

电感耦合等离子体 质谱分析的应用

APPLICATIONS
OF INDUCTIVELY
COUPLED
PLASMA MASS
SPECTROMETRY

[英] A.R. 戴特
A.L. 格雷

主编

原子能出版社

电感耦合等离子体 质谱分析的应用

[英] A. R. 戴 特 主编
A. L. 格 雷

李金英 姚继军 等译

王世俊 校

原子能出版社
北京

图字:01-98-0321

图书在版编目(CIP)数据

电感耦合等离子体质谱分析的应用/(英)戴特(Date, A. R.),格雷(Gray, A. L.)主编;
李金英等译. —北京:原子能出版社,1998. 4

书名原文:Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ISBN 7-5022-1824-6

I. 电… I. ①戴…②格…③李… III. 电感耦合-等离子体-质谱法-化学分析-应用
N. 0657. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 04375 号

内 容 简 介

本书是等离子体分析技术研究和应用领域公开出版的第一本书(Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)的中译本。

全书共分 9 章,第 1 章为全书的理论部分,介绍了 ICP-MS 系统诞生前的背景和最初的设计思路,ICP 离子源、取样接口、离子透镜、质量分析器、离子检测器、数据采集与处理,以及仪器的工作特性、干扰情况和未来的发展趋势。第 2 章至第 9 章均为实际应用中可能遇到的各种情况的详细介绍,内容依次为 ICP-MS 在地球科学中的应用,在水资源分析中的应用,同位素比值测定,在稳定同位素示踪剂中的应用,在食品科学中的应用,在石油工业中的应用,在环境分析中的应用,在冶金实验室中的应用。

本书可供从事核工业、地质、环境、海洋、医药、生物、冶金、农业等领域的分析检测人员参考,亦可作为大专院校有关专业本科生、研究生和教师的教学参考书。

© 1989, Blackie Academic & Professional

(《Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry》的中译本是根据与英国的 Chapman & Hall 的出版公司 Blackie Academic & Professional 签订的协议翻译出版的。)

©原子能出版社,1998

原子能出版社出版发行

责任编辑:赵文惠

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

原子能出版社印刷厂印刷 新华书店经销

开本:787×1092mm 1/16 印张 12.5 字数 304 千字

1998 年 4 月北京第 1 版 1998 年 4 月北京第 1 次印刷

印数:1—1000

定价:28.00 元

中译本序

《Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry》一书是 Alan Date 博士的灵感与英国地质调查局的支持的结果,是全面论述此方面课题的第一本书。Alan Date 博士完成了编写大纲和为编写此书资料收集工作,正是在临近原定出版日期时,我接管了此部分工作。令人悲伤的是我必须接管,因为 Alan Date 身患癌症。Alan Date 博士于 43 岁英年早逝。此书的出版是对他先驱性工作的一份献礼。

如果可能,Alan 一定会和我一起欢迎中译本的诞生,期望中国读者能够发现此书对于元素的仪器分析应用来说是一本有用的指南。衷心祝愿我们的中国读者。

A. L. Gray

前 言

多元素无机质谱法被选作实验室中超痕量分析方法有着很长而又辉煌的历史,其高度的元素特征性和很低且相对均一的检出限尤其受到重视。然而,由于仪器的费用高,对操作和数据解释的技术水平要求高以及样品通过速度相对较低,使它的应用受到一定的限制。

1983年第一台商品 ICP-MS 仪器的问世,为克服快速的常规原子质谱分析的某些局限性提供了解决办法。第二年两个生产厂家的仪器就在客户的实验室里运行,接着是对它的评价和熟悉阶段。并非所有的经历都像早期乐观预料的那样成功,但这项技术已逐渐地被人们热情地接受了,现在已被确立为可能是最灵敏的实验室多元素方法。

这种商品仪器售后不久,人们感到需要的是有关的参考资料,而不是制造厂商的产品说明书之类的小册子和公开发表的论文。但是,对于这样一种迅速发展的技术来说,出版一个选定本显然是不成熟的。然而,我们意识到将不同应用领域的许多用户的经验编写成册出版将会发挥有用的作用。因此,这本书计划收录 ICP-MS 发展早期就参与 ICP-MS 研究应用工作的先驱者的撰稿。

在将这些材料汇编成本书时,编者试图避免在章节的风格上拘于一格,希望本书对人们认识这种潜在的先进、高效的新的分析工具是一个既有可读性,又具权威性的指南。

编者对为本书的出版作出过贡献的撰稿者和出版者表示诚挚的谢意。

ARD

ALG

原版出版说明

这是在 ICP-MS 分析领域出版的第一本书。本书由英国等离子体质谱分析技术的奠基人编著,他们最先取得至关重要的突破,从而把实验室的奇妙的现象转化成为分析实际样品的实用工具。现在化学家和地质学家们使用这项激动人心的技术,可以以较低的检出限完成周期表中大部分元素的快速分析,如此低的检出限以前只有单元素的方法或很慢的方法才能达到。

本书不仅提供了这项技术的历史发展背景和理论基础,而且详细讨论了这项技术在研究和工业领域的实际应用及潜在应用。本书包括了世界范围内该技术的先驱者们最重要的撰稿,他们已在水资源、地球化学、生物化学、食品科学、冶金学、石油工业和同位素比值测定等领域大大发展了该技术的应用方法学。

为工业领域和研究领域的分析化学家和地质学家所写的这本书,对那些希望使现有的 ICP-AES 系统跟上最新近的发展的科学家来说将是十分珍贵的,同时也为那些希望了解此项技术的潜力以解决他们自己工作中特定问题的学者提供重要的参考资料。

本书主要内容如下:

ICP-MS 系统的起源,实现过程和特性(A. L. Gray);ICP-MS 在地球科学中的应用(A. R. Date 和 K. E. Jarvis);水资源分析(H. E. Taylor);用 ICP-MS 进行同位素比值测定(G. Price Russ III);ICP-MS 在稳定同位素示踪剂中的应用(M. Janghorbani 和 B. T. G. Ting);ICP-MS 在食品科学中的应用(J. R. Dean, H. M. Crews 和 L. Ebdon);ICP-MS 在石油工业中的应用(A. A. van Heuzen);ICP-MS 在环境分析中的应用(N. I. Ward);ICP-MS 在冶金实验室中的应用(B. Meddings 和 R. Ng)。

附录

索引(不译出)

译者的话

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术自 80 年代出现商品仪器以来,作为一种新兴而功能强大的分析手段,得到了迅速的发展,成为 20 世纪末的“热点”分析技术之一。目前,在我国已有不同型号的 ICP-MS 仪器投入运行,为核工业、地质、医学、环境、冶金等领域服务。尽管 ICP-MS 仪器特别是其进样技术经历了日新月异的变化,但对仪器本身的研究与改进目前只集中在少数几个实验室和几家公司,对世界绝大多数国家和地区尤其是中国来说,ICP-MS 的研究大部分集中于应用领域的拓宽和测定方法的改善上,因而翻译和介绍此方面权威的著作无疑具有重要的实际意义。

《Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry》由 A. R. Date 博士和 A. L. Gray 博士主编,是等离子体质谱分析技术领域的第一部权威性著作,它集中了 A. R. Date 博士和 A. L. Gray 博士及其它先驱者们的开创性的工作。A. L. Gray 博士对此书的翻译和出版给予了很大的帮助,并特意对中国读者写了序。

《Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry》与《Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry》是 ICP-MS 发展历程中里程碑性的姐妹篇,以后的相关著作大都是这两本书的诠释与延伸。我们在翻释此书时,在名词术语方面力求与中译本《电感耦合等离子体质谱手册》达成统一,以促进早日结束我国 ICP-MS 文献术语混乱的现状。

本书的译者是:第 1 章,李金英;第 2,3,4 章,姚继军;第 5 章,李金英,周涛;第 6 章,袁慧;第 7 章,赵永刚;第 8,9 章,张怀礼。最终由李金英审阅定稿,由王世俊审校。由于我们水平有限,出现错误与不足在所难免,望读者批评指正。

一九九七年十一月

撰稿者:

- Helen M. Crews** Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Science Division, Queen Street, Norwich NR2 4SX, UK.
- Alan R. Date** British Geological Survey, 64 Gray's Inn Road, London WC1X 8NG, UK.
- John R. Dean** Department of Environmental Sciences, Plymouth Polytechnic, Drake Circus, Plymouth PL4 8AA, UK.
- Les Ebdon** Department of Environmental Sciences, Plymouth Polytechnic, Drake Circus, Plymouth PL4 8AA, UK.
- Alan L. Gray** Department of Chemistry, University of Surrey, Guildford GU2 5XH, UK.
- A. A. van Heuzen** Koninklijke Shell Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B. V.), P. O. Box 3003, 1003 AA Amsterdam, The Netherlands.
- M. Janghorbani** Department of Medicine, Box 223, The University of Chicago, 5841 S. Maryland Avenue, Chicago, IL60637, USA.
- Kym E. Jarvis** Department of Chemistry, University of Surrey, Guildford GU2 5XH, UK.
- B. Meddings** Sherritt Gordon Mines, Fort Saskatchewan, Alberta, Canada.
- R. Ng** Sherritt Gordon Mines, Fort Saskatchewan, Alberta, Canada.
- G. Price Russ III** Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA.
- Howard E. Taylor** Water Resources Division, US Geological Survey, Box 25046, MS408, Denver Federal Center, Denver, CO80225, USA.
- Bill T. G. Ting** Department of Medicine, Box 223, The University of Chicago, 5841 S. Maryland Avenue, Chicago, IL60637, USA.
- Neil I. Ward** Department of Chemistry, University of Surrey, Guildford GU2 5XH, UK.

目 录

前 言

第 1 章 ICP-MS 系统的起源、实现过程和特性	(1)
Alan L. Gray	
1.1 引言	(1)
1.2 起源	(1)
1.3 ICP-MS 系统	(4)
1.3.1 ICP 离子源和取样系统	(4)
1.3.2 离子透镜和质量分析器	(8)
1.3.3 离子检测器	(10)
1.3.4 数据采集	(11)
1.3.5 总体系统	(12)
1.4 工作特性	(12)
1.4.1 等离子体离子数量和系统响应	(12)
1.4.2 谱图	(16)
1.4.3 检出限	(17)
1.4.4 干扰——氧化物和双电荷离子	(18)
1.4.5 干扰——多原子离子	(20)
1.4.6 干扰——同量异位素重叠	(22)
1.4.7 干扰——基体抑制	(22)
1.4.8 干扰——物理效应	(23)
1.5 样品引入的其它方法	(25)
1.6 未来的趋势	(26)
参考文献	
第 2 章 ICP-MS 在地球科学中的应用	(30)
Alan R. Date 和 Kym E. Jarvis	
2.1 引言	(30)
2.2 ICP-MS 在地球化学分析中的优势	(30)
2.3 ICP-MS 在地球化学分析中应用的实际限制	(33)
2.4 ICP-MS 的样品引入	(34)
2.5 痕量元素分析	(36)
2.5.1 测定硅酸盐岩石和矿物中的稀土元素	(37)
2.5.2 ICP-MS 的 REE 谱图一般特性	(37)
2.5.3 地质物质中的 REE 谱图	(39)
2.5.4 多原子离子干扰	(40)
2.5.5 精密度和准确度	(40)
2.5.6 REE 矿物分析	(43)

2.5.7	火法化验 ICP-MS 测定铂族元素(PGE)	(43)
2.5.8	ICP-MS 分析 PGE 谱图的一般特性	(44)
2.5.9	简单的谱图	(44)
2.5.10	精密度和准确度	(45)
2.5.11	富钙样品中的痕量元素	(45)
2.5.12	锰结核中的痕量元素	(46)
2.6	同位素比值测定	(47)
2.6.1	铅同位素比值	(49)
2.6.2	铅精矿	(49)
2.6.3	测定岩石溶液中的铅同位素比值	(49)
	参考文献	
第3章	水资源分析	(53)
	Howard E. Taylor	
3.1	引言	(53)
3.2	实验	(54)
3.2.1	采样	(54)
3.2.2	样品准备	(54)
3.2.3	分析类型	(55)
3.3	结果和讨论	(59)
3.3.1	干扰	(59)
3.3.2	准确度和精密度	(61)
3.3.3	检出限	(63)
3.4	结论	(63)
	参考文献	
第4章	用 ICP-MS 进行同位素比值测定	(67)
	G. Price Russ ■	
4.1	引言	(67)
4.2	一般概念	(67)
4.2.1	有关原子核的事实	(67)
4.2.2	同位素变异	(67)
4.2.3	应用	(68)
4.2.4	其它技术	(71)
4.2.5	ICP-MS	(72)
4.3	优化特性	(72)
4.3.1	分辨率和灵敏度	(72)
4.3.2	峰面积	(74)
4.3.3	灵敏度	(75)
4.3.4	倍增器	(77)
4.3.5	背景和干扰	(77)

4.3.6	质量偏倚	(78)
4.3.7	精密度	(79)
4.3.8	线性	(80)
4.3.9	获取参数	(80)
4.4	应用举例	(80)
4.4.1	核工业	(80)
4.4.2	铅研究	(81)
4.4.3	^{187}Os 地质年代学	(81)
4.4.4	同位素稀释技术	(81)
4.4.5	医药	(81)
4.5	路向何方	(82)
	参考文献	
第5章	ICP-MS 在稳定同位素示踪剂中的应用	(85)
	M. Janghorbani 和 Bill T. G. Ting	
5.1	引言	(85)
5.2	生物物质的一般特性	(85)
5.3	ICP-MS 的基本问题	(86)
5.3.1	背景的思考	(86)
5.3.2	离子束强度的稳定性	(88)
5.3.3	同位素比值测量的精密度	(89)
5.3.4	同位素比值的线性动态范围	(91)
5.3.5	同位素比值的浓度依赖性	(91)
5.3.6	各种干扰	(92)
5.4	ICP-MS 应用中的实践问题	(93)
5.4.1	化学处理	(93)
5.4.2	溶液浓度和分析物的用量	(94)
5.4.3	样品通过量	(94)
5.4.4	同位素校准程序	(94)
5.4.5	总体记忆效应	(95)
5.4.6	总体分析准确度	(95)
5.5	应用举例	(97)
5.5.1	相关方法的发展	(97)
5.5.2	应用举例	(99)
5.6	将来趋势与研究需求	(100)
5.7	结论	(101)
	参考文献	
第6章	ICP-MS 在食品科学中的应用	(103)
	John R. Dean, Helen M. Crews 和 Les Ebdon	
6.1	引言	(103)

6.1.1	食品科学中对痕量分析的需要	(103)
6.1.2	食品科学中常规分析技术	(103)
6.1.3	食品科学中 ICP-MS 应用的优点	(104)
6.2	应用	(104)
6.2.1	食品的全分析	(104)
6.2.2	痕量元素物种形成研究	(110)
6.2.3	营养摄入研究	(115)
6.3	ICP-MS 在食品科学中的潜力	(116)
6.3.1	最小样品准备	(116)
6.3.2	营养学、生物利用率和物种形成研究	(117)
6.3.3	LC-ICP-MS 直接联用进行多元素分析	(118)
6.4	结论	(118)
	参考文献	
第 7 章	ICP-MS 在石油工业中的应用	(124)
	A. A. Van Heuzen	
7.1	引言	(124)
7.2	ICP-AES 与 ICP-MS 法中的水溶剂和有机溶剂	(124)
7.3	ICP-MS 法中操作有机溶剂的实验条件	(126)
7.3.1	雾室的冷却	(126)
7.3.2	进样速率、载气流速和炬管喷射管直径	(127)
7.3.3	电源	(127)
7.3.4	氧的加入	(129)
7.4	分析特性	(129)
7.4.1	检出限	(130)
7.4.2	定量分析结果	(133)
7.5	总结和结论	(135)
	参考文献	
第 8 章	ICP-MS 在环境分析中的应用	(139)
	Neil I. Ward	
8.1	引言	(139)
8.2	环境基体中的元素分析方法	(139)
8.2.1	ICP-MS 和环境分析	(140)
8.3	英国公路环境的多元素污染	(141)
8.3.1	实验	(142)
8.3.2	结果与讨论	(145)
8.4	结论	(161)
	参考文献	
第 9 章	ICP-MS 在冶金实验室中的应用	(165)
	B. Meddings 和 R. Ng	

9.1	引言	(165)
9.2	仪器	(166)
9.2.1	ICP 的 RF 电源	(166)
9.2.2	进样系统	(166)
9.2.3	工作条件	(167)
9.3	仪器的性能	(167)
9.3.1	灵敏度	(167)
9.3.2	稳定性	(167)
9.4	样品制备	(170)
9.5	冶金分析	(172)
9.5.1	标准参考物质	(172)
9.5.2	镍冶炼厂的供料	(173)
9.6	未来的发展需求	(176)
9.6.1	进样	(176)
9.6.2	离子检测	(176)
9.6.3	稳定性	(177)
9.6.4	数据处理	(177)
9.7	结论	(177)

参考文献

附 录 天然存在的同位素——有用的数据

第 1 章 ICP-MS 系统的起源、实现过程和特性

Alan L. Gray

1.1 引言

最初的 ICP-MS 的概念出现在 1970 年,是源于继 ICP-AES 技术快速发展之后而产生的对下一代多元素分析仪器系统的需求。尽管那时该仪器未进入市场,但很明显,特别是对于地球化学分析来说,基体问题可能是很严重的。在发射光谱中,主要基体元素如 Ca, Al 和 Fe 具有强而多的谱线,对痕量元素的测量来说,选择无干扰的谱线是很困难的。另外,地质勘查中感兴趣的元素主要集中于具有特别复杂光谱且在发射光谱中具有最差的检出限的重稀土元素。

在调查了可用的和正在出现的技术,包括原子荧光光谱(AFS),仪器中子活化分析(IN-AA),原子吸收光谱(AAS)和色散与非色散的 X 射线荧光分析(XRF)以后,得出结论:原子质谱分析可能是唯一能在周期表中覆盖元素范围宽,具有元素特征性和对周期表中的元素具有相对一致的灵敏度的基本的谱技术。它可以提供一种接替 ICP-AES 的有效工具而成为富有生命力的分析技术。

但是,很明显,承担多元素分析工作的主要技术——火花源质谱法既不能改进样品通过量又不能对测量结果的谱数据简单快速地读出,以满足预期的需要。在输入(离子源)和系统后部的输出(离子检测和数据的读出)都需要从根本上做一些新的改进。

ICP-MS 发展的历史最近已有过综述(Gray, 1985a, 1986a),它所取得的成就的现状也已有较详细的综述(Houk 和 Thompson, 1988)。然而,在书的开头对该项分析技术的这些方面予以简要概括是可取的,因而就形成了本书的第 1 章。

1.2 起源

从一开始就很明显,基于质谱学的新分析技术,离子源的任何可能的新发展都有着最大的挑战性和潜力。对任何新的离子源特性没有清楚的了解,就不可能对系统的其它部分做出改进。但在那时所使用的离子源中,显然没有一种能提供所需的分析性能。

无机样品,尽管通常为相对简单分子形式,但为了进行质量分析和定量分析,在将它们组成原子电离之前都需要完全蒸发和解离。这些样品通常难熔化也难挥发,即使蒸发,样品仍由结合很牢的分子构成。把无机样品转化到一个适当的状态以实现电离需要相对较大的能量,这在真空中是难以达到的,因为与周围气体的碰撞率太低。最成功的多元素离子源是射频火花源,这种离子源中由固体样品的蒸发、解离和电离都以一个非常快的过程完成。但是因为传输给样品的能量非常不一致,产生的离子包括并未完全解离的中间分子碎片,而且还会产生多种电离态的原子离子。因此得到的质谱图可能很复杂,再加上产生的离子能量

范围宽,所以需要一个大的高分辨的质量分析器来分开单个的离子峰。

尽管有着这些问题,但 SSMS(火花源质谱)由于对整个周期表中的元素相对均匀和非常低的检出限,因而作为首选的方法被广泛使用。面临对于这种分析需求的增加,其主要障碍在于样品的通过量可能往往是低的,以及对操作和数据解释的技术水平要求高。

显然,在最初改进分析过程中最困难的部分是样品的挥发和解离,在此之后的电离应是相对容易的,这一步的关键是能量转移到样品。解决问题的思路是在曼彻斯特的讨论会上提出的,这次会议主要讨论的是在压力高达大气压力时,从火焰和等离子体中引出离子。人们意识到,尽管化学火焰的气体温度高达3 000 K,但对于大部分材料来说并不足够热,且构成一个不理想的反应环境,因此常压电弧和等离子体作为原子发射源几乎肯定更合适。实现这个过程的最初的工作后来在别的地方也曾做过,尽管并没有设想到下一步要用惰性气体等离子体(Alkemade, 1973)。这种等离子体在常压下,因为样品在离子源中滞留时间相对较长,达几个毫秒,当样品与等离子体气达到平衡时能量传输到样品是非常有效的,气体温度高达5 000 K或更高。ICP-AES中样品从溶液引入等离子体中很简单,并且很快,因此样品的高通过量是可能的。已经很清楚,大部分元素在ICP中都可达到高度的电离,因它的灵敏度很大程度上来自于离子线的利用,并且维持等离子体的存在需要产生足够数量的等离子体气体中的离子。

然而,引出离子的潜在问题看来好像是难以克服的,因为离子必须在高真空中才能分析,至关重要的是要尽可能地保持样品的相对组分。读者可在 Sugden (Sugden, 1964)以及 Knewstubb 和 Hayhurst (Hayhurst, 1974) 的火焰质谱分析的研究中找到解决办法,并有机会与后者讨论这些问题,因为他们对自己的专业知识和建议是慷慨的。可能等离子体的温度比任何化学火焰的温度都要高许多,火焰的温度扩展到至少5 000 K 应该不困难。人们期望源于样品引入实际速率的电离度和离子的数量,在可能碰到的浓度范围给出有效的元素响应。

看起来进行一个可行性研究是很值得的。这些工作已在利物浦(Liverpool)大学的 J. Moruzzi 的帮助下完成,他建立了第一套演示性的实验设备。他们决定使用一个小的用于发射研究的实验室用直流等离子体。这套装置可以产生一个容易进入到离子引出系统的尾焰。尽管轴向尾焰很不均匀,但等离子体的中心的温度约为5 000 K。这个温度足以对周期表中的大部分元素电离大于50%,并足以蒸发和解离大部分无机分子。

至少对于最初的工作来说,在解决离子的引出问题时这个等离子体看来足够了。对于直流等离子体来说,有效气体温度比核心的温度低,约为3 500 K,仅需对 Hayhurst 的离子提取技术做些简单的扩展。尾焰允许射入安装在第一级真空系统壁上的锥端小孔。使用的锥孔直径达70 μm 。采用600 W的小等离子体功率,对系统结构进行传导冷是足够的。这个孔径对于防止离子进入真空系统之前通过接口形成较冷的边界层是足够大的。这将使气体在真空系统快速膨胀而产生的冷却过程延迟,从而给发生反应一个时间。这将产生某些解离的产物和离子以及重新结合产生其它原来不存在的物质,从而影响组成。对气体直接采样从等离子体进入真空系统的第一级,真空泵容量大约1 700 L/s便足够维持真空室压力低于 10^{-1} Pa。使用一个大小可接受的其平均自由程小于10 cm的扩散泵是实际可行的,它可使离子通过静电离子透镜进行聚焦,并通过约2 mm直径的不同小孔接口进入装有四极杆质量分析器的下一级。这一级将由较小的扩散泵抽至大约 3×10^{-4} Pa的真空。

这第一个系统(Gray, 1974, 1975)一定程度上显示了非常高的灵敏度,给出了质谱峰之间基本上为 0 的背景水平,在浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液中的单同位素元素诸如 Co 全部被电离时的信号计数率为 $10^4 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。水溶液样品进样主要由简单的批式超声波雾化器(Gray, 1975)来实现。得到了由简单溶液产生的可接受的质谱图,同位素比值的测量精密密度 $< 0.5\%$ (Gray, 1978)。但是发现得到的响应明显依赖于样品溶液中总的元素浓度,分析实际样品时基体效应很严重(Gray, 1978)。还发现很多电离能约在 9 eV 以上的很重要的元素如 As, Se, Cd 和 Hg, 其电离度都低,这些元素的灵敏度令人失望。

这些问题是由系统的两个基本限制引起的。第一、有效的等离子体温度太低,以致无法使一些元素充分离子化。第二、引入到等离子体的溶液仅有一小部分到达高温核心的中心,这是在直流等离子体进样中经常碰到的问题(Keirs 和 Vickers, 1977)。气体温度过低时,对大部分样品来说产生的结果是可以看到很强的 NO^+ 离子峰,这是由于样品溶液中硝酸的部分分解和空气进入而形成的产物。这种产物的键极其的强,因而很少离解,且围绕等离子体以高浓度存在。 NO 的电离能为 9.4 eV ,因此在高浓度时,对电离能比 NO 高的分析物离子,其电离平衡受 NO 控制,因而在很大程度上阻止了电离。

曾用于 ICP-AES 中的那种电感耦合等离子体离子化源,被认为是解决这些限制的最诱人的办法,但对其可能性提出一些问题,这些问题是:

- (1) 把金属离子引出系统接到 ICP 上能不影响等离子体的特性吗?
- (2) 在更高温度的气体中引出离子(报道的是 8000 K)可能吗?
- (3) 在 ICP 火焰中的高射频电场是否会影响离子引出、质量分析和离子检测呢?

尽管令人鼓舞的可行性研究(Gray, 1975)的结果已引起了注意,但为下一阶段的发展获得资助还是要付出一些努力。获得资助后,在 Iowa 州立大学的 Ames 实验室开始了一项研究,他们报道了很引人注目的早期在直流等离子体上的工作。在这两个实验室的两个独立研究项目的全部情况已在别处报道(Gray, 1985a, 1986a),但是在 Ames 实验室从 ICP 中提取第一个分析物离子(Houk 等, 1980)刚好是在英国重新在 ICP 上开始工作之前,幸运的是两个研究小组在此之前已建立了密切合作关系,从此继续合作。两个小组开始放弃直流等离子体研究项目并使用了同样小的采样锥孔径。这些孔径太小,以致无法从大体积的较高温度的等离子体中引出离子,因而被 0.5 mm 厚的冷却气体边界层所覆盖(Houk 等, 1980; Gray, 1982)。使用同样结构的大孔径锥的尝试受到挫折,因为难以躲开孔尖部从等离子体接受到的高热气流,温度升得很快,以致无法阻止孔的熔化和扩大。为改进锥的热传导使锥孔尖部得到适当的冷却后,有太多的气体进入第一级泵,这时泵会停止工作。解决的办法是采用分子束技术,即在第一级用一涡轮泵可以有效地维持相对高的压力(Campargue, 1966; Greene 等, 1979)。这个高压的第一级被 Toronto 大学的一个新的研究小组用来从微波等离子体中提取离子,当时他们是在另一个项目中受到发表的直流等离子体工作(Daughlas 和 French, 1981)的启发。虽然直到 1982 年,从大体积的 ICP 中提取出离子才第一次得到演示(Date 和 Gray, 1983),但随后的发展是极快的。尽管 Toronto 研究小组使用的等离子体和真空系统与其它两个研究小组大不相同,但三个研究小组很快都使用 0.4 mm 或更大的锥孔来从 ICP 中提取离子。到 1983 年有了两种商品仪器出售,一种是由英国 VG 同位素有限公司生产的基于 Surrey 系统的 Plasma Quad;另一种是由加拿大 Sciex 公司生产的基于 Toronto 研究小组的工作的 Elan,现在该仪器由 Perkin Elmer 公司在经销。Ames 实验室的

研究小组同其它两个研究小组相比较少参与市场的商品仪器的开发,而是自己制造仪器,他们的仪器基本上类似于 Surry 系统,他们还有一台 Sciex Elan 系统在 Houk 的领导下开展研究工作,这些研究工作对于整个 ICP 领域都是大有裨益的。

尽管仪器的类型和某些工作特性有差别,但在胜任的操作者手中,所有的仪器都可以解决广泛的问题。源于离子提取、数据存储和操作的特定设计的基本原理的总体差异更通常被看作为特定的分析问题有关而不是在总体性能上。因而概括出 ICP-MS 分析的许多的特点而不是针对特定的仪器是可能的。并且尽管这本书包含两个商品仪器的使用者所做的工作,但这些工作大多在两种仪器上都是可以完成的。关于这两种仪器的详细描述可以从参考文献(Houk 和 Thompson 1988; Douglas 等, 1983; Cantle, 1984)和仪器制造厂家得到。

1.3 ICP-MS 系统

1.3.1 ICP 离子源和取样系统

ICP 在原子发射光谱中的运行和它以气溶胶形式引入的样品的蒸发、离解、激发和电离的环境的优越性,在文献中已进行过广泛的讨论(Fassel, 1977; Baumans, 1978),这里仅仅给出一个简单的综述。到目前为止,Greenfield 等人所报道(1964)的最常用的进样方法一直是使用气动雾化器把分析物溶液转化成为极细的气溶胶雾滴。后来章节中的大部分 ICP-MS 的工作都是使用这种雾化器。尽管这种雾化器消耗的溶液多,雾化效率低,但总的来说使用起来是极为方便的。对于这个讨论,我们假定采用气动雾化的进样方法,但在本章的结尾部分将对使用得越来越多的其它进样方法作一概述。

ICP 作为一个质谱计的离子源的最诱人之处在于它很好地解决了在这样的离子源的设计中碰到的两个基本的问题:一是获得了进样条件和样品激发所需要的可控又无沾污的足够高温度的环境;二是将样品快速完全地引入到一个对所有期望发生的过程都有足够滞留时间的这样一种环境。典型的“油煎圈饼”形 ICP 的射频发生器的能量耦合到气流的外环(通常是但不仅仅是氩气)形成的等离子体可以提供一個气体温度高达 10 000 K 的区域。在这个区域里,能量主要通过热传导传送到开始时是冷气流通过的中心通道,气体从石英等离子体炬管以高速沿轴向喷射。大部分仪器系统使用的是基于 Ames 研究小组的工作(Scott 等,1974)的直径为 18 mm 的炬管,他们的等离子体频率通常为 27 MHz,入射功率为 1~2 kW。这种等离子体的工作条件列于表 1.1。通常使用的通过环状区域的中心通道直径约为 3 mm,气体从等离子体入口开始几毫秒后到达炬管出口,温度由室温升到 8 000 K。沿炬管轴向位置发生的过程由气流和电场的场分布所决定。等离子体中的轴向位置由决定电场场分布的感应线圈的外边一圈来定义。最外边的一圈通常离炬管口约 5 mm。在能量传输过程中样品发生的一系列过程示于表 1.2。这个过程在炬管出口处射出原子和离子的混合物,没有分解的残留分子碎片,还有一些未挥发的粒子,伴随大量的氩载气和从环状区域扩散到中心通道的氩气。等离子体的中心通道中感应线圈末端和离开 10 mm 处截然不同,超过 10 mm,分析物逐渐扩散到外部环状区域。超过线圈以上 20 mm,不再有明显的区别。一旦气体离开火焰,温度骤然下降。当到达采样锥孔位置,通常是离线圈 10~20 mm,气体的温度降至 6 000 K 或更低。