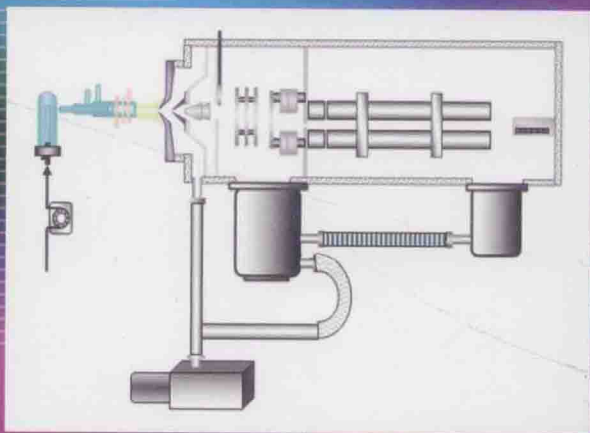


Inductively Coupled Plasma
Mass Spectrometry
Principle and Application

电感耦合等离子体质谱 原理与应用

◎ 游小燕 郑建明 余正东 编

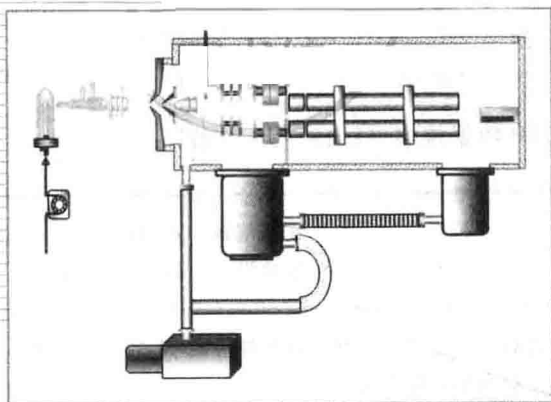


化学工业出版社

Inductively Coupled Plasma
Mass Spectrometry
Principle and Application

电感耦合等离子体质谱 原理与应用

◎ 游小燕 郑建明 余正东 编



化学工业出版社

本书主要介绍了四极杆电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-QMS) 的基本结构、工作原理及应用,同时还简单介绍飞行时间电感耦合等离子质谱、扇形磁场质谱、离子阱质谱。ICP-QMS 工作原理方面主要介绍了样品引入系统、接口室离子传输过程、离子透镜系统、质谱器及检测器;应用方面主要针对食品安全、环境保护及生物医药领域痕量分析进行介绍。本书共八章。内容包括:绪论、离子源、进样系统、质谱仪组成结构、干扰情况及解决办法、样品前处理及实际应用。

本书可供食品、环境及生物医药等领域从事 ICP-MS 分析的研究人员参考,同时可作为对 ICP-MS 感兴趣的潜在分析人员的学习资料。



图书在版编目 (CIP) 数据

电感耦合等离子体质谱原理与应用 / 游小燕, 郑建明, 余正东编. —北京: 化学工业出版社, 2014.3
ISBN 978-7-122-19308-7

I. ①电… II. ①游…②郑…③余… III. ①电感耦合等离子体光谱法 IV. ①O657.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 304145 号

责任编辑: 杜进祥
责任校对: 王素芹

文字编辑: 刘莉珺
装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 223 千字 2014 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是分析材料中元素化学性质的分析技术, 并在 20 世纪 90 年代成为一种成熟的分析方法。由于该技术的特殊性质, 尤其适合解决许多化学分析中的难题。例如能够准确定性及定量测定元素周期表中几乎所有元素, 包括难熔元素, 分析范围广。能够进行多元素同时分析, 有效提供元素组成信息。另外, 该技术还可用于待测元素同位素分析, 广泛用于同位素稀释定量及稳定同位素示踪。另一个重要特点是能够测定极低浓度的待测元素, 定量下限达 $1 \sim 10\text{ng/L}$ 。响应灵敏度比其他大部分现代分析仪器高。其他特征包括宽的动态线性范围、测试准确度及精密度高、干扰少、可根据实际分析的样品选择合适的进样系统。从最初在地质领域的应用迅速发展到广泛应用于环境、食品、医药、冶金、核工业、石油等领域。

我国 ICP-MS 研究工作发展迅速, 应用研究工作已深入到各领域, 从事 ICP-MS 研究的队伍越来越强大。因此编写关于 ICP-MS 基本理论知识及应用方面的书稿, 显然具有积极意义, 不仅有助于新从事 ICP-MS 分析的人员, 而且对具备一定经验希望进一步扩大相关知识面的分析测试人员也是有益的。本书第一章、第二章、第三章由郑建明编写, 第四章、第五章、第六章、第七章由游小燕编写, 第八章由余正东编写; 全书由游小燕统稿。

由于时间仓促, 加上水平有限, 缺漏及不妥之处在所难免, 敬请广大读者不吝批评指正。

编者

2014 年 1 月

☞	1 绪论	1
	1.1 ICP-MS 发展历程	1
	1.2 ICP-MS 基本结构	1
	参考文献	2
☞	2 ICP 离子源	3
	2.1 等离子体的形成	3
	2.1.1 负载线圈	3
	2.1.2 射频发生器	4
	2.1.3 炬管	6
	2.2 等离子体布局	7
	2.3 混合气体等离子体	10
	参考文献	13
☞	3 样品引入系统	15
	3.1 液体样品的引入	16
	3.1.1 气溶胶的产生	16
	3.1.2 气溶胶的选择	17
	3.1.3 雾化器	17
	3.1.4 雾化室及去溶系统	23
	3.2 气体样品的引入	26
	3.2.1 蒸气发生	26
	3.2.2 色谱	29
	3.3 固体样品的引入	31
	3.3.1 烧蚀技术	32
	3.3.2 直接注入	36

参考文献	36
4 质谱仪	39
4.1 离子的提取——接口	39
4.1.1 采样锥提取等离子体	39
4.1.2 截取过程	46
4.1.3 空间分辨率、精度及稳定性	48
4.2 离子聚焦透镜系统	49
4.2.1 离子透镜的作用	49
4.2.2 离子流的动力学特征	50
4.2.3 商用离子透镜设计	51
4.3 质量分析器	54
4.3.1 四极质滤器	54
4.3.2 扇形磁场质量分析器	58
4.3.3 飞行时间电感耦合等离子体质谱 (TOF-ICP-MS)	66
4.3.4 离子阱质谱 (IT-ICP-MS)	70
4.4 ICP-MS 真空系统	74
4.4.1 旋片泵	75
4.4.2 涡轮分子泵	75
4.4.3 真空规	76
4.5 离子检测器	77
4.5.1 通道电子倍增器	77
4.5.2 法拉第杯	79
4.5.3 不连续打拿极电子倍增器	80
4.5.4 扩大检测器的线性动态范围	81
参考文献	84
5 ICP-MS 干扰及克服	88
5.1 质谱干扰	88
5.1.1 多原子离子干扰	88
5.1.2 同量异位素干扰	91
5.1.3 难熔氧化物干扰	97
5.1.4 双电荷离子干扰	98
5.1.5 解决质谱干扰的途径	98

5.2	非质谱干扰	99
5.2.1	抑制或增强型干扰	99
5.2.2	高盐溶液引起的物理效应	100
5.2.3	解决干扰的途径	100
	参考文献	100

6 ICP-MS 特殊装置

6.1	冷等离子体技术	102
6.2	碰撞/反应池技术	103
6.2.1	发展历史	103
6.2.2	现状	105
6.2.3	碰撞/反应池实例介绍	109
	参考文献	118

7 ICP-MS 质谱法分析基础

7.1	样品制备方法	121
7.1.1	污染及损失	121
7.1.2	无机酸的使用	124
7.1.3	样品分解	125
7.2	校准和数据处理	128
7.2.1	质量标度的校准	128
7.2.2	数据采集方式	129
7.2.3	数据采集参数	131
7.3	定性、半定量及定量分析	133
7.3.1	定性分析	133
7.3.2	半定量分析	135
7.3.3	定量分析	136
	参考文献	144

8 ICP-MS 的应用

8.1	ICP-MS 在环境安全方面的应用	145
8.1.1	ICP-MS 在环境分析中的技术优势	145
8.1.2	环境水样分析	146

8.1.3	环境样品中铂族元素的测定	147
8.1.4	环境分析注意点	148
8.1.5	应用举例	152
8.2	ICP-MS 在食品安全方面的应用	157
8.2.1	ICP-MS 在食品检测标准方法上的应用	160
8.2.2	食品中的干扰及校正	161
8.2.3	应用实例	163
8.3	ICP-MS 在生物及医学上的应用	170
8.3.1	生物样品的制备	170
8.3.2	质谱的干扰与校正	171
8.3.3	应用举例	173
	参考文献	175

1.1 ICP-MS 发展历程

电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的新的仪器分析技术^[1], 将电感耦合等离子体高温电离特性及质谱仪低检出限特性结合起来, 形成一种强有力的多元素同时测定、检出限低的痕量元素分析技术。起初 ICP-MS 主要是指普通的四极杆质谱仪 (ICP-QMS), 随着分析仪器技术的发展, 逐渐扩展到其他类型的等离子质谱技术, 如飞行时间质谱仪 (ICP-TOF-MS)、双聚焦扇形场质谱仪, 以及等离子体离子阱质谱仪 (ICP-IT-MS) 等。其中四极杆质谱仪技术也不断更新换代: 如为解决四极杆质谱仪存在的多原子干扰离子, 引入了低温等离子体技术 (主要针对 Na、K、Ca 等易电离元素)^[2]、碰撞/反应池技术 (DRC/CRC)^[3,4]。另外, 针对进样系统采取的联用技术, 也使 ICP-MS 应用领域扩展到形态分析、固体直接分析等方面。如与气相色谱技术、离子色谱技术联用进行金属形态/价态分析; 与激光烧蚀技术联用进行固体直接分析。ICP-MS 分析应用领域也从最初的地质领域迅速发展环境、食品、生物、医药、核工业、冶金等领域。ICP-MS 除进行元素分析外, 在同位素比值分析、形态分析等方面的研究应用已有大量报道。

1.2 ICP-MS 基本结构

ICP-MS 仪器结构不同厂家具有其特殊设计, 但基本组成类似, 主要包括雾化器、雾化室、ICP 炬管、接口室、离子透镜、四极杆质谱器、检测器、机械泵、分子泵等。其基本结构如图 1.1 所示。

(1) 进样系统 将样品直接汽化或转化成气态或气溶胶的形式送入高温等离子体炬。

(2) ICP 离子源 使待测样品中的原子、分子在高温等离子体中电离转化为

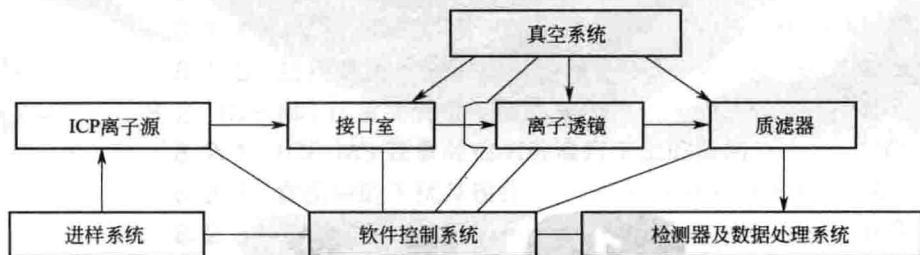


图 1.1 ICP-MS 典型基本结构

带电离子。

(3) 接口室 连接常压高温等离子体及高真空质谱仪，从 ICP 离子源中提取样品离子流。

(4) 离子透镜 将接口室提取的离子流聚焦成散角尽可能小的离子束，同时去除电子、光子、颗粒物等形成背景噪声的离子。

(5) 四极杆质滤器 根据离子质荷比 m/z 分离离子，使不同质荷比的离子顺次通过。

(6) 检测器及数据处理系统 接收被质滤器分离的离子，同时将离子信号转化为电信号，经转换、放大、处理后给出分析结果。

(7) 真空系统 确保离子具有足够的平均自由程，降低离子之间的碰撞概率，通常由机械泵、涡轮分子泵来实现。

(8) 软件控制系统 监测仪器工作状态，控制仪器各工作参数设定值。

备注：本书主要介绍 ICP-QMS，如未明确说明，均简称为 ICP-MS。

参考文献

- [1] Houk R S, Fassel V A, Flesch G D, Harry J Svec, Alan L Gray, Charles E Taylor. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal Chem*, 1980, 52 (14): 2283-2289.
- [2] Shih Jen Jiang, Houk R S, Max A Stevens. Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem*, 1988, 60 (11): 1217-1221.
- [3] Scott D Tanner, Vladimir I. Baranov, theory, design, and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS, *At Spectrom*, 1999, 20 (2): 45-52.
- [4] How can collision/reaction cell technology help? Thermo Fisher Scientific, file2515.

2.1 等离子体的形成^[1]

电感耦合等离子是通过将射频 (radio frequency, RF) 发生器产生的能量在电磁场中耦合至等离子支持气所形成的。其中电磁场是通过负载线圈施加一定 RF 功率 (典型值为 700~1500W) 而产生。负载线圈是由直径为 3mm 粗铜管, 环绕成 2 匝或 3 匝 3cm 大小的铜环, 绕石英炬管安装并将所形成的等离子限制在炬管内。所产生的交变电流场振荡频率与调谐 RF 发生器一致。点火时, 利用特斯拉 (Tesla) 线圈放电或压电启动器使线圈附近的等离子支持气电离, 形成“种子”电子, 将等离子点燃。等离子点燃后, 通过感应耦合得以维持。“种子”电子在电磁射频场中加速, 与中性气体原子碰撞, 形成电离媒介 (常压下氩气氛围中加速电子的平均自由程约为 1 μm 。) 电子与原子的碰撞产生更多电子, 造成“雪崩”效应, 进而维持等离子。气体一旦电离后, 只要负载线圈上施加有 RF 功率, 气体粒子将进行自我维持。等离子体 (ICP) 是外形像明亮的火球状的放电体。如图 2.1 所示为典型 ICP、炬管及负载线圈的截面图。

2.1.1 负载线圈

负载线圈, 作为自由运行发生器中 RF 振荡电路的组合部分或晶控振荡系统的调谐网络组成部分, 通常是由 2~3 匝、直径 3mm 粗的铜管绕成 3cm 大小螺旋环组成。冷却液或冷却气通过铜管, 带走热量, 将铜管过度受热形变降至最低。铜线圈, 起到类似天线的的作用, 形成电磁场, 用以维持等离子。可以这样认为, 线圈是 RF 转换器的“初级”绕组, 等离子为“二级”绕组, 因此能将能量转移, 维持等离子。且等离子主要集中在负载线圈内部。线圈相邻匝之间不可接触, 且必须尽量接近及统一, 才能形成均一场。

负载线圈通常具有三种接地方式: 前端接地 (距炬管底端最近), 后端 (最接近样品注射管), 或中间接地。接地位置影响采样接口二次放电, 而二次放电

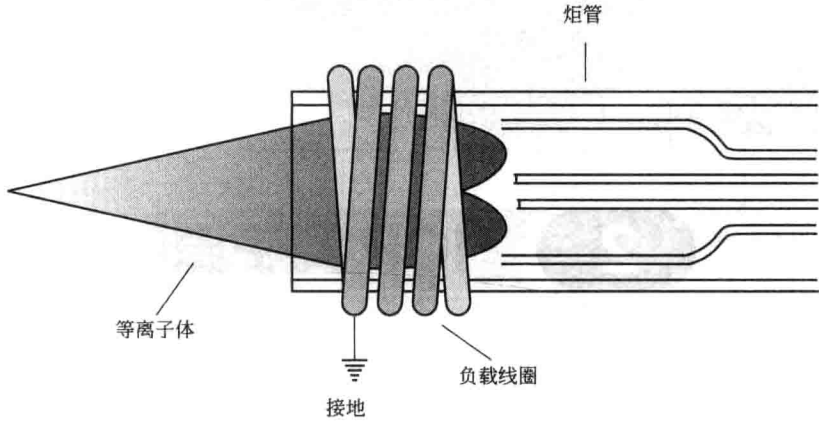


图 2.1 等离子体、炬管及负载线圈

严重影响离子束中分子氧化物及双电荷离子的形成。有制造厂商采用交错式线圈，其中一个线圈前端接地，另一个线圈后端接地。并称此种设计能提高稳定性及调谐特性。

2.1.2 射频发生器

通常采用两种基本电路，产生 ICP 所需的 RF 能量：①固定频率晶控振荡器；②自由可变频率振荡器。两种电路均可用来形成等离子进行电离。射频发生器，用于形成 ICP，是由有限组件构成的简单电路，产生一定频率的交变电流。这些发生器的输出功率必须达到 2kW，以有效维持氩气等离子气压。

2.1.2.1 晶控振荡器

晶控振荡器的基频受反馈电路中压电晶体控制（见图 2.2）。ICP 中晶控振荡器典型工作频率为 13.56MHz；电源电路包含一个倍频器，用于提供等离子典

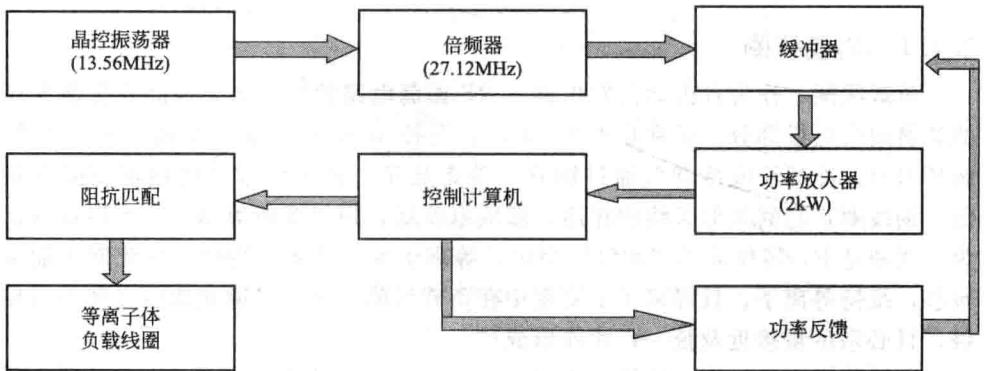


图 2.2 RF 电源晶控振荡器方框图图示

型工作频率：27.12MHz。虽然也可使用其他频率，ICP 系统中晶控频率应用最多的是 27.12MHz。频率大于 27.12MHz 时，射频发生器与等离子之间的耦合效率更高，使等离子更稳健。

其中热放大管用于形成高功率输出，使等离子在常压下工作。晶控型系统中阻抗匹配网络通常包含一个伺服模式下运行的可变电容，以维持系统调谐并将 RF 反射功率降至最低，延长功率管的使用寿命。如图 2.3 所示为此类阻抗匹配电路方框图。

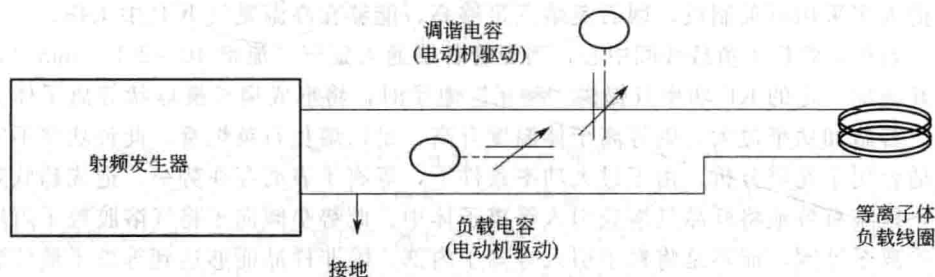


图 2.3 阻抗匹配电路方框图 (含电动机驱动调谐电容)

2.1.2.2 自由运行振荡器

未利用晶体频率的射频发生器处于自由运行状态。其频率大小取决于电路组件组合大小。目前有多种不同类型自由发生器，如 Armstrong, Hartley, Colpitts 及调整阳极型调整栅极 (tuned-anode-tuned gate) 振荡器。Colpitts 振荡器典型图示见图 2.4。由于振荡器绝对频率取决于负载线圈及等离子耦合阻抗大小，等离子性质发生变化，频率随之改变，使电路耦合及调谐比晶控系统更困难。等离子解谐耦合电路时，频率发生轻微变化以补偿解谐效应。

自由运行振荡发生器的优点在于形成等离子方便，使可能的操作所需参数调节及可移动部件最少。

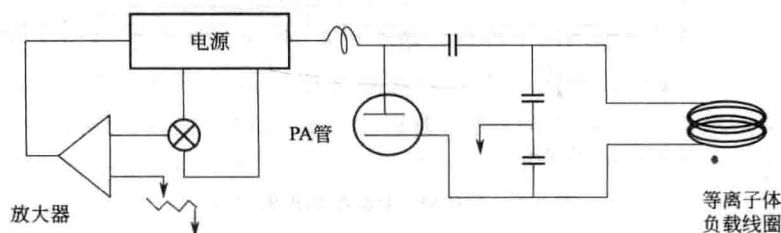


图 2.4 Colpitts 自由 RF 振荡器电路图

2.1.2.3 固态发生器

最近几年，已有使用固态半导体电路产生高功率 RF 能量。虽然这些发生器

制造成本明显降低，但是在产生高功率能量上通常较差。其电路是对晶控型振荡器的固态模拟。一些固态发生器可在 27.1MHz 或 40.6MHz 频率在工作，分别要求有对应的阻抗匹配调谐网络。这些发生器仍然需要一管高功率输出放大管，使形成的能量能够维持等离子。

2.1.3 炬管

炬管是用于包含并辅助等离子形成的器件。通常是由不吸收 RF 辐射的材料制成，因此不会降低负载线圈形成的磁场。可以采用陶瓷或氮化硼制备炬管，但目前大多采用石英制成，因石英熔点足够高，能够在高温氩气 ICP 中工作。

石英炬管位于负载线圈中心，当炬管各层通入氩气（流量 $10\sim 20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ），对其施加一定的 RF 功率且提供“种子”电子时，将形成扁长椭球状等离子体火焰。若施加功率过大，则等离子体温度升高，足以熔化石英炬管。此种功率不完全适合用于光谱分析。由于过大功率条件下，等离子表面存在势垒，造成趋肤效应，很难有效地将样品气溶胶引入等离子体中。此势垒倾向于将气溶胶粒子阻隔在等离子外围，而不是将粒子引入等离子内部。除非样品能够达到等离子最佳激发区，否则灵敏度明显受限。如图 2.5 所示为适合形成常压氩气等离子体的炬管典型设计，由三同心石英管构成。外层管与中层管间通入冷却气（氩气），并以切线方向进入形成涡流。其作用有二：①隔绝外层管内壁与等离子体，防止外层管熔化；②有利于形成环形等离子（图 2.6）。中心管为注射管，用于引入样品气溶胶。中心管与中层管之间引入辅气，有利于等离子体的形成，同时抬升等离子，防止注射管顶端熔化。辅气流量相比冷却气流量，通常很低，且经常不使用。三路气流量可根据炬管尺寸及构造作相应调整。

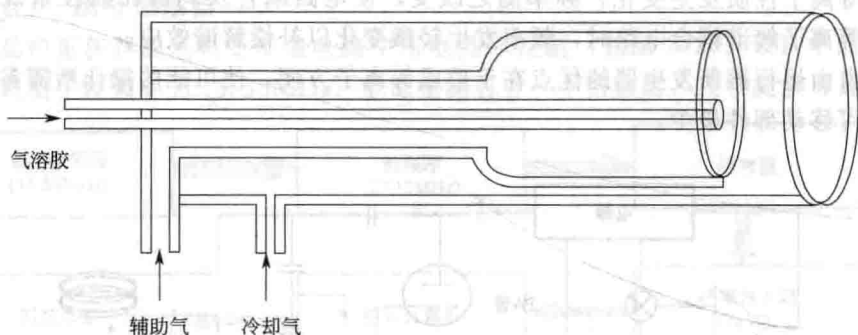


图 2.5 ICP-MS 中典型的炬管设计

形成环形等离子体对光谱分析极为有利。中心注射管以一定速度引入样品粒子，使其有效地“穿透”等离子底部。环形等离子中心为中空隧道，有利于气溶胶粒子传输，极大地降低了趋肤效应造成的偏离现象。此种样品引入方式极大地提高了等离子分析灵敏度。每路气流量对等离子形成影响重大，进而影响等离子

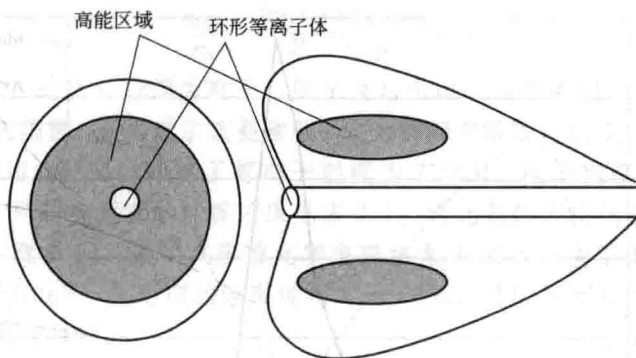


图 2.6 ICP 截面图及侧面图

温度及电离效率。虽然三路气的绝对流量大小对重现等离子性质极为重要，为保持等离子稳定性需精确控制三路气流量。气体流量大小通常使用灵敏器件如质量流量控制器来控制。质量流量控制器利用气路中流量传感器，经电子电路反馈后控制流量大小。流量器对气体流量的监控与其他因素无关，如所使用气体的纯度及反向压力。虽然理想情况下要求使用质量流量器控制所有气体流量，以确保分析精度，实际使用中应严格控制载气流量（载气流量大小对分析性能影响最大）。综合考虑各种因素，商用仪器只对载气流量进行监控。

2.2 等离子布局

射频电磁场主要与等离子外层耦合（即最接近炬管外层管区域），有利于环状等离子火焰的形成。此区域温度最高，可达 10000K（基于电离能力的平衡温度）。与此相反，等离子中心区域（环面中心，通常称为轴向通道），即引入样品区域，温度低得多，通常为 5000~7000K。轴向通道内，除了氩气外，还包含待测元素，样品基体组分以及所有进入进样系统的溶剂。如图 2.7 所示为引入 Mn^{+} 时， Ar^{+} 及 Mn^{+} 离子电流在整个等离子范围内横向剖面图示。其中， Ar^{+} 离子电流在距中心管等距的地方出现最大值。代表了环形等离子外层温度最高区域形成的离子。 Ar^{+} 离子电流最小表示 Ar^{+} 在中心通道分布最少。与之相反，当等离子中引入锰溶液时， Mn^{+} 离子电流截面在中心通道处具有最大值，得益于待测元素气溶胶在此处直接注入。等离子外层未观察到 Mn^{+} ，表明待测元素未进入等离子该区域。

除了环形等离子高温区域，还定义了其他可进行操作的区域：①初始激发区（IRZ），与 RF 负载线圈同轴；②正常分析区（NAZ），正位于 IRZ 上方（通常距离 10~20mm）；③预加热区（PHZ），位于接近等离子体的轴向通道处（图 2.8）。样品进入等离子前，通常在预加热区进行溶剂蒸发，气溶胶干燥，分解，

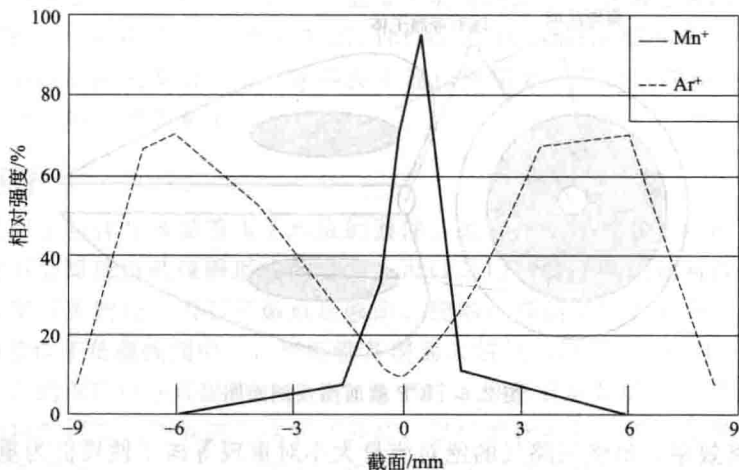


图 2.7 Mn⁺ 及 Ar⁺ 截面分布图示

形成单个分子或其他粒子。晶态物质的原子化或分解及分子解离发生在初始激发区。初始激发区形成的原子最终在正常激发区电离。

为简单明了介绍这些区域，使用浓度约为 $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Y 溶液进行演示。中心亮红色区域为初始激发区。其中红色是由 Y 原子在等离子体激发产生原子发射所致。初始激发区上端为明亮蓝色“子弹”，是为正常激发区。若等离子体及进样系统操作良好，则这些有色区域可明显区分且可重复。此方法可有效用于安装过程中等离子体初始化 (preliminary alignment)。

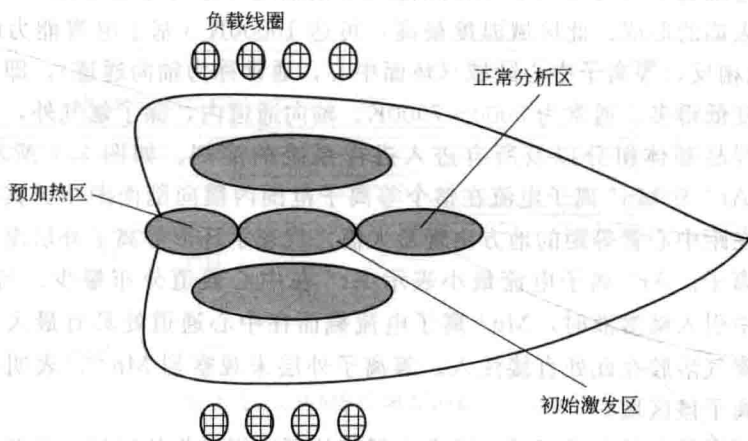


图 2.8 ICP 不同能量区域图示

通常情况下，ICP 并非出于真正热力学平衡状态，因等离子体中发生的不同过程均不平衡。因此，ICP 不可用单一平衡温度表示。可使用 Saha 方程合理推

断电高度大小:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{2Z_i(T) 2\pi m k T}{Z_a h^2} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2-1)$$

式中, n_i 、 n_a 及 n_e 分别为离子、原子及自由电子的数密度; m 为电子质量; Z_a 及 Z_i 为分区函数; k 为玻尔兹曼常数; h 为普朗克常数; E_i 为电离能; T 为温度。Houk 利用此公式, 计算了等离子温度为 7500K, 电子密度为 10^{15} cm^{-3} 时元素电离度。所研究元素的计算结果见表 2.1。将此条件下得到的电离度对元素电离能作图 (图 2.9), 表明大多数元素电离度大于 90%。由于大部分元素的第一电离能小于 10eV, 其对应的电离度均大于 50%, 且所有元素的第二电离能均高于 10eV (图 2.10)。

表 2.1 所选元素电离度 (温度 7500K, 电子密度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)

元素	电离度/%	元素	电离度/%
Ar	0.04	Na	100
As	52	P	33
Br	5	Pb	97
Cd	65	Rb	100
Co	93	Se	33
Cr	98	Sr	96
Cu	90	Tl	100
Fe	96	V	99
La	90	Zn	75
Mn	95		

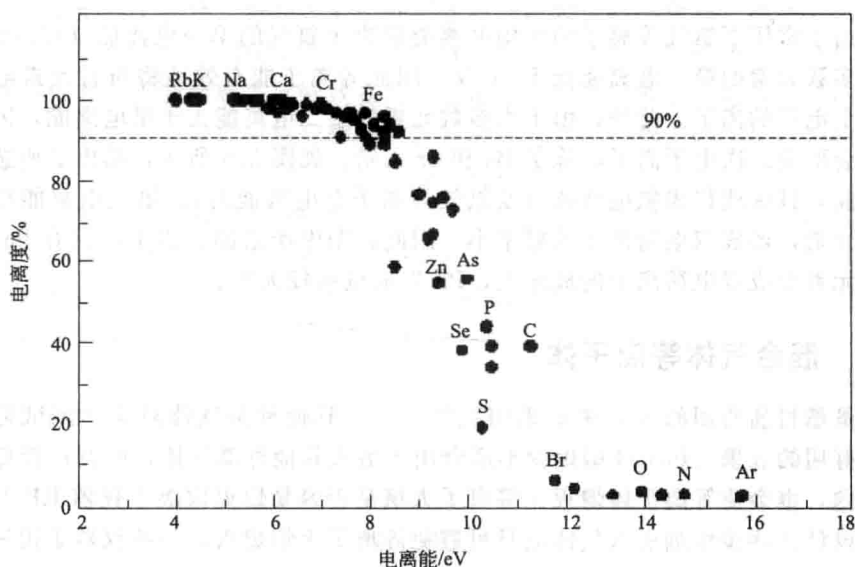


图 2.9 电离度与第一电离能关系图示