

## 分析元素在 ICP-MS 取样锥口的空间分布

马海斌<sup>1</sup>, 张 彭<sup>2</sup>

(1. 潍坊学院化学化工与环境工程学院, 山东 潍坊 261061;

2. 潍坊学院计算机工程学院, 山东 潍坊 261061)

**摘要:**为提高电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)的检测灵敏度,需保证分析离子在 ICP 与质谱仪间的传递效率。本研究利用激光诱导荧光技术,以钡元素为分析粒子,在不同 ICP 功率、雾化气流速的条件下,对分析元素在 ICP-MS 取样锥前端的空间分布及等离子体温度的变化进行研究。结果表明,ICP 功率、雾化气流速对被分析物质在等离子体内的原子化及电离过程有很大的影响,但增加 ICP 功率并不一定能提高被分析粒子到达 ICP-MS 取样锥口的数量。该结果可为提高 ICP-MS 仪器性能及改进设计方法提供理论参考。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);元素分析;取样锥;空间分布

中图分类号:O657.63 文献标志码:A 文章编号:1004-2997(2016)01-0082-06

doi:10.7538/zpxb.youxian.2015.0031

## Spatial Investigation of Analytes at the Sampling Cone of an ICP-MS

MA Hai-bin<sup>1</sup>, ZHANG Peng<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical & Environmental Engineering,  
Weifang University, Weifang 261061, China;

2. College of Computer Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China)

**Abstract:** To improve the sensitivity of an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), the analytes ions must be transmitted from the plasma through the interfacial region as efficient as possible. Understanding transport behaviors of analytes from the plasma through the sampling cone require knowledge of analytes spatial distributions at the tip of the sampling cone. Relying on laser induced fluorescence technique, the temperature variations of the plasma and spatial distribution of barium at the tip of the sampling cone of an ICP under a series of experimental conditions were investigated. The result shows that ICP incident power and nebulizer flow have significant impact on the atomization and ionization of analytes. However, higher ICP incident power does not mean higher efficiency of analytes reaching the sampling cone. The results can provide some guides to design improvement of a commercial ICP-MS.

收稿日期:2015-01-24;修回日期:2015-03-03

基金项目:国家自然科学基金(61471269)资助

作者简介:马海斌(1977—),男(汉族),山东潍坊人,博士,从事 ICP 光谱及质谱仪的研发。E-mail: haibinwfc@126.com

网络出版时间:2015-06-02;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150602.0851.009.html>

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS); elemental analysis; sampling cone; spatial distribution

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是无机痕量元素分析的有效手段之一<sup>[1]</sup>,可进行定性、半定量、定量分析和同位素比值的准确测量<sup>[2]</sup>,现已被广泛应用于环境、半导体、生物、冶金、核材料分析等领域<sup>[3]</sup>。影响 ICP-MS 仪器性能的一个重要因素是 ICP 与质谱仪之间的离子传递效率较低,一般认为,等离子体内被电离的分析物离子仅有  $1/10^6 \sim 1/10^7$  可被传递到质谱仪而产生分析信号<sup>[4]</sup>。为了提高 ICP-MS 的灵敏度及检测限,应使尽可能多的分析离子从等离子体传递到质谱单元<sup>[5-8]</sup>。因此,需要研究分析物粒子在取样锥口的空间分布,这是被分析离子进入质谱仪取样界面的第一步<sup>[9]</sup>。ICP 的操作参数,如等离子体冷却气流量、雾化气流量、射频功率和取样深度等对离子质谱分析信号<sup>[10]</sup>和分析粒子在取样锥口的空间分布<sup>[11-12]</sup>均有显著的影响。

Holiday 等<sup>[13]</sup>试图建立数学模型来描述分析粒子从等离子体经过取样界面传递到质谱仪的空间传递行为,然而,传统的气体动力学模型与实际结果相差很大,不同分析物粒子在等离子体气流中心的数量比简单流体模型模拟的结果要低很多<sup>[14]</sup>。因此,研究分析粒子在取样锥口的空间分布就显得尤为重要。由于受 ICP 与

质谱仪之间的空间限制,获取分析粒子在该处空间分布的确切信息比较困难,而激光诱导荧光技术是获取相关数据的有效方法,但当激发激光从侧面靠近取样锥时,其端口所散射和反射的激光严重干扰了测量结果。为获取可信数据,应尽量避免激发激光在取样锥口的散射,以免影响分析粒子的荧光检测结果<sup>[15-16]</sup>。

本研究以钡元素为分析粒子,搭建 ICP 与取样锥口之间的空间分布实验装置,以期精确了解取样锥口的分析粒子分布及传递行为和等离子体温度变化情况,为 ICP-MS 的改进设计提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及装置

本研究所搭建的实验装置示于图 1。其中,射频激发源及石英短炬管采用与美国 Perkin Elmer 公司 ICP-MS(Elan500)装置中相同的部件;取样锥(孔径为 1 mm)采用美国 Spectron 公司的 VG-1001-Ni 型。

实验中,激发激光从取样锥背面导入,这需要精确校准激发激光,仔细调节激光束直径及路径,以避免通过取样锥孔时激光散射的干扰。为节省空间,本实验装置未安装截取锥,蓝宝石

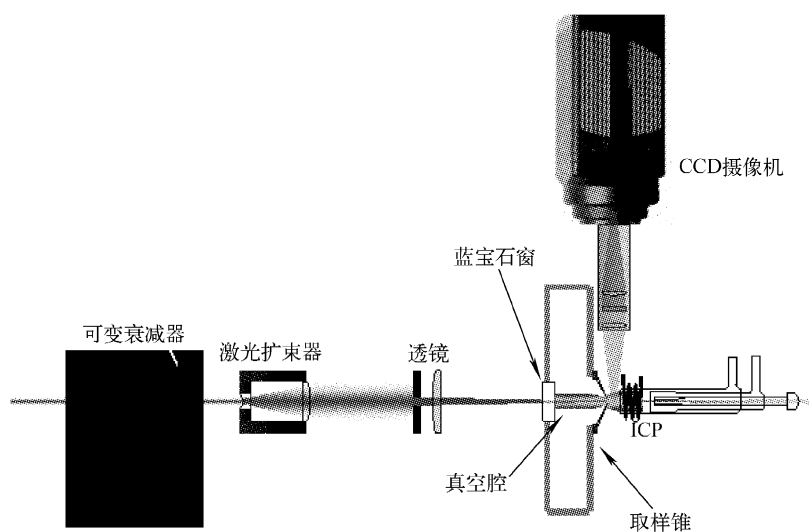


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

窗口到取样锥孔隙的距离为 50 mm,远远超过“马赫盘”影响范围。

XeCl 受激准分子激光器激发染料激光采用美国 Lambda Physik 公司的 LPX 200 型,并在光路中插入高功率可变衰减器(美国 Newport 公司 M-935-10 型)调节染料激光强度,使其恰好对应各种实验条件下饱和激发的分析元素粒子,同时降低过强激发激光在取样锥孔隙壁上可能引起的散射干扰。在激光衰减器后插入光束扩展器,使激发激光变为均匀光束,为了使激光光束在通过取样锥孔时不受干扰,用焦距为 40.64 cm,直径为 5.08 cm 的透镜聚焦激光,使光束直径小于 1 mm。分析物激发荧光信号采用美国 Princeton 增强型选通 CCD 摄像机(7361-0001 型)进行检测,摄像机传感器像素为  $512 \times 512$ ,分辨率为  $24 \mu\text{m}$ 。

### 1.2 分析物及 ICP 操作条件

以钡离子浓度为 10 mg/L 的氯化钡溶液作为分析物,采用超声波雾化器(美国 ATX-100 型)进样,ICP 操作条件列于表 1,取样锥后真空环境由 2 台机械泵保持。

表 1 ICP 操作参数

Table 1 Instrumental operating conditions of ICP

参数	数值
激发功率/W	1250
反射功率/W	< 5
冷却气流速/(L/min)	12
进样速率/(mL/min)	1
真空腔压力/Pa	~133
取样深度(耦合线圈到取样锥的距离)/mm	10

### 1.3 诱导激光及激发荧光波长

钡元素的亚稳态离子、基态离子和基态原

子的激发波长分别为不同染料产生的不同波长激光 614.171 nm(罗丹明 B)、455.403 nm(香豆素 460)和 350.111 nm(二甲基噻吡啶酮)。

钡元素的基态离子、亚稳态离子和基态原子的激发荧光相干滤波片的中心波长分别为 614.2 nm(614.2/1-25.4-Barr)、455.4 nm(CVI F03-455.4-4-1.00)和 582.68 nm(O10FC36-25/582.68)。

### 1.4 数据采集及处理

采用 10 cm 焦距透镜和相干滤波片组成摄像机光路传输系统,使 ICP 内的分析粒子诱导荧光按 1:1 投射在传感器上。所有透镜片均为消色差双合透镜,并带有 400~700 nm 抗反射涂层。CCD 摄像机的后延时差和选通宽度由最强的钡元素基态离子激发荧光决定。

为消除气动雾化器进样带来的波动噪声,所有数据均为多次激光激发产生信号的平均值。其中,钡离子荧光平均次数为 2 000;基态原子荧光平均次数为 5 000。由于每次影像都包含了激光激发荧光和等离子体背景激发激光,所以可以使用相同激发次数的非峰值(波长与峰值激发波长相差 5 nm)激发图像作为背景。当 ICP 功率为 1 250 W,雾化气流速为 1.33 L/min 时,背景扣除后的基态离子荧光信号示于图 2,对钡元素的亚稳态离子及基态原子信号也做了相同的处理。如果受激发荧光信号的直径小于取样口径(1 mm,采用分辨率为  $24 \mu\text{m}$  的 CCD,对应 42 个 CCD 像素列)且对称,说明激发激光未受到取样锥口的干扰。

最后,用软件提取图像中钡元素基态、亚稳态离子和基态原子的中心轴向分布强度。为消除 CCD 单一像素列噪声,所列出的数据均为图像中心轴线附近 5 个 CCD 像素列强度的平均值。

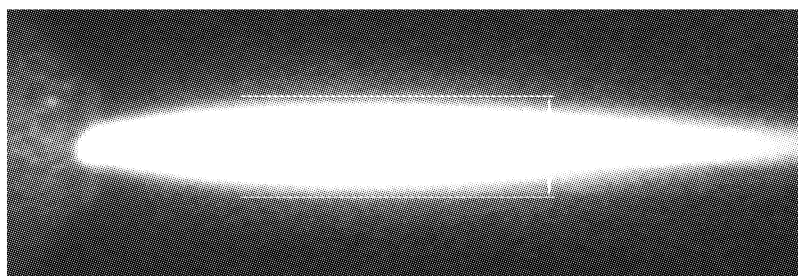


图 2 钡元素基态离子的荧光信号

Fig. 2 Demonstrated signal of barium ground state ions

## 2 结果分析

等离子体温度受激发功率和雾化气流速的控制。由于取样锥的热胀冷缩,其锥口位置会随实验条件而发生变化,使其到耦合线圈的距离稍小于 10 mm。本研究定义取样锥口为轴向零点,并仅研究被分析粒子在取样锥口前端 0~9 mm 范围内的变化情况,由于取样锥热胀冷缩而引起的到耦合线圈距离的变化可忽略。

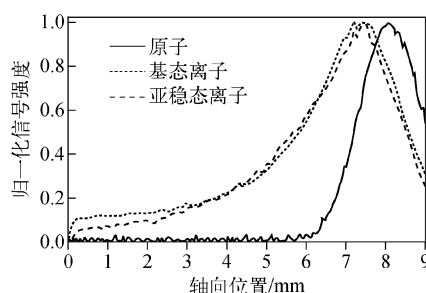
### 2.1 钡原子及离子的中心轴向分布

ICP 中的液体样品被雾化器雾化后,在 ICP 内先后经历汽化、原子化及电离过程。一般情况下,原子化温度比电离温度低很多<sup>[15]</sup>。由于原子化比电离过程出现得早很多(更靠近耦合线圈),其原子化峰值也比电离峰值出现得早,结果示于图 3。

### 2.2 射频功率及雾化气流速的影响

ICP 功率及雾化气流速不但影响取样锥前

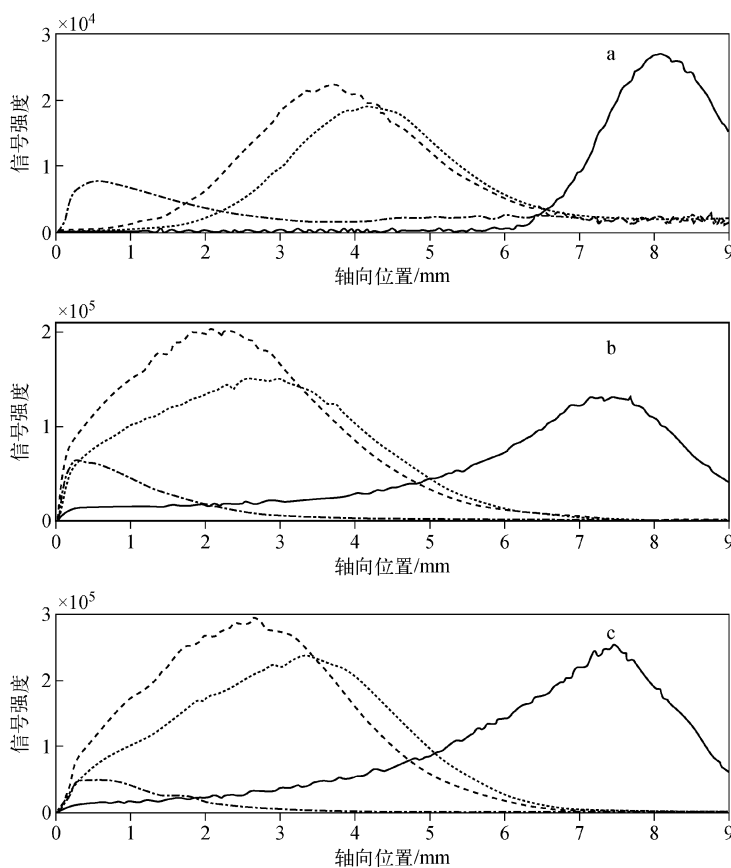
的分析粒子空间分布,而且能够改变等离子体温度及不同粒子的数量<sup>[16]</sup>。本实验研究了钡元素基态、亚稳态离子及基态原子的空间分布,结果示于图 4。该研究是假设雾化气流速不同时,进入 ICP 的分析粒子的数密度不变。这个假设存在一定的偏差,因为雾化气流速的变化



注:功率为 1 250 W;雾化气流速为 1.07 L/min

图 3 钡原子及离子的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of barium atoms and ions



注:..... 850 W, 1.07 L/min; - · - · - 850 W, 1.33 L/min; — 1 250 W, 1.07 L/min; - - - - 1 250 W, 1.33 L/min

图 4 钡元素基态原子(a)、基态(b)及亚稳态离子(c)在不同 ICP 操作条件下的空间分布

Fig. 4 Axial distribution of barium ground state atoms (a),

ground state (b) and metastable ions (c) under different ICP operational conditions

可以改变雾化室内分析溶液气溶胶的形成、数量及粒径大小,从而影响 ICP 的原子化、电离过程及粒子分布。

从图 4 可以看出,当 ICP 功率为 1 250 W 时,3 种粒子的峰值都高于其他对应条件(850 W),说明此时的等离子体具有更高的原子化及电离效率。一般认为,较低的雾化气流速增加了分析粒子在等离子体内的停留时间,但在 ICP 低功率时,其内部原子化及电离过程可能都不完全。在 ICP 操作条件设定为 1 250 W,1.07 L/min 时,其离子信号比 1 250 W,1.33 L/min 时稍低,原子信号稍高,但都更靠近耦合线圈。因此,在保证 ICP-MS 激发功率的前提下,可相应的提高雾化气流速,以保证分析原子在取样锥口的电离数量;也可相应的增加进入取样锥口的离子数量,以获取较高的检测灵敏度。

### 2.3 等离子体温度的变化

玻尔兹曼(Boltzmann)分布经常用来描述占据一定能量轨道的离子化或原子化粒子的分配情况,同时也是等离子体温度的函数。不同能级粒子之间的玻尔兹曼分布方程为:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{g_i e^{-E_i/(k_B T)}}{\sum_i g_i e^{-E_i/(k_B T)}} \quad (1)$$

其中, $k_B$  为玻尔兹曼常数, $T$  为等离子体温度, $g_i$  为简并度, $N$  为粒子总数。因此,通过比较亚稳态离子与基态离子的数量,可以推断不同 ICP 操作条件下的等离子体温度变化。不同 ICP 操作条件下的亚稳态离子与基态离子之间的比率关系示于图 5。由于射频功率为 850 W,雾化气流速为 1.33 L/min 时,亚稳态离子在耦合线圈附近采集的信号强度低、噪声大,因此该

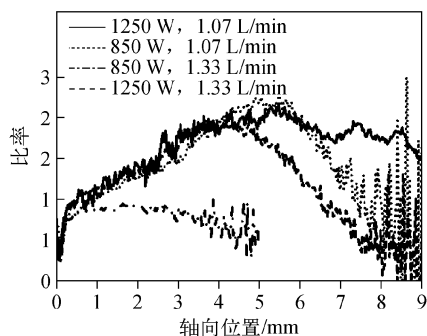


图 5 不同操作条件下,亚稳态及基态离子的比率变化  
Fig. 5 Ratios of metastable ions and ground state ions under different operating conditions

研究仅比较了取样锥口前端 0~5 mm 范围内的基态与亚稳态离子的比率变化。

结果表明,降低 ICP 射频功率或增加雾化气流速都可以降低等离子体炬管中心温度,并延长被分析粒子的原子化及电离过程。当射频功率低(850 W),而雾化气流速高(1.33 L/min)时,等离子体内的原子化及电离过程是不完全的。当射频功率增加时,亚稳态及基态离子的比率升高,等离子体轴向温度也升高。另外,两种 ICP 操作条件下的亚稳态与基态离子的比率变化情况基本一致。但当 ICP 功率高(1 250 W),而雾化气流速低(1.07 L/min)时,耦合线圈附近的等离子体温度则更高。因此,被分析粒子的原子化及电离过程主要发生在等离子体炬附近。

另外,所有离子间的比率变化在取样锥前端 0~4 mm 范围内基本重合,因此推测在该区域内,离子间的玻尔兹曼分布达到了平衡,等离子体温度主要受水冷取样锥温度的控制。

### 2.4 等离子体内的重新原子化

质谱仪仅能检测带电粒子,因此,取样锥前端的分析离子和电子重新结合而生成对应的原子也是影响 ICP 检测灵敏度的重要因素。ICP 功率为 1 250 W 时,不同雾化气流速下的钡元素基态原子轴向分布情况示于图 6。

结果表明,等离子体内被分析物质的原子化过程完成后,钡原子轴向数量趋近于零。在该实验的雾化气流速范围内,取样锥附近未发现电子与离子的重新结合,但由于取样锥的存在,等离子体温度降低。另外,由于被分析物质粒子在等离子体炬内的持续径向扩散,当雾化气流速增大时,等离子体内的钡原子数量降低。

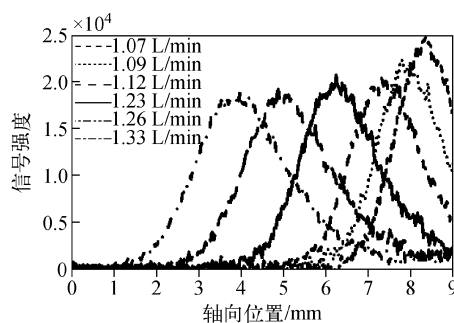


图 6 不同雾化气流速下的基态原子空间分布  
Fig. 6 Spatial distributions of ground state atoms under a series of nebulizer flows

### 3 结论

激光诱导原子和离子荧光技术是分析 ICP 与 MS 狭小区域内,不同粒子空间分布的无扰动方法。该实验搭建了一种有效激发等离子体不同粒子,并对取样锥口的不同分析粒子进行荧光检测的装置。

结果表明:等离子体射频功率、雾化气流速对被分析物质在等离子体内的原子化及电离过程有很大的影响;ICP 射频功率高时,等离子体温度高,原子化和电离过程更接近于耦合线圈附近,但并不一定能提高被分析离子到达取样锥口的数量。今后还可继续开发相关的数学模型,为 ICP-MS 仪器的改进设计提供参考。

**致谢:**感谢美国杨百翰大学的 Paul B. Farnsworth 教授对本工作的帮助。

#### 参考文献:

- [1] 严顺英,李秋妍,荣百炼. 电感耦合等离子体质谱法测定甲醇中微量元素[J]. 质谱学报,2014, 35(1):85-89.  
YAN Shunying, LI Qiuyan, RONG Bailian. Determination of trace elements in alcohol by ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2014, 35(1): 85-89(in Chinese)
- [2] 胡文兵,汪福意. 质谱在金属抗癌药物与蛋白质相互作用研究中的应用[J]. 质谱学报,2010,31(6):354-361.  
HU Wenbing, WANG Fuyi. Application of mass spectrometry in research on the interactions of anticancer metallodrugs with proteins[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(6): 354-361(in Chinese)
- [3] 李明,李红梅,熊行创,等. 质谱动力学方法原理及应用[J]. 质谱学报,2012,33(4):202-207.  
LI Ming, LI Hongmei, XIONG Xingchuang, et al. Theory and application of mass spectrometry kinetic method[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(4): 202-207(in Chinese).
- [4] MONTASER A, GOLIGHTLY D W. Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry [M]. 2<sup>nd</sup>. German: VCH Publisher, 1992: 12-15.
- [5] STEWART I I, OLESIK J W. Time-resolved measurements with single droplet introduction to investigate space-charge effects in plasma mass spectrometry [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 1999, 10(2): 159-174.
- [6] LEHN S A, WARNER K A, GAMEZ G, et al. Effect of sample matrix on the fundamental properties of the inductively coupled plasma[J]. Spectrochim Acta: Part B, 2003, 58(10): 1 785-1 806.
- [7] DOUGLAS D J, FRENCH J B. Gas dynamics of the inductively coupled plasma mass spectrometry interface[J]. J Anal at Spectrom, 1988, 3(6): 743-746.
- [8] SPENCER R L, KROGEL J, PALMER J, et al. Modeling of the upstream and nozzle gas flow in the first vacuum stage of the ICP-MS studies of the ICP-MS via the direct simulation Monte Carlo algorithm[J]. Spectrochim Acta: Part B, 2009, 64(5): 465-473.
- [9] ROBERT T. Practical Guide to ICP-MS[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 2004: 125-127.
- [10] NIU H, HOUK R S. Langmuir probe measurements of the ion extraction process in ICP-MS. I. Spatially resolved measurements of electron density and electron temperature [J]. Spectrochim Acta: Part B, 1996, 51(6): 779-786.
- [11] MACEDONE J H, GAMMON D J, FARNSWORTH P B. Factors affecting analyte transport through the sampling orifice of an inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. Spectrochim Acta: Part B, 2001, 56(9): 1 687-1 695.
- [12] MILLS A A, MACEDONE J H, FARNSWORTH P B. High resolution imaging of barium ions and atoms near the sampling cone of an inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. Spectrochim Acta: Part B, 2006, 61(9): 1 039-1 049.
- [13] HOLIDAY A E, BEAUCHEMIN D. Spatial profiling of analyte signal intensities in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochim Acta: Part B, 2004, 59(3): 291-311.
- [14] SPENCE R L, TAYLOR N, FARNSWORTH P B. Comparison of calculated and experimental flow velocities upstream from the sampling cone of an inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. Spectrochim Acta: Part B, 2009, 64(9): 921-924.
- [15] INGLE J D JR, CROUCH S R. Spectrochemical Analysis[M]. New Jersey: Prentice Hall, 1988: 26-27.
- [16] CICERONE M T, FARNSWORTH P B. A simple noninvasive method for the measurement of gas flow velocities in an inductively coupled plasma [J]. Spectrochim Acta: Part B, 1989, 44(9): 897-907.