

电感耦合等离子体质谱仪 双样品环进样系统的设计

石雅静¹, 刘宏¹, 王彤², 徐进勇¹, 向梅¹, 任子位¹

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059

2. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要:电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)常搭配溶液气动雾化器进样系统,以串联方式测样,其进样效率并未达到最佳。本文基于六通多路阀设计了一种双样品环进样系统,连接雾化器前,用以提高仪器的测样效率。实验测定了 Sc、Ti、V、Cr、Mn、As、Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Cd、Li、Sr、Ba、Co、U、Th 共 18 种元素,其校准曲线的线性相关系数均大于 0.999,精密度($n=5$)均小于 5%。实验还分别测定了 1、6、12、18、32 种元素,测样时间分别节约了 45%、35%、27%、21%、16%。以 Ce 元素为例,先测试 100.00 $\mu\text{g/L}$ 样品后,立即测试 1.00 $\mu\text{g/L}$ 样品,未发现明显的记忆效应。该系统价格低廉、操作简单、体积小、易于实现自动化,且有与其他仪器联用的可能性,具有广阔的发展前景。

关键词:双样品环进样系统;电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS);六通多路阀;测试效率

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2019)03-0253-06

doi:10.7538/zpxb.2018.0097

Design of Double Sampling Loops System of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

SHI Ya-jing¹, LIU Hong¹, WANG Tong², XU Jin-yong¹,
XIANG Mei¹, REN Zi-wei¹

(1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering,
Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is usually coupled with solution pneumatic nebulizer sampling system, whose detection efficiency is low when measured in series mode. Based on the double-layer six-way multi-way valve, a double-sample ring sampling system was designed, which could improve the detection efficiency by changing the connection mode of the sampling system. This system connected with pneumatic nebulizer, one loop was loading sample, the other loop was

收稿日期:2018-07-21;修回日期:2018-10-22

基金项目:国家自然科学基金项目(41873014)资助

作者简介:石雅静(1994—),女(汉族),天津人,硕士研究生,地球化学专业。E-mail: 1273430613@qq.com

通信作者:徐进勇(1972—),男(汉族),四川人,教授,从事仪器分析及同位素分析研究。E-mail: 529550631@qq.com

网络出版时间:2019-04-17;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20190416.1051.008.html>

detecting. The detection time was saved by two-way parallel mode. Determination of different numbers of elements needed different length loop. The correlation coefficients of calibration curves of Sc, Ti, V, Cr, Mn, As, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd, Li, Sr, Ba, Co, U, and Th are greater than 0.999, and the precisions ($n=5$) are less than 5%. 1, 6, 12, 18, and 32 elements were determined, their detection time was saved 45%, 35%, 27%, 21%, 16%, respectively. The number of elements is fewer, the improvement of the efficiency is higher. Compared with standard method, the limits of detection and sensitivity of this system have no significant difference. The double sampling loops system has no significant memory effect. The two-layer six-way multi-way valve switched manually and owned automation prospect. This system is high efficient, fast and simple, easy to realize automation, and more possibilities to use with other instruments.

Key words: double sampling loops system; inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS); switching valve; detection efficiency

电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)是一种分析化学领域的常用设备,目前已广泛应用于宇宙、环境、物理、化学、生物、医药、医学、食品、材料、核科学等诸多领域^[1-2]。该仪器通常采用溶液气动雾化器进样系统^[3],样品溶液由蠕动泵送入雾化器,产生气溶胶,在雾化室中,一部分气体由载气带入,通过检测系统完成检测^[4]。进样系统和检测系统一般采用串联方式运行,进液管只有一根,当样品溶液通过进液管流向雾化器时,仪器的检测系统只能处于待机状态,导致检测系统的使用效率低。溶液气动雾化器进样系统完成一个样品测试的时间是样品流经进液管时间、雾化器到检测器及信号稳定时间、仪器检测时间和进液管换洗时间之和^[5]。在确定的仪器参数下,仪器检测时间与所检测元素的个数呈正相关^[3],雾化器到检测器及信号稳定时间是气动雾化器系统为保证测试可靠性的必要时间,而在进液管冲洗和样品流经进液管的这两段时间内,检测器并未进行检测,可通过调节流路节约这段时间,以提高仪器的测样效率。美国 ESI 公司推出了一款自动进样器系统^[6],利用六通阀和一个样品环组成串联式流路系统,通过高流速真空泵快速将样品装入样品环,经六通阀切换不同流路完成测样,有效地提高了测样效率。但是,该系统的样品环只有一个,与检测器系统仍然是串行式连接,即使高流速真空泵的装样速度很快,但是

在装样过程中,检测系统仍然处于待机状态,并未在最大程度上提高检测系统的利用率。

本工作拟利用双层六通多路阀和 2 个样品环设计一种双样品环进样系统,通过阀路转换并行式完成装样和测样过程,以提高仪器的测样效率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Elan 6000 DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪:美国 Perkin Elmer 公司产品;BP211D 电子分析天平(精度为十万分之一)、Proline Plus 移液枪(量程 100~1 000 μL)、WP-UP-III-10 超纯水纯化器:德国 Sartorius 科学仪器有限公司产品;超纯水(电阻率为 18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$):由超纯水纯化器制得;硝酸(MOS 级):苏州晶瑞化学股份有限公司产品。

Sc、Ti、V、Cr、Mn、As、Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Cd、Li、Sr、Ba、Co、U、Th、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 共 32 种单元素国家标准溶液:浓度为 1 000 mg/L, HNO_3 介质,用 2% HNO_3 溶液(V/V)配制成 1、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液;清洗液:2% HNO_3 溶液(V/V)。

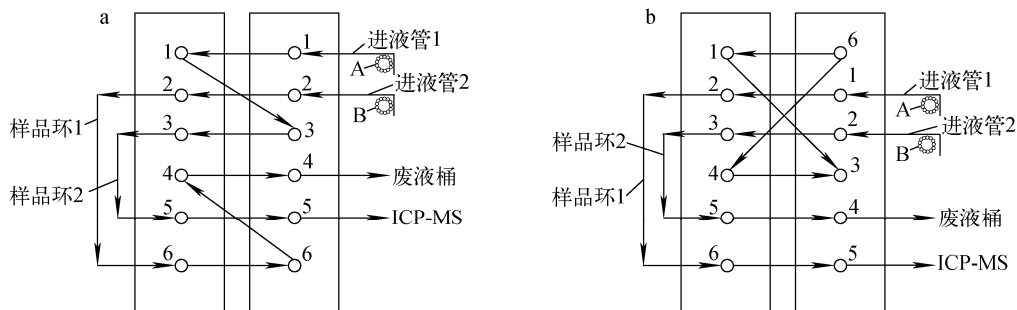
C22Z 双层六通多路阀:南京科捷分析仪器有限公司产品,配接头和堵头(1/8);BT100-1J 蠕动泵:重庆科耐普蠕动泵有限公司产品;进液管:美国 Perkin Elmer 公司产品;样品环管:PTFE

材质,内径为 1.00 mm,外径为 1.50 mm;细管: PTFE 材质,内径为 0.80 mm,外径为 1.00 mm。

1.2 双样品环进样系统

双样品环进样系统的工作示意图示于图 1。主体是双层六通多路阀,图 a、b 为两种状态;1~6 分别对应阀上下层的不同孔位;进

液管 1 设置于仪器蠕动泵(蠕动泵 A)上,进液管 2 设置于外接蠕动泵(蠕动泵 B)上,速度为 -48 r/min(负号代表蠕动泵进样旋转方向为逆时针);样品环 1 与样品环 2 的样品环管长度可根据被测元素的数量而变化,具体参数列于表 1。



注:A、B为蠕动泵;1~6 分别对应阀上下层的不同孔位;a、b 为双样品环进样系统的两种模式

图 1 双样品环进样系统示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of double sample loops injection system

表 1 样品环管长度的相关参数

Table 1 Parameters of sample loop length

元素个数 Number of elements	停留时间 Dwell time/ms	扫描次数 Number of sweep times	重复次数 Replicates times	样品环管长度 Sample loop length/cm
1	50	10	1	33
6	50	10	1	48
12	50	10	1	66
18	50	10	1	84
32	50	10	1	126

样品环管的长度与所测的元素个数、停留时间、扫描次数、重复次数都呈正相关。根据本实验条件,列出了样品环管长度参数,在该条件下,每多测 1 个元素,时间增加 1 s,溶液在样品环管中的速度为 3 cm/s(蠕动泵速度为 20 r/min),由此可得到样品环管计算公式:样品环管长度(cm) = 元素个数 × 3 + 30。

1.3 系统使用方法

系统在使用过程中,进液管 1 常置于清洗液中,用于对测样流路进行清洗,并完成样品环内样品的进样工作。当进液管 2 置于第一个样品中时,样品通过流路装满样品环 1,过量样品排入废液桶,如图 1a 状态;手动切换阀路,由清洗液将样品环内的样品送入检测器

内进行检测,同时进液管 2 放入清洗液中 2 s 后放入第二个样品中,进行第二个样品的装样工作,如图 1b 状态;再次进行阀路切换,完成第二个样品的检测工作,如此依次完成所有样品的检测工作。

测样时,每次只需移动和清洗进液管 2,操作简单,易实现自动化。

1.4 质谱条件

优化后的 ICP-MS 最佳工作参数如下:RF 功率 1 175 W,冷却气流速 15.0 L/min,辅助气流速 1.25 L/min,雾化气流速 0.9 L/min,跳峰扫描方式,扫描次数 10 次,重复次数 1 次,停留时间 50 ms,详细参数设定列于表 2。

表 2 ICP-MS 参数设定值

Table 2 Parameters setting value of ICP-MS

参数 Parameters	溶液气动雾化器系统 Solution pneumatic nebulizer system	双样品环进样系统 Double sample loops sampling system	速度 Speed/ (r/min)
样品流经进液管时间/s	9	3	-48
雾化器到检测器及信号稳定时间/s	6	6	-20
仪器检测时间/s			-20
进液管换洗时间/s	2	0	-48

2 结果与讨论

2.1 方法可靠性

选择 Sc、Ti、V、Cr、Mn、As、Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Cd、Li、Sr、Ba、Co、U、Th 18 种元素, 测试 1、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液, 做校准曲线, 计算相关系数, 然后选取 50 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液测定 5 次, 计算方法的精密度, 结果列于表 3。

结果表明, 双路进样测试所得的 18 种元素的校准曲线相关系数均大于 0.999, 样品测试的精密度均小于 5%, 结果可靠, 可满足仪器分析的要求。

2.2 测样效率

在测试 1、6、12、18、32 种元素情况下, 质谱仪参数按 1.4 节设置, 测试 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液 100 次, 统计总测样时间, 计算平均测样时间, 比较溶液气动雾化器进样系统和双样品环进样系统两种方式的检测效率,

结果列于表 4。

结果表明, 与溶液气动雾化器系统相比, 双样品环进样系统每测一次样品平均节约 8 s。以单元素测试为例, 二者的测试效率分别为 200 次/小时和 360 次/小时, 即平均每小时双样品环进样系统可多测 160 次样品, 测样效率提高了 80%。经计算, 分别测试 1、6、12、18、32 个元素, 节约的时间分别为 45%、35%、27%、21%、16%。

选择 Ce 元素, 对比溶液气动雾化器系统和双样品环进样系统的测样时序图, 示于图 2。图 2a 为溶液气动雾化器系统测样过程, 图 2b 为双样品环进样系统测样过程, t_1 表示清洗管路时间, t_2 表示样品溶液从样品管到雾化器的时间, t_3 表示样品从雾化室到检测器至信号稳定的时间, t_4 表示检测时间。双样品环进样系统通过并行式装样流路, 同时完成了装样和测样的过程, 节约了 t_1 和 t_2 时间。

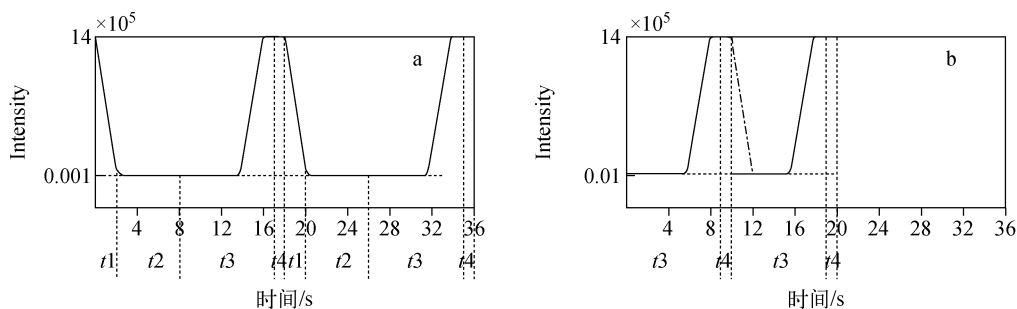
表 3 18 种元素的测试结果 ($n=5$)Table 3 Determination results of eighteen elements ($n=5$)

元素 Elements	质量数 Mass	相关系数 Correlation coefficients	测定值 Measured values/ ($\mu\text{g/L}$)	精密度 Precision/ %	元素 Elements	质量数 Mass	相关系数 Correlation coefficients	测定值 Measured values/ ($\mu\text{g/L}$)	精密度 Precision/ %
Sc	45	0.99992	49.80	1	Pb	208	0.99994	49.02	1
Ti	47	0.99991	50.10	3	Zn	66	0.99998	50.02	2
V	51	0.99913	49.02	3	Cd	111	0.99966	50.20	1
Cr	52	0.99992	50.02	1	Li	7	0.99995	49.92	2
Mn	55	0.99991	50.20	3	Sr	88	0.99994	50.10	3
As	75	0.99993	49.92	1	Ba	138	0.99942	49.02	2
Co	59	0.99972	50.20	3	Fe	57	0.99991	50.02	2
Ni	60	0.99993	49.92	1	U	238	0.99983	50.20	3
Cu	63	0.99999	50.10	2	Th	232	0.99992	49.92	1

表 4 测样时间比较

Table 4 Comparison of sample detection time

元素个数 Number of elements	溶液气动雾化器系统 Solution pneumatic nebulizer system		双样品环进样系统 Double sample loops sampling system	
	总测样时间 Total time/s	平均测样时间 Average time/s	总测样时间 Total time/s	平均测样时间 Average time/s
	1	1820	18	1010
6	2332	23	1509	15
12	2911	29	2103	21
18	3512	35	2770	27
32	4922	49	4110	41



注:a.溶液气动雾化器系统;b.双样品环进样系统

图 2 单元素 Ce 的测样时序图

Fig. 2 Sampling sequence diagrams of single element (Ce)

2.3 记忆效应

通过双样品环进样系统,依次交替测试 5 次 1.00 μg/L 和 100.00 μg/L 混合标准溶液中的 Ce 元素,观察高浓度溶液对低浓度溶液的测试是否有影响,考察本进样系统的记忆效应,结果列于表 5。

结果表明,双样品环进样系统的测定结果均在仪器误差范围之内,无明显记忆效应。该系统中,样品环长度与所测元素个数成正比。换言之,该系统设计的样品环中所装样品刚好满足样品测试的需要,样品由载液推动送入雾化室,当样品全部进入雾化室后,载液也将进入雾化室,所以在测试完成后,载液已经对雾化室进行了清洗,故该系统对雾化室的清洗能力强,记忆效应小。

2.4 检出限和灵敏度

双样品环进样系统与溶液气动雾化器系统相比,灵敏度和检出限无明显差别,结果列

于表 6。

表 5 双样品环进样系统的记忆效应考察

Table 5 Memory effect of double sample loop injection system

测样顺序 Sample sequence	参考值 Reference values/(μg/L)	测定值 Measured values/(μg/L)
1	1.00	1.03
2	100.00	101.02
3	1.00	1.01
4	100.00	102.11
5	1.00	1.02
6	100.00	99.84
7	1.00	1.00
8	100.00	101.20
9	1.00	1.02
10	100.00	101.12

表 6 方法的检出限和灵敏度
Table 6 Detection limit and sensitivity of the method

元素 Elements	质量数 Mass	溶液气动雾化器系统 Solution pneumatic nebulizer system		双样品环进样系统 Double sample loops sampling system	
		检出限 Detection limit/($\mu\text{g/L}$)	灵敏度 Sensitivity	检出限 Detection limit/($\mu\text{g/L}$)	灵敏度 Sensitivity
		Cu	64	0.05	5143
Pb	207	0.01	13658	0.02	13641
Zn	65	0.09	1363	0.08	1360
Cd	112	0.08	2458	0.07	2455
As	75	0.09	1390	0.07	1399

3 结论

电感耦合等离子体质谱仪应用广泛,在微量与痕量元素的测定中体现出明显优势,但是存在单路进样系统测试速度较慢、效率较低的问题。在详细考察仪器测试样品的流程后,本研究设计了以双层六通多路阀为主体的双样品环进样系统,可以节约样品引入仪器的时间。在完善进样系统后,将其连接在气动雾化器之前,可明显提高仪器测样效率、精密度、灵敏度和检出限,与溶液气动雾化器进样系统相比,无明显差别,且无明显记忆效应。该系统价格低廉、操作简单、体积小、易于实现自动化,且有与其他仪器联用的可能性,具有较好的发展前景。

参考文献:

[1] 郭冬发,李金英,李伯平,谢胜凯,谭靖,张彦辉,刘瑞萍. 电感耦合等离子体质谱分析方法的重要进展(2005~2016年)[J]. 质谱学报,2017,38(5):599-610.
GUO Dongfa, LI Jinying, LI Boping, XIE Shengkai, TAN Jing, ZHANG Yanhui, LIU Ruiping. Important progress in inductively coupled plasma mass spectrometry (2005-2016)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society,

2017, 38(5): 599-610(in Chinese).

- [2] 李金英,郭冬发,姚继军,曹淑琴. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报,2002,23(3):164-169.
LI Jinying, GUO Dongfa, YAO Jijun, CAO Shuqin. New progress in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2002, 23(3): 164-169(in Chinese).
- [3] 丁兰,金海燕,刘淼,梁枫,郇延富,曹彦波,张寒琦,金钦汉. 用低功率微波热雾化器与交叉交叉气动雾化器作为 ICP-AES 进样装置的比较[J]. 高等学校化学学报,2000,21(11):1 661-1 663.
DING Lan, JIN Haiyan, LIU Miao, LIANG Feng, XUN Yanfu, CAO Yanbo, ZHANG Hanqi, JIN Qinhan. Comparison of low power microwave thermal atomizer and cross-pneumatic atomizer as ICP-AES sampling device[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(11): 1 661-1 663(in Chinese).
- [4] 白岗,孔祥丽,霍阳. 一种雾化去溶捕集样品引入系统及方法:CN,CN 103512944A[P]. 2014.
- [5] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱仪原理和应用[M]. 北京:地质出版社,2005.
- [6] Tsuyoshi Morikawa, Tsutomu Okoba. Autosampler: USA. US09638674B2[P]. 2017-05-02.