

ICP-MS 某些问题研究

孙 靖

(中国科学院金属研究所 沈阳市文化路 72 号 110015)

ICP-MS 作为一种新的分析技术,但在应用中存在的问题确不容忽视。研究和探讨一些问题对其进一步推广应用是很有必要的。

1 信号波动

实验结果表明,随着被分析元素质量数的增加,被分析元素质谱信号波动的 RSD 值逐渐减小。即测定中,重元素的精密度要比轻元素的精密度高。这一实验事实可用空间电荷效应来解释。通过截取锥进入质量分析器的离子流为正离子流,空间电荷效应使离子束中的正离子在斥力的作用下而离开离子流中心通道,轻元素离子质量轻被斥偏离量较大;重元素离子质量大,受空间电荷效应影响小。偏离量小;换言之,重离子束比轻离子束更稳定,因而其波动也就要比轻元素小。

2 基体效应

2.1 元素 Al、Ga、Dy 的电离能相近、而它们的原子量依次增加,实验结果表明以上三种元素作基体对各种被分析元素信号的相对抑制率逐渐增大,说明随着基体元素质量数的增加,基体对分析信号的抑制效应越来越大。对 Bi、Mo 基体也可总结出此规律。即质量数大的基体元素的基体效应比质量数小的基体元素的基体效应更严重。

2.2 Cu、Zn 的质量数接近而 Zn 的第一电离能大于 Cu。实验结果表明,对于各种被分析元素,Cu 基体对被测元素信号的相对抑制率比 Zn 基体的相对抑制率大。对 Li、B 基体也可总结出此规律。即第一电离能小的基体比第一电离能大的基体产生更严重的基体效应。

2.3 重基体元素产生较大的信号抑制,而具有较小第一电离能的基体元素也产生较大的信号抑制。这两个实验事实可结合空间电荷效应和双极扩散过程来解释。(1)基体元素质量数越大其动能也就越大,受空间电荷效应的影响就越小,能更有效地穿过取样锥-截取锥接口,离子束的电荷密度更高,离子间斥力就会更大,被分析元素离子就会更大程度地被排斥出离子束,产生更大的信号抑制。(2)第一电离能低的基体元素其“双极扩散”效应比第一电离能大的基体元素要严重的多。第一电离能低的基体元素其电离度大于第一电离能高的基体元素,在 ICP 中心区发生电离产生较高的电子密度,使得由于电子以一个大于离子的速率发生散射离开中心通道而产生的电场加强,这个电场使得被分析离子移向等离子体的环形区域,而中心通道中用以取样分析的离子数目减少了。所以产生较大的信号抑制。

2.4 随着基体浓度的逐渐增大,被分析元素的信号抑制率逐渐增大。这是因为基体浓度增大必然加大空间电荷效应和双极扩散效应的结果。轻元素信号受基体的抑制效应比重元素的大。从实验结果中没有看到被分析元素的电离能大小与基体效应程度之间的关系,在 ICP 中,由于样品本身产生的电子、离子与总的电子数和离子数相比是很

小的,基体的加入并不致于影响电离平衡。所以不同电离能的被分析元素受基体效应的影响没有显著差异。从双极扩散理论和空间电荷理论的产生机制来看,只有被分析元素的质量数在起作用,而被分析元素电离能不同是没有影响的。

3 内标选择

实验结果表明,内标的应用对校正信号波动和基体效应是行之有效的办法。质量数接近的被分析元素受信号波动和基体效应的影响大小相近,所以内标的选择应以质量数接近为好。电离能相近的元素其波动的大小有时可能差别很大,同一基体的基体效应也不因为被分析元素电离能的不同其受影响,所以内标的选择和电离能的关系不大,选择内标时不必受元素电离能的约束。在同时进行多元素分析时,应用双内标是行之有效的办法,应选择质量数尽可能相近的元素对作双内标。

参考文献

- 1 Gregoire,D.C., Spectrochim. Acta 1987,42B, 895
- 2 Olivares,J.A.; Heak,k.S., Anal.Chem. 1986,58,20
- 3 Gillson,G.R.; Douglas,D.J, Anal.Chem. 1988,60,1472
- 4 Beauchemin,D., Spectrochim.Acta 1987,42B,467

STUDY ON SOME PROBLEMS IN APPLICATION OF ICP-MS

SUN Jing

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Some problems concerning signal fluctuation, matrix effect and internal standard in ICP-MS technique have been studied. Experiments show that besides the instability of the instrument itself, space-charge effect will exert an influence on the signal fluctuation as well. Space-charge effect and ambipolar diffusion would play an important role on matrix effect. According to the variation of signal fluctuation and matrix effect, the mass number of internal standard should be close to analyte. Better than signal-internal standard, a double-internal standard method has been proposed.