</sup> Zn	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>32</sup> S <sup>34</sup> S, <sup>33</sup> S <sub>2</sub> , <sup>48</sup> Ca <sup>18</sup> O
<sup>52</sup> Cr	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH, <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> NH	<sup>67</sup> Zn	<sup>32</sup> S <sup>34</sup> SH, <sup>33</sup> S <sub>2</sub> H, <sup>48</sup> Ca <sup>18</sup> OH, <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl, <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl
<sup>53</sup> Cr	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> OH, <sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C, <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>35</sup> Cl <sup>18</sup> O, <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> CH	<sup>68</sup> Zn	<sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , <sup>34</sup> S <sub>2</sub>
<sup>54</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N, <sup>40</sup> Ca <sup>14</sup> N	<sup>69</sup> Ga	<sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> H, <sup>34</sup> S <sub>2</sub> H, <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl
<sup>55</sup> Mn	<sup>37</sup> Cl <sup>18</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>32</sup> S,	<sup>70</sup> Zn	<sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> , <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>
<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O	<sup>71</sup> Ga	<sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sub>2</sub> H
<sup>57</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> OH, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> OH	<sup>72</sup> Ge	<sup>40</sup> Ar <sup>32</sup> S, <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl, <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
<sup>58</sup> Ni	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>18</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>35</sup> Cl	<sup>73</sup> Ge	<sup>40</sup> Ar <sup>33</sup> S, <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> ClH, <sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sub>2</sub> H
<sup>59</sup> Co	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> OH, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O	<sup>74</sup> Ge	<sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> S, <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub>
<sup>60</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl	<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>34</sup> SH, <sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl, <sup>40</sup> Ca <sup>35</sup> Cl
<sup>61</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> OH, <sup>38</sup> Ar <sup>23</sup> Na, <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> ClH	<sup>77</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl, <sup>40</sup> Ca <sup>37</sup> Cl
<sup>63</sup> Cu	<sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na, <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>35</sup> Cl, <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>37</sup> Cl	<sup>78</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar
<sup>64</sup> Zn	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>32</sup> S <sub>2</sub> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N, <sup>48</sup> Ca <sup>16</sup> O	<sup>80</sup> Se	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> , <sup>40</sup> Ca <sub>2</sub> , <sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ca, <sup>40</sup> Ar
<sup>65</sup> Cu	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> H, <sup>32</sup> S <sub>2</sub> H, <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>35</sup> Cl, <sup>48</sup> Ca <sup>16</sup> OH		

如果图6a纵坐标刻度放大100倍，更多由样品基体衍生的低强度的多原子粒子也可辨认。这些等离子体多原子离子造成的背景，虽然强度较低，但同样可能会对常规分析造成误差。它们的存在及强度取决于基体组成，在常规实验室中并不常见，一般也不为用户所知。

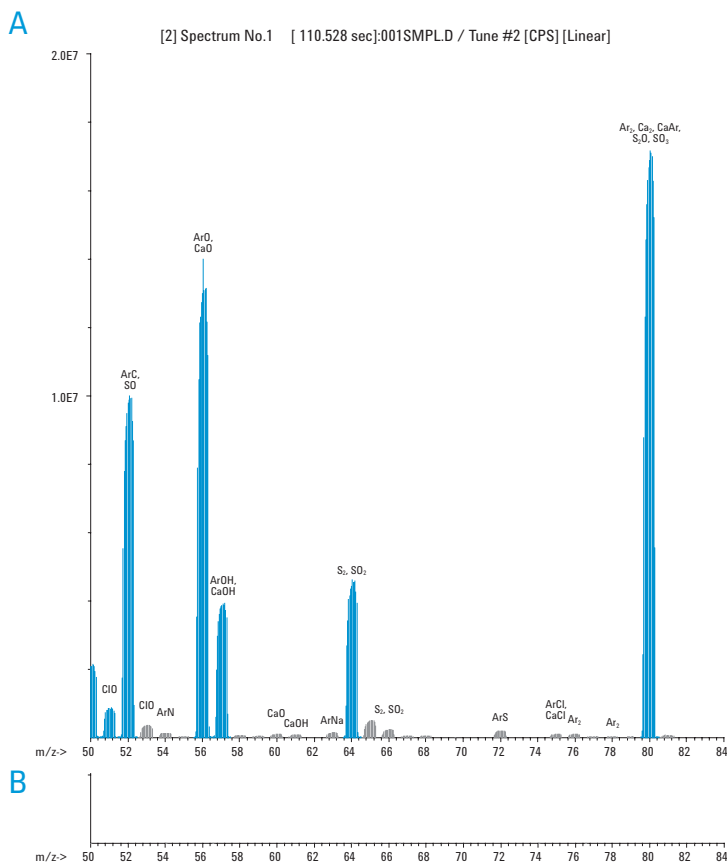
和图5a和5b进行的比较一样，采用纵坐标刻度扩展的方法，将同一样品在He模式下得到的谱图进行比较（见图6b）。即便是刻度扩展后，仍然可以清楚地看到He气模式可将包括强度较高的的等离子体基体粒子 $ArO^+$ 和 $Ar_2^+$ 在内的背景离子减至极低的水平。在He模式下，只有痕量的铕和铁形成的峰能够清晰地看到（Zn形成的峰包括

质荷比分别为64，66和68的三种同位素），可能有一种基体组分造成了痕量污染。相反，在无池气体模式下（图6a），在该质量区几乎每种元素的每种同位素都受到至少一种由基体衍生产生的多原子离子的干扰。

很明显，这些干扰离子的存在使得准确测定许多痕量元素变得非常困难。当基体为混合物时，由于干扰物的水平随样品而异，情况变得更为复杂。正是由于这个原因，许多操作者不得不依赖由经验得到的干扰校正方程进行校正[3]，而这些难以预料的基体可能会对干扰校正方程中的某些中间元素造成误差。此外，在常规实验室中，一般不可能花费大量的时间去对复杂多变的潜在基体干扰进行表征和校正。

## 在样品基体存在的条件下测定分析物

在证明能够有效消除等离子体和基体多原子离子干扰的He模式条件设置下（见图5和图6），分析了另外一种样品，仍采用相同的多组分混合基体，但加入了多元素的标准品，目的是证明干扰消除的实验条件下，对于测定相同



**图5:** 无池气体模式(a)和He气模式(b)下高基体样品的高强度的多原子离子干扰 (图a, b的强度坐标相同2.0E7)



质量范围内痕量元素也具有足够的分析灵敏度。所加的标准液中, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As和Se浓度均为5 ng/mL (ppb)。所有这些元素都至少有一种同位素会在无池气体模式下受到多原子离子的干扰。

除了能够提供消除干扰后的微量元素的信息外, 这种加标的样品分析表明: 其他待测离子的存在也不会产生任何新的多原子离子, 并且多种元素可在单一的He模式条件设置下进行分析。这归功于池气体的惰性, 所有具有反应活性的池气体均会与某些分析物反应, 也会与干扰物反应。所以, 在碰撞/反应池模式下使用具有反应活性的气体, 因发生反应并产生新的多原子离子造成的待测物离子信号损失是不可避免的。

采用惰性的池气体确保了分析未知或变化的待测物时不会产生新的干扰离子。对池进行加压会产生离子散射, 从而造成信号损失; 然而, 在同一条件下进行的多元素分析过程中, 分析物信号的可信度得到了维持。

图7a和7b对He模式下空白基体(未加标)和加标的基体(所有分析物均为5 ng/mL)得到的谱图进行比较。应该指出, 这两个谱图的强度刻度为40x, 低于图6a和6b所用的刻度, 这样做是要从同位素中确认污染元素(Fe, Ni, Cu, Zn)。

图7a和7b的谱图表明, He池气体模式能够对多种同位素进行测定, 每种元素同位素的测定值和理论值吻合。除ArOH<sup>+</sup>和Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>峰之外, 没有观察到显著的残留干扰, 质量数为80处的峰相当于约5 ng/mL的Se。然而Se的其他同位素(m/z 77, 78, 82)所受的多原子离子干扰均得到有效地消除, 这说明可以选择这些质量数的任意一个对硒进行测定(也可以利用<sup>76</sup>Se进行测定, 但在本标准溶

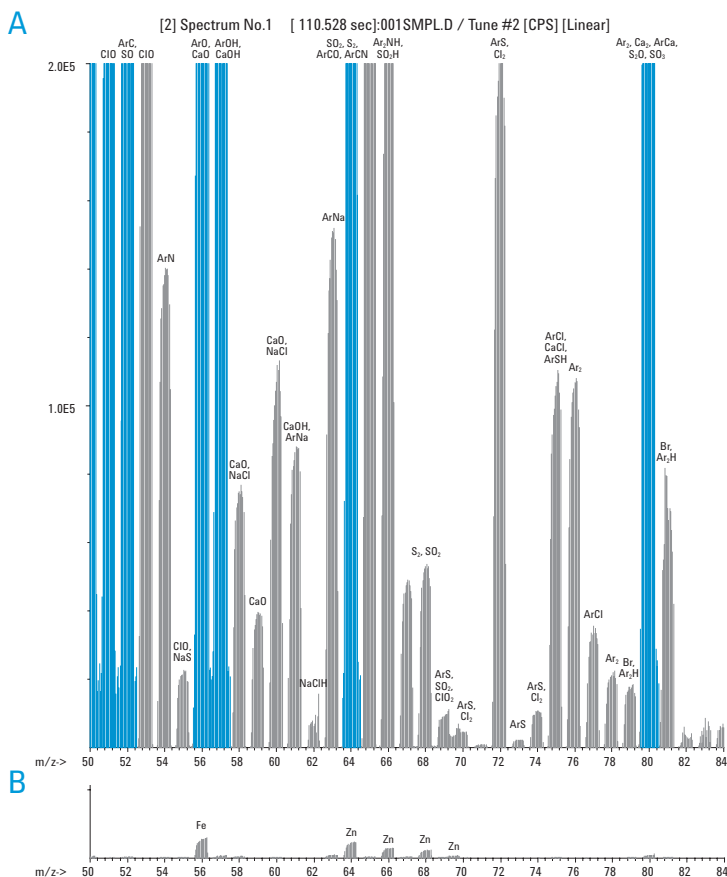


图6: 无池气体模式(a)和He气模式(b)下高基体样品的低强度的多原子离子干扰(强度坐标为2.0E5, 较图5低两个数量级)

液中与<sup>76</sup>Ge谱图有重叠)。如果需要分析低水平的Se (<0.1 ng/mL), 则需要利用常规的多模式操作, 当干扰已知且稳定时, 可采用H<sub>2</sub>反应模式对这些特定的分析物进行分析 (例如<sup>80</sup>Se), 但若多原子离子干扰未知、复杂且多变时, 则应采用He模式。

## 反应模式消除干扰的注意事项

带有反应池的仪器如果没有足够的离子能量控制能力来提供高效的能量甄别效果, 则只能在反应模式下使用。反应气体, 例如H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>等反应气体被充入池中与干扰物质反应, 将其转化为其它形态或中性粒子 (将其转换为不带电荷的原子或分子)。

反应模式有以下几个方面的局限性:

- 1) 选择合适的反应气体将待测物和干扰物分离, 必须弄清反应体与二者可能发生的反应。换句话说, 必须在样品分析前知道干扰物即基体的组成。有时, 这是可以做到的, 一种情况是干扰物很容易从背景峰中鉴别出来, 而且所有的基体中干扰是不变的, 另外一种情况是分析物中仅有一种可能存在的多原子离子。然而, 在复杂的实际样品分析时, 则可能遇到干扰物与所选气体反应不完全而在质谱图中形成新的干扰, 或者完全反应形成新的干扰。
- 2) 反应气体必须与干扰物迅速反应, 而待测物缓慢反应或不发生反应。这在某些情况下也是可以实现的, 而且是氢气作为反应气体的独特的优点, 这

也是H<sub>2</sub>作为反应气体能够消除多种氩基体的多原子离子的干扰(ArO, Ar<sub>2</sub>)的原因。然而, H<sub>2</sub>不能与许多基体形成的多原子离子发生快速反应 (如ClO<sup>+</sup>, SO<sub>2</sub><sup>+</sup>), 因此H<sub>2</sub>不适合大量的干扰元素存在的情况。更多的反应气体, 例如CH<sub>4</sub>和NH<sub>3</sub>, 能够与大量的基体产生的多原子离子干扰物发生反应, 但同时也会与分析物反应, 因此它们不适用于多元素分析。

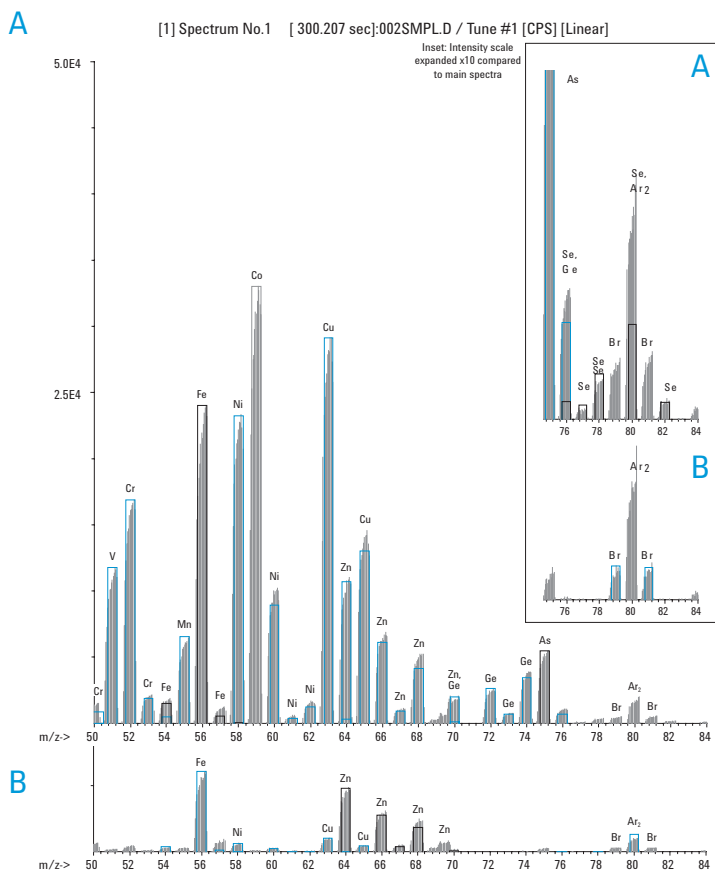



图7: He气模式下的高基体样品。(a)不加标准品, (b)加入5 ppb的V, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, As, Se的标准品



3) 反应气体应该不和分析物离子及基体组分反应生成新的多原子离子，从而增加新的干扰。这也是高反应活性气体，如 $\text{CH}_4$ 及 $\text{NH}_3$ 等特有的局限性——它们会发生连续的二次反应，产生大量的新的再生离子。为了克服这个局限性，从而能够使用这些活性气体，一种被称为动态反应池(DRC) [4]的新的商品化反应池出现了，它采用四极杆作为池内的离子向导，可以在池内形成稳定区域。该区域抵制质量数高于或低于待分析元素的离子进入反应池，这就是所谓的“质谱通带”过滤器，其功能是阻止新生成的再生离子出现在质谱图中，避免造成新的干扰重叠。

应该指出的是，采用质谱通带过滤器只能抵制新形成的或潜在的多原子干扰离子和再生离子进入反应时，不能阻止这些离子的形成。这意味着报告的分析物（如 $\text{As}^+$ 和 $\text{Ni}^+$ ）和高反应活性气体（如 $\text{NH}_3$ ）的高反应速率实际上确实导致了分析物的损失。

## 总结

以前，在要求的浓度水平和一定的基体中测定某些受干扰的痕量元素是很困难的，而最近发展的碰撞/反应池(CRC)技术在这方面有巨大的进步。然而，有些CRCs的设计实际上仅能使用反应气模式，该设计的局限是：只能消除某种分析物中的某种干扰离子，例如文献[5-12]要求必须采用特定的测量条件。在这种情况下，CRC-ICP-MS仅适用于单一的分析物/干扰离子，而且其样品基体必须稳定、均一、已知。相反，Agilent ORS利用He碰撞模式消除干扰，使得在单一的操作条件设置下可对所有的分析物进行分析，无论是否受到干扰。常规的实验室分析一般样品基体的组分未知，也没有足够的时间去对每份样品或每个分析物进行方法上的探索，希望能用同一种仪器条件分析所有的样品，因而该技术能更好地满足一般实验室的日常分析要求。

## 参考文献

- 1 M. A. Dexter, H. J. Reid and B. L. Sharp, 2002, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 676
- 2 N. Yamada, J. Takahashi and K. Sakata, 2002, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 1213
- 3 J. L. M. de Boer, 2000, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 1157
- 4 V. I. Baranov and S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1133.
- 5 G. K. Koyanagi, V. I. Baranov, S. D. Tanner and D. K. Bohme, 2000, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 1207
- 6 P. R. D. Mason, K. Kaspers and M. J. van Bergen, 1999, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 1067
- 7 J. M. Marchante Gayon, I. Feldmann, C. Thomas and N. Jakubowski, 2000, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **16**, 457
- 8 E. H. Larsen, J. Sloth, M. Hansen and S. Moesgaard, 2003, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 310
- 9 H-T. Liu and S-J. Jiang, 2003, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 306
- 10 D. R. Bandura, S. D. Tanner, V. I. Baranov, G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov and D. K. Bohme, in *Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millennium*, eds. G. Holland and S. D. Tanner, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001, p. 130
- 11 C. C. Chery, K. DeCremer, R. Cornelis, F. Vanhaecke and L. Moens, 2003, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 1113
- 12 F. Vanhaecke, L. Balcaen, I. Deconinck, I. De Schrijver, C. M. Almeida and L. Moens, 2003, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18**, 1060

## 第四章 一样品的制备和污染控制





## 样品的制备

ICP-MS分析所需样品的制备比其他的痕量元素分析技术要简单。在大多数的分析过程中，不需要基质非常接近的样品来做校正曲线，此外，宽动态线性范围意味着ICP-MS需要的校正点少，也没必要进行多倍稀释。ICP-MS最关心的是总溶解固体量(TDS)要合适—通常情况下可接受的最大值是2000 ppm TDS，尽管这一最大值随着基质类型的不同而有所变化，一般用1%的硝酸将样品稀释使TDS达到合适的范围。对于固体样品的消解，基质的干扰主要是来自氯、硫、磷和有机物，因此消解液应当使用硝酸或硝酸/氢氟酸。在海水、地下水或废水这样的样品中，Cl的含量干扰As和V的测定，甚至导致ICP-MS无法测定，因为存在着基于Cl的多原子类型的干扰。然而，最近随着ICP-MS中碰撞反应池(CRC)的出现，尤其是He碰撞模式的引入，有效的降低了所有基质的多原子干扰，实验操作人员可以更加自由地选择消解所用的试剂了。现在可以使用王水消解法，盐酸可以使标准和待测样品稳定，而不引起干扰。这是He碰撞模式一个很大的优点，它改变了以往ICP-MS样品制备的方法，简化了样品的制备和分析。ICP-MS，如Agilent 7500ce使用He碰撞模式，可测定复杂基质中痕量的As、Se、V、Fe和其它物质，这使得它在食品、临床及其他实验方面将代替以往作为ICP-MS补充的石墨炉原子吸收光谱分析法(GFAAS)。

下面是ICP-MS样品制备过程中的注意事项：

- ICP-MS的测量结果取决于所用试剂的优劣，ICP-MS的灵敏度优于其他技术，例如ICP-OES，所以应用于ICP-OES的试剂不一定能应用于ICP-MS，这取决于常规污染元素的检出限。详细内容请看这一部分的污染控制一节
- 总溶解固体量(TDS)—在常规分析中，将样品稀释到TDS小于2000 ppm。这个指标对于特殊基质的样品如盐水可高一些，常规分析的含盐量控制在2-3%
- 防止颗粒物堵塞样品管和雾化器，可以用过滤和离心除去样品中的颗粒物。然而，待测物可能被包在粒子中或吸附在粒子上，所以要特别清楚过滤和离心后的样品中只是溶解态的金属，不是全部金属。过滤时待测物可能会吸附在滤膜或过滤器壁上而引起损失，也可能引入污染
- 化学湿法消解
  - 敞口容器消解是将一种酸或者是混酸加到样品中，放在加热的敞口容器中消解，这是最常用的一种方法。然而，必须注意空中颗粒物的污染，如果产生喷溅，一种样品会污染另一种样品。还要考虑敞口酸消解可能造成可挥发性分析物的损失，特别是样品在消解后烧干的时候
  - 密闭容器消解要优于前一种方法。密闭的容器可以提高消解液的压力和温度，因此提高了消解效率，同时减少了挥发性元素的损失
  - 微波消解系统是一种可以消解多种固体样品的高效、快速的方法。像植物、食品等
- 碱熔法可以用来消解普通的不溶性的地质样品和冶金样品，常用的试剂为偏硼酸锂( $\text{LiBO}_2$ )、四硼酸锂( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )和过氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}_2$ )。这种熔融技术在溶解地质样品和冶金样品中应用广泛。然而，跟湿法化学消解相比，碱熔法额外的引入了溶解性固体，其中的杂质会产生基质效应和污染

## 样品制备的注意事项

ICP-MS分析的样品制备每一步都有详细的要求。例如USEPA文件SW-846“*固体废物试验方法，物理/化学方法*”提供了测定各种废弃物样品中溶解态元素的程序。根据分析物的性质和种类指定了九种不同的样品制备方法。其中的七种适合ICP-MS分析。SW-846可以在网上查到：<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>

## 污染控制

### ICP-MS，化学清洗和检出限

评价设备信噪的两个重要标准是仪器的检出限和背景等效浓度。

仪器的检测限定义为：3倍于背景信号的标准偏差的等效浓度值，也就是 $3\sigma$ 检测限，可以用下列方法计算：

1. 分析空白溶液中的目标元素至少10次
2. 分析已知浓度的标准物质中的目标元素
3. 仪器检测限 =  $3 \times \text{空白标准偏差} / (\text{标准品的信号} - \text{空白的信号})$ 。表达式与标准品的浓度有关（例如当用1 ppb标准品时，要给出ppt级检出限，需要乘以1000）

背景等效浓度就是空白信号的大小，它以浓度表示，以下列方法计算：

1. 分析空白溶液中所有的目标元素至少10次
2. 分析已知浓度标准品中的目标元素
3. 背景等效浓度 =  $\text{空白的信号} / (\text{标准品的信号} - \text{空白的信号})$ ，表达式也与标准品的浓度有关

现代ICP-MS完全可以将检出限和背景等效浓度降到ppt级甚至是亚ppt级，而大多数实验室在常规条件下却达不到，好在大部分的常规分析不要求定量到亚ppt级。造成实际测量时的检出限高于仪器检出限的原因有多种，主要和空白有关。空白是外源元素污染的一种量度，用来校正被测样品的浓度。空白信号可能对主要组分和次要组分中高浓度的分析物影响不大。

然而，在元素的常规痕量分析中，空白可能在分析物的信号中占有很大的比重。这时，高且不稳定的空白值将对检测的结果产生不利的影响。

因此，为了提高痕量金属检测的准确度和精密度，必须采取措施来控制空白值。最主要的是限制样品受到来自外部污染源的污染，这些污染源包括：

- 空气传播的污染
- 被污染的酸和试剂
- 被污染的玻璃和塑料仪器
- 人为污染

污染主要取决于实验环境，任何一种或全部的污染源都可能给样品或空白造成很大的污染，必须采取措施减少污染。

**空气传播的污染**是样品在取样、处理和制备过程中暴露在未过滤的空气中造成的。敞口容器消解系统中消解罐的腐蚀物是一个主要污染源，其他的污染源包括实验室灰尘，如天花板灰尘、剥落的油漆、地毯的毛绒以及鞋子上的污垢。有些污染可能由室外引入，也可能在通风时由腐蚀的管道引入。空气传播的污染可以通过减少样品在未过滤空气中的暴露得以实现，具体做法如下：

- 使用密闭的消解系统
- 使用高效粒子空气过滤器(HEPA)
- 带有HEPA的封闭式自动采样器
- 在清洁的房间内进行试验



**污染的酸和试剂**是一个重要的金属污染来源。ICP-MS对大多数的元素具有极低的检出限，所以要求使用高纯度的试剂。一般来讲，对于痕量分析，要求用ASTM Type 1标准的水。这种水的电阻系数为 $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ 或含有极少量的金属离子。稀释或消解用的酸中必须含有很少量的金属，这样才不会干扰空白溶液中目标金属的检测。一般说来至少是含有痕量金属级的酸，经常指定用半导体级的酸。半导体级的酸是通过亚沸蒸馏纯化的酸。实验室可以购买或者自己制备。当然，高纯酸必须仔细的保存和使用以保持其纯度。因此，建议将高纯试剂保存在密封的小容量容器中，这种容器的材质通常为碳氟化合物。

**污染了的玻璃和塑料仪器**是实验空白增高的另一个常见污染源。通常包括取样、贮存和制备时盛放样品的容器，也包括样品制备过程中盛放酸和试剂的容器。还包括像移液管、枪头、手套、烧杯、药匙等工具。另外还包括普通的实验室用品，例如与样品或盛放样品的容器接触的擦拭用品或者塑料膜。总而言之，最好避免样品与不清洁的或金属含量未知的任何物质发生接触。

当选择盛放样品的容器时，容器的材质非常重要。硼硅酸玻璃比较便宜但是金属含量较高。石英更干净一些，Type III比Type II干净，Type II比Type I干净[1]。合成聚合物（塑料）因为对温度、酸碱的抵抗性能，以及金属含量的差异，因此在痕量金属分析中的应用范围不尽相同。比较常用的材料是聚乙烯（高/低密度），聚丙烯和各种氟聚合物（特富龙）。低密度的聚乙烯比高密度的痕量金属含量要低，这是因为高密度的聚乙烯在制备过程中用到了金属催化剂。聚丙烯与聚乙烯金属污染物含量相近，但是当加热到135度时，聚丙烯更坚硬也更稳定，因此，常被用做敞口消解容器。碳氟化合物具有最高的化学惰性和最低的痕量金属含量，但是非常贵。痕量金

属分析中常用的三种含氟聚合物为PTFE，PFA and FEP[1]。

**人为污染**人为污染是实验员引入到样品中的污染，可能是指印，因为指印中通常含有多种高浓度的金属[1]，而各种洗涤用品和化妆品又会增加指印所含的金属。珠宝也可以增加痕量金属的本底。实验人员引起的空气污染也很重要，主要包括灰尘和衣服上的线头、皮屑以及毛发、咳嗽或打喷嚏产生的飞沫。很多的洗发精中含有硒和铅，护肤霜中含有铝、钛、锌、镁和多种痕量成分等。唇膏、睫毛膏、腮红、眼影和粉饼中含有周期表中的常量元素和痕量元素。因此，在处理样品时建议穿着干净非棉布的实验服或工作服，佩戴不含金属的手套、鞋套、帽子、口罩和一套完整的工作服超对痕量分析工作来说是非常必要的。

#### 参考文献

1. Clean Chemistry Techniques for the Modern Laboratory, Dr. Robert Richter, Milestone Inc. [www.milestonesci.com](http://www.milestonesci.com)

#### 更多信息

请参考安捷伦网站的污染控制、半导体实验室的启动以及污染控制指南。 [www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms)

## 第五章 — ICP-MS功能的扩展





通过可选择的辅助性样品导入系统，ICP-MS的应用范围可以大大扩展。ICP-MS制造商和第三方专业公司提供一系列的可选择配件，可以用来提高ICP的基本功能，并发掘其在实践和技术中更大的潜力。

购买另外的进样配件可以使ICP-MS用户：

- 获得与常规的雾化法相比更高的样品分析速度
- 去除样本基质
- 进行在线样品制备，包括稀释
- 直接分析很难消解的固体样品
- 检测不同形态或氧化态的元素浓度，而不是总浓度

ICP-MS的多种进样方法中，有的已经过时，有的仍停留在研究阶段，比如固体分析的火花熔融和泥浆喷雾，以及电热蒸发样品引入装置，在实际应用分析中最常用的样品引入装置包括：

- 综合取样系统
  - 恒流雾化器
  - 自动稀释
  - 离散取样
  - 氢化物发生器
  - 在线基质去除
  - 低压色谱
- 激光烧蚀
- 去溶剂化系统
- 色谱技术在第六章讨论

## 传统的液体进样技术

通常液体样品通过毛细管从溶液瓶进入雾化器，这一过程往往通过蠕动泵控制样品的流量。样品的引入速度决定于被引入样品的密度和粘度。借助蠕动泵引入样品减少了因物理参数不同导致的样品引入速度的变化，但由于使用适用于泵的机械弹性软管，增加了元素滞留的可能（由硅树脂或PVC制成）。蠕动泵要与ICP-MS硬件系统整合为一体，这样，蠕动泵的速度才可以与其他设备保持同步，比如样品吸取、测量和清洗。当常规的进样方法不够灵活时，就需要一个集成的系统：

## 集成的进样系统

这是一个基于相当简单的硬件系统（包括蠕动泵和切换阀）构建的涵盖范围广泛的样品进样技术。附加的硬件有如下优点：增加样品通量、扩大浓度测量范围、减少等离子区样品负载及在线化学物质。

举一个集成进样系统的例子，就是Agilent的智能集成进样系统(ISIS)，这是一种灵活的ICP-MS进样附件，也可用于在线样品制备以及样品引入。优点包括：

- 提高样品引入和冲洗的速度以获得高通量的分析模式
- 通过对超出浓度范围的样品进行智能、自动化的在线稀释，提高常规分析能力
- 对基质极高的样品或超大量样品采用离散取样

最简单的ISIS系统，由一对多通道、低脉动、流速准确的蠕动泵组成。每个泵都是由ICP-MS数据系统独立控制。

在基本配置的基础上可以增加阀门，从而实现流量开关、流线筛选、色谱以及螯合，以扩大ICP-MS系统的性能。阀门应该具有小的死体积，以保证引入的样品形成一个窄的、离散样品“plug”带，而不是一个宽的拖尾plug，这样能保证样品尽可能快的通过系统。拖尾带与窄带相比，需要更多的清洗时间。Agilent的ISIS系统采用Valco公司的PEEK Cheminert高压6通阀门，并将其整合到ICP-MS系统中，由ICP-MS软件自动控制。

## 恒流雾化器

ISIS可以使ICP-MS的工作效率最大化。常规ICP-MS的样品引入速度和清洗速度受雾化器最大流量的限制，或者说仪器的使用者尽可能的避免过大的样品流量。ISIS把样品的引入和清洗同雾化器的流量分离开来，使用户可以不用考虑雾化器最大流量的限制，从而获得最大的进样和清洗速度。采用这种方法，不会有大量样品进入设备，同时将洗入时间、洗出时间、以及稳定时间都减小到最低，并实现了样品检测的高通量。此外，样品中基质的总量以及进样过程中样品的接触面都显著降低，从而实现降低污染、延长日常维护的间隔。

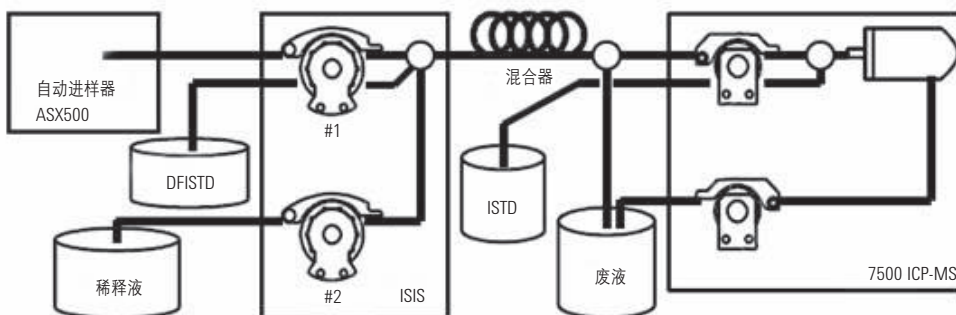
## 在线稀释和自动稀释

样品在使用ICP-MS分析之前通常要经过稀释，这是一件非常必要但却非常耗时的工作，将这一步骤自动化是非常有意义的。稀释可以是离线操作（在装载取样管架前），也可以是ICP-MS的在线操作。在线稀释可以减少样品处理步骤，但有些在线稀释系统和分析样品之前，需要用容器转移稀释好的样品。

稀释可以是恒定的，每一种要导入ICP-MS的溶液都要被稀释恒定的倍数。否则稀释就会造成QC的测量错误，当一个元素的测量浓度大于分析方法的线性范围时，在测量下一个样品之前，高浓度样品会被自动稀释，并重新分析。

在线智能自动稀释可以使超出范围的分析、QC失败、高浓度分析通过自动分析得以解决。图1显示了Agilent ISIS的自动稀释流程。自动稀释可以通过改变样品和稀释液的流速比来完成，这是通过改变适当的蠕动泵的速度来实现的。放在自动进样器上的样品，连同考虑了稀释校正因子的内标，一同传送到泵1中。稀释剂通过泵2加入，稀释后的溶液经过混合器混合，然后把过量的液体排出。然后内标(ISTD)通过一个自带的泵加入到样品中，最后样品以恒定的流速被引入到雾化器。安捷伦的ISIS系统支持5倍，10倍，20倍体积的自动稀释。两个泵变化的相对速度取决于所选择的稀释因子。

图1: 可以自动稀释的Agilent ISIS系统示意图





自动化系统不仅节省时间，而且与注射泵系统相比，其优点是不需要额外的样品瓶，自动进样器的样品架可填充至最大容量。

### 离散取样

离散取样可以分析腐蚀性的基质、固体含量达百分级的溶解、以及小体积的样品。它是通过分析少的，一定量的样品获得的，而不是分析连续的样品流。样品被注入到载流中，运送到雾化器，因此可以明显减少分析周期和接口处的基质。样品依次注入到定量环中，分析前快速注入到载流中。在不同样品间，样品引入管和玻璃器具始终使用清洗液冲洗，当前面的样品分析时，下一个样品的溶液进入到定量环中。这说明可以实现快速分析，样品引入系统只在实际测量过程中与样品基质发生接触。通过使用离散取样，雾化器的样品暴露时间大约是分析周期的20%，而通常进样器则为50%。更少的基质暴露在进行大量高浓度基质分析时，可以减少漂移。尽管离散取样产生的信号是瞬间的，但完整的元素分析可以通过四极杆ICP-MS得以实现，并且不会有丝毫偏差。使用小的定量环可以使检出限下降，但对于高浓度基质来说，这并不是一个问题。

普通的分析周期为4-5分钟，而离散取样的主要好处是提供了快速的样品分析周期（不到一分钟，从一个样品到另外一个样品），并改善了对高浓度基质的耐受。

### 氢化物发生器

氢化物发生器可以检测Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb和Bi。这些元素通过与还原剂反应生成氢化物。样品溶液与还原剂如四氢硼酸钠在线混合，然后酸化，转变成挥发性的金属氢化物。气体的氢化物通过气液分离器，与液体基质分离，被送到等离子区。形成挥发性的氢化物使得分析物与干扰物分离，例如消除氯对砷的干扰。这样既提高了检出限，又提高了元素测量的可靠性。Agilent的氢化物发生装置，作为ISIS的一个有用的选配件，其特征是具备高性能的气液分离膜。氢化物发生装置不是CRC-ICP-MS，如Agilent 7500ce或7500cs的必须配件，这两种仪器即使是在含有氯元素的基质中不使用氢化物发生装置也可以获得ppt级的检出限。

气/液分离器也有利于测量低浓度汞，因为汞是一种挥发性的金属元素。传统的方法在用汞分析器分析前，用二氯化锡来还原汞。使用ICP-MS时，因为锡与汞都是要求测量的元素，汞的超痕量分析（亚ppt级）中将汞转化成氢化物的还原剂是硼氢化钠和HCl。

## 高级应用

ISIS还可以用于在线基质去除，以及低压色谱。通过使用小柱和微柱，样品可以不用LC和IC就被分离。

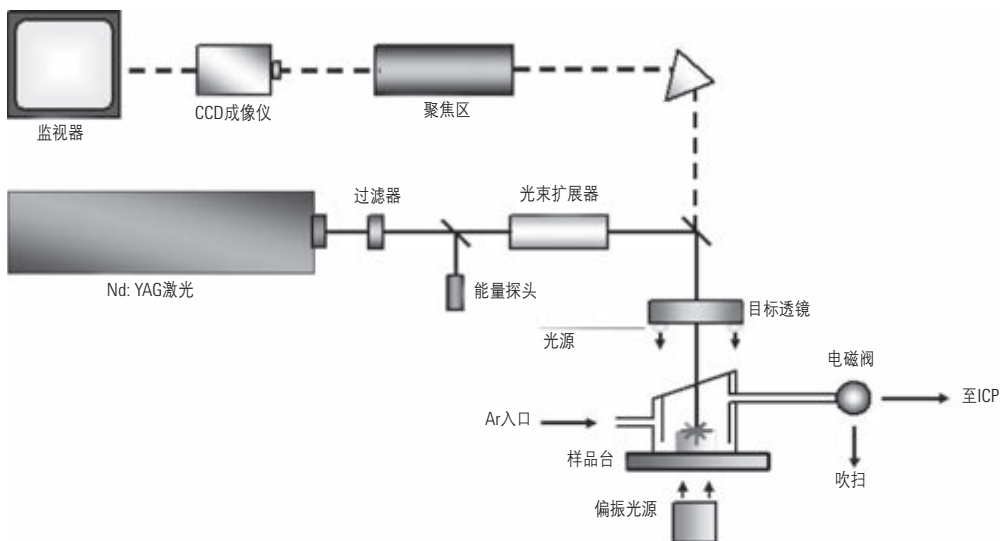
## 激光烧蚀

LA-ICP-MS广泛用于各种固态样品中元素的直接检测，样品的前处理简单。它是一种高灵敏度的技术，分析范围从ppb级到百分级。由于具有高度可控的空间分辨率（颗粒大小）和相对较低的成本，紫外激光常与ICP-MS联用。根据要分析样品的种类，系统可以选择不同的波长和光束形状。

这项技术的优点包括：

- 对于固体和粉末可以直接分析
  - 减少样品消解过程
  - 简化样品制备步骤，避免污染
  - 干燥的等离子区减少多离子干扰物质的生成
- 适合各种固体材料样品，包括各种地质样品、陶瓷、金属及合金、生物样品和法医样品。应用领域包括：
  - 岩石、矿物、玻璃的表面研究，从而确定元素的分布和迁移
  - 大体积的金属、合金、陶瓷和绝缘聚合物等的元素浓度分析
  - 微型内含物和小颗粒（小于5 μm）的特征分析
  - 薄片与薄层的深层剖面研究

图2: Nd:YAG激光烧蚀系统示意图



## LA应用于ICP-MS的原理

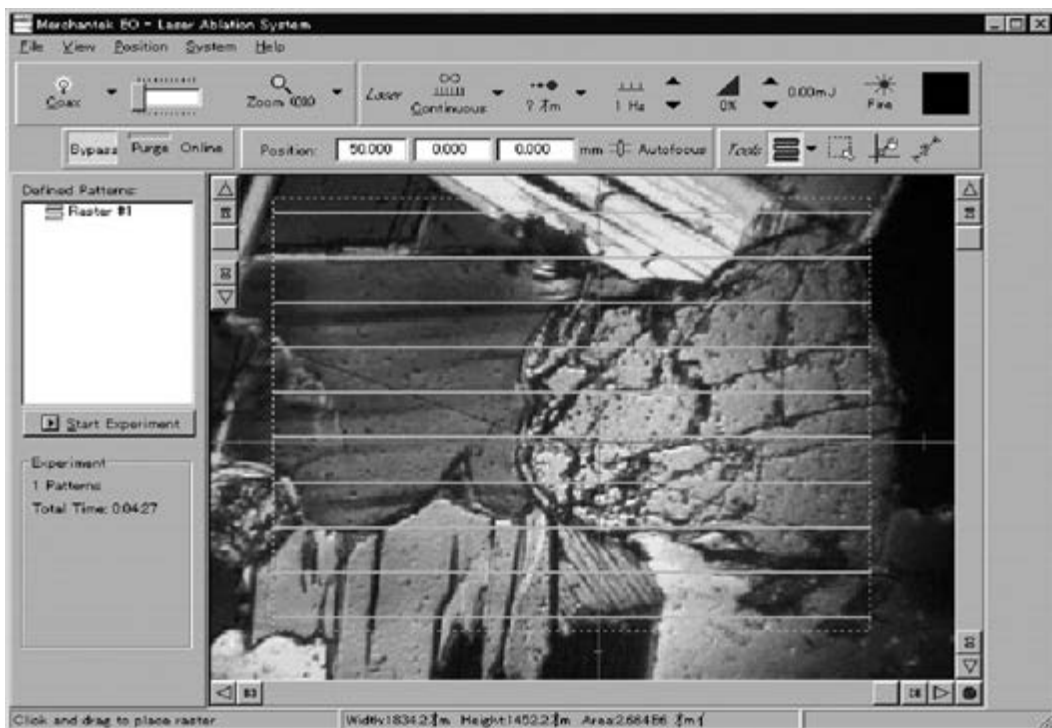
大多数与ICP-MS连用的激光烧蚀系统使用Nd:钇铝石榴石激光(YAG)产生高强度的脉冲光束,基本频率为1064 nm,是266 nm紫外光的四倍,213 nm紫外光的五倍。光束在用氩或氦净化的烧蚀室里聚焦到样品表面。见图2。光束直径可以通过软件精确的控制。根据使用的激光类型,以便产生不同的光斑,光斑的直径范围可以从小于5  $\mu\text{m}$ 一直到750  $\mu\text{m}$ 。激光光束照射到样品表面,快速升温,进而引起基质挥发或者融化。在进入真空质谱扫描系统分析之前,由激光引起的气雾通过氩气流被带到ICP,进而发生分解,原子化,离子化。一个高倍放大的视频系统,可形成彩色的、高度清晰的样品图像,并在ICP-MS的监测器上实时显示(见图3)。LA-ICP-MS产生的数据可以及时处理,使用户在几秒钟之后就能看到数据的分析结果。

激光烧蚀产生信号的特性对ICP-MS的分析带来了挑战。当激光作用于样品表面,产生的信号会有明显的变化,当流体或气体内含被分析物时,会产生很快的变化。并且某些固体样品中化合物的浓度经常从百分级变到痕量(ppb)级。

为了成功的分析这类信号,要求ICP-MS有宽的动态范围,快速的扫描速率,这样才能获得LA信号的瞬间特征。基于四极杆的质谱是理想的,能够保证离子传输和检测器获取数据的速度。

或许LA-ICP-MS最大的限制在于定量分析所需的标准样品的缺乏。一些金属、玻璃、聚合物、陶瓷以及一些合成的仿生材料,如合成骨等可以获得标准样品,但是这些材料中更多元素的特性还有待研究。如果这些标准物质以及内部参考材料可以获得,意味着LA-ICP-MS已开始被一些实验室用于定量分析。对于固体物质的半定量以及定性分析,LA-ICP-MS也是一种非常好的方法。

图3: 视屏捕获给出了被分析物的高分辨图像



由于改进了远紫外灯和一些透光材料（比如石英，云母，氟化钙）的耦合，193 nm的激发型和固态型激光在地球化学领域中应用的越来越普遍。另一个优点是，使用远紫外激光(193 nm)烧蚀的样品，容易形成尺寸更小、更均匀的粒子，这使得粒子到达等离子区后的分馏现象减少。（不同的元素具有不同的挥发性，从而引起不同的灵敏度，最终导致元素分馏）

### 其他固体分析技术

火花烧蚀和泥浆雾化是另外两种固体分析技术，这些技术产生于早期的研究兴趣，却没有在ICP-MS中大量使用。火花烧蚀是对一个导体施加电压，从而产生样品气溶胶。但是，到达等离子区的样品和干扰通常会很高，导致接触界面和离子镜头的污染。泥浆雾化是通过在水中添加表面活性剂，通过泥浆超声降解法把样品变得更细。

### 去溶剂化系统

去溶剂化装置，顾名思义，在ICP-MS中用来减少进入等离子区的溶剂量。主要优点是：

- 增加等离子区温度，从而减少等离子区溶剂沉积
- 传输更多的样品进入等离子区
- 从气溶胶中去除大量的能结合生成多原子干扰物的元素（如含水试样中的O和H）

最常见去溶剂化装置包括：

- 冷冻雾化室
- 去溶剂化超声雾化室
- 去溶剂化常规雾化室

参考雾化室那一章11页的温度部分，可以找到如下讨论内容，即冷却水和冷却Peltier雾化室影响进入等离子区的溶剂蒸汽量。

### 去溶剂化超声雾化器

超声雾化器产生高比例的可传输气溶胶（气溶胶粒子很小），通常被用来增加ICP-OES的灵敏度。ICP-MS固有的高灵敏度意味着通过超声雾化器进一步提高灵敏度是很难达到的。的确，超声雾化器对ICP-MS可能是不利的。因为提高气溶胶传输率意味着增加样品基质加载量，导致等离子区冷却的更快，界面的基质沉降更多，从而引起信号漂移。

在气溶胶发生器和等离子区之间增加一个冷凝型去溶剂化装置，可以减弱超声雾化器导致的等离子冷却效果。去溶剂化装置包含一个加热器，它可以把样品中的水分或其他溶剂转变成蒸汽，在加热器之后还有一个冷凝器，可以去除载气流中的蒸汽。它的主要缺点是超声传感器、加热器和冷凝器大大增加了样品与设备的接触面积，因此容易产生交叉污染，并增加清洗时间。此外，加热导致挥发性元素，如Se，As和Hg的损失。因此，带有去溶剂化装置的超声雾化器不能检测Se，As和Hg等元素。它和普通的膜式雾化器都会造成挥发性物质的损失，因此它们有相同的局限性。



### 去溶剂化常规雾化器

当配合ICP-MS使用时,也存在同超声雾化器一样的局限性。当需要获得超高灵敏度或遇到不常见的分析物(如北极冰中铜类元素的超痕量分析)时,该雾化器与ICP-MS配合使用也许是最合适的。

### 电热蒸发 (ETV)

电热蒸发装置经过改进之后,对于ICP-MS来说,是一个必不可少的电热分析器(ETA)。电热蒸发装置应用的比较少,20世纪90年代初,电热蒸发装置的应用仅限于克服以氫原子为基础的多原子干扰,比如半导体应用中的氧化氫。ETV-ICP-MS使用不便,而且工作速度很慢,使得ICP-MS成为一种单元素分析器。随着冷却等离子体以及用来去除多原子干扰物的CRC-ICP-MS的出现,电热蒸发装置日益陈旧。

# 第六章 — ICP-MS联用技术





在原子光谱中发展最快的研究及应用是ICP-MS联用技术。由于ICP-MS自身并不能给出被分析物的化学形态及结构信息（因为被分析物质的所有形态在等离子体转化为正离子）。然而，作为优秀的元素分析仪器，它同样是色谱良好的检测器。ICP-MS联用技术成功的将ICP-MS与分离技术（最常用的是色谱分离）结合。这样，在元素分析前，目标分析物已经与其他化学形态或者氧化态分离。最常用的分离技术是气相色谱(GC)，液相色谱(LC)和离子色谱(IC)，其他分离技术如毛细管电泳(CE)也可以应用到联用技术上。本章主要介绍ICP-MS作为元素检测器与气相色谱(GC)，液相色谱(LC)、离子色谱(IC)和毛细管电泳(CE)的联用技术，相同的原理可以用于其它相似的技术。由于这类技术能精确的分离同种元素的同位素，特别是目前已经有用于消除干扰的碰撞反应池(CRC)系统，ICP-MS也能用于同位素稀释的定量分析。

为了方便，ICP-MS联用被分为两个应用领域，元素形态和分子形态。因为ICP-MS给出的是元素信号，所以区别比较模糊，但是主要的区别是分离检测的元素在样品中是否以元素形态存在，例如Cr(III)/Cr(VI)的形态，或者更大的分子形态存在，如溴化物阻燃剂。

**元素形态分析**在很多应用领域中很重要，并且在环境、食品、临床领域越来越重要，因为很多元素的性质，例如以下列出的内容主要取决于其形态和元素在样品中的化学价态。

- 毒性或者营养价值
- 环境迁移和持续性
- 生物活性
- 挥发性
- 化学反应性

在环境样品中会测定样品中的有毒的Cr(VI) – 和无毒的Cr(III)各自的含量，而不是总Cr的含量。相似样品的元素形态分析包括As(III)/As(V)，Se(IV)/Se(VI)和其他有不同稳定氧化态的元素。

**分子形态分析**是ICP-MS联用技术的另一个重要领域[2,3,4,5]。在该领域，ICP-MS能够鉴别和定量特定元素或元素的分子色谱峰。如果与有机质谱技术联用[4,6]，在有机质谱分析之前，该技术可以快速筛选复杂混合物中含有特定元素的分子（峰）。随着现代完整系统的产生和软件的优化，只需在单色谱设备出口进行分流，就可以实现ICP-MS和有机质谱（ESI源）同时分析

除液相分离外（例如高效液相色谱HPLC，离子色谱IC等），ICP-MS也可作为气相色谱良好的检测器。尽管GC也有其它的元素检测器，但ICP-MS在元素覆盖范围，灵敏度和特异性方面的性能是其它检测器没有的。ICP-MS在分子形态分析的应用范围如下：

- 燃料中总硫和硫的形态
- 海洋沉积物、生物群、消费品、饮用水中的有机金属形态
- 鱼类、工业排放及石油生产过程中汞的形态
- 藻类、食品、饮用水中砷的形态
- 消费品阻燃剂中的溴化物和磷
- 生物样品中的硫和磷
- 金属键合蛋白
- 杀虫剂和除草剂
- 化学战剂
- 气态样品中易挥发有机卤化物

所有ICP-MS联用技术需要简单的条件。

1. 接口必须将从分离系统（以下称色谱仪）得到的样品以等离子体可以接受的形态传输到ICP-MS的等离子体，该过程不能损失样品。在过程中样品不能发生变化，样品组成的时间分辨率也不能降低。

2. 色谱仪与ICP-MS通讯，以确保分离和检测同时进行。
3. ICP-MS能够以充分的采样频率迅速获得采集信号，宽的动态范围适合所有元素和元素形态在浓度范围内测得信号。
4. ICP-MS需要在与色谱连接运行后调谐等离子体条件。通常需要在色谱与质谱接口引入调谐元素。

总之，将ICP-MS作为色谱的检测器，简单的说就是将色谱柱的出口与元素分析器的样品引入系统相连。如果是气体样品，如GC的样品，引入设备要经过加热来避免样品浓缩，气体样品将直接进入ICP的炬管。如果是液体样品，样品将会经过雾化器形成气溶胶，然后进入等离子体。这样需要分流或者尾吹气体，以确保雾化器的流速与色谱的流速一致。主要取决于样品的总流量和所选择的雾化器，而雾化室则可有可无。

## GC-ICP-MS

与其它检测器相比，ICP-MS与GC联用有以下优点：

- 元素（同位素）的选择性强
- 灵敏度高（大多数元素可以达到亚pg级）
- 普遍性（可检测几乎所有元素和大多数样品）
- 基体耐受性好（与传统的色谱检测器相比，ICP-MS的样品抑制小）
- 动态线性范围宽（可达9个量级）
- 扫描速度快（每个同位素的最小停留时间为100 us）
- 可以作为其他质谱检测器的补充
- 化合物/形态有独立的响应

作为GC的检测器，ICP-MS有很多优点，大多数的GC方法几乎不用改变就可以直接用于GC-ICP-MS。现有的样品前处理方法（提取、衍生等）通常与GC-ICP-MS的方法保持一致，由于ICP允许使用多种类型的载气和不同的流速耐受性，所以GC-ICP-MS的方法比传统的方法操作更为快速、简单。

在GC有些领域的应用中，ICP-MS不是最佳之选，这时可以用其他简单的，低成本的检测器进行测定，例如单一的碳氢化合物的分析。也包括含有F，N，O，H，He，

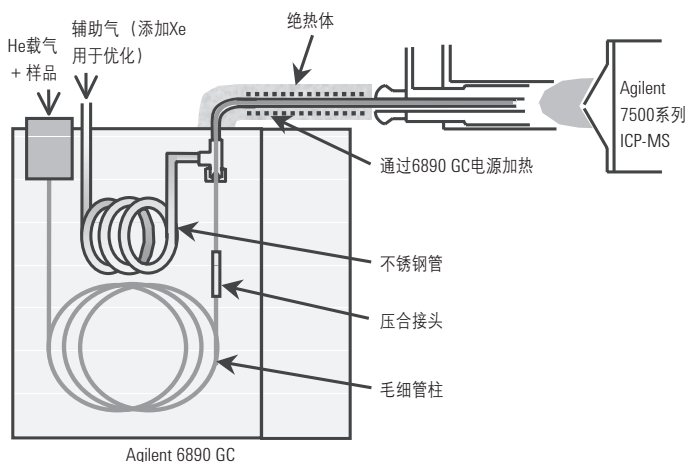
Ne或者Ar的样品，其原因是ICP-MS不能测定这些元素。总之，如果需要得到分子或者结构信息，则在ICP-MS扫描之后还需要用其他的质谱技术进行分析。

GC-ICP-MS既是最难的也是最容易的联用技术。说GC-ICP-MS联用技术很难，是因为GC和ICP-MS之间需要一根惰性的、尽可能短的传输线，传输线还需要均匀加热至足够的高温以避免样品冷凝。说GC-ICP-MS联用很简单，是因为从ICP-MS的立场来说，实际上不存在基体（因为GC的载气是H<sub>2</sub>或者He，基体也是很小流量的氢气和氦气）。

图1描述了Agilent的GC-ICP-MS的接口，在2002年已经商品化了。受热的接口管线能够保持从GC柱温箱里的色谱柱出口到ICP等离子体的进样端的温度恒定。这个过程地完成采用两个独立的加热区和大的热绝缘体。ICP的载气一般是氦气，流速为1 L/min，载气通过GC的柱温箱的热交换器预热，然后经过传输线进入等离子体。这样可以保持接口管线内均匀的高温，更容易将从GC柱分离出来的样品快速、稳定地传输到等离子体内。

首先，由于没有基体干扰（水，酸或者溶剂），其他的小溶剂峰都在一开始就出完了，GC-ICP-MS的等离子体条件与常规湿式等离子体完全不同。因为没有水或有机

**图1:** Agilent GC-ICP-MS系统示意图



溶剂的背景，多原子离子的干扰也就完全不存在。所以在大部分GC-ICP-MS的应用中，一般不需要使用CRC技术。其次，由于没有溶剂冷却效应，在低PF功率设置下，等离子体能够达到更高的温度。一般Agilent GC接口的RF功率为600-900瓦，这些样品的条件不是“冷等离子体”，不能使弱电离子元素如P、S和卤素有效电离。

### GC-ICP-MS的调谐和优化

调谐ICP-MS一般需要优化以下参数：

- 等离子体，为得到更高的离子化效率
- 离子透镜，为了获得最佳的灵敏度
- 四级杆，为了质量分辨率和质量校正
- 检测器，为了灵敏度和动态线性范围

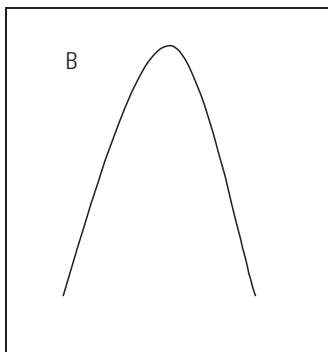
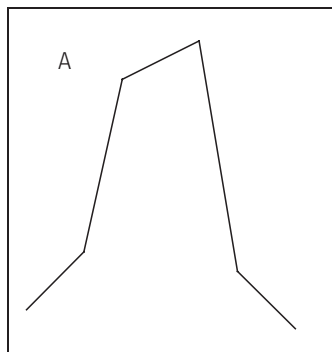
对于常规的ICP-MS，这些条件可以通过含有优化系统参数的元素的调谐液来完成。而在GC-ICP-MS联用技术中，用于液体的样品引入系统不再适用，而且等离子体条件完全不同，调谐液也不能使用。因此，调谐和优化等离子体参数需要使用气态调谐样品。一般情况下在氦气中加入0.05%-0.1%的氙，此气体既可以作为GC的载气，也可以用于调谐（GC的可变载气）。用多种Xe同位素可以优化所有的调谐参数。如果需要优化低质量数或者检测器的参数，也可以使用其它气体如CO<sub>2</sub>、Kr等。

### 选择气或辅助气的使用

可供选择的气体在GC-ICP-MS[11]手册中有记录。这些气体有两个作用：

1. 在载气（氦气）中添加氧气可以除去沉积在进样端和接口锥的碳。接口锥的碳是碳氢化合物溶剂产生的。
2. 添加的氧气或者其它气体，包括氮气和氦气能够显著提高某些元素的灵敏度。

因此对于大多数应用，一般会用两种辅助气（至少一种）。在仪器运行期间，由于背景压力随着GC柱温箱的加热或冷却过程而发生改变，所以需要控制气体的流速。而且，运行过程中，如果在不同的时间段需要使用不同的辅助气时，其优点是能够通过时间程序来添加辅助气。例如样品测试过程中一般在开始阶段都需要添加氧气作为辅助气，而在溶液洗脱过程或其它时间，氧气可能会引起多原子干扰。O<sub>2</sub>的加入程序十分短，仅是在刚开始运行的时候以脉冲的形式添加到样品中，溶剂在开始时被完全烧尽，在余下的运行时间里就不会与氧结合产生多原子离子。Agilent 6890 GC通过使用三通道辅助气流路的电子压力控制(EPC)程序流速，很容易做到这点。



**图2:** 进样速度（扫描速度）对色谱峰形的影响  
(a)扫描太短不能准确定义峰形，导致定量分析的精密度和准确性很差  
(b)扫描充分，定量准确

## ICP-MS设置

GC-ICP-MS中的ICP-MS装置比较简单，仅需要遵守一些规则和要求。第一，ICP-MS必须能够快速的积分采样，因为GC的毛细管柱出来的色谱峰十分窄。为保证色谱峰积分的准确性和精密性，至少需要采集10次峰宽的计数点。与其他扫描质谱一样，ICP-MS采集每个数据点所要求的最少时间称为积分时间，与采集元素的数量，每个元素所需时间（停留时间）和四级杆的稳定时间有关。积分时间应该小于峰宽的十分之一。这个时间可以通过控制同位素（质量数）的数量和停留时间以及控制GC的色谱峰宽来优化。一般毛细管GC的峰宽大约5-10秒，意味着ICP-MS每个扫描的积分时间必须小于0.5-1秒。因为7500系列使用的是固定离子透镜和CRC电压，可变的四级杆稳定时间和高速检测器电子组件，积分时间的要求很容易达到，甚至可以应用到大量待测物质的检测（例如，杀虫剂的检测）。

另一方面是动态范围宽。在一个GC峰内，信号将从基线一直走到最大信号然后再回到基线，所以每秒钟计数值的实际范围将会很大。该变化范围超出了某些ICP-MS检测器的脉冲计数限值，但这种情况并不多见。在这种情况下，脉冲信号如何快速、准确的转换为模拟信号将十分重要，因为任何缺失都会对GC的峰形产生不利的影响。模拟检测电路也应该能随着峰尖洗脱的快速强度变化而迅速改变。Agilent 7500系列仪器用独特的高速模拟放大器，它可以与脉冲放大器以相同的速度采集数据。图2(a)列举了GC峰形，由于扫描速率太低，导致峰形不准确，定量结果较差。这种结果可能由于同位素太多，或者停留时间太长，或者模拟采集速度过慢。图2(b)，描述了校正后的峰形，准确度和精确度大大提高。

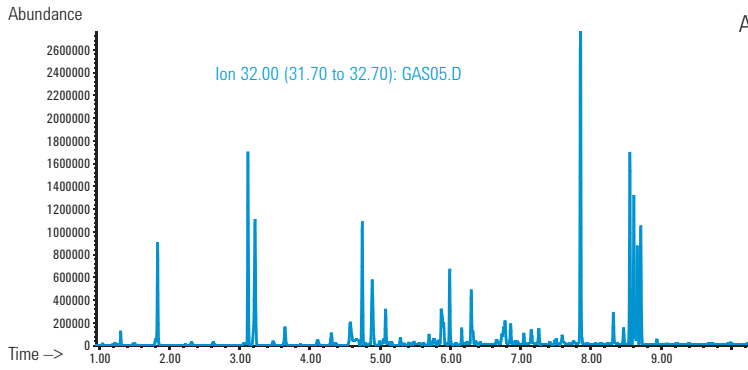
## GC-ICP-MS的应用

图3(a,b,c)列举了GC-ICP-MS在三方面的应用实例。

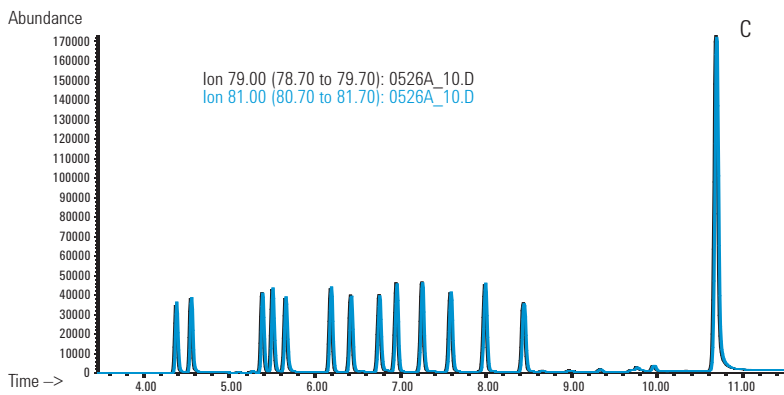
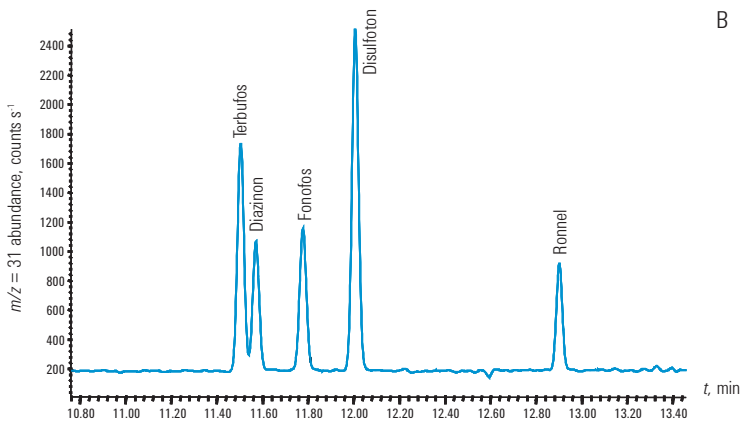
图谱(a)是ASTM汽油标准品中硫的形态和总硫（质荷比32）的提取离子色谱图。由于几乎没有空气中的氧， $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的背景极小，所以能够测定硫最大的同位素。本实例中，采用噻吩标准品定量各个硫化物。通过计算所有含硫化物的峰面积之和，用噻吩作为校正因子，可以得到总硫的浓度[8]。用这种方法，GC-ICP-MS可以测定硫形态和总硫。

色谱图(b)是ICP-MS测定普通杀虫剂中的磷的实例。该方法的检出限比常规的使用GC检测器测得磷的检出限低[6,7,11]。

色谱图(c)总结了14种普通同系物的分析，使用广泛的溴化物阻燃剂，PBDE和多溴联苯。此工作中检出限与高分辨率的GC-MS相当，但是测定时间大大缩短。[Agilent应用报告5989-1615EN]。



A **图3: GC-ICP-MS应用的典型实例**



C

## 液相（离子）色谱—电感耦合等离子体质谱联用LC (IC)-ICP-MS

虽然液相色谱和离子色谱的应用不一样，但是两种色谱的结构和技术是一致的，因此会将两种色谱一起讨论。LC和IC-ICP-MS用于分析无挥发化合物或者离子溶液。溶液可以是水相的，有机相的或者两相的混合溶液。ICP-MS对于液相色谱来说是唯一的通用多元素的检测器。与分子质谱联用，ICP-MS可以作为生物样品中带有金属标志物的化合物的重要的检测工具。当用于离子色谱时，ICP-MS可以通过保留时间判断正离子的结构和形态。

安捷伦的LC与ICP-MS的接口装置提供了全部的组件和文件，不仅可以用于安捷伦公司的HPLC/IC也可以用于其他公司的HPLC/LC与Agilent 7500系列ICP-MS联用。装置中包括连接管线，接口和同时启动LC和ICP-MS的APG通讯设备。

### 色谱柱连接

HPLC色谱柱与ICP-MS雾化器通过一根惰性管直接连接。该惰性管的体积尽可能最小，而且必须与色谱柱的流速保持一致。与色谱柱连接或者与LC一系列的无损的检测器连接，则用标准的最小死体积的HPLC配置。

### 柱流速与雾化器 / 雾化室流速的匹配

通过优化色谱柱流速和雾化器流速使其相匹配有助于样品更好的分离和雾化。由于ICP-MS雾化器的流速变化范围可以达到0-1 ml/min，所以一般通过选择雾化器的流速与色谱柱的流速相匹配。可以选择玻璃、石英或者惰性聚合物作为雾化器。在特别高的流速下，一些样品需要在进入雾化器前分流。分流可以通过低死体积的T形管来实现（如图4左图）。流速范围宽的雾化器产生小雾滴气溶胶的比例高。这点很重要，因为小雾滴可以更有效的通过雾化室进入等离子体中进行原子化和电离。因此应该选择可以优化流速的雾化器，以达到或接近色谱柱的最佳流速。一般液相色谱的流速为0.1-1 mL/min，常规的同心雾化器（玻璃，石英，或惰性聚合物）在该流速范围内工作良好。在高流速条件下，有些样品需要在进入雾化器前分流。分流可以通过使用死体积小的T形管来实现（如图4左图）。在这种情况下，必须使用自提升雾化器，而不能使用蠕动泵，因为蠕动泵会引入难以接受的死体积。

只要色谱柱的流速大于雾化器的自提升速率，在分流处将会有液体流出。如果将T形管重新放置，使废液流出端向上，气泡将会从废液管而不是从雾化器排出。

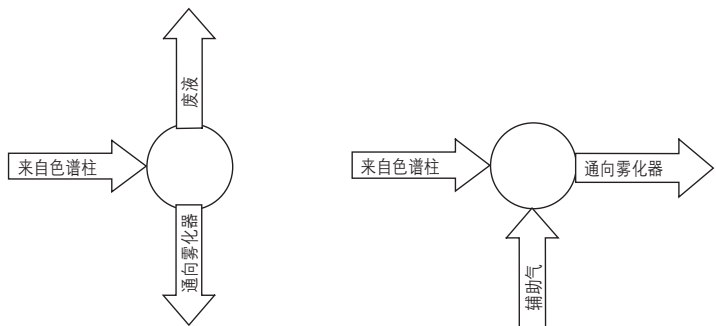


图4: 使雾化器的流速与LC-ICP-MS色谱柱的流速匹配的分流（左）和补偿流（右）的构造

通常情况下，柱的流速较低，常规的雾化器和雾化室没有控制流速的功能。微流或纳流的LC以及毛细管电泳就是这种情况。有两种方法可以解决这个问题，第一使用纳流雾化器。有专为CE设计的装置，通过微小的改变也可用于微流和纳流液相色谱。第二种选择是将补偿液添加到柱流中，以满足雾化器和雾化室流速的需要。尽管这种补偿液对柱流有一定的稀释作用，会造成信号的降低，但它不会对分析产生影响。根据所选的雾化器或雾化室传输效率的不同，该方法可能会造成一些损失。第二种方法还有一个优点，就是可以在柱后增加内标，能够校正由于梯度洗脱造成的仪器的漂移和基体效应。补充液方法中无论是否加内标都需要一个蠕动泵，如果对精密度有更高的要求，最好加一个活塞型的LC泵。

### ICP-MS的调谐和优化应用于LC

调谐和优化ICP-MS在LC方面的应用和常规的直接雾化的ICP-MS在本质上是一样的，然而以下情况除外：大多数的LC会用大量的有机溶剂作为流动相，这是ICP-MS必须解决的（例如可通过加入溶剂引入装置）。调谐溶液包含的元素要覆盖所需的质量范围，也包含可能引入的干扰，按普通仪器进行调谐。然而有一些影响因素还是需要考虑的。第一，也是最重要的因素，基体效应。主要由LC的流动相引起的。流动相有可能是水相，有机相或更多的情况下是两者一定比例的混合液。由于仪器优化的灵敏度，干扰都来自于样品基体，所以使用由流动相组成的调谐液并以LC的特定流速引入十分重要。当流动相是梯度的并且溶剂变化很大或离子强度很高，基体

效应变得更加复杂。这种情况下，优化系统需要在梯度中点进行，或者在所测定的主要化合物梯度洗脱时的流动相条件下优化。特殊情况下需要对整体梯度不同时进行优化时。Agilent 7500化学工作站将提供时间分辨采集原理，称为“时间程序采集”。时间程序采集允许用户将ICP-MS的采集参数编成程序，以作为运行时间的一个功能。在这种情况下，在运行期间调谐条件可以多次更新，以保证其与洗脱液组成相匹配。

### ICP-MS的设置

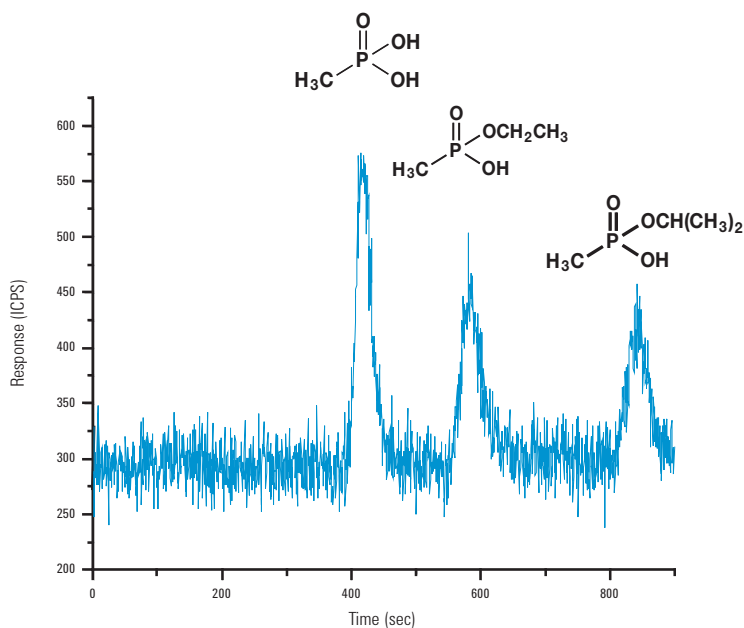
LC-ICP-MS中ICP-MS采集参数的设置原则与GC部分列出的一样。应用的局限性也相同，与GC相比，LC的色谱峰较宽，可以允许较长的积分时间。因此，停留时间较长，或/和可以测定更多的同位素。

### LC(IC)-ICP-MS的应用

由于LC-ICP-MS除了LC和ICP-MS以外不需要任何其他硬件，它是开发比较完全的第一种联用技术。因此，LC-ICP-MS应用的数量多、范围广。事实上，任何液相色谱都可以用ICP-MS作为检测器。有些实际情况下，ICP-MS是唯一合适的检测器。因为其他的普通的液相检测器对测定样品的性质有特定的要求。例如UV生色团，或使用传统的质谱离子源如电喷雾或MALDI能够容易离子化，但不是所有的样品都适用。ICP-MS对大多数元素的高灵敏度使它能对很多元素或化合物的测定达到相当低的检出限。图5.6.7.8是一些应用实例。



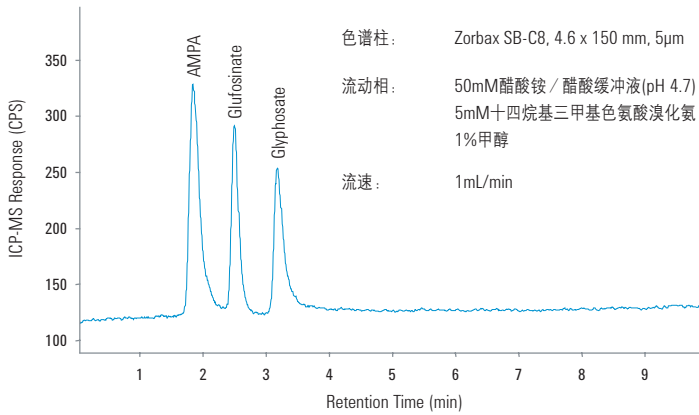
化学战剂	化学战剂降解产物	分析方法	检出限 ng mL <sup>-1</sup>
<chem>CCOP(=O)(S)CCN(C)C</chem> VX	<chem>CCOP(=O)(O)OCC</chem> EMPA	离子淌度质谱	560-1700
<chem>CCOP(=O)(F)OC(C)C</chem> Sarin	<chem>CCOP(=O)(O)OC(C)C</chem> IMPA	LC-ESI-TOF	80-1000
VX和沙林	<chem>CCOP(=O)(O)O</chem> MPA	芯片毛细管电泳非接触 电导检测器	48-86
		RP-IP-HPLC-ICP-MS	0.139-0.263



**图5:** 反相离子对HPLC-ICP-MS分析化学战剂的代谢物: 乙基甲基磷酸(EMPA), 异丙基甲基磷酸(IMPA)和甲基磷酸(MPA) (使用磷检测器)

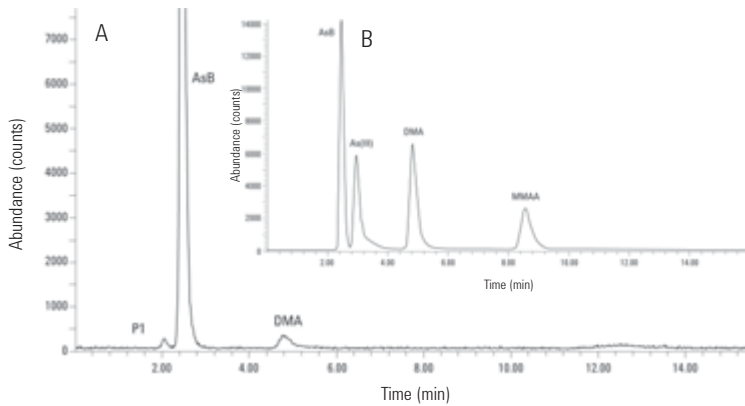
(经作者: Douglas D. Richardson, Baki B.M. Sadi, 和 Joseph A. 许可)

Department of Chemistry,  
University of Cincinnati,  
McMicken College of Arts  
and Sciences, Cincinnati,  
Ohio 45221-0172, USA



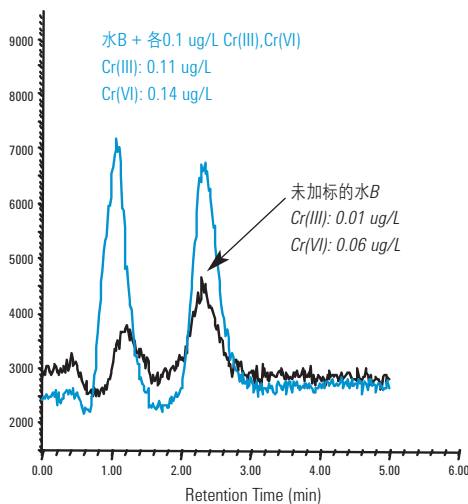
**图6:** LC-ICP-MS分析除草剂草甘磷，草铵磷及其代谢物氨基甲酸(AMPA)中的磷

(本图资料得到Cincinnati大学的Anne Vonderheide等的许可)



**图7:** 鲭鱼提取物(BCR-627)(a)和标准品(b)中的砷甜菜碱

(资料得到作者R. Wahlen, LGC的许可: HPLC-ICP-MS快速准确测定鱼组织中的砷甜菜碱[Agilent应用报告5988-9893EN])



**图8:** IC-ICP-MS分析天然矿泉水中Cr (III)和Cr (VI) (不加标和各加入0.1 ug/mL的Cr (III), Cr (VI)标准品; 流动相: 5 mM EDTA (pH 7.0); 流速: 1.2 mL/min; 进样量: 500 uL; 样品加入5 mM EDTA (pH 7)。[Agilent应用报告5989-2482EN])

## CE-ICP-MS

毛细管电泳或区带毛细管电泳，本身并不是色谱技术，因为它并不依靠压力使流动相流动，而是凭借电场效应驱使带电分子（样品，缓冲液或者两者都有）移动，穿过缓冲液或者凝胶填充的毛细管。然而CE和色谱的净结果一样，都是样品分子通过在毛细管的相对淌度不同得到了及时分离。一般认为样品分离主要依靠离子大小，化学性质，电荷，导电性等。CE的主要优点是分辨率高，应用广泛，硬件简单。主要的缺点是对样品尺寸有很大限制（要求样品的形状必须很小）。一直以来，CE-ICP-MS在学术上及研究工作上应用广泛，近来，微流和纳流HPLC继承了CE的很多优点，摒弃了其不足。

CE与LC在一些重要的方面有很多差异。毛细管电泳会用到高电压（达到30 KV），这样的电压是分离样品所必须的，所以必须采用封闭的系统以保护使用者不会受到电击。而且CE的样品量和它的“流速”很低，在nL/min的范围。当样品量非常少时（例如很多生物样品）CE是很有利的。然而，只有很少的待测物到达检测器的缺点限制了该技术的灵敏度。ICP-MS可以提供解决方案，因为ICP-MS具有高灵敏度和低样品需求量。然而ICP-MS最有效的微流雾化器流速范围也在 $\mu\text{L}/\text{min}$ 级，仍然比CE的流速高

出许多倍。为满足这些要求，CE-ICP-MS的接口必须将毛细管的流速放大，并且必须将带电的毛细管与ICP的雾化器隔离。图9a和9b是两种商业化的CE-ICP-MS接口的结构示意图。

事实上，只要提供有效的物质到达等离子体，任何化合物或元素都可以由CE分离，ICP-MS进行检测。从这个观点上看，CE的应用与LC十分相似；然而CE必须使用补偿液，而且不能进行梯度洗脱。因此CE的基体组成比较固定。

### CE-ICP-MS设置

CE-ICP-MS和LC-ICP-MS的设置十分相似，只有很小的地方有所不同。由于流速太慢，因此需要增加补偿液。应该尽可能使用流速最低，效率最高的雾化器。以将稀释倍数降到最小，使传输到等离子体的样品量最大。如果雾化器的流速足够低（ $\mu\text{L}/\text{min}$ 或更低），则可以不使用雾化室，将雾化器的气溶胶直接传输到等离子体中。这样几乎100%的样品引入到等离子体。可达到最高的灵敏度。另外，由于CE的峰宽很窄，扫描时间必须很短。GC-ICP-MS部分的局限性CE-ICP-MS也存在。

### CE-ICP-MS接口

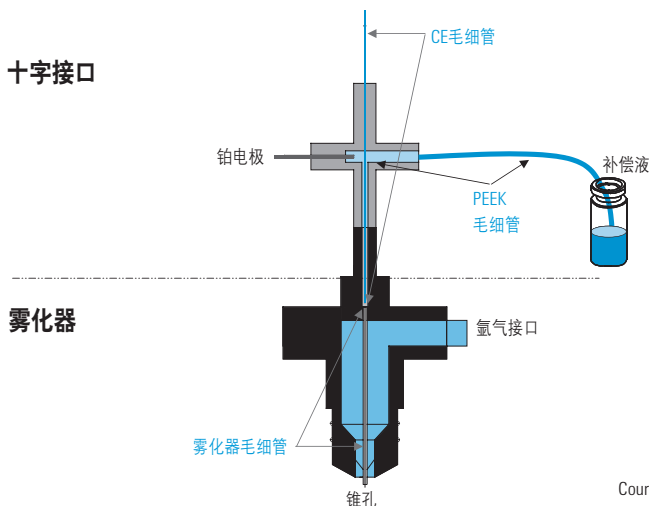


图9a: Cetac CEI-100 CE-ICP-MS  
接口示意图

Courtesy CETAC

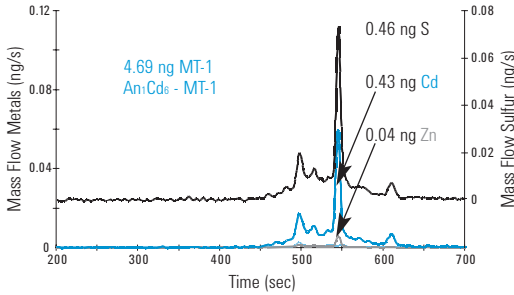


图10: 兔肝脏MT-1的质量 - 流速 - 电泳图 (经德国CETAC, Omaha, NE and GKSS, Geestacht许可)

## CE-ICP-MS应用

因为毛细管电泳的基本硬件可以有多种不同配置以适合不同的分离技术, 因此, CE-ICP-MS应用是很广泛的. 图10列举了一个重要的应用: 区带毛细管电泳(CZE)在线分离同位素稀释法定量分析硫, 测定了兔肝中的金属键合硫基蛋白(MT)。

CE-ICP-MS在其它方面应用广泛, 涵盖了从简单的小分子的分离到生物大分子的分离。

## 参考文献

1. Speciation analysis with HPLC-mass spectrometry: time to take stock  
*Kevin A. Francesconi, Michael Sperling, Analyst, 2005, (7),998-1001*
2. Determination of iodinated phenol species at parts-per-trillion concentration levels in different water samples by solid-phase microextraction/offline GC-ICP-MS  
*Rodolfo G. Wuilloud, Jorgelina C. A. de Wuilloud, Anne P. Vonderheide, Joseph A. Caruso, J. Anal. At. Spectrom., 2003, (9),1119-1124*
3. Iodine speciation studies in commercially available seaweed by coupling different chromatographic techniques with UV and ICP-MS detection  
*Monika Shah, Rodolfo G. Wuilloud, Sasi S. Kannamkumarath, Joseph A. Caruso, J. Anal. At. Spectrom., 2005, (3),176-182*
4. Identification of water-soluble gamma-glutamyl-Se-methylselenocysteine in yeast-based selenium supplements by reversed-phase HPLC with ICP-MS and electrospray tandem MS detection  
*Heidi Goenaga Infante, Gavin O Connor, Margaret Rayman, Raimund Wahlen, Jullian E. Spallholz, Ruth Hearn, Tim Catterick, J. Anal. At. Spectrom., 2005, (Advance Article)*

## MIRA MIST CE示意图

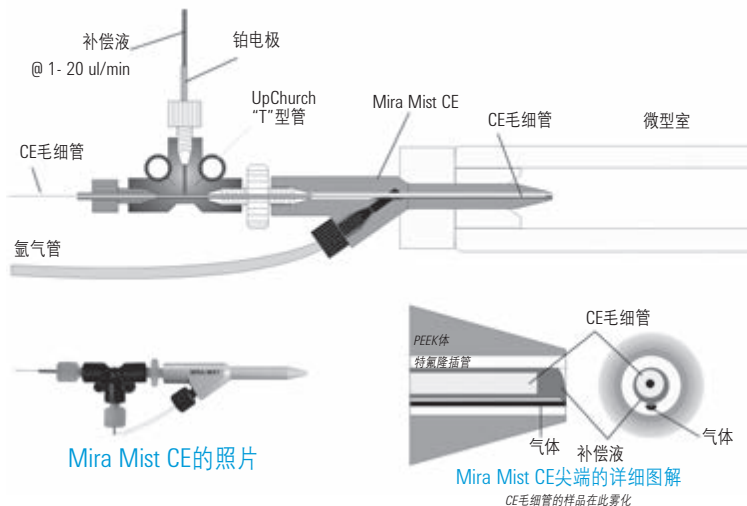


图9b: Mira Mist CE-ICP-MS接口示意图 (Burgener研究成果)

5. Isotope dilution analysis as a definitive tool for the speciation of organotin compounds  
*Pablo Rodríguez-González, Jorge Ruiz Encinar, J. Ignacio García Alonso, Alfredo Sanz-Medel, Analyst, 2003, (5),447-452*
6. Determination of organophosphorus pesticides in spiked river water samples using solid phase microextraction coupled to gas chromatography with EI-MS and ICP-MS detection  
*Natalia Fidalgo-Used, Maria Montes-Bayón, Elisa Blanco-González, Alfredo Sanz-Medel, J. Anal. At. Spectrom., 2005, (Advance Article)*
7. Sensitive, simultaneous determination of P, S, Cl, Br and I containing pesticides in environmental samples by GC hyphenated with collision-cell ICP-MS  
*Daniel Pröfrock, Peter Leonhard, Steven Wilbur, Andreas Prange, J. Anal. At. Spectrom., 2004, (5),623-631*
8. Investigation of the sulfur speciation in petroleum products by capillary gas chromatography with ICP-collision cell-MS detection  
*Brice Bouyssiére, Peter Leonhard, Daniel Pröfrock, Franck Baco, Clementina Lopez Garcia, Steve Wilbur, Andreas Prange, J. Anal. At. Spectrom., 2004, (5),700-702*
9. Determination of 2,4,6-triiodophenol and its metabolites in human urine by anion-exchange chromatography with ICP-MS detection  
*Rodolfo G. Wuilloud, Niranjana Selar, Sasi S. Kannamkumarath, Joseph A. Caruso, J. Anal. At. Spectrom., 2004, (11),1442-1447*
10. Determination of phosphorus in phosphorylated deoxyribonucleotides using capillary electrophoresis and high performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction cell  
*Daniel Pröfrock, Peter Leonhard, Andreas Prange, J. Anal. At. Spectrom., 2003, (7),708-713*
11. Use of optional gas and collision cell for enhanced sensitivity of the organophosphorus pesticides by GC-ICP-MS  
*Anne P. Vonderheide, Juris Meija, Maria Montes-Bayón, Joseph A. Caruso, J. Anal. At. Spectrom., 2003, (9),1097-1102*

#### Agilent文献

5989-3572EN	Determination of Methyl Mercury in Water and Soil by HPLC-ICP-MS
5989-2481EN	Ion Chromatography (IC) ICP-MS for Chromium Speciation in Natural Samples
5988-9880EN	Quantification and Characterization of Sulfur in Low Sulfur Reformulated Gasolines by GC-ICP-MS
5988-9461EN	Speciation of Volatile Selenium Species in Plants using GC/ICP-MS
5988-9893EN	Fast and Accurate Determination of Arsenobetaine (AsB) in Fish Tissues Using HPLC-ICP-MS
5980-0262E	Separation and Analysis of Toxic Arsenic Species Using LC-ICP-MS
5980-0336E	Speciation of Organotin Compounds, Using a Newly Developed, Experimental GC-ICP-MS Interface
5968-8185EN	Determination of Platinum Compounds by LC-ICP-MS
5968-3050EN	Speciation of Arsenic Compounds in Urine of Dimethylarsinic Acid Orally Exposed Rat by Using IC-ICP-MS
5968-3049EN	Specific Determination of Bromate and Iodate in Ozonized Water by Ion Chromatography with Two Detection
5988-6697EN	A Comparison of GC-ICP-MS and HPLC-ICP-MS for the Analysis of Organotin Compounds
5988-3161EN	Automated Real-Time Determination of Bromate in Drinking Water Using LC-ICP-MS and EPA Method 321.8
5968-8232E	Indirect Determination of Fluoride Traces in Natural Waters by Ion Chromatography and ICP-MS Detection
5989-1615EN	PBDE Analysis by GC-ICP-MS: Rapid, sensitive detection of polybrominated diphenyl ethers
5988-9461EN	Speciation of Volatile Selenium Species in Plants Using GC/ICP-MS

## 第七章 — ICP-MS的应用





ICP-MS几乎用于分析测量的每一个领域，在以下行业中被广泛应用。

- 环境
- 食品和农业
- 半导体
- 临床和药物
- 地质
- 核工业
- 法医
- 化学、化工

ICP-MS的应用范围很广并且各不相同，因此不能一一详述。本章将概述此技术在分析领域所应对的挑战，并附有参考文献以及应用Agilent相关技术所发表的论文。Agilent文献的出版号已经给出，读者可以在Agilent公司网站上查找相关文献。

欢迎读者访问Agilent ICP-MS相关网站

[www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms)，网站将免费提供读者超过150篇技术和应用文献，包括本章所提到的Agilent发表文献。Agilent ICP-MS网站有一个专门发布分析方法的网页，称为ICP-MS方法新闻，详细报道了当前使用的ICP-MS分析方法。

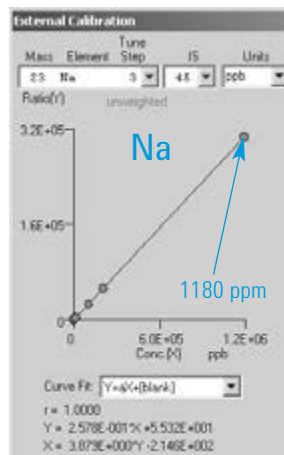
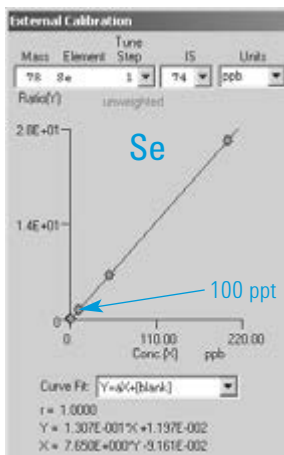
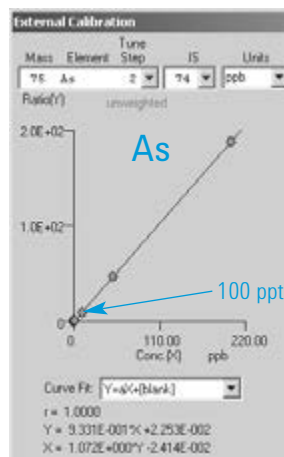
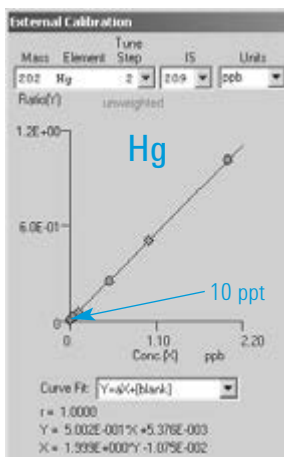
**图1:** 7500ce ORS的宽动态范围以及高灵敏度。同时测定10 ppt和1000 ppm以上的样品。工作曲线范围: Hg: 10 ppt - 2 ppb, As: 100 ppt - 200 ppb, Se: 100 ppt - 200 ppb, Na: 50 ppb - 1180 ppm

## 环境

环境样品ICP-MS分析方法的广泛性映射出环境样品的多样性。

ICP-MS典型应用包括:

- “清洁”样品中痕量元素的测定，例如：饮用水，雨水和大气样品
- 高浓度元素的样品测定，包括：废水，淤泥，工业废水，垃圾，土壤，沉积物以及生物样品
- 高基质样品中痕量和超痕量元素的测定，例如海水[1]



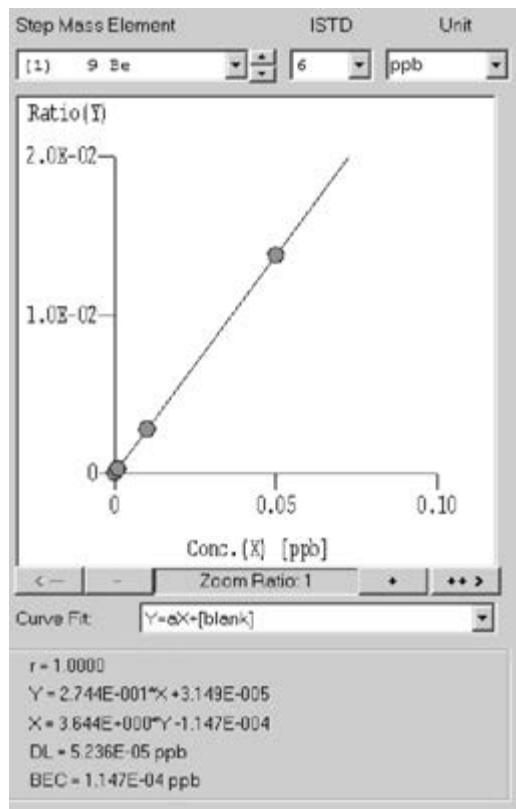
环境分析行业越来越多地利用碰撞反应池ICP-MS (CRC ICP-MS)检测所有基质中的各种元素, 而ICP发射光谱法(ICP-OES)和石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)则应用较少。ICP-MS方法应用的技术障碍是: 待测物过宽的浓度范围, 以及难以克服的干扰元素, 如As, Se, Cr, V以及Fe。常规的ICP-MS可以分析多种元素并具有很宽的动态检测范围, 这使得它非常适合用于同时检测所有无机元素, 例如饮用水中痕量元素以及矿物质元素的常规检测[2], 而具有ORS系统的7500ce型机器检测范围已经大大扩展, 同一次测量中, 从ppt量级的Hg, As, Se到1000 ppm量级的Na均可同时检测(见图1)。目前政府要求的检出限越来越低, 超微量金属元素的检测也更加重要, ICP-MS具有很低的检出限, 对于最新规定的检测元素如U, 也可以很好地检测。

环境样品中, 使用ICP-MS检测的元素范围越来越大, 例如Be由于其毒性问题变得越来越重要, 但其测定是超痕量级别的。检测Be具有双重挑战, 即很高的电离能和很小的质量数。这样就需要等离子体具有高离子化能量, 同时离子透镜对低分子量离子具有很高的离子传输量。以上的两个要求正是所有7500系列仪器(见第二章)所具备的特点。这使得7500系列仪器在检测Be时表现出难以匹敌的性能, 图2描述了Be的工作标准曲线, 该曲线具有很好的线性关系, 曲线上最低浓度点为1 ppt, 检出限为0.052 ppt(52 ppq)。这是迄今为止所见报道中最好的利用ICP-MS检测Be所得到的结果, 使得ICP-MS7500ce达到了目前环保机构规定的Be检测水平。

**图2:** Be标准工作曲线1, 10 and 50 ppt (7500ce ORS, 无气体模式)。应用标准样品引入系统。检出限0.052 ppt. BEC 0.11 ppt

## 参考文献

1. Leonhard, P., Pepelnik, R., Prange, A., Yamada, N. and Yamada, T., 2002, J. Anal. Atom. Spectrom., 17, 189-196
2. Woods, G. D. and McCurdy, E., 1999, in Plasma Source Mass Spectrometry, New Developments and Applications (eds G. Holland and S. D. Tanner) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 108-119
3. Wilbur, S., Soffey, E., McCurdy, E., Real World Analysis of Trace Metals in Drinking Water Using the Agilent 7500ce ICP-MS with Enhanced ORS Technology, 2004, Agilent publication: 5989-0870EN



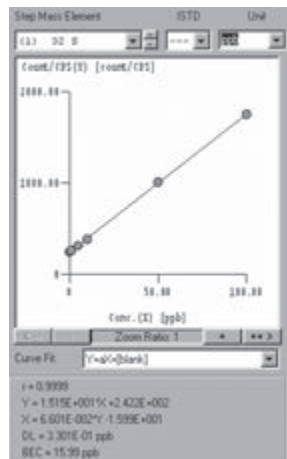


## 食品和农业

微量元素在人类营养中占有很重要的地位，在食物生产整个过程中，几乎每个加工步骤都要进行元素检测。并且，食品工业生产过程和食品加工意味着食品添加剂和补充剂的使用改变了天然食品中许多重要的成分。ICP-MS已经应用于检测食品原料中的微量元素[1,2]。应用范围包括检测食物中重要元素的季节性以及地域性变化趋势[3]，检测微量元素添加剂中同位素的比例[4]，检测蛋白质中的金属元素以检测食物中元素的吸收[5]。某些情况下，微量元素金属的含量可以显示食品原材料的来源，这一方法在考察食品的营养价值与地域的相关性时，很有帮助。

食品分析对ICP-MS也是一种挑战，因为样品基质通常非常复杂，而且通常需要用HCl（盐酸）来消解样品，这样会引入基于Cl元素的干扰。食品实验室传统上采用GFAAS和ICP-OES相结合的方式对金属进行分析，但随着CRC ICP-MS的出现，食品基质（以及不同的消解介质）所引起的多重干扰都得到了解决。有些食品实验室仍然使用GFAAS分析复杂基质以及难以分析的元素，而很多实验室已经使用CRC-ICP-MS分析所有金属元素。表1总

**图3:** 7500ce在Xe气模式下的S元素标准曲线 (0, 1, 5, 10, 50, 100 ppb) 检测限: 0.33 ppb. BEC: 16 ppb



结了用Agilent 7500ce ICP-MS分析中国标准参考物质GBW 08501桃叶的分析结果。桃叶用硝酸和双氧水在加压的PTFE消解罐内消解。浓度值采样用外标法计算（0.1%的硝酸介质）。

硫和其他元素一起测定在食品分析中应用的越来越广泛，用低流量辅助气系统，Xe气碰撞可以有效的消除O<sub>2</sub>对<sup>32</sup>S的干扰，可以达到亚ppb级的检出限。图3描述了在Xe气体模式下S的工作曲线，检出限为330 ppt。

元素（单位）	分析模式	参考值	测量值
Cr (ng/g)	无气	940±140	949
Co (ng/g)	无气	(250)	229
Cu (ug/g)	无气	10.4±1.6	9.1
Zn (ug/g)	无气	22.8±2.5	20.7
As (ng/g)	氢气	340±60	350
Se (ng/g)	氢气	(40)	44
Cd (ng/g)	无气	18±8	14.7
Ba (ug/g)	无气	18.4±1.8	17.7
Hg (ng/g)	无气	46±12	58
Pb (ng/g)	无气	990±80	922

**表1:** 7500ce ICP-MS 分析中国标准参考物质 GBW08501桃叶

## 参考文献

1. Munro, S., Ebdon, L. and McWeeny, D. J., 1986, J. Anal. Atom. Spectrom., 1, 211-219
2. Dean, J. R., Crews, H. M. and Ebdon, L., 1989, Applications in Food Science, in Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (eds A. R. Date and A. L. Gray), Blackie, London, 141-168
3. Larsen, E. H., Knuthsen, P. and Hansen, M., 1999, 14, 41-44
4. Whittaker, P. G., Barrett, J. F. R. and Williams, J. G., 1992, J. Anal. Atom. Spectrom., 7, 109-115
5. Owen, L. M. W., Crews, H. M., Hutton, R. C. and Walsh, A., 1992, Analyst, 117, 649-655

## 半导体行业

在半导体行业中，ICP-MS的应用领域主要有两个：

- 分析超纯水(UPW)和半导体生产过程中的化学试剂
- 半导体产品的质量控制。需要硅晶体的超纯分析，Si晶片表面分析和相关产品的分析，例如磁盘驱动和光学材料例如CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub>

半导体材料中需要特别监测的元素包括碱金属和碱土金属，过渡元素和重金属的污染，以及作为掺杂剂加入的元素[1]。直到发明了冷等离子体ICP-MS，四级杆ICP-MS对K，Ca和Fe元素的测定才达到工业要求的标准。高分辨率ICP-MS可以消除<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O对<sup>56</sup>Fe的干扰[2]，但是还不能将<sup>40</sup>Ar与<sup>40</sup>Ca分离。1994年，Agilent4500的出现标志着冷等离子体成为一种常规分析方法，在半导体行业的实验室中，四级杆ICP-MS在测定这些元素方面的应用快速增长，在超纯水[3]和半导体生产试剂[4]中ng/L和亚ng/L量级的元素监测方面，四级杆ICP-MS的应用也非常广泛。随着7500cs的出现，分析工作者可以用CRC或者冷等离子体技术灵活地消除干扰[5]。

## Agilent文献 — 环境与食品

5989-1041EN	Performance Characteristics of the Agilent 7500ce the ORS Advantage for High Matrix Analysis
5989-0870EN	Trace Metals in Drinking Water using the Agilent 7500ce ICP-MS
5989-0915EN	Analysis of High Matrix Environmental Samples with the Agilent 7500ce ICP-MS
5989-2481EN	Ion Chromatography (IC) ICP-MS for Chromium Speciation in Natural Samples
5989-1585EN	A Comparison of the Relative Cost and Productivity of Traditional Metals Analysis Techniques versus ICP-MS in High Throughput Commercial Laboratories
5989-1492EN	Interference-Free Semiquantitative Analysis using the Agilent 7500ce ICP-MS
5989-1615EN	PBDE Analysis by GC-ICP-MS: Rapid, Sensitive Detection of Polybrominated Diphenyl Ethers
5989-1243EN	Agilent 7500ce – Revolutionary ICP-MS for Trace Metals Analysis in High Matrix Samples
5989-0917EN	Applications of the Agilent 7500ce ICP-MS – Analysis of High Matrix Environmental Samples
5989-0870EN	Trace Metals in Drinking Water using the Agilent 7500ce ICP-MS
5989-0735EN	The New Agilent 7500ce ICP-MS-Revolutionizing Environmental Trace Metal Analysis
5988-9461EN	Speciation of Volatile Selenium Species in Plants Using GC/ICP-MS
5988-9880EN	Quantification and Characterization of Sulfur in Low Sulfur Reformulated Gasolines by GC-ICP-MS
5989-2570EN	Evaluation of Conventional ICP-MS and ORS-ICP-MS for Analysis of Traditional Chinese Medicines
5988-9893EN	Fast and Accurate Determination of Arsenobetaine (AsB) in Fish Tissues using HPLC-ICP-MS
5989-0027EN	Determination of Mercury in Microwave Digests of Foodstuffs by ICP-MS

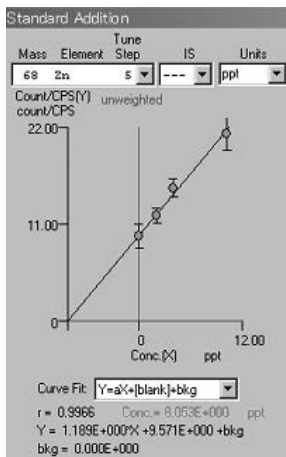


图4: 9.8%  $H_2SO_4$  (w/w) 中Zn标准加入曲线

### 高纯酸

CRC方法在分析某些高基质样品时，去除干扰元素的能力优于冷等离子体。例如测定硫酸样品，在发明CRC系统之前，由于S

的干扰，ICP-QMS直接测定硫酸样品中的Zn是不可能的。而7500cs ORS在He气模式下则可以很容易地测定Zn。图4显示了利用标准加入法测定9.8% $H_2SO_4$  (w/w)中低ppt量级的Zn [6]。

### 有机化学试剂

控制有机试剂中的痕量金属元素越来越受到重视，例如异丙醇(IPA)、甲醇(MeOH)、感光性树脂、晶片表面包装和蚀刻过程中用的清洗材料等，这些有机材料中的痕量金属元素均需控制[7]。化学试剂，包括有机试剂中多种微量金属元素的定量检测也采用ICP-MS分析方法，因为ICP-MS既可以对多种元素进行检测，又可以提供很低

的检出限。有机样品与无机化学试剂中痕量元素的测定本质上是一样的，而且要求在酸和超纯水中在同样的浓度水平（亚ng/L或ppt级）测定[7]。

### 半导体设备

ICP-MS的常规检测也应用于硅晶片表面的痕量元素分析，该技术称为气相分解技术(VPD)。与传统测定技术—全反射X射线荧光(TXRF)相比，ICP-MS体现出更高的灵敏度。

### 参考文献

1. Taylor, H. E., Huff, R. A. and Montaser, A., 1998, Chapter 9: Novel Applications of ICP-MS, in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ed A. Montaser), Wiley-VCH
2. Walsh, A., Potter, D., McCurdy, E. and Hutton, R. C., 1991, in Applications of Plasma Source Mass Spectrometry (eds G. Holland and A. N. Eaton) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 12-24
3. Hoeltzlwimmer, R, Fabry, L., Kotz, L. and Pahlke, S., 2000, Fresenius J. Anal. Chem., 366, 64-69
4. Shive, L. W., Ruth, K. and Schmidt, P., 1999, Micro, 17 (2), 27-31
5. Technical Description of Agilent 7500cs ORS ICP-MS, 5988-9881EN, July 2003.
6. Analysis of Impurities in Semiconductor Grade Sulfuric Acid using the Agilent 7500cs ICP-MS, 5988-9190EN
7. McCurdy, E., Woods, G. D. and Mizobuchi, K., 2001, Practical Considerations in the Routine Analysis of Organic Solvents by ICP-MS, paper O-9 presented at the European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Hafjell, Norway, 4-8 February, 2001

### Agilent文献 — 半导体

5989-4348EN	Determination of Impurities in Semiconductor Grade Hydrochloric Acid using the Agilent 7500cs ICP-MS
5989-0321EN	Analysis of Electroceramics Using Laser Ablation ICP-MS
5988-9892EN	Analysis of Impurities in Semiconductor Grade TMAH using the Agilent 7500cs ICP-MS
5988-9529EN	Characterization of Trace Impurities in Silicon Wafers by High Sensitivity Reaction Cell ICP-MS
5988-9190EN	Analysis of Impurities in Semiconductor Grade Sulfuric Acid using the Agilent 7500cs ICP-MS
5988-8901EN	Determination of Trace Metal Impurities in Semiconductor Grade Phosphoric Acid by High Sensitivity Reaction Cell ICP-MS
5988-6190EN	Techniques for the Analysis of Organic Chemicals by ICP-MS
5988-7100EN	Direct Analysis of Photoresist by ICP-MS

## 临床和药物

ICP-MS的典型应用包括：

- 尿样、血样和血清中痕量元素的检测（临床毒性以及药理学试验）
- 药物产品原料以及中间体中的重金属分析和金属种类分析

为了研究职业性暴露、感染、中毒和疾病治疗，经常需要检测体液和器官中的元素浓度。ICP-MS的同位素测定能力提供了快速测定低浓度、多元素的分析方法，并且已经应用于常规测定。除了监测人体体液[1, 2, 3]和其他组织[4]中的痕量金属含量外，同位素比值的测定还有很广泛的应用，稳定的同位素可以用于标记所感兴趣的化合物，此化合物可以作为人体代谢的示踪剂[5, 6]。

临床样品在进行常规检测时需要分析的痕量金属包括有毒重金属（特别是Cd, Hg和Pb），职业性元素(Cr, Ni, Pt)，饮食暴露元素(Sn, Hg)以及必需元素（例如I和Se）——这些元素如果在饮食中摄入不足就会引起元素缺乏。有些元素可以用于肾脏衰竭和其他疾病的标志，而某些痕量元素在临床治疗上有重要的作用，例如纯水中的Al可用于肾脏透析。CRC-ICP-MS的发展极大地改进以前难检测元素，如生物样品中的Cr, As和Se的检测方法，也可对症状还不明显的病人体内的这些元素于低浓度进行准确测定[7]。

应用7500ce的一个例子是，血液和血清样品经过碱性溶剂（含有氨水、EDTA、Triton X-100和butan-1-ol）稀释后，进行多种元素的高通量检测分析[8]。7500ce的等离子体非常稳定，因此不需要进行基质校正，只需在作标准曲线时，标准样品和待测样品采用同样的稀释液进行样品处理。这种方法有助于匹配样品和标准品中的碳含量，从而保证了不易离子化的元素例如As和Se的离子化效率一致。图5给出了稳定性实验结果，实验方法是在10个小时的分析过程中，在分析的开始、中间、结尾阶段建立S和Pb的标准曲线。相关系数在0.997和1.000范围之内，每一条标准曲线 $r^2 > 0.9900$ 。

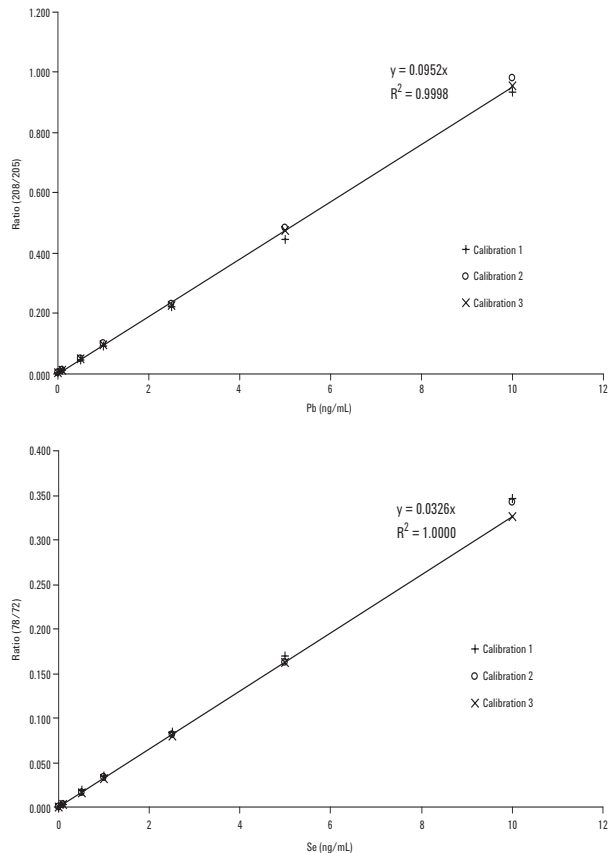


图5: 90个样品的分析序列中Se和Pb标准曲线的线性和稳定性



在药物生产行业中，要分析药品生产原料中可能的有毒金属（美国药典中的重金属）。在药品制造过程和测试过程中，也要对一系列的痕量元素进行分析，方法是使用高效液相色谱对元素进行分离，然后用ICP-MS检测分析。一般所关注的是药物代谢中S和P的检测以及磷酸化作用。

### 参考文献

1. Vandecasteele, C., Vanhoe, H. and Dams, R., 1993, J. Anal. Atom. Spectrom., 8, 781-786
2. Sieniawska, C. E., Mensikov, R. and Delves, H. T., 1999, J. Anal. Atom. Spectrom.
3. Heitland, P., Rapid and Reliable Routine Analysis of Urine by Octopole Reaction Cell ICP-MS, 2005, Agilent pub 5989-2482EN
4. Roberts, N. B., Walsh, H. P. J., Klenerman, L., Kelly, S. A. and Helliwell, T. R., 1996, J. Anal. Atom. Spectrom., 11, 133-138
5. Whittaker, P. G., Barrett, J. F. R. and Williams, J. G., 1992, J. Anal. Atom. Spectrom., 7, 109-115
6. Janghorbani, M. and Ting, B. T. G., 1990, J. Nutr. Biochem., 1, 4-19
7. Marchante-Gayon, J. M., Feldmann, I., Thomas, C. and Jakubowski, N., 2001, J. Anal. Atom. Spectrom., 16 (5), 457-463
8. Wahlen, R., Evans, L., Turner, J., Hearn, R., The Use of Collision/Reaction Cell ICP-MS for the Simultaneous Determination of 18 Elements in Blood and Serum Samples, 2005, Agilent pub 5989-2885EN

## 地质

ICP-MS的典型应用包括以下几个方面：

- 岩石和矿物的性质分析
- 在矿石开采、产品质量和矿石处理过程中进行样品筛选
- 检测同位素的比值从而确定地质年代

测定地质材料中的痕量元素是ICP-MS的应用方向之一[1]。低检出限，多元素测定能力，简单的ICP-MS谱图，尤其是检测具有复杂发射光谱的元素，例如稀土(REE)元素[2]，以上特点使ICP-MS技术在地质化学分析中广泛应用。除了检测岩石和矿物材料中的微量元素[3]，ICP-MS采用激光烧蚀(LA)技术直接处理固体矿石或者薄片，从而成功地应用于研究地质材料中元素的分布[4]。由于新的远紫外区激光技术的出现，使得LA-ICP-MS可以对透明以及容易分裂的样品进行分析，例如石英，云母和方解石[5]。

四级杆ICP-MS技术在测量精密度方面不如专门测定同位素比值的技 术，如热电离质谱(TIMs)，但它速度快且费用低。激光取样(LA-ICP-MS)技术测定样品不需要冗长的样品处理过程，可以测定大量样品。

一些水晶样品经过分析，得到的数据可以断定其年代，以锆石为例，可以利用 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的比值断定其地质年代[6]。

### Agilent文献 — 临床和药物

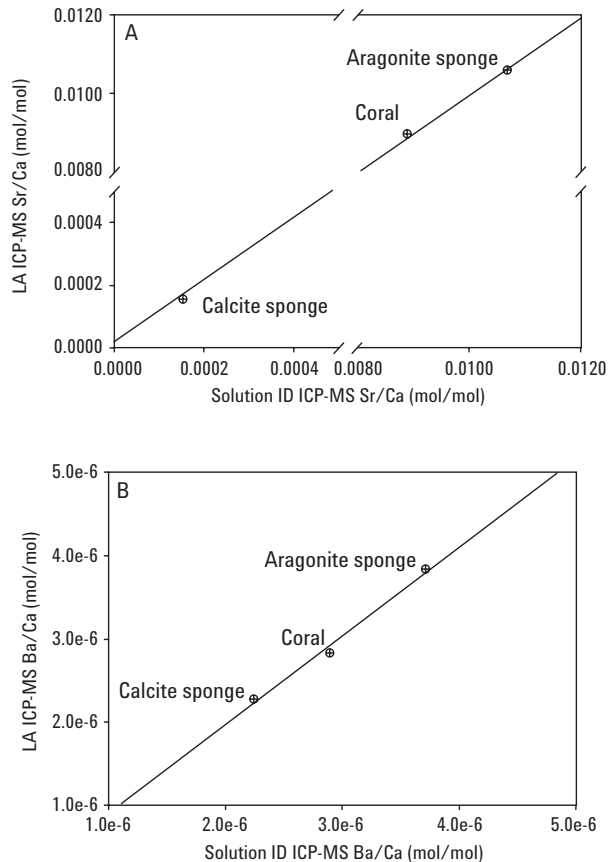
5989-2885EN	The Use of Collision/Reaction Cell ICP-MS for the Simultaneous Determination of 18 Elements in Blood and Serum Samples
5989-2482EN	Rapid and Reliable Routine Analysis of Urine by Octopole Reaction Cell ICP-MS
5968-3050E	Speciation of Arsenic Compounds in Urine of Dimethylarsinic Acid Orally Exposed Rat by Using IC-ICP-MS
5968-8185EN	Determination of Platinum Compounds by LC-ICP-MS

用LA-ICP-MS分析珊瑚，可以使我们更好地懂得海洋在地球气候变化过程中所起到的作用。研究人员收集了来自于全球、包括几个世纪形成的长珊瑚群，通过LA-ICP-MS进行分析。此技术可以快速同时检测B, Mg, Ca, Mn, Zn, Sr, Ba和U的浓度，可以在未知珊瑚生长比例的情况下适当地解释其空间分布。以前，每个月都要进行的研究要持续很久，既耗时又异常昂贵。LA-ICP-MS的精确度可以用对比实验进行考察，即检测混合粉末中Sr/Ca和Ba/Ca的浓度，与同位素稀释ICP-MS测定的溶剂中的结果相比较。LA-ICP-MS和所测定的溶液的误差在统计学误差范围内（图6）。经过珊瑚校准的粉末标准品，使LA-ICP-MS对不同浓度的CaCO<sub>3</sub>（珊瑚和海绵内的主要基体）进行准确定量。

在采矿生产中，ICP-MS大量测定样品，寻找含金属的矿区。在澳大利亚西部，签约实验室中主要用7500系列仪器（配备ISIS），从而实现高通量的样品测定，即每天测定几百个样品，每个样品的间隔时间大约是50秒。

## 参考文献

1. Date, A. R. and Gray, A. L., 1985, Spectrochim. Acta, 40B, 115-122
2. Jarvis, K. E., 1988, Chem. Geol., 68, 31-39
3. Garbe-Schoenberg, C. D., 1993, Geostand. Newsl., 17, 81-97
4. Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Abell, I., Duller, G. A. T. and Fuge, R., 1992, J. Anal. Atom. Spectrom., 7, 53-57
5. Jeffries, T. E., Jackson, S. E. and Longerich, H. P., 1998, J. Anal. Atom. Spectrom., 13, 935-940
6. Jackson S.E, Pearson NJ, Griffin WL and Belousova EA Chem Geo, 211 (2004), 47-69



**图6:** LA-ICP-MS检测方法的准确度。溶液同位素稀释(ID)ICP-MS (X轴) 与LA-ICP-MS (Y轴) 对三种样品检测的比较

## Agilent文献 — 地质学

5989-1266EN  
5988-6305EN  
5988-3742EN

A New Technique for the Analysis of Corundum using Laser Ablation ICP-MS  
Analysis of Rare Earth Elements in Geological Samples by LA-ICP-MS  
Measuring Elemental Ratios in Corals by LA-ICP-MS



## 核工业

ICP-MS在核研究领域的主要应用如下：

- 核燃料生产：燃料中间化合物(UF<sub>6</sub>, UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)和燃料包被物的纯度分析
- 核电站：监测冷却水的腐蚀和缓蚀剂(硼)的同位素比
- 废水排放检测
- 劳动人员的监测 — 临床样品和工作环境的监测(大气样品)

由于具备检测稀土元素(REE)的低检出限，与ICP-OES相比又不受U基质的干扰，在二十世纪八十年代中期，核工业很快引入了ICP-MS作为检测设备。稀土元素是具有高中子截面的元素，所以核燃料介质在用作燃料产品前，必须经过检测，以保证不含有稀土元素。ICP-MS在这一领域中是最好的工具。U和REE的发射光谱非常复杂，所以ICP-OES不能用于检测低含量的稀土元素。最近ICP-MS被广泛的用于核电站的重水反应堆(PWR)中相关物质的检测。ICP-MS还可用于检测冷却水线路中的腐蚀物(主要是Fe)，能够根据管线中的腐蚀情况发出警报。核电站

中的ICP-MS还用来检测硼酸(用作冷却水中的缓蚀剂)中<sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B的同位素比。表2显示了冷等离子体Agilent 7500a检测冷却水(含有5000 ppm的B)中腐蚀物的性能。这项工作对于冷等离子体ICP-MS来说并不常见，但是却证明了在某些情况下，它可以用于高基质样品的检测。同样，7500ce ORS也能完成同样的工作，但是在CRC-ICP-MS发明之前，德国的核工业大量使用冷等离子体技术。

## 法医

ICP-MS的典型应用如下：

- 准确检测犯罪现场元素的“指纹图谱”，并用于犯罪证据和物品的确认
- 用激光烧蚀LA-ICP-MS直接区分固体样品中十亿分之一数量级的元素和同位素

痕量元素分析技术在法医上的应用并不像生物学(DNA指纹图谱)分析那样被广泛重视和应用。然而，还是有很多实例表明，元素的浓度，元素的比例和样品中元素的同位素组成，可以提供有关样品来源的关键信息。痕量元素的组成分析可用于包括金样品指纹图谱的分析，

**表2:** 5000 ppm硼基质中选择元素(3-sigma)的检出限 — 来自主冷却水。由于基质中空白的影响，铁的检出限增大

元素	质量数	检出限(ppb)	等离子体
Cr	52	15	Cool
Mn	55	6	Cool
Fe	56	15*	Cool
Ni	58	3	Cool
Cu	65	1	Cool
Mo	98	1	Normal

### Agilent文献 — 核工业

5965-5181EN	Practical Benefits of an Ultra Sensitive ICP-MS System - Actinide Determination at the PPQ Level
5966-1957EN	Analysis of Boron in Uranium Matrix by ICP-MS
5966-1952EN	The Analysis of Trace Elements in Boric Acid by ICP-MS
5989-4393EN	Analysis of Non-Nuclear Samples in Nuclear Power Plants by ICP-MS
5965-5148EN	The Determination of Technetium in a Uranic Matrix Using ICP-MS
5963-7529EN	Uranium Isotope Ratios and Detection Limits by ICP-MS

以鉴定金的来源是天然金还是精炼金[1]，还可用于鉴别射击残留物，以及区分折光指数完全相同的玻璃碎片[2,3]。其他形式的“犯罪现场残骸”可以用LA-ICP-MS来分析，所得到的痕量元素匹配分析结果比样品中其他成分的定性分析结果更加重要。在某些案件中有时要分析液体样品，例如可疑的中毒事件，但是激光烧蚀ICP-MS在法医学应用领域有很大的潜力，比如当样品的尺寸很小，在不损坏样品的情况下检测一样品的物理、化学性质时，可以使用该技术。

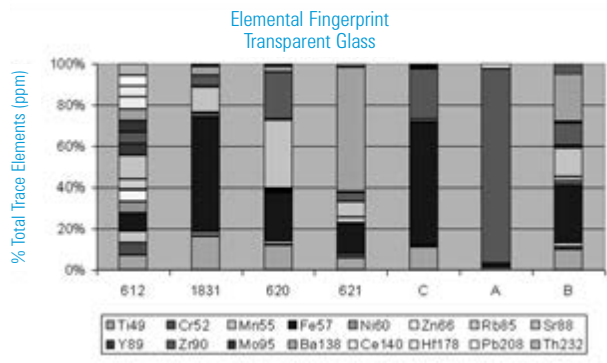
例如分析犯罪现场的玻璃碎片[2]，当玻璃破碎，其碎片的大小小于几百微米（小于0.2 mm）时，这些碎片有可能会粘在衣服上或者嵌入鞋子，成为到过现场的唯一标志物。随着玻璃制造行业的生产日益标准化，依赖于物理参数如屈光指数(RI)来区分玻璃已经变得越来越难。因此需要应用新的设备，通过检测相似玻璃中的痕量元素指纹图谱来区分不同的玻璃。LC-ICP-MS在这一分析领域中是非常有效的工具，这种分析技术特别适用于解决样品量小带来的限制，也适用于化学惰性材料的分析。甚至亚毫米数量级的无色玻璃碎片在检测时也能获得很好的准确性和精密度。并且，LA-ICP-MS数据表达清晰易懂，具备很少或没有科学背景的审查人也能找出证据材料间细小的化学差别。图7将玻璃数据以叠加棒状图

的形式表示，这是一种比较多组分数数据之间差异的有效方法。

## 参考文献

1. Watling, R. J., Herbert, H. K. Delev, D. and Abell, I. D., 1994, Spectrochim. Acta, 49B (2), 205-219
2. Neufeld, L., Analysis of Forensic Glass Samples by Laser Ablation ICP-MS, 2004, Agilent pub 5989-1567EN
3. Montero, S., Hobbs, A., French, T., and Almirall, J.R., Elemental profiling of glass fragments by ICP-MS as evidence of association: analysis of a case", Journal of Forensic Sciences, 2003, 48(5) 1101-1107.

**图7:** 分析标准玻璃片(612,1831,620,621)和车前灯碎片(C,A,B)，所得平均数据以叠加棒状图的形式表达。这种数据表达方式使数据得以清晰、简单的描述



## Agilent文献 — 法医学

- |             |   |
|-------------|---|
| 5989-1565EN | Introduction to Laser Ablation ICP-MS for the Analysis of Forensic Samples          |
| 5989-1567EN | Analysis of Forensic Glass Samples by Laser Ablation ICP-MS                         |
| 5989-1566EN | Methods for the Forensic Analysis of Adhesive Tape Samples by Laser Ablation ICP-MS |



## 化合物，石化产品

ICP-MS的典型应用包括：

- 石化样品中的痕量金属元素的浓度分析
- 打印机墨水中痕量元素含量分析
- 利用GC-ICP-MS测定石化样品中的元素形态

传统的ICP-MS不是最合适的测定有机样品中痕量元素的方法，因为在样品引入，等离子体的稳定性，碳在接触面的沉积以及碳元素的干扰等方面存在问题，都使得这种分析不能实现。ICP RF发生器的合理设计（见第二章）使得等离子体获得了很好的稳定性，甚至在样品挥发性变化很大的情况下仍能保持稳定。此外，精心选择样品导入的配置，保证了有机样品能够正常进行分析[1]。7500系列已经用于石化实验室的常规分析，分析的样品

基质从重油组分到煤油以及石脑油。图8显示了7500ce在无气体模式和H<sub>2</sub>模式下直接分析汽油的标准曲线（标准加入法）。H<sub>2</sub>模式直接消除C<sub>2</sub>对Mg m/z 24的干扰在图8b中有清楚的表达。

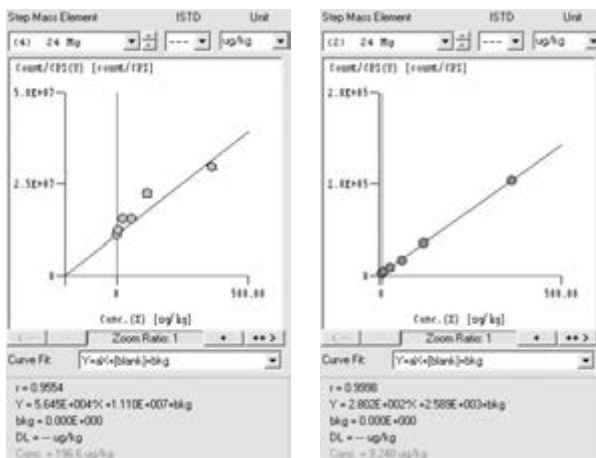
近来，利用GC作为分离手段对石油进行形态分析日益增多[2]。例如，了解硫形态能够帮助石油公司更好地设计生产工艺，从而在生产流程中有效的脱硫。（低硫汽油，柴油和燃料用油）。

### 参考文献

1. McCurdy, E., Woods, G. D. and Mizobuchi, K., 2001, Practical Considerations in the Routine Analysis of Organic Solvents by ICP-MS, paper O-9 presented at the European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Hafjell, Norway, 4-8 February, 2001
2. Bouyssiere, B., Bako, F., Savary, L. and Lobinski, R., 2000, Oil Gas Sci. Tech. Rev. IFP, 55 (6), 639-648

**图8a (左)：**镁标准曲线（无气体模式）——由于C<sub>2</sub>的干扰，表现浓度为196.6 μg/kg

**图8b (右)：**镁标准曲线（氢气模式）——镁的浓度为9.24 μg/kg



### Agilent文献 — 化合物，石化产品

5989-4147EN	Direct Analysis of Gasoline by Agilent 7500ce ORS ICP-MS
5988-6190EN	Techniques for the Analysis of Organic Chemicals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)
5988-9880EN	Quantification and Characterization of Sulfur in Low-Sulfur Reformulated Gasolines by GC-ICP-MS
5966-3068EN	The Determination of Vanadium and Nickel in Heavy Oil by ICP-MS

# 第八章 — 运行成本、维护和诊断





ICP-MS技术已经发展成为成熟、常规的测定技术，仪器的机械部分、电学部分和软件部分更为紧凑、高效且容易使用，以满足实验室的日常分析需求。在常规的大样品实验室，仪器的技术支持，维修与仪器的分析性能操作同样重要。选择ICP-MS时，消耗品的运行成本和仪器维修合同也是需要考虑的因素。因为ICP-MS制造商根据维修合同的成本价格提供服务，ICP-MS系统越可靠，维修合同价格将越低。

## 日常维护时间表

常规的ICP-MS维护能够延长其部件的使用寿命，优化其分析能力。实验室实际的维护时间主要取决于实验室分析样品的数量和种类。表1给出了潜在的ICP-MS用户的维护日程表。在适用一般的ICP-MS仪器时，维护工作根据使用情况的不同而有所不同。该信息以Agilent7500系列为例。

表1: 7500系列维护日程一览表

频率	仪器部件	工作
每天	氩气供应	检查气压和供应量
每天	蠕动泵管线	检查是否完好
每天	样品锥 / 截取锥	检查锥孔
必要时	样品锥 / 截取锥	清洗 / 更换
必要时	雾化器	清洗 / 更换
必要时	炬管	清洗 / 更换
每周	准备调谐液	—
每周	炬管, 雾化室, cap末端	清洗
每周	雾化器	清洗
每周	冷却水	检查水量
每月	机械泵	检查泵油油量和颜色
每月	样品管线	更换
4~6个月	透镜	清洗
每半年	机械泵	更换泵油
每半年	气路管线	更换
每年	O圈	更换
每年	真空硅	清洗
每两年	氩气过滤器	更换 (安装2年后)

## 消耗品的使用

消耗品的使用情况根据分析样品的数量和种类而决定的。一个环境实验室每天工作8小时，每周工作5天，每年消耗品的使用量为：

- 3-4套接口锥（主要依靠样品的类型决定）
  - 1套样品引入石英玻璃系统
  - 蠕动泵和样品管线
  - 机械泵泵油
  - 检测器（一套7500系列的检测器可以用2-3年）
  - RF功率管\* — 如果发生器是根据功率管设计的，每两年需要一套新的管线
- \* Agilent 7500系列有固定的ICP RF发生器，所以不使用功率管。

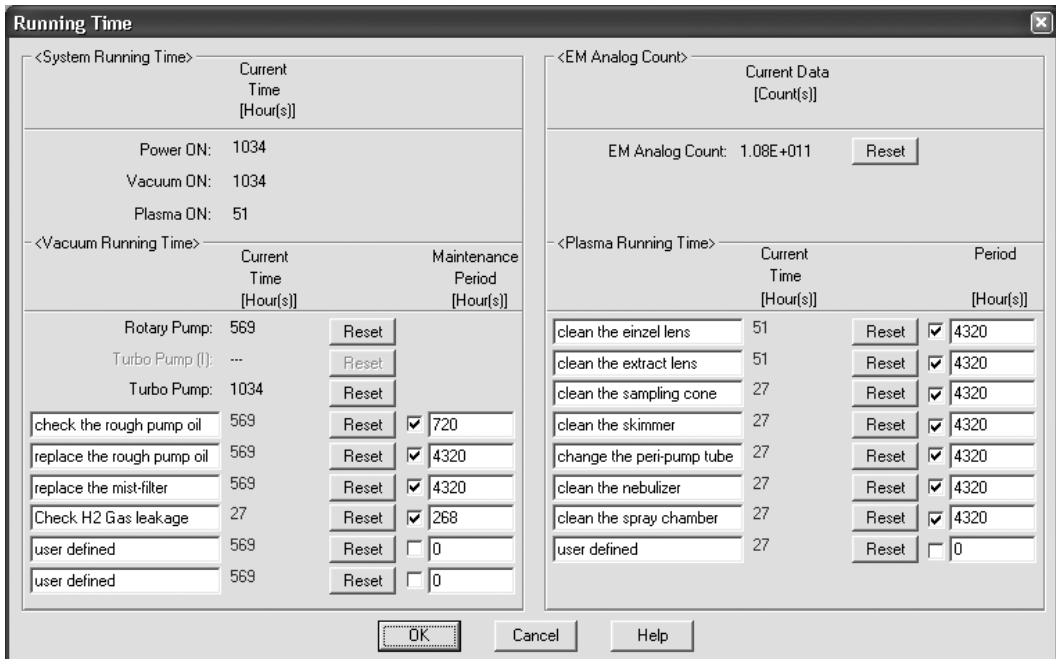
## 运行成本：ICP-MS与其他元素分析技术相比

一般认为ICP-MS与其它技术如ICP-OES和DFAAS相比，在分析相同的样品和多元素的时候，在购买和运行上花销更大。然而，ICP-MS消耗品的成本并不比ICP-OES昂贵，并且比GFAAS更加便宜。在Agilent的应用文章5989-1585EN中，罗列出详细的ICP-MS与ICP-OES/GFAAS的消耗价格比较。总体来说，根据调查显示，若样品量充足，尽管看上去ICP-MS的费用很高，ICP-MS只需要短短数月就可得到回报。

## 维护和诊断

实验室的仪器定期维护可以使仪器达到最大的效率，因此通过监控实验室和仪器的条件可以辅助诊断潜在的问题。

**图1：**7500系列ICP-MS仪器维护日志举例。列举了不同部件的运行时间和检测器测量的总离子数目（用于预测检测器剩余的寿命）





## 仪器维护日志

举例来说，ICP-MS在运行过程中，在ICP-MS的软件日志中就可以监控仪器状态。当仪器需要进行基本维护时，Agilent ICP-MS化学工作站软件会提醒操作者，需要维护的工作内容主要是根据仪器各个部分运行的时间确定的；实验室可以按照标准操作规程(SOP)设定用户化的警告时间。7500系列的维护日志提供了电子版每日仪器的基本状态和ICP-MS操作者的工作内容的记录。

## 诊断

如果ICP-MS的硬件或者软件出现问题，仪器的仪表会查找最有可能发生的问题并报告问题所在。例如：7500系列的软件能够监控106个仪器参数，这可以帮助维护和诊断。实验室的人员可以直接解决问题或者通过制造商专家的电话指导来解决问题。另一种办法是通过远程监控，在得到许可的条件下，支持专家与您的计算机系统通讯，在远程电脑内浏览您电脑中的记录。通过这个方法，支持专家经常能够快速的诊断和解决问题，减少时间，至少在现场解决问题前预先确认问题所在。

## 参考文献

1. A Comparison of the Relative Cost and Productivity of Traditional Metals Analysis Techniques versus ICP-MS in High Throughput Commercial Laboratories, Agilent Application Note, 2004, 5989-1585EN

# 第九章 — ICP-MS方法标准





大多数国家对于样品中无机元素的含量都有严格的法律标准，涉及的领域包括：环境、食品安全、临床以及生产制造行业。制定标准的首要目的是限制污染，保护人类健康和环境。立法的主要依据是国际的或者美国的标准。例如，欧盟(EU)和美国环境保护协会(US EPA)颁布的环境指导方针、国际半导体设备和材料组织(SEMI)推荐的半导体和半导体生产标准、世界卫生组织下属的(WHO)食品农业组织(FAO)所规定的食品标准。

为了遵守样品中痕量元素含量的法定限制（不同的样品有不同的规定），大多数实验室都要求分析仪器的定量限至少低于要求值的10倍，特别是用ICP-OES和GFAAS作为检测手段时。

然而，随着ICP-MS技术的发展（包括其稳定性，基质耐受性，线性范围、以及干扰的消除）以及过去20年中其日益扩大的应用领域，ICP-MS现在已经取代了实验室中的多种检测技术。检测要求日益提高以及越来越多的法定检测方法推荐使用ICP-MS（因为其出色的性能而不是因为其特定的检测方法）使得这一趋势更加明显。

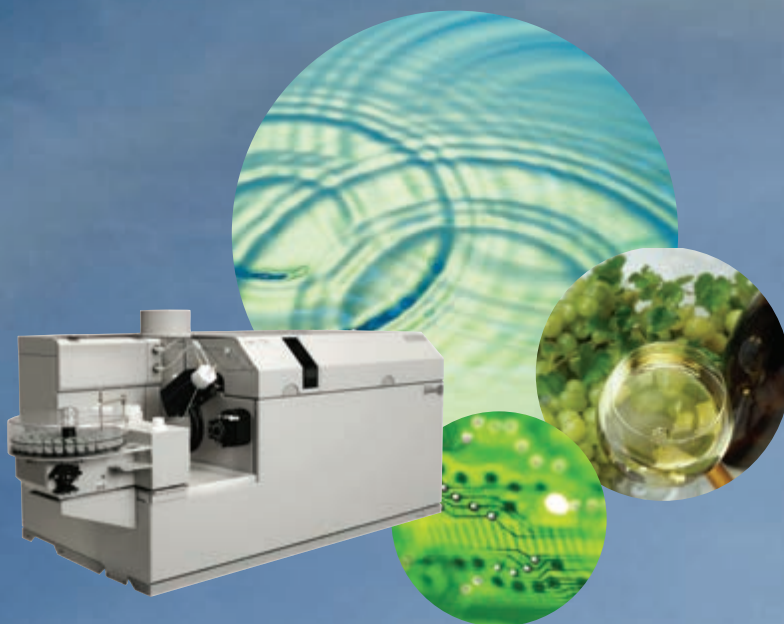
例如，全国环境方法索引([www.nemi.gov](http://www.nemi.gov)) — 由US EPA和美国地质调查协会(USGS)主办的分析方法学网站 — 目前列出了美国不同机构所认可的11种ICP-MS分析方法。US EPA已经将其中5个应用于不同领域以及不同基质。而其中的两个，EPA 200.8和EPA 6020已经被指定用于饮用水和污染样品的检测。

US-EPA一般使用的ICP-MS方法：

- 200.8方法（饮用水）
- 6020方法（废水、固体垃圾）
- 6020A方法（附加元素、悬浮物）
- 1638方法（周边水质，痕量元素）

## 认可的ICP-MS分析方法来源

安捷伦建立了一系列的网页，目的在于为分析工作者提供交流的机会以及介绍认可的ICP-MS应用方法。登录安捷伦ICP-MS网站[www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms)，可以在网页底部找到相关链接"ICP-MS Methods News"。



如需更多信息，请登录  
[www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms)

版权所有，未经书面同意，不得擅自修改、引用或翻译。  
符合版权法者除外。本书中的信息，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司，2005  
2007年6月中国印刷

发行号 5989-3526CHCN



**Agilent Technologies**