

AGILENT 8800 ICP-MS/MS 应用手册

基础导论

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

前言

基于四极杆的电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-QMS) 于 1983 年推向市场。该技术很快在分析界引起了广泛关注, 因为这种技术能够进行多元素分析, 而且检测限比原子吸收光谱 (AAS) 以及 ICP 发射光谱 (ICP-OES) 的检测限低。在其问世的 30 多年来, ICP-MS 已被广泛地应用于痕量元素的分析, 涉及的样品类型从半导体行业中使用的超纯试剂, 到食品、药物、体液和组织, 再到环境监测和采矿行业中需要测定的水、土壤和岩石。不同行业对定量测定复杂基质中的 (超痕量) 元素的需求日益增多, 使得 ICP-MS 越来越受欢迎。

但是, 和所有其他技术一样, ICP-MS 也有它自己的缺点, 如质谱干扰, 尤其是那些在质荷比 ≤ 80 amu 处影响痕量元素准确测定的质谱干扰, 已经迅速成为 ICP-MS 众所周知的致命弱点。早期的 ICP-MS 用户学会了如何在一些情况下克服这一困难, 但是某些重要元素仍然无法避免这一干扰。随着更高分辨率的扇形磁场 ICP-MS 的问世, 大多数质谱干扰问题都可以得到解决。但是, 扇形磁场仪器的价格要昂贵得多, 高质量分辨率的获得会导致离子传输效率的降低, 这样一来信号强度也会有所减弱。那时, 除了扇形磁场外, ICP-QMS 没有别的克服质谱重叠的通用方法。冷等离子体条件的出现迈出了成功解决质谱重叠的第一步, 多极碰撞/反应池的问世则开始弥补扇形磁场与基于四极杆的 ICP-MS 仪器之间的差距。这些碰撞/反应池提供了一种解决质谱重叠的通用方法, 我们可以通过反应化学上的差异 (使用反应气体) 或者通过偏置电压借助动能歧视 (此时使用的是惰性池气体) 来消除干扰。

随着配置八极杆碰撞池 (碰撞池位于两个四极杆质量过滤器之间) 的三重串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 仪器的推出, 这一方法得到了进一步的完善。具体地讲, 从 ICP 提取出的离子和从反应气体分子提取出的离子之间会发生选择性反应, 基于这种选择性反应的化学分离功能现在得到了充分利用。串联质谱仪配置中质量选择分为两个独立的步骤, 可以全面控制池中离子/分子发生的化学反应。第一个四极杆只允许指定质荷比的离子进入气体加压八极杆反应池, 阻挡了所有其他质荷比的离子。第二个四极杆只选择从反应池中出来的目标质荷比离子, 阻挡了所有其他质荷比的离子。这种方法不仅可以通过扫描母离子和/或子离子使我们洞察反应池的反应过程, 而且也是一种解决最具挑战性的质谱重叠问题的极好方法。现在我们可以通过可控方式使用更多的反应气体 (如 NH_3 或 O_2), 并且可以肯定的是反应途径和池中生成的子离子不受样品基质变化的影响, 也不会受共存分析物离子的影响。反应途径的一致性使得我们可以利用更复杂、质量数更大的反应子离子和团簇离子, 以进行超痕量元素测定。即使是对那些多元素反应子离子, 双质量数选择也保留了原始同位素模式, 从而有助于进行质谱解析以及同位素比值测定, 比如在使用同位素稀释法进行分析的时候。

串联四极杆 ICP-MS 的全部性能尚待进一步发掘, 但很明显的一点是, 8800 ICP-MS/MS 的问世宣告分析界进入了 ICP-MS 的新纪元。本手册概述了迄今为止开发的 ICP-MS/MS 分析方法。

Frank Vanhaecke

分析化学系

比利时根特大学

www.analchem.ugent.be/A&MS

> 搜索整个文档

目录

题目	元素	页码
Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 简介		5
半导体		
测定超纯水中的超痕量钙	Ca	8
测定 9.8% 硫酸中的钛、钒和铬	Ti, V, Cr	10
直接测定 20% 高纯盐酸中的钒、铬、锆和砷	V, Cr, Ge, As	12
使用 ICP-MS/MS 分析硅片：测定高硅基质中的磷和钛	P, Ti	14
分析 N-甲基-2-吡咯酮中痕量的硫、磷、硅和氯	S, P, Si, Cl	16
测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫	S, P, Si	19
环境		
采用在线同位素稀释法准确测定参考物质中的硒	Se	22
在质谱仪上采用同位素稀释法准确定量有机溶剂中的硫	S	25
消除 REE ⁺⁺ 对砷和硒的干扰	As, Se	28
消除氧化钨对钨的干扰	Cd	31
使用 ICP-MS/MS 测定氟的可行性研究	F	33
ICP-MS/MS 在氧气反应模式下准确测定复杂样品中的痕量砷	As	35
采用 O ₂ 池气体避免对反应离子形成质谱重叠：比较四极杆 ICP-MS 和 ICP-MS/MS	Ti	39
消除贵金属同位素的复杂质谱干扰	Ru, Rh Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au	42
材料		
采用 MS/MS 模式的氧气质量转移法测量钴基体中的砷含量	As	48
测定高纯铁中的硫、磷和锰	Mn, S, P	50
直接测定高纯稀土氧化物中的痕量稀土元素	REEs	53

题目	元素	页码
串联质谱 MS/MS 极佳的丰度灵敏度在高纯金属中进行痕量元素检测时的优势	Cu	55
分析半导体级有机金属钛配合物中的超痕量铜	Cu	58
消除精炼稀土元素材料分析的氢化物离子 (MH ⁺) 干扰	La, Ce, Pr	60
地质		
测定铅同位素：使用 ICP-MS/MS 的 MS/MS 反应池消除 ²⁰⁴ Hg 同量异位素对 ²⁰⁴ Pb 的干扰	Pb	64
核能		
结合 MS/MS 条件和 O ₂ 反应模式分析放射性同位素碘 129	I	67
分析放射性同位素 Sr-90 和 Cs-137 的可行性研究	Sr, Cs	70
临床		
全血中锰元素的分析：扩展 ICP-MS 的分析能力	Mn	74
临床样品中钛元素的测量：关节置换术患者监测的潜在应用	Ti	77
生命科学		
使用 CapLC-ICP-MS/MS 同时测定多肽和磷酸肽	P, S	79
制药		
测定含钆基磁共振造影剂的临床样品中的硒	Se	81
词汇表		83
索引		89

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 简介

开创性的 Agilent 8800 ICP-MS/MS 是世界上第一台串联四极杆 ICP-MS，它是 ICP-MS 技术上的一次重大进展，并重新定义了痕量元素分析的性能。8800 ICP-MS/MS 融合了 Agilent 7700 系列四极杆 ICP-MS 的成熟技术，并增加了独特的 MS/MS 操作功能，从而具有了无与伦比的分析性能，即使面对最难测定的样品和最有挑战性的应用，8800 ICP-MS/MS 也能轻松应对。

Agilent 8800 ICP-MS/MS 的配置

IUPAC 对串联四极杆质谱仪（2013 指南第 538 条术语）的定义是“串联质谱仪由两个传输四极杆质谱仪串联而成，位于两个质谱仪中间的（非选择性）RF 四极杆（或其他多极杆）充当碰撞池。”碰撞池含有离子导杆——8800 ICP-MS/MS 中的离子导杆是八极杆反应系统（ORS³），可以通过碰撞气或反应气加压而处理经第一个四极杆（Q1）选择的离子。从池中出来的子离子经第二个四极杆（Q2）过滤之后进入检测器。

ICP-MS/MS 技术

Agilent 8800 ICP-MS/MS 串联质谱的配置能够以前所未有的精度控制进入反应池的离子，即使样品组成发生变化也能确保反应过程的一致性，这在 ICP-MS 发展史上也是头一次。在 MS/MS 模式下，Q1 相当于一个单位质量过滤器，只允许单一特定质荷比（ m/z ）的离子进入碰撞/反应池。所有的基质以及非目标分析物离子都被阻断在池外，只有分析物离子以及那些原位质量（与分析物离子相同的 m/z ）干扰物可以进入反应池。

这就意味着，与常规四极杆 ICP-MS 相比，ORS³ 中的反应更简单、更具有可预见性。在常规四极杆 ICP-MS 中，样品中的所有离子都能进入反应池并发生反应，生成新的、与样品相关的干扰物，并且与目标分析物发生重叠。

Agilent 8800 ICP-MS/MS 大大提升了碰撞反应池的潜能，提高了消除质谱干扰的能力。即使对于那些之前极难检测的分析物以及复杂多变的样品也能获得更准确、更一致的结果。

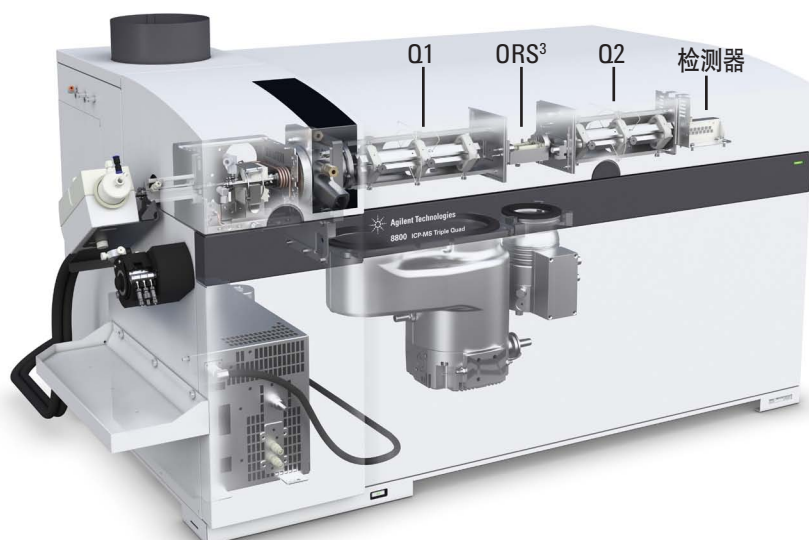


图 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 剖面图

此页有意留为空白。

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

半导体

测定超纯水中的超痕量钙	8
测定 9.8% 硫酸中的钛、钒和铬	10
直接测定 20% 高纯盐酸中的钒、铬、锆和砷	12
使用 ICP-MS/MS 分析硅片：测定高硅基质中的磷和钛	14
分析 N-甲基-2-吡咯烷酮中痕量的硫、磷、硅和氯	16
测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫	19

测定超纯水中的超痕量钙

Albert Lee, Vincent Yang, Jones Hsu, Eva Wu, Ronan Shih, BASF 台湾有限公司, 中国台湾台北
Katsuo Mizobuchi, 安捷伦科技公司, 日本

关键词

半导体, 工艺化学品, 超纯水, UPW, 钙, 标准加入法, 氦气原位质量

前言

在半导体工业中, 严格控制半导体器件生产过程中所使用化学品中的金属杂质, 对于实现所需的产品性能和产量至关重要。随着半导体器件性能的持续提高, 对杂质的控制要求也更加严格。例如, 生产过程中所使用超纯水 (UPW) 中的金属含量必须控制在亚 ppt 水平。ICP-MS 是半导体工艺化学品和器件中痕量金属分析的标准技术。半导体工业中最常用的仪器和测试技术是带冷等离子体的单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS)。开发于上世纪 90 年代中期的冷等离子体技术 [1], 可定量分析 ppt 水平的主要污染物元素。从 2000 年开始建立起来的碰撞反应池 ICP-QMS 技术, 可以实现更复杂半导体基质的直接分析, 但不能改善低基质样品冷等离子体的检测限 (DL) 或背景等效浓度 (BEC)。为实现亚 ppt 水平的检测, 要求必须降低 BEC。如本文所述, Agilent 8800 ICP-MS/MS 提供了一种新反应池技术, 可显著将钙 (Ca) 的 BEC 降低至 100 ppq。

表 1. 冷等离子体操作条件

参数	单位	调谐值
RF	W	600
取样深度	mm	18
载气流速	L/min	0.7
补偿气流速	L/min	1.0
雾化室温度	°C	2

实验部分

仪器: Agilent 8800 #200。

等离子体条件: 为进行 Ca 的超痕量测量, 采用冷等离子体操作条件 (表 1)。在载气流速 0.7 L/min 条件下自动吸取样品。

试剂和样品制备: Ca 标准储备液用 0.1% 超纯 HNO₃ 酸化的超纯水制备而成。使用该标准溶液向高纯 HNO₃ 酸化 (0.1%) 的 UPW 空白中加标, 制成 50 ppt 和 100 ppt 的 Ca 加标溶液。

结果和讨论

使用 MS/MS 模式, Ca 的 BEC 超低

图 1 示出了得到的 Ca 的 BEC, 在 8800 ICP-MS/MS 上三种不同操作条件下使用标准加入法 (MSA) 对其主要的同位素 ⁴⁰Ca 测量而得: 无池气体的单四极杆模式, 无池气体的 MS/MS 模式, 以及采用流速 1 mL/min 的 H₂ 作为池气体的 MS/MS 模式。单四极杆模式采用 Q1 作为离子导杆的操作条件, 以模拟 Agilent 7700 ICP-QMS。获得的 6.8 ppt BEC 与常规使用 Agilent 7700 在冷等离子体模式下操作获得的结果相似。

使用 MS/MS 模式 (无池气体) 可改善 Ca 的 BEC 至 1.4 ppt。使用流速 1 mL/min H₂ 反应池气体的 MS/MS 模式可进一步降低 BEC 至 0.041 ppt (41 ppq)。所得 MSA 曲线见图 2。使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在采用 H₂ 作为池气体的 MS/MS 模式下检测超纯水中的钙, 获得的 BEC 比使用常规 ICP-QMS 获得的结果低两个数量级。

图 3 展示了采用冷等离子体条件在无池气体的单四极杆模式下分析 UPW 得到的谱图。如图所示, Ar⁺ (*m/z* 40) 在低温等离子体条件下被抑制, 但在 *m/z* = 19 和 30 两处可观察到两个强的背景峰, 它们分别为 (H₂O)H⁺ 和 NO⁺。在单四极杆模式下, 包括这两个强离子在内的所有在等离子体内形成的离子都移向反应池。即使不向反应池中添加气体, 池中也会发生一个意外的反应并在 *m/z* = 40 处产生一个新的干

扰离子。在反应池中发生的反应可能是： $\text{NO}^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{NO}$ （电荷转移反应），可使 Ca 的 BEC 上升几个 ppt。虽然 NO 的电离势 (IP = 9.26 eV) 低于 Ar 的电离势 (IP = 15.7 eV)，但亚稳离子 NO^+ 的电离势与 Ar 的接近 [2]。因此假设反应池中发生电荷转移反应是合理的。

在 MS/MS 模式下使用 8800 ICP-MS/MS，Q1 可去除所有非目标离子，如 NO^+ 和 $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ ，防止反应池中多余反应的发生，从而降低 Ca 的 BEC。反应池中 H_2 的加入也可以去除任何残留的、甚至在冷等离子体条件下也可以形成的 $^{40}\text{Ar}^+$ 。

参考文献

1. K. Sakata and K. Kawabata, Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta, Part B*, 1994, 49, 1027.
2. R. Marx, Y.M. Yang, G. Mauclaire, M. Heninger, and S. Fenistein, Radioactive lifetimes and reactivity of metastable $\text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+, \nu)$ and $\text{O}_2^+(\text{a}^4\Pi, \nu)$, *J.Chem. Phys.*, Vol. 95, No. 4, 2259-2264, 1991.

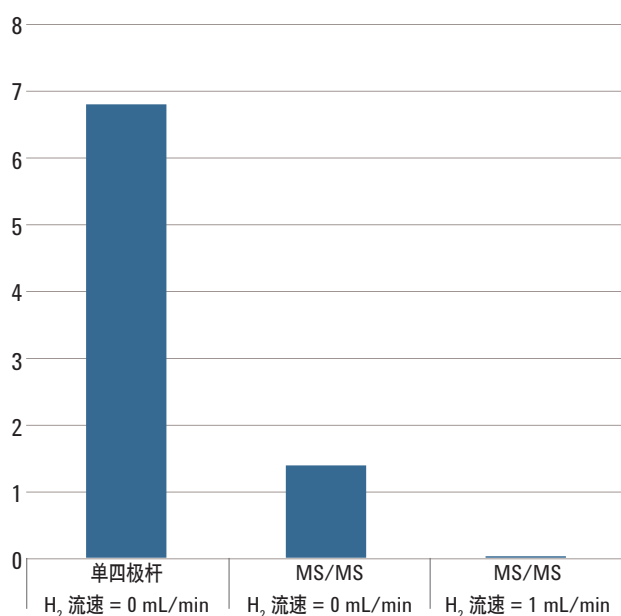


图 1. 测定 Ca 时，在无池气体单四极杆模式下得到的 BEC [6.8 ppt]，无池气体 MS/MS 模式下得到的 BEC [1.4 ppt]，以及使用 1 mL/min H_2 池气体在 MS/MS 模式下得到的 BEC [0.041 ppt]

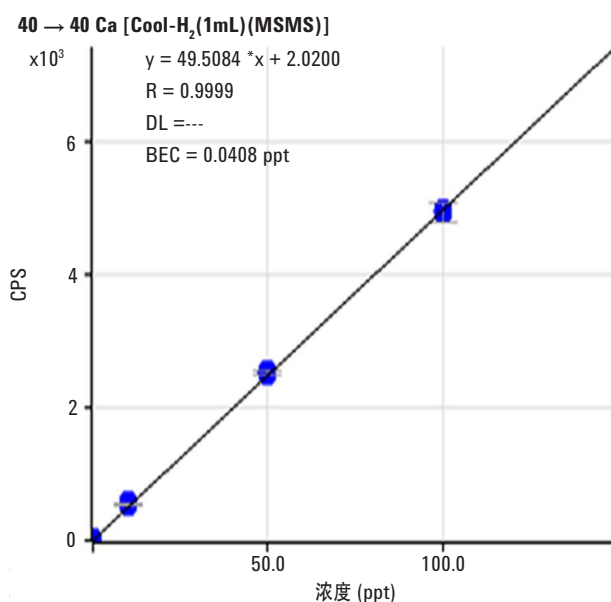


图 2. 测定钙的 MSA 校准曲线，采用 H_2 流速为 1 mL/min 的 MS/MS 模式

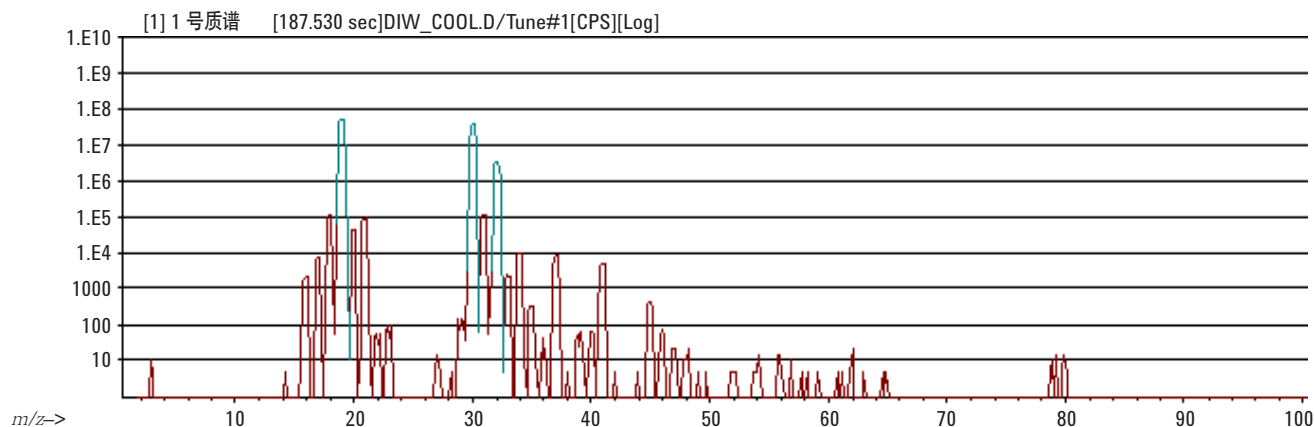


图 3. 采用冷等离子体条件在单四极杆模式（无反应池气体）下分析 UPW 得到的质谱图

测定 9.8% 硫酸中的钛、钒和铬

Junichi Takahashi
安捷伦科技公司，日本

关键词

半导体，工艺化学品，硫酸， H_2SO_4 ，钛，钒，铬，氨气质量转移，氧气质量转移

前言

在制造半导体器件过程如去除硅片的表面有机物质的工艺中，经常会用到高纯 H_2SO_4 。一般要求浓硫酸（通常指 98% 的硫酸）中金属杂质的浓度低于 100 ppt。ICP-MS 是测定半导体工艺化学品中痕量金属杂质的首选技术。但是，在测定 H_2SO_4 中的钛 (Ti)、钒 (V) 和铬 (Cr) 时，该技术存在一些局限。由于 H_2SO_4 的粘度很高 (27 cP)，我们无法把未经稀释的 H_2SO_4 直接引入到 ICP 中。通常会用超纯水 (UPW) 将 H_2SO_4 稀释 10 倍，因此测定 9.8% H_2SO_4 溶液时，校准曲线的背景等效浓度 (BEC) 必须低于 10 ppt。另外， H_2SO_4 产生的 SO^+ 、 S_2^+ 和 ArS^+ 会造成质谱干扰，即使采用配有碰撞/反应池 (CRC) 的四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 也很难测定低浓度的 Ti 和 Cr 等元素。正如本报告指出的，Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下可以成功地测定 H_2SO_4 中的 Ti、V 和 Cr 等最难分析的元素。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

		O_2 MS/MS ¹⁾		NH_3 MS/MS ²⁾
RF 功率	W	1600		
取样深度	mm	8		
载气流速	L/min	0.8		
补偿气流速	L/min	0.41		
八极杆偏置电压	V	-20		
动能歧视电压	V	-20		
He	mL/min	3		1
O_2	mL/min	0.4		0
NH_3	mL/min	0		3

1) 100% O_2 (纯度 99.995%)

2) 10% NH_3 用 90% He (纯度 99.995%) 平衡

实验部分

仪器：Agilent 8800 #200。操作条件见表 1。

试剂和样品制备：高纯 H_2SO_4 ，TAMAPURE-AA-100 (98% H_2SO_4) 购自 Tama Chemicals 有限公司（日本神奈川）。取 5 g H_2SO_4 于冷的 PFA 瓶中并稀释 10 倍。

结果和讨论

在由 H_2SO_4 基质产生的潜在多原子干扰物中， SO^+ 离子的解离能高达 5.44 eV，因此非常稳定并且很难消除。此外，它的电离能为 10.3 eV，与 S 的电离能 (10.36 eV) 几乎相同。 SO^+ 和 SOH^+ 引起的质谱干扰与 ^{48}Ti ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}$)、 ^{51}V ($^{33}\text{S}^{18}\text{O}$ 、 $^{34}\text{S}^{16}\text{OH}$ 和 $^{32}\text{S}^{18}\text{OH}$) 以及 ^{52}Cr ($^{34}\text{S}^{18}\text{O}$) 重叠。四极杆 ICP-MS 在氨气碰撞模式下测得 9.8% H_2SO_4 中 ^{47}Ti 的 BEC 为 60 ppt（首选同位素 ^{48}Ti 的 BEC 则高得多），V 和 Cr 的 BEC 分别为 3 ppt 和 8 ppt。其中尤其是 Ti 的 BEC 对于半导体级 H_2SO_4 的生产商和用户来说是不可接受的。

在 ICP-QMS 中，很难找到可以去除 SO^+ 的合适的反应气体。 NH_3 可以将 SO^+ 浓度降低两个数量级，但是其背景信号对本应用来说仍然太高。此外，例如 Ar^+ 和 NH_3 池气体反应生成的 NH_3 团簇离子（如 N_mH_n ）会产生新的子离子干扰，增加在 m/z 51 处的背景。

8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下以 NH_3 或 O_2 作为反应气体，能够一致可靠地测定 H_2SO_4 中的 Ti（以 $^{48}\text{Ti}^{14}\text{NH}(^{14}\text{NH}_3)_3$ 的形式测定）（图 1）和 Cr（以 $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$ 的形式测定）。此外，在 MS/MS 模式下，Q1 可以去除 Ar^+ 离子，从而避免与池中的 NH_3 反应生成新的子离子干扰物。因此可以降低 m/z 51 处的背景，降低 V 的 BEC，如图 2 所示。使用 ICP-MS/MS 测定 9.8% 高纯 H_2SO_4 的最终 BEC 列于表 2 中。

表 2. 使用 ICP-MS/MS 测定稀释 10 倍的 98% H_2SO_4 中的 Ti、V 和 Cr 的 BEC

元素	Ti	V	Cr
模式（池气体）	MS/MS (NH_3)	MS/MS (NH_3)	MS/MS (O_2)
被测离子	$^{48}\text{Ti}^{14}\text{NH}(^{14}\text{NH}_3)_3^+$	$^{51}\text{V}^+$	$^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$
质量对	Q1 = 48, Q2 = 114	Q1 = Q2 = 51	Q1 = 52, Q2 = 68
BEC - ppt	0.72	0.07	3.70

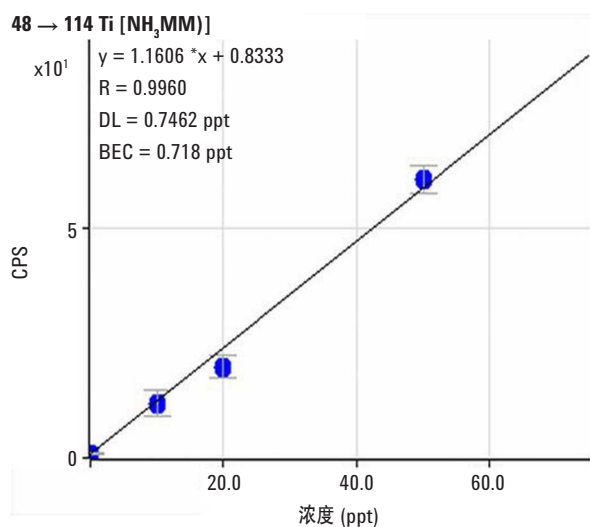


图 1. 9.8% H_2SO_4 中 Ti 的校准曲线

结论

ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下运行高纯 H_2SO_4 制造商提供了一种可靠方法，以确保浓硫酸中所有金属杂质的浓度低于 100 ppt。

更多信息

使用 8800 ICP-MS/MS 测定超纯半导体级硫酸中的难分析元素，安捷伦应用简报，5991-2819CHCN。

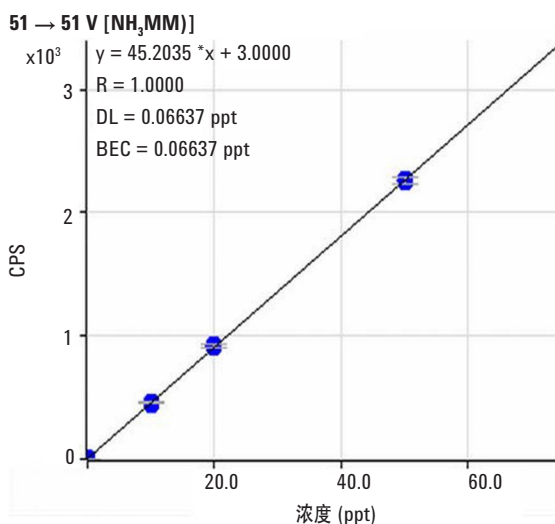


图 2. 9.8% H_2SO_4 中 V 的校准曲线

直接测定 20% 高纯盐酸中的钒、铬、锗和砷

Junichi Takahashi
安捷伦科技公司，日本

关键词

半导体，RCA 标准清洗，硅片，盐酸，钒，铬，锗，砷，氨气原位质量，氨气质量转移，氧气质量转移

前言

从二十世纪七十年代以来，RCA 标准清洗 (SC) 法已被许多国家广泛应用于硅片表面的清洗。SC-2 是一种 HCl 和 H₂O₂ 的混合物，可以去除硅片表面的离子污染物和金属污染物。由于清洗溶液直接接触半导体器件，因此要求这些溶液必须是超高纯的。HCl 的 SEMI 标准 D 级方案规定每种元素的污染物浓度必须低于 10 ppt。由于氯 (Cl) 基质会产生明显的质谱干扰，因此使用四极杆 ICP-MS (ICP-QMS)，甚至是配有碰撞/反应池 (CRC) 的 ICP-MS，也很难在 ppt 水平测定某些元素。因此，一些使用 ICP-MS 分析高纯 HCl 的方法推荐在样品前处理步骤中去除氯基质，但这样又会导致分析物的损失和污染。本文中，我们使用了 ICP-MS/MS 直接分析未稀释的 HCl。采用 MS/MS 和质量转移模式去除多原子离子，HCl 中的 V、Cr、Ge 和 As 等难分析的元素都可以达到几个 ppt 的检测限。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

		O ₂ MS/MS ¹⁾	NH ₃ MS/MS ²⁾
RF 功率	W	1600	
取样深度	mm	8	
载气流速	L/min	0.8	
补偿气流速	L/min	0.41	
八极杆偏置电压	V	-20	
动能歧视电压	V	-20	
He	mL/min	3	1
O ₂	mL/min	0.4	0
NH ₃	mL/min	0	3

1) 100% O₂ (纯度 99.995%)

2) 10% NH₃ 用 90% He (纯度 99.995%) 平衡

实验部分

仪器：Agilent 8800 #200。操作条件见表 1。

试剂：20% TAMAPURE-AA-100 HCl (确保金属杂质的含量低于 100 ppt) 购自 Tama Chemicals 有限公司 (日本神奈川)。将未稀释的 HCl 直接引入到 ICP-MS/MS。

结果和讨论

测定高纯 HCl 中的 V、Cr、Ge 和 As 的 BEC

配有 CRC 的 ICP-QMS 在氨气碰撞模式下可以成功地去除某些多原子离子，如 ArCl [1]。在测定钒时使用 NH₃ 作为反应气也可以去除 ClO⁺ 离子。但是，当 CRC 中使用高反应性的池气体 (如 NH₃) 时，ICP-QMS 会存在一些严重局限。这些局限中最重要的一点是所有的离子都能进入 CRC，扰乱了预测的反应路径，如果样品中分析物的浓度发生变化，还会形成新的反应离子重叠。ICP-MS/MS 采用 MS/MS 模式可以突破这一限制，因为第一个四极杆过滤器 (Q1) 能够精确选择允许进入池中的离子。这样便能确保反应过程和子离子都严格可控，从而极大地提高了对表 2 中的分析物离子的检测能力。

表 2. Cl 基质对某些关键元素的质谱干扰

多原子干扰	m/z	分析物离子
ClO ⁺	51, 53	⁵¹ V ⁺
ClOH ⁺	52, 54	⁵² Cr ⁺ , (⁵⁴ Fe ⁺) [*]
ClCl ⁺	70, 72, 74	⁷⁰ Ge ⁺ , ⁷² Ge ⁺ , ⁷⁴ Ge ⁺
ArCl ⁺	75, 77	⁷⁵ As ⁺ , (⁷⁷ Se ⁺) [*]

^{*}为了避免对 Fe 和 Se 的质谱干扰，可以选择其他同位素。

MS/MS 采集模式以 O_2 或 NH_3 作为反应气，可以测定痕量的 ^{51}V （直接测定 V^+ ， NH_3 池气体）、Cr（以 $^{52}Cr^{16}O^+$ 的形式测定， O_2 池气体）、Ge（以 $^{74}Ge^{14}NH_2^+$ 的形式测定， NH_3 池气体）和 As（以 $^{75}As^{16}O^+$ 的形式测定， O_2 池气体）。在测定 As 时，Q1 去除了 $^{91}Zr^+$ 离子（Q1 设为 As^+ 母离子质量数 m/z 75），这样一来也去除了 Zr 在 m/z 91 处对 AsO^+ 子离子的潜在重叠。Q1 可截止全部的团簇离子，排除了池中产生 $^{14}NH_2^{35}Cl$ 的可能性，从而避免了潜在的新子离子对 ^{51}V 的干扰。V 和 Ge 的代表性校准曲线见图 1。使用 ICP-MS/MS 测定的 V、Cr、Ge 和 As 的背景等效浓度 (BEC) 和检测限 (DL) 见表 3。

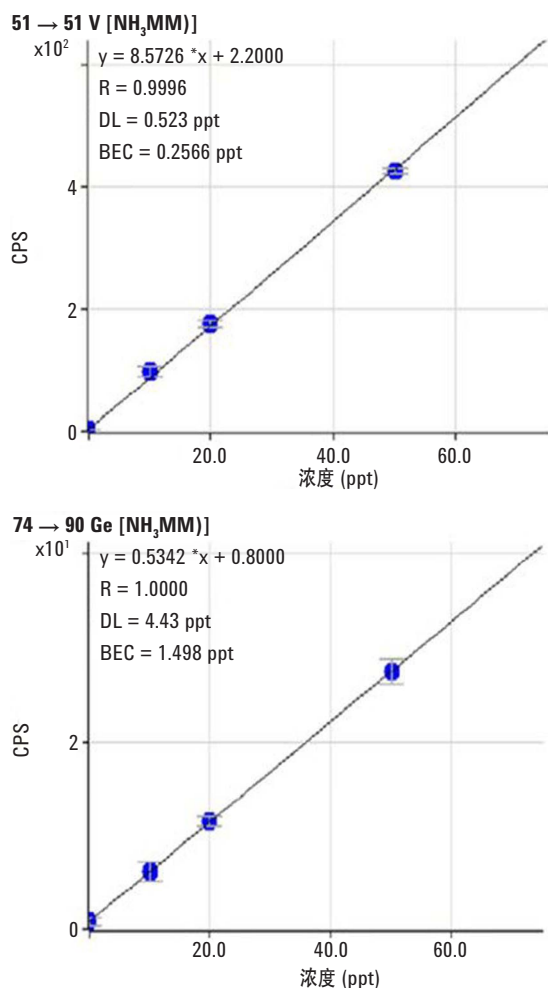


图 1. 20% HCl 中 V (NH_3 原位质量模式) 和 Ge (NH_3 质量转移模式) 的校准曲线

对 As 污染的研究

由于 As 在高纯 HCl 中的 BEC 相对较高（表 3），我们进一步研究了 m/z 91 处的信号计数。使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下测定了质量对 75/75、77/77、75/91 和 77/91 的信号，质量对中第一个数代表设定的 Q1 质量数，

表 3. 20% HCl 中 V、Cr、Ge 和 As 的 BEC 以及 DL

元素	V	Cr	Ge	As
模式 (池气体)	MS/MS (NH_3)	MS/MS (O_2)	MS/MS (NH_3)	MS/MS (O_2)
被测离子	$^{51}V^+$	$^{52}Cr^{16}O^+$	$^{74}Ge^{14}NH_2^+$	$^{75}As^{16}O^+$
质量对	Q1 = Q2 = 51	Q1 = 52, Q2 = 68	Q1 = 74, Q2 = 90	Q1 = 75, Q2 = 91
BEC - ppt	0.3	8.0	1.5	19.7
检测限 - ppt	0.5	1.1	4.4	3.4

第二个数代表设定的 Q2 质量数。例如，MS/MS 模式下采集质量对 75/91，代表该质量转移模式下 Q1=75，Q2=91。测定了三个不同批次的 HCl 空白的四种质量对，结果见表 4。我们发现了如下现象：

1. 75/77 与 77/77 的信号之比约为 4，接近 ^{35}Cl 与 ^{37}Cl 的丰度比 3.13
2. 75/91 与 77/93 的信号之比为 200-1000，远远超过了 ^{35}Cl 与 ^{37}Cl 的丰度比
3. 三个 HCl 空白中 75/75 和 77/77 的信号都很接近，75/91 和 77/93 的信号值差异较大。

表 4. 三个不同批次的 20% HCl 背景计数 (cps) 的比较*

质量对	75->75	77->77	75->91	77->93
样品 A	509.3	133.5	584.4	2.5
样品 B	508.4	126.0	1172.6	1.9
样品 C	612.7	130.0	3175.6	2.6

*所有高纯 HCl 样品都取自新瓶

第 1 个发现表明 75/77 和 77/77 其余的信号主要来自于 $ArCl^+$ 。这个假设很合理，因为 $ArCl^+$ 不能与 O_2 有效反应，所以大多数 $ArCl^+$ 仍然保持在初始质量数 75 和 77 处。第 2 个发现表明 $ArCl^+$ 不是 75/91 的信号的主要成因。假设 77/93 的所有计数均来自 $^{40}Ar^{37}Cl$ ，在 HCl 空白中， $^{40}Ar^{35}Cl$ 对 75/91 信号的贡献估计只有 7-8 cps，比实际观察到的信号值低两个数量级。综合三个发现表明 HCl 中 75/91 的高计数是由酸中的 As 杂质造成的。

参考文献

1. 使用 Agilent 7700s ICP-MS 直接分析高纯盐酸中的痕量金属杂质，安捷伦应用简报，5990-7354EN

使用 ICP-MS/MS 分析硅片：测定高硅基质中的磷和钛

Junichi Takahashi
安捷伦科技公司，日本

关键词

半导体，硅片，磷，钛，气相分解，VPD，氧气质量转移

前言

在二十世纪八十年代初期，人们首次将 ICP-MS 用于半导体行业中进行痕量元素分析。现在，该技术被广泛用于材料和化学品中痕量杂质的控制，尤其是在硅器件的制造过程中。尽管四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 已采用冷等离子体和碰撞/反应池 (CRC) 等技术使其性能得到逐步改进，并且高分辨 ICP-MS 也能提供更高的分析性能，但主要污染元素的质谱干扰仍是其面临的主要难题。因此，在低硅含量样品，如原生硅片的气相分解 (VPD) 样品中，采用 ICP-MS 可成功监控硅片中的金属杂质。但是，由硅 (Si) 形成的离子产生的质谱干扰，尤其是对磷 (P) 和钛 (Ti) 的干扰对高纯度硅样品（如受热氧化硅片的 VPD 样品和硅块样品）分析仍然有很大影响。ICP-QMS 不能有效降低此类干扰，需要采用 HR-ICP-MS。本文中，我们评估了使用串联四极杆 ICP-MS 的 MS/MS 技术检测高 Si 基质中超痕量 P 和 Ti 的性能。

表 1. 稳定的调谐条件

		O ₂ MS/MS	H ₂ MS/MS
RF 功率	W	1600	
取样深度	mm	8	
载气流速	L/min	0.6	
补偿气流速	L/min	0.6	
He	mL/min	3	0
O ₂	mL/min	0.4	0
H ₂	mL/min	0	10

实验部分

仪器：Agilent 8800 #200，配备惰性样品导入套件，包括低流量雾化器 (PFA-20) 和 Pt/Ni 截取锥。样品的实际吸取速率为 36 μ L/min。样品从安捷伦一体化自动进样器 (I-AS) 中自吸取。

等离子体条件：采用的稳定调谐条件示于表 1 中。

离子透镜调谐：采用的提取电压 1 = 0 V，并使用自动调谐优化其他透镜电压。

样品制备：将硅片样品溶解于 TAMAPURE HF/HNO₃ 中，将 Si 的最终浓度调到 2000 ppm。

结果和讨论

P 是单一同位素元素， m/z 为 31，³⁰SiH 会对其形成干扰。尽管可在冷等离子体条件下通过 PO⁺ 检测出 P⁺，但当基质浓度较高时，很难维持冷等离子体条件。Si 样品溶液中通常含有 HF，因此，Si 会形成 SiF (IP: 7.54 eV)，从而对 Ti 产生干扰。表 2 表明由 Si 形成的离子会对 P 和 Ti 产生质谱干扰。采用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下使用 O₂ 质量转移法，可将 P 和 Ti 以其氧化物离子的形式检测出来，这就避免了由 Si 产生的干扰。

表 2. Si 对 P 和 Ti 的质谱干扰

多原子干扰	m/z	分析物离子
³⁰ SiH ⁺	31	³¹ P ⁺
³⁰ Si ¹⁶ O ⁺	46	⁴⁶ Ti ⁺
²⁸ Si ¹⁹ F ⁺ , ³⁰ Si ¹⁶ OH ⁺	47	⁴⁷ Ti ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ⁺
²⁹ Si ¹⁹ F ⁺ , ³⁰ Si ¹⁸ O ⁺	48	⁴⁸ Ti ⁺
³⁰ Si ¹⁹ F ⁺	49	⁴⁹ Ti ⁺

在 Ti 的分析中, Q1 设置为 m/z 48, 因此可传输 $^{48}\text{Ti}^+$ 和其他任何质量为 48 的干扰离子, 如 $^{29}\text{Si}^{19}\text{F}^+$ 和 $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}^+$ 。但仅有 ^{48}Ti 能在 CRC 中与氧气发生反应生成子离子 $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, 通过将 Q2 设置为 m/z 64 可将该子离子传输出来。因为 NH_3 与 ^{48}Ti 生成的 $^{48}\text{Ti}^{14}\text{NH}^+$ 可在 m/z 63 处被检测出来, 因此可用作备选反应气体。

$^{31}\text{P}^+$ 容易与 O_2 反应生成 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 。将 Q1 设置为 m/z 31, 可消除 $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}$ 的质谱干扰。但 ^{30}SiH 可通过 Q1, 然后与 O_2 反应生成 $^{30}\text{Si}^{16}\text{OH}$ 。在检测高 Si 基质中的 P 时, 尽管 PH_3^+ 或 PH_4^+ 离子的生成率相对较低, 但 H_2 质量转移法仍是一个很好的选择。图 1 显示了 2000 ppm Si 中 P 和 Ti 的 MSA 校准曲线。表 3 列出了得到的 BEC。通过在五小时内重复分析加标样品测试了长期稳定性 (图 2)。

表 3. 2000 ppm Si 中 P 和 Ti 的 BEC

元素	P	Ti
模式 (池气体)	MS/MS (H_2)	MS/MS (O_2)
被测离子	$^{31}\text{PH}_4^+$	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$
质量对	Q1 = 31, Q2 = 35	Q1 = 48, Q2 = 64
BEC - ppt	227	13

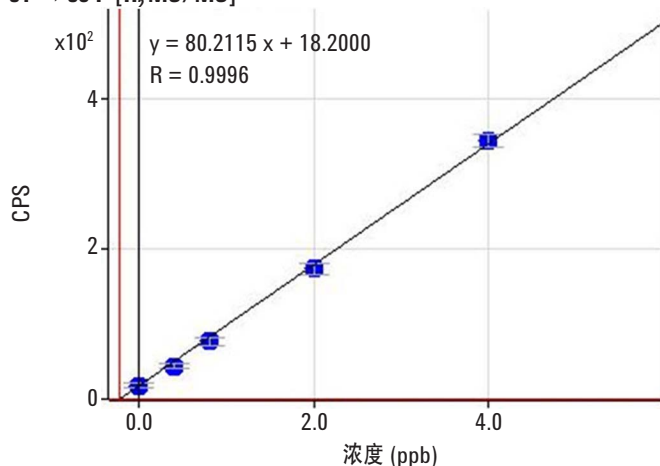
结论

ICP-MS/MS 的 MS/MS 质量转移模式可有效检测高纯度 Si 基质中的 P、Ti 和其他痕量元素, 并能有效地去除 Si 的相关离子可能产生的多原子干扰。

更多信息

使用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 提高 ICP-MS 方法对高纯硅样品中磷和钛的检测性能, 安捷伦应用简报, 5991-2466CHCN。

31 → 35 P (H_2 MS/MS)



48 → 64 Ti (O_2 MS/MS)

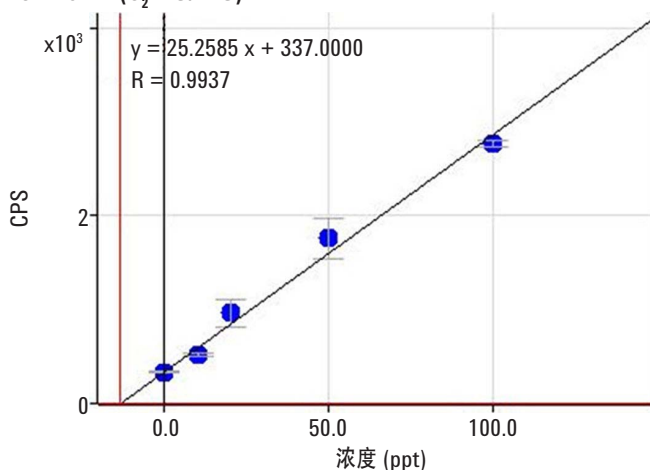


图 1. 2000 ppm Si 中 P 和 Ti 的 MSA 曲线

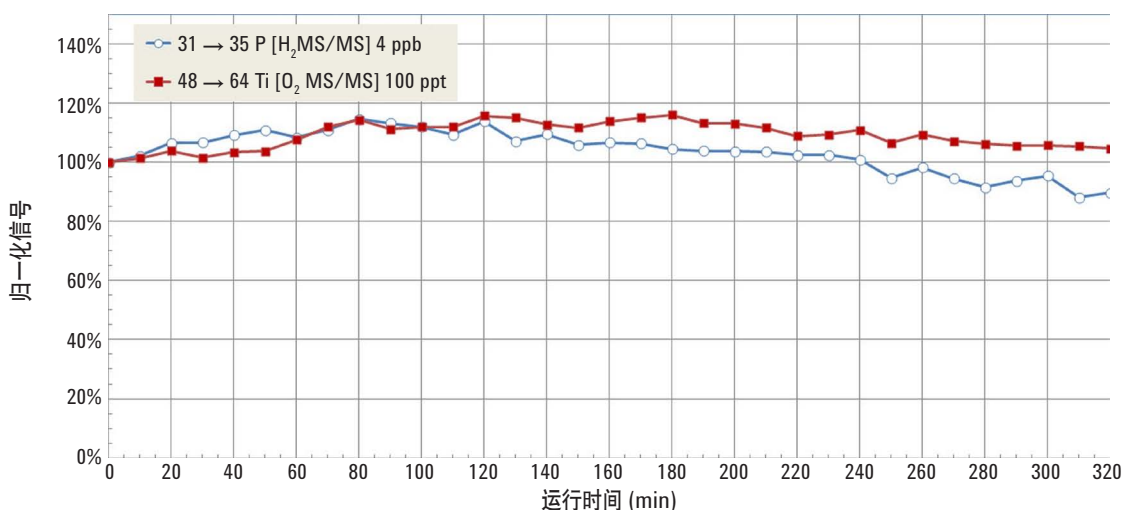


图 2. 在五小时内重复测试 2000 ppm Si 中加标的 P 和 Ti

分析 N-甲基-2-吡咯烷酮中痕量的硫、磷、硅和氯

Naoki Sugiyama
安捷伦科技公司，日本

关键词

N-甲基-2-吡咯烷酮，NMP，半导体，工艺化学品，硫，磷，硅，氯，标准加入法，氧气质量转移

前言

N-甲基-2-吡咯烷酮，化学分子式为 C_5H_9NO (NMP)，是一种化学性质稳定的水溶性有机溶剂，广泛应用于制药、石化、高分子科学，特别是半导体行业中。电子级 NMP 通常被半导体生产商用作晶片清洗剂和光刻胶剥离剂，以及用作和晶片表面直接接触的溶剂。因此要求 NMP 中金属（和非金属）污染物的含量尽可能低。ICP-MS 是测定半导体工艺化学品中痕量金属杂质的首选技术。然而对 ICP-MS 技术而言，测定 NMP 中的非金属杂质如硫、磷、硅和氯却是个挑战。这些元素较低的电离效率大大降低了分析信号的强度，与此同时，由 NMP 基质中的 N、O 和 C 元素形成的多原子离子造成的高背景信号（计为背景等效浓度，BEC）使这一痕量检测更加雪上加霜（表 1）。

表 1. 无气体模式下，ICP-QMS 测定 NMP 中特定分析物的 BEC

元素	m/z	电离能 (eV)	离子化率 (%)	非反应池模式下的 BEC (ppm)	干扰离子
Si	28	8.152	87.9	>100	$^{14}N_2^+$, $^{12}C^{16}O^+$
P	31	10.487	28.8	0.39	$^{14}N^{16}OH^+$, COH_3^+
S	32	10.360	11.5	9.5	$^{16}O_2^+$, NOH_2^+
Cl	35	12.967	0.46	0.26	$^{16}O^{18}OH^+$

实验部分

仪器：Agilent 8800 #200，使用一般用于分析有机溶剂的窄进样口径（内径 = 1.5 mm）炬管 (G3280-80080)。在自吸模式下使用 C-flow 200 PFA 雾化器 (G3285-80000)。可以选择在载气 Ar 中通入 20% 的 O_2 ，以防止在采样锥处形成积碳。

等离子体条件：NMP 分析需要比一般分析温度更高的等离子体条件。可通过将补偿气 (MUGS) 流速降低至 0.2 L/min 得以实现。表 2 列出了等离子体的调谐条件。

表 2. NMP 分析的等离子体条件

参数	单位	调谐值
RF	W	1550
取样深度	mm	8.0
载气流速	L/min	0.50
补偿气流速	L/min	0.10
选择气体流速	L/min	0.12（占满量程的 12%）
雾化室温度	°C	0

CRC 条件：表 3 给出了使用的反应池调谐参数（气体流速和体积）。

试剂和样品制备：在 120 °C 下蒸馏电子级 NMP，并通过添加高纯度的 HNO_3 将其酸化，配成 HNO_3 质量浓度为 1% 的溶液。

表 3. CRC 操作条件

参数	单位	O_2 反应池		H_2 反应池	
		原位质量	质量转移	原位质量	质量转移
方法	-				
池气体	-	O_2		H_2	
气体流速	mL/min	0.30		4.0	
八极杆偏置电压	V	-14		-10	
动能歧视电压	V	-5	-5	0	-5

结果和讨论

直接使用标准加入法 (MSA) 分析 NMP。每种同位素采用 1 秒的积分时间, 进行 S、P、Si 和 Cl 的三次重复测量 (十次空白样品重复测量)。

NMP 中 P 和 S 的测量

使用 O_2 质量转移法测量 NMP 中的 P 和 S 非常有效。P 和 S 与 O_2 之间的反应为放热反应, ΔH 为负值, 如下面的公式所示; 因此, P^+ 和 S^+ 可以很高效地转化成它们的氧化物离子 PO^+ 和 SO^+ 。可以通过测量这些子离子测定 P 和 S, 从而避开了在原始质量数 m/z 31 和 m/z 32 上的质谱干扰。

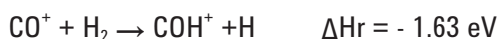


MS/MS 模式中, $^{36}ArC^+$ 离子在进入反应池前就被 Q1 截留, 从而消除了对 SO^+ 的干扰。因此, ICP-MS/MS 能控制反应的化学途径和反应的子离子, 确保无论其他共存分析物 (或基质) 元素的浓度如何, 都可避免测量分析物的子离子时发生重叠干扰。在 MS/MS 模式下采用 O_2 质量转移法获

得的 NMP 中的 P 和 S 的 BEC 分别为 0.55 ppb 和 5.5 ppb。MS/MS 模式中获得低 BEC 和良好的线性曲线同时也表明, 在 MS/MS 模式下, 来自基质的干扰物不会和 O_2 发生反应, 从而能将分析物和干扰物分离。

NMP 中 Si 的测量

在测量 NMP 中的 Si 时, 采用 H_2 作为池气体。Si 及其主要干扰物与 H_2 池气体发生反应的动力学方程如下所示。反应速率的数据表明, Si 不与 H_2 池气体发生反应 (ΔH 值为正, 即为吸热反应), 因此可以通过原位质量法直接对 Si 进行测量。虽然 Si^+ 与 H_2 的反应是吸热反应, 但质量数为 28 的 Si 的主要干扰离子 (N_2^+ 和 CO^+) 与 H_2 的反应是放热反应, 因此这些干扰离子可以被中和或通过反应消除掉。



所得结果示于图 2 (上图)。采用 H_2 原位质量法得到的 NMP 中 Si 的 BEC 为 15.8 ppb。

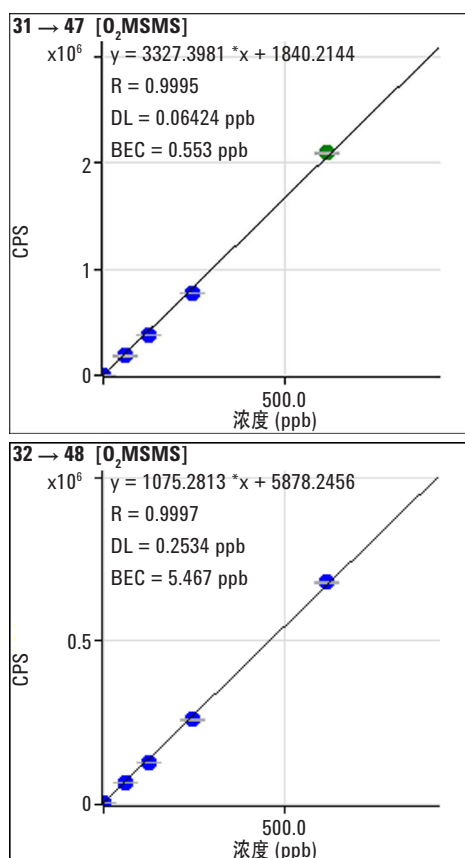


图 1. 在 MS/MS 模式下采用 O_2 质量转移法得到的 NMP 中 P (上图) 和 S (下图) 的校准曲线

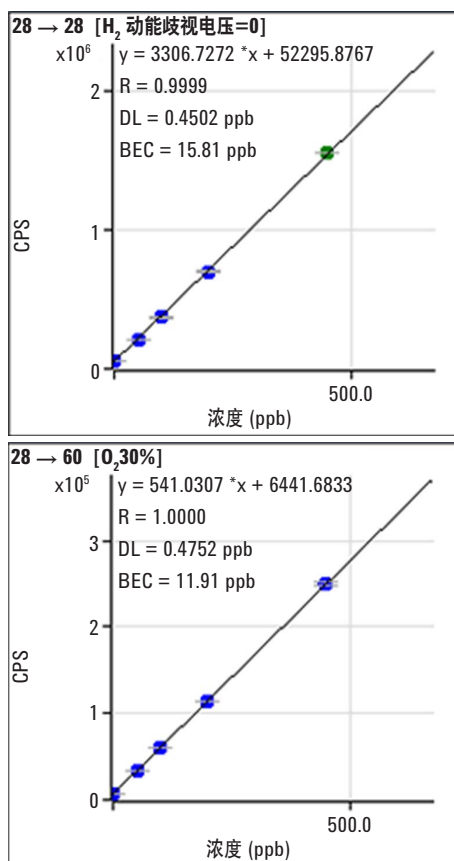
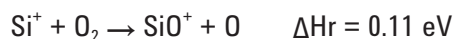


图 2. NMP 中 Si 的校准曲线。上图: H_2 原位质量法 ($Q1 = Q2 = 28$)。下图: O_2 质量转移法 ($Q1 = 28, Q2 = 60$)

在测量 NMP 中的 Si 时还尝试了采用氧气作为反应池气体。**NMP 中 Cl 的测量**

如下所示， Si^+ 和 O_2 形成 SiO^+ 的反应是吸热反应。然而反应池中的碰撞过程为该反应提供了额外的能量，从而可以进行 O_2 反应气的质量转移法测定。



但不利的是，在 m/z 28 处会对 Si 造成主要干扰的 CO^+ 同样也会和 O_2 发生反应，所以， O_2 质量转移模式下以 SiO^+ 代替 Si ($Q1 = 28$, $Q2 = 44$) 进行测定得到的 BEC 并不理想。但幸运的是，反应生成了的另一子离子 (SiO_2^+) 可以在 m/z 60 ($Q1 = 28$, $Q2 = 60$) 处进行测量，NMP 中 Si 的 BEC 为 11.9 ppb (图 2, 下图)。

Cl^+ 与 H_2 通过放热反应生成 HCl^+ ，如下所示。 HCl^+ 继续进行链反应，生成 H_2Cl^+ 。

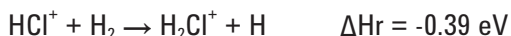


图 3 (左图) 为使用 H_2 质量转移法测定 NMP 中 Cl 的校准曲线。同时还绘制了 O_2 质量转移法 (图 3, 右图) 获得的曲线，以便进行比较。使用 H_2 质量转移法测定 NMP 中的 Cl 得到的 BEC 为 34.2 ppb，略优于 O_2 质量转移法，但 Cl 的检测灵敏度要高得多。

更多信息

使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪分析 NMP 中痕量的硫、磷、硅和氯，2013，安捷伦应用简报，5991-2303CHCN。

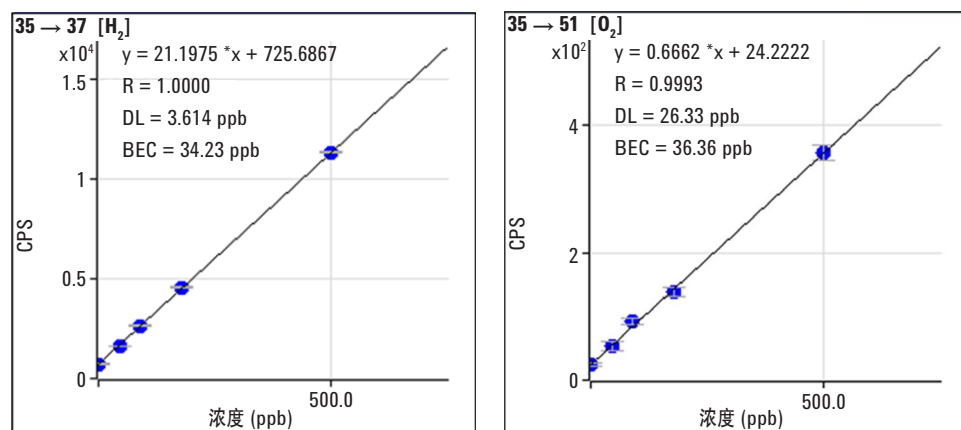


图 3. NMP 中 Cl 的校准曲线。左图： H_2 质量转移法 ($Q1 = 35$, $Q2 = 37$)。右图： O_2 质量转移法 ($Q1=35$, $Q2=51$)

测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫

Emmett Soffey, Bert Woods, Steve Wilbur
安捷伦科技公司, 日本

关键词

有机溶剂, 甲醇, 硅, 磷, 硫, 氢气原位质量, 氧气质量转移

前言

有机溶剂中痕量元素的分析对 ICP-MS 来说存在着一些挑战, 其中许多难题借助 Agilent 7700 系列四极杆 ICP-MS 系统已得到了不同程度的解决。然而, 即便有了这些先进技术, 有机溶剂中某些元素的分析仍然十分困难, 尤其是硅、磷和硫。这三种元素都会受到来自碳、氮和氧的多原子离子的严重干扰, 而这些干扰是常规 ICP-MS (ICP-QMS) 很难完全消除的。比如 CO^+ 、 COH^+ 、 N_2^+ 和 NO^+ 对硅 28、29 和 30 的干扰, COH^+ 、 NOH^+ 、 N_2H^+ 、 NO^+ 和 CO^+ 对磷 31 的干扰, 以及 O_2^+ 、 NO^+ 、 NOH^+ 和 NOH_2^+ 对硫 32 和 34 的干扰。此外, 磷和硫的第一电离能 (IP) 很高, 分别为 10.5 eV 和 10.4 eV, 因此灵敏度比其他一般元素要差 (一般元素的 IP 大约为 6-8 eV)。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #200。

等离子体条件和离子透镜调谐: RF 功率 = 1550 W, 采样深度 = 8.0 mm, 载气流速 = 1.05 L/min, 与软提取调谐一同使用, 提取电压 1 = 0 V, 提取电压 2 = -190 V。

使用硅 (Si)、磷 (P) 和硫 (S) 对超纯甲醇进行 1、5、10 和 50 ppb 加标, 并使用 ICP-MS/MS 在不同操作模式下测量这些标样, 用以评价三个元素同时分析的最佳条件。对氢气和氧气两种反应气体进行了评价, 其中 H_2 池气体用于单四极杆 (SQ) 和 MS/MS 模式。此外, 也对氦碰撞气在 SQ 和 MS/MS 模式进行了研究, 以确定 MS/MS 模式对使用非反应性池气体的影响。

所用的 CRC 条件列于表 1, 其中包括所评价的五种分析模式。分别在 He 或 H_2 池气体条件下采用单四极杆模式进行了测试, 以模拟常规四极杆 ICP-MS 的能力。另外, 分别用 H_2 、He 或 O_2 作为池气体, 对三种池气体条件在 MS/MS 模式进行了测试。

表 1. 8800 ICP-MS/MS 操作参数, 包括五种操作模式

参数	单位	He SQ	H_2 SQ	H_2 MS/MS	He MS/MS	O_2 MS/MS
采集模式		SQ	SQ	MS/MS	MS/MS	MS/MS
池气体		He	H_2	H_2	He	O_2
池气体流速	mL/min	5.0	7.0	7.0	7.0	0.40
动能歧视电压	V	5	0	0	5	-7

结果和讨论

五种分析模式获得的硅、磷和硫的背景等效浓度 (BEC) 和检测限 (DL) 结果列于表 2-4 中。为了便于比较, SQ 和最佳的 MS/MS 结果用黑体表示。如表所示, 在每个模式下, 对几个质量对进行了测量。比如, 表 2 给出的在 O_2 池气体 MS/MS 模式中检测硅的质量对为 $Q1 = 28$ 和 $Q2 = 44$ 。当 $Q1$ 设置为 m/z 等于 28 时, 只有硅 28 和其他任意相同质量数的干扰离子可以进入 ORS 池内。池内的硅 28 和氧气池气体生成 SiO^+ , 而 $Q2$ 设置为在 $Q1 + 16$ ($m/z = 44$) 处测量这种反应离子, 确保只有 $M + ^{16}\text{O}$ 的反应转化物才能被测量。

表 2. 硅的 DL 和 BEC。在氦气模式中, 无法测量出加标浓度的硅

模式	质量或质量对	BEC (ppb)	DL (ppb)
H_2 SQ	Q2=28	25.46	0.12
H_2 MS/MS	Q1=28, Q2=28	2.17	0.03
O_2 MS/MS	Q1=28, Q2=44	85.54	28.21
O_2 MS/MS	Q1=29, Q2=45	N/A	N/A
O_2 MS/MS	Q1=30, Q2=46	99.09	21.26

表 3. 磷的 DL 和 BEC。在氦气单四极杆模式中，无法测量出加标浓度的磷

模式	质量或质量对	BEC (ppb)	DL (ppb)
He SQ	Q2=31	3.81	0.63
He MS/MS	Q1=31, Q2=31	2.99	0.72
H ₂ MS/MS	Q1=31, Q2=33	0.56	0.07
H ₂ MS/MS	Q1=31, Q2=34	0.58	0.67
O ₂ MS/MS	Q1=31, Q2=47	0.40	0.05
O ₂ MS/MS	Q1=31, Q2=63	0.41	0.02

表 4. 采用 MS/MS 模式以氧气为池气体测出的硫的 DL 和 BEC。在氦气或氦气模式中，无法测量出加标浓度的硫

模式（池气体）	质量或质量对	BEC (ppb)	DL (ppb)
MS/MS (O ₂)	Q1 = 34, Q2 = 34	51.17	4.37
MS/MS (O ₂)	Q1 = 32, Q2 = 48	3.13	0.10
MS/MS (O ₂)	Q1 = 34, Q2 = 50	3.11	0.20

图 1 给出了单四极杆模式使用普通池气体的样品校准曲线（上部）与 MS/MS 模式在最佳条件下获得的样品校准曲线（下部）的比较。

结论

可以看出，与单四极杆模式相比，MS/MS 模式的 BEC 和仪器检测限得到了显著改善。改善最显著的是硫，在单四极杆氦气模式中，由于来自甲醇基体的严重多原子背景干扰，致使加标浓度（1、5、10 和 50 ppb）无法测量出。与之相反，在 8800 ICP-MS/MS 上采用 MS/MS 模式，使用 O₂ 质量转移法，硫的 DL 可达到 0.1 ppb。

更多信息

使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪测定 20% 甲醇中的硅、磷和硫，安捷伦应用简报，5991-0320CHCN。

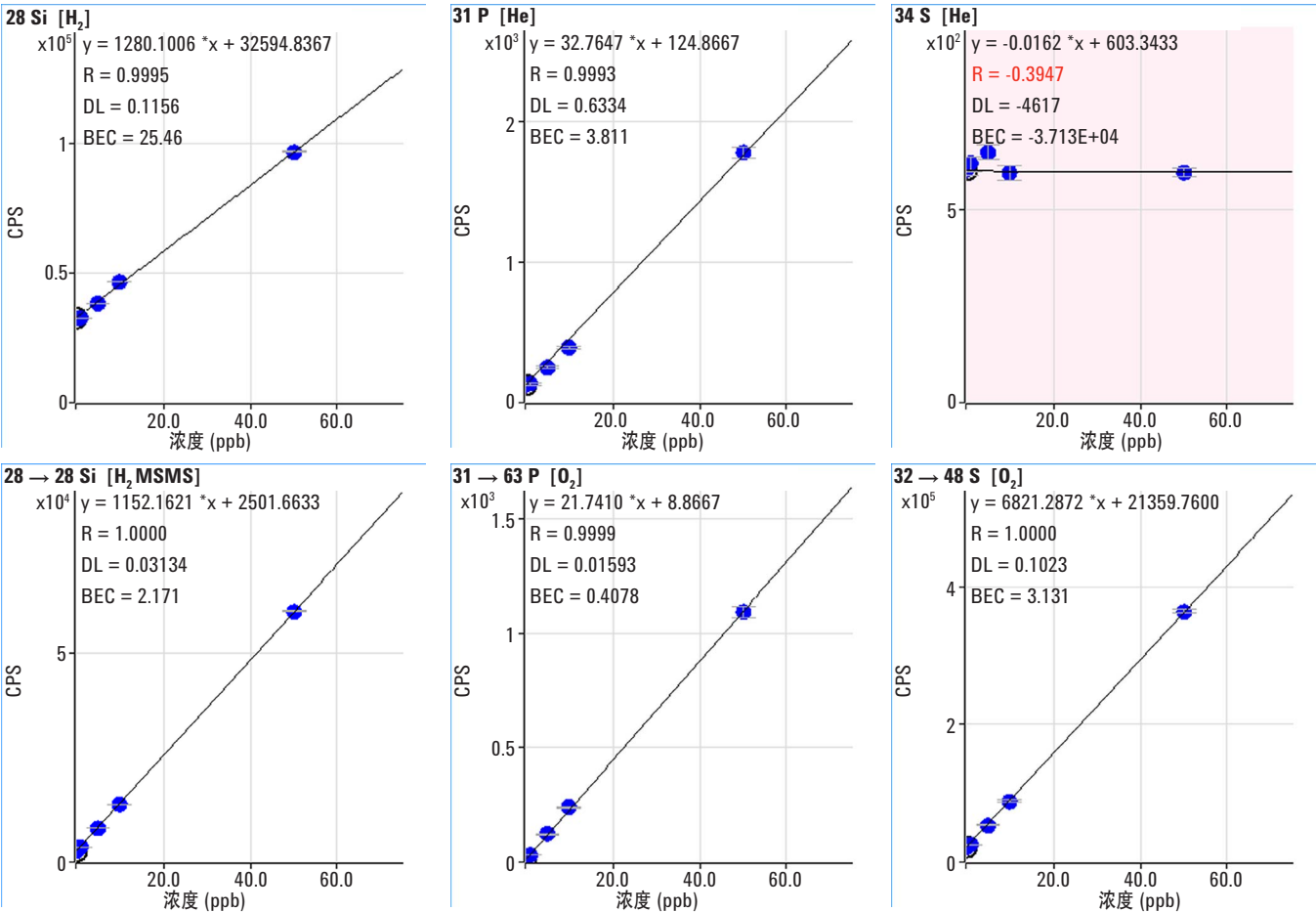


图 1. 硅、磷和硫的校准曲线的比较。上边是单四极杆的结果，下边是 MS/MS 的结果。在单四极杆模式中，由于存在着强烈的 ¹⁶O₂⁺ 多原子干扰，甲醇中加标浓度的 ³²S 无法测量出

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

环境

采用在线同位素稀释法准确测定参考物质中的硒	22
使用同位素稀释质谱法准确定量有机溶剂中的硫	25
去除硒和砷的 REE ⁺⁺ 干扰	28
消除氧化钼对镉的干扰	31
使用 ICP-MS/MS 测定氟的可行性研究	33
ICP-MS/MS 在氧气反应模式下准确测定复杂样品中的痕量砷	35
采用 O ₂ 池气体避免对反应离子形成质谱重叠：比较四极杆 ICP-MS 和 ICP-MS/MS	39
消除贵金属同位素的复杂质谱干扰	42

采用在线同位素稀释法准确测定参考物质中的硒

Naoki Sugiyama
安捷伦科技公司，日本

关键词

硒，环境，农业，人类健康，在线同位素稀释分析，OIDA，氧气质量转移

前言

硒 (Se) 在环境和农业研究以及人体健康中都是一种重要的元素，因为它是一种基本的营养微量元素，但过量以后也具有毒性。Se 的某些化学形式的作用也是防癌研究的重要课题。ICP-MS 是 Se 总量和 Se 形态测量首选的分析方法，但是 ICP-MS 准确定量痕量级 Se 也有一定难度，原因如下：

- Se 的第一电离能高 (IP = 9.75 eV)，这意味着它在等离子体中电离度差，因而其信号强度低
- 由于 Se 电离不充分，在高基质样品中会受到信号抑制，再加上缺少具有相似质量和电离能的内标元素使问题更加复杂
- 所有对分析有用的 Se 同位素都存在多种质谱干扰（详见表 1）
- 分离所有质谱干扰物所需要的分辨率超出扇形高分辨 (HR-)ICP-MS 的能力

Agilent 8800 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式具有从表 1 所示的所有 Se 的同位素中去除复杂质谱干扰的独特能力，可进行需要至少两种不受干扰同位素的同位素稀释法 (ID) 分析。ID 直接测量每个样品中的同位素丰度，而非通过将分析物的响应与标准品进行比较，是最准确的定量技术。它具有更好的可追踪性，能更好地校正高基质样品分析中的非质谱干扰。本文介绍了在 Agilent 8800 ICP-MS/MS 上采用 ID 法对一系列认证参考物质 (CRM) 中的 Se 进行准确定量的应用。

实验部分

仪器：Agilent 8800 #100。

等离子体条件：预设等离子体/通用。

离子透镜调谐：软提取调谐：提取电压 1 = 0 V，提取电压 2 = -180 V。

碰撞反应池条件：O₂ 流速为 0.4 mL/min，H₂ 流速为 2.0 mL/min，八极杆偏置电压 = -18 V，动能歧视电压 = -6 V。

采集参数：MS/MS O₂ 质量转移法。Se⁺ 与 O₂ 生成 SeO⁺ 的反应为吸热反应 (ΔH_r = 0.71 eV)，但在较高的碰撞能下采用较低的八极杆偏置电压设置能有效促进反应 [1]。初步研究表明，通过在 MS/MS O₂ 质量转移法中添加少量的 H₂ 获得的 Se 同位素的 BEC 较低。

表 1. Se 同位素的质谱干扰

硒同位素		干扰离子						
m	丰度 %	同量异位素	氢化物	氧化物	氢化物	氯化物	双电荷	二聚体
77	7.63		³⁹ K ³⁸ Ar ⁺	⁶¹ Ni ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁹ Co ¹⁸ O ⁺	⁷⁶ GeH ⁺ , ⁷⁶ SeH ⁺	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl ⁺	¹⁵⁴ Sm ⁺⁺ , ¹⁵⁴ Gd ⁺⁺	
78	23.77	⁷⁸ Kr ⁺	⁴⁰ Ca ³⁸ Ar ⁺	⁶² Ni ¹⁶ O ⁺	⁷⁷ SeH ⁺	⁴¹ K ³⁷ Cl ⁺	¹⁵⁶ Gd ⁺⁺ , ¹⁵⁶ Dy ⁺⁺	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ , ³⁹ K ³⁹ K ⁺
80	49.61	⁸⁰ Kr ⁺	⁴⁰ Ca ⁴⁰ Ar ⁺	⁶⁴ Ni ¹⁶ O ⁺ , ⁶⁴ Zn ¹⁶ O ⁺ , ³² S ₂ ¹⁶ O ⁺ , ³² S ¹⁶ O ₃ ⁺	⁷⁹ BrH ⁺	⁴⁵ Sc ³⁵ Cl ⁺	¹⁶⁰ Gd ⁺⁺ , ¹⁶⁰ Dy ⁺⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁰ Ca ⁴⁰ Ca ⁺
82	8.73	⁸² Kr ⁺	⁴² Ca ⁴⁰ Ar ⁺	⁶⁶ Zn ¹⁶ O ⁺	⁸¹ BrH ⁺	⁴⁵ Sc ³⁷ Cl ⁺	¹⁶⁴ Dy ⁺⁺ , ¹⁶⁴ Er ⁺⁺	

方法：采用在线同位素稀释分析 (OIDA) [2]。OIDA 是在传统的同位素稀释法基础上发展起来的一种非常有用的技术，因为该技术无需将富集同位素的标准品分别加到每个样品中，从而节约了大量的时间。 ^{82}Se 浓缩标准品购自橡树岭国家实验室（美国），将其制备成适当浓度的溶液并通过标准在线内标混合接头将其加入到样品中。测定了硒的三种主要同位素与 ^{16}O 发生反应产生的子离子。在 8800 ICP-MS/MS 上，通过使用 Q1/Q2 设置对采集方法进行定义可实现该目的：在 m/z 78、80 和 82 下，Se 同位素的 Q1、Q2 分别为 $Q1 = 78/Q2 = 94$ 、 $Q1 = 80/Q2 = 96$ 以及 $Q1 = 82/Q2 = 98$ 。

应注意，在本分析应用中，MS/MS（其中 Q1 作为 1 amu 质量过滤器）的使用非常重要。它确保了在任何给定的质量对测定中，只有一种 Se 同位素进入反应池，并且，由于 Q1 和 Q2 的质量差距为 16 amu，因此仅能测出 ^{16}O 原子添加物。这就保证了由不同 Se^+ 同位素母离子生成的相同质量的 SeO^+ 子离子不会重叠，比如， $^{80}\text{Se}^{18}\text{O}^+$ 子离子与 $^{82}\text{Se}^{16}\text{O}^+$

子离子，这两者的 m/z 均为 98。因此，MS/MS 模式下的 ICP-MS/MS 解除了使用 ICP-QMS 时一个重要的反应化学过程限制，在 ICP-QMS 上，所有样品离子一起进入反应池，因此不能确定具体的反应转化物。测定每种 Se 同位素质量对的积分时间为 1 秒，重复三次。

样品制备：CRM 样品制备过程可按照厂商推荐的程序在 Milestone ETHOS 封闭容器微波消解系统（Milestone，意大利索里索莱）内进行微波消解。样品的最终稀释倍数为 250 至 500 倍。

结果和讨论

池气体消除质谱干扰的效果研究

图 1 示出了不同的池气体干扰消除效果的初步研究结果。结果表明， O_2/H_2 质量转移法（图 1）可使 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se 的测量在所测试的合成基质的范围内相对不受干扰。

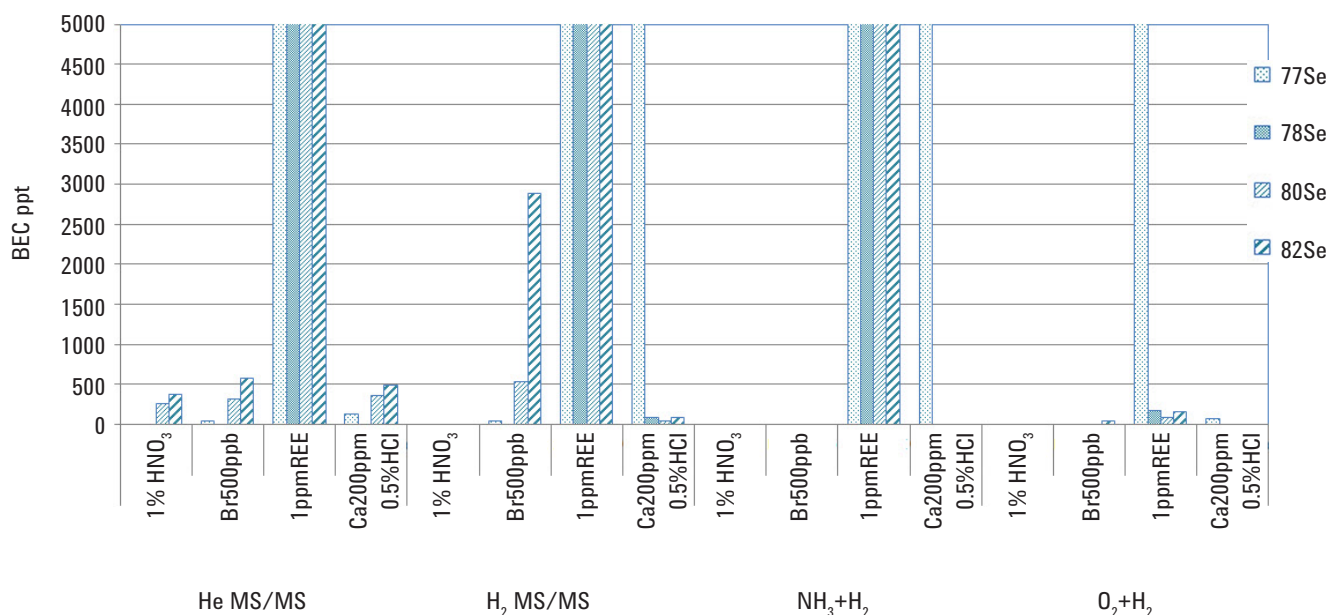


图 1. 不同的池气体干扰消除效果的初步研究结果。分别采用四种不同池气体模式测定四种可能对 Se 同位素造成干扰的合成基质

测定 CRM 中的 Se

采用 OIDA 方法测定 12 种不同 CRM 中 Se 的浓度。这些 CRM 的获得渠道包括 NIST（美国马里兰州盖瑟斯堡）、GSJ Geochemical Reference Samples（日本东京）、日本分析化学学会（日本东京）和国家标准计量院（中国北京）。这些基质包括环境水（NIST 1643e 和 JASC 0302-3 河水）、岩石（JB-3 玄武岩岩石）、沉积岩（JSI-1 和 NIST 1646a 河口沉积物）、土壤（JSAC0411 火山灰土）、生物样品（NIST 1566a 牡蛎组织、NCSZC 81002 人发和 NIST 2976 贻贝组织）以及植物体（NIST 1575a 松针、NIST 1515 苹果叶和 NIST 1573a 西红柿叶）。

图 2 给出的是每个 CRM 中 Se 的结果，用相对于认证值的百分回收率表示。使用两对 Se 同位素（⁷⁸Se/⁸²Se 和 ⁸⁰Se/⁸²Se）所得的 Se 的测定结果与 CRM 值十分吻合（90%-112%）。这充分证明了 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式在消除对 ⁷⁸Se、⁸⁰Se 和 ⁸²Se 的多种干扰方面具有很好的效果。

参考文献

1. Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪：认识 ICP-MS/MS 中的氧气反应模式，2012，安捷伦技术概述，5991-1708CHCN

2. 使用 7700 系列 ICP-MS 进行在线同位素稀释分析：测定高基质样品中的痕量元素，Giuseppe Centineo, Jose Angel Rodriguez Castrillon, Esther Munoz Agudo, 2011，安捷伦应用简报，5990-9171EN

更多信息

8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在 MS/MS 模式下采用在线同位素稀释法准确测定 12 种不同类型参考物质中的硒，安捷伦应用简报，5991-0259CHCN。

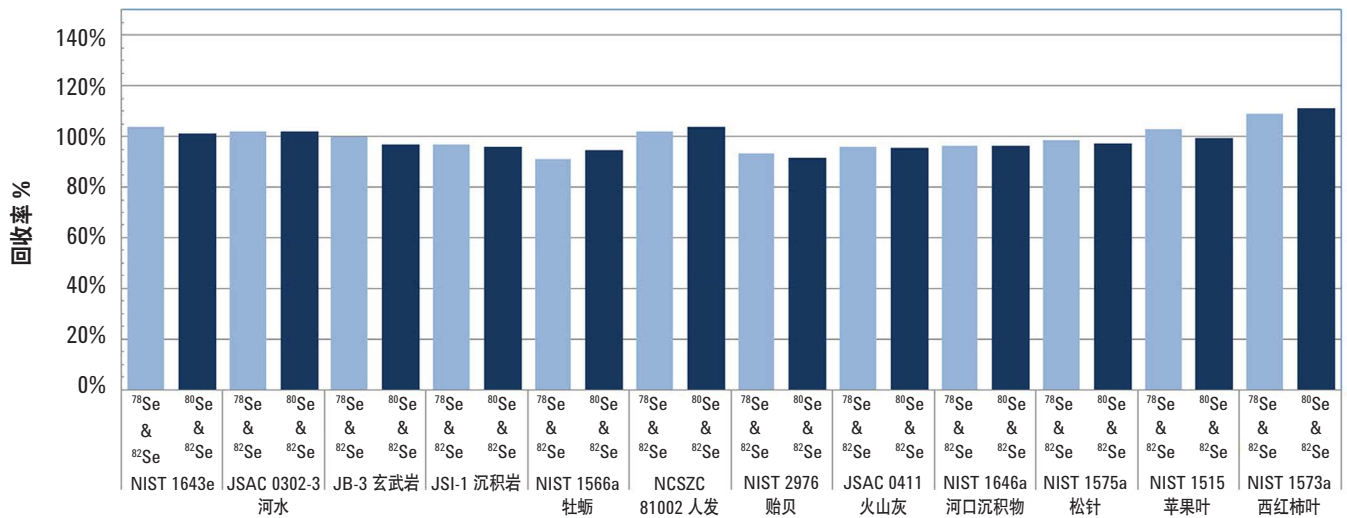


图 2. 使用 OIDA 在各种 CRM 中定量 Se 的结果

使用同位素稀释质谱法准确定量有机溶剂中的硫

Glenn Woods

安捷伦科技（英国）有限公司

基于已发表的文章“Accurate determination of S in organic matrices using isotope dilution ICP-MS/MS (使用同位素稀释 ICP-MS/MS 法准确测定有机基质中的硫)” JAAS 2012 DOI:10.1039/c2ja30265a

Lieve Balcaen, Frank Vanhaecke, 根特大学分析化学系, 比利时根特

Martin Resano, 萨拉戈萨大学分析化学系, 西班牙萨拉戈萨

Glenn Woods, 安捷伦科技（英国）有限公司, 5500 Lakeside, Cheadle Royal Business Park, SK8 3GR, UK

关键词

硫, ID-MS, 生物柴油, 环境, 乙醇, NIST SRM 2773, 氧气质量转移

前言

使用 ICP-MS 很难准确测定水相和有机介质中的硫 (S) 含量, 这是因为由氧气和氮气形成的多原子离子会造成强烈的质谱干扰。硫燃烧时会生成 SO_x , 从而导致酸雨和光化学烟雾, 因此是环境中的重点监测元素。它也是一些工业生产过程中的催化剂毒物, 因此准确测定其含量非常重要。

实验部分

使用碰撞/反应池四极杆 ICP-MS (ICP-QMS), 利用 O_2 质量转移反应化学来避免 $^{16}\text{O}_2^+$ 对 $^{32}\text{S}^+$ 的重叠干扰。通过将 S^+ 转变为 SO^+ , 然后在新的质量数 (m/z 48) 处对其进行测定, 可避免 O_2^+ 的重叠干扰。但实际上, 这种方法却很少使用。这是因为 ICP-QMS 不能除去在新的质量数处已存在的离子, 因此无法消除所有干扰, 在研究复杂或可变质基时尤其如此。一小部分文献也报道过使用 Xe 作为反应气体, 可成功降低 O_2 相关的干扰 (特别是对 ^{34}S 同位素的

干扰)。但这些方法都无法显著降低背景, 因此不能可靠地测定痕量的硫, 此外, 这些方法也不一定能够保持硫同位素的丰度。在本研究中, 我们采用乙醇为例作为有机溶剂, 使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 通过 ID-MS 法对生物柴油参考物质中硫的含量进行测定, 进而评估 MS/MS 模式氧气质量转移法测定硫的准确度。

仪器: 配有 Micromist 雾化器 (自吸式) 的 Agilent 8800 # 100。针对有机溶剂分析使用了内径为 1.0 mm (G3280-80005) 的窄进样口径炬管和铂锥。通过选择气管线引入 Ar (含 20% O_2), 以防止形成积碳。

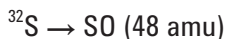
等离子体条件: 手动优化等离子体条件。(RF 功率 = 1450 W, 载气流速 = 0.98 L/min, 选择气体流速 = 0.75 L/min, 雾化室温度 = -5 °C)。

碰撞反应池条件: O_2 流速为 0.4 mL/min, 八极杆偏置电压 = -9 V, 动能歧视电压 = -8 V。

样品: 生物柴油认证参考物质 NIST SRM 2773。

结果和讨论

使用质量转移模式测定硫含量 (或其他元素) 时, 消除反应离子的目标质量数和主要元素质量数 (母离子) 处的潜在干扰非常重要。如果目标质量数受到干扰, 将影响测量结果的准确性。硫的相关同位素经如下的 $M + 16$ amu 质量转移:



然而，在天然样品中， SO^+ 子离子质量数 (m/z 48、49 和 50) 会受到多种离子 (包括 Ca^+ 、 Cr^+ 、 V^+ 、 Ti^+ 、 ArC^+ 和 CCl^+) 的干扰。此外， ^{33}S 和 ^{34}S 同位素会受到 SO^+ 子离子的其他组合以及目标质量数处已存在离子的重叠干扰。例如， m/z 50 处形成的 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ 子离子会与 $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^+$ 以及 $^{50}\text{Cr}^+$ 、 $^{50}\text{V}^+$ 、 $^{50}\text{Ti}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 和 $^{13}\text{C}^{37}\text{Cl}^+$ 发生重叠。8800 ICP-MS/MS 以 MS/MS 质量转移模式运行时可消除这些重叠干扰，保留硫同位素的分布模式。图 1 给出了 ICP-MS/MS 设置的示意图和消除干扰的方法。

此方法可能对非定量反应无效，因此，为了验证线性，在空白乙醇样品中添加硫 (见图 2)。尽管针对不同硫同位素的绝对灵敏度差异很大，但是所有三种同位素的 BEC 相同，这就表明背景是由乙醇中的硫造成的。

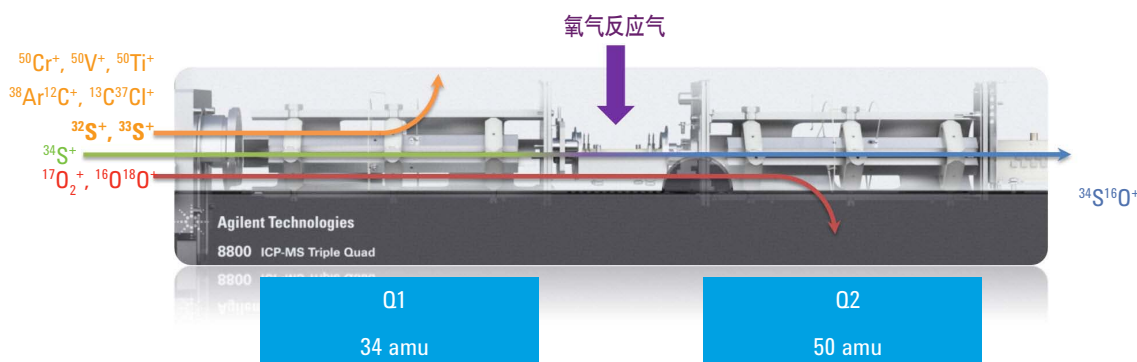


图 1. 硫同位素分析中 MS/MS 质量转移的原理。Q1 和 Q2 的质量差固定在 16 amu，因此只观察到 + ^{16}O 原子转化物，其他的氧同位素转化物已被消除，保留了初始的硫同位素分布模式

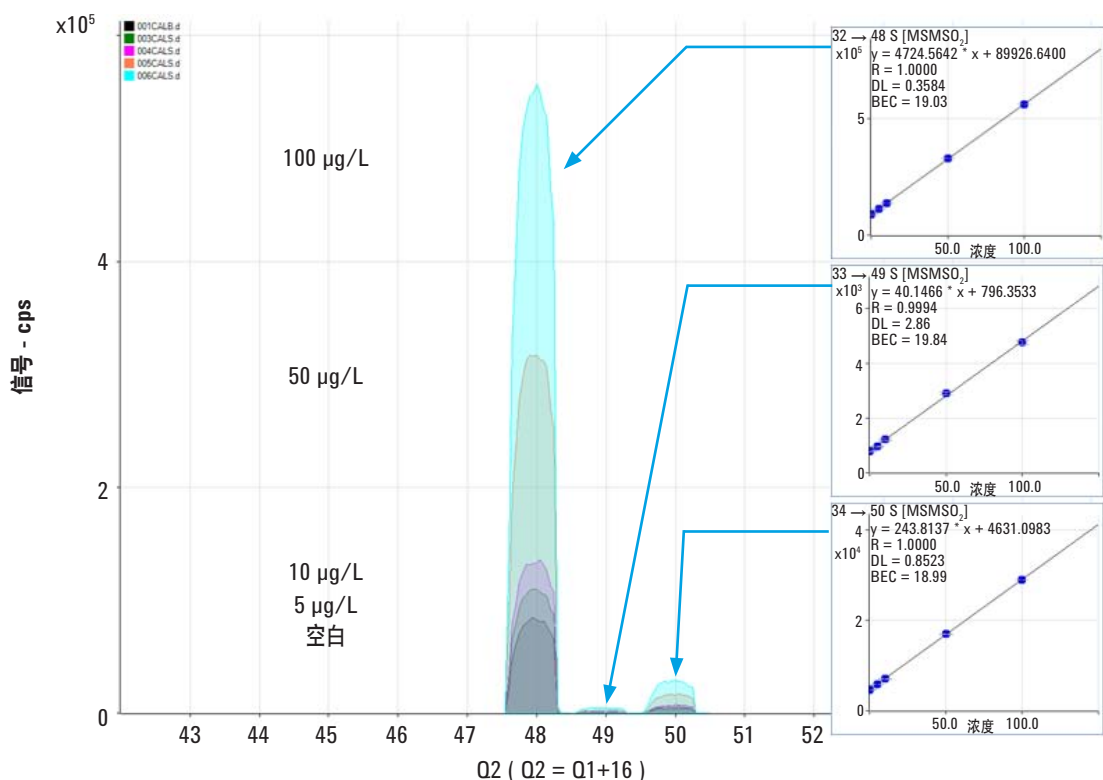


图 2. 0、5、10、50 和 100 µg/L 硫加标的乙醇及相应的校准曲线

使用生物柴油认证参考物质 (NIST SRM 2773) 和浓缩的 ^{34}S 加标物，通过同位素稀释法 (ID) 对 MS/MS 模式下的 8800 ICP-MS/MS 方法准确性进行评估。生物柴油样品可用乙醇溶液稀释并进行适当加标。实验检测了三个 CRM 独立样品，对重现性进行了验证。结果如表 1 所示。重复测量值均位于分析物的预期回收率限值范围内。

表 1. 在稀释的生物柴油参考物质 NIST 2773 中对硫进行同位素稀释分析

样品	认证值 ($\mu\text{g/g}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/g}$)
SRM 2773 - 1	7.39 ± 0.39	7.234
SRM 2773 - 2		7.227
SRM 2773 - 3		7.231
平均值		7.231
标准偏差		0.003
95% 置信区间		7.231 ± 0.015

结论

在尚未推出具有 MS/MS 功能的 ICP-MS/MS 之前，采用基于四极杆的 ICP-MS 很难通过结合了 ID 法的反应化学方法获得可靠结果。8800 ICP-MS/MS 创新的 MS/MS 配置可在 MS/MS 模式下运行，从而确保了对反应池内的反应化学能进行精确控制。此配置去除了目标分析物母离子和子离子的干扰因素，且保留了待分析物的同位素信息。

消除 REE⁺⁺ 对砷和硒的干扰

Kazumi Nakano, Yasuyuki Shikamori
安捷伦科技公司, 日本

关键词

稀土元素, REE, 砷, 硒, 环境, 食品, CRM, 氧气质量转移

前言

砷 (As) 和硒 (Se) 即使在浓度非常低时仍具有毒性, 因此人们非常关注环境和食品样品中这两种元素的痕量分析。在一些基质中, 使用四极杆 ICP-MS 很难精确测量痕量的 As 和 Se, 这是因为所有对分析有用的同位素都会受到多种质谱干扰, 如表 1 所示。本应用将研究 ICP-MS/MS 在 MS/MS

反应模式下去除 As 和 Se 的干扰, 重点研究去除由稀土元素生成的双电荷离子 (REE⁺⁺) 的干扰。虽然在通常情况下, REE 在环境和食品样品中的浓度很低, 但一些植物会从土壤中富集 REE, 高浓度的 REE 将导致 As 和 Se 检测出现假阳性结果。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #100。

等离子体条件: 预设等离子体/低基质。

离子透镜调谐: 软提取调谐: 提取透镜 1 = 0 V, 提取透镜 2 = -180 V。

CRC 条件: O₂ 流速 0.2 mL/min, 八极杆偏转电压 = -8 V, 动能歧视 = -6 V。

采集参数: 采用 MS/MS O₂ 质量转移法测定 As⁺ (以 AsO⁺ 的形式进行测定) 和 Se⁺ (以 SeO⁺ 的形式进行测定), 如图 1 所示。与传统的四极杆 ICP-MS 不同, 8800 ICP-MS/MS 质量转移法可应用于含锆 (Zr) 和/或钼 (Mo) 的复杂基质样品。由于 Q1 会剔除 ⁹¹Zr⁺ 和 ⁹⁴Mo⁺ 等干扰离子, 因此 MS/MS 可以抑制这些离子对 MO⁺ 产物离子的重叠干扰。

表 1. As 和 Se 同位素的部分质谱干扰

As 和 Se 同位素	干扰物				
	元素	m	丰度 %	双电荷离子	氯化物
As	75	100		¹⁵⁰ Sm ⁺⁺ , ¹⁵⁰ Nd ⁺⁺	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl ⁺
Se	77	7.63		¹⁵⁴ Sm ⁺⁺ , ¹⁵⁴ Gd ⁺⁺	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl ⁺
Se	78	23.77		¹⁵⁶ Gd ⁺⁺ , ¹⁵⁶ Dy ⁺⁺	⁴¹ K ³⁷ Cl ⁺
Se	80	49.61		¹⁶⁰ Gd ⁺⁺ , ¹⁶⁰ Dy ⁺⁺	⁴⁵ Sc ³⁵ Cl ⁺
Se	82	8.73		¹⁶⁴ Dy ⁺⁺ , ¹⁶⁴ Er ⁺⁺	⁴⁵ Sc ³⁷ Cl ⁺

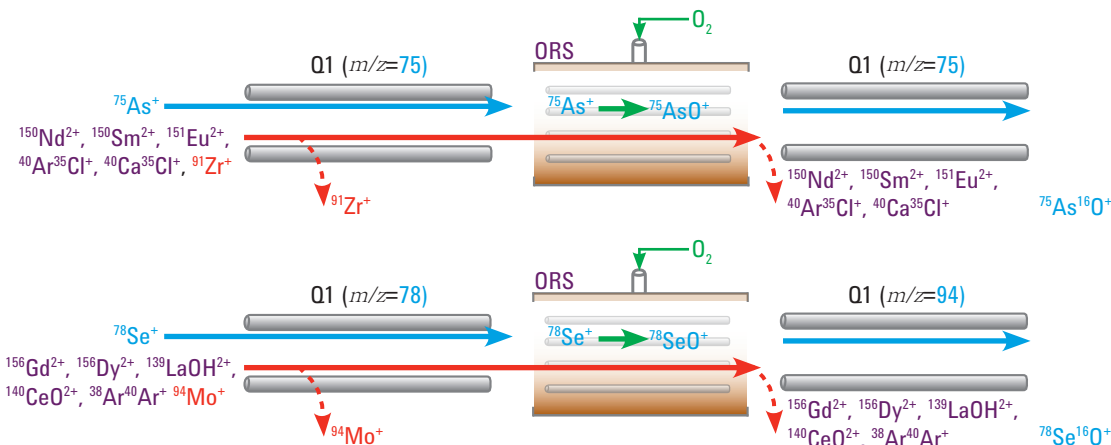


图 1. ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下采用 O₂ 质量转移法测定 ⁷⁵As (上图) 和 ⁷⁸Se (下图)

镓、钼、锗、钐、钆、铽、镱和铟) 中测定 As 和 Se。实验采用了三种不同的 8800 ICP-MS/MS 池模式:

- 单四极杆 (SQ); 无气体
- 单四极杆 (SQ); 使用氢气 (H_2) 池气体的反应模式
- MS/MS; 使用 O_2 池气体 (+ 16 amu 质量转移) 的反应模式

结果和讨论

每种测量模式下 As 和 Se 的 BEC 如图 2 所示。图 2 的结果显示: O_2 质量转移法对含 REE 的基质中 As 和 Se 的检测具有出色的干扰消除能力。

方法	As (ng/L)	Se (ng/L)
无气体 (单四极杆)	~12	~60
H ₂ 原位质量 (单四极杆)	~30	~1.5
O ₂ 质量转移方法 (MS/MS)	~0.003	~0.0015

图 2. 三种测定模式下, 1 ppm REE 混合溶液中 As 和 Se 的 BEC: 无气体、H₂ 原位质量和 O₂ 质量转移模式

图 3 所示为含 1 ppm REE 未加标（左图）和加标（右图）1 ppb As 的溶液在 O_2 质量转移模式下所得产物离子扫描谱图。从示意图中可以看出，Q1 固定为 $m/z = 75$ ，在所选质量范围内扫描 Q2，监测 $m/z = 75$ 处现有和由母离子在反应池中形成的所有离子。图 3（左图）所示为空白 REE 基质中 $m/z = 75$ 处的产物离子；Q2 $m/z = 75$ （As 的质量）处的信号由 REE^{2+} 产生。空白 REE 基质中没有 $m/z = 91$ （ AsO^+ 的质量）的信号，表明 REE 和 O_2 在反应池中不发生反应，因而没有与 AsO^+ ($m/z = 91$) 重叠的产物离子（如 $REEO_2^{2+}$ ）生成。因此，在 $m/z = 91$ 处可以 AsO^+ 形式成功测定 As，如图 3（右图）所示。

采用 CRM 进行方法验证

采用上述 ICP-MS/MS 方法测定四种 CRM 中的 As 和 Se。表 2 所示为汇总的结果。CRM 中 As 和 Se 的测定浓度与认证值保持了良好的一致性。

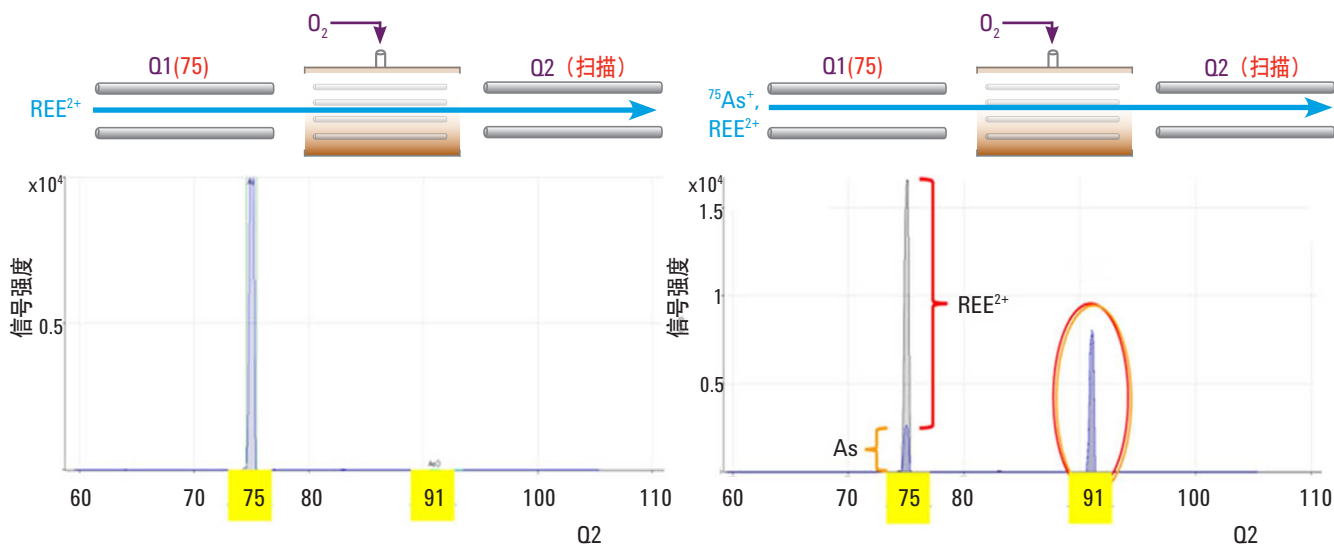


图 3. 采用 O_2 质量转移法所得产物离子扫描谱图。（左图）1 ppm 混合 REE 溶液和（右图）加标 1 ppb As 的 1 ppm 混合 REE

表 2. 使用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS O_2 质量转移模式下对四种 CRM 中的 As 和 Se 进行测定的结果

	As (以 $m/z = 91$ 处的 AsO^+ 进行测量)			Se (以 $m/z = 94$ 处的 SeO^+ 进行测量)		
	认证值	实测平均值	回收率	认证值	实测平均值	回收率
	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%
NIST1515 苹果叶	0.038±0.007	0.037	97	0.050±0.009	0.050	100
NIST1575a 松针	0.039±0.002	0.038	97	0.099±0.004	0.099	100
NIST1573a 西红柿叶	0.112±0.004	0.113	101	0.054±0.003	0.058	107
NMIJ 7531a 糙米	0.280±0.009	0.258	92	NA	0.032	NA

消除氧化钼对镉的干扰

Michiko Yamanaka

安捷伦科技公司, 日本

关键词

镉, 氧化钼, 环境, 食品, CRM, 氢气原位质量

前言

镉 (Cd) 与砷 (As)、汞 (Hg) 以及铅 (Pb) 一样, 都是众所周知的有毒元素。国内以及国际法规严格控制这些元素在食品、药品、饮用水、废水以及其他基质中的最大浓度。在 Cd 的八种天然同位素中, 只有 ^{111}Cd 不受原子同量异位素 (一种其他元素的同位素, 这种同位素的质量数与镉同位素的质量数相同) 的直接重叠干扰, 然而即使 ^{111}Cd 也可能受 $^{95}\text{MoO}^+$ 的质谱干扰。幸运的是, Mo 在大多数样品中的浓度都很低, 四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 在氢气碰撞模式下可以消除干扰, 从而准确测定 Cd。但是, 有些情况下钼 (Mo) 的浓度较高, 为了准确测定 Cd, 我们需要一种更好的消除干扰的技术。本文介绍了在高浓度 Mo 的条件下, 使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 采用 MS/MS 氢气反应模式测定痕量 Cd。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #100。使用在线 ISTD 将内标物铟 (In) 加入到样品中。

等离子体条件和离子透镜调谐: RF 功率 = 1550 W; 采样深度 = 8.0 mm; 载气流速 = 1.01 L/min; 补偿气/稀释气体流速 (MUGS/DiGS) = 0.0 L/min; 软提取调谐: 提取透镜 1 = 0 V, 提取透镜 2 = -165 V, Omega 偏转电压 = -100 V, Omega 电压 = 11.4 V。

CRC 条件: H_2 流速为 9.0 mL/min, 八极杆偏转电压 = -22 V, 动能歧视 = +5 V。

采集参数: MS/MS H_2 原位质量法, 即在 m/z 111 处测定 ^{111}Cd , 四极杆设置为 Q1 = 111, Q2 = 111。

结果和讨论

优化 H_2 流速

图 1 (左图) 显示了 10 ppm Mo 与 10 ppm Mo + 1 ppm Cd 在 m/z 111 处的信号, 以 H_2 流速的函数作图。图 1 (右图) 显示的是在 10 ppm Mo 存在的情况下计算出的 Cd 的 BEC。随后的实验中采用 9.0 mL/min 的最佳池气体流速。

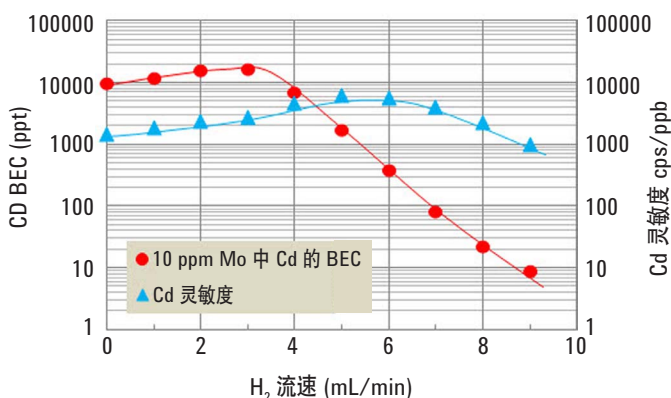
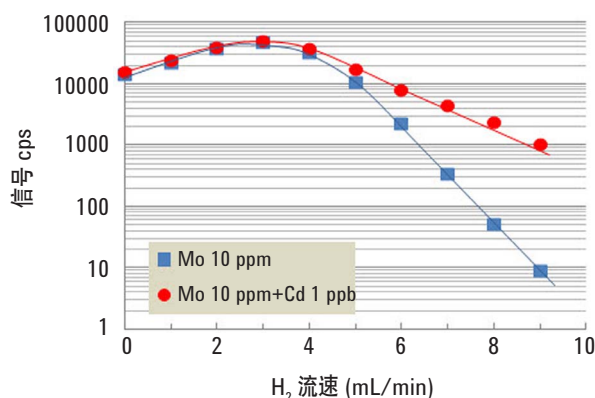


图 1. (左图): 10 ppm Mo 和 10 ppm Mo + 1 ppb Cd 在 m/z 111 处的信号, 以 H_2 流速作图。(右图): 在 10 ppm Mo 存在的情况下 Cd 的 BEC 估算值, 以 H_2 流速作图

为了检验 MS/MS 模式下使用池气体 H₂ 相较于无气体模式的有效性，我们进行了加标回收率实验。分别向浓度范围在 0.1-100 ppm 的一系列 Mo 基质溶液中添加 1 ppb Cd。加标实验的结果列于图 2 中。在无气体模式下，加入 1 ppb Cd 后溶液的定量误差随着 Mo 浓度的升高而大幅增大；相反，H₂ 反应模式下即使 Mo 的浓度达到 100 ppm，也能获得一致准确的结果。

方法验证：分析 CRM 中的 Cd

测定了四种不同 CRM 中的 Cd：NIST 1515 苹果叶、NIST 1573a 西红柿叶、NIST 1575a 松针和 NMIJ 7531a 糙米粉（日本国家计量院）每个样品都按照制造商推荐的程序微波消解，然后稀释并用 ICP-MS/MS 进行分析；最终的稀释倍数大约为 100-200。对每一种 CRM，均使用已开发的方法分析消解后的样品。另外各自又准备了一份 CRM 样品，向其中加入 10 ppm Mo，然后再分析。如表 1 所示，所有四种参比物的未加标样，以及加入高浓度 Mo 的平行样的回收率都很良好，表明使用该方法进行实际样品分析是有效可行的。

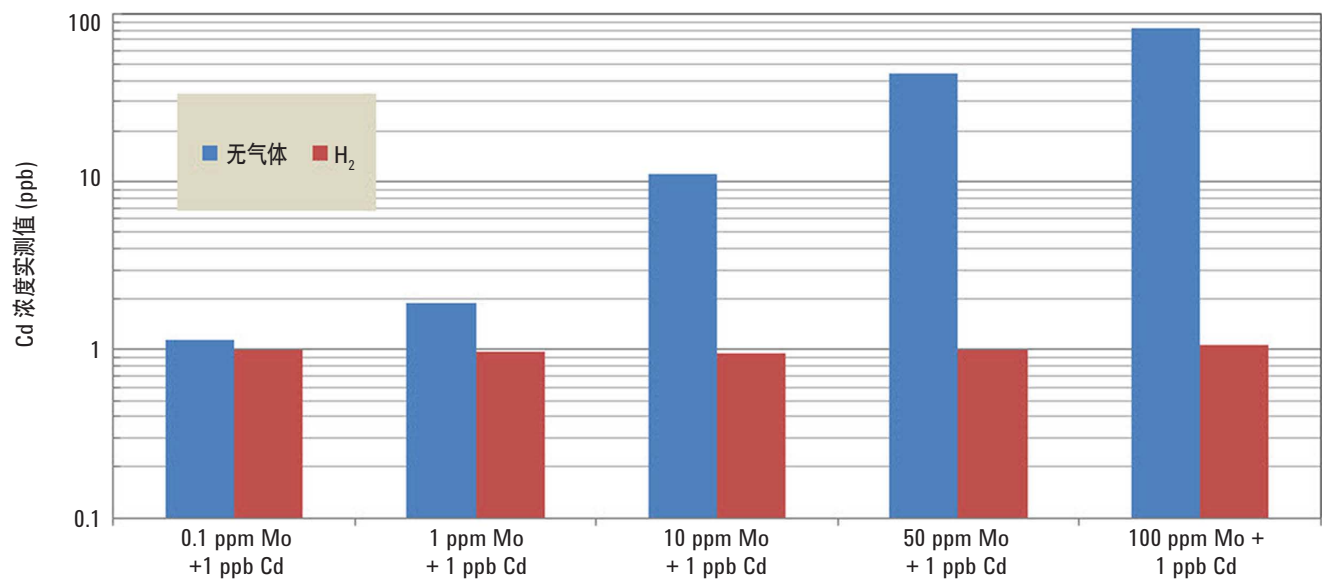


图 2. 无气体模式以及 MS/MS H₂ 模式下一系列 Mo 基质溶液中标 1 ppb Cd 的加标回收率

表 1. 使用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下以 H₂ 作为反应气测定四种 CRM 中的 Cd

CRM	认证值 mg/kg	没有添加 Mo		添加 10 ppm Mo	
		实测值 mg/kg	回收率 %	实测值 mg/kg	回收率 %
		mg/kg	%	mg/kg	%
NIST 1515 苹果叶	0.014	0.013	93	0.016	115
NIST 1573a 西红柿叶	1.52	1.496	98	1.475	97
NIST 1575a 松针	0.223	0.220	99	0.224	100
NMIJ 7531a 糙米粉	0.308	0.298	97	0.293	95

使用 ICP-MS/MS 测定氟的可行性研究

Noriyuki Yamada

安捷伦科技公司，日本

关键词

含氟多原子离子，钡，氧气原位质量，氨气质量转移

前言

使用常规四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 不能直接分析氟 (^{19}F)，因为在 m/z 19 处存在着由水产生的 $^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$ 和 $^1\text{H}^{18}\text{O}^+$ 的严重干扰，并且由于很难把氟原子转化成 ICP-MS 能测定的阳离子，因此 ICP-QMS 对 F 的检测灵敏度非常低。使用高分辨率 ICP-MS 能够解决干扰问题，但是灵敏度仍然是一个难题，因为 F 的电离能 (17.423 eV) 比 Ar 的电离能 (15.760 eV) 高，所以几乎没有 F 原子能在氩等离子体中离子化。

但是，等离子体中可以生成含氟的多原子离子 (XF^+)，通过测定这些多原子离子便可测定氟。如果某离子的 X^+-F 键解离能高并且 X 或 XF 的电离能低，那么这样的离子可以作为候选离子。由于等离子体中有氧气（氧气来源于水基质或空气）， XO^+ 或 XO 的生成往往会与 XF^+ 形成竞争。因此，为了有效生成 XF^+ ，要求 X^+-O 和 $\text{X}-\text{O}$ 键的解离能要低 (X^+ 和 X 对 O 的亲合力低)。基于钡的热化学性质 (表 1)，在本可行性研究中我们选择钡作为 “X”。

实验部分

仪器：Agilent 8800 #200, Micromist 雾化器。

等离子体条件和离子透镜调谐：RF 功率 = 1500 W；采样深度 = 8 mm；载气流速 = 1.00 L/min；样品提升速率 = 0.33 mL/min；100 ppm Ba 提升速率 = 0.03 mL/min；补偿气流速 = 0.32 L/min；提取透镜 1 = -150 V；提取透镜 2 = -4 V。

CRC 条件： O_2 流速为 1 mL/min (100%)，八极杆偏转电压 = -60 V；动能歧视 = -10 V；10% NH_3 /90% He 流速为 8.5 mL/min (85%)；八极杆偏转电压 = -20 V，动能歧视 = -10 V。

采集参数：MS/MS O_2 原位质量和 MS/MS NH_3 质量转移。 BaF 和 $\text{BaF}(\text{NH}_3)_3$ 每个质量数的积分时间 = 1 秒； $\text{BaF}(\text{NH}_3)_4$ 每个质量数的积分时间 = 10 秒。

为了在等离子体中形成 BaF^+ ，将 Ba 溶液与氟标准溶液以 1:10 的固定混合比在线混合（在进入雾化器之前混合）。在常规等离子体条件下， BaO^+/Ba^+ 比值大约为 11% 时能够有效形成 BaF^+ 。如果等离子体温度过高， BaF^+ 可能会分解，生成的 BaF^+ 的数量会有所减少。而如果等离子体的温度过低，生成的 BaF^+ 也会减少，因为这种条件下会生成 BaO^+ ，或者还可能生成 BaO 。 BaF^+ 的信号强度与 Ba 的浓度成正比，Ba 的浓度固定在大约 10 ppm（混合后）。

表 1. 对氟有亲和力的元素的气态热化学性质*

元素 X	$D_0(\text{X}^+-\text{F})$	IP (X)	$D_0(\text{X}-\text{F})$	IP (XF)	$D_0(\text{X}^+-\text{O})$	$D_0(\text{X}-\text{O})$
C	7.77	11.27	5.60	9.11	8.35	11.15
Al	3.16	5.99	6.99	9.73	1.81	5.31
Si	7.01	8.15	5.69	7.54	4.99	11.49
Ba	6.39	5.21	5.98	4.70	5.60	5.80
La	6.83	5.61	6.86	5.56	8.73	8.50
Eu	6.05	5.67	5.59	5.90	4.00	5.90

*单位: eV。 $D_0(\text{A}-\text{F})$ 为 A-F 键的解离能 (A 对 F 的亲合力)，IP(B) 为 B 的电离能

采用 MS/MS 模式消除干扰

$^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^+$ ($m/z = 157$) 会受 $^{138}\text{Ba}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ 的干扰。我们测试了以 O_2 和 NH_3 作为反应气减少干扰的效果。结果发现，在 高能反应模式下（八极杆偏转电压 $< -50\text{ V}$ ），与 BaF^+ 相比， BaOH^+ 可以更有效地与 O_2 反应。因此，在 MS/MS 模式下，我们选择了质量对 ($\text{Q1} \rightarrow \text{Q2}$) = ($157 \rightarrow 157$) 在 O_2 模式下测定 BaF^+ 。将 Q1 设置为 157 amu ，能够阻止 $^{138}\text{Ba}^+$ 进入反应池，并能避免不必要的反应形成新的干扰。

NH_3 在高流速下与 BaF^+ 反应生成 $\text{BaF}(\text{NH}_3)_n^+$ ， $n = 2, 3$ 和 4 。丰度最高的产物离子是 $m/z = 208$ 的 $\text{BaF}(\text{NH}_3)_3^+$ ，但是 $m/z = 225$ 的 $\text{BaF}(\text{NH}_3)_4^+$ 的信号背景比值或 BEC 更好。 NH_3 模式下选择的质量对为 ($\text{Q1} \rightarrow \text{Q2}$) = ($157 \rightarrow 208$) 和 ($157 \rightarrow 225$)。

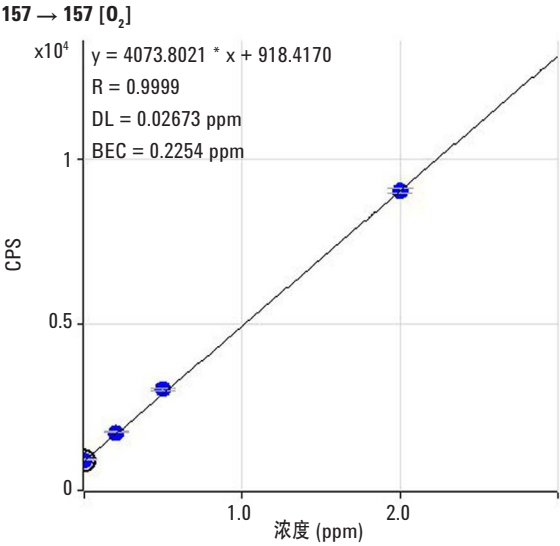


图 1. O_2 模式下 F 的校准曲线（以 BaF^+ 的形式进行测定）

结果和讨论

图 1 和图 2 显示的是去离子水中氟的校准曲线，氟的最高浓度为 2 mg/L (ppm) 。 O_2 模式下得到的检测限最低 (27 ppb)。在 NH_3 模式下通过测定 $\text{BaF}(\text{NH}_3)_4^+$ 可以获得最低 BEC (87 ppb)。表 2 给出了文献以及本研究中 F 的 BEC 和 DL。

结论

从初步研究结果中可以清楚地看到，8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下可以精确控制反应化学，为使用 ICP-MS 测定 F 提供了一种新的技术方法。除了能获得可以与已发表的传统四极杆 ICP-MS 或高分辨率 ICP-MS 相媲美的检测限以外，8800 ICP-MS/MS 在监测特定反应转化物方面表现出了无与伦比的灵活性，而这一点对于方法开发来说尤为重要。

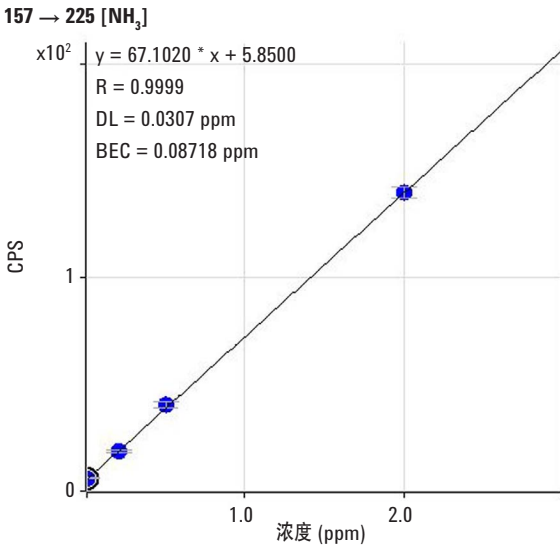


图 2. NH_3 模式下 F 的校准曲线（以 $\text{BaF}(\text{NH}_3)_4^+$ 的形式进行测定）

表 2. ICP-MS 测定氟的分析性能

分析物离子	灵敏度 [cps/ppm]	BEC [ppm]	DL [ppm]	技术与参考文献
F^-	60000	NA	0.11	阴离子模式 ICP-MS, Appl.Spectrosc, 42, 425 (1988)
F^+	3000	NA	0.023	He-ICP-MS, Japan analyst 52(4), 275-278, 2003
Al^+ (AlF^{2+} 配合物)	NA	0.0033	0.0001	IC-ICP-MS (间接测定); Analyst.1999 Jan;124(1):27-31
F^+	26	2.05	5.07	HR-ICP-MS; J. Anal. At. Spectrom, 18, 1443, 2003
BaF^+	4073	0.23	0.027	ICP-MS/MS, O_2 模式, 本文
$\text{BaF}(\text{NH}_3)_3^+$	929	0.17	0.043	ICP-MS/MS, NH_3 模式, 本文
$\text{BaF}(\text{NH}_3)_4^+$	67	0.087	0.031	ICP-MS/MS, NH_3 模式, 本文

ICP-MS/MS 在氧气反应模式下准确测定复杂样品中的痕量砷

Ed McCurdy, Glenn Woods

安捷伦科技（英国）有限公司

关键词

砷, 锆, 双电荷离子干扰, 氧气质量转移

前言

砷 (As) 的第一电离能很高, 单一同位素的质量数为 75, 是最难使用 ICP-MS 准确测定的元素之一, 复杂基质中的砷更是如此。ArCl⁺ 和 CaCl⁺ 会在质量数 75 处与 As⁺ 重叠而引起多原子干扰, 这个干扰可以通过四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 在氦气碰撞模式下有效消除, 但是碰撞模式无法消除来自 ¹⁵⁰Nd⁺⁺ 和 ¹⁵⁰Sm⁺⁺ 的双电荷离子干扰。四极杆质谱仪是根据离子的质荷比 (m/z) 来分离离子的, 所以双电荷离子会在其真实质量数的二分之一处出现; 因此 ¹⁵⁰Nd⁺⁺ 和 ¹⁵⁰Sm⁺⁺ 会在质量数 75 处与 As 重叠。

氧气反应模式 (O₂ 模式) 能够解决双电荷离子重叠问题, 因为 As 可以与 O₂ 反应生成分子离子 ⁷⁵As¹⁶O⁺ 在 m/z 91 处被测定, 这样就能与二价钕 (Nd) 和钐 (Sm) 分开, 因为二价 Nd 和 Sm 不会形成含氧原子的分子离子。但是, AsO⁺ 分子离子又会受锆 (Zr) 同位素 ⁹¹Zr⁺ 的重叠干扰。因此, ICP-QMS 在 O₂ 反应模式下通过以 AsO⁺ 的形式测定 As 时, 样品中的 Zr 可能会影响结果的准确性。

ICP-MS/MS 可以解决这一问题, 因为 MS/MS 模式下, 第一个四极杆 (Q1) 可以排除 m/z 75 以外的所有质量数 (包括 ⁹¹Zr⁺ 离子), 确保在不受重叠干扰的情况下测定 AsO⁺ 分子离子。因此, ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下可以准确测定含有 Cl、Ca、Nd、Sm 和 Zr 或它们任意组合的复杂样品中的 As。

实验部分

试剂和样品制备: 使用单元素储备液 (Spex CertiPrep, Claritas 级) 制备所有的样品基质。谱图的说明中给出了酸基质以及元素标准品的浓度, 代表了常见的 ICP-MS 样品酸基质 (稀 HNO₃/HCl) 以及基质水平。

研究的样品基质包括:

- 稀硝酸 (1% HNO₃)
- 稀盐酸 (5% HCl)
- 钙 (100 ppm)
- 钕和钐 (每种元素 1 ppm)
- 锆 (0.5 ppm)

仪器: Agilent 8800 #100。

等离子体条件和离子透镜调谐: 预设等离子体/通用, 软提取调谐: 提取电压 1 = 0 V, 提取电压 2 = -170 V。

采集条件: 为了研究不同池模式消除干扰的性能, 我们采用了四种操作模式:

- 单四极杆 (SQ); 无气体
- 单四极杆 (SQ); 碰撞模式, 使用流速为 4 mL/min 的氦气 (He) 作为池气体
- 单四极杆 (SQ); 碰撞模式, 使用流速为 0.2 mL/min 的氧气 (O₂) 作为池气体
- MS/MS; 反应模式, 使用流速为 0.2 mL/min 的 O₂ 作为池气体

无气体模式以及 He 模式下 KED 偏置电压为 +5 V, O₂ 模式下为 -8 V。

三种“单四极杆”模式代表了常规 ICP-QMS 在碰撞模式或反应模式下的性能。MS/MS 模式为 8800 ICP-MS/MS 的串联质谱仪配置所独有。

结果和讨论

图 1a、1b 和 1c 表明使用 He 作为池气体的单四极杆模式可以有效消除常见的 m/z 75 处 ArCl^+ 和 CaCl^+ 对 As^+ 的多原子干扰，但是对 $\text{Nd}^{++}/\text{Sm}^{++}$ 的干扰却无能为力。

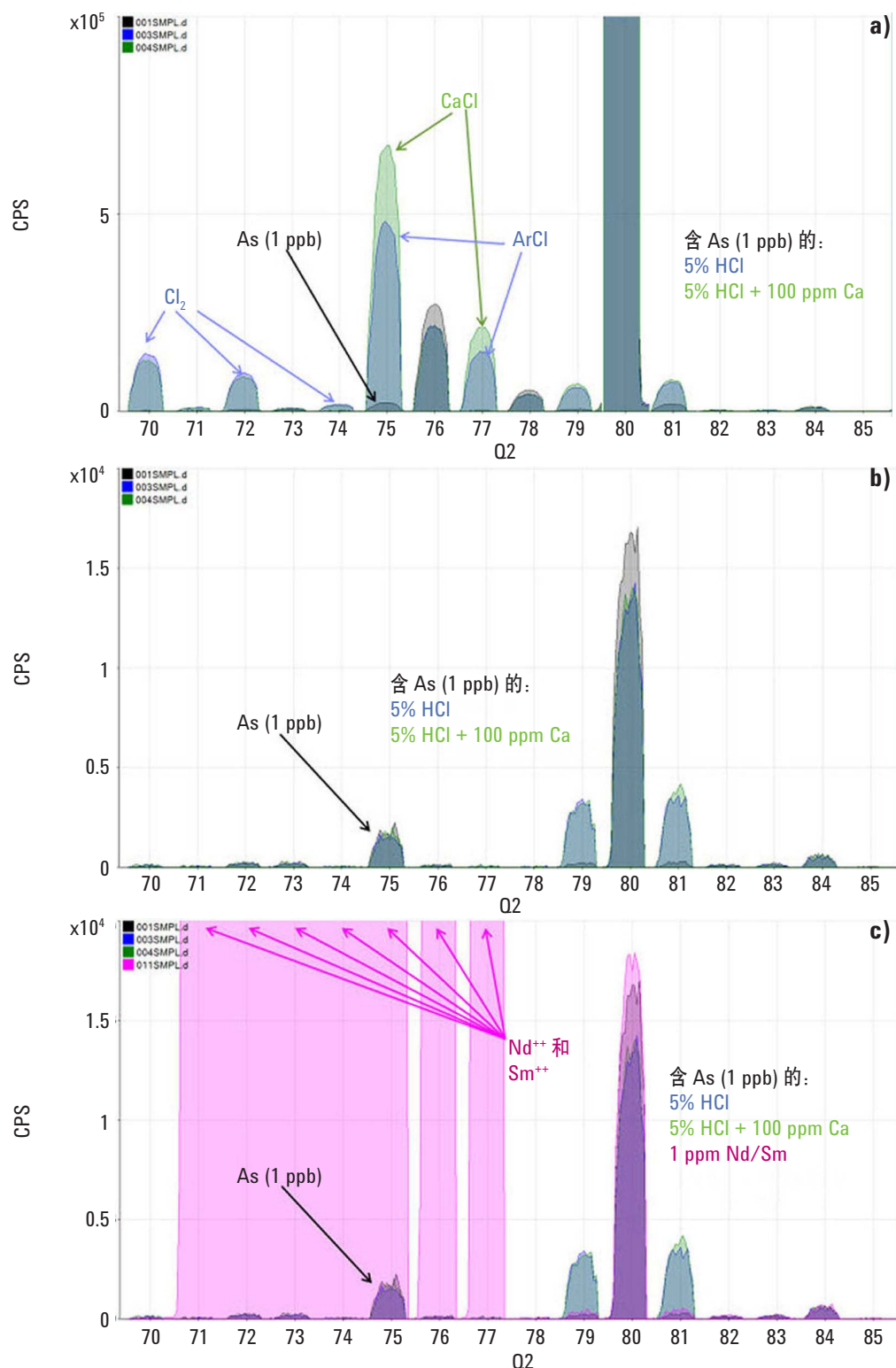


图 1. a) 无气体模式下, ArCl^+ 和 CaCl^+ 在 m/z 75 处对 As^+ 的多原子干扰; b) He 碰撞模式下消除了 ArCl^+ 和 CaCl^+ 多原子干扰; c) He 碰撞模式无法消除 Nd^{++} 和 Sm^{++} 在 m/z 75 处的干扰

图 2a 和 2b 表明，在以 O_2 为反应气的单四极杆模式下，可以通过质量转移将 As 转化成新的 AsO^+ 分子离子 (m/z 91)，从而成功消除二价 Nd 和 Sm 干扰，但是 ICP-QMS 在 O_2 反应模式下无法消除 $^{91}Zr^+$ 对 AsO^+ 分子离子的重叠干扰。

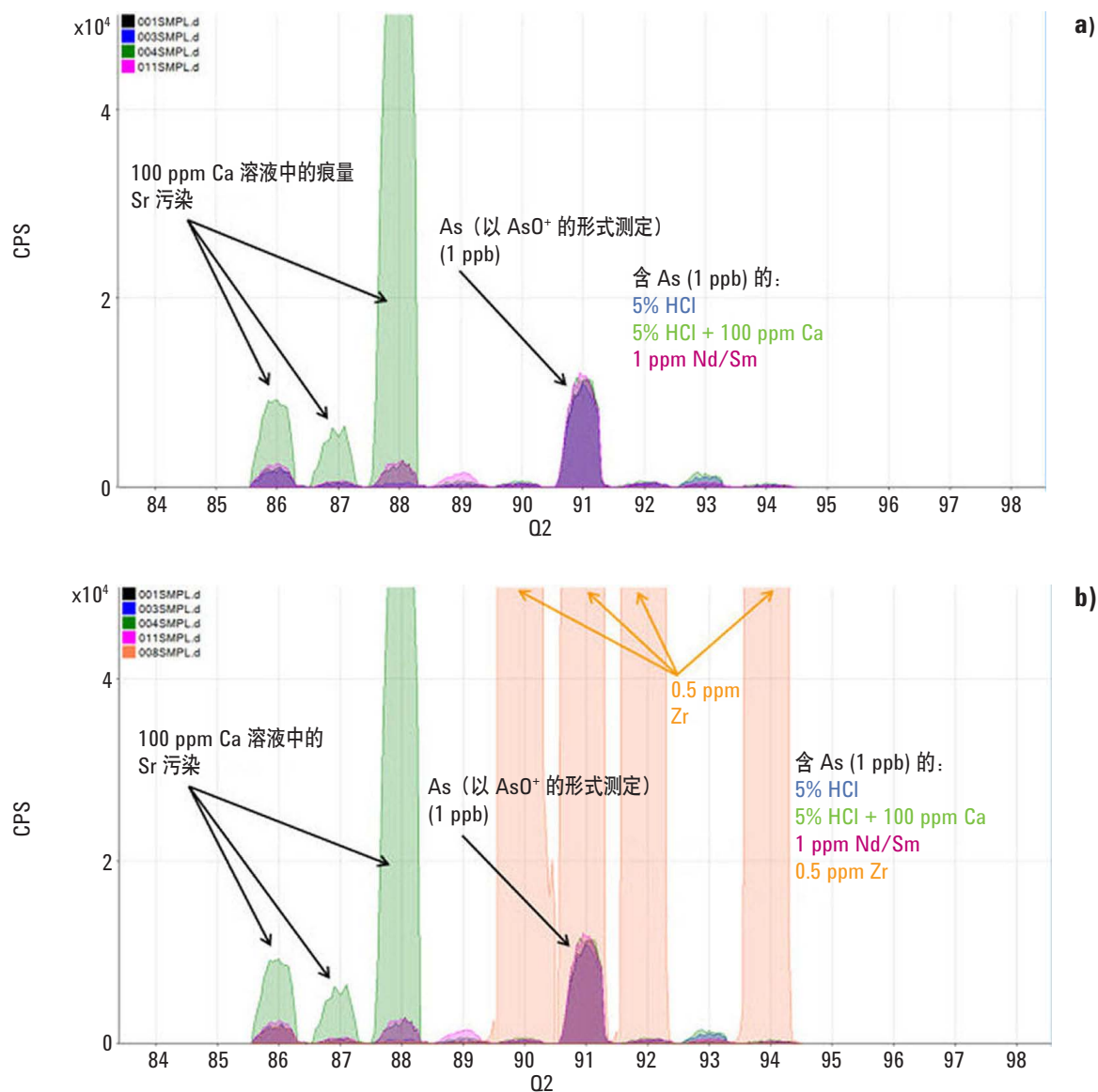


图 2. a) 在 $SQ O_2$ 反应模式下通过在 m/z 91 处测定 AsO^+ 离子来测定 As，从而消除 Nd^{++} 和 Sm^{++} 在 m/z 75 处的干扰；b) $SQ O_2$ 反应模式无法消除 $^{91}Zr^+$ 对 AsO^+ 分子离子的重叠干扰

图 3 表明 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下使用 O_2 反应气，能可靠、一致地测定所有基质中的 As（以 AsO^+ 的形式测定）。通过将 As 质量转移至 m/z 91，可以消除原来在 m/z 75 处的所有多原子以及双电荷离子干扰；在 MS/MS 模式下 Q1 剔除了 $^{91}Zr^+$ 离子，从而也就消除了 $^{91}Zr^+$ 在 m/z 91 处对 AsO^+ 分子离子的潜在干扰。

结论

结合 O_2 反应模式和 MS/MS 操作，8800 ICP-MS/MS 提供了一种准确测定复杂样品中的 As 的可靠方法。 O_2 模式下可以通过质量转移将 As 转化为 AsO^+ 分子离子后，在 m/z 91 处测定，从而消除所有在 As 原始质量数 (m/z 75) 处，对 As 的测定产生影响的多原子干扰以及双电荷离子干扰。此外，8800 ICP-MS/MS 独有的 MS/MS 模式还可以消除天然离子在 m/z 91 处的潜在干扰，因为在测定 As 时将 Q1 设为 m/z 75，可排除 m/z 75 以外的所有离子。

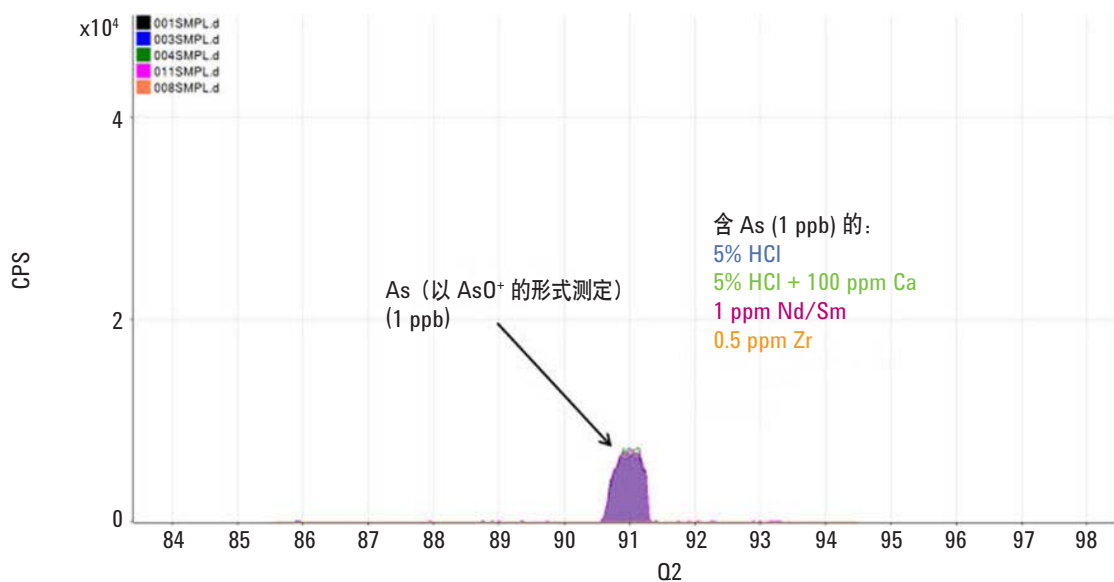


图 3. MS/MS 质量转移 O_2 反应模式可以一致、无干扰地以 AsO 的形式测定所有基质中的 As

采用 O₂ 池气体避免对反应子离子形成质谱重叠：比较四极杆 ICP-MS 和 ICP-MS/MS

Ed McCurdy

安捷伦科技（英国）有限公司

关键词

钛，反应化学，氧气质量转移

前言

8800 ICP-MS/MS 以化学反应为基础开辟了许多消除干扰的新方法以及新的应用前景。8800 ICP-MS/MS 的主要优点是它独有的串联质谱仪配置可以在 MS/MS 模式下运行。在 MS/MS 模式中，第一个四极杆 (Q1) 作为单位质量过滤器，精确选择进入反应池的离子，从而控制可能发生的反应过程。对于相同的化学反应来说，8800 ICP-MS/MS 与常规的四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 完全不同，因为 ICP-QMS 无法在离子进入反应池前消除它们，也就不能选择参与反应的离子。

这种差异在许多反应化学中都很明显，包括原位质量测定（干扰离子可参与反应并且与分析物离子分离开，这样可以在分析物离子原始质量数处对它们进行测定）和质量转移法（分析物离子可参与反应，它们被转移到新的分子离子质量数处，从而不受原始质量数处的重叠干扰）。ICP-QMS 中分

析物的子离子通常会受到重叠干扰，导致结果发生严重错误，尤其是当样品间的样品基质或共存分析物浓度各不相同时更是如此。

在本文中，我们使用 ICP-QMS（8800 ICP-MS/MS 在单四极杆模式下运行，Q1 作为带通滤质器）和 ICP-MS/MS（8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下运行）采用氧气反应模式（O₂ 模式），通过测定 TiO⁺ 子离子来测定钛 (Ti)，以比较两者的性能。

表 1 列出了氧气反应气模式下会对 TiO⁺ 分子离子的测定发生重叠干扰的天然离子。需要注意的是，常规四极杆 ICP-MS 无法通过反应池带通的设置来消除这些天然离子重叠干扰，因为这些干扰发生在与待测元素离子相同的质量数处。

实验部分

为了进行质谱比较，采集了质量数范围从 m/z 60 到 69 的扫描数据，涵盖了 Ti 在 O₂ 反应模式下生成的 TiO⁺ 子离子的质量数。

仪器：Agilent 8800 #100。

等离子体条件和离子透镜调谐：预设等离子体/通用，软提取调谐：提取电压 1 = 0 V，提取电压 2 = -180 V。

CRC 条件：池气体 = O₂，流速 0.3 mL/min，八极杆偏置电压 = -5 V，动能歧视电压 = -7 V。

采集参数：扫描范围 = m/z 60 至 69；每个峰采集的数据点 = 20；每个质量数的积分时间 = 1 秒。

表 1. O₂ 反应模式下会对 TiO⁺ 分子离子的测定产生潜在重叠干扰的天然离子

母离子 (Q1)	子离子 (Q2)	来自于其他分析物的潜在重叠干扰		
Ti	TiO	Ni	Cu	Zn
46	62	⁶² Ni	—	—
47	63	—	⁶³ Cu	—
48	64	—	—	⁶⁴ Zn
49	65	—	⁶⁵ Cu	—
50	66	—	—	⁶⁶ Zn

结果和讨论

单四极杆 (SQ) 模式和 MS/MS 模式下，测定的 TiO^+ 的对比结果见图 1 和图 2 中的重叠谱图。图 1 和图 2 都给出了质量数 62、63、64、65 和 66（这几个质量数分别来自 Ti 质量数为 46、47、48、49 和 50 的五种同位素）处的 TiO^+ 离子，两种模式下采用了相同的 O_2 反应模式条件。重叠谱图中测定的四种溶液分别为：

- 1. 含 1 ppb Ti 的 1% HNO_3
- 2. 含 1 ppb Ti + 10 ppb Ni 的 1% HNO_3
- 3. 含 1 ppb Ti + 10 ppb Cu 的 1% HNO_3
- 4. 含 1 ppb Ti + 10 ppb Zn 的 1% HNO_3

单四极杆模式下的重叠谱图（见图 1）表明， TiO^+ 五种同位素的峰可以与 1 ppb Ti 样品的理论同位素模板相匹配。但

是，在含 Ni、Cu 和 Zn 的其他样品中，所有的 TiO^+ 子离子都受到了天然 Ni (m/z 62)、Cu (m/z 63 和 65) 以及 Zn (m/z 64 和 66) 离子的严重重叠干扰。在四极杆 ICP-MS O_2 反应模式下，如果这些常见元素的浓度未知或者多变，则会得到 Ti（以 TiO^+ 的形式测定）的错误测定结果。

与此相反，MS/MS 模式下的重叠谱图（见图 2）表明，所有五种 TiO^+ 分子离子在四种溶液中都可以获得一致的测定结果。Ni、Cu 和 Zn 等其他元素的存在不会影响 TiO^+ 的峰，所有五种 TiO^+ 分子离子都可以用于测定这类不同样品中的 Ti，并且结果都很可靠。这表明 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下可以简化方法开发过程，因为对不同类型的样品均可采用一致的池条件、采集参数以及同位素选择。另一个好处是在相同的池条件下可以消除所有同位素的干扰，因此可以使用二级（或辅助定量）同位素进行数据确认或同位素分析。

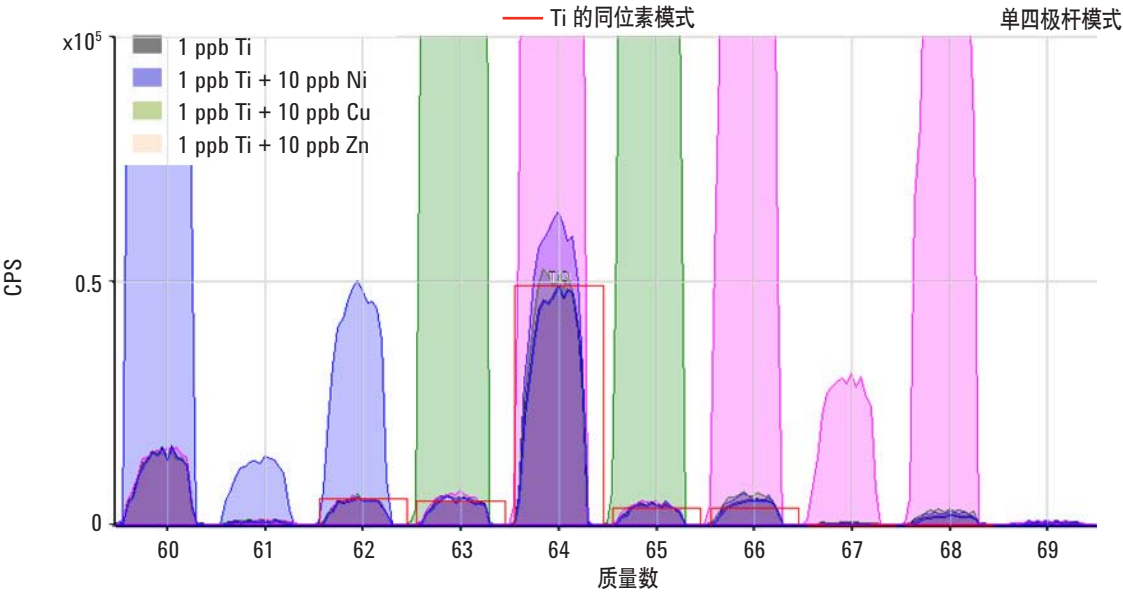


图 1. 使用 SQ 模式测定不同样品中的 TiO^+ 子离子的重叠谱图（样品组成见文字说明）

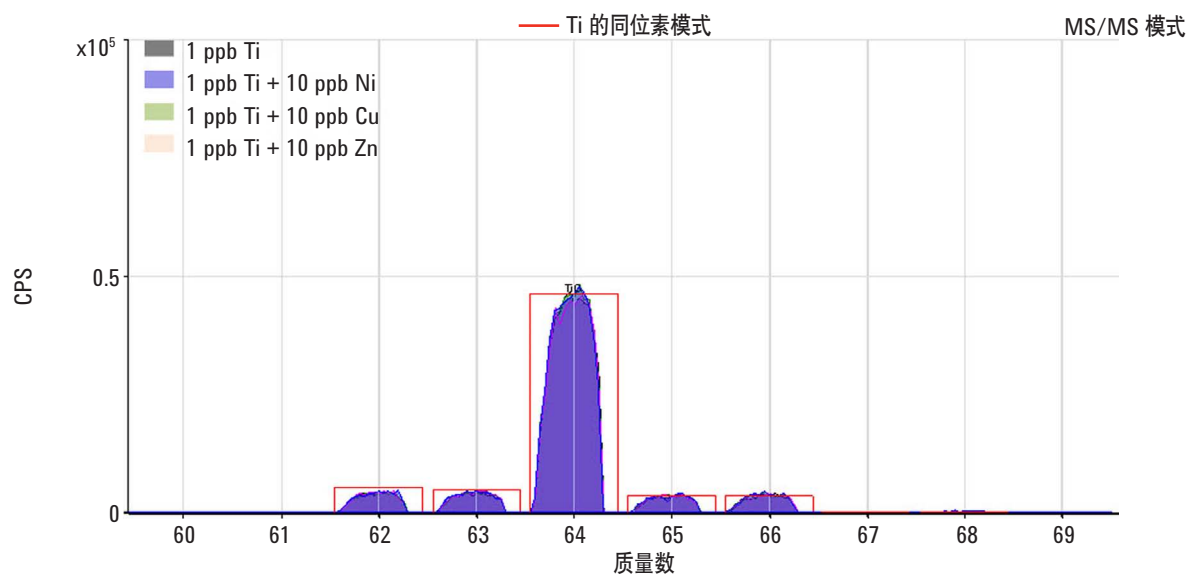


图 2. 在 MS/MS 模式下测定不同样品中的 TiO^+ 子离子的重叠谱图（样品组成见文字说明）

结论

本文中的对比谱图表明，与采用带通滤质器的反应池模式的常规四极杆 ICP-MS 相比，ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下能够提高结果的准确度和一致性。通过排除那些能在分析物子离子的质量数处出现的非目标天然离子，MS/MS 能够消除潜在的干扰。因此方法开发变得更简单、更一致，同时也提高了复杂多变样品中易受干扰待测元素测定的准确度和一致性。

消除贵金属同位素的复杂质谱干扰

Naoki Sugiyama
安捷伦科技公司，日本

关键词
铂族元素，金，银，矿石勘探，地球化学，环境，催化转换器，氨气

前言

精确测定贵金属 — 包括铂族元素（PGE：钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os)、铱 (Ir) 和铂 (Pt)）以及金 (Au) 和银 (Ag)，在矿石勘探以及地球化学等领域都备受关注，这类金属越来越多地用于工业应用，包括高端材料与合金、医疗器械以及制药行业催化剂的生产。贵金属中的某些元素可用于汽车的催化转换器，因此也需要对这些元素进行环境监测。由于 ICP-MS 灵敏度高并能进行多元素分析，因而被广泛用于贵金属的测定和监测。但是，贵金属的分析非常具有挑战性，因为这些金属的浓度通常很低，而且很容易受到严重的质谱重叠干扰。

表 1 列出了贵金属元素每个同位素的干扰物和丰度 (%)（用黄色突出显示的同位素代表使用 ICP-MS 测定时的推荐同位素）。人们开发了多种方法试图解决干扰问题，比如数学校正、基质去除以及高分辨率扇形磁场 (HR)-ICP-MS。但是，目前商用 HR-ICP-MS 仍无法达到分离某些干扰物质的质量分辨率。例如，为了将 $^{103}\text{Rh}^+$ 和 $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{105}\text{Pd}^+$ 和 $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ 以及 $^{109}\text{Ag}^+$ 和 $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$ 分开，需要的质量分辨率 ($M/\Delta M$) 分别为 102900、27600 和 31500；而商用 HR-ICP-MS 的最大分辨率仅为 10000。我们使用了 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式采用氨气作为反应气以消除对贵金属的多种复杂干扰。

表 1. 贵金属每个同位素的丰度 (%) 以及它们的干扰物

m		96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
元素	Ru	5.54		1.87	12.76	12.6	17.06	31.55		8.62						
	Rh								100							
	Pd							1.02		11.14	22.33	27.33		26.46		11.72
	Ag												51.84		48.16	
干扰物	原子	Zr, Nb, Mo		Mo		Mo						Cd		Cd		Cd
	MH			MoH	MoH		MoH									
	MO, MOH	SeO, BrOH		SeO		SrO	RbO	SrO	SrO, RbO	SrO	YO, SrOH	YOH, ZrO	ZrO	ZrO, MoO	NbO	ZrO, MoO
	氢化物			NiAr		NiAr	NiAr	NiAr	CuAr	ZnAr	CuAr	ZnAr	ZnAr	ZnAr		
	其他			CuCl	ZnCl	CuCl	ZnCl	CuCl, ZnCl	ZnCl, Pb ⁺⁺	ZnCl	ZnCl					

m		184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198
元素	Os	0.02		1.59	1.96	13.24	16.15	26.26		40.78						
	Ir								37.3		62.7					
	Pt							0.014		0.782		32.97	33.83	25.24		7.163
	Au														100	
干扰物	原子	W		W	Re									Hg		Hg
	MH				WH											
	MO, MOH			YbO	YbO	YbO	YbO	YbO	LuO	YbO, LuO, HfO	HfO	HfO	HfO	HfO	TaO, HfOH	Wo, TaOH
	氢化物	NdAr	NdAr	NdAr	SmAr	SmAr, NdAr	SmAr	SmAr, NdAr	EuAr	SmAr	EuAr	SmAr, GdAr	GdAr	GdAr	GdAr	GdAr
	其他															

实验部分

仪器：Agilent 8800 #100。

等离子体条件：预设等离子体/低基质。

离子透镜调谐：软提取调谐：提取电压 1 = -3 V，提取电压 2 = -200 V。

CRC 条件：MS/MS 模式下使用 NH_3 (He 中混入 10% NH_3) 作为 CRC 气体。

在初步优化研究的基础上，使用了三种不同的 NH_3 气体流速（低 (L)、中 (M) 和高 (H)）。池条件见表 2。我们还采用了无气体模式以便进行比较。

表 2. CRC 条件

	无气体	NH ₃ -L	NH ₃ -M	NH ₃ -H
池气体	na	NH ₃	NH ₃	NH ₃
气体流速 (mL/min)	na	2.0	3.0	5.0
八极杆偏置电压 (V)	-8	-5	-10	-12
动能歧视电压 (V)	+5	-8		
池出口电压 (V)	-90			
偏转透镜电压 (V)	20	10	6	2
板透镜电压 (V)	-110			

方法

采用外标法测定了一系列合成基质样品中贵金属的 BEC。使用标准的 ISTD 混合 T 型接头将内标物 (ISTD) 铟 (In) 与样品在线混合。每个同位素积分时间为 1 秒，重复测定 3 次（空白重复测定 7 次）。

样品以及样品制备

使用单元素储备液制备标准品和基质样品，储备液购自 Kanto Chemical 有限公司（日本埼玉），REE 混合物标准品 XSTC-1 购自 Spex certiPrep。所有溶液最后稀释成含 1% HNO_3 和 3% HCl 的酸混合物。

结果

基质干扰研究

表 3 和表 4 概括了分析单个合成基质空白溶液的质谱干扰的研究结果。其中表 3 给出了在无气体模式下测定每个基质空白的干扰物（用 BEC (ppb) 表示）。正如表 1 预期的那样，合成基质会显著提高除了 Ru 之外所有分析元素的主同位素以及二级同位素的 BEC (> 1 ppb)；在 10 ppm Pb & 1 ppm Hg 混合物中，Rh 的 BEC 略有增加（约 0.5 ppb）。

表 4 给出了使用 NH_3 反应模式获得的结果。我们研究了每种元素的最好 NH_3 流速，采用了三种气体流速（低：2.0 mL/min，中：3.0 mL/min，以及高：5.0 mL/min）。最佳同位素及方法在表中用粗体突出显示。可以很清楚地看出， NH_3 反应模式能够有效消除对所有分析元素的干扰，使所有基质中首选同位素/池模式的 BEC < 0.1 ppb。8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式消除干扰的原理如下：

- **Ru**：采用 $\text{NH}_3\text{-M}$ 原位质量法可以消除来自 Zn 和 Mo 的轻微干扰
- **Rh**：采用 $\text{NH}_3\text{-M}$ 原位质量法可以消除 Pb^{++} 干扰
- **Pd**： SrOH^+ 和 YO^+ 严重干扰 ^{105}Pd ，而 ^{105}Pd 是唯一不受原子同量异位素干扰的 Pd 同位素。 $\text{NH}_3\text{-H}$ 原位质量法可以消除这些干扰
- **Ag**：采用 $\text{NH}_3\text{-H}$ 原位质量法可以消除 ZrO^+ 对 ^{107}Ag 和 ^{109}Ag 的严重干扰
- **Os**： YbO^+ 会干扰 $^{188}\text{Os}^+$ 和 $^{189}\text{Os}^+$ 。 Os^+ 在 NH_3 模式下的灵敏度低，但是 Os^+ 可以形成 OsNH^+ 子离子， $\text{NH}_3\text{-L}$ 质量转移法可以获得最佳结果
- **Ir**： LuO^+ 和 HfO^+ 分别对 $^{191}\text{Ir}^+$ 和 $^{193}\text{Ir}^+$ 形成干扰。 $\text{NH}_3\text{-M}$ 质量转移法可以消除 $^{191}\text{Ir}^+$ 的干扰，因为 Ir^+ 可以生成子离子 IrNH^+
- **Pt**： HfO^+ 严重干扰 $^{195}\text{Pt}^+$ 。虽然对 $^{198}\text{Pt}^+$ 的重叠并不明显，但 $^{198}\text{Pt}^+$ 受到来自 $^{198}\text{Hg}^+$ 的原子同量异位素干扰。不过 NH_3 可以有效中和 Hg^+ ，所以可以无干扰测定 $^{198}\text{Pt}^+$
- **Au**： $\text{NH}_3\text{-M}$ 质量转移法可以消除来自 TaO^+ 和 HfOH^+ 的严重干扰。 Au^+ 可以形成分子离子 $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$

表 3. 汇总了无气体模式下的质谱干扰，并给出了每种基质空白中分析元素的 BEC (ppb)。显著影响分析物 BEC 的基质重叠用红色 (BEC > 10 ppb) 和橙色 (BEC > 1 ppb) 标记

	Ru		Rh	Pd	Ag		Os		
同位素	99	101	103	105	107	109	188	189	
NH ₃ 流速 mL/min	NA								
方法	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量		原位质量
质量对	99-99	101-101	103-103	105-105	107-107	109-109	188-188		189-189
10 ppm Cu Zn	0.058	0.041	0.138	0.328	0.064	0.061	0.000		0.000
10 ppm Sr Rb	0.000	0.034	0.150	4.39	0.005	0.001	0.000		0.000
10 ppm Ni	0.007	0.019	0.000	0.022	0.012	0.016	0.000		0.000
10 ppm Mo	0.059	0.018	0.000	0.004	0.000	0.018	0.000		0.000
10 ppm Pb, 1 ppm Hg	0.000	0.000	0.472	0.002	0.033	0.034	0.000		0.000
10 ppm Zr Nb	0.000	0.000	0.000	0.022	21.9	1.59	0.000		0.000
10 ppm REE	0.004	0.000	0.009	165	0.147	0.005	2.78		2.99
10 ppm Ta	0.008	0.000	0.000	0.004	0.003	0.000	0.000		0.000
10 ppm Hf	0.000	0.000	0.000	0.004	0.312	0.026	0.000		0.000
10 ppm W	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000		0.000

表 3. 续

	Ir			Pt			Au	
同位素	191	193		195	198		197	
NH ₃ 流速 mL/min	NA							
方法	原位质量		原位质量		原位质量		原位质量	
质量对	191-191		193-193		195-195		198-198	197-197
10 ppm Cu Zn	0.003		0.002		0.000		0.279	0.001
10 ppm Sr Rb	0.002		0.000		0.001		0.310	0.004
10 ppm Ni	0.009		0.004		0.002		0.444	0.011
10 ppm Mo	0.000		0.000		0.000		0.295	0.000
10 ppm Pb, 1 ppm Hg	0.002		0.002		0.000		1293	0.000
10 ppm Zr Nb	0.002		0.775		1.98		3.17	0.417
10 ppm REE	123		0.712		0.788		2.17	0.138
10 ppm Ta	0.000		0.000		0.244		114	284
10 ppm Hf	0.071		28.1		70.9		2.34	14.1
10 ppm W	0.001		0.000		0.000		19.6	0.002

表 4. 汇总了 MS/MS NH₃ 反应池模式下的质谱干扰，并给出了每种基质空白中分析元素的 BEC (ppb)。显著影响分析物 BEC 的基质重叠用红色 (BEC > 10 ppb) 和橙色 (BEC > 1 ppb) 标记

	Ru		Rh	Pd	Ag		Os			
同位素	99	101	103	105	107	109	188		189	
NH ₃ 流速 mL/min	3.0		3.0	5.0	5.0		2.0			
方法	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量	原位质量	质量转移	原位质量	质量转移
质量对	99-99	101-101	103-103	105-105	107-107	109-109	188-188	188-203	189-189	189-204
10 ppm Cu Zn	0.000	0.000	0.000	0.001	0.061	0.057	0.000	0.000	0.001	0.002
10 ppm Sr Rb	0.000	0.005	0.016	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
10 ppm Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000
10 ppm Mo	0.005	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
10 ppm Pb, 1 ppm Hg	0.000	0.000	0.000	0.001	0.033	0.035	0.000	0.000	0.001	0.000
10 ppm Zr Nb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001
10 ppm REE	0.000	0.000	0.000	0.014	0.004	0.004	2.79	0.003	5.85	0.010
10 ppm Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000
10 ppm Hf	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.058	0.000
10 ppm W	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000

表 4. 续

	Ir				Pt				Au	
同位素	191		193		195		198		197	
NH ₃ 流速 mL/min	3.0				5.0		3.0		3.0	
方法	原位质量	质量转移	原位质量	质量转移	原位质量	质量转移	原位质量	质量转移	原位质量	质量转移
质量对	191-191	191-206	193-193	193-208	195-195	195-229	198-198	198-232	197-197	197-231
10 ppm Cu Zn	0.004	0.000	0.003	0.004	0.003	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
10 ppm Sr Rb	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10 ppm Ni	0.004	0.000	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
10 ppm Mo	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
10 ppm Pb, 1 ppm Hg	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.001	0.000	0.000
10 ppm Zr Nb	0.017	0.000	0.679	0.066	0.031	0.009	0.003	0.001	0.000	0.000
10 ppm REE	44.3	0.019	1.56	0.019	0.031	0.002	0.000	0.000	0.044	0.003
10 ppm Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.261	0.009	4.11	0.046
10 ppm Hf	0.690	0.095	21.4	2.40	0.904	0.115	0.141	0.070	0.070	0.003
10 ppm W	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.479	0.000	0.001	0.000

使用最佳 NH₃ 反应模式分析复杂合成基质样品

制备含 10 ppm 铜 (Cu)、锌 (Zn)、锶 (Sr)、铷 (Rb)、镍 (Ni)、钼 (Mo)、铅 (Pb)、锆 (Zr)、铌 (Nb)、稀土元素 (REE)、钽 (Ta)、铪 (Hf)、钨 (W) 以及 1 ppm 汞 (Hg) 的复杂合成基质样品，向该基质中添加 1 ppb 的 Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt 和 Au（这些元素作为分析元素）。在两种模式下测定贵金属元素的浓度：无气体模式以及 NH₃ 反应池模式，每种模式下的加标回收率结果见图 1。结果表明，MS/MS 模式采用 NH₃ 作为反应池气体能够成功消除对所有贵金属元素的多种干扰，即使在复杂并具有挑战性的基质中也能得到准确结果。

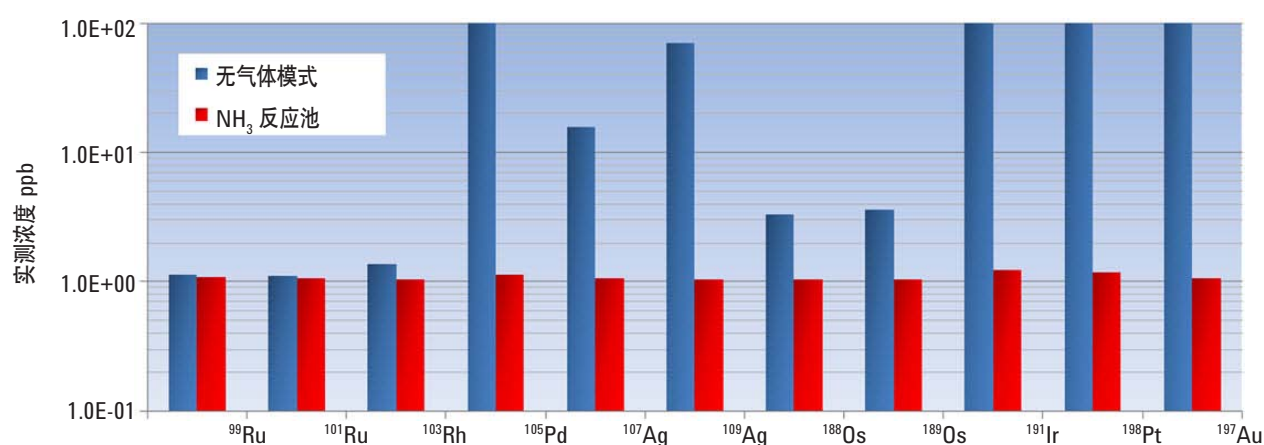


图 1. 合成基质样品的测定结果。测定了多基质样品中 1 ppb 的贵金属，该样品基质含有 10 ppm 的 Cu、Zn、Sr、Rb、Ni、Mo、Pb、Zr、Nb、REE、Ta、Hf、W 以及 1 ppm 的 Hg

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

材料

采用 MS/MS 模式的氧气质量转移法测量钴基体中的砷含量	48
测定高纯铁中的硫、磷和锰	50
直接测定高纯稀土氧化物中的痕量稀土元素	53
串联质谱 MS/MS 极佳的丰度灵敏度在检测高纯金属中痕量元素时的优势	55
分析半导体级有机金属钛配合物中的超痕量铜	58
消除精炼稀土元素材料分析的氢化物离子 (MH ⁺) 干扰	60

采用 MS/MS 模式的氧气质量转移法测量钴基体中的砷含量

Katsuo Mizobuchi

安捷伦科技公司, 日本

关键词

砷, 高纯金属, 钴, 锆, 氧气质量转移法

前言

为了支持新材料的开发和/或改进现有产品的性能, 高科技工业领域致力于材料(如高纯金属)纯度的测试。ICP-MS 具有高灵敏度、低检测限、多元素分析、宽动态范围、快速分析, 以及样品制备简单等独特的性能, 因此广泛用于测定这些材料中的杂质元素。

在许多应用中, 四极杆 ICP-MS 通过引入 CRC 技术有效解决了由质谱干扰引起的误差问题。然而对于高纯材料中痕量污染物的测定, 高基体条件下的杂质元素痕量级测定要求, 四极杆 ICP-MS 常常无能为力。例如, 四极杆 ICP-MS 很难测定钴 (Co) 中的砷 (As), 这是因为 CoO^+ 的信号峰会与 m/z 75 处 As 的唯一同位素峰重叠。在本应用中, 尽管等离子体中仅有 0.01% 的 Co 离子以 CoO^+ 形式存在, 但 1000 ppm 溶液中的 Co 浓度比待测的痕量 As 高出了 6 到 7 个数量级。因此, CoO^+ 仍然会显著干扰 As^+ 的信号。本文描述了使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下, 以氧气作为反应气, 对 1000 ppm Co 溶液中的 As 进行测定。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #100。

等离子体条件: 预设等离子体/HMI-中等。

CRC 条件: O_2 流速 0.3 mL/min, 八极杆偏置电压 = -5 V, 动能歧视电压 = -7 V。

采集条件: 对比三种氧气 (O_2) 质量转移模式:

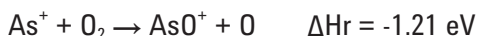
- 单四极杆模式 A, 滤除低质量 (截止 $m/z < 59$) 离子
- 单四极杆模式 B, 滤除低质量 (截止 $m/z \approx 59$) 离子
- MS/MS 模式, Q1 作为 1 amu 质量过滤器, Q1 = 75, Q2 = 91

样品: 将 SPEX CLC02-2Y (SPEX CertiPrep 公司, 英国) 作为 1000 ppm Co 溶液。

结果和讨论

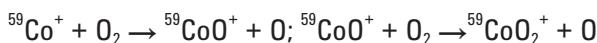
使用 O_2 质量转移法测定 1000 ppm Co 溶液对于 As 的背景等效浓度 (BEC)。

从下面的方程式和反应焓可以看出, 砷 (As) 容易与 O_2 池气体发生 O 原子转移反应。反应生成 AsO^+ (m/z 91), 从而使得分析物 As^+ 从 m/z 75 处移开, 避免了 CoO^+ 的干扰。



CoO^+ 与 O_2 池气体的反应焓不利于该反应的发生, 因此成功避免了 CoO^+ 多原子的干扰。为了评估 MS/MS 模式的有效性, 本应用使用 8800 ICP-MS/MS 在下列三种采集模式下运行: MS/MS 模式和两种“单四极杆”模式, 其中 Q1 作为带通滤质器而非一个单位 (1 amu) 质量过滤器。在单四极杆模式 A 中, 设置的 Q1 允许大部分等离子体形式的离子进入反应池, 单四极杆模式 B 中, 设置的 Q1 滤除 m/z 大约为 59 以下的低质量离子, 只允许质量数大于 59 的离子进入反应池 (去除了大部分的 $^{59}\text{Co}^+$); 最后, MS/MS 模式下设置的 Q1 仅允许 m/z 75 处的离子进入反应池 (去除了所有的 $^{59}\text{Co}^+$)。

表 1 列出了三种采集模式下得到的 As 的 BEC。1000 ppm Co 溶液中 MS/MS 模式得到的 BEC (330 ppt) 最低。单四极杆模式下获得的 BEC 要比 MS/MS 模式高出几个数量级, 这就表明反应池中发生了以下的干扰反应, 也就是说单四极杆模式 B 未能阻挡全部的 Co^+ :



需要注意的是, 连续的反应化学会导致形成相对较强的 CoO_2^+ 信号, 这是因为反应的母离子数量 (等离子体中的 Co^+) 很多 (信号强度 10000 倍于等离子体中 CoO^+)。因此, 在单四极杆模式中, 通过使用 O_2 池气体将 As^+ 转变为

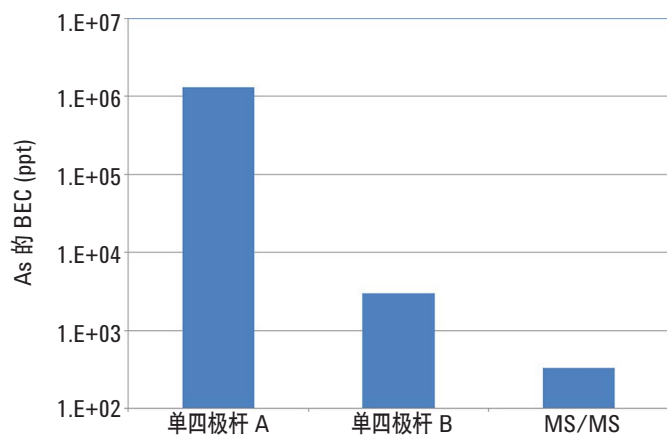


图 1. 采用氧气质量转移法和三种采集模式测得 1000 ppm Co 溶液中 As 的 BEC (注意对数强度坐标)

AsO^+ 子离子, 不能有效避免 CoO_2^+ 的重叠干扰。因为当大量的 Co^+ 能够进入反应池后, 较容易形成 CoO_2^+ (也在 m/z 91 处)。

锆中的 AsO^+

采用质量转移的方法可有效避免干扰, 但首先需要产物离子的质量本身必须不受干扰。例如本文中, 在 m/z 91 处测定的 AsO^+ 子离子会与锆的同位素 ($^{91}\text{Zr}^+$) 重叠。因此, ICP-QMS 在 O_2 反应模式下以 AsO^+ 的形式测定 As 时, 样品中的 Zr 可能会影响结果的准确性。使用 ICP-QMS, 研究了共存的 Zr 对 AsO^+ 测量的潜在影响。

图 2 是使用单四极杆模式 A 和 O_2 质量转移得到的 10 ppm Zr 的质谱图。Zr 与 O_2 有效反应 ($\Delta H_r = -3.84$), 随后生成 ZrO^+ 。然而, 并非所有的 Zr^+ 都能生成 ZrO^+ , 因而仍有一部分 Zr^+ 存在, 并对 As (m/z 91) 的测定产生干扰。相反, 在 MS/MS 模式下, Q1 去除了 $^{91}\text{Zr}^+$, 因此消除了 m/z 91 处 AsO^+ 子离子的潜在重叠干扰。

结论

使用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下, 采用氧气作为反应气, 可以成功测定 1000 ppm Co 基质中的痕量 As (BEC 为 330 ppt)。相比于 ICP-QMS, MS/MS 具有两大主要优点:

1. 在 MS/MS 模式下, Q1 (m/z 75) 阻止了 Co^+ 进入反应池。在 ICP-QMS 的反应池中, 连锁反应会生成 CoO_2^+ , 并在 m/z 91 处对 AsO^+ 形成干扰
2. 在 MS/MS 模式下, 由于 Q1 剔除了 $^{91}\text{Zr}^+$ (以及所有质荷比不为 75 的其他离子), 因此它不会在 m/z 91 处对 AsO^+ 子离子形成干扰

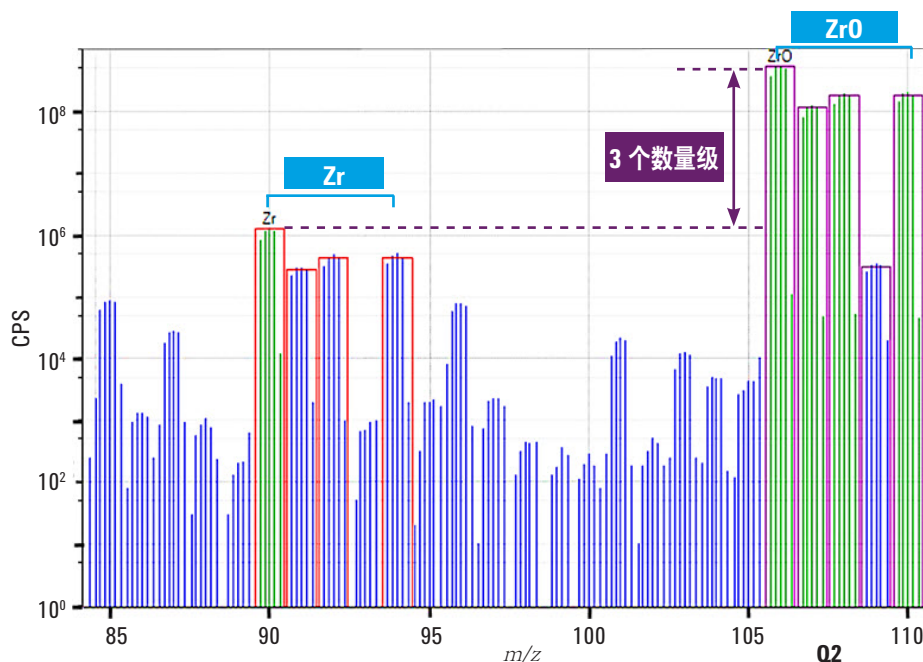


图 2. 使用单四极杆模式 A 和 O_2 质量转移法得到的 10 ppm Zr 的质谱图

测定高纯铁中的硫、磷和锰

Yasuyuki Shikamori, Kazumi Nakano

安捷伦科技公司, 日本

关键词

磷, 硫, 锰, 铁, 钢, JSS 001-6, JSS 003-6, 丰度灵敏度, 氧气质量转移

前言

ICP-MS 分析技术可用于钢铁中痕量元素的分析。然而, 四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的灵敏度和去除干扰的性能, 并不能满足低含量的磷 (P) 和硫 (S) 等复杂分析物的检测需要。此外, 使用 ICP-QMS 测定铁基质中的锰 (Mn) 极具挑战性, 这是因为 Mn 的单一同位素 (m/z 55) 会受到两边的 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe 强峰重叠 (或拖尾) 的干扰。

Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 通过 CRC 中可控的化学反应, 有效、可靠地消除了多原子干扰, 例如 $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ 对 ^{31}P 和 $^{16}\text{O}_2$ 对 ^{32}S 的干扰。本文介绍了 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下, 测定两种高纯铁认证参比物 (JSS 001-6 和 003-6) 中痕量元素 S、P 和 Mn 的性能。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #100。

等离子体条件: 预设等离子体/HMI-中等。

离子透镜调谐: 软提取调谐: 提取电压 1 = 0 V, 提取电压 2 = -175 V。

CRC 和采集条件:

- MS/MS O_2 质量转移法消除了 $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ 对 $^{31}\text{P}^+$ 和 $^{16}\text{O}_2^+$ 对 $^{32}\text{S}^+$ 的干扰: O_2 流速为 0.3 mL/min, 八极杆偏置电压 = -5 V, 动能歧视电压 = -7 V
- MS/MS He 原位质量模式测定 $^{55}\text{Mn}^+$: He 流速为 5.0 mL/min, 八极杆偏置电压 = -18 V, 动能歧视电压 = 4 V

所有的其他参数经 MassHunter 软件自动调谐优化。图 1 展示了使用 8800 ICP-MS/MS 在质量转移模式 ($Q1 \neq Q2$) 下, 采用 O_2 作为反应气, 避免了 $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ 对 $^{31}\text{P}^+$ 以及 $^{16}\text{O}_2^+$ 对 $^{32}\text{S}^+$ 的干扰的原理。

样品制备: 两种钢材认证参考物质 (JSS-001 和 JSS-003) 购自日本钢铁联合会 (日本东京)。分别将 0.1 g 的两种钢材认证参考物质 (CRM) 消解在 1 mL HCl 和 2 mL HNO_3 的混合液中, 随后用超纯水 (UPW) 稀释至 100 mL。无需进一步的化学基质分离, 如溶液萃取、离子交换等。消解的认证参考物质 (CRM) 样品含有 0.1% (1000 ppm) Fe, 采用安捷伦的 HMI 气溶胶稀释系统提供的稳定等离子体条件, 直接在 ICP-MS/MS 上进行分析。

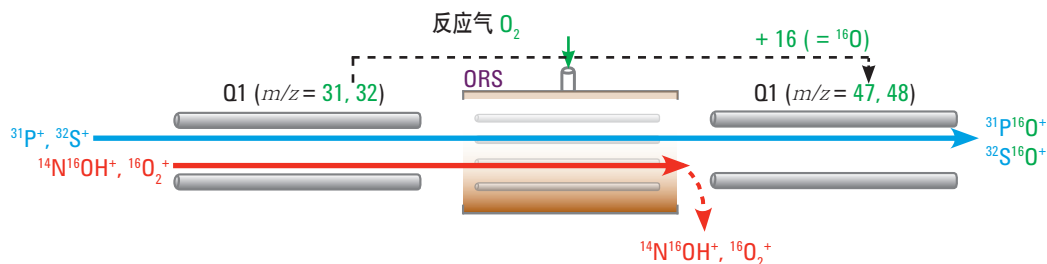
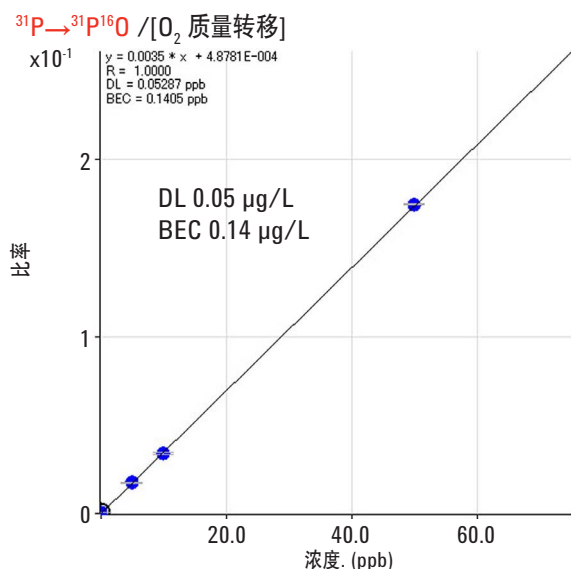


图 1. MS/MS 质量转移模式 ($Q2 = Q1 + 16$) 下, 采用 O_2 作为反应气, 分别测定 m/z 47 和 48 处的 P (以 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ 的形式测定) 和 S (以 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ 的形式测定) 的原理

结果和讨论

P 和 S 的 BEC 和 DL

图 2 给出的校正曲线表明, 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下, 可成功定量 0.1% Fe 溶液中的痕量 (1 ppb) P 和 S。P 的 BEC 和 DL 分别为 0.14 ppb 和 0.05 ppb, S 的 BEC 和 DL 分别为 6.45 ppb 和 0.75 ppb。



测定 Fe 基质中的痕量 Mn

ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下的丰度灵敏度 (AS, 用来衡量峰分离度) 为 Q1 AS 与 Q2 AS 的乘积。这就意味着, 8800 ICP-MS/MS 的 AS 理论值大约为 ICP-QMS 的平方。因此, ICP-MS/MS 能够成功分离高含量铁基质中 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe 对 ^{55}Mn 造成的重叠干扰。我们对此进行了论证, 图 3 给出了在单四极杆模式 (左图) 和 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式 (右图) 下, 测定 0.1% Fe 基质样品溶液中 10 ppb Mn 的质谱图。两种情况下均使用氦气作为池气体, 通过 KED 去除 $^{54}\text{FeH}^+$ 和 ArNH^+ 的干扰。

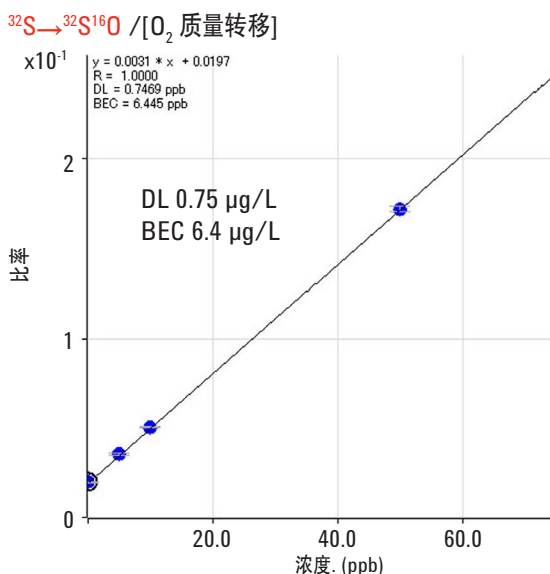


图 2. 采用稳定的等离子体条件下的 O_2 质量转移模式, 测得 0.1% Fe 基质中 P (左图) 和 S (右图) 的校准曲线

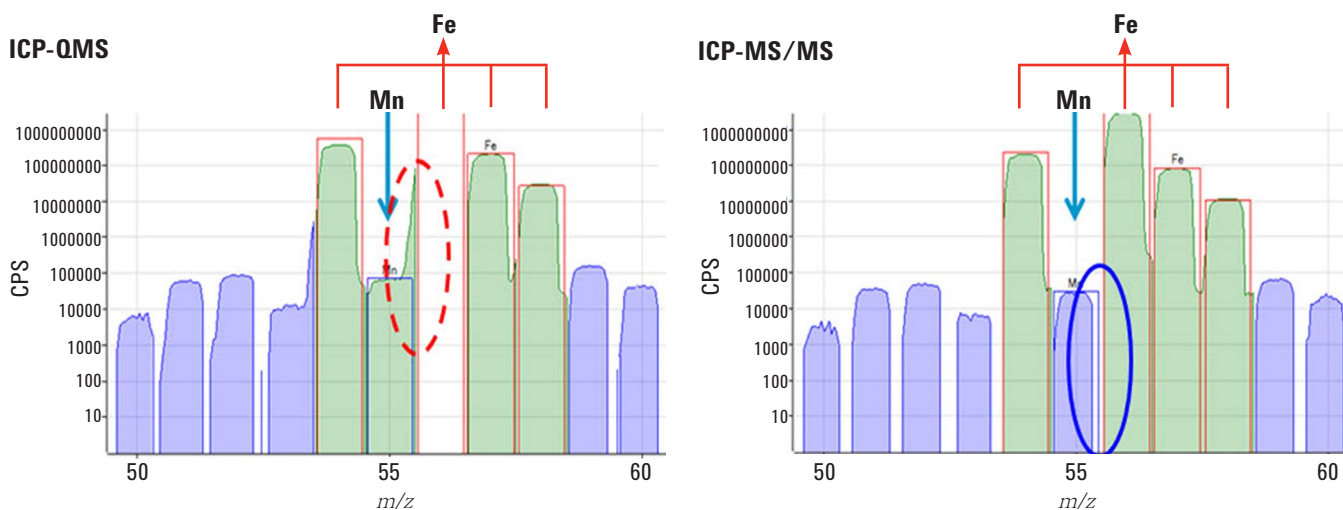


图 3. 在单四极杆模式 (左图) 和 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式 (右图) 下, 测得 0.1% Fe 基质样品中 10 ppb Mn 的质谱图

测定高纯铁 CRM 中的 P、S 和 Mn

使用 ICP-MS/MS 在 O₂ 质量转移模式（测定 P 和 S）和 He 模式（测定 Mn）下，测定高纯铁 CRM（JSS 001-6 和 003-6）中的痕量元素 P、S 和 Mn。如表 1 所示，三种元素的实测值和认证值非常一致。这就表明，8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下能有效去除干扰。在 JSS 003 中，50 ppb 的加标回收率也非常出色。

表 1. 两种高纯铁 CRM 中 P、S 和 Mn 的测定结果

元素	Q1	Q2	ORS	JSS 001-6			JSS 003-6			
				认证值 [mg/kg]	不确定度	实测值 [mg/kg]	认证值 [mg/kg]	不确定度	实测值 [mg/kg]	50 ppb 加标回收率 %
P	31	47	O ₂	0.5*		0.458	3.5	0.7	3.170	103
S	32	48	O ₂	1.5	0.3	1.512	1.3	0.5	1.287	92
Mn	55	55	He	0.03*		0.036	3.2	0.2	3.432	101

*非认证值

直接测定高纯稀土氧化物中的痕量稀土元素

Kazumi Nakano

安捷伦科技公司，日本

关键词

稀土元素, REE, 稀土氧化物, REO, 氧化钪, 氧化钬, 氧气质量转移, 氮气原位质量

前言

稀土元素 (REE) 广泛用于高科技领域, 包括大功率永磁体、激光器、荧光灯的荧光材料、雷达屏幕和等离子体显示器。REE 也用于石油加工、汽车催化转换器、电池以及高科技玻璃。由此显而易见, REE 在高科技行业所用的许多材料中扮演着重要角色。然而, 高纯单元素 REE 材料中存在的其他 REE 常常会对最终产品的功能产生影响。因此, 必须严格控制 REE 氧化物原材料中的杂质。

在各种用于测定痕量 REE 的原子光谱技术中, ICP-MS 的应用最为广泛, 因为其 REE 谱图较为简单——与发射光谱技术相比时更是如此。不过, ICP-MS 在低质量数 REE 基质中测定中等质量数和高质量数 REE 仍然面临着非常大的挑战性。这是因为在所有元素中, REE 金属氧化物的键能是最高的, 并且低质量数 REE 氧化物离子会与中等质量数和高质量数 REE 的首选同位素重叠。表 1 显示了在高纯氧化钪和氧化钬中测定痕量 REE 时观测到的干扰。

痕量 REE 分析物与 REE 基质的分离可以通过螯合树脂得以实现。但这种技术耗时, 且需要根据分析物和基质元素定制分离方法。因此亟需一种能直接测定各种高纯 REE 基质中痕量 REE 的方法。本文采用 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 直接测定两种高纯 REE 材料 (Sm_2O_3 和 Gd_2O_3) 中的痕量 REE。使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下可有效去除具有挑战性的干扰, 从而能在痕量水平测定这两种材料中的 REE 杂质。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #100。

等离子体条件: 预设等离子体/通用。

离子透镜调谐: 软提取调谐: 提取电压 1 = 0 V, 提取电压 2 = -180 V。

采集参数: MS/MS 采集, 三种池模式: 无气体, O_2 质量转移, NH_3 原位质量模式。MS/MS O_2 质量转移模式下, 以 REE 氧化物离子的形式测定 REE。REE 离子与 O_2 池气体有效反应生成 REE-O^+ 氧化物离子。例如, 在测定 $^{153}\text{Eu}^+$ 时, 将 Q1、Q2 分别设置为 m/z 153 ($^{153}\text{Eu}^+$)、 m/z 169 ($^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$)。反应池的调谐参数列于表 2。

表 1. 各 REE 进行 ICP-MS 分析的首选同位素, 以及 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 基质引起的潜在干扰

元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
质量数	139	140	141	146	147	153	157	159	163	165	166	169	172	175
Gd_2O_3							N/A	GdH^+					GdO^+	GdOH^+
Sm_2O_3					N/A	SmH^+			SmO^+	SmO^+	SmO^+	SmOH^+		

表 2. CRC 调谐参数

池模式	单位	无气体	O ₂	*NH ₃
扫描模式		MS/MS		
池气体		N/A	O ₂	NH ₃
池气体流速	mL/min	N/A	0.35	9.0
八极杆偏置电压	V	-8	-5	-18
动能歧视电压	V	5	-8	-8
反应池出口电压	V	-80	-90	-110
偏转透镜电压	V	20	10	-3
板透镜电压	V	-80	-90	-110

*10% NH₃, 用 Ar 平衡

结果和讨论

将两种高纯 REE 氧化物材料 Gd₂O₃ (5N) 和 Sm₂O₃ (4N8) 缓慢溶解于半导体级 HNO₃ 中，然后稀释至 1 ppm 的浓度（以 REE 计）。采用上述三种池模式，测定了每种基质溶液中的其他（痕量）REE。结果列于表 1 和表 2 中。不出所料，采用无气体模式分析 1 ppm Gd 溶液会给一些元素带来正误差，这源于 Gd 多原子离子的干扰：GdH⁺ 干扰 ¹⁵⁹Tb⁺，GdO⁺ 干扰 ¹⁷²Yb⁺，GdOH⁺ 干扰 ¹⁷⁵Lu⁺。

初步研究表明，NH₃ 池气体会与许多干扰 REE 的多原子离子反应。但是，NH₃ 也会迅速与一些 REE 离子反应，导致灵敏度低于 1 cps/ppt [1]，所以这种模式只适合测定活性较

低的分析物：镨 (Pr)、铕 (Eu)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm) 和镱 (Yb)。对于这些元素，NH₃ 原位质量模式可以获得出色的结果，其中包括在 Gd 基质中检测 Yb 时，Yb 的背景浓度降低了 4 个数量级（图 1），表明 GdO⁺ 的重叠干扰已被有效去除。钐 (Sm) 基质中 Dy、Ho、Er 和 Tm 的背景信号也得到了极大的改善（图 2）。

对于可以与 NH₃ 反应的 REE（镧 (La)、铈 (Ce)、钕 (Nd)、Sm、钆 (Gd)、铽 (Tb) 和镱 (Lu)），在 O₂ 质量转移模式下以 REE-O⁺ 离子的形式测定目标分析物是首选方法。大多数 REE 可以有效与 O₂ 池气体反应生成氧化物离子 [1]，这种模式已运用到 Gd 基质中 Lu 的测定，不仅避免了 GdOH⁺ 对 Lu⁺ 同位素的干扰，而且显著改善了背景信号。与无气体模式相比，O₂ 质量转移模式也改善了 Sm 基质中 Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的背景信号，但在 NH₃ 模式下，这些所有分析物的背景信号仍然更低。

参考文献

1. 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪以 MS/MS 模式直接测定高纯稀土元素 (REE) 氧化物中的痕量稀土元素，安捷伦应用简报，5991-0892CHCN

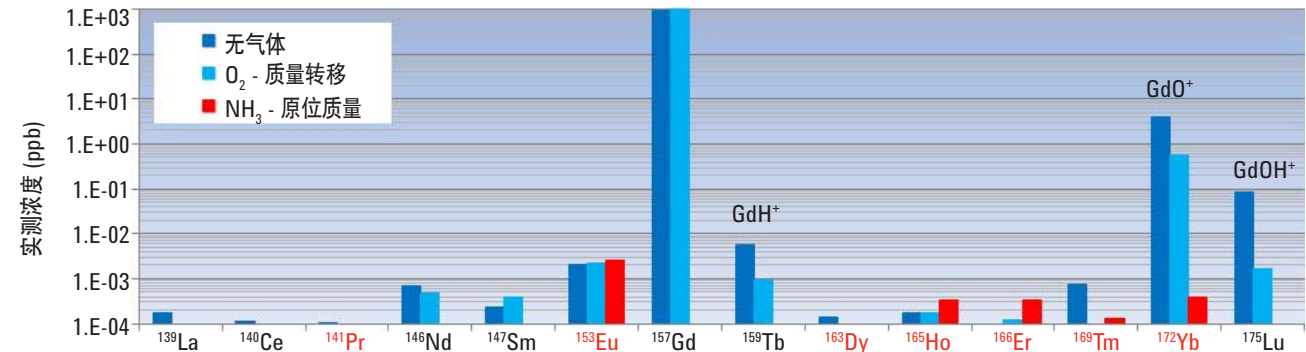


图 1. 1 ppm Gd 溶液中测得的 REE 杂质浓度。可以观察到 Gd 相关离子对 Tb、Yb 和 Lu 的干扰。只有红色显示的元素在 NH₃ 原位质量模式下进行了测定

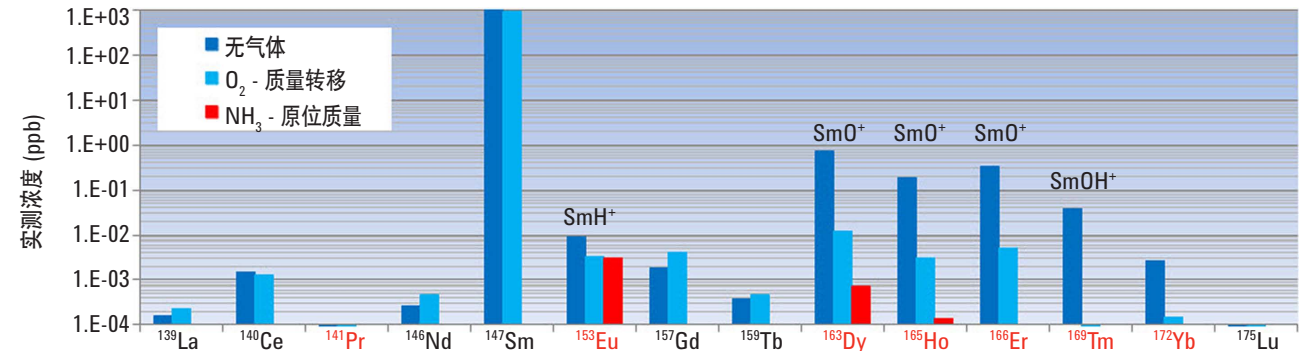


图 2. 1 ppm Sm 溶液中测得的 REE 杂质浓度。可以观察到 Sm 相关离子对 Eu、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的干扰。只有红色显示的元素在 NH₃ 原位质量模式下进行了测定

串联质谱 MS/MS 极佳的丰度灵敏度在检测高纯金属中痕量元素时的优势

Fred Fryer
安捷伦科技公司, Australia

关键词

四极杆, 分辨率, 双曲面, 丰度灵敏度, 铜, 高纯铀

前言

在质谱仪器中使用四级杆质量过滤器来进行化合物的分离已经是一种成熟的方法。起初用于有机质谱和残留气体分析时, 最早期的 ICP-MS 系统使用的是四极杆质谱仪, 这种质谱仪也是整个 ICP-MS 史上的常规选择。但是, 四极杆质量过滤器的性能特征的确给四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 带来了一些严重限制。

将质量过滤器的分辨率 (R , 表示分离相邻质量数的能力) 定义为 $M/\Delta M$, 即目标峰的质量数/目标峰的质量数与能够分辨 (分离开) 的最邻近峰质量数的差值。但是, 在实际应用中, 通常简单地把某一特定峰高处的峰宽作为分辨率。如图 1 所示, ICP-QMS 仪器中的四极杆质量过滤器通常的标称峰宽大约为 0.75 amu (10% 峰高处的峰宽)。

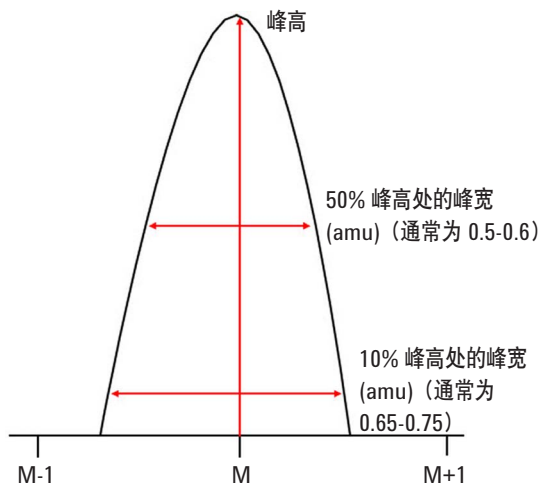


图 1. 计算质谱仪分辨率的图解说明

对于处在仪器正常信号范围内的两个峰来说, 在元素质量数范围 Li (7 amu) 到 U (238 amu) 之内以及这个质量数范围之外都可以实现相差 1 amu 的两个质量数的完全基线分离。如果调整四极杆电压, 还可能获得 0.4 amu 峰宽的更高分辨率, 但是由于原指定质量数位置对应的离子有很大的比例未能成功通过, 因而信号会有所降低 (离子传输减少)。通常, 高分辨率下信号损失约 10-50% (损失多少取决于四极杆的设计和特性)。

设定质量数处的离子传输效率 (即灵敏度) 以及在其他质量数处对离子的阻挡 (即相邻峰的分辨率), 都会受四极杆内部场的形状以及 RF 场值变化频率的影响。

双曲面场 (由双曲面四极杆产生) 的变化频率很高, 与圆形四极杆产生的低频场相比, 它能更有效地过滤离子束。因此, 双曲面四极杆和高频 RF 电压能在高分辨率下获得更高的离子传输效率, 这也是它们的一个实际优势。许多实际应用中, 在使用 ICP-MS 分析与高浓度基体元素邻近的低含量元素时要求灵敏度高且峰的分度好, 表 1 列出了其中的一些应用。

表 1. 待测含量较低时需要更高的相邻峰分离度的一些元素

低浓度	高信号	样品基质
^{31}P	$^{16}\text{O}_2$, ^{32}S	土壤、植物和生物
^{55}Mn	^{56}Fe , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	血液、钢铁和土壤
^{63}Cu , ^{65}Cu	^{64}Zn , ^{66}Zn	冶金
^{11}B	^{12}C	土壤、溶剂和石化产品
^{13}C	^{14}N	激光成像的生物

由于四极杆的离子传输特性，每个质量数处的离子信号组成的峰呈负偏态非对称高斯分布，即峰前侧（低质量数端）的尾部比后侧（高质量数端）的尾部更长。这些“尾部”可能会显著延伸并超过理论定义的 0.75 amu 峰宽的限制，但是它们的强度对应的峰高远低于 10% 峰高，使用上文引用的简单的分辨率图无法测出这些“尾部”的强度。但是，我们可以定量得到质量数 M 处的峰对其相邻的 $M-1$ amu 和 $M+1$ amu 处的峰的贡献值，如图 2 所示，该图指的是四极杆的丰度灵敏度 (AS)。

ICP-QMS 中质量上乘的四极杆质谱仪的 AS 通常在 10^{-7} 级，这意味着对于产生 10^7 个计数信号的某个质量来说，其对于相邻质量数 ($M \pm 1$ amu) 的信号贡献仅为 1 个计数值。

对于那些必须将痕量分析物与相邻 $M+1$ 质量数处非常强的基质峰分开的应用来说（如表 1 列出的那些例子），基质峰的强度可能大 10^9 或 10^{10} 倍，因此，当含量在 ppb 或亚 ppb 级别目标元素受到邻近强峰重叠干扰时，常规的四极杆质谱仪的丰度灵敏度无法满足准确测定的需求。

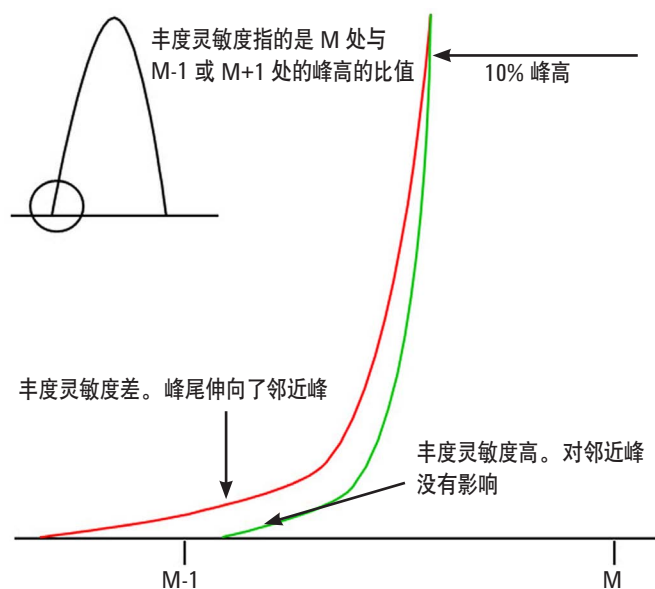


图 2. 计算质谱仪丰度灵敏度的图解说明

Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 完美地解决了相邻峰引起的重叠干扰问题。8800 ICP-MS/MS 采用串联质谱仪配置，碰撞/反应池前后各配置一个四极杆质量过滤器 (Q1 和 Q2)。在 MS/MS 模式下，这两个四极杆都充当了单位质量过滤器，所以仪器总的 AS 为 Q1 AS 与 Q2 AS 的乘积。8800 ICP-MS/MS 具有两个研究级高频双曲面四极杆，每个四极杆的 AS 为 10^{-7} ，从理论上来说 8800 ICP-MS/MS 的综合 AS 可达 10^{-14} ，不过由于信号差异的数量级已经超出了检测器的动态范围，所以我们无法通过实验来验证。

实验部分

测定高纯锌中的痕量铜

保护不锈钢的电镀层、压铸件以及焊接等工艺中 Zn 都是主要成份，金属中的杂质会导致 Zn 镀层上翘、压铸件断裂或“焊锡球脱落”，因此人们更喜欢使用高纯锌 (>99.995 %)。常见的杂质有 Cu、Au 和 Sb，有时也可能包括 Cd、Al、Fe、Ag、Bi、As、In、Ni、P 和 S。

仪器：Agilent 8800 #100。

等离子体条件：预设等离子体/简单基体。

离子透镜调谐：采用自动调谐优化。

CRC 条件：氦气（池气体）流速为 4.8 mL/min，动能歧视电压 4 V。

结果和讨论

将高纯 Zn 溶解成 0.1% (1000 mg/L) Zn 溶液，最终的酸浓度为 2% (HNO_3)。为了使 Zn 的主要同位素 (64, 66) 的信号落在检测器的动态范围上限 (约 10^{10} cps) 之内，我们降低了 8800 ICP-MS/MS 的灵敏度。自动采用检测器的模拟模式测定 Zn 的信号强度，采用脉冲模式测定 Cu 同位素。从图 3 可以很清楚地看出，在 m/z 64 和 66 处 Zn 的强峰不会影响 m/z 63 和 65 处 Cu 的同位素信号。1 $\mu\text{g/L}$ 时 Cu 的同位素比值符合其理论丰度 ($^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 天然比值为 69.17/30.83)。如果相邻的 Zn 质量数对 Cu 有影响，那么 Cu 的同位素比值会偏离理论丰度。

通过 ^{63}Cu 的校准曲线（图 4）得到 0.1% Zn 基质中 Cu 的 BEC 和 DL 分别为 1.7 ppb 和 0.01 ppb，说明背景信号很低并且也很稳定。为了使 Zn 的峰落在检测器范围内，我们采用了“反向调谐”条件来减低仪器灵敏度，该条件下 1000 $\mu\text{g/L}$ Zn 中 Cu 的灵敏度为 7700 cps/ppb。如果不需要测定基质元素的峰，这种类型的基质在正常调谐条件下可以获得比现在高两倍的信号。

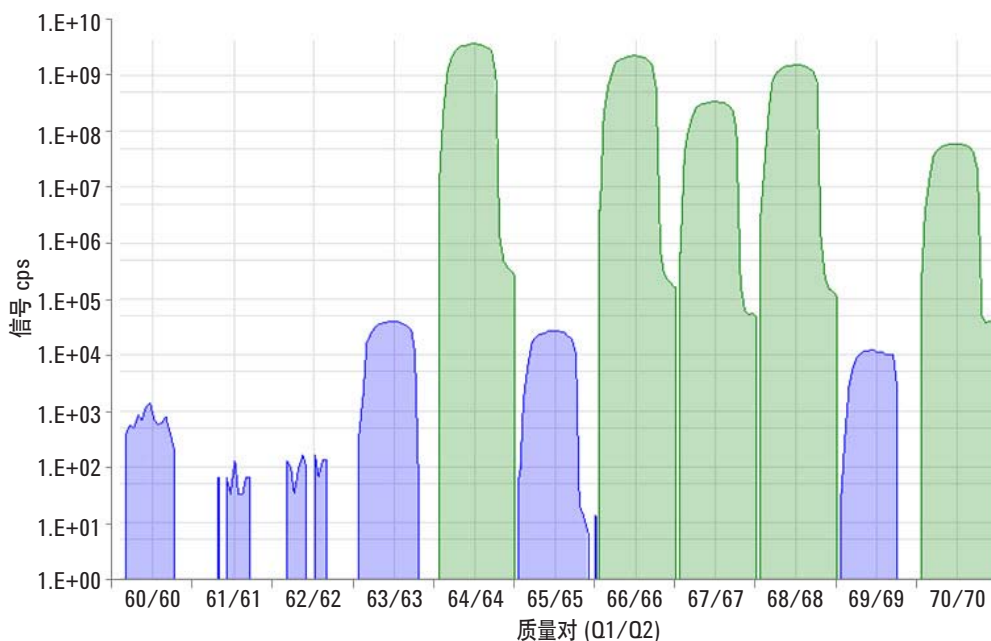


图 3. 1000 mg/L Zn 加标 1 $\mu\text{g/L}$ Cu。 (1ppb: 63/所有同位素 = 0.667, 65/所有同位素 = 0.333, 没有进行质量歧视校正。如果 Zn 对 Cu 有影响, 那么它对 m/z 63 和对 m/z 65 的影响是不同的, 因为 Zn 同位素的丰度不同)

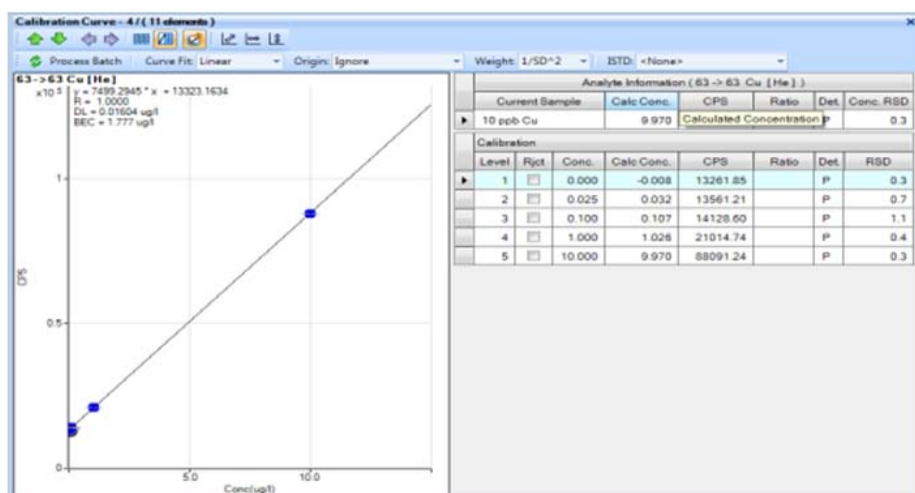


图 4. 1000 mg/L Zn 中 ^{63}Cu 的标准添加校准曲线

分析半导体级有机金属钛配合物中的超痕量铜

Akio Hashizume, Toshiya Shingen, ADEKA 公司, 日本
Katsuo Mizobuchi, 安捷伦科技公司, 日本

关键词

半导体, 有机金属, 铜, 钛, 氨气质量转移

前言

大多数四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 仪器采用 CRC 技术来解决质谱干扰问题。由于功能强大且能轻松用于复杂多变样品的多元素分析, 氨气碰撞模式已经被广泛采用。尽管 He 模式下的性能能够满足大多数应用的需求, 但是有些应用如半导体材料的杂质分析, 要求仪器具有更高的消除干扰能力。在这些应用中, 可能会使用反应性池气体 (反应模式), 但是在四极杆 ICP-MS 中使用高反应性的池气体很容易产生未知干扰和重叠, 尤其是当基质很复杂或者其他分析物的浓度可变时更是如此。新型 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 可以借助第一个四极杆 (Q1) 控制进入 CRC 的离子, 摆脱与 ICP-QMS 中反应性池气体相关的变异性。从而确保反应可预见, 且子离子谱图简单一致。

本文描述了半导体级有机金属钛配合物 (用于高级半导体加工) 中痕量铜 (Cu) 的测定。对于四极杆 ICP-MS 来说这是一个具有挑战性的应用, 因为 Cu 的两种同位素 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 会受 TiO 和 TiOH 离子的干扰, 如果使用反应性池气体来消除重叠, 会使子离子的谱图变得非常复杂, 研究有机样品时更是如此。我们的研究表明, Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下使用氨气作为反应气能够将 Cu^+ 与 Ti 相关的干扰物分离开, 并且能够测定含 500 ppm Ti 的基质中的低浓度 (ppt 级) Cu。我们还在 MS/MS He 碰撞模式下进行了实验, 并对两种模式下的结果进行了比较。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #200, 用于有机溶剂分析的窄进样口径 (内径 = 1.5 mm) 炬管 (G3280-80080)。在自吸模式下使用低流速 PFA 雾化器 (G3285-80002)。通过选择气体流向 Ar 中通入 20% 的选择气体 O_2 , 以防止在采样锥处形成积碳。

操作条件: 表 1 列出了等离子体、离子透镜以及池调谐条件。

采集条件: 采用 MS/MS 模式, 池气体为 NH_3 或 He。

样品和样品制备: 用高纯 IPA (Tokuyama 公司, 日本) 将半导体级有机金属钛配合物 (ADEKA 公司, 日本) 稀释成 500 ppm Ti 溶液。使用购自 SPEX CertiPrep 有限公司 (英国) 的多元素标准品 xstc-331 制备加标标准品。

表 1. 实验条件

		单位	He 碰撞池模式	NH_3 反应池模式
池条件	池气体		He	NH_3 (He 中混入 10% NH_3)
	池气体流速	mL/min	8.0	6.5
	八极杆偏置电压	V	-18	-18
	动能歧视电压	V	4	-10
	反应池出口电压	V	-100	-70
	偏转电压	V	-3	-12
	板透镜电压	V	-70	-60
等离子体条件	RF	W	1600	
	SD	mm	12.0	
	载气流速	L/min	0.70	
	补偿气流速		0.20	
	选择气流速		0.20	
离子透镜	提取电压 1	V	-60	
	提取电压 2	V	-10	

结果和讨论

He 碰撞模式

为了获得 500 ppm Ti 溶液中 Cu 的最低 BEC，我们对 He 池气体流速进行了优化。由于 ⁶³Cu 的丰度比 ⁶⁵Cu 高，并且 TiO⁺ 在 *m/z* 65 处的干扰更严重，所以 ⁶³Cu 的 BEC 比 ⁶⁵Cu 的 BEC 低，因此我们在原位质量 *m/z* 63 处测定 Cu。MS/MS 模式下采用的采集条件如下：Q1 = 63；Q2 = 63 (63, 63)。

分别分析了两种溶液：500 ppm Ti 溶液和 500 ppm Ti + 1 ppb Cu 加标物。图 1（左图）显示了这两种溶液在 *m/z* 63 处的信号，以 He 流速的函数作图。图中还给出了通过这些信号计算得到的 BEC。从图中我们可以看出在 He 模式下，当 He 流速为 8.0 mL/min 时可以获得 Cu 的最低 BEC (46 ppt)。

NH₃ 反应池模式

Cu⁺ 可以有效地与 NH₃ 反应生成通式为 Cu(NH₃)_{*n*}⁺ 的 NH₃ 团簇离子。TiO⁺ 的反应途径与 Cu⁺ 不同，所以我们可以不受 Ti 重叠干扰的情况下测定 Cu 子离子。在初步研究的基

础上，我们选择了一个信号比较强的子离子 Cu (NH₃)₂⁺，通过测定这个离子来测定 Cu，以远离初始 TiO⁺ 干扰。在 NH₃ 反应气模式下我们选择的质量数对为 Q1 = 63，Q2 = 97。图 1（右图）给出了 NH₃ 反应池模式下的结果。在 NH₃ 模式（10% NH₃/He 混合气）下，当 NH₃ 流速为 6.5 mL/min 时，500 ppm Ti 溶液中 Cu 的 BEC 为 11 ppt。

结论

表 2 汇总了 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下采用 He 碰撞以及 NH₃ 反应气时的分析性能。从这个表可以看出，在消除 TiO⁺ 对 Cu 的干扰方面，NH₃ 反应模式比 He 碰撞模式更有效。NH₃ 模式下获得的 Ti 基质中 Cu 的 BEC 比 He 模式下获得的低四倍，且 NH₃ 模式下的灵敏度比 He 模式高七倍。

表 2. Ti 基质中 Cu 测定结果一览

	流速 (mL/min)	500 ppm Ti 中 Cu 的 BEC (ppt)	灵敏度 (cps/ppb)
He 碰撞模式	8.0	45.5	810
NH ₃ 反应模式	6.5	10.9	5900

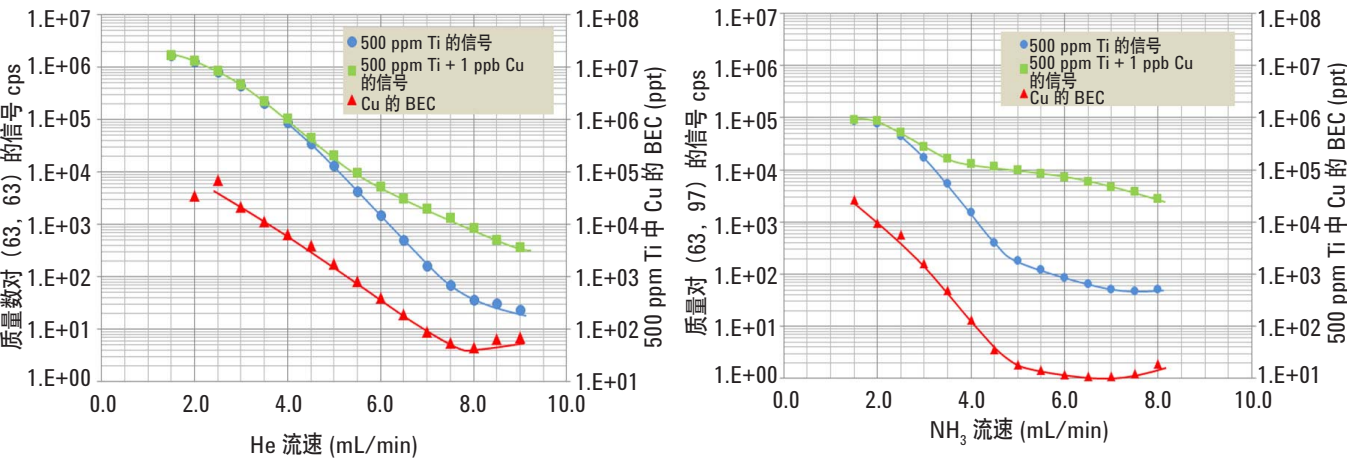


图 1.（左图）500 ppm Ti 基质未加入以及加入 1 ppb Cu 时 Cu 信号（质量对 63, 63）与 He 池气体流速的关系图，以及计算得到的 BEC。（右图）500 ppm Ti 基质未加标以及加标 1 ppb Cu 时 Cu 信号（质量数对 63, 97）与 NH₃ 池气体流速的关系图，以及计算得到的 BEC

消除精炼稀土元素 (REE) 材料分析的氢化物离子 (MH^+) 干扰

Naoki Sugiyama

安捷伦科技公司, 日本

关键词

稀土元素, REE, 地球化学, 矿业, 材料科学, 钕, 钇, 铈, 标准加入法, MSA, 氧气质量转移

前言

稀土元素 (REE) 的测量对于地球化学、矿业和材料科学具有十分重要的意义。在高纯稀土材料的制造中, 需要能对精炼后单一元素的高纯稀土材料中的金属杂质, 包括其他痕量 REE 杂质进行定量分析的技术。ICP-MS 是测定 REE 的首选技术, 但是大多数 REE 同位素都会受到来自其他低质量稀土元素产生的多原子离子 (主要是氢化物离子 (MH^+) 和氧化物离子 (MO^+)) 的干扰。尽管 MH^+ 干扰强度低于 MO^+ 干扰, 但对于每种同位素都受到干扰的 REE 元素的测定更具挑战性。例如, $^{139}\text{La}^+$ 受到 $^{138}\text{BaH}^+$ 的干扰, $^{140}\text{Ce}^+$ 受到 $^{139}\text{LaH}^+$ 的干扰。这些干扰物质与目标离子的质量太相近, 即使高分辨率 (HR-)ICP-MS 也很难对其进行分离 [1]。本文介绍了使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下, 采用氧气作为反应气体消除 MH^+ 的干扰。

实验部分

仪器: Agilent 8800 #100。使用 C-flow 雾化器 (G3285-80000) 替代标准玻璃雾化器, 以实现高基质样品分析间的最佳清洗。

等离子体条件: 预设等离子体/通用。

离子透镜调谐: 软提取调谐: 提取电压 1 = 0 V, 提取电压 2 = -180 V。

CRC 条件: O_2 流速为 0.3 mL/min, 八极杆偏置电压 = -5 V, 动能歧视电压 = -5 V。

采集参数: MS/MS 模式, O_2 质量转移法。

图 1 说明了使用 MS/MS O_2 质量转移模式测定 La 基质样品中 Ce 的机理。Ce 在 m/z 140 处的主要同位素受到 $^{139}\text{LaH}^+$ 的干扰。Q1 设置为 m/z 140, 只允许 $^{140}\text{Ce}^+$ 和任何其他 m/z 140 的离子通过反应池。所有其他 m/z 不为 140 的离子不能通过。在反应池中, Ce 与氧气反应在 m/z 156 处形成 CeO^+ 。将 Q2 设为 m/z 156, 从而允许 CeO^+ 通过到达检测器。由于 $^{139}\text{LaH}^+$ 不与氧气反应生成 $^{139}\text{LaOH}^+$, 仍为 m/z 140 的 LaH^+ , 因而不能通过 Q2。 $^{139}\text{La}^+$ 与 Ba 基质中 $^{138}\text{BaH}^+$ 的分离原理与之相同。

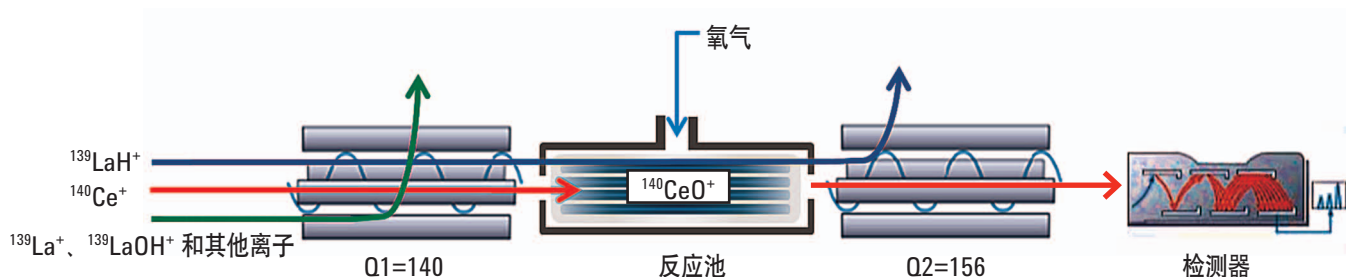


图 1. MS/MS 质量转移法, 采用 O_2 作为反应气体, 用于测量 La 基质中的 Ce (以 m/z 156 处的 CeO 进行测量)

结果和讨论

采用标准加入法 (MSA) 测定 50 ppm Ba 基质中 La 和 50 ppm La 基质中 Ce 的 BEC 和 DL。在 MS/MS 模式下使用 O₂ 质量转移法采集数据, 并使用单四极杆 (SQ) 模式以 O₂ 作为反应气体模拟常规四极杆 ICP-MS (ICP-QMS), 以进行比较。

如图 2A 和 2B 所示, 在 SQ 模式下以 O₂ 作为反应气体进行 Ba 基质中 La 的测定和 La 基质中 Ce 的测定都会受到干扰。与之相反, 图 2C 和 2D 中的校准曲线表明, MS/MS 模式 O₂ 质量转移法可有效消除基质重叠, 从而实现 Ba 基质中 La 和 La 基质中 Ce 的痕量定量。得到 50 ppm Ba 溶液中 La 的 BEC 和 DL 分别为 8.5 ppt 和 2.5 ppt, 50 ppm La 溶液中 Ce 的 BEC 和 DL 分别为 10.6 ppt 和 0.8 ppt。

研究在 50 ppm La 基质的 m/z 156 处观察到的意料之外的子离子

使用 SQ 模式 O₂ 反应气体 (图 2B) 测定 La 基质中 Ce 时, 背景信号会使结果变差。对子离子质量 156 进行母离子扫描以研究背景信号。8800 ICP-MS/MS 的母离子扫描能力提供了一种独特的鉴定潜在多原子离子和反应离子干扰来源的强大方法。将氧气池气体引入反应池, 将 Q2 固定在质量 156 处, 而 Q1 从 2 至 260 amu 扫描以获得母离子质谱图 (图 3)。从谱图中可识别出与 O₂ 反应生成质量为 156 的子离子的母离子, 而在 SQ 模式中会与 ¹⁴⁰CeO⁺ 重叠。

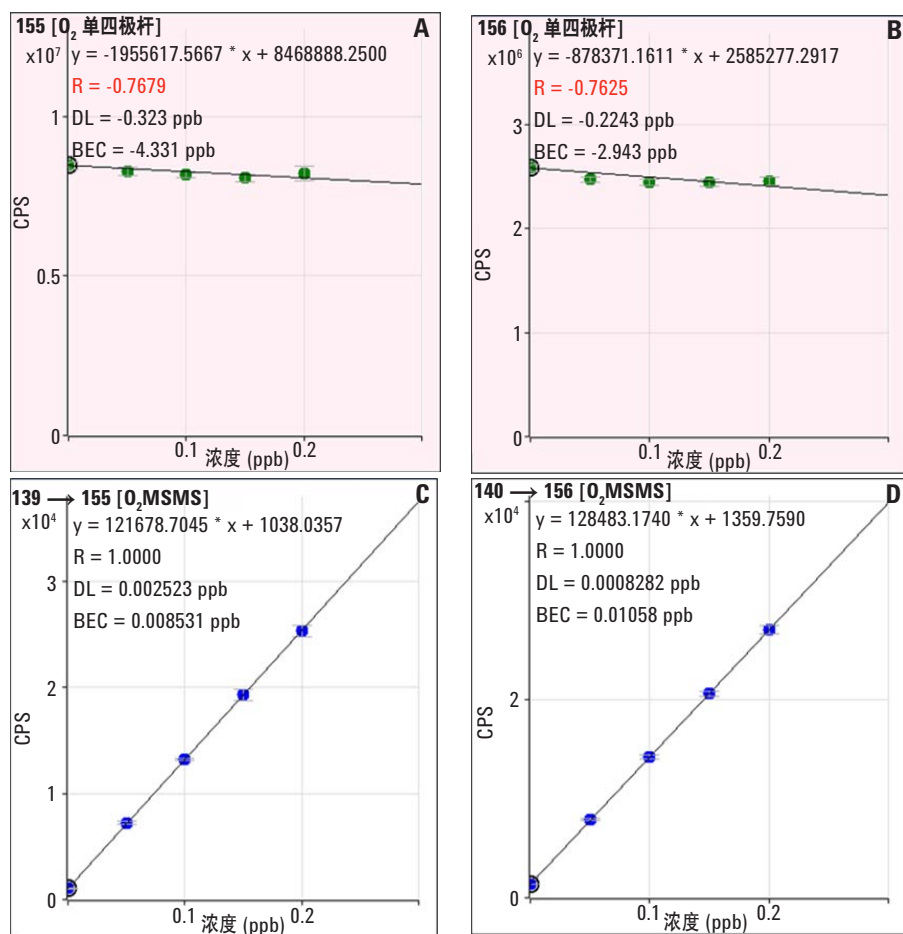


图 2. 上图: 在 SQ 模式下采用氧气作为反应气体 (模拟常规四极杆 ICP-MS) 采集到的校准曲线, 50 ppm Ba 基质中的 La (A) 和 50 ppm La 基质中的 Ce (B) 最高浓度为 0.2 ppb。下图: 在 MS/MS 模式下采用氧气质量转移法采集的校准曲线, 50 ppm Ba 基质中的 La (C) 和 50 ppm La 中的 Ce (D) 最高浓度为 0.2 ppb

图 3 示出了 50 ppm La 基质中质量为 156 的子离子的母离子扫描质谱图，在 m/z 139 ($^{139}\text{La}^+$) 和 156 ($^{139}\text{La}^{16}\text{OH}^+$) 处有强峰。在 SQ 模式下，与常规 ICP-QMS 一样，这些离子全部进入池中，并且，在 Q2 设置为 156 amu 时， $^{139}\text{La}^{16}\text{OH}^+$ 多原子离子会影响在 m/z 156 处测得的信号 (^{140}Ce 以分析物的子离子 $^{140}\text{CeO}^+$ 的形式测得)。由于这些非目标母离子的质量与目标分析物母离子的质量很相近，ICP-QMS 中的 CRC 作为带通滤质器操作时无法将其剔除。只有在 8800 ICP-MS/MS 上采用 MS/MS 模式时 (Q1 可作为单位质量过滤器)，才能阻止非目标质量的离子 (比如本例中的 $^{139}\text{La}^{16}\text{OH}^+$) 进入池中。

参考文献

1. Sabine Becker and Hans Joachim Dietze, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997, vol.12, p881.

更多信息

利用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪消除氢化物离子 (MH^+) 对稀土元素的干扰，安捷伦应用简报，5991-1481CHCN。

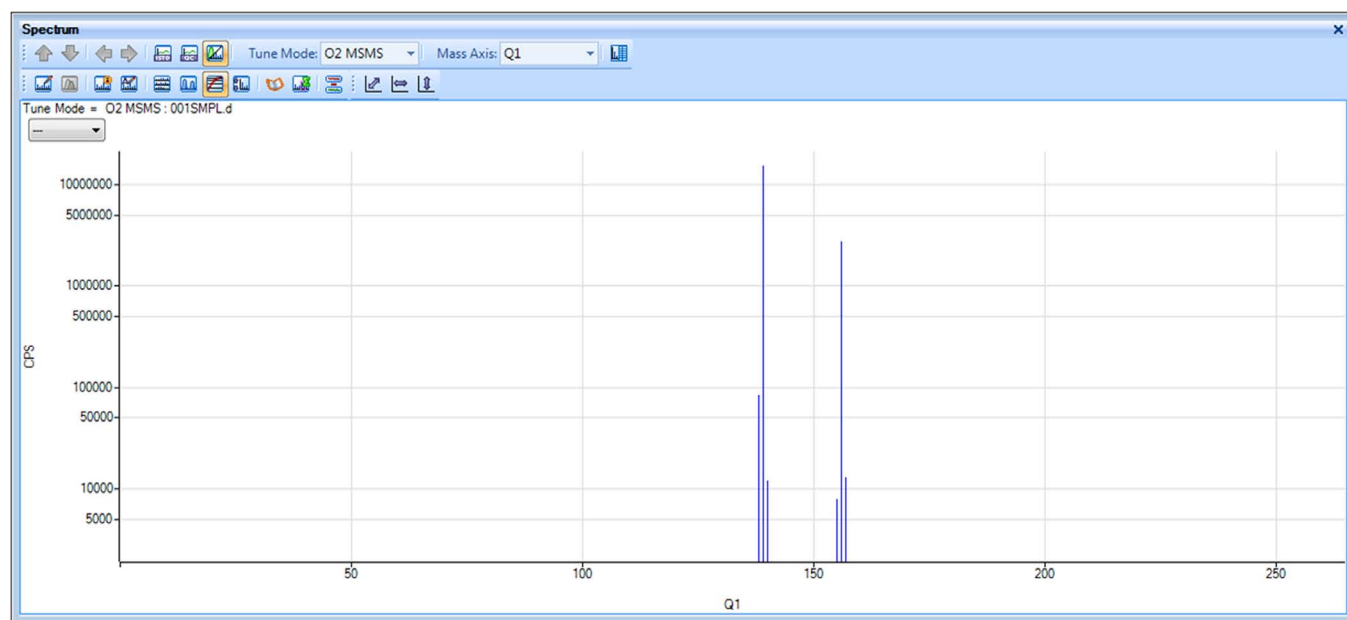


图 3. 从 2-260 amu 扫描 50 ppm La 基质中在质量数为 156 处形成子离子的母离子。在 $m/z = 138, 139, 140, 155, 156$ 和 157 处观察到六个峰， $^{139}\text{La}^+$ 和 $^{139}\text{La}^{16}\text{OH}^+$ 分别在 m/z 139 和 m/z 156 两处产生强峰

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

地质

铅同位素分析：使用 ICP-MS/MS 的 MS/MS 反应池消除 ^{204}Hg 同量异位素对 ^{204}Pb 的干扰 64

核能

结合 MS/MS 条件和 O_2 反应模式分析放射性同位素碘 129 67

分析放射性同位素 Sr-90 和 Cs-137 的 可行性研究 70

铅同位素分析：使用 ICP-MS/MS 的 MS/MS 反应池消除 ^{204}Hg 同量异位素对 ^{204}Pb 的干扰

Glenn Woods

安捷伦科技（英国）有限公司

关键词

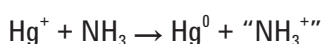
铅，同位素，比值，地质年代学，年代测定，汞，文物，贵金属，食品，氨气，原位质量

前言

铅同位素比值分析可以用于地质年代学中的 Pb-Pb 年代测定，也可以用于追溯文物、贵金属甚至食品的来源，因此非常重要。铅天然同位素模式的变化比元素周期表中任何其他元素的变化都要大，因为它的三个同位素是由铀 ($^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$; $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$) 和钍 ($^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$) 放射性衰变而形成的。因此，Pb 同位素丰度变化取决于源岩矿物中的 U、Th 元素含量以及源岩矿物的地质年代。在地质年代学中，U/Th 的衰变速率恒定，因而可以用 Pb/Pb、U/Pb 和 Th/Pb 的比值借助“地质时钟”给岩石定年。

在测定 Pb 同位素比值时，通常要借助非放射性核素 ^{204}Pb ，对样品中天然存在的铅进行扣除（即普通铅校正）。在 Pb-Pb 年代测定中，将参考 ^{204}Pb 与放射性同位素 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)。不幸的是， ^{204}Pb 受 ^{204}Hg 的直接重叠干扰，这样我们就没法使用 ICP-MS 准确测定 ^{204}Pb 。将 ^{204}Pb 与 ^{204}Hg 分开所需要的质量分辨率远远超过了任何商用高分辨率 HR-ICP-MS 的能力，直到最近也没有可靠的化学方法能够消除 Hg 干扰，因此人们通常借助 ^{201}Hg 或 ^{202}Hg 数学校正法，但是这种方法又会带来误差。然而 Hg 能与氨

气 (NH_3) 发生电荷转移反应，在配有适当的碰撞/反应池的 ICP-MS 中，我们可以利用这个反应：



该反应提供了一种消除 ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 的干扰的可能性，可以用于基于溶液或者激光剥蚀 ICP-MS 分析。

实验部分

仪器：Agilent 8800#100。

等离子体条件：预设等离子体/通用。

离子透镜调谐：软提取调谐：提取电压 1 = 0 V，提取电压 2 = -170 V。

CRC 条件： NH_3 (He 中混入 10% NH_3) 流速 1.7 mL/min，八极杆偏置电压 = -8 V，动能歧视电压 = -8 V。

采集参数：对比了三种采集模式：

- **无气体：**无反应池气体；单四极杆 (SQ) 模式，Q1 作为离子导杆
- **NH_3 带通：**氨气反应气；SQ 模式，Q1 作为带通滤质器
- **NH_3 MS/MS：**氨气反应气；MS/MS 模式，Q1 作为单位质量分辨率的质量过滤器

结果和讨论

消除 ²⁰⁴Hg⁺ 对 ²⁰⁴Pb⁺ 的干扰

初步研究结果显示 Pb 几乎不与 NH₃ 池气体发生反应 (Pb 信号损失 <0.5%)，表明保持了 Pb 原位质量灵敏度。因此我们研究了有 10 ppb Hg 存在的情况下，采用 NH₃ 反应模式对 Pb 进行原位质量测定。图 1 所示为在无气体 (左图) 和 NH₃ 池气体 (右图) 模式下获得的谱图。在无气体模式的谱图中，我们可以清楚地看到 ²⁰⁴Hg 对 ²⁰⁴Pb 的干扰，而在 MS/MS NH₃ 反应模式下这个干扰已被完全消除。NH₃ 模式下得到的 Pb 同位素丰度与理论同位素丰度完美匹配。

MS/MS 的有效性

在四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的反应池中也可以使用 NH₃ 来消除 ²⁰⁴Hg 干扰，但是氨气是一种强反应气体，会产生很多加合团簇离子，比如表 1 中的来自稀土元素 (REE) 的团簇离子。很多天然样品的基质组成非常复杂，这意味着在 ICP-QMS NH₃ 池气体模式下获得的结果往往非常不可

表 1. ICP-MS 采用 NH₃ 反应气时在 CRC 中可能生成的一些稀土元素团簇离子 — 仅列出了一部分

质量数	可能存在的 REE 团簇离子
204	Eu(NH ₃) ₃ ; Yb(NH ₃) ₂ ; Ce(NH ₃) ₄
205	Yb(NH ₃) ₂ ; Gd(NH ₃) ₃
206	Yb(NH ₃) ₂ ; Lu(NH ₃) ₂ ; La(NH ₃) ₄ ; Ce(NH ₃) ₄ ; Gd(NH ₃) ₃
207	La(NH ₃) ₄ ; Yb(NH ₃) ₂ ; Gd(NH ₃) ₃
208	Ce(NH ₃) ₄ ; GdNH(NH ₃) ₂ ; TbNH(NH ₃) ₂ ; Yb(NH ₃) ₂ ; Gd(NH ₃) ₃

靠。使用 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下，Q1 可以消除共存的基质元素，进入 CRC 的就只有目标离子 (²⁰⁴Pb 和 ²⁰⁴Hg)。因此，NH₃ 反应模式是可控、一致的，样品中的其他元素不会参与反应、干扰目标离子。

为了验证是否生成了团簇离子，我们让 ICP-MS/MS 在 NH₃ 池气体模式下运行，并比较了“单四极杆带通”和 MS/MS 模式对 50 ppb REE 混合物的测定结果。图 2a 和 2b 所示分别为带通和 MS/MS 模式下获得的谱图。

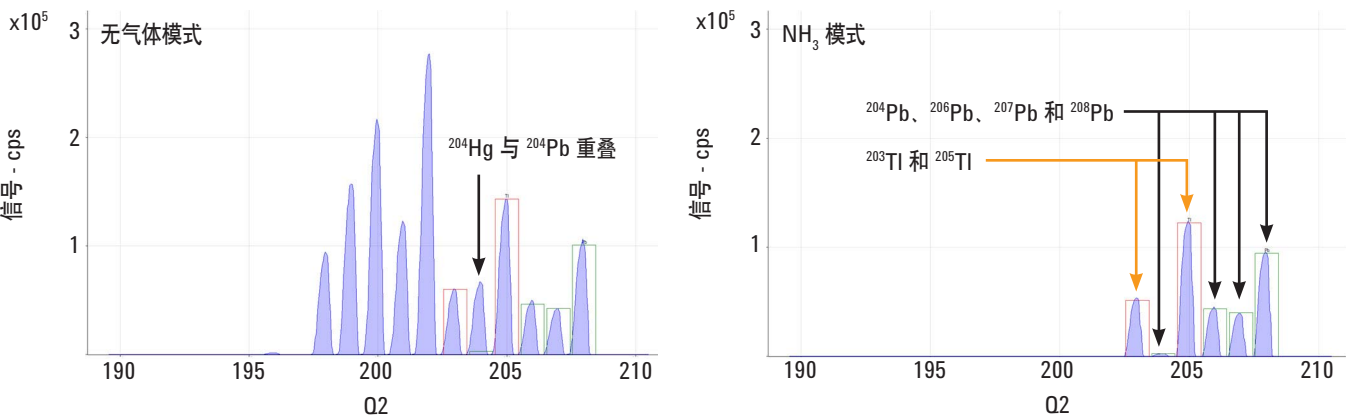


图 1. MS/MS 模式下无池气体 (左图) 和使用 NH₃ (右图) 获得的添加 10 ppb Hg 的标准溶液 (Pb 和 Tl 均为 1 ppb) 的谱图；注意在无气体模式下 ²⁰⁴Hg 对 ²⁰⁴Pb 有干扰

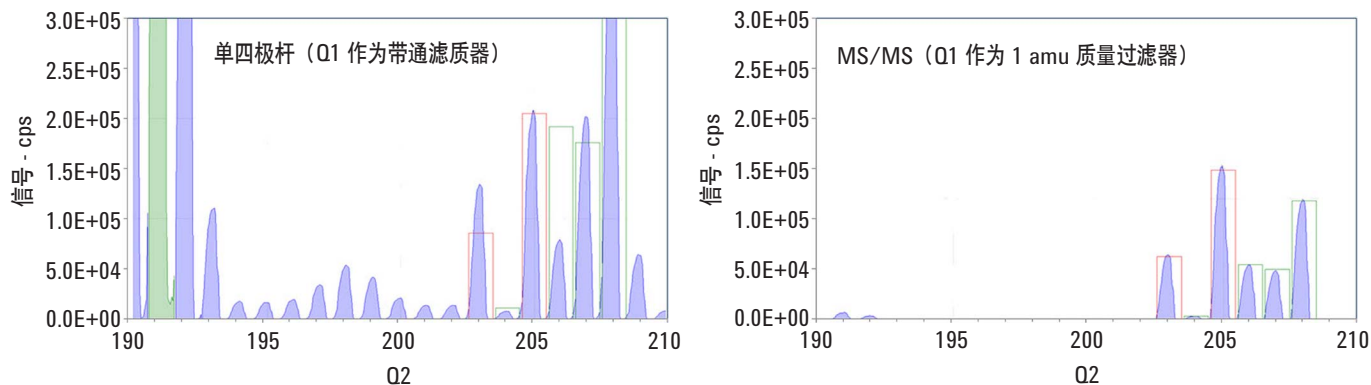


图 2. 在 NH_3 模式下 50 ppb REE 标样中生成的团簇离子。图 2a（左图）：在带通模式下使用 NH_3 池气体时形成的 REE 团簇离子；Q1 作为带通过滤器时允许 REE 离子进入反应池中。包括在 Hg、Tl、Pb 和 Bi 的所有质量数处都可以看到 REE 团簇离子。图 2b（右图）：相同的样品，相同的 NH_3 条件，这次 Q1 是在单位质量分辨率下运行（MS/MS 模式）。REE 离子在进入反应池前就从离子束中去除了，所以不会形成反应副产物

在 Hg 存在的情况下分析 $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 同位素比值

为了验证 ^{204}Hg 消除的有效性，我们逐步提高 1 ppb Pb 溶液中添加的 Hg 浓度，测定 $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 比值。表 2 给出了 Pb 同位素比值的测定结果（没有进行任何质量歧视校正），结果表明 Pb 同位素比值很一致，不受 Hg 浓度的影响。

表 2. 当 Hg 浓度发生变化时，1 ppb Pb 溶液 $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 同位素实测比值（未经过质量歧视校正）。结果显示： $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 比值不受 Hg 浓度影响

	^{204}Pb	^{208}Pb	IR ($^{204}/^{208}$)
样品	CPS		
理论值	NA	NA	0.02671
Pb	3518.5	136124.8	0.02585
Pb Hg 5 ppb	3510.0	139585.9	0.02515
Pb Hg 10 ppb	3439.2	132796.4	0.02590
Pb Hg 20 ppb	3464.8	134417.7	0.02578

结论

由于成功消除了 ^{204}Hg 对 ^{204}Pb 的干扰，ICP-MS/MS 在 Pb/Pb 和 U/Pb 年代测定以及其他需要准确测定 ^{204}Pb 的应用领域均展现出了极大潜力。

结合 MS/MS 条件和 O₂ 反应模式分析放射性同位素碘 129

Yasuyuki Shikamori, Kazumi Nakano, Naoki Sugiyama

安捷伦科技公司, 日本

关键词

放射性同位素, 碘, ¹²⁹I, 环境, 核能, 氙, NIST 3231 标准溶液 I 和 II, 丰度灵敏度, 氧气反应模式原位质量

前言

碘 129 是一种可长期存在的放射性同位素（半衰期为 1570 万年），它经由人类活动（如核武器试验、核电站事故，尤其是废弃核燃料的后处理工厂）释放到环境中。用 ICP-MS 测定环境样品中的碘 129 非常困难，因为该元素的灵敏度相对较低，与潜在的高浓度 ¹²⁷I 相比，样品中测定的 ¹²⁹I 的浓度极低，氙等离子气体中的 ¹²⁹Xe 杂质会产生较高的背景值，还可能受到来自 ¹²⁷IH₂⁺ 的多原子干扰。碘很容易从 ICP-MS 通常使用的酸消解液制备的样品中很快挥发，这使碘的分析更加复杂。因此，需要采用碱性的样品溶解和稳定的方式来替代。在 ICP-QMS 上使用八极杆反应池在氧气反应模式下操作可显著降低来自 ¹²⁹Xe⁺ 的同量异位素干扰，NIST 3231 SRM 标准溶液的测定结果显示 I 中 ¹²⁹I/¹²⁷I 的比为 10⁻⁷ [1]。但是，来自 ¹²⁷I 和 ¹²⁷IH 的拖尾重叠干扰仍然存在，因为 ¹²⁹I 与 ¹²⁷I 的相对丰度一般会超过 10⁻⁷，这与四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的丰度灵敏度（分离相邻峰的能力）在同一个数量级。为了解决这些问题，选用了最新的 ICP-MS/MS 串联质谱，在其 MS/MS 工作模式下以 O₂ 作为反应气体来测量水溶液样品中的超痕量碘 129。

实验部分

仪器：Agilent 8800 #100。

等离子体条件：预设等离子体/简单基体。

离子透镜调谐：软提取调谐：提取电压 1 = 0 V，提取电压 2 = -190 V。

CRC 条件：O₂ 流速为 0.8 mL/min，八极杆偏置电压 = -18 V，动能歧视电压 = -1.5 V。采用 MS/MS O₂ 原位质量模式测量碘 127 和碘 129（Q1 = Q2 = 127 用于测量碘 127，Q1 = Q2 = 129 用于测量碘 129）。

参考物质与校准标样：将 ¹²⁹I 同位素标准溶液 — NIST SRM 3231 标准溶液 I 和标准溶液 II（美国国家标准与技术研究院，美国马里兰州盖瑟斯堡），用含 0.5% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 的去离子水溶液稀释，制备校正标准品系列。标准溶液 I 的认证值为 ¹²⁹I/¹²⁷I = 0.981×10⁻⁶ ± 0.012×10⁻⁶，标准溶液 II 的认证值 ¹²⁹I/¹²⁷I = 0.982×10⁻⁸ ± 0.012×10⁻⁸。这些参考物质用于检测碘同位素的校准线性和确证 ¹²⁹I/¹²⁷I 比值。

结果和讨论

氧气池气体流速的优化

如图 1 所示，在流量控制范围内调节 O₂ 的流速 (0-1.12 mL/min)，同时监测 ^{127,129}I 的信号和空白强度，以优化氧气流速。随着 O₂ 流速的增加，在 *m/z* = 129 处的背景信号（由 ¹²⁹Xe 产生）快速降低，碘的信号仍然很高，从而大大提高了 ¹²⁹I 的 DL。

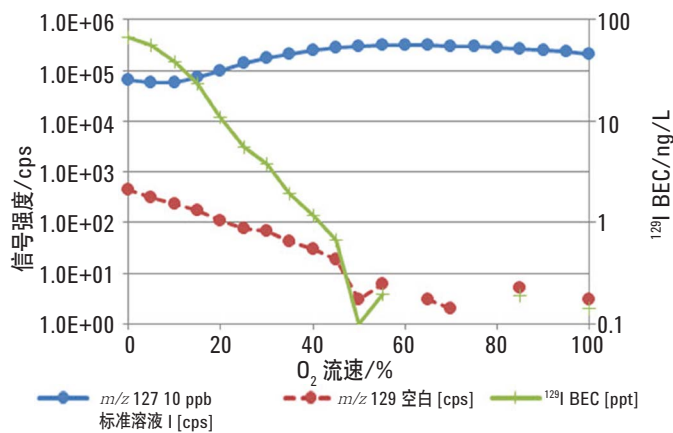


图 1. $^{127}\text{I}^+$ 、 $^{129}\text{Xe}^+$ 的信号曲线以及估算的 ^{129}I BEC。为方便计算 BEC，假定 ^{129}I 的灵敏度与 ^{127}I 一样。O₂ 流速的范围：100% = 1.12 mL/min

丰度灵敏度

采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 原位模式，以氧气作为反应气体，在质量范围 127 至 129（涵盖了 ^{127}I 和 ^{129}I ）采集了两种 SRM（NIST 3231 标准溶液 I 和 II）的质谱图。图 2 显示质谱图重叠后的效果。从图中可观察到出色的丰度灵敏度， ^{127}I 强峰 ($>10^9$ cps) 的两侧均回落到基线，无 $^{127}\text{I}^+$ 或 $^{127}\text{IH}^+$ 在 $^{129}\text{I}^+$ 处的拖尾。

MS/MS, O₂ 反应气 (Q1=Q2)

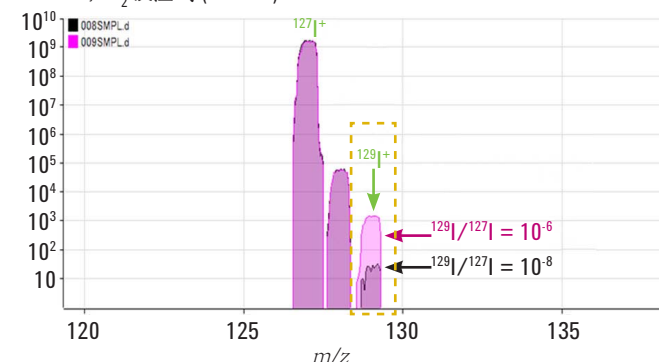


图 2. 碘质谱图显示了采用 MS/MS 原位模式以氧气作为池气体采集到的 ^{127}I 和 ^{129}I 。当 $^{127}\text{IH}_2^+$ 完全消除后， $^{127}\text{IH}^+$ 仍有一定程度的保留，如下文所述

^{127}I 和 ^{129}I 的校准曲线

为了检验两种碘同位素的线性，使用浓度为 0.5% 的 TMAH 为稀释剂，用 NIST 3231 SRM 标准溶液 I 制备不同浓度的溶液，并将其作为校准标准品进行分析，如图 3 所示。 ^{127}I 和 ^{129}I 的 BEC 分别为 2.9 $\mu\text{g/L}$ 和 0.04 ng/L，检测限 (3σ , $n=10$) 分别为 0.26 $\mu\text{g/L}$ 和 0.07 ng/L。

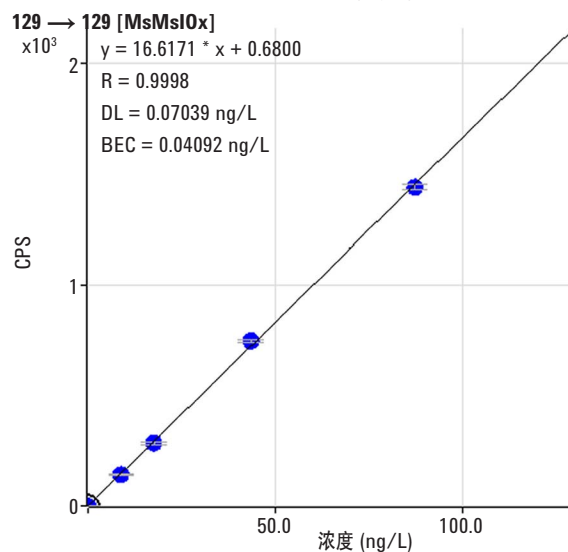
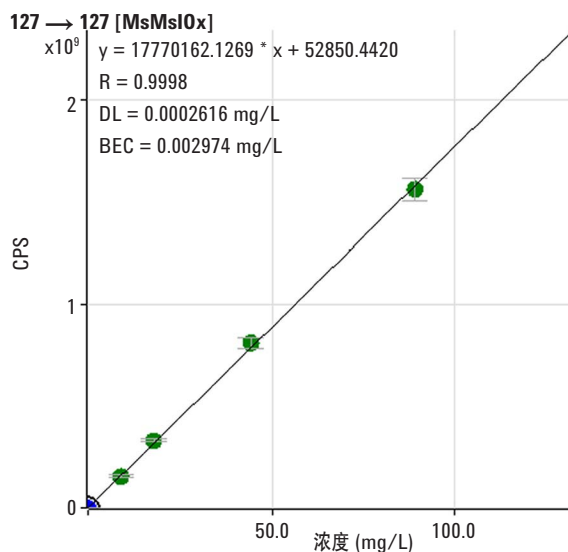


图 3. 从多个 NIST 3231 SRM 稀释液获得的碘 127（上图）和碘 129（下图）的校准曲线

分析 NIST 3231 SRM 标准溶液 I 和标准溶液 II

采用 ICP-MS/MS 的 MS/MS 原位模式以氧气作为池气体，测定 10 倍稀释后的 NIST 3231 SRM 标准溶液 I ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6}$) 和 II ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$) 中 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 的比值。结果汇总于表 1。扣除 ^{129}I 空白后，NIST 3231 SRM 中 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 的测定值基本符合认证值 0.981×10^{-6} (标准溶液 I) 和 0.982×10^{-8} (标准溶液 II)。这表明，采用 MS/MS 模式以氧气为反应池气体可完全消除 $^{127}\text{IH}_2^+$ 对 $^{129}\text{I}^+$ 的潜在干扰。

更多信息

1. 使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在 MS/MS 模式下进行碘 129 的超痕量分析，安捷伦应用简报，5991-0321CHCN

参考文献

1. 采用 7700x ICP-MS 在氧气反应模式下测定水溶液样品中超痕量的碘 129，安捷伦应用简报，5990-8171EN

表 1. NIST 3231 标准溶液 I 和标准溶液 II 的分析结果

样品名	稀释倍数	Q1=Q2=127 CPS	Q1=Q2=129 CPS	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (n 的平均值 = 5)	RSD (%)
NIST 3231 10^{-6} ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6}$)	10	594,277,896	585.6	0.971×10^{-6}	0.981×10^{-6}	0.8
		592,633,576	597.4	0.994×10^{-6}		
		590,000,723	586.5	0.980×10^{-6}		
		593,387,443	588.5	0.978×10^{-6}		
		592,834,056	588.9	0.979×10^{-6}		
NIST 3231 10^{-8} ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$)	10	608,737,949	15.1	1.12×10^{-8}	1.02×10^{-8}	7.2
		608,536,242	14.8	1.07×10^{-8}		
		602,626,536	14.2	0.979×10^{-8}		
		603,091,763	13.9	0.929×10^{-8}		
		603,250,003	14.5	1.03×10^{-8}		
NIST 空白溶液	10	600,444,851	8.3	—	—	—

分析放射性同位素 Sr-90 和 Cs-137 的可行性研究

Yasuyuki Shikamori, Kazumi Nakano

安捷伦科技公司, 日本

关键词

放射性同位素, 放射性, 环境, 核能, 铯, ^{90}Sr , 锆, 铈, ^{137}Cs , 钡, 丰度灵敏度, 氧气和氢气, 氧化亚氮

前言

由于灵敏度高、分析速度快、消耗样品少以及样品制备简单, ICP-MS 是分析半衰期较长的放射性同位素的有力工具。ICP-MS 分析放射性同位素时遇到的挑战来自于干扰; 不仅多原子离子会造成干扰, 同量异位素离子也会造成干扰, 即使采用高分辨 HR-ICP-MS, 也无法将同量异位素与目标离子分开。

环境样品中放射性核素 ^{90}Sr (半衰期 = 28.74 年) 的痕量分析引起了极大关注。 ^{90}Sr 是一种由核电站意外泄露而存在于环境中的主要裂变产物。一般用盖革-弥勒 (GM) 检测器或液体闪烁计数器 (LSC) 测定 ^{90}Sr , 不过这两种技术在分析前都需要进行复杂的化学分离, 或者需要较长的积分时间。也有使用 ICP-MS 测定 ^{90}Sr 的, 尤其适用于需要较短分析时间的情况。但是, 来自 ^{90}Zr 的干扰会使四极杆 ICP-MS 的检测限大打折扣; 与所有同量异位素的直接干扰一样, ^{90}Zr 与 ^{90}Sr 的质量数太接近, 即使使用高分辨 HR-ICP-MS (它的最大分辨率 ($M/\Delta M$) 仅能达到 10000) 也无法分开它们。本文介绍了一种 ^{90}Zr 存在的情况下使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 反应模式下测定痕量 ^{90}Sr 的方法。由于无法获得 ^{90}Sr , 我们用铈的天然同位素 (^{88}Sr) 来估算 ^{90}Sr 的检出限。对 ^{137}Cs (半衰期 = 30.0 年) 也采用了相似的方法。

实验部分

仪器: Agilent 8800#100。

等离子体条件: 预设等离子体/低基质。

离子透镜调谐: 软提取调谐: 提取电压 1 = 0 V, 提取电压 2 = -190 V。

CRC 和采集条件: 分析 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 采用的条件如下:

- ^{90}Sr : MS/MS 原位质量模式 ($Q1 = Q2 = 90$), 采用 $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 池气体: O_2 流速为 1 mL/min, H_2 流速为 10 mL/min, 八极杆偏置电压 = -5 V, 动能歧视电压 = -13 V
- ^{137}Cs : MS/MS 原位质量模式 ($Q1 = Q2 = 137$), 采用 N_2O 池气体: N_2O 流速为 7 mL/min (10% N_2O 用 He 平衡, 通过第三路池气体管线引入), 八极杆偏置电压 = -5 V, 动能歧视电压 = -13 V

结果和讨论

放射性 Sr-90 ($\text{O}_2 + \text{H}_2$ 原位质量模式)

图 1 给出了在含 Sr 和 Zr (天然同位素) 溶液中, 8800 ICP-MS/MS 在单四极杆模式 ($Q1$ 作为离子导杆来模拟常规四极杆 ICP-MS) 无池气体 (左) 和 MS/MS 模式下采用 O_2 和 H_2 池气体 (右) 获得的质谱图。从左图可以看出, 使用常规四极杆 ICP-MS 时, $^{90}\text{Zr}^+$ 对 ^{90}Sr 的重叠干扰会影响低浓度 ^{90}Sr 的测定。右图表明可以在 m/z 90 原位质量处测定 $^{90}\text{Sr}^+$ 而不受 $^{90}\text{Zr}^+$ 的干扰, 因为 Zr^+ 可以与 $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 反应生成 ZrO^+ 和 ZrO_2^+ 。采用 MS/MS $\text{O}_2 + \text{H}_2$ 反应池模式, ^{90}Sr 的信噪比提高了六个数量级。

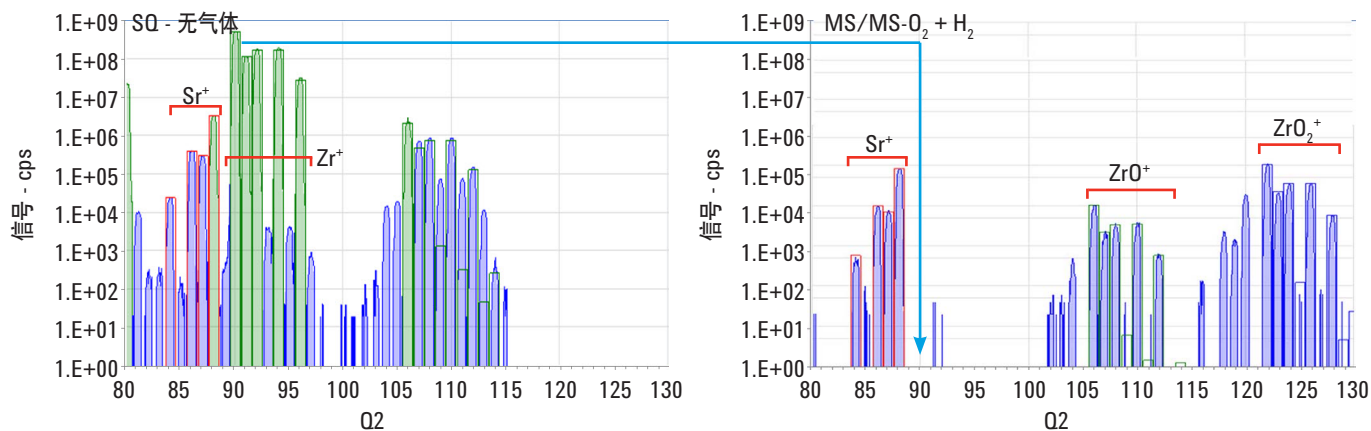


图 1. 含 20 ppb Sr + 5 ppm Zr 溶液的谱图：（左图）SQ 无气体模式和（右图）MS/MS $O_2 + H_2$ 反应模式

图 2 为 100 ppm Sr 在 MS/MS 模式下采用 $O_2 + H_2$ 反应气时获得的质谱图。可以看出 MS/MS 模式下可以获得极佳的丰度灵敏度（质谱峰分辨率）。天然同位素 $^{88}Sr^+$ 的强峰落回基线且无峰形拖尾。此外，即使是含 100 ppm 天然 Sr 的溶液在 $m/z = 90$ 处也不会生成 $^{88}SrHH^+$ 。

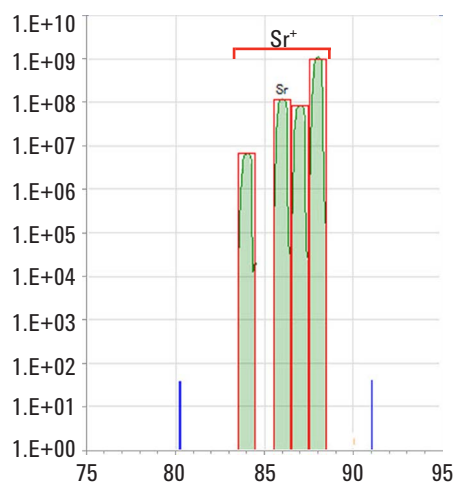


图 2. 采用 MS/MS $O_2 + H_2$ 反应模式获得的 100 ppm Sr 溶液的质谱图

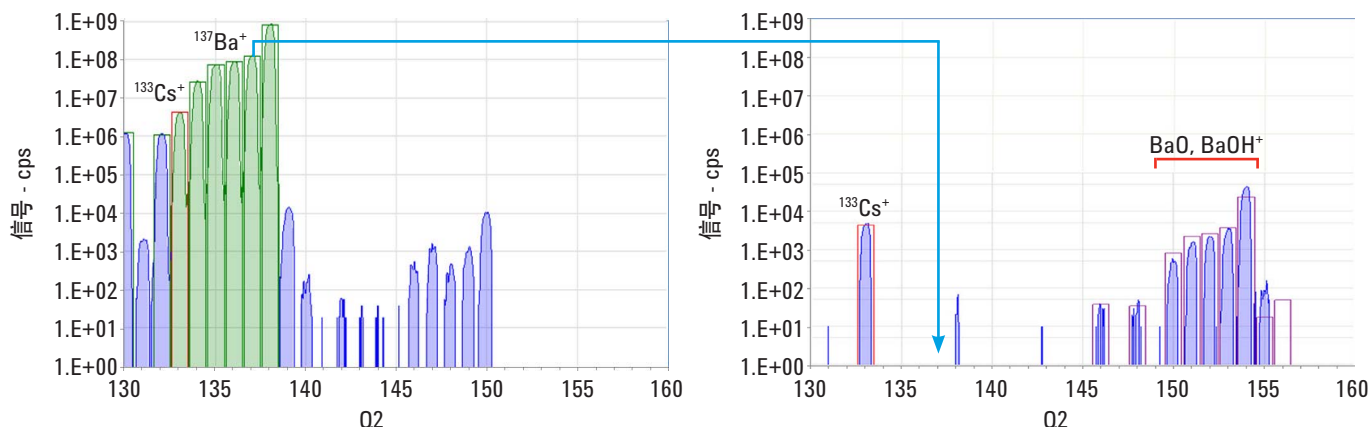


图 3. 含 20 ppb Cs 和 5 ppm Ba 溶液的质谱图：（左图）SQ 无气体模式和（右图）MS/MS N_2O 反应模式

放射性 Cs-137 (N_2O 原位质量模式)

图 3 给出了在含 Cs 和 Ba（天然同位素）溶液中，使用 8800 ICP-MS/MS 在单四极杆无气体模式（左图）和 MS/MS 模式下采用 N_2O 池气体（右图）获得的质谱图。从左图可以看出，常规四极杆 ICP-MS 中 $^{137}Ba^+$ 会对 $^{137}Cs^+$ 产生重叠干扰。右图表明可以在 $m/z=137$ 处原位质量测定 $^{137}Cs^+$ 而不受 $^{137}Ba^+$ 的影响，正如测定 $^{90}Sr^+$ 的案例一样。 Ba^+ 易与 N_2O 反应生成 BaO^+ 和 $BaOH^+$ ，而 Cs 在其初始质量数仍有一部分信号，因此可以在原位质量处测定 Cs（见右图中 ^{133}Cs 的强峰）。

Sr-90 和 Cs-137 的 BEC 和 DL 的估算值

根据谱图估算的放射性同位素 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的 BEC 和 DL 列于表 1。本可行性研究表明 ICP-MS/MS 在测定 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 等放射性同位素方面具有强大潜力。

表 1. ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的 BEC 和 DL 的估算值

放射性同位素	BEC (ng/L)	DL (ng/L)
^{90}Sr	0.08	0.23
^{137}Cs	2.9	15

此页有意留为空白。

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

临床

全血中锰元素的分析：扩展 ICP-MS 的分析能力	74
临床样品中钛元素的测量：关节置换术患者监测的潜在应用	77

生命科学

使用 CapLC-ICP-MS/MS 同时测定多肽和磷酸肽	79
-------------------------------	----

制药

含钆基磁共振造影剂的临床样品中硒的测定	81
---------------------	----

全血中锰元素的分析：扩展 ICP-MS 的分析能力

Amir Liba
安捷伦科技公司，美国

关键词

锰，全血，铁，丰度灵敏度，氦气 MS/MS

前言

临床样品分析由于其基质复杂而具有挑战性。尽管 ICP-MS 是一种极其强大的多元素分析技术，但也确实容易受到一些已证实的质谱干扰。由于低含量杂质产生的背景信号及多原子干扰的存在，该方法的检测限受到限制，因此需要采用 CRC 技术除去杂质背景信号和多原子干扰。尽管 CRC-ICP-MS 的使用已经减轻了许多分析挑战的压力，但四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 仍然存在一些棘手的质谱干扰。其中由于 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe 峰拖尾造成与 ^{55}Mn 的信号发生重叠就是此类干扰的一个例子。全血中 Fe 的平均含量为 500 ppm，而其中 Mn 的含量仅为大约 10 ppb，但由于相邻的 Fe 峰存在明显的信号拖尾并与之发生重叠，因此 Mn 的分析结果往往偏高。在此次研究中，我们采用了具有卓越丰度灵敏度的 8800 ICP-MS/MS 来除去全血中 Fe 对 Mn 的所有信号叠加。

实验部分

仪器：Agilent 8800 #100。

等离子体条件和离子透镜调谐：预设等离子体/通用软提取调谐：提取电压 $1 = 0\text{ V}$ 。

方法：使用 8800 ICP-MS/MS 在单四极杆 (SQ) 模式和 MS/MS 模式两种模式下对样品进行了分析。此研究中，在无碰撞气体和氦气 (He) 模式这两种模式下以每个峰二十个数据点的速率对目标质量数范围（从 m/z 50 到 60）进行了扫描。对于全血中 Mn 的分析，在 MS/MS 模式下使用同质量数测量 (Q2 的质量数设置与 Q1 相同)，以氦气为碰撞反应池气体 (典型流速为 4.3 mL/min) 来除去多原子干扰 (如 FeH^+ 和 ArOH^+)。

样品制备：使用 1000 ppm 的 Mn 储备液制得 5 ppb 的 Mn 溶液，对其单独进行分析或将其加标至“基底”全血 (Mn 含量极低) 中。用含有氢氧化铵、EDTA、Triton X-100 和丁醇的碱性基质对全血进行稀释。

丰度灵敏度

质谱仪的丰度灵敏度 (AS) 是指质量 M 的信号对相邻质量 ($M\pm 1$) 信号的贡献，用比值表示 (低质量数一侧为 $(M-1)/M$ ，高质量一侧则为 $(M+1)/M$)。简而言之，AS 是衡量相邻质量数“峰拖尾”现象的指标，其会导致假阳性信号，例如全血中观测到的 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe (以极高浓度存在) 大大增强了 ^{55}Mn (以痕量存在) 的信号。最好的四极杆 ICP-MS 系统的丰度灵敏度为 10^{-7} 。

结果和讨论

SQ 和 MS/MS 模式下的丰度灵敏度研究

图 1 所示为在无碰撞气体模式下所采集 500 ppm Fe 溶液的 SQ 和 MS/MS 质谱图。右侧谱图显示出 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下操作具有卓越的峰-峰分离度。尽管未采取除去多原子干扰的措施，但在 MS/MS 模式下操作明显消除了相邻峰对质量数 55 的影响。“平头”峰形是由于采用对数刻度引起的。

丰度灵敏度对于测定 Mn 的样品中含有高浓度 Fe 时具有重要作用。图 1 显示了由高浓度 Fe 所产生的“峰拖尾”对 ^{55}Mn 的影响。高浓度 Fe 以及 ArN^+ 和 ArO^+ 在无碰撞气体模式下导致质量数 54 和 56 处的信号超出检测器量程，从而被自动跳过。然而，尽管 ^{56}Fe 的信号对质量数 55 处的影响在 SQ 模式下明显可见 (以红色框指示)，这种影响在 MS/MS 模式下却不存在。

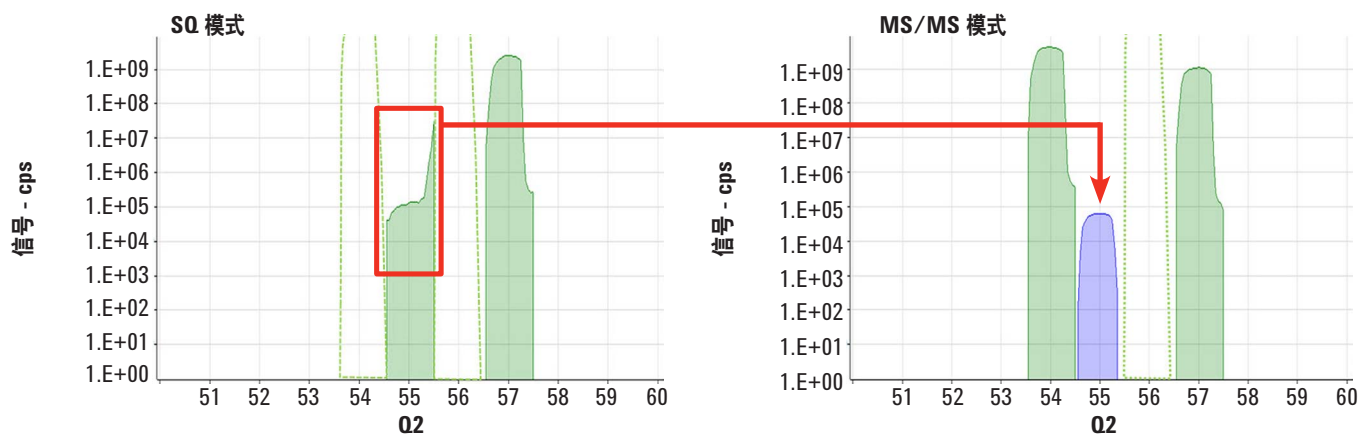


图 1. 在 SQ 模式（左图）和 MS/MS 模式（右图）下测量得到的 500 ppm Fe 溶液的无碰撞气体模式质谱图的比较。标识为蓝色的信号为脉冲计数下获得，而绿色信号则在模拟计数模式下获得。虚线表示超出量程的波峰（被自动跳过以保护 EM 检测器）

图 2 显示了氦气为碰撞反应池气体条件下在 MS/MS 模式下获得的三个谱图。使用氦气池模式除去干扰时，可轻松实现精密而准确的分析。在氦气 MS/MS 模式下，所有干扰（来自相邻峰拖尾造成的信号叠加以及多原子离子同量异位素干扰）都被除去，从而可实现无偏差分析并获得准确的结果。

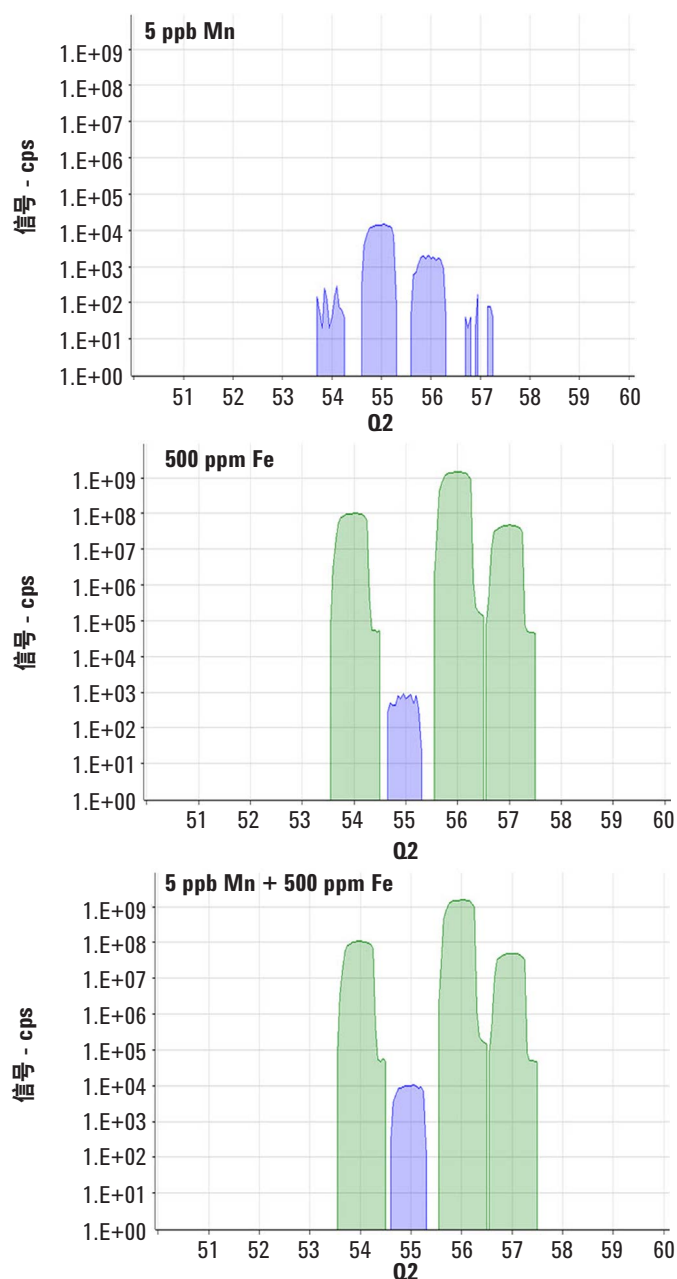


图 2. 氦气 MS/MS 模式谱图：（自上而下）5 ppb Mn，500 ppm Fe 和 5 ppb Mn + 500 ppm Fe

图 3 为氦气 MS/MS 模式下测得的三个谱图的叠加：1) 空白样品，2) 10 倍稀释的全血，以及 3) 加有 500 ppt Mn 加标物的 10 倍稀释全血。表 1 总结了 10 倍稀释的全血样品的分析结果以及 500 ppt Mn 加标回收率测试的结果。如表中所列，分析得到了极低的空白水平，⁵⁵Mn 得到了清楚地分离，并获得了良好的加标回收率。

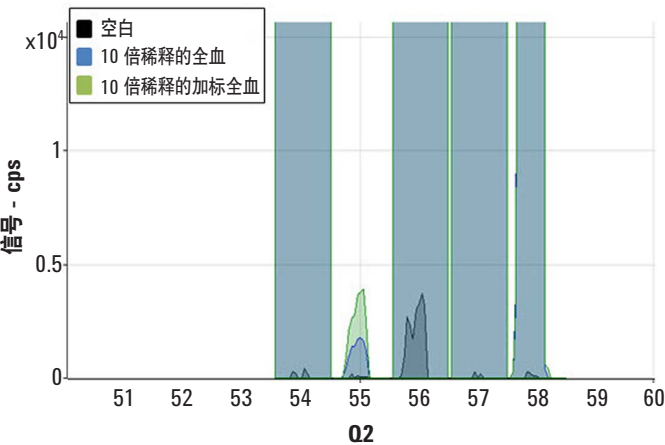


图 3. 三个样品的谱图：空白样品，10 倍稀释的全血样品和加有 500 ppt Mn 加标物的 10 倍稀释全血样品

表 1. 10 倍稀释全血样品中 Mn 的分析结果

	全血样品	全血样品 + 500 ppt Mn	加标回收率
	µg/L		%
样品 A	0.413	0.983	114
样品 B	0.432	0.924	98

结论

四极杆 ICP-MS 分析复杂基质中痕量分析物的低浓度分析能力基本上得到普遍接受。然而，许多具有挑战性的干扰仍未得到解决，尤其当测量的复杂样品中的痕量分析物与基质元素峰相接近时更是如此。具有 MS/MS 能力的 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的丰度灵敏度优于 10⁻¹⁰，能够在高浓度相邻元素（例如 Fe）存在条件下实现对痕量分析物（例如 Mn）的分析。

临床样品中钛元素的测量：关节置换术患者监测的潜在应用

Glenn Woods
安捷伦科技（英国）有限公司

关键词

钛，生物，血清，尿液，关节置换，Seronom，氨气质量转移

前言

尽管钛 (Ti) 几乎没有直接的生物学效应，但由于其强度高、重量轻且具有生物兼容性而被广泛用于牙科、人造/置换关节以及重建手术应用中。其还可广泛用作颜料和磨光剂（以 TiO_2 形式），并且通常因其具有惰性（其形态在排泄物中保持不变，并且通常不会通过体液进行传输或表达）而被添加到食品和牙膏中。

最近某些类型的金属对金属（而非基于陶瓷或聚合物）置换关节的应用可能导致磨损的金属颗粒或离子释放到患者体内。它们可能在滑液（关节的润滑液）中积累到很高的浓度，进入血流并通过尿液显现出来。其中异乎寻常的“高”浓度 Ti 可能意味着 Ti 基关节的过早损坏，而这种损坏可导致患者的感染或持续性疼痛。因此，对生物体液中正常内源性水平的 Ti 浓度进行可靠的测定以获得基底浓度是很重要的。高于该基底浓度的增量则可用于指示置换关节的实时损坏情况。

实验部分

采用常规 ICP-MS 很难测定生物基质中的 Ti，因为其天然浓度较低且所有的 Ti 同位素均存在如 S（以 SO 形式）、P（以 PO 形式）和 Ca 对其产生的质谱干扰。在四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的碰撞反应池 (CRC) 中可以通过与反应池气体 NH_3 进行化学反应，将 Ti^+ 质量转移为质量数更高的子离子，从而排除干扰。然而，因为无法控制进入 CRC 的离子，在 ICP-QMS 中使用反应活性高的反应池气体容易产生巨大误差。这意味着即使样品基质或共存分析物浓度只存在细微差别，反应化学及其生成的子离子都可能发生显著改变。在本应用中，以氨气作为反应气体，使用 8800 ICP-MS/MS 实

现了可控的反应化学，并在 $M + 84 \text{ amu}$ 转换下测量了以 $\text{TiNH}_2(\text{NH}_3)_4^+$ 离子簇的形式测量了 Ti 含量。

仪器：Agilent 8800 #100。

等离子体条件：预设等离子体/通用。

离子透镜调谐：软提取调谐：提取电压 1 = 0 V，提取电压 2 = -170 V。

CRC 条件： NH_3 气体（在氦气中占 10%），1.7 mL/min，八极杆偏置电压 = -8 V，动能歧视电压 = -8 V。

样品以及样品制备：经过认证的人血清和尿液参比物购自 Seronom 公司（挪威）。它们分别用超纯水配制的含有 NH_4OH (0.5%)、 $\text{H}_4\text{-EDTA}$ (0.01%)、 BuOH (2%) 和 Triton X-100 (0.01%) 的碱性稀释剂稀释 10 倍，稀释液配制两份。标准物未进行进一步的基质匹配。

结果和讨论

用于 Ti 测量的子离子选择

为了在 NH_3 模式下选择最合适的 Ti 离子簇，对进样的 10 ppb 的 Ti 溶液的 ^{48}Ti 同位素进行了子离子扫描（图 1）。Q1 设置为 m/z 48，仅让具有目标母离子质量数的离子进入反应池；Q2 在选定的质量数范围内进行扫描，测量反应池内 NH_3 与 ^{48}Ti 反应生成的所有子离子。基于该扫描，选择丰度最高的两种离子簇（ $Q1 + 84 \text{ amu}$ [$\text{TiNH}_2(\text{NH}_3)_4$] 和 $Q1 + 102 \text{ amu}$ [$\text{Ti}(\text{NH}_3)_6$]）开展进一步研究。对于上述鉴别出的两个反应转换，进行了中性获得扫描（即同步扫描 Q1 和 Q2，二者存在设定的质量数差异（在此示例中， $Q2 = Q1 + 84$ 和 $Q2 = Q1 + 102$ ））。这些扫描结果显示在图 2 中，确认了不同 Ti 同位素的天然同位素丰度。不使用 MS/MS 功能，则无法保留该元素的同位素信息，因为 Ti-氨加合体具有相对复杂的性质。利用简单的经 HNO_3 酸化的 Ti 标准物对仪器反应池条件进行优化，将最佳条件应用于 CRM 的分析。

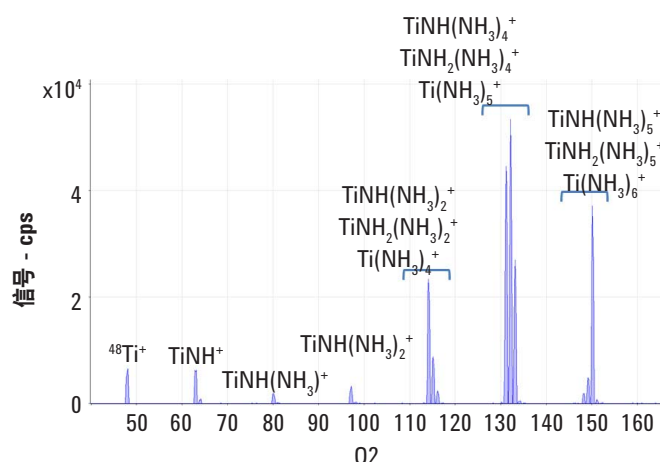


图 1. 在 NH_3 模式下得到的 $^{48}\text{Ti}^+$ 离子扫描结果

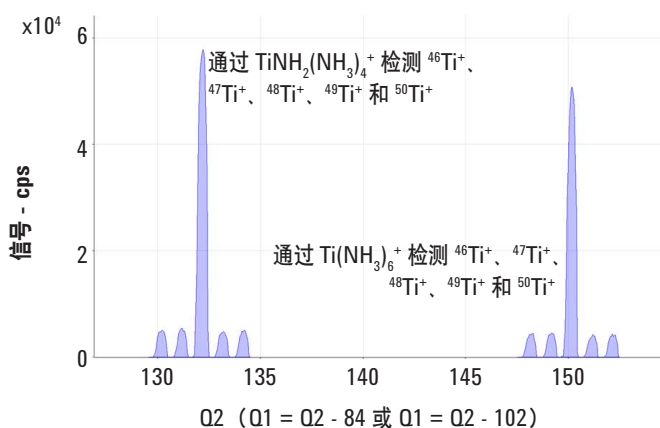


图 2. 两种 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}$ 离子簇转换的中性获得扫描结果：对于 $\text{TiNH}_2(\text{NH}_3)_4^+$ 离子簇而言， $Q2 = Q1 + 84 \text{ amu}$ ；对于 $\text{Ti}(\text{NH}_3)_6^+$ 离子簇而言， $Q2 = Q1 + 102 \text{ amu}$ 。可以观察到天然的 Ti 同位素丰度模式得到了保留 ($^{46}\text{Ti}^+$ 、 $^{47}\text{Ti}^+$ 、 $^{48}\text{Ti}^+$ 、 $^{49}\text{Ti}^+$ 和 $^{50}\text{Ti}^+$)，证明 MS/MS 模式能够完全控制复杂的 Ti- NH_3 反应化学

表 1 显示了在单次校准下血清和尿液样品的分析结果。8800 ICP-MS/MS 还在无气体和氦气模式下进行了操作，以提供对比数据，并在相同的离子簇转换下对三种 Ti 同位素进行了监测，以确认结果。

结论

在测量的四种材料中，仅有两种材料中的钛元素含量得到认证，但是 8800 ICP-MS/MS 在氦气 MS/MS 模式下操作所得到的数据均处于测量范围内，而在无气体或氦气模式下得到的数据则并非如此。重要的是，在氦气 MS/MS 模式下测得的三种 Ti 同位素全都给出了等效的数据；这表明该方法可能适用于基于同位素的分析，例如同位素稀释 (ID) 分析或同位素示踪分析。将氦气与 MS/MS 相结合能够大大简化对生物介质中多种 Ti 同位素的分析。此外，由于 MS/MS 模式能够控制反应化学，因此无论考察何种体液都无需特别关注特定的基质匹配。

表 1. 使用 $\text{TiNH}_2(\text{NH}_3)_4^+$ 离子簇对 Seronorm 认证参比物的尿液和血清样品中 Ti 的回收率测定 ($\mu\text{g/L}$)

样品名	目标	^{47}Ti [无气体]	^{47}Ti [氦气]	47 -> 131 Ti [NH_3]	48 -> 132 Ti [NH_3]	49 -> 133 Ti [NH_3]
尿液空白样	4.6 (2.2-7.0)	1989.79	41.44	2.80	2.79	2.92
尿液空白样	4.6 (2.2-7.0)	2004.91	44.30	3.50	2.93	3.33
尿液痕量元素		1789.92	51.41	14.81	15.27	14.42
尿液痕量元素		1749.13	52.58	14.99	15.49	15.50
血清 L1	1.28 (0.86-1.80)	144.18	3.79	1.21	1.15	1.14
血清 L1	1.28 (0.86-1.80)	128.97	2.95	1.27	1.18	1.09
血清 L2		100.16	3.95	1.76	1.92	1.61
血清 L2		95.65	3.02	1.82	1.64	1.76

使用 CapLC-ICP-MS/MS 同时测定多肽和磷酸肽

Silvia Díez Fernández¹, Naoki Sugiyama², Jorge Ruiz Encinar¹, Alfredo Sanz-Medel¹

¹Oviedo 大学, 物理与分析化学学院, 西班牙, ²安捷伦科技公司, 日本

关键词

蛋白质, 多肽, 磷, 磷酸肽, 硫, 含硫多肽, 杂原子, 同位素比值, 制药, 临床, 药物, 代谢物, 环境, 农药, 纳米技术, 纳米粒子, 氧气质量转移

前言

LC-MS/MS 用于定量分析制药/生物制药和临床研究中的目标蛋白质。此方法经常使用人工合成且同位素标记后的蛋白质和多肽作为内标来定量分析相应的目标化合物。与之相反, ICP-MS 采用的高温等离子体离子源确保了元素响应几乎不受化合物原始形态的影响。因此, 可通过测定目标化合物中所含元素的信号对化合物进行非形态特异性(或不受化合物限制的)定量。这样便可采用含硫或磷的单一化合物作为通用标样, 对各种含有杂原子硫和磷的蛋白质和多肽进行定量。不幸的是, 采用常规的四极杆 ICP-MS 检测时, 硫和磷的检测限因其高电离能和多原子干扰而大打折扣。Agilent 8800 ICP-MS/MS 将反应池的高效性和串杆 MS/MS 的精确可控性相结合, 可有效消除复杂基质的干扰, 即使在有机溶剂中也能获得优异的磷和硫的检测限。本文通过对磷和硫杂原子的测定展示了 ICP-MS/MS 在检测蛋白质和多肽方面的优势。

实验部分

仪器: Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 与 Agilent 1260 系列低流速毛细管液相色谱系统联用。使用 1.5 mm 内径的窄有机进样炬管 (G3280-80080) 代替标准的 2.5 mm 内径炬管分析挥发性有机溶剂。液相色谱色谱柱的出口通过安捷伦毛细管液相色谱接口套件 (G3680A) 与 ICP-MS 相接, 此接口结构包含一个总消耗型雾化器和微体积雾化室。以 80 ml/min 的流速向雾化器中通入氩氧混合气体(氩气、氧气比例为 8:2), 以防止在采样锥处形成积碳。采用安捷伦 ICP-MS MassHunter 色谱软件进行 LC-ICP-MS 系统的积分控制以及数据分析。

CRC 条件: 反应气体为氧气, 流速为 0.35 mL/min, 八极杆偏转电压 = -18 V, 动能歧视电压 = -6 V。

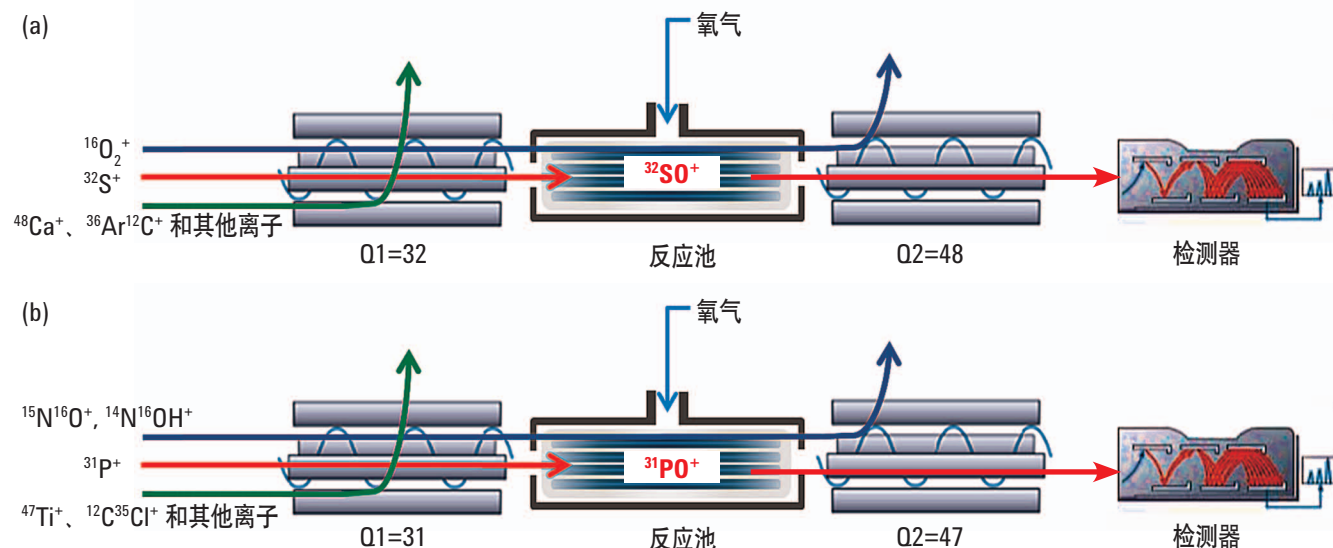


图 1. 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下操作可消除硫 (图 a) 和磷 (图 b) 所受到的质谱干扰

采集条件：使用 MS/MS O₂ 质量转移法进行磷和硫的测量，如图 1 所示。

液相色谱条件：使用 Agilent Zorbax SB C18 (5 μm, 150 x 0.3 mm) 反相色谱柱，流速为 5 μL/min。采用水 (A) 和乙腈 (B) 作为流动相，按以下程序进行梯度洗脱：0-3 min: 1% B; 3-35 min: 1-60% B 线性梯度。两种流动相都含有 0.1% 甲酸和 10 ppb 锗（用作内标以及用于调谐）。进样体积为 2 μL。

试剂：双硝基苯基磷酸酯 (BNPP，纯度为 99%) 和蛋氨酸（纯度 ≥ 99%）（西格玛奥德里奇，德国施泰因海姆）分别作为磷酸肽和含硫多肽的校准标样。磷酸肽的氨基酸序列为 LRRa-pS-LG 和 KRS-pY-EEHIP，含硫多肽的氨基酸序列为 A-C-TPER-M-AE 和 VP-M-LK。所有多肽均购自 AnaSpec（美国加利福尼亚弗里蒙特），纯度 ≥ 95%。

结果和讨论

校准曲线和检测限

将磷和硫（分别为 BNPP 和蛋氨酸）含量均为 25、50、100 和 200 ng/mL 的校准标样进样并进行测量。得到的结

果具有良好的线性，RSD < 4%（参见图 2）。

50 ng/mL 标样的色谱图用于计算信噪比 (S/N) 和检测限。得到的磷和硫的检测限分别为 0.10 ng/mL 和 0.18 ng/mL。由于进样体积为 2 μL，磷和硫以绝对重量计算得到的检测限分别为 6.6 fmol 和 11 fmol。

磷酸肽和含硫多肽的测量

最后，分析含有磷酸肽和含硫多肽混合物的样品。该样品也使用标准蛋氨酸和 BNPP 加标，以进行非物种特异性校准。由图 3 所示的色谱图可看出获得的峰形和信噪比优异，这表明使用 ICP-MS/MS 通过测定磷和硫原子而定量分析多肽和蛋白质具有很大的潜力。

更多信息

采用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪通过 capLC-ICP-MS 联机同时测定多肽和磷酸肽，安捷伦应用简报，5991-1461CHCN。

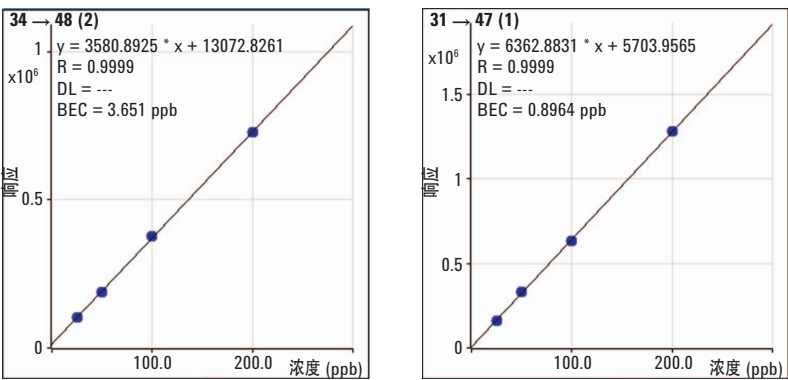


图 2. 磷和硫（分别为 BNPP 和蛋氨酸）在浓度为 25、50、100 和 200 ng/mL 时（以硫和磷元素浓度计）的校准曲线

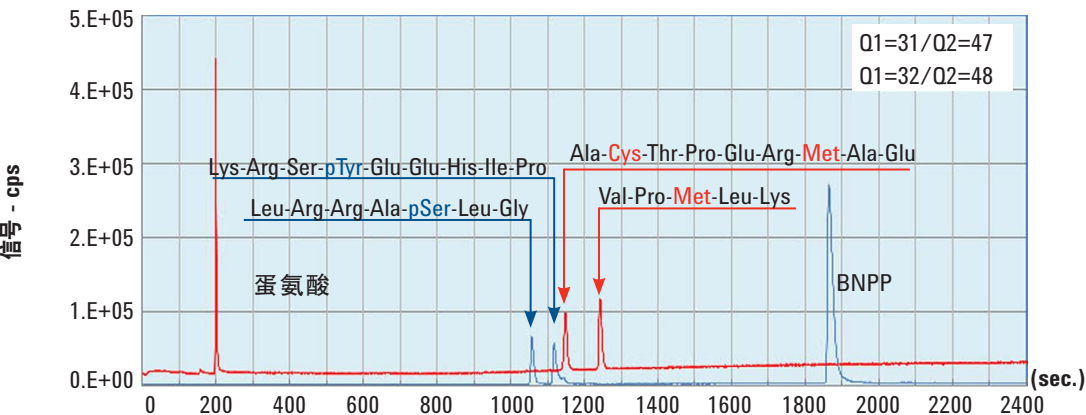


图 3. 磷酸肽和含硫多肽的色谱图样品：45 ng/mL 的两种磷酸肽和两种含硫多肽，以及 105 ng/mL 的 BNPP 和蛋氨酸（以磷或硫的浓度计）

含钆基磁共振造影剂的临床样品中硒的测定

Glenn Woods
安捷伦科技（英国）有限公司

关键词

硒, 酶, 血液, 血清, 尿液, 磁共振造影剂, 钆, 钼, 钨, 中性获得扫描, 氧气质量转移

前言

硒是人类、哺乳动物、细菌和植物生命中重要的微量元素, 它存在于一些辅助因子和酶系统中。硒是人体健康的一部分, 可在血液、血清和尿液中对其进行监测, 缺硒可能预示着某种疾病 (尤其是硒浓度发生剧烈变化时), 比如癌症、糖尿病和结核病 (TB)。

对于癌症患者, 常常需要使用磁共振成像 (MRI) 来确定肿瘤的位置。然而, 对于一些软组织, 比如脑组织, 需要造影剂才能有效显示出肿瘤或有问题区域的位置。下面列举了一些造影剂, 有的是盐类, 有的是三价钆 (Gd(III)) 的螯合物, 括弧中为商品名:

钆双胺 (Omniscan)、钆贝葡胺 (MultiHance)、钆喷葡胺 (Magnevist)、钆特醇 (ProHance)、钆磷维赛 (Ablavar, 曾用名 Vasovist)、钆弗塞胺 (OptiMARK)、钆塞酸 (Eovist) 和钆布醇 (Gadavist)。

然而, 钆 (Gd) 的第二电离能比较低 (12.09 eV), 这意味着它在等离子体中会形成 Gd^{++} 离子。这些 Gd^{++} 离子的质量会被认为是其原始质量的一半 (因为四极杆测量基于其质荷比 m/z 的), 对硒 (Se) 的主要分析同位素形成干扰。由于 Gd 有几个奇数质量同位素, 它们在一半质量处会形成 Gd^{++} 干扰 (比如 $155 Gd^{++}$ 会出现在 m/z 77.5 处), 使得干扰更加复杂。如果样品中有 Gd 存在, 那么 Se 同位素区域的质谱将变得相当复杂。一个典型患者的样品中, Gd 的浓度可能在零到数千 ppb ($\mu g/L$) 之间波动。由于患者之间的差异 (由于造影剂在人体内的半衰期, 样品之间也存在着随时间变化引起的差异), 不能总是进行简单的数学校正或假设“背景”是固定的。

实验部分

为了消除基于 Gd 的干扰, 可以让 Se^+ 与碰撞/反应池中的氧气反应形成 SeO^+ 子离子。 $Se-O$ 反应是轻微的吸热反应 ($\Delta H_r = 0.71$ eV), 这意味着 SeO^+ 的反应产率较低。不过, 可以调节 ORS 的偏压使离子能量增加 (“热化”途径), 以改善反应产率。这些条件被称为高 ORS 偏压条件。

仪器: Agilent 8800 #100。

等离子体条件: 预设等离子体/通用。

离子透镜调谐: 软提取调谐: 提取电压 1 = 0 V, 提取电压 2 = -170 V。

CRC 条件: O_2 流速 0.3 mL/min, 八极杆偏置电压 = -15 V, 动能歧视电压 = -8 V。

结果和讨论

氧气质量转移法

使用氧气质量转移法, 在 $M + 16$ amu 测量分析物 (比如, $^{78}Se^+$ 用 94 amu 的 $^{78}Se^{16}O^+$ 进行测量)。用常规的四极杆 ICP-MS 时, 样品中存在的任何 ^{94}Mo 或 ^{94}Zr 都将对该质量的测量产生干扰。然而, 采用 MS/MS 模式时, Q1 设置为 Se^+ 离子的质量 78 amu, 则 ^{94}Mo 或 ^{94}Zr 可被 Q1 除去, 将 Q2 设置为 SeO^+ 离子质量 94 amu, 可消除 $^{156}Gd^{++}$ 。即使 Gd 形成了 GdO^{++} , 也能被 Q2 消除, 因为 $^{156}Gd^{16}O^{++}$ 的表现质量 (m/z) 是 172/2 (86 amu)。图 1 是 MS/MS 设置的图解。

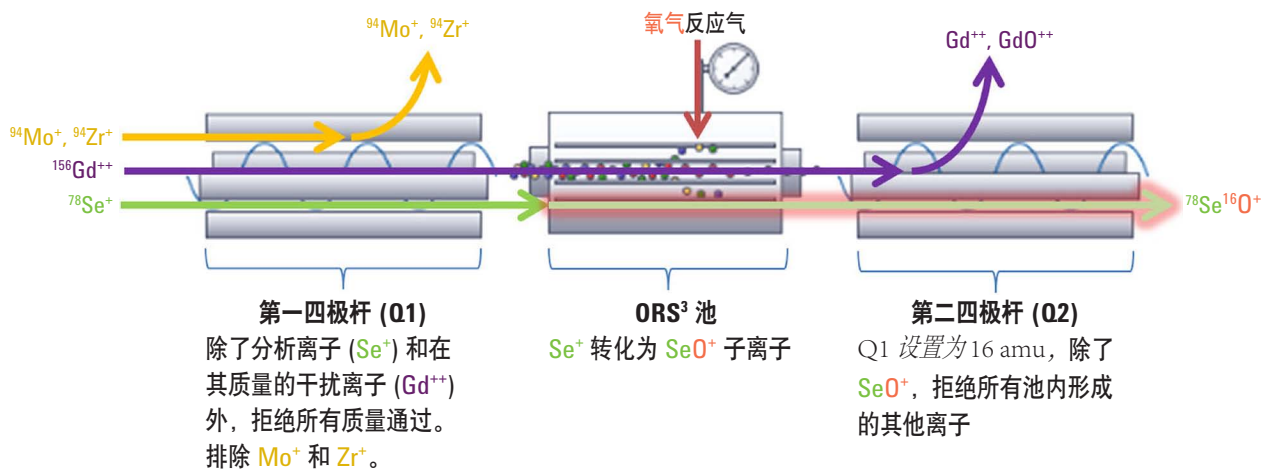


图 1. ICP-MS/MS 设置图解, Q1 设置为 78 amu, Q2 设置为 94 amu。Q1 消除了 Mo 和 Zr 基干扰物, Q2 消除了 Gd^{++} , 实现以 $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ 的形式测量 ^{78}Se

为了检查 Se^+ 转化为 SeO^+ 的效率, 用一个 5 ppb 的 Se 溶液, 对能覆盖所有 SeO^+ 离子的质量范围进行了中性获得的扫描。图 2 显示了所有 Se 同位素与 ^{16}O 原子的转化的同位素模式, 与理论同位素完美匹配。

人体血清中 Se 的测量

使用 Se 标准物 (纯 HNO_3 基体) 对仪器池条件进行了优化。使用基础稀释剂, 制备出稀释了 10 倍的混合人体血清样品。稀释剂组成: 氢氧化铵 (0.5%)、H4-EDTA (0.01%)、丁醇 (2%) 和 Triton X-100 (聚乙二醇辛基苯基醚) (0.01%), 用超纯水配制而成。将样品分别采用 Gd 不加标和加标的方法制备,

Gd 加标的量相当于原始样品中的 250、500 和 1000 $\mu\text{g/L}$ 。然后将这些样品用 8800 ICP-MS/MS, 在无气体模式和氧气质量转移操作模式下分析, 用以比较。数据列于表 1, 结果表明, 在无气体模式下, 表现的 Se 的浓度受到不同浓度 Gd^{++} 干扰物的影响。原始的未加标样品的回收率说明, 当 Gd 浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$ 时, 采用无气体模式测量的回收率几乎超过 130%。与此相反, MS/MS 质量转移模式测量的 Se 的数据在所有 Gd 基体浓度下都基本一致。这表示氧气质量转移反应不受 Gd 浓度影响, 因此对于这种比较困难和重要的应用具有高度可适用性。

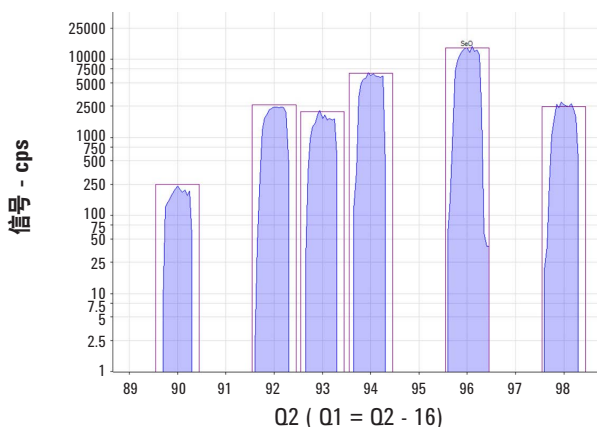


图 2. 5 ppb Se 溶液的中性获得扫描。6 个质谱峰对应于 6 个 Se 同位素 (^{74}Se 、 ^{76}Se 、 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se) 的 SeO^+ 子离子

表 1. 血清样品在不同 Gd 浓度时 Se 的数据和回收率。回收率的计算基于未加标的血清样品中 Se 的测定浓度。所有数据都校正了稀释因子

	无气体模式		氧气质量转移	
	浓度 ppb	回收率 %	浓度 ppb	回收率 %
血清	93.64	NA	91.42	NA
加入 250 $\mu\text{g/L}$ Gd 的血清	99.97	106.7	91.38	100.0
加入 500 $\mu\text{g/L}$ Gd 的血清	112.1	120.0	91.70	100.3
加入 1000 $\mu\text{g/L}$ Gd 的血清	121.1	129.3	91.78	100.4

> 返回目录
> 搜索整个文档

术语表

8800 ICP-MS/MS Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS 的简称。

A

Agilent 8800 #100	标准配置仪器：配备一个 X 透镜，镍锥，一个 2.5 mm 中心管的石英炬管和一个玻璃同心雾化器。仪器主机包括 4 个池气体质量流控制器和 5 个等离子体气体质量流控制器。
Agilent 8800 #200	半导体配置仪器：配备一个 S 透镜，铂锥，一个 2.5 mm 中心管石英炬管和一个 PFA 同心雾化器。仪器的其他部分和标准配置（#100 配置）相同。
Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS	安捷伦串联四极杆 ICP-MS 的正式名称。也简称为 8800 ICP-QQQ 或 8800。8800 ICP-MS/MS 拥有两个独立的四极杆质量过滤器，Q1 和 Q2，分别置于碰撞/反应池的前面和后面。术语“串联四极杆”是沿用有机质谱 LC-QQQ 和 GC-QQQ 的命名惯例，用以描述一种具有两个四极杆质量分析器，并被一个具有离子传输功能的腔体（或池）隔开的串联质谱仪。
amu	原子质量单位。一种老式的非国际单位制的单位，但其简写“amu”仍然通用，含义与“统一原子质量单位”（u）或道尔顿（Da）相同。所有这些单位都是以碳 12 标准物为基准，用于表示离子、原子或分子的原子质量。
AS，丰度灵敏度	分析器对强度差别显著的相邻峰分离能力的衡量指标。8800 ICP-MS/MS 所拥有的 MS/MS 操作能提供无与伦比的峰分离能力（丰度灵敏度 $< 10^{-10}$ ），因为分辨性能是两个四极杆共同作用的结果。
ASX-520	适合于中到高样品通量应用的自动进样器，样品瓶托架配置可提供高达 360 个样品瓶位置（扩展托架 XLR-8 最多可达到 720 个）
氨气，NH ₃	一种用于碰撞/反应池中的反应气体。NH ₃ 是一种高反应性气体，在原位质量法和质量转移法中用于消除/避免干扰物。

B

BEC，背景等效浓度	空白中信号的大小，以浓度表示。
八极杆偏压（OctP 偏压）	CRC 的一个参数。它是施加到八极杆离子传输器的偏压，决定了分析离子和池气体分子的碰撞能量。

C

CRC	碰撞/反应池的缩写
CRC 条件 (碰撞/反应池)	影响碰撞/反应池性能的参数, 比如池气体、池气体流速、八极杆偏压、KED 偏压和偏转透镜。
CRGS, 载气	载气是提供给雾化器的氦气气流, 用以将液体样品转化成细小气溶胶, 它属于等离子体调谐参数。
采集条件	参数包括: 峰轮廓扫描, 质量, 积分时间, 扫描数和重复次数。
串联四极杆 ICP-MS	拥有串联 MS 配置的 ICP-MS, 其特征是在碰撞/反应池 (CRC) 前面放置一个四极杆质量过滤器 (Q1), 在 CRC 后面放置第二个四极杆质量过滤器 (Q2)。

D

DiGS, 稀释气体	氦气通过位于炬管和雾化室之间的稀释气孔加入到载气中。稀释气体用于 HMI 的气溶胶稀释 (Aerosol Dilution)。用于 DiGS 的气源也可以通过自动切换, 将气流量加到雾化室中 (被称为补偿气或 MUGS)。它属于等离子体调谐参数。
DL	检测限的缩写。也称为 LOD (limit of detection, 检测限)。指与三倍空白信号标准偏差 (SD) 相当的浓度。
带通	一种多极离子传输操作模式, 同时包含低质量截止和高质量截止两种模式, 用以排除低于或高于某 m/z 的离子。带通滤质器允许一个质量“窗口”(一般覆盖 20-30 m/z 范围) 的离子通过, 因此与质量过滤器不同, 因为质量过滤器具有单位质量分辨能力 (单个 m/z 质量选择)。
单四极杆 MS, ICP-QMS	常规 ICP-MS, 只含一个四极杆质量过滤器。
单四极杆模 式, SQ 模式	Q1 作为宽带质量过滤器进行操作。SQ 模式模拟了常规四极杆 ICP-MS。
电荷转移	一种基于离子和池气体分子之间电荷交换的反应机制, 例如 $\text{Ar}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ar} + \text{NH}_3^+$
定量	通过将样品中元素的信号强度同校准标准品产生的信号强度进行比较, 获得定量结果。
动态范围或分析工 作范围	分析仪器的线性范围。8800 ICP-MS/MS 配置有先进的双模式分立打拿级电子倍增器 (DDEM), 在标准操作条件下, 可提供全部 9 个数量级的动态范围。
多原子, 多原子 离子	一种分子离子 (由一个以上的原子组成的离子), 在等离子体中或离子提取期间形成, 可能会和分析离子具有相同的标称质量。多原子离子一般是干扰离子 (比如 ArO^+)。
惰性样品导入套件	无需 O 型圈, 采用 PFA 材料制造, 最大限度降低污染。可拆卸炬管, 可选铂或蓝宝石中心管。耐氢氟酸, 适用于高纯试剂分析。

F

反应焓, ΔH_r	指反应中吸收或释放的能量 (热能)。当 ΔH_r 为正时 ($\Delta H_r > 0$), 反应是吸热反应, 说明反应发生需要 (吸收) 能量。当 ΔH_r 为负时 ($\Delta H_r < 0$), 反应放热, 说明反应会自然发生。
分辨率	质谱过滤器分离相邻质量的能力。定义为 $M/\Delta M$, 即目标峰的质量/与最近的可被分离的相邻峰的质量差。有时也用给定峰高处的峰宽表示 (比如在 10% 峰高处的 0.75 amu)。

G

干扰 — 质谱干扰 与不同元素的同位素在相同标称质量上直接重叠（同量异位素），或与多原子离子重叠，或与失去了 2 个电子（而不是 1 个）导致的双电荷离子重叠。由于四极杆分离离子是基于 m/z （质荷比），所以双电荷离子 (M^{2+}) 将出现在 $M/2$ 质量处。

H

HMI, 高盐样品进样系统 HMI 气溶胶稀释技术是 8800 ICP-MS/MS 的标准配置, 将 TDS 范围扩展到 % 含量范围, 同时消除了传统液体稀释造成的额外成本、时间及潜在失误。

HR-ICP-MS, 高分辨 ICP-MS 也称为扇形磁场, 扇形场或双聚焦。基于扇形磁场的 ICP-MS 仪器的分辨率 ($M/\Delta M$) 能高达 10000, 可以将大多数多原子粒子与相同标称质量的分析离子分开。

氦模式, He 模式 见碰撞模式。

I

I-AS, 集成自动进样器 带有泵冲洗站的集成式有盖自动进样器; 适合于超痕量分析以及小体积样品 (低至 0.5 mL)。灵活的样品瓶托架配置最大可容纳 89 个样品瓶, 外加三个冲洗瓶。

ICP 电感耦合等离子体 (ICP), 通过将高功率射频场 (rf) 运用于氩气流中所产生的等离子体。等离子体是高温离子源, 最高温度达 10000 K, 中心通道大约 7500 K。

ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪或质谱法。

ICP-MS/MS 串联四极杆 ICP-MS 的缩写。

IDA, ID, ID-MS 同位素稀释分析 (IDA) 或同位素稀释质谱法 (ID-MS), 是一种高度准确的元素定量方法, 其原理是在未知样品中添加目标分析元素的其中一个同位素使其富集, 然后根据改变了的同位素比值的结果进行定量。由于每个样品结果都基于该样品中比值变化的测量, 而不是相对于一个独立的校准标准, 所以 IDMS 结果也可以直接溯源到认证标准, 这样可减少不确定度。

IP, 电离势 元素的第一电离势是指从一个中性原子上失去一个电子所需的能量, 每个元素的 IP 是特定的。大多数元素在氩等离子体中大部分转换为单电荷离子 (大于 90%)。第二电离势较低的元素也会形成双电荷离子。

IR, 同位素比值 一个元素的两个同位素的丰度比。

ISTD, 内标 ICP-MS 通常都要使用内标, 尤其是样品组成与校准标准物相比有变化时。样品传输、雾化效率以及信号强度变化时 (长时间漂移) 将导致误差, 如果具有相似行为的内标元素用来做参照物的话, 就可以校正这些误差。

K

KED, 动能歧视 KED 通过动能的差别来区别分析离子与干扰离子。见碰撞模式。KED 也被用作 CRC 条件的调谐参数: $KED = (Q2 \text{ 偏压}) - (\text{八极杆偏压})$ 。

L

LA, 激光剥蚀 固体样品直接分析所用的方法, 样品用激光蒸发后再引入到等离子体中。

冷等离子体 一种用于减少干扰的技术。在低温等离子体 (冷等离子体) 条件下, 诸如 Ar^+ 、 ArO^+ 和 ArH^+ 等干扰物的形成受到抑制, 从而可以对痕量级的 Ca^+ 、 Fe^+ 和 K^+ 进行测定。通常冷等离子体的 RF 功率介于 600-900 W。

离子导杆 一种离子透镜操作，不执行质量筛选。适用于简单的静电离子透镜，也可为无低或高质量切割的多极杆。

M

MH, Mass Hunter 软件 能为 8800 ICP-MS/MS 和附件提供全方位仪器控制以及综合数据处理的软件包。

MS/MS 模式 8800 ICP-MS/MS 所独有的采集模式。MS/MS 模式操作中，Q1 作为一个单位质量（1 amu 窗口）过滤器，Q2 也设置为目标离子或反应离子的单个质量。

MSA, 标准加入法（也称为 StdAdd） 在未知样品中直接加入多级浓度标准作为校准溶液，获得一条加入浓度为横坐标，响应为纵坐标的校准曲线。MSA 通过在样品基体中的校准，消除了基体效应。

MUGS, 补偿气 补偿气指的是通入雾化室的氦气，用以增加/调节进入等离子体的总气体流速。它属于等离子体调谐参数。

母离子扫描 Q1 扫描一个由用户设定的质量范围，而 Q2 则设置成一个单一固定质量，测量在那个质量上的所有的反应离子，这些离子是由在 Q1 扫描质量范围时进入到池体中的不同离子形成的。

O

O₂, 氧气 8800 ICP-MS/MS 使用的反应气。许多元素可以用氧气以质量转移的方式测量，比如，Se⁺ 可以用氧气池气体形成 SeO⁺ 来测量。当分析有机溶剂时，氧气还被加入到等离子体载气中解离碳基体。

OIDA, 在线同位素稀释分析 对传统同位素稀释的一个非常强大和有用的改进，在线加入同位素加标物。摆脱了往每一个独立样品中添加富集同位素加标物的耗时步骤。

ORS 安捷伦的 CRC 设计称为八极杆反应池系统 (ORS)。它是一个控温的具有八极杆离子传输能力的碰撞/反应池，8800 ICP-MS/MS 标准配置拥有四根池气体管线。提供碰撞和反应模式的最大灵活性，采用较小容积的池体以确保池气体的快速切换以及高离子传输效率。

ORS³ 第三代八极杆反应池系统

P

碰撞模式 一种通过碰撞解离或动能歧视 (KED) 消除干扰的池机理。采用 KED 时，进入碰撞/反应池的离子与池气体碰撞（比如氦气）。由于相同质量的多原子离子的横截面比单原子分析离子要大，因此多原子离子要比单原子离子经历更多次的碰撞，所以能量损失更多。在池出口处，通过施加一个偏压“台阶”，就能使较低能量的离子（多原子离子）与较高能量的离子（分析离子）分离开来。这种过程被称为动能歧视 (KED)。

批次 采集批次包含一个样品分析或实验所需要的全部信息，包括蠕动泵程序、调谐条件、采集参数、样品清单和数据分析（校准）参数。数据分析 (DA) 批次包含样品批次的测量结果，并包括工作曲线，内标信号和 QC 标记。

谱图（质谱） 经过最终质量过滤器 (Q2) 的分离之后，电子倍增器检测到离子。检测器对每个质量 (m/z) 进行电子学计数并储存总信号，然后生成质谱图。生成的质谱图作为样品提供了简单而准确的样品定性信息。每个质谱峰的大小与样品中元素的浓度直接成正比。

Q

- Q1 8800 ICP-MS/MS 配置中的第一个四极杆。Q1 位于 ORS³ 的前面，用来控制通过池的离子，以及实现 MS/MS 操作。
- Q2 8800 ICP-MS/MS 配置中的第二个四极杆。Q2 过滤出现在池出口处的离子，只让目标分析离子通过至检测器。
- 气相色谱接口套件 安捷伦的 GC-ICP-MS 接口包括一条全加热的情性传输线和单独加热的情性炬管中心管，能可靠分离易挥发化合物。

S

- STS，屏蔽炬系统 一种用于消除 RF 线圈和等离子体之间的电容耦合的技术，能保持等离子体的低电势以及窄的离子束能量分布。该技术对冷等离子体和碰撞模式至关重要。
- 四极杆偏压 (QP 偏压或 Qpole 偏压) 施加到 Q2 极杆上的偏压。和八极杆偏压结合使用，在池出口处提供一个偏压“台阶”，通常是为了排斥离子束中那些不需要的低能量离子。

T

- TDS，总溶解固体 液体中所有非挥发性的、溶解的无机和有机物质的总浓度。安捷伦 ICP-MS 仪器的基体耐受量为 0.2%–2% TDS。
- 同量异位素 指具有相同标称质量的不同元素的同位素。当两个不同元素（即核内质子数不同，所以原子序数不同）的原子具有相同原子质量（即核内质子加中子的总数相同，比如 ²⁰⁴Pb 和 ²⁰⁴Hg）时就会出现。
- 同量异位素干扰离子 在相同质量上出现的重叠干扰（见同量异位素）。这些重叠/干扰可以利用反应化学方法消除（比如，NH₃ 可用于分离汞 (Hg) 对铅 (Pb) 的重叠干扰），但不能用高分辨 ICP-MS 分离，²⁰⁴Pb 与 ²⁰⁴Hg 的分离需要大约 500000 的分辨率（比现有的任何商业化高分辨 ICP-MS 高 50 倍）。
- 同位素 一种元素的具体形式（原子量）。许多元素有不同原子量的原子，比如，Pb 204、206、207 和 208，这些被称为同位素。铅的这些不同同位素在原子核内都有 82 个质子（铅的原子序数为 82），但中子质量却不同，因此，每个同位素的原子量是不同的。

U

- UPW 超纯水，通过离子交换除去痕量杂质进行提纯。用于超痕量分析的标准物制备和样品稀释。

X

- 形态测量 色谱技术和 ICP-MS 检测技术结合，ICP-MS 作为色谱的检测器，测定样品中元素的化学形态。

Y

- 氧原子提取或氧原子转移 在碰撞反应池中与氧使用有关的反应机制。
- 液相色谱形态分析套件 一种样品引入套装，方便与液相色谱的联用，提供一般形态应用的统包方法。还可提供毛细管液相色谱接口套件。

硬提取	在提取透镜上施加负压时的一个调谐条件。在较低等离子体温度时，硬提取比软提取的灵敏度更高。冷等离子体条件下需要采用硬提取。
有机物组件包	含有分析挥发性有机溶剂所需要的样品引入部件。包括有机炬管，抗溶剂排废液套件和进样管。
预置等离子体	预置等离子体条件是 ICP-MS 的 MH 软件的一个功能。软件提供一些预先定义的等离子体条件，用户可以根据应用进行选择。通过自动调谐和校正等离子体参数，大大简化了系统的优化过程，用户不用再对许多单个等离子体调谐参数进行设置。按照样品基体的不同，有三个预置等离子体条件可以选择：低基体，常规型和 HMI。
预置方法	在 ICP-MS 的 MH 软件中提供的预置方法。这些内置的方法囊括了一系列预定的操作条件以适应不同的应用。使用一个预置的方法，用户可以经过最少的定制或不用定制就可以创建一个新的批次。
原位质量法	排除反应性干扰物，只允许不起反应的分析离子在其原始质量上测量的方法。有时也称其为“直接”测量法，比如， GdO^+ 对 Yb^+ 的干扰可通过 GdO^+ 与 NH_3 反应将其排除。

Z

质量对	MS/MS 模式需要对 Q1 和 Q2 进行质量设置。Q1 和 Q2 所选择的质量设置称为质量对。比如，在氧气模式中测量砷时，将 Q1 设置为母离子 (As^+) 的 m/z 75，Q2 设置为子离子 (AsO^+) 的 m/z 91。75 --> 91 就是氧气模式中砷的质量对。
质量过滤器	能够分辨单位质量的任何质量分析器的通用术语。注意，一些四极杆质谱仪的 CRC 中所用的离子传输器从物理上看好像与四极杆质量过滤器相似。然而，这些离子导杆不能提供单位质量分辨，因为在 CRC 中存在的较高压力会导致离子散射效应。
质量转移法	将具有反应性的分析离子转移到一个新的无原有干扰的质量上的方法。有时也称为“间接”测量，比如， Se^+ 与池内的氧气反应，转变为 SeO^+ 。然后检测 SeO^+ ，这样就避开了原来存在的 $ArAr^+$ 干扰。
质谱	见谱图。
中性获得扫描	Q1 和 Q2 一起扫描，是一种固定的质量转移间距。比如，对于氧原子加成反应，Q2 在 Q1 +16 amu 处进行扫描。
子离子扫描	Q1 设置成一个固定的母离子质量，而 Q2 扫描一个用户设定的质量范围测量单一母体离子形成的所有反应子离子。

索引

符号

⁹⁰ Sr	70
¹²⁹ I	67
¹³⁷ Cs	70

A

氦气	42, 64
氦气原位质量	12, 53
氦气质量转移	10, 12, 33, 58, 77

B

半导体	8, 10, 12, 14, 16, 58
钡	33, 60, 70
比值	64
标准加入法	8, 16, 60
铂族元素	42
不锈钢	50

C

CRM	28, 31
材料科学	60
超纯水	8
磁共振造影剂	81
催化转换器	42

D

代谢产物	79
蛋白质	79
地球化学	42, 60
地质年代学	64
碘	67
多肽	79

F

钒	10, 12
反应化学	39
放射性	70
放射性核素	67
放射性同位素	70
分辨率	55
丰度灵敏度	50, 55, 67, 70, 74

G

钆	81
钙	8
高纯金属	48
高纯锌	55
锆	35, 48, 70, 81

镉

镉	31
---	----

铬	10, 12
---	--------

工艺化学品	8, 10, 16
-------	-----------

汞	64
---	----

钴	48
---	----

关节置换	77
------	----

硅	16, 19
---	--------

硅片	12, 14
----	--------

贵金属	64
-----	----

H

氦气 MS/MS	74
----------	----

含氟多原子离子	33
---------	----

含硫多肽	79
------	----

核能	67, 70
----	--------

环境	22, 25, 28, 31, 42, 67, 70, 79
----	--------------------------------

I

ID-MS	25
-------	----

J

JSS 001-6	50
-----------	----

JSS 003-6	50
-----------	----

甲醇	19
----	----

金	42
---	----

K

矿石勘探	42
------	----

矿业	60
----	----

L

镧	60
---	----

临床	79
----	----

磷	14, 16, 19, 50, 79
---	--------------------

磷酸肽	79
-----	----

硫	16, 19, 25, 50, 79
---	--------------------

硫酸	10	T	
氯	16	钛	10, 14, 39, 58, 77
M		铁	50, 74
酶	81	同位素	64
锰	50, 74	同位素比值	79
钼	81	铜	55, 58
N		U	
NIST 3231 标准溶液 I 和 II	67	UPW	8
NIST SRM 2773	25	V	
NMP	16	VPD	14
N-甲基-2-吡咯烷酮	16	W	
纳米技术	79	文物	64
纳米粒子	79	X	
年代测定	64	硒	22, 28, 81
尿液	77, 81	稀土氧化物	53
农药	79	稀土元素	28, 53, 60
农业	22	氙灯	67
O		锌	55
OIDA	22	血清	77, 81
Q		血液	81
气相分解	14	Y	
铅	64	盐酸	12
氢气原位质量	8, 19, 31	氧化钆	53
全血	74	氧化钼	31
R		氧化钐	53
RCA 标准清洗	12	氧化亚氮原位质量	70
REE	28, 53, 60	氧气和氢气原位质量	70
REO	53	制药	79
人类健康	22	氧气质量转移	10, 12, 14, 16, 19, 22, 25, 28, 35, 39, 48, 50, 53, 60, 79, 81
S		药物	79
Seronorm	77	乙醇	25
铯	70	银	42
砷	12, 28, 35, 48	有机金属	58
生物	77	有机溶剂	19
生物柴油	25	原位质量	64
食品	28, 31, 64	Z	
铈	60	杂原子	79
双电荷离子干扰	35	在线同位素稀释分析	22
双曲面	55	锆	12
锶	70	制药	79
四极杆	55	中性获得扫描	81

安捷伦科技公司

Agilent 8800 ICP-MS/MS 应用手册

> 返回目录
> 搜索整个文档

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus:cn

安捷伦客户服务中心：

免费专线：800-820-3278

400-820-3278（手机用户）

联系我们：

customer-cn@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/quote:cn

本资料中的信息如有变更，恕不另行通知。

出版号 5991-2802CHCN

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013

2013 年 9 月 2 日



Agilent Technologies