

等离子体质谱法的主要工作参数研究(I)

尹 明 符廷发 袁玄晖

地质矿产部岩矿测试技术研究所, 北京

摘要 本文研究了等离子体质谱(ICP-MS)技术的主要工作参数对多元素测定的影响。这些参数包括雾化气(载气)流量, RF功率和采样深度, 它们对元素的单电荷、双电荷、氧化物、氢氧化物和其他多原子离子的形成产生很大作用。实验提供了所用 PlasmaQuad等离子体质谱仪的最佳工作条件。全部实验所选用的元素跨越了整个质量范围, 其物理、化学性质也有较大差异, 因而具有充分的代表性。因此, 本文所得到的结论在用ICP-MS方法进行多元素测定中也具有广泛的参考意义。

等离子体质谱技术用于元素分析时所遇到的谱线干扰主要来自同量异位素干扰和实验过程中在采样接口处产生的其他粒子的谱线干扰, 包括等离子体气(氩气)与溶液中一些成份的复合离子如 Ar^+ 、 Ar_2^+ 、 ArO^+ 、 ArCl^+ , 双电荷离子 M^{2+} , 氧化物离子 MO^+ 和氢氧化物离子 MOH^+ 等。元素的同量异位素的干扰可以从同位素天然丰度表中查到并很容易用数学方法加以校正。但在离子源与质谱仪的接口处产生的其他粒子的形成机理较为复杂, 且在实际分析中往往会干扰一些元素的测定, 尤其是对质量为80amu以下元素的影响更大。现已发现它们的形成与仪器操作条件有密切关系^[1-3]。因此, 有可能通过适当选择仪器操作条件来尽可能降低其干

扰程度。

本文试图结合日常分析工作中的实际问题探讨仪器操作条件对提高单电荷离子产率, 降低复合离子、氧化物、氢氧化物和双电荷离子产率的影响, 从而在实际分析工作中选择适当的仪器工作条件, 以求既能获得好的检出限, 又能使这些干扰的影响减至最小。

实 验 部 分

一、仪器

本项工作所用仪器为英国VG公司的PlasmaQuad等离子体质谱仪。它的感耦等离子体发生器与通常用于发射光谱分析的相类似, 但炬管为水平方向放置, 并采用水冷雾

化室。气路装置附加有质量流控制器以精确控制载气流量。冷却气流量为 16L/min, 辅助气量 $< 0.5\text{L/min}$ 。样品溶液通过一个蠕动泵送入等离子体炬, 提升率为 1.7ml/min 。质谱仪与 ICP 炬管相接的接口为金属镍 (或铝) 制成的采样锥和截取锥, 其孔径分别为 1mm 和 0.7mm。为了既保持必要的灵敏度, 又尽量减小相邻质量峰的重叠, 将四极质谱仪整个质量范围的分辨率设置 (5% 峰高处) 为 0.7amu 。用一台 IBM PC-XT 微处理机控制仪器和进行数据处理。用连续扫描方式获取数据, 扫描的质量范围为 22—260amu, 扫描速度为 120 次/秒。多道分析器 (MCA) 道数为 2048, 每道停留时间是 $500\mu\text{s}$, 总积分时间为 2min。

仪器工作过程是由蠕动泵经雾室送入的样品溶液在常压和约 7000°K 高温下被蒸发、原子化和电离。离子由采集电压作用, 经采样锥, 截取锥进入质谱仪, 在离子透镜的加速与聚焦作用下进入四极杆滤质器。由于在四极杆上施加有直流和射频电压, 使不同 m/e (质荷比) 的离子选择性地通过四极杆, 射到通道式电子倍增器上。输出信号经前置放大和多道分析器检测, 由计算机进行数据处理, 最后打印出结果。

在实际工作中, 被测元素表现为单电荷离子 (M^+)、氧化物离子 (MO^+)、氢氧化物离子 (MOH^+)、双电荷离子或其他复合离子 (如 $ArCl^+$ 、 Ar_2^+ 、 ArO^+ 和 ClO^+ 等), 它们被认为是 ICP 工作参数的函数。这些关键性参数是采样深度、ICP 功率和雾化气 (载气) 流速。在本实验中采样深度的变动范围为 7—13mm, ICP 功率为 1—1.5kW, 载气流速为 $0.5\text{—}1.0\text{L/min}$ 。对于不同的采样深度、功率和载气流速都需分别将透镜系统进行最佳化。

本报告所选用的代表性元素列于表 1。表 1 同时提供了这些元素的第一和第二电离

电势, 氧化物键强等数据。。

表 1 选用元素及其有关参数

元素	第一电离电势 (eV)	第二电离电势 (eV)	氧化物键强 (kJ/mol)	熔点 ($^\circ\text{C}$)
Cl	13.01	23.8	272 ± 4	-100.98
Ti	6.82	13.57	676.6 ± 18.8	1660 ± 10
Sr	5.692	11.027	464 ± 84	769
Ba	5.21	10.001	565 ± 13	725
Ce	5.6	12.3	795 ± 13	799
Yb	6.2	12.10	356 ± 42	819
Th	6.95	11.5	854 ± 13	1750

二、试剂和标准

所有标准全部采用光谱纯金属、金属氧化物配制。各元素浓度均为 $2\mu\text{g/ml}$, Cl 由 HCl 稀释至 0.2%。制备溶液全部用高纯度和去离子水。

讨 论

一、气溶胶中水的含量

由于进入等离子体炬中 H_2O 的含量直接影响等离子体中 H^+ 和 O^+ 的量, 所以气溶胶中水的含量是个重要因素。Gray^[4] 验证, 采用未经水冷的雾室 (35°C) 较采用水冷保持 10°C 的雾室其气溶胶中的水高 3 倍以上。这导致一些分子离子 MO^+ 和 MOH^+ 产率的增加。本文采用蠕动泵引入样品, 同时用强制冷却循环水控制雾室温度为 10°C 。这样就减小了气溶胶中水份的含量并使实验过程中引入 ICP 中的水份保持恒定。

二、采样深度的影响

采样深度是指 ICP 负载线圈末端至采样锥顶端的距离。它是 ICP 最佳化中的一个重要条件, 因为它决定进入锥孔的 ICP 焰炬的部位。采样锥孔、截取锥孔和焰炬中心应在同一轴心上, 否则会导致分析性能降低, 图 1—3 为在 1.25kW 相同功率下, 不同的采样深度时 Ce^+ 、 Ce^{2+} 和 CeO^+ 的离子强度与不同载气流速的关系图。

1. 图1表明,在不同的载气流速下随采样深度增加,Ce⁺峰值信号降低。这是由于采样深度决定进入锥孔焰炬部位的关系。距离缩小,使更多离子被吸入,因此离子计数增加。

2. 图2表明,在不同载气流速下,采样深度增加,CeO⁺信号响应下降,但 CeO⁺/Ce⁺比值基本保持不变或略有下降(见表2)。

3. 图3表明,采样深度增加,Ce²⁺响应降低但Ce²⁺/Ce⁺比值基本保持不变或略有下降(表3)。表2,表3还说明,虽然减小采样深度可以使更多的离子被吸入,但同时也发生一些其他复杂的电离情况。因此出现 CeO⁺/Ce⁺和Ce²⁺/Ce⁺比值上的微小变化。

4. 采样深度的改变对峰位置和峰形的影响不大。对于其他元素如Ba、Th等,虽然它们在图形和强度分布上有所不同,但也具有类似的特性曲线和规律。上述实验表明,随着采样深度从7至13mm的变化,M⁺响应的峰值和M²⁺/M⁺、MO⁺/M⁺比值略有

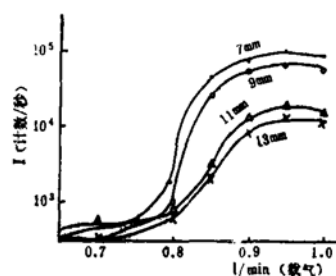


图 3 采样深度对Ce²⁺强度的影响

降低,但不十分明显,均可提供较高的M⁺灵敏度和较低的M²⁺、MO⁺产率。为此,实验选用10mm的采样深度条件。

三、ICP功率对各种离子响应的影响

在稳定的雾室温度和固定的采样深度条件下,对于每一特定功率,各种离子信号强度是载气流速的函数。本节将以Ti和Cl为例说明M⁺、MO⁺、M²⁺、MOH⁺和复合离子ArCl⁺、ClO⁺在不同ICP功率下其产率随载气流速变化的趋势。Ti和Cl在实际样品分析中都具有典型意义。Ti的5个天然同位素⁴⁶Ti(7.95%),⁴⁷Ti(7.75%),⁴⁸Ti(73.45%),⁴⁹Ti(5.51%),⁵⁰Ti(5.34%)的氧化物分别干扰⁶²Ni、⁶³Cu、⁶⁴Zn、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn的测定,而Ti的主同位素⁴⁸Ti的双电荷离子⁴⁸Ti²⁺又对²⁴Mg⁺的测定产生干扰。Cl与Ar和O形成的复合离子⁴⁰Ar³⁵Cl⁺、⁴⁰Ar³⁷Cl⁺及³⁵Cl¹⁶O⁺分别干扰单同位素⁷⁵As和⁷⁷Se(原唯一不受同量异位素干扰的Se同位素)及V的主同位素⁵¹V(99.76%)。图4—7是采样深度为10mm时,不同功率下,Ti的各离子的计数与载气流速的关系曲线。它们表明,随功率增加,各离子的强度峰值增加;随功率增加,Ti离子的峰曲线向载流增加方向移动,要保持信号最大,载气流量值也要增加。在低功率(1.0kW)下,虽然Ti²⁺、TiO⁺、TiOH⁺产率较低,但Ti⁺计数也很低,不能提供足够高的元素灵敏度。而当高功率(1.5kW)时,虽然Ti的计数率较1.25kW略有上升,则需更大的载气流速。这样,长期在高功率下工

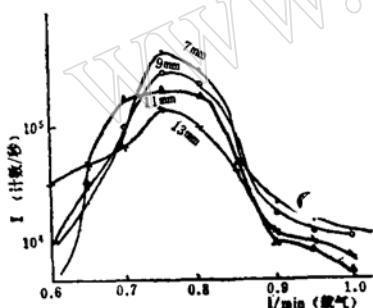


图 1 采样深度对Ce⁺强度的影响

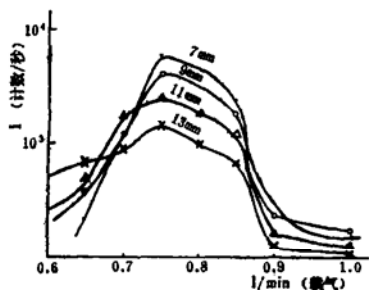


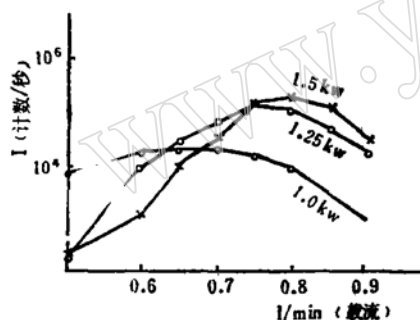
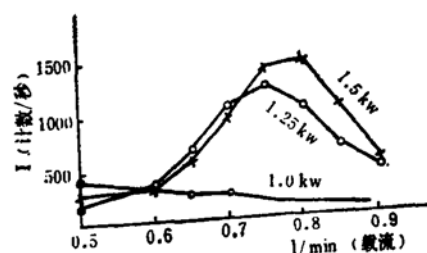
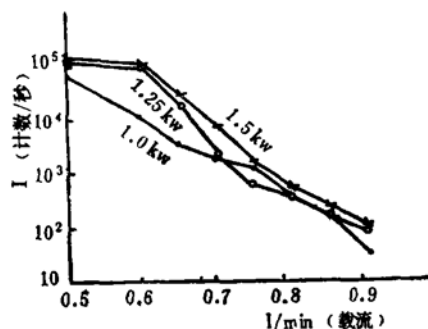
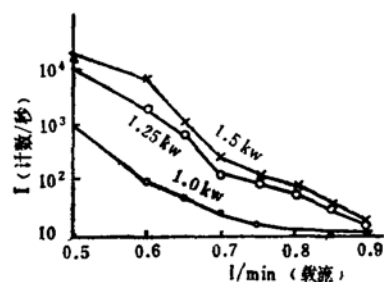
图 2 采样深度对CeO⁺强度的影响

表 2 不同采样深度的 CeO^+/Ce^+ 值

采样距离 (mm)	载 气 流 速 (l/min)								
	0.6	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.0
7	0.016	0.015	0.014	0.013	0.015	0.018	0.024	0.027	0.033
9	0.015	0.014	0.012	0.012	0.012	0.017	0.022	0.028	0.050
11	0.016	0.015	0.015	0.014	0.015	0.019	0.024	0.030	0.070
13	0.012	0.013	0.012	0.013	0.012	0.011	0.020	0.025	0.025

表 3 不同采样深度 $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$ 值

采样深度 (mm)	载 气 流 速 (l/min)								
	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.0
7	0.0036	0.0048	0.0043	0.011	0.017	1.303	2.5	3.1	3.4
9	0.0032	0.0034	0.0035	0.008	0.07	1.2	2.5	3.1	3.2
11	0.0020	0.0037	0.0042	0.008	0.06	0.9	2.2	2.7	2.8
13	0.0020	0.0035	0.0037	0.008	0.06	0.7	2.0	2.0	2.8

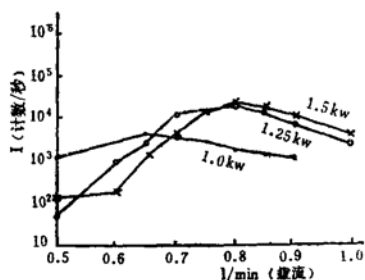
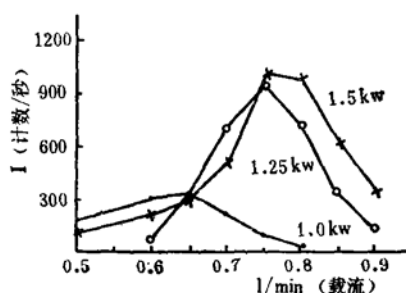
图 4 不同功率对 Ti^+ 的影响图 6 不同功率对 TiO^+ 的影响图 5 不同功率对 Ti^{2+} 的影响图 7 不同功率对 TiOH^+ 的影响

作, 无疑会缩短有关部件的寿命和增加氙气的消耗。

图8和9为在不同功率下, 载气与复合离子

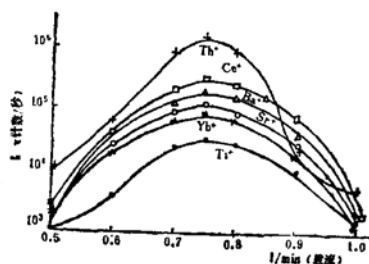
子 ClO^+ 和 ArCl^+ 产率的关系曲线。从图上明显看出, 高功率会生成更多的复合离子。因

此, 应将功率选择在 1.25 kW。

图 8 不同功率对 ClO^+ 产率的影响图 9 不同功率对 ArCl^+ 产率的影响

四、载气流速对各种离子分布的影响

图10是采样深度为10mm、ICP功率为1.25kW条件下,单电荷离子 Ti^+ 、 Sr^+ 、 Ba^+ 、 Ce^+ 、 Yb^+ 和 Th^+ 的强度同载气流速的关系曲线。这些元素的质量数复盖了整个元

图 10 载气流速对单电荷离子 M^+ 的影响

素周期表,其物理和化学性质也有很大差异,可以说这些元素有充分的代表性,但它们在相同的载气流速条件下(0.75L/min)都可获得相对高的计数率。这样,在多元素测定时,就没有必要通过改变载气流速对不同元素的各特定离子进行最佳化,而只需选择

一个代表性元素的工作参数,即可获得其他元素的最佳测定条件。此代表性元素在我们的工作中多采用In。

图11、12为在上述操作条件下所获得Ti的各种离子强度同载气流速的关系曲线和各种Ti离子与 Ti^+ 离子强度比值对载气流速的关系曲线。从图可见, Ti^+ 、 TiO^+ 关系曲线的最高点的载气流速大于 Ti^{2+} 和 TiOH^+ 曲线最高点的载气流速。这说明在低载流情况下 Ti^{2+} 和 TiOH^+ 为主要存在形式,只有在较高载流情况下 Ti^+ 和 TiO^+ 才占优势。由此可以看到雾化气流在控制各种形式离子分布中的关键作用。图11、12还表明,在 Ti^+ 的整个强度曲线范围内, Ti^{2+} 、 TiO^+ 、 TiOH^+ 都是共存的,虽然在 Ti^+ 峰值处, TiO^+ 也处于峰值,但 TiO^+/Ti^+ 比值为最小, $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^+$ 和 $\text{TiOH}^+/\text{Ti}^+$ 也为最小或接近最小。图10和表2中Ce的

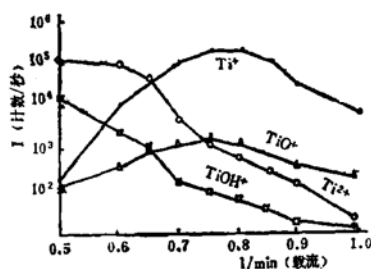
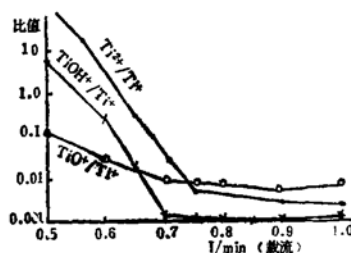


图11 Ti的各种离子同载流的关系曲线

图 12 各种Ti离子对 Ti^+ 比值与载流的关系图

数据也说明 Ce^+ 峰值的最佳载流条件也正是Ce的各种离子与 Ce^+ 比值最小或接近最小的载流条件。因此,在仪器最佳化过程中只需

对 M^+ 最佳化即可获得其他离子低产率的测定条件。

有一点应该注意,即双电荷离子和各种分子离子的存在是 ICP-MS 技术所固有的,虽然可通过适当选择仪器操作条件以降低其干扰程度,但目前还无法从根本上消除它们。可根据溶液成份适当选择测定同位素谱线。必要时还需要放弃高丰度同位素谱线而选择较低丰度同位素谱线,以避免某些干扰。如在高 Ba 溶液中测定 Ga 时,为避免容易二次电离的 $^{138}\text{Ba}^{2+}$ 对 $^{69}\text{Ga}^+$ (60%) 的干扰,而选择 $^{71}\text{Ga}^+$ (40%) 作为测定同位素;或改变溶液体系,如在测 V、As、Se 时不用 HCl 体系;也可用行之有效的校正方法对所发生的干扰进行校正,以获得可靠的测定数据。

实验结论

本文对本实验室用于常规分析的 VG PlasmaQuad 等离子质谱仪的一些工作参数及其对仪器的分析性能的影响进行研究。实验结果表明,采样深度、ICP 功率和载气流速是决定单、双电荷离子和各种多原子离子及复合离子存在及分布的主要因素。在该仪器上,最佳操作参数为:采样深度 10mm, ICP 功率 1.25kW, 载气流速 0.75L/min。在此操作条件下,本仪器可获得最强的 M^+ 信号与

最小或接近最小的 MO^+/M^+ 、 MOH^+/M^+ 、 M^{2+}/M^+ 、 $\text{ArCl}^+/\text{Cl}^+$ 和 ClO^+/Cl^+ 等比值。虽然,本实验仅选择了有限的几个元素,但它们复盖了整个质量数范围,并代表了化学、物理性质差异很大的元素。因此,上述结论可认为能适用于很宽范围内的元素,这对于多元素同时分析具有特殊重要的意义。本研究报告所得到的许多结论与目前已发表的有关结论大体一致,但在某些方面,也不尽相同。这反映了不同仪器的性能存在差异,即使是对同一型号的仪器,也有类似情况。在 ICP-MS 分析技术中,各种离子的形成机理是个复杂问题,它除了与 ICP 操作条件有关外,还与样品的引入方式,离子在采样过程中和在离子透镜系统及质谱仪中的行为有关。对于这些问题还有待于进一步深入探讨。

参考文献

- [1] M. A. Vaughan and G. Horlick, *Applied Spectroscopy* 40(4), 434—460, 1986.
- [2] H. P. Longerich, B. J. Fryer, D. F. Strong and C. J. Kantipuly, *Spectrochimica Acta*, 42B(1/2), 75—92, 1987.
- [3] Guangxuan Zhu and Richard F. Brown, *Applied Spectroscopy*, 41(3), 349—359, 1987.
- [4] A. L. Gray and J. G. Williams, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2(6), 599, 1987.

A Study on The Main Operating Parameters Used in ICP-MS

YIN Ming, FU Tingfa and YUAN Xuanhui

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing)

Some of the parameters affecting multielement determinations by ICP-MS have been studied on a VG PlasmaQuad ICP mass spectrometer. The nebulizer flow rate, the RF plasma power and the sampling depth were selected as the parameters for study, as they exert significant effects on the formation of singly and doubly charged ions, as well as oxide, hydroxide and other polyatomic ions. A set of optimized operating parameters has been obtained from

the investigation. Efforts have been made that elements representative of all mass numbers and of very different physical and chemical properties were selected in the experiment, so the conclusions drawn should be expected to be useful for general reference.