



DIANGANOUHE DENGLIZITI ZHIPU YUANLI HE YINGYONG

电感耦合等离子体质谱 原理和应用

李 冰 杨红霞 编著

地 质 出 版 社

电感耦合等离子体质谱 原理和应用

李 冰 杨红霞 编著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

本书全面介绍了电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 的仪器结构和基本原理, 以四极杆 ICP-MS 为主, 同时对近年发展起来的其他类型的 ICP-MS 仪器进行了简要介绍。以地质应用为主, 介绍了几种痕量、超痕量元素的分析方法及应用。全书共分 12 章: 绪论, 包括 ICP-MS 的起源、现状与发展趋势; ICP-QMS 仪器结构和基本原理; ICP-MS 分析性能与基本概念; 扇形磁场等离子体质谱仪; 飞行时间等离子体质谱; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; ICP-MS 中的干扰; 常用的地质样品处理方法; 地质样品中痕量、超痕量元素分析; 铂族元素分析; 同位素比值分析; ICP-MS 联用技术在形态分析中的应用。

本书提供了 6 个非常实用的附录资料: 天然同位素表; 常用同位素标准物质比值; ICP-QMS 多原子离子干扰汇总表; 电感耦合等离子体质谱分析方法 (ICP-MS) 通则; 电感耦合等离子体四极杆质谱仪 (ICP-QMS) 检定规程; 不同型号 ICP-MS 仪器技术指标。

本书可供地质、环境、农业、冶金、医药、生物、海洋、建材、核工业等领域从事 ICP-MS 的分析工作者参考, 亦可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

电感耦合等离子体质谱原理和应用/李冰等编著. —北京:

地质出版社, 2005. 9

ISBN 7-116-04594-5

I. 电... II. 李... III. ①痕量分析 ②超痕量分析

IV. 0656. 21

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 099966 号

责任编辑: 张新元 孙亚芸

责任校对: 郑淑艳

出版发行: 地质出版社

社址邮编: 北京海淀区学院路 31 号, 100083

电 话: (010)82324508 (邮购部); (010)82324573 (编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传 真: (010)82310759

印 刷: 北京长宁印刷有限公司

开 本: 787 mm × 1092 mm 1/16

印 张: 17.5

字 数: 426 千字

印 数: 1—1300 册

版 次: 2005 年 9 月北京第一版·第一次印刷

定 价: 50.00 元

ISBN 7-116-04594-5/P·2608

(凡购买地质出版社的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 本社出版处负责调换)

序

电感耦合等离子体质谱技术问世至今已有 25 年。在二十多年时间里, ICP - MS 技术迅速发展成为一种应用广泛且受到高度评价的分析技术。随着相关应用领域的科学家对该技术需求的不断拓展和应用基础研究的不断深化, 以及 ICP - MS 仪器的不断改进和完善, 该技术已进入了成熟阶段, 其显著标志表现在: ①全球已有数千台 ICP - MS 仪器作为常规分析手段, 装备在不同研究领域的实验室, 且数量仍在持续上升; ②ICP - MS 仪器自身的发展和完善, 特别是相继推出的其他类型的等离子体质谱技术, 比如高分辨扇形磁场等离子体质谱仪 (ICP - SFMS)、多接收器等离子体质谱仪 (ICP - MCMS)、飞行时间等离子体质谱仪 (ICP - TOFMS) 以及离子阱三维四极等离子体质谱仪 (DQMS) 等, 使得 ICP - MS 技术不仅在痕量、超痕量元素分析上显示出其得天独厚的能力, 而且在精确的同位素分析中也占有重要的一席之地; ③各种国际分析化学会议和分析化学期刊上涌现出的大量学术文章覆盖了几乎所有研究领域, 充分表明了 ICP - MS 技术被高度重视的程度和其应用研究异常活跃的现状。

国内引进 ICP - MS 技术并开展应用研究工作也有了 20 年的历史。迄今已有 300 多台各种型号的 ICP - MS 仪器分布在不同研究领域的实验室, 每年亦有大量研究成果发表。但与之不相匹配的是目前国内尚无一部有关 ICP - MS 的专著。虽然, 一些早期的译著对推动我国 ICP - MS 技术的发展发挥了重要作用, 但已难以反映飞速发展的 ICP - MS 仪器和应用研究的最新进展, 特别是难以全面揭示国内应用研究的特点和进展。因此, 有必要编写出版一部有关 ICP - MS 的专著, 以推动我国 ICP - MS 分析技术的普及和发展。

国家地质实验测试中心是国内最早引进 ICP - MS 技术并开展应用研究的单位之一。20 年来, 包括本书作者在内的研究人员开展了大量的应用研究工作和分析检测工作, 先后在国内外学术期刊上发表了一百多篇研究论文, 一些研究成果获得国家、省部级科技成果奖。这些研究成果集中反映在本书中并成为本书的特点之一。

李冰教授长期从事电感耦合等离子体光谱质谱应用研究工作, 有深厚的基础知识和丰富的实践经验, 书中详细介绍了 ICP - MS 分析的基本概念、仪器基本结构和工作原理、分析性能等基础理论知识; 突出介绍了该技术的应用研究的现状和发展, 力求做到理论与实践的结合。希望本书能作为一部 ICP - MS 分析的工具书, 不仅能为各行各业的 ICP - MS 分析工作者提供有益的参考, 同时也能作为一部教科书, 满足在校学生和初学者学习的需要。

仅以此为序。

尹 明
2005 年 8 月

前 言

促使我们编写这本书的主要原因有两个：①ICP-MS 技术快速发展，已成为普通实验室常规的无机元素分析技术。国内自 1986 年首次引进四极杆 ICP-MS 以来，近年又陆续引进了不少各种类型的 ICP-MS 仪器，除了大量的新型四极杆 ICP-MS 外，还有扇形磁场高分辨 ICP-MS、多接收器 ICP-MS、飞行时间 ICP-MS。ICP-MS 得到了广泛应用并取得了大量研究成果。各种联用技术，比如激光剥蚀、高效液相色谱、气相色谱以及毛细管电泳等形态分析技术也是研究热点。随着 ICP-MS 的日益发展，从事该技术的人员越来越多，大家希望有比较实用的手册类的书籍，以便更好地使用新设备并充分发挥其潜力。尤其是许多刚刚开始接触 ICP-MS 技术的分析工作者和学生迫切希望获得有关 ICP-MS 技术基本原理和一般应用的入门教材。②目前国内尚缺少 ICP-MS 专著，仅有几本译著。有关译著对推动我国 ICP-MS 技术的发展起到了重要作用。中译本《电感耦合等离子体质谱手册》（贾维斯等人编著，尹明、李冰译，1997 年，原子能出版社出版）目前已售空。该书是已出版各类 ICP-MS 书籍中内容最为详尽全面的专著，故得到了广大读者的好评。但由于原著早在 1992 年出版，尽管该技术的基本结构和原理没变，其中大多数内容仍是很有价值的参考资料，但 ICP-MS 近年来发展迅速，仪器类型和应用研究都有了新的进展，很有必要再补充有关内容。鉴于此，我们编写了本书，旨在与其他专著和译著互补，希望能对广大 ICP-MS 工作者有所裨益。

本书包括 12 章。仪器方面，主要以四极杆 ICP-MS 为主，详细介绍了其发展和现状、仪器基本结构和原理、分析性能和基本概念等。对其他 ICP-MS 仪器和联用新技术，比如扇形磁场单接收/多接收 ICP-MS、飞行时间 ICP-MS、激光剥蚀 ICP-MS、形态分析中的联用技术等分别作了简要介绍。应用方面，同期将有“电感耦合等离子体质谱应用实例”（王小如主编）专著出版，所以本书仅对有关地质样品制备和分析应用加以补充介绍。详细内容可参看有关专（译）著。在引用的参考文献中，给出了每篇文章的题目，供感兴趣的读者查阅。附录中给出了 ICP-MS 分析通则和仪器检定规程等实用资料。

本书第一章、第二章、第三章、第四章、第五章、第六章、第九章、第十章、第十一章由李冰编写，第七章、第八章和第十二章由杨红霞、李冰编写。全书由李冰统稿。书中有关地质应用是集作者所在实验室众多工作者的多年实践经验和研究成果而成。有关 ICP-MS 应用研究工作得到了国土资源部地质调查项目的经费资助，及国家地质实验测试中心领导和同事的大力支持和帮助，尹明研究员、何红蓼研究员、杜安道研究员对本书稿提出了宝贵建议，我的学生杨红霞、刘威和马新荣为本书的出版付出了辛勤劳动，吴倩为本书绘制

插图，还有许多帮助过我们的同志，在此一并致以最诚挚的感谢。

感谢 Agilent 的陈登云博士、Perkin Elmer 的姚继军博士、Thermo Elemental 的陆文伟先生、Thermo Finnigan 的方家骏先生、Nu Instrument Ltd. 的张杨先生、Varian 的杨志坚先生、照生有限公司的董向群女士提供了 ICP - MS 仪器的最新型号和技术指标等资料。对陈登云博士在本书编写中提出的宝贵建议和有益讨论深表谢意。本书出版过程中，地质出版社的孙亚芸及其他编辑付出了大量的辛勤劳动，在此亦向他们表示衷心的感谢。

最后还要感谢我的先生郭同章多年来对我工作以及本书稿的支持、帮助。

尽管在编写过程中尽了最大努力，但因作者水平有限，疏漏、不足甚至错误之处难免，敬请专家和读者批评指正。

李 冰

2005 年 8 月于北京

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 引言	(1)
第二节 起源与发展	(2)
第三节 现状与发展趋势	(7)
第二章 ICP - QMS 仪器结构与原理	(14)
第一节 基本原理	(14)
第二节 仪器基本结构	(14)
第三节 真空系统	(35)
第四节 其他样品引入附加装置	(37)
第三章 ICP - MS 分析性能与基本概念	(40)
第一节 分析性能	(40)
第二节 仪器测定条件和参数	(40)
第三节 几个常用基本概念和术语	(43)
第四节 元素分析	(48)
第五节 仪器维护与保养	(50)
第四章 扇形磁场等离子体质谱仪 (ICP - SFMS)	(54)
第一节 引言	(54)
第二节 一般概念	(55)
第三节 基本原理	(55)
第四节 ICP - SFMS 仪器类型	(56)
第五节 ICP - SFMS 仪器分析特性	(60)
第六节 应用	(64)
第五章 飞行时间等离子体质谱 (ICP - TOFMS)	(66)
第一节 引言	(66)
第二节 基本原理	(67)
第三节 仪器概述	(68)
第四节 分析性能	(71)
第五节 应用评价	(72)
第六章 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA - ICPMS)	(74)
第一节 引言	(74)
第二节 激光器工作原理	(75)

第三节	激光剥蚀器系统	(75)
第四节	激光器类型	(76)
第五节	样品制备	(78)
第六节	应用	(79)
第七章	干 扰	(85)
第一节	质谱干扰	(85)
第二节	非质谱干扰 (基体效应)	(104)
第八章	常用的地质样品处理方法	(107)
第一节	引言	(107)
第二节	样品处理器具和试剂	(107)
第三节	酸溶法	(109)
第四节	酸溶和微熔融结合法	(116)
第五节	熔融分解法	(116)
第九章	地质样品中痕量超痕量元素分析	(120)
第一节	概述	(120)
第二节	封闭压力酸溶 ICP-MS 测定地质样品中 47 个元素	(122)
第三节	乙醇增强-电感耦合等离子体质谱法直接测定地质样品中碲	(127)
第四节	碱熔 ICP-MS 分析稀土及 Nb, Ta, Zr, Hf 等元素	(132)
第五节	半熔法 ICP-MS 测定土壤、沉积物中溴碘	(136)
第六节	稀氨水密封溶解 ICP-MS 测定土壤、沉积物及生物样品中碘	(140)
第七节	碳酸盐岩石中痕量元素分析	(142)
第八节	天然水中痕量元素分析	(144)
第九节	植物和生物样品中痕量稀土元素分析	(147)
第十节	原油中超痕量稀土元素分析	(151)
第十一节	高纯稀土中稀土杂质分析	(153)
第十章	铂族元素分析	(156)
第一节	概述	(156)
第二节	地质样品中铂族元素分析	(156)
第三节	镍铈试金法	(163)
第四节	铂族元素同位素比值分析	(169)
第五节	其他应用	(172)
第十一章	同位素比值分析	(173)
第一节	引言	(173)
第二节	同位素比值测定精密度	(173)
第三节	影响同位素比值分析的因素	(176)
第四节	同位素比值分析应用	(179)
第五节	同位素稀释法	(183)

第十二章 ICP - MS 联用技术在形态分析中的应用	(187)
第一节 概述	(187)
第二节 形态分析的定义	(187)
第三节 研究现状	(189)
第四节 色谱分离技术与 ICP - MS 联用在形态分析中的应用	(190)
第五节 顺序提取技术	(192)
第六节 几种重要环境元素的化学形态分析	(193)
附录 1 电感耦合等离子体质谱分析方法 (ICP - MS) 通则	(200)
附录 2 电感耦合等离子体四极杆质谱仪 (ICP - QMS) 检定规程	(216)
附录 3 不同型号 ICP - MS 仪器技术指标	(223)
附录 4 天然同位素表	(236)
附录 5 常用同位素标准物质比值	(243)
附录 6 ICP - QMS 多原子离子干扰汇总表	(244)
参考文献	(248)

第一章 绪 论

第一节 引 言

自 1980 年由美国 Iowa 大学 Ames 实验室的 Houk 和 Fassel 以及英国 Surrey 大学的 Gray 等人联名发表的“里程碑”文章以来 (R. S. Houk 等, 1980), 电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 迅速发展成为一种应用广泛且受到高度评价的分析技术。它以独特的接口技术将杰出的 ICP 离子源与质谱仪所具有的灵敏、快速扫描以及干扰较少的优点相结合, 形成一种元素和同位素分析技术。该技术以其灵敏度高, 检出限低, 可测定元素多, 线性范围宽, 可进行同位素分析, 应用范围广等优势被公认为最强有力的痕量超痕量无机元素分析技术。1993 年, 在为隆重庆祝第一台商品化 ICP - MS 仪器问世 10 周年而举行的美国“匹兹堡化学年会”上, Houk 因对 ICP - MS 的重大贡献而荣获了当年的 Maurice F. Halser 奖。他在颁奖会上说: “我只不过是实现了用‘同位素’代替‘波长’”。而这一“代替”却使仪器的分析能力跨越了几个数量级。

从各种国际分析化学会议和分析化学期刊上涌现出的学术文章数量不仅可看出 ICP - MS 技术被高度重视的程度, 同时也可看到该技术的日趋成熟。目前, 该技术已被广泛地应用于地质、环境、冶金、生物、医学、工业等各个领域, 成为最有冲击力的分析技术。Koppelaar 博士曾在 Analytical Chemistry 的基础评论“Atomic Mass Spectrometry”中诙谐地说: “It has truly become a technique for the masses”。

应该说, 电感耦合等离子体 (ICP) 功不可没。早在 20 世纪 70 年代初, 人们都说是 ICP 给原子发射光谱法 (AES) 带来了新生。的确, ICP - AES 的迅速发展及被广大实用分析化学工作者和光谱工作者所接受并广泛应用的事实已经证明了 ICP 是优越的光源。而从 80 年代起, 它又一次以其最佳离子源的强劲优势, 使无机质谱法焕发了青春。等离子体和质谱仪的强强联姻所带来的巨大冲击力已远远超出了该技术的先驱者们的预期目标 (Gray, 1974; Houk, 1980; Douglas 和 French, 1981; Douglas, 1983)。

尽管按照检测技术 (原理) 归类的常规, ICP - MS 技术似乎应该归类于“质谱”, 但有趣的是, ICP - MS 技术从问世至今, 在许多分析化学会议和文献中, 更多的是随 ICP 与“原子发射光谱”归为一类。这是因为, 尽管质谱法所依据的原理与一般光谱法并不相同, 但其把不同质荷比的离子分别聚焦并分辨开的过程 (质量色散) 与光谱法中把不同波长的辐射分别聚焦并分离的过程 (波长色散) 有些类似。另外一个重要因素是许多从事 ICP - MS 的分析专家大多是从 ICP - AES 转过来的。正如 Houk 所言, 光谱工作者把四极杆质谱仪看作是一台扫描单色仪, ICP - MS 只不过是将其中的“波长”替换成了“同位素”而已。比如, 绝大多数 ICP - MS 研究文章都集中在著名的分析期刊《原子光谱分析杂志》(Journal of Analytical of Atomic Spectrometry) 以及各种类型的等离子体光谱国际会议中。有关书籍也是这样。早在 20 世纪 80 年代, 由 Akbar Montaser 等人编写的《感耦等离子体在原

子光谱分析中的应用》(Montaser, 1987)一书中,就将 ICP-MS 包纳其中,并认为以 ICP 为基础的主要分析方法,即 ICP-AES 和 ICP-MS 已接近元素分析的一整套理想要求:

- (1) 可适用于所有元素。
- (2) 能在不改变操作条件的情况下,在主、次、痕量和超痕量浓度水平下进行同时或快速顺序多元素测定。
- (3) 没有元素间的干扰效应。
- (4) 可适用于微升或微克量的样品分析。
- (5) 可在最低限度的前处理情况下适用于固体、液体和气体的分析。
- (6) 能提供快速分析,适用于过程控制。
- (7) 能达到可以接受的精密度和准确度。

10 多年后,由 Steve, J. Hill 等人(1999)编写的《等离子体波谱及其应用》一书,更是将以 ICP 为基础的分析方法,即 ICP-AES 和 ICP-MS 统称为“等离子体波谱”(Inductively Coupled Plasma Spectrometry)。毋庸置疑,到目前为止,ICP 的确具有最大的冲击力。不管它在分析化学中独树一帜还是归属于哪里,这都不重要;重要的是它已经稳健地步入了波谱分析学领域的最前沿,已经并将继续对分析化学产生重大影响。

第二节 起源与发展

从 1980 年第一篇 ICP-MS 可行性文章发表到 1983 年第一台商品化仪器的问世只有 3 年。如此快的速度与两个主要事实有关:一是该技术所用的 ICP 和四极杆质谱仪系统是已经成熟的技术,甚至接口部分也有早期的分子束采样理论和技术可借鉴;二是早期的各种研究工作以及分析家们的密切合作推动了研究的进程。

电感耦合等离子体(ICP)和质谱(MS)技术的联姻是 20 世纪 80 年代初分析化学领域最成功的创举,也是分析科学家们最富有成果的一次国际性技术合作。早在 1975 年,当时在英国 ARL 公司供职(后来英国 Surrey 大学)的 Gray 博士通过自己的实验证明,在常压下工作的等离子体可以用作质谱仪的离子源,以利于简化质谱分析的操作和缩短测定所需的时间。美国 Iowa 州立大学 Ames 实验室的 Fassel 教授及其博士研究生 Houk 等人借鉴 Gray 所做的毛细管电弧直流等离子体与质谱仪结合的杰出工作(Gray, 1975),开始了对 ICP-MS 的研究。从 1978 年到 1982 年期间,Gray 和 Houk 等人建立了密切的 ICP-MS 项目合作关系,并取得了显著的成果,他们联名发表了如上所述的第一篇 ICP-MS 研究成果,即被公认为 ICP-MS “里程碑”的文章《Inductively Coupled Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements》。该文章首次发表了他们在 ICP-MS 方面的研究成果。稍后,Gray 博士和英国地质调查局的 Date 博士将他们的毛细管电弧直流等离子体(DCP-MS)的研究转向 ICP-MS。同时,加拿大多伦多大学的 Douglas 和 French 也将研究微波感应等离子体质谱(MIP-MS)的工作(Douglas 和 French, 1981)转向 ICP-MS,并成功地解决了 Houk 和 Gray 等人所遇到的“界面层采样”难题,实现了使 ICP-MS 从理论研究走向实际应用的重大转折——“连续流采样”(Douglas, 1983)。此期间,美国、英国和加拿大这三个研究小组平行开展了 ICP-MS 的基础理论研究和应用基础理论研究工作,并发表了大量研究文章。1983 年,加拿大 Sciex 公司和英国 VG 公司同时推出各自的第一代

商品仪器 Elan 250 和 VG PlasmaQuad。鉴于此, 几乎所有评述 ICP - MS 发展历史的文章都用“几乎同时起源于 3 个实验室”、“共同发明”等措辞来客观地评价 ICP - MS 的渊源。

与任何技术一样, ICP - MS 的起源和发展也是基于实际分析的需求以及对已有技术局限性的攻关突破过程。

如上所述, ICP 的确是原子发射光谱极好的光源。ICP - AES 具有多元素同时分析, 灵敏度较高, 基体干扰较轻, 分析速度快, 易与多种进样技术结合等优点。从 1974 年第一台 ICP - AES 进入市场以来, 该技术迅速发展并为广大分析工作者所接受。但同时人们也已注意到, 由于原子发射光谱法本身的局限性, 即光谱干扰通常比较严重, 仪器系统的杂散光等背景噪音也比较大, 对有些复杂基体中痕量和超痕量元素来讲, 信背比以及相应的检出限并不是很理想。科学家们从 ICP - AES 的光谱分析线大多选用离子线这一特征得到启示, 等离子体应该也是一个理想的元素离子源。

在各种用于多元素分析的波谱分析方法中, 质谱法具有谱图简单、分辨率适中和检出限较低的优点。采用真空射频 (RF) 火花为离子源的火花源质谱法 (SSMS) 已被广泛地应用于痕量元素分析, 它可提供固体样品中 ng/g 级或更低的元素检出限。在它的谱图中, 每个元素同位素仅存在有限的单电荷离子、多电荷离子和简单的多原子离子峰, 如: M^{2+} 、 MO^+ 、 MOH^+ 等。因此, 基体元素产生的离子峰干扰相对较少。但有一些因素限制了 SSMS 技术的广泛应用, 如成本高、精度较差 (采用相板记录、测量), 最重要的是分析速度慢, 样品用导电固体 (对非导体固体物料用石墨粉或铝粉作为导电材料) 压制电极, 且样品制备需要繁琐的一套程序和较高的技术, 在分析含量极低的成分时, 每天最多只能做几个样品。上述缺点主要是由于所使用的离子源所限。首先, SSMS 的离子源是射频火花源 (不具备电感耦合等离子体那样的有利于样品引入、蒸发、激发、电离的轴向环形通道); 其次, 火花源是置于真空条件中, 不利于样品引入等操作, 而且在真空中很难控制能量向样品传输。所以, 既要使难熔基体元素适当地解离, 同时又要避免使二次及更高次电离电势较低的元素多次电离是十分困难的。元素分析要求离子源能使样品尽可能完全地解离, 产生单电荷离子的产率要高, 多原子离子和多电荷离子的产率要低, 这些要求在一定程度上是相互矛盾的。

尽管当时人们已经从发射光谱的良好应用中认识到常压直流 (DC) 和射频 (RF) 等离子体作为质谱离子源的潜力 (Gray, 1989), 但如何实现从高温常压离子源中提取离子是一个无法回避的难题。鉴于早期的分子束采样理论和技术方法 (Knewstubb, 1963; Hayhurst 和 Sugden, 1966), Gray 等 (1974, 1975) 开始了一个小型毛细管直流电弧源中提取离子, 用小型四极杆质量分析器和通道式离子检测器进行分析的可行性研究。初步的研究工作取得了可喜的研究结果, 从金属样品上获得了有代表性的谱图。尽管由于当时采用的是直流等离子体做实验, 结果并未达到令人满意的灵敏度, 但它却是 ICP - MS 发展史上的重要起点。因为它证明了从常压高温离子源提取离子这个新概念是有前途的。很快, Gray 也认识到了采用 ICP 这样更高温度的等离子体的必要性 (Gray, 1978)。同时, Gray 等人的直流等离子体研究成果吸引了美国和加拿大两国的研究人员, 并相继展开了有关研究。美国研究人员采用的是 ICP, 而加拿大研究人员开始采用的是微波诱导等离子体 (Douglas 和 French, 1981), 后来也改用 ICP (Douglas, 1983)。在此期间, 美英建立了密切的项目合作关系, 并取得了重要成果。

ICP - MS 仪器所使用的感耦等离子体除了炬管朝向和线圈接地方式外, 与 AES 中使用的 ICP 基本相同。所使用的质量分析器、离子检测器和数据采集系统又与四极杆 GC-MS 仪器相类似。即使是 ICP - MS 仪器的创新部分, 在常压下将 ICP 产生的离子传输到真

空中的质量分析器接口部分也类似于早期分子束研究中所使用的系统。但是，在它的研制过程中也存在许多需解决的特殊问题。

首先要解决的难题就是接口技术。也就是说如何将等离子体中高温、常压下的离子有效地传输到高真空、常温下的质谱仪，这需要一个连接两部分的特殊接口。当时的问题集中于必须提供一个入射孔，其坚固耐用的程度足以在等离子体中心通道和第一级真空系统之间形成界面，同时，这个入射孔的孔径要足够大，以避免在它前面形成一个冷界面层。这就要求其孔径为0.2mm或更大，同时还需要改进抽气能力以抽取进入的气体。这个问题通过在真空系统中装置一个中间膨胀级而得以解决。这级真空由一个机械泵维持，其压力大约为2mbar^①。这一步骤首先在Surry大学实现，并在1981年获得了第一个ICP谱图，真正展现了在ICP源上所预期的性能(Gray, 1982; Date和Gray, 1983a; Gray和Date, 1983b; Gray, 1986a)。

早期的接口设计经历了从“界面层采样”到“连续流采样”的过程，两种主要的差别在于采样孔径的大小。当等离子体与采样锥接触时，由于温度梯度和流速梯度存在，界面上形成热流界面层。当采样孔径很小，接近界面层厚度时，就形成“界面层采样”。这时要从可能出现离子团反应的过冷区采集离子，从而使最终测定信号的准确性受到干扰。Houk和Gray最初的接口装置，采样孔径只有0.05mm，属于“界面层采样”。当采样孔径大于界面层厚度较多时，便形成了连续自由喷射条件下的“连续流采样”。Douglas和French(1983)首先将采样孔加大到0.41mm，并采用了两极独立的真空系统，实现了连续采样。这一技术很重要，因为只有这样才能采集到不受干扰的离子。

ICP-MS的离子采集接口设计是以分子束采样理论为基础的，这是否完全适合高温等离子体采样过程，应用过程中的基体效应与接口技术有无关系，在仪器商品化的几年后，分析家们又回过头来重新研究这些问题。Douglas和French(1988)应用分子束采样理论和自由喷射膨胀过程，通过计算得出等离子体的组成在最初的膨胀阶段处于“冻结”状态，在适当的位置可以截取到保持“原始”状态的离子的结论。Lim和Houk等(1989)通过试验证实了这种理论。文章指出，在自由膨胀的寂静区(zone of silence)，几乎没有观测到中性的Na或激发态的Ba⁺的荧光。这表明，在寂静区几乎没有发生离子-电子的再复合或碰撞激发过程。Gray(1989)进行的实验提供了很清楚的图片，展示了发生在采样孔后的这种气体自由膨胀状态。等离子体气流进入真空室后由于压力差和锥形孔径自由膨胀形成被称作柱状激波(barrel shock)所包围的喷射柱，柱外称为“背景区”，柱内称“寂静区”，柱下游称为“马赫终止带”(mach disk)。马赫带是由于喷射气流中快速运动的原子和背景气体之间的碰撞引起的原子再加热并发生发射，其特征是气体分子到此后运动速度忽然下降，气体再次被加热，于是温度回升(大约2200K)，这时各种反应又趋频繁。所以要想保证采集到“原始”状态的离子，采样锥和截取锥之间的距离是非常重要的参数。根据计算，其间距应位于马赫终止带起始位置的2/3处(Jarvis等, 1992)。

在ICP-MS的早期研制中，减少等离子体和采样锥间的放电也是很关键的一步。因为在射频线圈和等离子体之间的电容耦合会产生几百伏的电压差。在ICP-MS中，这种电压差将在等离子体和接口之间导致二次放电现象。这种二次放电现象会引起许多问题，比如双电荷干扰离子的增加，离子动能扩散，采样锥口二次电离离子的产生，锥的寿命减少等。因此，必须采

① 1bar = 10⁵ Pa。

取一定措施以保持接口区域尽可能接近零电位。最初的接口系统等离子体电位高于地电位约 30V，在接地方法和线圈设计上的改进减小了这个电位（Gray 等，1987；Houk 等，1987）。加拿大研究人员采用了另一种精巧的线圈接地方法使等离子体电位接近于零（Douglas 和 French，1986）。1992 年惠普公司（现 Agilent 公司）采用的 Shield Torch 屏蔽炬技术使等离子体电位更加趋近于零电位。VG 公司采用的 Screen Torch 技术也是为了同样的目的。

最初推向市场的 ICP - MS 商品仪器是英国 VG 的 Surrey 系统和加拿大的 Sciex 系统。这两种平行研制的商品仪器系统在细节上虽然有许多不同之处，但基本上是相似的。SciexElan 仪器和 VG PlasmaQuad（基于 Surry 型）的主要不同之处：一是负载线圈的接地方式。Elan 系统采用一个带中心抽头的负载线圈，或在其最新仪器的匹配箱中采用一个虚拟中心抽头，从而将线圈和等离子体间由于电容耦合而产生的等离子体电位上升得以平衡，因而等离子体喷焰在接近地电位条件下进入接口（Douglas 和 Franch，1986；Fulford 和 Douglas，1986；Houk 等，1987）。其他类型的仪器都简单地将通常使用的两匝负载线圈的一端接地，使等离子体对地产生一个大约 5V 的电位。两个系统使用了相类似的接口级从等离子体中提取气体，这级压力约为 2.5mbar。两个系统的提取小孔均在该级的水冷前板上，其孔径为 1.0 或 1.2mm。在此小孔后，安有截取锥，锥孔与小孔处在同一轴线上，两孔相距 6 ~ 7mm。截取锥具有很陡的锥度，它选择来自第一小孔的膨胀射流的中心部分，并让其通过截取锥孔进入下一级真空。在下一级真空中装有一组静电透镜系统，其作用是将膨胀离子云聚焦成束后进入质量分析器。

两系统对第二级真空的处理也有所不同。在最早的 Elan 系统中，是将第二级真空作为最后一级真空，其中容纳了透镜系统、质量分析器和离子检测器。这级真空的压力必须保证四极杆分析器和倍增器在施加高压的操作过程中不致产生电弧，同时还使由于离子束与真空中存在的气体分子的碰撞而产生的散射不致过于严重。这级真空采用一个大型液氮低温泵将真空度维持在略高于 1×10^{-5} mbar。在四极杆前的离子透镜系统中，轴向上有一个光子阻挡片，其透射在四极杆入射孔上的阴影防止了来自等离子体的光子到达倍增器而产生较高的背景计数。离子沿阻挡片偏转，然后再回到轴向来，但导致在离子透镜中产生一些质量歧视效应。在 VG PlasmaQuad 系统中，第二级真空直接位于截取锥之后，且只容纳离子透镜系统。该离子透镜系统将离子束聚焦并通过一个 2mm 直镜的差压孔将离子传输至装有四极杆和倍增器的最后一级真空。第二级真空（中间级真空）用一个大蒸汽泵维持，真空度低于 1×10^{-4} mbar。透镜系统的轴向上也有一个光子阻挡片，但由于透镜后面的差压小孔相对较小，所以光子阻挡片也较小，被阻挡的离子束也较小。对沿阻挡片边缘通过的离子没有予以聚焦，因而质量歧视效应较小。最后一级真空也用一个蒸汽泵维持，最终压力约为 2×10^{-6} mbar。

早期这两种仪器系统的倍增器响应的数据处理方法也不同。由于倍增器的脉冲计数率的线性范围一般从背景的 5 ~ 50Hz 到 1MHz 以上，所以超过此范围，检测器和电子学的死时间将导致脉冲速率与浓度的非线性关系。四极杆是一个顺序分析器，因此，必须依次对感兴趣的质量进行扫描，并在一个测量周期内采集离子。解决这个问题最简单的方法是通过计算机的控制程序以驱动分析器依次通过每个质量，并将该质量处的响应存储在相应的存储地址上。通常在每个元素质量范围内选择几点。当时 Elan 仪器使用的是跳峰（hopping）操作方式，这对多元素分析和同位素比值的测定是非常方便的。但数据存储是以连续的计算机存储器寻址方式操作，而数据存储所涉及的时间常数限制了对整个质量范围进行快速扫描。为了解决这个问题，在 Surry 的研究工作中采用了一个多道计数器。选

择一个高的扫描速率，以避免等离子体的不稳定。可获得的最大扫描速率由四极杆控制电路的时间常数来决定，容许在元素周期表的整个质量范围内作 $250m/z$ 全扫描的实用上限仅为 0.1 秒。他们采用一个以多通道计数方式 (MCS) 工作的多道分析器 (MCA) 作为采集得到的计数的缓冲存储器。多道分析器具有足够快的速度进行全谱扫描，并把采得的计数分存在 2K 或 4K 的存储器中，因而，可在 0.1 秒内对每个峰上的 10 点或更多的点进行积累，并能勾出一个轮廓分明的谱图，当需要时还可将扫描谱图加以显示，从而可在样品中发现前所未料到的元素。在最初的 VG PlasmaQuad 仪器中就采用了这个系统，但在以后的几代仪器中同时也提供了跳峰功能。自从这两大厂家的仪器被推向市场以来，各自都在不断发展、完善自己的系统。1990 年初，两公司都推出最新的一代仪器，在高真空室也都使用了涡轮分子泵。

从第一台商品仪器问世起，生产 ICP-MS 仪器的厂商由最初的两家增加到至少 10 家以上。不同厂家的仪器不断升级换代，不断推出适应市场需求的新产品。各种型号仪器的基本结构与早期仪器相似，但构件细节不断完善。在灵敏度、精密度、可靠性、抗干扰能力、自动化程度等方面有了很大的突破。主要体现在以下方面：

(1) 背景降低，灵敏度提高：现代仪器由于在等离子体工作模式（比如热等离子体高灵敏度模式）、离子透镜聚焦系统以及电子倍增器方面的改进，不仅离子传输效率大大提高（灵敏度提高），而且背景显著降低。第一代仪器对中质量镧系元素单同位素一般能产生 10^7 cps/ppm^① 的计数。而现代仪器可以提高 500 倍以上，甚至可达到大于 2×10^9 cps/ppm。仪器背景噪音（连续谱背景噪音）也从每秒几千计数降低到每秒少于 10 个计数，最低可达 0.1 计数。由于灵敏度和背景的改善，所以对于特定元素的检出限也从第一代仪器的 10×10^{-12} (1ppt = 10^{-12} g/g = pg/g) 降低至小于 10×10^{-15} (1ppq = 10^{-15} g/g = fg/g)，使用更有效的进样系统和优化条件，可以得到低于 1×10^{-15} 的溶液检出限 (Longerich, 2001)。

(2) 线性动态范围扩大：早期仪器多使用通道式电子倍增器，动态范围只有 6 个数量级。现代仪器使用双模式不连续打拿极电子倍增器，以脉冲和模拟信号方式同时测定同一样品中低浓度和高浓度的元素含量。准确检测的动态线性范围高于 8 个数量级。最新的 Varian ICP-MS 仪器则采用一种全数字电子倍增器，并且运行中采用自动改变离子透镜偏压以改变灵敏度，从而达到 9 个数量级的动态线性范围，不用对两种计数模式的交叉进行校正。

(3) 多原子离子干扰的克服：现代 ICP-MS 仪器在克服多原子离子干扰方面有了较大进展。除了在软件设计上增加了详细的干扰信息、校正公式和质量监控等措施外，在仪器硬件方面采取了一些先进设计，比如采用冷等离子体、屏蔽炬、碰撞反应池 (CRC) 等技术消除或减少多原子离子干扰问题。

(4) ICP-MS 联用技术发展：近年来，ICP-MS 连用技术发展很迅速。一些仪器在硬件和软件方面都考虑到了联用技术。比如，ICP-MS 与气相色谱、液相色谱、毛细管电泳等分离技术联用的接口，与激光剥蚀联用的接口等。仪器除了标准配置外，还提供多种可选件，比如耐氢氟酸的进样系统，有机分析系统，环境分析接口等。

(5) 仪器自动化程度高：仪器的一些设计细节也在不断改善，结构更加合理、使用更加方便。尤其是在软件设计上实现了从等离子体参数设置到点火、调谐、分析操作全部

① 1ppm = 10^{-6} 。

自动化,集成软件系统操作简易,数据处理管理更为灵活。真空系统也采用涡轮分子泵代替早期的扩散泵,减少了油蒸汽污染系统的可能性,优良的工作真空可以保证获得较少拖尾效应的高质量质谱。ICP-MS 接口稳定,易于维护。样品引入系统外置,易于操作更换。

第三节 现状与发展趋势

从第一台商品仪器问世至今,ICP-MS 发展相当迅速。从最初在地质科学研究的应用迅速发展环境、冶金、石油、生物、医学、半导体、核材料分析等领域。尽管 ICP-MS 技术已经是比较成熟的技术,但近年来有关仪器分析性能的研究和改进一直没有停止。比如围绕着解决四极杆 ICP-MS 的多原子离子干扰新途径的研究(如动态碰撞/反应池技术)以及提高同位素比值分析精密度的新途径(如多接收器扇形磁场等离子体质谱仪和时间飞行等离子体质谱仪),各种联用技术在形态分析和微区分析中的应用等。早在 1994 年,著名分析家 Horlick 曾在当年的欧洲冬季等离子体会议上做了“Inductively coupled plasma mass spectrometry: Has it matured already?”的精彩发言。他根据 Laitinen 把莎士比亚关于人类的 7 个时期与每个分析方法从孕育、诞生到过时所经历的 7 个阶段相比拟并沿用到 ICP-MS 中,提出 ICP-MS 已经发展到了第 5 个阶段即成熟期,现正处于第 6 阶段即对科学原理的进一步深入理解及反馈阶段。在这个阶段,分析家们又在考虑这样一些问题:什么是元素分析的最好技术?ICP、MIP、GD、ES 哪一种离子源最好?四极杆质谱仪(Quadrupole)、扇形磁场质谱仪(Sector)、飞行时间质谱仪(TOF)、离子阱(Ion trap)、傅立叶变换质谱仪(FTS-MS),哪一种质谱仪最好?什么是测定溶液样品组成的理想分析体系?也就是说不仅仅测定元素含量,而是以提供溶液中的阴离子、阳离子、不同价态的原子或分子形式的信息为目标。

近年来,随着人们对四极杆 ICP-MS 技术内在缺陷的研究革新,等离子体质谱的分析性能,尤其是同位素分析能力有了显著进步,使分析家们认为有必要对等离子体质谱技术和传统的热电离质谱(TIMS)的“position”重新评价(redefined)(Barnes 等,2000)。

当然,目前“ICP-MS”的概念,已经不仅仅是最早起步的普通四极杆质谱仪(ICP-QMS)了。它包括后来相继推出的其他类型的等离子体质谱技术,比如高分辨扇形磁场等离子体质谱仪(ICP-SFMS)、多接收器等离子体质谱仪(ICP-MCMS)、飞行时间等离子体质谱仪(ICP-TOFMS)以及离子阱三维四极等离子体质谱仪(DQMS)等。四极杆 ICP-MS 仪器也不断升级换代,由于诸如动态碰撞反应池(DRC)等技术的引入,分析性能大大改善。各种联用技术,如液相和气相色谱以及毛细管电泳等分离技术与 ICP-MS 的联用,激光剥蚀 ICP-MS 等联用技术发展迅速。

有人在 2000 年冬季等离子体光谱化学会议上(Winter Conference on Plasma Spectrochemistry)就曾预言过,“新的世纪将是 ICP-MS 仪器急剧增长(proliferation)的时代”(Barnes 等,2000)。目前,国内外各领域的许多实验室已拥有数千台不同类型的 ICP-MS 仪器,其数量仍将持续上升。不过,四极杆 ICP-MS 仍然是目前使用最多最普及的常规分析技术。Katie Cottingham(2004)对当今 ICP-MS 仪器做了题为“ICP-MS: It's Elemental”的概括性评述。作者列举了目前主要仪器厂家的最新 ICP-MS 仪器(表 1-1 至表 1-3)。据粗略估计,四极杆 ICP-MS 大约占 ICP-MS 仪器总销售量的 86%;扇形磁场和飞行时间系统分别占 13%和 1%。

表 1-1 四极杆 ICP-MS 仪器

仪器名称	7500cs	ELAN DRC II	X 系列	Varian ICPMS
生产厂家	Agilent Technologies 395 Page Mill Rd. P. O. Box 10395 Palo Alto, CA 94303 www.agilent.com	PerkinElmer Life and Analytical Sciences 710 Bridgeport Ave. Shelton, CT 06484 www.perkinelmer.com	Thermo Electron ICP - MS Facility Ion Path, Road Three Winsford, Cheshire, CW7 3BXU. K www.thermo.com	Varian, Inc 3120 Hansen Way Palo Alto, CA94304 - 1030 www.varianinc.com
价格 (美元)	190000	191923	170000	150000
立式或台式	台式	立式	台式	立式
分辨率	10% 峰高处 < 0.5	10% 峰高处 < 0.5	常规为 0.75 amu, 可 调至 0.2 amu	500 或 0.5 ~ 1.5 amu
丰度灵敏度 高质量端 低质量端	5×10^{-7} 1×10^{-6}	优于 1.0×10^{-7} 优于 1.0×10^{-6}	5×10^{-7} 1×10^{-6}	1×10^{-7} 1×10^{-6}
精密度 (RSD)	20min < 2%	4h < 4%	2h < 3%	20min < 2% 4h < 4%
扫描速度 (amu · s ⁻¹)	2400	2400	5000	2000
线性动态范围 (数量级)	9 高速对数放大器	9 一次连续扫描	9	9
碰撞池技术	专有的八极杆反应池 系统	专有的动态反应池	六极杆反应池	目前尚无, 但在接口 区和样品引入系统的 干扰显著降低
检测器类型	高速对数式的同时双模 式电子倍增器	不连续打拿极检测器	不连续打拿极电子倍 增器	全数字不连续打拿极 电子倍增器
色谱接口	GC、LC、CE	标配 LC, 选配 GC	GC, LC 双向通讯	LC
特征	灵敏度极高, 可获得最 低检出限; 反应气 (H ₂ 、He) 简单, 从 而可限制副反应产生的 干扰; 与样品基体无 关, 在一组反应池条件 下即可消除多原子离子 干扰; 还有其他型号	单离子透镜自动对每个 元素即时最佳化; 专利 技术保证最大限度地去 除干扰; 锥和透镜的快 速拆卸更换使维护最小 化; 3.0 版本的软件操 作简便, 按键最佳化; 还有 ELAN9000 和 ELAN DRC 等型号	分辨率可调; 低多原 子离子干扰的接口设 计; 宽动态测量范 围; 智能监控样品提 升和系统清洗; 同一 样品采用扫描和跳峰 方式采集数据; 一次 实现半定量和定量分 析; 还有其他型号	专利技术的 90° 反射 离子透镜系统, 能达 到灵敏度 10 亿计数/ 秒, 低背景低干扰; 检测器的计数率上限 比标准脉冲计数倍增 器高 2500 倍; 全脉 冲设计避免了复杂耗 时的模拟脉冲交叉 校准

(引自 Cottingham, 2004)