

电感耦合等离子体质谱⁴⁵Sc 的背景原因和处理方法研究

陆秉源¹, 乔培军², 邵磊²

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在众多的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)实验室里, 均可发现该类仪器在 45 U 谱线上存在着偏高、极不稳定的背景信号。本工作在识别此类干扰的实验基础上, 提出背景干扰的两种形成机理。一种是样品基体元素(如 C, Ca, Al 等)在 45 U 位置上形成的多原子离子干扰, 一般表现为进样系统中的记忆效应; 另一种是离子透镜被含碳的气溶胶污染, 上面积累的碳可以与离子束中的氧氢离子反应形成干扰离子(¹²C¹⁶O₂¹H⁺)。二者的主要差异是后者信号在进样冲洗状态下衰减缓慢, 而且进样系统的清洗对它无效。这二者常常同时出现, 造成了该质量数处的高背景信号和严重的不稳定现象。

本实验采用动能歧视效应来抑制多原子干扰离子, 极大地改善了⁴⁵Sc 的信背比, 检出限可小于 1.2 ng/L, 背景等效浓度(BEC)值小于 16 ng/L, 同时改善了分析数据的重现性。国家沉积物和岩石标准物质(SRM)的 Sc 元素分析结果显示, 同一份样品溶液浓度重复测定 3 次的内精密度小于 1.5%(RSD), 平行样品(n=4)的外部精度回归到正常水平(在 2.3%~5.23%之间), 分析结果在国家标准物质的允许误差范围内。

关键词: ICP-MS; ⁴⁵Sc; 背景; 干扰; 碳污染; 动能歧视效应

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2011)03-0146-05

Studies on ⁴⁵Sc Background Interference and Treatment in ICP-MS

LU Bing-yuan¹, QIAO Pei-jun², SHAO Lei²

(1. *Chemical Engineering College, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;*

2. *State Key Laboratory of Marine Geology Tongji University, Shanghai 200092, China)*

Abstract: The very higher and unstable background phenomena at 45 U on ICP-MS can be found in many laboratories. In this paper, two form mechanism of the interference were described; one was the normal memory effect on sampling system from the solution matrix (e. g. , C, Ca, Al matrix), which could form the polyatomic interference ions at 45 u; the other one was due to the carbon contamination in the mass system. The carbon deposited on ion lens would react with the hydrogen oxygen ions in the ion beam and then formed the interference species ¹²C¹⁶O₂¹H⁺. The character of this polyatomic interference ion could be recognized by the kinetic energy discrimination (KED). The most main difference of two

收稿日期: 2010-08-28; 修回日期: 2010-10-26

作者简介: 陆秉源(1989~), 男(汉族), 上海人, 从事分析化学研究。E-mail: luby990@hotmail.com

通信作者: 邵磊(1960~), 男(汉族), 陕西岐山人, 教授, 博士, 从事海洋地质环境研究。E-mail: lshao@tongji.edu.cn

mechanisms was the signal of latter, which decayed very slowly with continues washing or sampling process. There was no desired effect by the sampling system cleaning. Benefit from the KED mode, the polyatomic ions interference were suppressed, and the best results could be achieved. The detection limit of ⁴⁵Sc is less than 1.2 ng/L, the background equivalent concentration (BEC) of ⁴⁵Sc is less than 16 ng/L. And also, the variability of the data is improved. The Sc analysis results of China national sediment and rock standard reference material (SRM) enter the permitted error range. The internal precision of results is less than 1.5% (RSD)($n=3$). The external precision of parallel sample results ($n=4$) come back to normal level (within 2.3%—5.23%, RSD). A suggestion has been made in this paper, the background signal at 45 U can be used as an indicator of carbon contamination on ion lens.

Key words: ICP-MS; ⁴⁵Sc; background; carbon contamination; kinetic energy discrimination (KED)

ICP-MS 的⁴⁵Sc 空白背景信号比周期表上相邻元素的要偏高很多^[1-2],而且极不稳定,这种现象存在于众多的实验室。它直接影响 Sc 的信背比和检出限^[2-3],也影响分析结果的准确度和重现性,给微量 Sc 的检测造成困难。许多国际标准分析方法(如 EPA200.8, EPA6020)都采用 Sc 作为低质量数范围内的内标元素,但实际使用中常常因其背景的波动而被放弃。

本工作在识别此类干扰的实验基础上,提出这种背景干扰的两种形成机理:一种是样品基体元素(如 C, Ca, Al 等)在 45 U 位置上形成的多原子离子干扰,一般表现为进样系统中的记忆效应,其特征是冲洗后可快速回到原来水平;另一种是离子透镜被含碳的气溶胶污染,上面积累的碳可以与离子束中的氧氢离子反应形成干扰离子(如¹²C¹⁶O₂¹H⁺),其特征是在水溶液冲洗过程中信号下降缓慢,能维持很长时间,进样系统的清洗对其无效。这二者的结合是高背景信号和不稳定现象的主要原因。

动能歧视(KED)工作模式被用来确认干扰物的多原子离子性质。实验最终采用较强的动能歧视设置(KED=9),用来抑制多原子离子干扰,极大地改善了⁴⁵Sc 的信背比。Sc 的检出限可小于 1.2 ng/L,背景等效溶度(BEC)小于 16 ng/L,同时改善了分析结果数据的重现性。采用这种 KED 工作模式的国家沉积物和岩石标准物质(SRM)的分析结果显示,同一份样品溶液浓度重复测定 3 次的内精密密度为 RSD < 1.5%,平行样品($n=4$)的外部精度回归到正常

水平(RSD 在 2.3%~5.23%内)。分析结果在国家标准物质的允许误差范围之内。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X Series 型 ICP-MS: 美国 Thermo Fisher 公司产品;高性能锥口(HPI);Cetac 520 自动进样器:美国 Cetac 公司产品;18.2 MΩ·cm 去离子纯水装置:美国 Millipore 公司产品。

500 μg/L 单元素标准溶液(Mg, Ca, Al): 国家标准物质研究中心产品;10 μg/L Sc 元素标准溶液:美国 SPEX 公司产品;5%甲醇溶液:德国 Merck 公司产品;水系沉积物成分分析标准物质(GSD-9, GSD-12): 中国地球物理地球化学勘查研究所产品;岩石成分分析标准物质(GSR-5, GSR-6): 中国地球物理地球化学勘查研究所产品;0.1%碳酸钠溶液(分析纯);高纯硝酸(经红外石英亚沸重蒸后使用)。

1.2 实验方法

采用事先清洗过的 HPI 锥口,所有实验在其标准工作模式下进行。空白溶液采用重蒸的高纯硝酸配成 1%的水溶液。仪器质谱系统离子提取透镜从未清洗过,本实验均在同一台仪器上进行。实验气源为液氩罐氩气。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 仪器长期使用中,45 U 背景数据变化分析

地质环境实验室的 ICP-MS 仪器在 4 年里 45 U 背景的实测数据示于图 1。实验室的样品

主要是地质环境沉积物之类,样品分析的总负电荷量不大。期间也曾短期(2~3天)使用过激光烧蚀进样系统分析过固体沥青样品。在每批次样品分析中间,分别采集其中4~5次 Sc 元素标准溶液和空白溶液的实测数据。可以发现,45 U 背景信号强度随着仪器使用时间有逐渐升高和明显的上下波动的现象(图 1a),同时,⁴⁵Sc 的 BEC 也增大(图 1b),检出限变差,最终导致低含量 Sc 元素的检测困难。

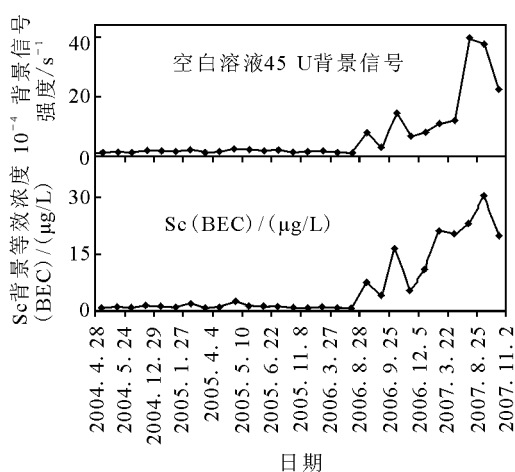


图 1 ICP-MS 长时间 45 U 背景强度与 Sc BEC 的变化
Fig. 1 The variation of 45 U background and Sc BEC on ICP-MS in long period

2.2 干扰物实验

在 45 U 谱线上可能存在的多原子离子是 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$, $^{44}\text{Ca}^1\text{H}^+$, $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$, $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 等。由于地质环境土壤样品的溶液是经过赶 HF 酸的处理过程,故认定 Si 的影响不大。对 Al、Ca、C 元素做单元素标准溶液的干扰实验,得到实际的扫描结果图谱,示于图 2。从质谱扫描图上看,0.1% 碳酸钠溶液形成的干扰信号相当明显,主要是 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ 。5% 甲醇水溶液的实验也可以显示同样效果。由于 ^{13}C 的同位素自然丰度比 ^{12}C 要低得多,而且行为相似,所以采用 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ 来描述由碳造成的干扰离子。

2.3 在不同碳污染状态下,观察 Rh 内标信号与 45 U 背景信号的变化

有关文献^[4]曾描述过真空系统中碳沉积和释放的现象和机理。如果假设质谱系统的离子透镜存在碳污染,则这种污染可能是仪器在长期进样使用过程中形成的。从图 1 可以看出,仪器

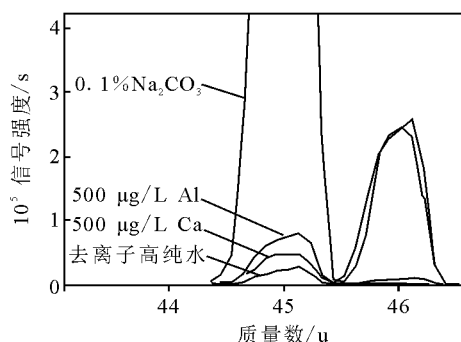


图 2 不同基质溶液在 45 U 的干扰信号
Fig. 2 The interference signal at 45 U with different matrix solution

45 U 的背景总体呈逐渐上升趋势,在碳污染较大时则呈现上下锯齿形变化,所以这应该是一种沉积和冲洗的动态平衡过程。

判断离子透镜碳污染存在的冲洗效应,需要与一般锥口效应引起的信号衰减区别开来。实验在同一仪器上采集不同时期的¹⁰³Rh 内标信号,以及⁴⁵Sc 和⁶⁶Zn 的空白背景信号数据进行观察。在线内标 Rh 信号的变化主要体现锥口效应。因为样品切换之间都存在足够的等量冲洗时间,所以 Sc, Zn 的空白背景信号变化可排除实际分析过程中,样品引入 Sc, Zn 的记忆效应的影响,其中 Zn 仅作为一般分析物的空白背景对比参考,主要观察 Sc 背景信号变化与一般锥口效应的差异。在自动进样器长时间(28 h)分析实际样品过程中,每隔 4 h 加测本实验数据。

实验采用:1)在“高污染程度”(45 U 背景信号在 400 000 s^{-1} 以上)下开始检测,示于图 3a,显示 Rh 内标信号衰减较平缓(最终下降至 73%),这提示是一般的锥口效应。45 U 背景信号则大幅度衰减,4 h 内下降至起始值的 50% 以下,最终到 19%,与 Rh 内标和一般元素(Zn)的背景表现完全不一致。2)在“中等污染程度”(50 000 s^{-1})下开始检测,示于图 3b,显示 45 U 背景信号衰减程度有所缓和,最终下降至起始值的 21.1%。内标¹⁰⁵Rh 信号下降到 60.8%,⁶⁶Zn 的空白背景信号变化与之相似,主要是锥口效应。3)在“低污染程度”下(4 000 s^{-1} 以下)起始,示于图 3c,显示三条曲线变化趋势相似。45 U 空白背景在 8 h 内与 Rh 内标和⁶⁶Zn 背景信号的行为相似,下降至 85%,最终到 56.3%,而趋向于平衡。内标¹⁰⁵Rh 信号下降到 89.9% 也趋向平衡,均体现锥口效应为主。

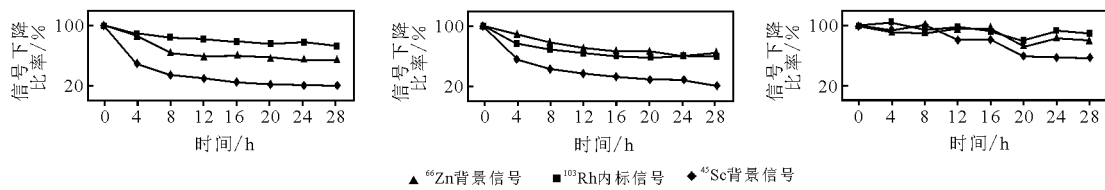


图 3 不同程度的碳污染状态下,内标信号与 45 U 背景信号的变化

a. 高污染水平($4\ 000\ 000\ \text{s}^{-1}$); b. 中污染水平($50\ 000\ \text{s}^{-1}$); c. 低污染水平($4\ 000\ \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 The variation of internal standard signal and 45 U background signal in different carbon contamination situation

a. levels of high pollution($4\ 000\ 000\ \text{s}^{-1}$); b. levels of medium pollution ($50\ 000\ \text{s}^{-1}$); c. levels of low pollution ($4\ 000\ \text{s}^{-1}$)

锥口效应可引起 Rh 内标信号的正常衰减,而 45 U 背景的剧烈衰减除了锥口效应还应与其他因素有关。实验结果提示,该背景信号的变化可能与 ICP-MS 仪器外系统和内系统的两种沾污有关。外系统的污染涉及进样系统和锥口,污染物本身或者污染物产生的多原子离子造成的干扰背景表现为一般的记忆效应影响,可以较快的在数分钟内被水溶液冲洗到原始水平。内系统污染可以是锥口后面离子提取透镜的碳污染,这种污染类似热电离质谱(TIMS)的带污染。碳第一电离势较大(11.26 eV),不易电离,而离子提取透镜温度偏低,上面沾污的碳一般不易被激发,但却容易与离子束中的氢氧离子反应生成 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ 而进入质谱系统。其特征是:1)污染物形成的多原子离子释放缓慢而持久,信号下降缓慢,不能在短时间冲洗到原始水平,与进样系统一般的记忆效应有明显差异;2)停止吸喷去离子纯水,45 U 背景信号可下降到 $250\ \text{s}^{-1}$,而一般不受多原子离子干扰的分析物空白背景较低,只与空白去离子水的纯度有关,停止进水溶液后的信号变化远不如 45 U 剧烈。这两种特征的结合提示此类碳污染存在于内系统。

2.4 动能歧视实验

动能歧视效应常应用在碰撞反应池技术上,用于抑制池内产生的多原子离子^[5]。等离子体炬焰内产生的单原子离子由载气携带,经锥口,通过真空系统和离子提取透镜的抽提,一般动能较大。而在质谱系统内产生的相同质量数的多原子离子体积较大,无加速过程,相对动能较小。当四极杆与六极杆之间设置一定的正电位差时,可以抑制较小动能离子的通过。本实验没有采用碰撞反应池工作模式,但动能歧视效应的设置

对抑制 45 U 以上的多原子离子同样有效。动能歧视能有效地抑制多原子离子信号($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$),而对单原子离子($^{13}\text{C}^+$)几乎不起作用,示于图 4。

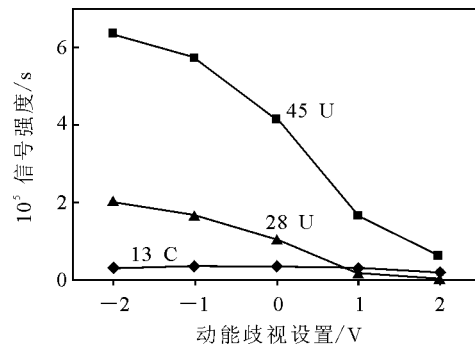


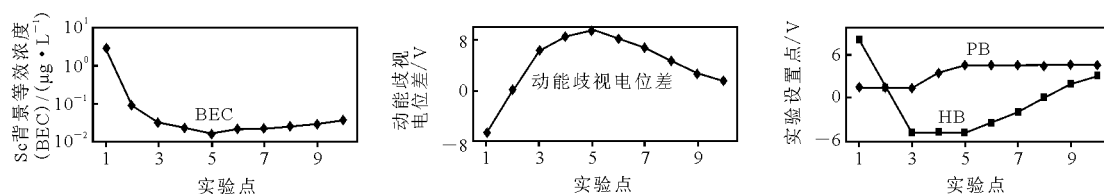
图 4 动能歧视对 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^+$ 的效果

Fig. 4 KED effect on $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ and $^{13}\text{C}^+$

本实验仪器的离子透镜系统保持原有设置,改变四极杆和六极杆的偏置电压和二者之间的电位差,获取动能歧视效应。实验最终采用较强的动能歧视设置(KED=9)来获得最佳的效果,检出限小于 $1.2\ \text{ng/L}$,BEC 小于 $16\ \text{ng/L}$,远远优于当时该仪器出厂时的典型值指标($190\ \text{ng/L}$)。实验也发现,动能歧视效果 Sc 信背比与六极杆电压有关,示于图 5。相同的 KED 值,不同的六极杆偏置电压,其效果不同,离子透镜系统其他不同的调谐参数也有所影响。

2.5 动能歧视效应的实际样品测试实验

使用国家岩石和沉积物标准物质来考察动能歧视实际效果,内标采用 Rh,Re 的内插法校

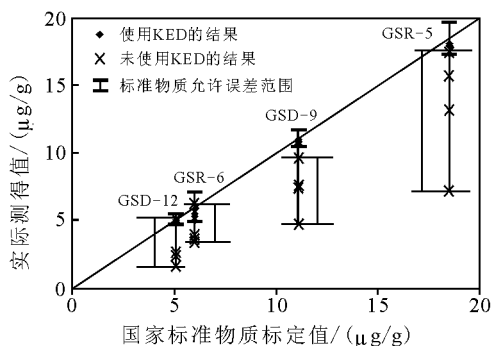


注:PB表示四极杆电压,HB表示六极杆电压

图 5 KED 设置与 Sc BEC 值的关系

Fig. 5 The relation of KED setting and Sc BEC

正,没有采用动能歧视设置的分析结果严重偏离标准参考值,示于图 6。原因是背景干扰信号的叠加和衰减同时存在,直接影响结果的准确度(结果偏离对角轴线)。背景干扰也同时造成工作曲线平坦,加上受冲洗效应的影响,平行样品的结果数据离散性增大(外部精度 RSD 可达 30.70%~51.25%(浅双长杆线之间))。采用动能歧视效应(KED=9)的国家标准物质分析结果,内部精度为 RSD<1.5%,平行样品(样品数 $n=4$)的外部精度回归到正常水平(RSD=2.3%~5.23%)。分析结果的准确度在国家标准物质 SRM 容许的偏差范围内(粗双短线杆之间)。



注:平行样品 $n=4$

图 6 国家标准物质使用或未使用 KED 的分析结果比较

Fig. 6 The Analysis results of SRM with KED and without KED

3 结论

电感耦合等离子体质谱在 45 U 处的背景

信号主要来自于含碳的多原子离子(如 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$),而且与质谱系统内离子透镜的碳沾污密切相关,与长期分析样品过程中引入的碳污染有关,从而可以使用 45 U 背景信号作为质谱系统内离子透镜碳污染程度的一种判断依据。

实验证明,在四极杆与多极杆系统之间采用较大的动能歧视设置可以有效地抑制 45 U 的多原子离子干扰,消除背景信号不稳定的现象,改善分析结果数据的重现性、背景等效浓度和检出限,极大地提高了分析结果的准确度。

参考文献:

- [1] 徐平,关鸿,孙敏,等.激光探针电感耦合等离子体质谱在位测定微量元素方法研究[J].岩石学报,2000,16(2):291-304.
- [2] FADDA S, RIVOLDINI A, CAU I. ICP-MS determination of 45 trace elements in whole coal using microwave oven acid digestion for sample preparation[J]. Geostandards Newsletter, 1995, 19(1): 41-54.
- [3] 刘江晖,周华.植物性食品中稀土元素的 ICP-MS 测定[J].光谱实验室,2003,20(4):554-557.
- [4] FOLCH A, SERVAT J, ESTEVE J. High-vacuum versus 'environmental' electron beam deposition[J]. J Vac Sci Technol B, 1996, 14(4): 2 609-2 613.
- [5] CURDY E M, WOODS G. The application of collision reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as non-reactive cell gas[J]. J Anal At Spectrom, 2004, 19: 607-615.