

# 微波等离子体飞行时间质谱仪研制及元素检测应用研究

左凯<sup>1</sup>, 代渐雄<sup>2</sup>, 赵忠俊<sup>1</sup>, 郭星<sup>2</sup>, 段忆翔<sup>1</sup>

(1. 四川大学机械工程学院, 四川 成都 610065; 2. 成都艾立本科技有限公司, 四川 成都 611930)

**摘要:** 微波等离子体炬(microwave plasma torch, MPT)具有功耗低、操作方便、结构简单等优点, 与质谱仪联用可快速分析元素。本文报道了一套自制的低功耗微波等离子体炬飞行时间质谱仪(MPT-TOF MS)及进样装置, 并考察了维持气流速、载气流速、超截取锥电压、MPT 炬焰位置及微波功率对元素检测的影响, 系统地研究了该仪器的性能。结果表明, MPT-TOF MS 具有耗气量少(氩维持气流速 800 mL/min、氩载气流速 400 mL/min、氮干燥气流速 2 000 mL/min)、离子源功耗低(100 W)的优势, 且线性范围覆盖 5 个数量级, 分辨率高, 锂、钠、钾、铷和铯元素的检出限分别为 0.49、3.05、1.31、0.74、0.34  $\mu\text{g/L}$ 。该仪器可用于盐湖中锂、钠、钾、铷及铯金属元素的快速检测, 是电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)元素检测方法的补充。

**关键词:** 微波等离子体炬(MPT); 飞行时间质谱(TOF MS); 元素检测

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)03-0343-11

doi: 10.7538/zpxb.2023.0115

## Development and Applied Research on Elemental Detection of Microwave Plasma Torch Time-of-flight Mass Spectrometer

ZUO Kai<sup>1</sup>, DAI Jian-xiong<sup>2</sup>, ZHAO Zhong-jun<sup>1</sup>, GUO Xing<sup>2</sup>, DUAN Yi-xiang<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chengdu Aliben Technology Co., LTD., Chengdu 611930, China)

**Abstract:** Microwave plasma torch (MPT) has the advantages of low power consumption, convenient operation, simple structure, etc. It can be used with mass spectrometer for rapid analysis of elements. Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) has many advantages, such as high sensitivity and wide range of analyzed elements, but its high gas consumption and power consumption of ion source make the detection and analysis cost high. In order to effectively reduce the cost of mass spectrometry for the detection and analysis of alkali metal elements, this study reported a self-made low power-consuming microwave plasma torch time-of-flight mass spectrometer (MPT-TOF MS), including a three-cone system consisting of an ion source, a sampling cone, an interception cone, a super-interceptor cone, an ion transport lens set, a time-of-flight mass analyzer, a sample injection device, and a data acquisition system. The effects of five experimental factors, namely, maintenance gas flow rate, carrier gas flow rate, super-interception cone voltage, MPT torch flame position and microwave power, on the detection of alkali metal elements were investigated. The

performance of the instrument was systematically investigated, covering the linear range, mass resolution, and isotopic accuracy of measurement. The results showed that the MPT-TOF MS has the advantages of low gas consumption (800 mL/min for argon maintenance gas, 400 mL/min for argon carrier gas, and 2 000 mL/min for nitrogen drying gas), low power consumption of the ion source (100 W), and long-time stable operation when working, and the linear range of the measurement of this device covers five orders of magnitude with high mass resolution. The detection limits of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium are 0.49, 3.05, 1.31, 0.74, 0.34  $\mu\text{g/L}$ , respectively, which are better than the results of ICP-MS. The instrument was used for the rapid detection of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium alkali metal elements in the salt lake. Our study showed that the MPT-TOF-MS instrument can be used as an alternative to the elemental detection of ICP-MS, and can be further developed into an on-line analytical method.

**Key words:** microwave plasma torch (MPT); time-of-flight mass spectrometry (TOF MS); elemental detection

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是元素检测最权威的技术手段,具有灵敏度高、线性范围宽等优点<sup>[1]</sup>,其广泛应用于地质科学<sup>[2]</sup>、食品安全<sup>[3]</sup>、环境检测<sup>[4]</sup>、临床医学<sup>[5]</sup>以及冶金工业<sup>[6]</sup>等领域。近年来,新能源电池的快速发展对锂电池的需求量与日俱增,锂作为锂电池制作的主要原材料<sup>[7]</sup>,其检测与开采得到广泛关注。ICP-MS因耗气量大( $>11\text{ L/min}$ )、功率高( $>1\ 200\text{ W}$ )等<sup>[8]</sup>原因,使其使用成本较高。因此,研发一种低能耗的无机质谱仪对于锂元素检测具有重要意义。

微波等离子体炬(MPT)最初由吉林大学金钦汉教授提出<sup>[9]</sup>,后在印第安纳大学与Hieftje教授共同改进<sup>[10]</sup>下形成了最初的MPT原型。MPT的结构简单、功率低、耗气量少。起初,MPT多以微波等离子体炬原子发射光谱(MPT-AES)形式用作光谱检测<sup>[11]</sup>,段忆翔等<sup>[12]</sup>将MPT与质谱平台联用搭建了He MPT-MS实验平台,检测的7种非金属元素具有与ICP-MS相当的检出限。随后,该课题组提出以“off cone”<sup>[13]</sup>采样模式进行钙及其同位素检测<sup>[14]</sup>,并取得了成功。目前,MPT-MS在金属材料<sup>[15]</sup>、生物医药<sup>[16]</sup>、环境保护<sup>[17]</sup>等领域展现出应用前景。

本工作将介绍自制的微波等离子体炬飞行时间质谱仪(MPT-TOF MS)及进样装置,同时对离子源维持气流速、载气流速、超截取锥电压、MPT炬焰位置以及微波功率进行优化。为拓展MPT-MS在环境检测中的应用,将本装置用于开展盐湖水质检测的研究,为碱金属的检测及开发提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

MD-07048F干燥管:美国Perma Pure公司产品;6 L/s机械泵(型号TRP-24)、9 L/s机械泵(型号TRP-36):西安双塔真空设备有限公司产品;80 L/s涡轮分子泵(型号Hipace 80)、300 L/s涡轮分子泵(Hipace 300):美国Pfeiffer Vacuum公司产品。

实验室自制的MPT-TOF MS装置示意图及主要器件实物图示于图1。该仪器结构包括微波等离子体炬离子源、三锥常压接口(采样锥、截取锥及超截取锥)、离子传输透镜组、飞行时间质谱仪、离子检测和数据采集系统。相对于传统的二锥,三锥设计<sup>[18]</sup>可以提高分析的稳定性,且能够阻止大量的基体进入质谱<sup>[19]</sup>,提高仪器的灵敏度,同时减少离子传输透镜的维护次数。镍锥具备优良的性能和较长的使用寿命<sup>[20]</sup>,3个锥均采用镍锥,共同构成了质谱离子传输的入口通道。

在进样系统中,采用超声雾化进样,通过旋流雾化室去除大分子水滴,样品被送入去溶系统(长度650 mm,呈“Z”型)中去溶,然后在干燥管中干燥,最后送入微波等离子体炬。

微波等离子体炬具有三管同心结构,分别为外管(外径26 mm、内径22 mm)、中管(外径8.5 mm、内径5.5 mm)和内管(外径2.5 mm、内径2 mm)。维持气(Ar)和载气(Ar)分别由中管和内管进入MPT。外管和中管选用导电性良好的黄铜<sup>[21]</sup>,内管可以使用耐热的不锈钢管或石英

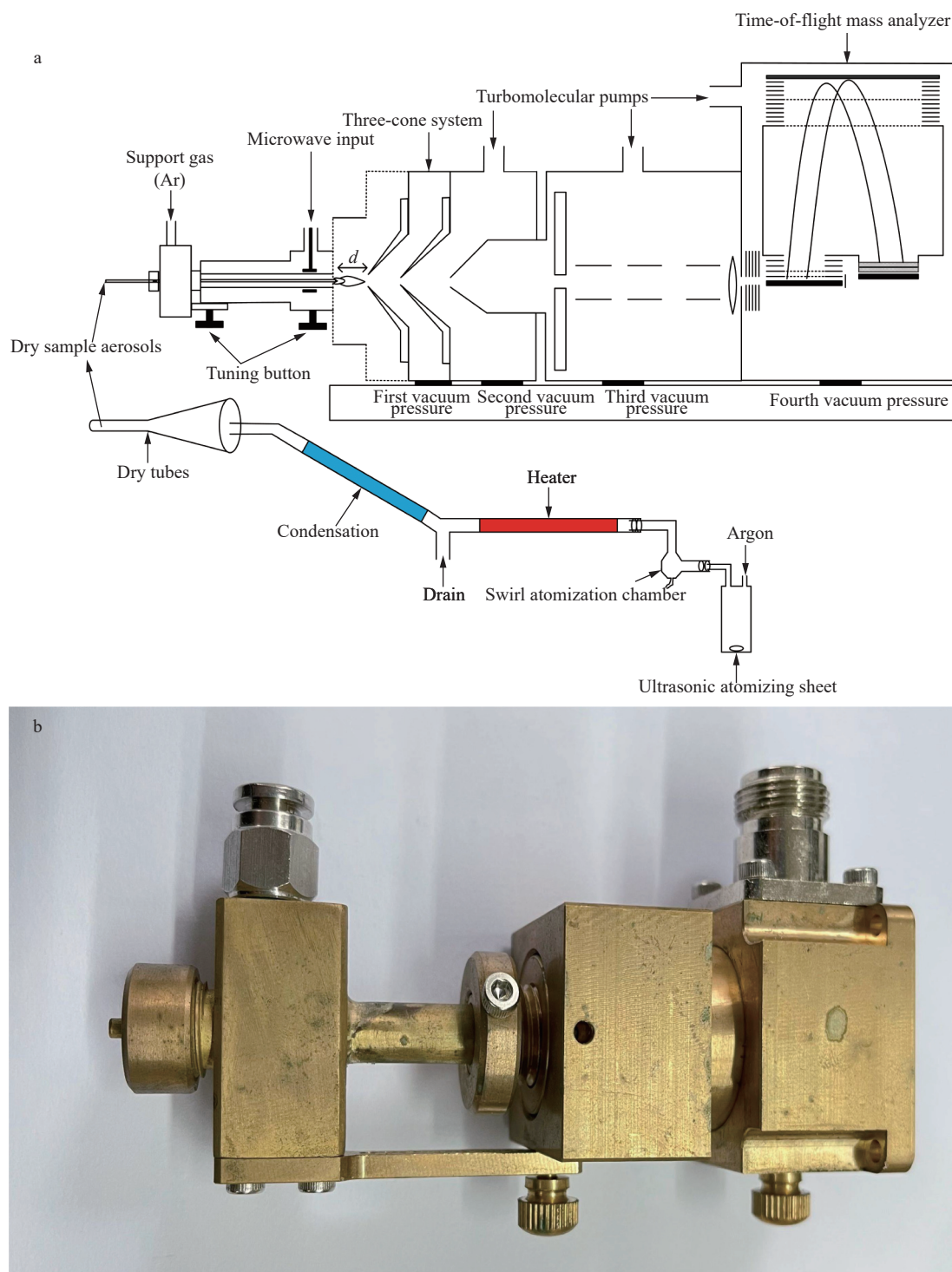


图1 MPT-TOF MS 实验装置示意图(a)及主要器件实物图(b)  
 Fig. 1 Schematic illustration (a) and the main device (b) of MPT-TOF MS

管。中管距离外管 10 mm, 距离内管 4 mm。微波功率源产生的微波通过同轴电缆传入微波耦合腔, 工作频率为 2 450 MHz, 在炬管上端的中管与内管之间形成等离子体, 自炬管出口向外延展, 形成等离子体火焰。由于等离子体火焰易受

外部气流的影响, 且微波泄露会给周边电子元器件以及人体带来损害<sup>[22]</sup>, 因此, 在外部加上屏蔽罩阻止微波泄露<sup>[23]</sup>, 同时减少等离子体受外部气流扰动的影响。

自制的 MPT-TOF MS 采用垂直提取方式将

MPT离子源与飞行时间质量分析器耦合,飞行时间质量分析器包含垂直引入技术、反射器技术以及双场加速聚焦技术<sup>[24]</sup>。炬管安装在距采样锥入口12 mm处,镍采样锥、截取锥、超截取锥的孔径分别为0.9、0.5、1.0 mm。一级真空由9 L/s机械泵泵送;二级真空使用涡轮分子泵抽真空;三级真空使用6 L/s机械泵搭配80 L/s涡轮分子泵抽真空,离子传输透镜组安装在第三级真空处,其包括提取透镜和Einzel透镜,用于提高离子传输效率;第四级真空由300 L/s涡轮分子泵抽取达到对应的真空度,其中飞行时间质量分析器飞行场长度为0.5 m。数据采集系统由信号放大器、采集卡及上位机组成。其中,采集卡具有单通道2 GS/s高速采样速率,离子在压力差下进入MPT-TOF MS分析,获得特征谱图,使用Excel和Origin2021处理数据,基于Linux系统的TOF MS 2021软件构建质谱成像图。在 $m/z$  32处,仪器具备1 467 FWHM分辨率,质量范围可达 $m/z$  6~370,同时,离子源工作150 min的相对标准偏差(RSD)为3.77%,其他参数列于表1。

表1 MPT-TOF MS 实验条件

Table 1 Experimental conditions of MPT-TOF MS

参数 Parameter	数值 Value
MPT输入功率/W	100
微波反射功率/W	<5
炬焰位置/mm	12
维持气流速/(mL/min)	800
载气流速/(mL/min)	400
干燥气流速/(L/min)	2
加热管温度/°C	125
冷凝管温度/°C	-2
第一真空压力/Pa	400
第二真空压力/Pa	$10^{-1} \sim 10^{-2}$
第三真空压力/Pa	$< 10^{-3}$
第四真空压力/Pa	$< 10^{-4}$
采样锥电压/V	0
截取锥电压/V	0
超截取锥电压/V	36.4
采样锥孔径/mm	0.9
截取锥孔径/mm	0.5
超截取锥孔径/mm	1.0
加速电压/V	2300
检测器电压/V	2200

## 1.2 主要材料与试剂

1 000 mg/L 锂、钠、钾、铷、铯单元素标准溶液(均溶于1 mol/L HNO<sub>3</sub>介质):国家有色金属及电子材料分析测试中心产品;稀硝酸(分析纯,4%~6.3%):以达科技(泉州)有限公司产品;去离子水:由超纯水仪制得;高纯氩(纯度>99.999%):成都市新都金能达气体公司产品;零级空气(20%O<sub>2</sub>,80%N<sub>2</sub>):成都市新都金能达气体公司产品。

## 1.3 实验条件

质量扫描范围 $m/z$  6~300,扫描间隔50  $\mu$ s,单次快速检测的积分时间为1 s。其他参数列于表1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MPT背景信号检测图

MPT属于大气压离子源,暴露于空气环境中,工作时夹带空气或样品残余水蒸气中的离子<sup>[15]</sup>。以氩气作为维持气和载气,去离子水作为空白背景溶液(无特殊说明时,后续章节非测试变量的仪器工作条件均详见表1,进样溶液浓度均为100  $\mu$ g/L),空白背景信号检测图示于图2,主要成分包括 $m/z$  40 Ar<sup>+</sup>、 $m/z$  28 N<sub>2</sub><sup>+</sup>、 $m/z$  30 NO<sup>+</sup>、 $m/z$  32 O<sub>2</sub><sup>+</sup>、 $m/z$  18 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>以及 $m/z$  80 Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>。在背景谱图中, $m/z$  40 Ar<sup>+</sup>是主要的背景峰,可能由于维持气和载气均为氩气;MPT暴露于空气环境中,工作时夹带的空气及水蒸气会产生氮气、氮氧化物以及水等离子峰。此外,根据公式 $R=M/\Delta M$ ,其中, $R$ 为分辨率, $M$ 为相对原子质量, $\Delta M$ 为两

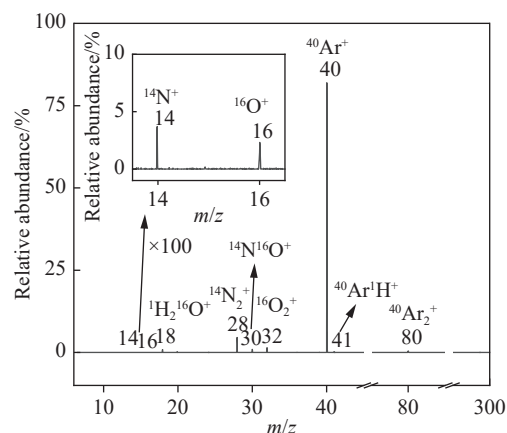


图2 MPT-TOF MS 背景信号检测图

Fig. 2 Detection of background signals by MPT-TOF MS



峰之间的质量距离,此处用半峰高处全峰宽(full width half maximum, FWHM)替代,得到  $m/z$  32  $O_2^+$  具备 1 467 FWHM 的高分辨率,示于图 3。

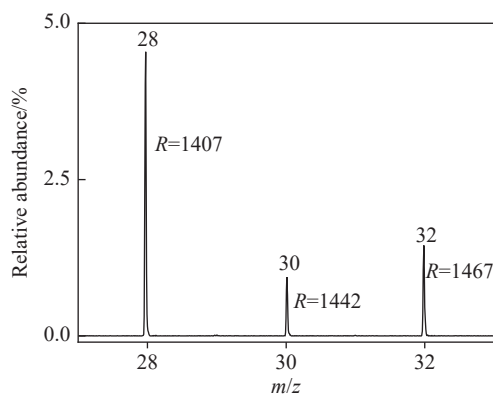


图3 MPT-TOF MS 主要背景峰特征质谱图  
Fig. 3 Characteristic mass spectrum of major background peaks by MPT-TOF MS

## 2.2 锂、钠、钾、铷、铯及混合标准元素 MPT-TOF MS 质谱图

锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)和铯(Cs)属于碱金属元素,电离势分别为 5.37、5.09、4.32、4.19、3.86 eV<sup>[25]</sup>,均低于氩的第一电离势(15.8 eV),因此可以在氩环境中被电离。配制 100  $\mu\text{g/L}$  锂、钠、钾、铷和铯单元素混合标准溶液,设置单次扫描检测的积分时间为 10 s,获得的特征谱图示于图 4。可见,分别在  $m/z$  7、23、39、85/87、133 处,形成对应的样品离子峰,此外,背景峰强度有所降低,这是因为样品进入等离子体中电离会消耗一定的氩。本实验自制的 MPT 离子源可以提升实验过程的稳定性,从测试过程可以看出,总离子流峰强度在 150 min 内时保持在一个较为稳定的动态范围内,根据相对标准偏差(RSD)=(标准偏差/平均值) $\times$ 100%,得到 RSD 为 3.77%,示于图 5a;从 3 次进样结果可知,样品刚进入等离子体时会扰动等离子体,信号强度出现波动;待等离子体稳定后,信号强度升高并趋于相对平稳状态;停止雾化后,信号强度逐渐减弱,最终回到初始状态,示于图 5b。

## 2.3 实验条件的优化

### 2.3.1 维持气流速和载气流速

为了获得稳定的等离子体火焰,得到信噪比较高的特征谱图,对维持气和载气的流速进行优化,结果示于图 6。设置初始载气流速 300 mL/min,当维持气流速小于 400 mL/min 时,等离子体不能稳定维持,

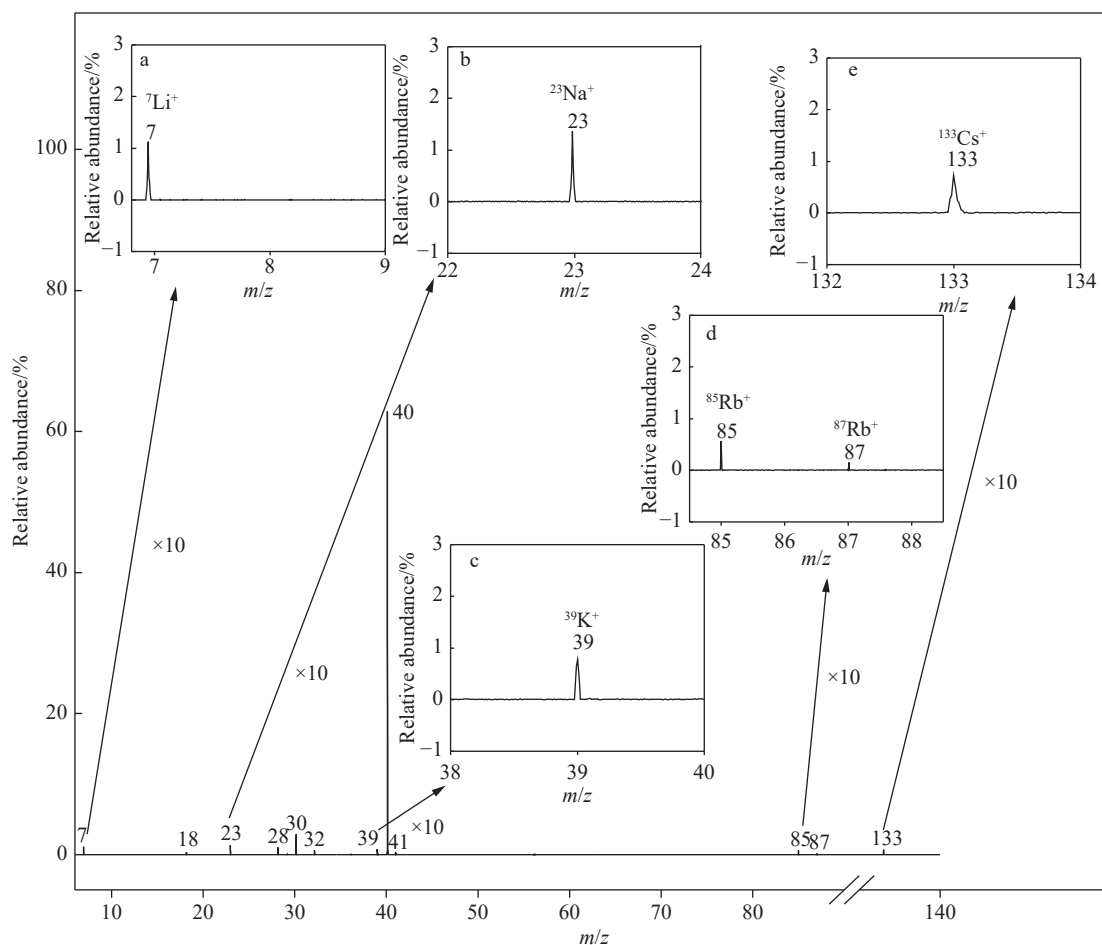
不利于元素检测;随着维持气流速增大,等离子体火焰逐渐稳定,信号强度随着流速增大而增强;当维持气流速达到 800 mL/min 时,等离子体火焰状态达到最佳,离子信号强度最大;继续增大维持气流速,由于样品停留时间变短,信号强度没有继续增强;进一步增大维持气流速后,等离子体火焰不稳定,离子信号强度降低,这是因为样品停留时间进一步缩短,同时受高速气流的影响,等离子体温度降低、离子化效率降低,示于图 6a。此外,离子信号强度受载气流速的影响较大,示于图 6b。当载气流速低于 200 mL/min 时,单位时间内载气携带的样品量较少,信号强度较低;当载气流速增大到 400 mL/min 时,各元素信号强度最大;继续增大载气流速,单位时间内载气携带的样品量与载气稀释样品的程度以及等离子体温度三者相平衡,离子信号强度出现一段平缓的过程;持续增大载气流速会使等离子体温度降低,且单位时间内载气携带的样品量减少,同时,样品在去溶装置中因流速过大而没有足够的时间被去除水分,导致离子信号强度降低。此外,锂、钠、钾的信号强度均高于铷和铯,除了与电离能有关,还与它们在不同温度下的原子化效率<sup>[26]</sup>以及钠、钾自然丰度较高的因素有关。因此,本实验采用维持气流速 800 mL/min,载气流速 400 mL/min。

### 2.3.2 超截取锥电压

本实验考察了不同超截取锥电压下 5 种碱金属离子的信号强度,结果表明,超截取锥电压在 36 V 左右时,离子信号强度达到最大,示于图 7。超截取锥电压小于 10 V 时,离子获得的加速动能不足,信号强度很弱;随着电压的升高,离子获得的加速动能增加,信号强度快速增强;继续升高电压时,排斥作用将大于离子获得的加速动能,降低了离子传输效率,离子信号强度迅速减弱。经进一步调节,设置超截取锥电压 36.4 V 作为本实验的测试电压。

### 2.3.3 MPT 炬焰位置

微波等离子体炬与采样锥口之间的距离示于图 1d 中的距离  $d$ (微波等离子体炬外部端面与采样锥尖的距离),为了更好地激发离子,对距离进行优化,结果示于图 8。当距离  $d$  小于 6 mm 时,火焰根部靠近采样锥,离子受激发的程度弱,信号强度低;与此同时,不能过度地靠近锥口,以免放电;随着距离的增加,耦合腔耦合效率逐步提高,等离子体火焰焰尖刚好



注: a. Li; b. Na; c. K; d. Rb; e. Cs

图4 不同标准溶液的MPT-TOF MS定性分析

Fig. 4 Qualitative analysis of different standard solutions by MPT-TOF MS

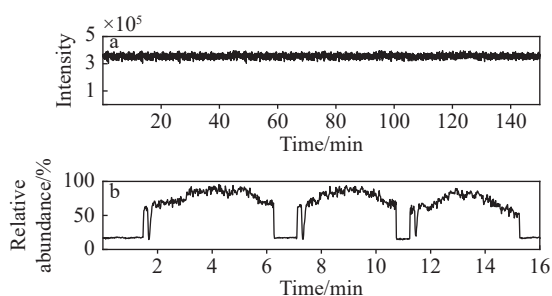


图5 MPT稳定性测试(a)和样品溶液总离子流图(b)

Fig. 5 Stability testing of MPT (a) and total ion flow chromatogram of the sample solution (b)

贴合采样锥锥口,反射功率 $< 5$  W,离子信号强度达到最大;随着距离的继续增加,等离子体火焰冷端靠近锥口,温度降低<sup>[17]</sup>,同时反射功率增大,激发能力减弱,信号强度随之快速下降。经优化,调整炬焰距离12 mm作为工作距离。

**2.3.4 MPT 功率** 为了获得MPT功率与离子信号强度的关系,对MPT功率40~200 W范围进行测试,结果示于图9。MPT功率在40 W以下时,等离子体不能稳定维持;功率在40~100 W时,离子信号强度持续增大,这是因为在超声雾化进样过程中,水分不能被干燥管完全去除,100 W以下时,水分对等离子体的扰动较大;功率在100~200 W时,随着功率增加,离子信号强度趋于平缓,其原因是这5种金属元素同族,均为易电离元素。由于功率增加至100 W左右时已达到5种碱金属的电离阈值,因此,本实验设置MPT功率为100 W。

#### 2.4 标准曲线的绘制

将锂、铷、铯单元素标准溶液配制成5、10、100、500、1 000、2 500、5 000、7 500、10 000、12 000、13 500、15 000  $\mu\text{g/L}$ 共12个浓度的溶

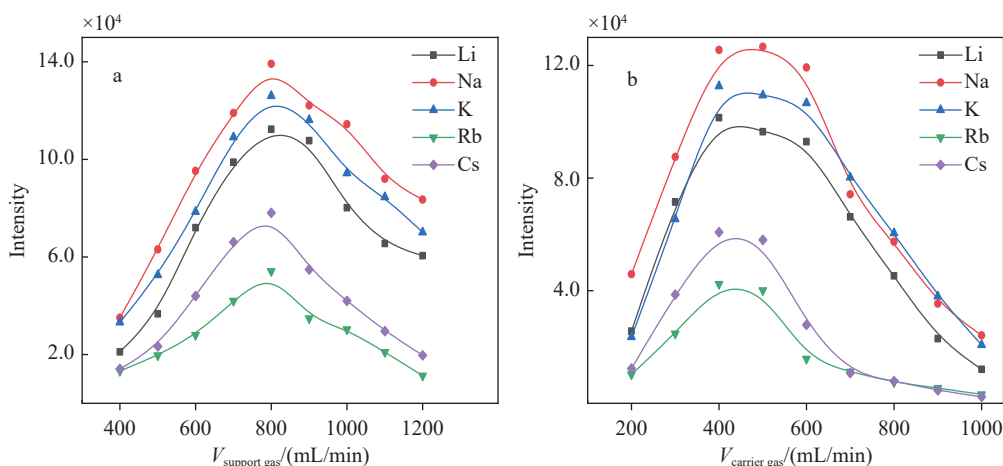


图6 维持气流速(a)和载气流速(b)对5种碱金属离子强度的影响

Fig. 6 Effect of support gas flow rate (a) and carrier gas flow rate (b) on the intensity of 5 alkali metal ions

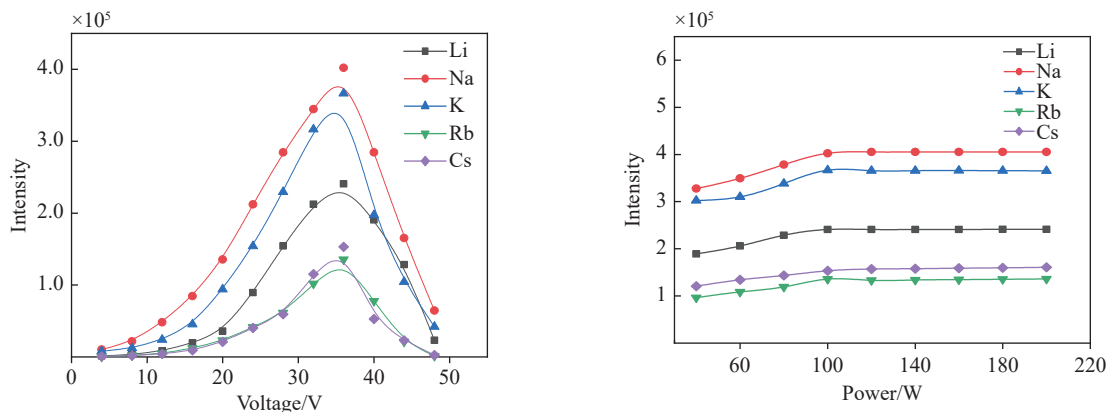


图7 超截取锥电压对5种碱金属离子信号强度的影响

Fig. 7 Effect of hyper skimmer cone voltage on the intensity of 5 alkali metal ions

图9 MPT功率对5种碱金属离子信号强度的影响

Fig. 9 Effect of MPT power on the intensity of 5 alkali metal ions

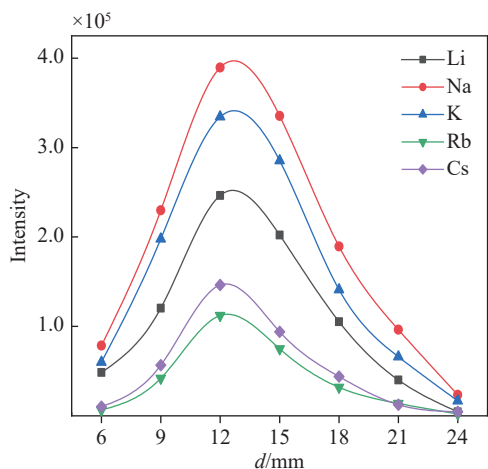


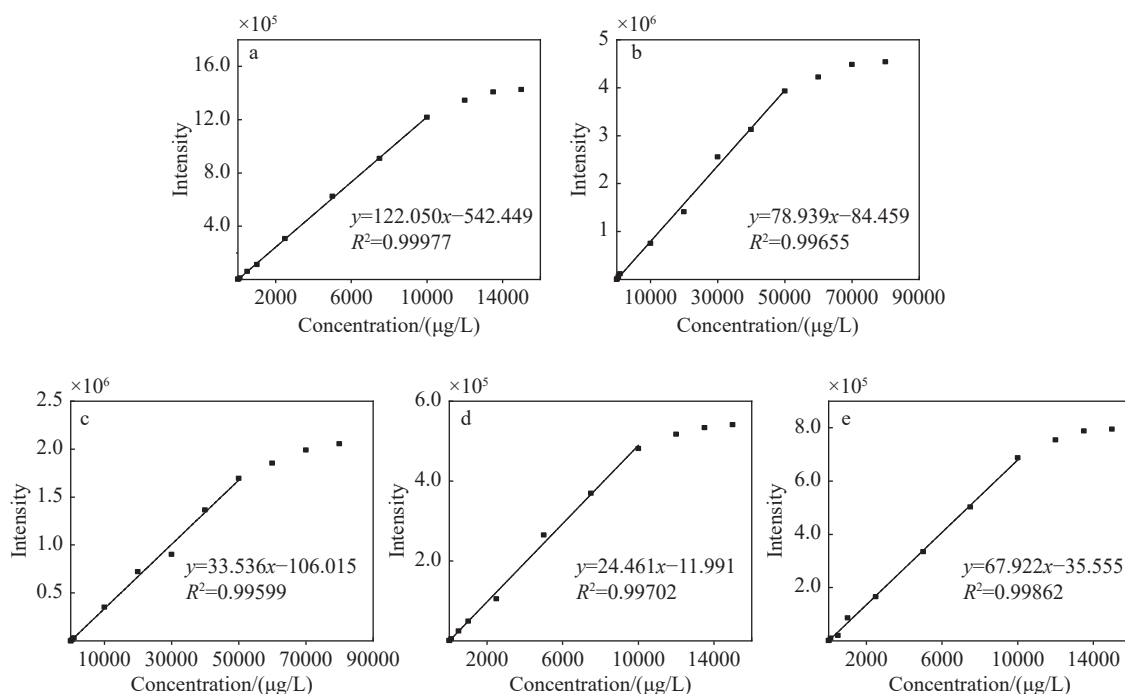
图8 MPT炬焰位置对5种碱金属离子信号强度的影响

Fig. 8 Effect of torch flame position of MPT on the intensity of 5 alkali metal ions

液;同时,将钾和钠单元素标准溶液配制成5、10、100、500、1 000、10 000、20 000、30 000、40 000、50 000、60 000、70 000、80 000  $\mu\text{g/L}$ 共13个浓度的溶液,采用MPT-TOF MS检测,浓度测试曲线示于图10。结果表明,锂、钠、钾、铷及铯标准曲线的线性范围覆盖5个数量级,且锂、铷、铯在5~10 000  $\mu\text{g/L}$ 范围内,钾和钠在5~50 000  $\mu\text{g/L}$ 范围内的线性关系均较好;但样品浓度继续增大,氩被大量消耗,离子信号强度增长趋势趋于平缓,不再具备上述范围内的线性关系。以空白样品11次测定值的3倍标准偏差作为仪器的检出限(LOD),本装置对锂、钠、钾、铷及铯的LOD分别为0.49、3.05、1.31、0.74、0.34  $\mu\text{g/L}$ ,示于图11;ICP-MS对锂、铷和铯的LOD分别为0.02、0.057、0.015  $\mu\text{g/L}$ <sup>[27]</sup>,

对钾和钠的 LOD 分别为 0.4、1.1  $\mu\text{g/L}$ <sup>[28]</sup>, 结果列于表 2。尽管 ICP-MS 的检出限比本装置低 1 个数量级, 但其功率高、耗气量大、成本高,

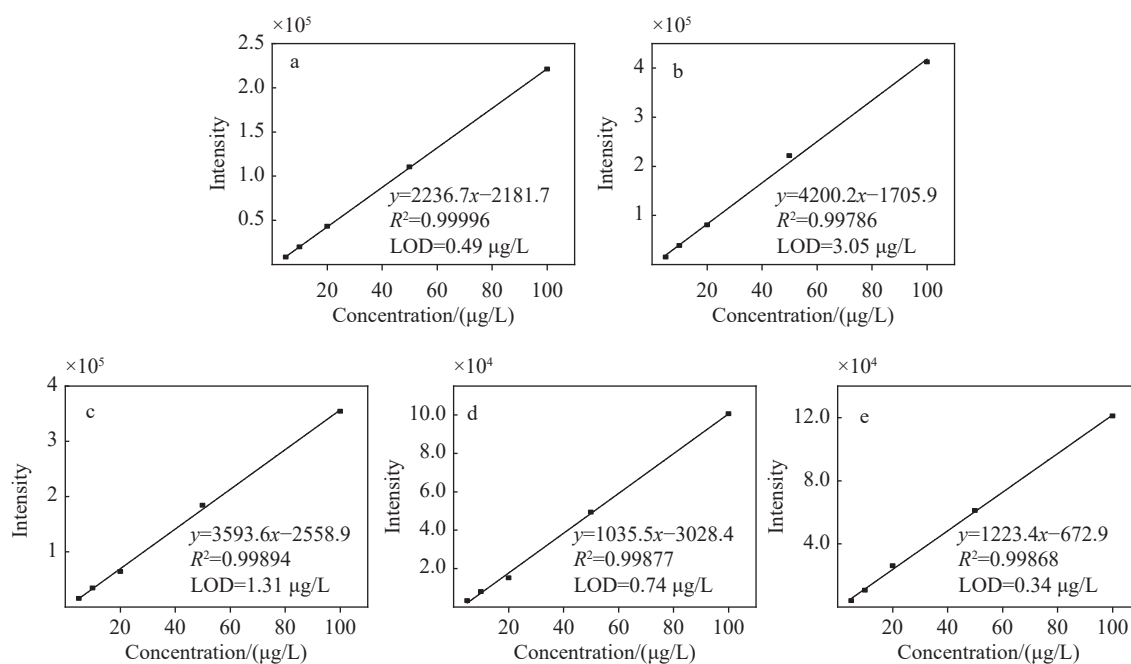
不适用于盐湖元素的检测。因此, 由于 MPT-TOF MS 具备低能耗的优点, 有望在盐湖样品元素检测方面成为 ICP-MS 的替代方法。



注: a. Li; b. Na; c. K; d. Rb; e. Cs

图 10 各元素特征离子与浓度的关系

Fig. 10 Relationship between the intensity of characteristic ions and the concentration of each elements



注: a. Li; b. Na; c. K; d. Rb; e. Cs

图 11 各元素特征离子的标准曲线

Fig. 11 Standard curves of the characteristic ions of each elements



表2 MPT-TOF MS 法分析水中5种元素的定量结果

Table 2 Quantitative results of five elements in aqueous solution by MPT-TOF MS

元素 Element	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient ( $R^2$ )	线性范围 Linear range/( $\mu\text{g/L}$ )	检出限LOD/( $\mu\text{g/L}$ )	
				MPT-TOF MS	ICP-MS
锂	$y=2236.7x-2181.7$	0.99996	5~100	0.49	0.02
钠	$y=4200.2x-1705.9$	0.99786	5~100	3.05	1.1
钾	$y=3593.6x-2558.9$	0.99894	5~100	1.31	0.4
铷	$y=1035.5x-3028.4$	0.99877	5~100	0.74	0.057
铯	$y=1223.4x-672.9$	0.99868	5~100	0.34	0.015

### 3 应用

采用 MPT-TOF MS 分析察尔汗盐湖样品(取自青海格尔木察尔汗盐湖采样区:察尔汗、达布逊、别勒滩和霍布逊),将盐湖水质样过滤去除固体杂质后,稀释 250 倍进行检测,设置单次积分时间 20 s,重复测量 7 次,特征离子峰中含  $m/z$  7  $\text{Li}^+$ 、 $m/z$  23  $\text{Na}^+$ 、 $m/z$  24  $\text{Mg}^+$ 、 $m/z$  39  $\text{K}^+$ 、 $m/z$  85  $\text{Rb}^+$ 、 $m/z$  87  $\text{Rb}^+$  及  $m/z$  133  $\text{Cs}^+$ , 示于图 12。 $^{85}\text{Rb}$  自然丰度为 72.165 4%,  $^{87}\text{Rb}$  自然丰度为 27.834 6%,  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$  比值为 0.385 70。MPT-TOF MS 测量得到的  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$  峰面积比值为 0.385 68, 与 Rb 天然同位素分布非常接近, 示于图 13。此外, 该比值优于四极杆质谱仪测量  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$  得到的比值<sup>[29]</sup>。经检测, 样品中锂、钠、钾、铷、铯含量分别为 185~352、1 833~2 903、780~1 235、2.4~

3.8、2.7~3.6 mg/L, 结果列于表 3。该样品来源的采样区第三方最初的锂、钠、钾、铷、铯含量检测结果分别为 183~360、1 817~3 103、790~1 365、2.4~3.9、2.8~3.6 mg/L, 稀释过程中, 由于移液枪精度以及目视刻度线的原因, 使样品配制的浓度存在误差, 影响最终的检测结果, 但通过多次平行测量可以较好地降低这一误差。本

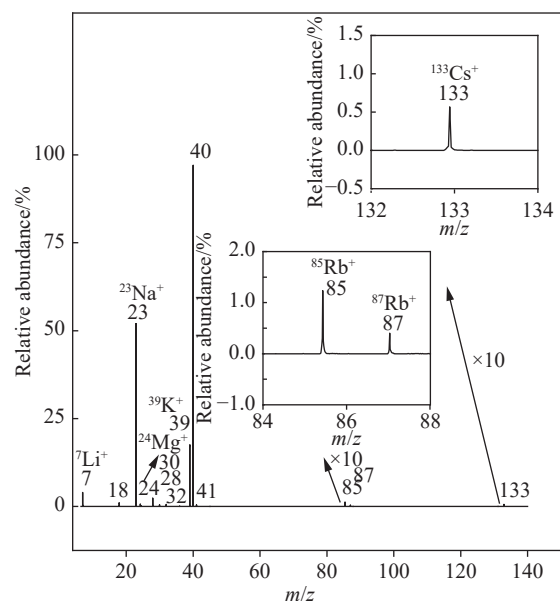


图 12 MPT-TOF MS 法检测盐湖元素  
Fig. 12 Detection of elements in salt lake by MPT-TOF MS

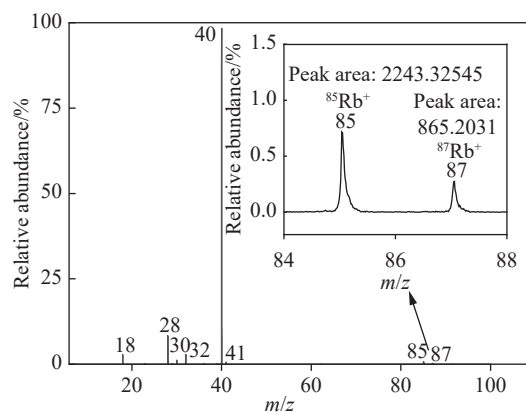


图 13 MPT-TOF MS 法检测铷及其同位素的准确性  
Fig. 13 Accuracy of rubidium and its isotopic by MPT-TOF MS

表 3 MPT-TOF MS 法分析水样结果

Table 3 Analytical results of water samples by MPT-TOF MS

水样 Water sample	锂 Lithium/ (mg/L)	钠 Sodium/ (mg/L)	钾 Potassium/ (mg/L)	铷 Rubidium/ (mg/L)	铯 Cesium/ (mg/L)
样品1	352	2903	1235	3.8	3.6
样品2	214	1833	780	2.4	2.7
样品3	185	2217	943	2.9	3.1
样品4	283	2374	1138	3.5	3.3
相对标准偏差/(n=5)	0.5~1.3	2.3~3.5	1.4~2.6	0.3~1.1	0.4~1.0

注: 取样点(1-察尔汗, 2-达布逊, 3-别勒滩, 4-霍布逊)

装置测试结果与样品实际结果较为接近,适用于检测水样中锂含量是否具备开采价值。

#### 4 结论

本工作自制的 MPT-TOF MS 装置具有低耗气量(氦气 1 200 mL/min)、低离子源功率(100 W)的优点。样品由超声雾化进样系统和 nafion 膜干燥管结合去溶,通过微波等离子体炬中心管道方式进样,再进入飞行时间质谱仪进行检测。详细介绍了 MPT-TOF MS 测试过程中实验条件对元素检测的影响。本工作研制的 MPT-TOF MS 能够满足实际盐湖中锂、钠、钾、铷、铯元素的检测需求,且功率低、耗气量少、分辨率高、成本低,有望替代 ICP-MS 检测盐湖中金属元素。

#### 参考文献:

- [1] MEERMANN B, NISCHWITZ V. ICP-MS for the analysis at the nanoscale—a tutorial review[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(9): 1 432-1 468.
- [2] LIU S A, LI D, LI S, TENG F Z, KE S, HE Y, LU Y. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(1): 122-133.
- [3] ROUSIS N I, THOMAIDIS N S. Reduction of interferences in the determination of lanthanides, actinides and transition metals by an octopole collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer—Application to the analysis of Chios mastic[J]. *Talanta*, 2017, 175(6): 69-76.
- [4] SPADA N, BOZLAKER A, CHELLAM S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 735: 1-8.
- [5] BALTER V, VIGIER N. Natural variations of lithium isotopes in a mammalian model[J]. *Metallomics*, 2014, 6(3): 582-586.
- [6] CARELSE C, MANUEL M, CHETTY D, CORFLELD A. Au and Ag distribution in alloys produced from the smelting of printed circuit boards—an assessment using SEM-EDS, EPMA, and LA-ICP-MS analysis[J]. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2020, 52(3): 203-210.
- [7] KUSHNIR D, SANDÉN B A. Multi-level energy analysis of emerging technologies: a case study in new materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2011, 19(13): 1 405-1 416.
- [8] HU Z, GAO S, LIU Y, HU S, CHEN H, YUAN H. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(8): 1 093-1 101.
- [9] JIN Q, ZHU C, BORDER M W, HIEFTJE G M. A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1991, 46(3): 417-430.
- [10] PACK B W, HIEFTJE G M. An improved microwave plasma torch for atomic spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1997, 52(14): 2 163-2 168.
- [11] LIANG F, ZHANG D I, LEI Y H, ZHANG H Q, JIN Q H. Determination of selected noble metals by MPT-AES using a pneumatic nebulizer[J]. *Microchemical Journal*, 1995, 52(2): 181-187.
- [12] WU M, DUAN Y, JIN Q, HIEFTJE G M. Elemental mass spectrometry using a helium microwave plasma torch as an ion source[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1994, 49(2): 137-148.
- [13] SU Y, DUAN Y, JIN Z. Helium plasma source time-of-flight mass spectrometry: off-cone sampling for elemental analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(11): 2 455-2 462.
- [14] DUAN Y, SU Y, JIN Z, KOBAYASHI M, MAJIDI V. Measurements of calcium isotopes and isotope ratios: a new method based on helium plasma source “off-cone” sampling time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2001, 16(7): 756-761.
- [15] JIANG T, JIANG F, ZHUO Z, LIU H, HU B, LI M, LI L, HUANG Z, ZHOU Z, ZHU Z. Comparative study on a kilowatt-MPT-MS-based method with two ion polarity modes for the inert palladium metal[J]. *The Analyst*, 2021, 146(5): 1 760-1 771.
- [16] KAWANO T, NISHIDE A, OKUTSU K, MINAMI H, ZHANG Q, INOUE S, ATSUYA I. Determination of selenium in biological samples by slurry sampling-electrothermal vaporization-*in situ* fusion-isotope dilution-microwave-induced nitrogen plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(3): 327-331.
- [17] LI D, TIAN Y H, ZHAO Z, LI W, DUAN Y. Ambient ionization and direct identification of volatile organic

- compounds with microwave-induced plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 50(2): 388-395.
- [18] TANNER S D, DOUGLAS D J, FRENCH J B. Gas and ion dynamics of a three-aperture vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Applied Spectroscopy*, 1994, 48(11): 1 373-1 378.
- [19] BANDURA D R, BARANOV V I, ORNATSKY O I, ANTONOV A, KINACH R, LOU X, PAVLOV S, VOROBIEV S, DICK J E, TANNER S D. Mass cytometry: technique for real time single cell multitarget immunoassay based on inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(16): 6 813-6 822.
- [20] COLAS E, VALIENTE M, BRENNER I. Evaluation of a Cu-Ni laminated sampler cone for ICP-MS: comparison of figures of merit with a conventional system[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(2): 282-285.
- [21] BROEKAERT J A C, SIEMENS V. Recent trends in atomic spectrometry with microwave-induced plasmas [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(12): 1 823-1 839.
- [22] KUWATA Y, KASUYA T, MIYAMOTO N, WADA M. Development of a long-slot microwave plasma source[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(2): 104-110.
- [23] JIN Q, YANG W, LIANG F, ZHANG H, YU A, CAO Y, ZHOU J, XU B. Recent advances in microwave plasma torch atomic emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(5): 377-384.
- [24] 王德华, 孙传强, 汪曦. 电感耦合等离子体飞行时间质谱仪器的发展与应用[J]. *分析仪器*, 2021(4): 1-10.  
WANG Dehua, SUN Chuanqiang, WANG Yan. Development and application of inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer[J]. *Analytical Instrumentation*, 2021(4): 1-10(in Chinese).
- [25] 蒋育澄, 胡满成, 高世扬, 方秋霞. 高纯氯化铯中碱金属杂质的原子吸收分析[J]. *分析实验室*, 2004, 23(3): 77-79.  
JIANG Yucheng, HU Mancheng, GAO Shiyang, FANG Qiuxia. Impurities determination of alkali metals in high pure cesium chloride by atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2004, 23(3): 77-79(in Chinese).
- [26] 陈先安. 等离子体原子荧光光谱法测定碳酸锂中钠、钾、钙、镁、铜、铁、钴、镍、锰、锌、镉[J]. *分析化学*, 1989, 17(11): 1 011-1 014.  
CHEN Xian'an. Determination of Na, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Zn and Cd in lithium carbonate by ICP-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1989, 17(11): 1 011-1 014(in Chinese).
- [27] 杨秀丽, 吕晓惠, 陈小迪, 于阗. ICP-MS连续测定地质样品中的锂、铷、铯、铌和钽[J]. *现代科学仪器*, 2012(2): 94-95.  
YANG Xiuli, LV Xiaohui, CHEN Xiaodi, YU Tian. Determination of lithium, rubidium, cesium, niobium and tantalum in mineral by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2012(2): 94-95(in Chinese).
- [28] 念娟妮, 周弛, 薛婷, 刘建利, 宋蓓, 马文鹏, 刘敏. 电感耦合等离子体质谱法测定水中钾、钠、钙、镁的研究[J]. *环境与发展*, 2019, 31(8): 115-116.  
NIAN Juanni, ZHOU Chi, XUE Ting, LIU Jianli, SONG Bei, MA Wenpeng, LIU Min. Determination of potassium, sodium, calcium and magnesium in water by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Environment and Development*, 2019, 31(8): 115-116(in Chinese).
- [29] NEBEL O, MEZGER K, SCHERER E E, MÜNKER C. High precision determinations of  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$  in geologic materials by MC-ICP-MS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 246(1/2/3): 10-18.  
(收稿日期: 2023-10-10; 修回日期: 2023-12-04)