

电感耦合等离子体 质谱手册

HANDBOOK
OF INDUCTIVELY
COUPLED
PLASMA MASS
SPECTROMETRY

[英] K.E. 贾维斯 等著

原子能出版社

**HANDBOOK
OF INDUCTIVELY
COUPLED
PLASMA MASS
SPECTROMETRY**



ISBN 7-5022-1756-8



9 787502 217563 >

ISBN 7-5022-1756-8

O 53 定价: 34.00 元

电感耦合等离子体质谱手册

[英] K. E. 贾维斯

[英] A. L. 格雷 著

[美] R. S. 霍克

尹明 李冰 译

殷宁万 校

原子能出版社

北京

图字:01-96-1438

图书在版编目(CIP)数据

电感耦合等离子体质谱手册/[英]贾维斯(Jarvis, K. E.)等著;尹明,李冰译.

—北京:原子能出版社,1997.10

书名原文: Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ISBN 7-5022-1756-8

I. 电… II. ①贾… ②尹… ③李… III. 电感-耦合-等离子体-质谱 IV. O53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 20694 号

内 容 简 介

本书是迄今为止最为详尽全面地介绍 ICP-MS 技术的专著(Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)的中译本。

全书共分 11 章,前两章介绍了 ICP-MS 发展的简史和仪器的设计思想,ICP 的物理过程,以及仪器操作的基本原理。第 3 章提供了有关仪器选件的详尽描述和信息。第 4, 5, 6 章涉及到 ICP-MS 分析的实际应用,其中重点介绍了液体样品和气体样品的引入技术、ICP-MS 分析中的干扰问题及校准和数据处理方法。第 7, 8 章分别讨论了 ICP-MS 中的样品制备方法和溶液样品的元素分析及其应用。第 9 章着重介绍了 ICP-MS 技术在各种水样分析中的应用。第 10, 11 两章分别介绍了 ICP-MS 在固体样品分析和同位素比值测定中的应用。

本书可供从事地质、农业、冶金、环境、医药、生物、海洋、建材、核工业等领域的分析测试人员参考,亦可作为大专院校有关专业师生的教学参考书。

© 1992 Chapman & Hall

(《Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry》的中文译本是根据与英国 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,1997

原子能出版社出版发行

责任编辑:赵文蕙

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:787×1092 mm 1/16 印张 17.75 字数 432 千字

1997 年 10 月北京第 1 版 1997 年 10 月北京第 1 次印刷

印数:1—1000

定价:34.00 元

译者的话

ICP-MS 技术是 80 年代发展起来的新的分析测试技术。它以独特的接口技术将感耦等离子体的高温(7 000 K)电离特性与四极质谱计的灵敏快速扫描的优点相结合而形成一种新型元素和同位素分析技术, 该技术提供了极低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、分析精密度高、分析速度快以及可提供同位素信息等分析特性。自 1984 年第一台商品仪器问世以来, 这项技术已从最初在地质科学研究的应用迅速发展 to 广泛应用于冶金、石油、环境、生物、医学、半导体、核材料分析等领域, 被称为当代分析技术最激动人心的发展。

近年来, ICP-MS 技术在我国也有了飞跃的发展, 目前国内已有各种型号的 ICP-MS 仪器, 应用研究工作已深入到各领域, 因此, 我们认为有必要出版一部有关 ICP-MS 方面的译著, 以推动该技术在我国的普及和发展。

《Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry》一书是由世界著名的电感耦合等离子体质谱技术的创始人和权威专家 A. L. Gray 博士, R. S. Houk 教授, K. E. Jarvis 博士, I. Jarvis 博士, J. W. McLaren 博士和 J. G. Williams 博士合著。我们将该书翻译出版, 希望能对我国 ICP-MS 技术的应用和发展有所借鉴。

由于水平所限, 译文难免有错误和疏漏之处, 敬请广大读者批评指正。

一九九七年九月

前 言

自从1983年第一台商品感耦等离子体质谱仪器(ICP-MS)问世以来,该技术已为许多分析实验室迅速而广泛地接受。到目前为止,全世界已装备有400多台仪器。这些仪器在许多学科中正被广泛地应用于地质、环境、水、医学、生物、冶金、核能和工业等方面的样品分析。许多实验室都缺乏进行ICP-MS分析的经验。因此,有必要出版一本既涉及基本理论又包含一些实践经验的手册。这样的手册不仅对新从事该技术的人员,而且对于已具有一些经验并希望进一步扩大这方面知识的用户都将是有益的。因此,我们编写这本书献给不同领域中具有不同经验和实践的读者。

本书的前两章提供了ICP-MS发展的简史,并对仪器设计思想、ICP物理过程和仪器操作的基本原理加以评论。在具备这些背景知识后,用户将能更好地评价该技术的优点和局限性。第3章提供了有关仪器选件的详尽描述和信息,而后几章涉及到ICP-MS样品分析的实际应用。样品是以液体还是固体或气体形式被分析始终是要重点考虑的,有多种样品引入技术可供选择。详细讨论了干扰效应对于分析数据的准确性和精密性的限制。由于样品引入通常是ICP-MS分析的主要限制因素,因此,在第7章中推荐了多种分析方法。虽然目前大多数分析都是以溶液样品形式进行的,但固体样品的直接分析(例如,用激光烧蚀技术将样品引入)将具有巨大的潜力。因此,有一章专门对该技术加以讨论。

我们感谢国家自然环境研究委员会(NERC)给予在英国的ICP-MS研究室的支持。我们的成员之一(RSH)对Iowa州立大学根据No. W-7405-ENG-82合同为美国能源部工作的Ames实验室给予我们的支持表示感谢。

K. E. J.

A. L. G.

R. S. H.

执笔者:

- A.L.Gray 博士** 伦敦大学, Royal Holloway and Bedford New College,
地质系 NERC ICP-MS 研究室, Egham, Surrey, TW20 0EX
- R.S.Houk 教授** 美国 Iowa 州立大学, 化学系 Ames 实验室, Ames, IA 50011
- I.Jarvis 博士** 英国 Kingston Polytechnic 学院, 地质科学系,
Kingston upon Thames, Surrey, KT1 2EE
- K.E.Jarvis 博士** 伦敦大学, Royal Holloway and Bedford New College,
地质系 NERC ICP-MS 研究室, Egham, Surrey, TW20 0EX
- J.W.McLaren 博士** 加拿大国家研究委员会, 环境化学研究所, Ottawa, K1A 0R6
- J.G.Williams 博士** 伦敦大学, Royal Holloway and Bedford New College
地质系, NERC ICP-MS 研究室, Egham, Surrey, TW20 0EX

目 录

前 言

第 1 章	起源和发展	(1)
1.1	引言	(1)
1.2	ICP-MS 系统	(4)
第 2 章	ICP-MS 仪器	(7)
2.1	电感耦合等离子体	(7)
2.1.1	炬管和等离子体	(7)
2.1.2	射频耦合	(8)
2.1.3	样品的引入	(9)
2.1.4	样品的历程	(9)
2.1.5	等离子体布居	(11)
2.1.6	等离子体中的离子分布	(12)
2.1.7	其它等离子体	(14)
2.2	离子的提取	(14)
2.2.1	界面层和空间电荷层	(15)
2.2.2	等离子体电位和二次放电	(16)
2.2.3	超声射流	(17)
2.2.4	气体动力学	(18)
2.2.5	离子动能	(20)
2.3	离子聚焦	(21)
2.3.1	离子透镜的操作	(21)
2.3.2	ICP-MS 中的离子透镜	(22)
2.3.3	空间电荷效应	(24)
2.4	四极杆质谱仪	(25)
2.4.1	四极杆结构	(25)
2.4.2	离子轨迹和稳定性图	(26)
2.4.3	四极杆的质谱特性	(28)
2.4.4	仅施加射频的四极杆	(29)
2.4.5	扫描和数据获取	(30)
2.5	其它质谱仪	(31)
2.6	离子检测	(33)
2.6.1	通道式电子倍增器	(33)
2.6.2	通过脉冲计数的信号测量	(34)
2.6.3	其它检测器	(35)

2.7	需要考虑的真空问题	(35)
2.7.1	气体的性质和流动	(35)
2.7.2	ICP-MS 的真空系统	(36)
2.7.3	ICP-MS 中使用的泵	(37)
第3章	仪器的任选件	(40)
3.1	引言	(40)
3.2	雾化器	(40)
3.2.1	引言	(40)
3.2.2	同心雾化器	(41)
3.2.3	交叉流雾化器	(43)
3.2.4	Babington 型雾化器	(44)
3.2.5	Frit 型雾化器	(45)
3.2.6	超声雾化器	(45)
3.3	雾室	(46)
3.3.1	原理	(46)
3.3.2	操作	(46)
3.3.3	ICP-MS 使用的恒温雾室	(48)
3.4	炬管	(50)
3.4.1	结构	(50)
3.4.2	可拆卸的炬管	(50)
3.4.3	准直	(51)
3.4.4	特殊炬管	(51)
3.5	接口	(52)
3.5.1	引言	(52)
3.5.2	采样锥	(53)
3.5.3	截取锥	(53)
第4章	液体样品和气体样品的引入	(55)
4.1	引言	(55)
4.2	电热蒸发	(56)
4.2.1	原理	(56)
4.2.2	仪器	(57)
4.2.3	操作参数	(61)
4.2.4	ETV-ICP-MS 的应用和分析性能	(63)
4.3	蒸气发生和气相进样	(66)
4.3.1	引言	(66)
4.3.2	氢化物发生	(67)
4.3.3	四氧化锇蒸气发生法	(71)
4.3.4	活性气体	(74)
4.4	液相色谱	(75)

4.4.1	引言	(75)
4.4.2	原理	(76)
4.4.3	仪器、试剂和操作参数	(77)
4.4.4	应用	(77)
4.5	流动注射	(80)
4.5.1	引言	(80)
4.5.2	设备	(81)
4.5.3	样品引入	(81)
4.5.4	操作参数	(82)
4.5.5	应用	(82)
4.6	样品的直接插入	(83)
4.6.1	原理	(83)
4.6.2	应用	(84)
第5章	干扰	(85)
5.1	引言	(85)
5.2	质谱干扰	(85)
5.2.1	同量异位素干扰	(85)
5.2.2	多原子离子	(88)
5.2.3	难溶氧化物	(92)
5.2.4	双电荷离子	(99)
5.2.5	质谱干扰的减轻	(100)
5.3	非质谱干扰	(101)
5.3.1	高盐溶液	(101)
5.3.2	抑制和增强效应	(103)
第6章	校准和数据处理	(105)
6.1	引言	(105)
6.2	一般概念	(105)
6.2.1	质量标度的校准	(105)
6.2.2	准确度、精密度和重现性	(105)
6.3	仪器采集数据的方法	(106)
6.3.1	跳峰方式	(106)
6.3.2	扫描方式	(106)
6.4	响应的线性	(108)
6.5	空白	(108)
6.6	影响信号稳定性的因素	(109)
6.7	定性分析	(110)
6.8	半定量分析	(110)
6.9	定量分析	(111)
6.9.1	外标法	(111)

6.9.2	原始数据的校正方法	(111)
6.9.3	标准加入法	(115)
6.9.4	同位素稀释法	(115)
第7章	ICP-MS 中的样品制备方法	(119)
7.1	引言	(119)
7.2	通则	(119)
7.2.1	实验室设备及实际应用	(119)
7.2.2	无机酸的选用	(120)
7.2.3	定量分析限	(124)
7.2.4	精密度和准确度(对分解方法的评价)	(125)
7.3	分解方法	(125)
7.3.1	敞开式容器酸分解法	(126)
7.3.2	密闭式容器消解法	(133)
7.3.3	碱金属熔融法	(136)
7.3.4	微波消解法	(140)
7.4	分离和预富集方法	(146)
7.4.1	稀土元素	(146)
7.4.2	贵金属	(150)
7.4.3	岩石成因的鉴别(Hf, Nb, Ta, Zr)	(154)
7.5	结论和摘要	(156)
第8章	溶液的元素分析及其应用	(157)
8.1	引言	(157)
8.2	多元素测定	(157)
8.3	地质应用	(160)
8.3.1	稀土元素	(160)
8.3.2	铂族元素	(164)
8.3.3	锆、铌、钽、钼、钽和铀	(168)
8.3.4	钨、钨和铀	(169)
8.3.5	特殊类型的样品分析	(170)
8.4	环境应用	(173)
8.4.1	多元素应用	(173)
8.4.2	单元素应用	(174)
8.5	核科学中的应用	(175)
8.5.1	铀基体	(175)
8.5.2	锂和硼基体	(176)
8.5.3	锆和钨合金	(177)
8.6	工业应用	(177)
8.6.1	金属	(177)
8.6.2	碳氢化合物	(179)

8.6.3	其它类型的样品	(181)
8.7	生物应用	(182)
8.7.1	食品	(182)
8.7.2	动物组织	(183)
8.7.3	医学应用	(184)
8.8	结束语	(185)
第9章	水的 ICP-MS 分析法	(186)
9.1	引言	(186)
9.2	ICP-MS 分析中水样的采集方法	(187)
9.2.1	过滤、酸化和贮存	(187)
9.3	ICP-MS 直接水分析法	(188)
9.3.1	气动雾化法	(188)
9.3.2	电热蒸发和样品直接插入法	(189)
9.3.3	气相注入法	(189)
9.4	采取化学分离和(或)预富集的水分析方法	(189)
9.4.1	海水	(190)
9.4.2	淡水	(190)
9.4.3	在线分离和预富集法	(192)
9.5	校准方案	(193)
9.5.1	外标校准法	(193)
9.5.2	标准加入法	(194)
9.5.3	同位素稀释法	(194)
第10章	固体样品分析	(195)
10.1	引言	(195)
10.1.1	校准方法	(196)
10.2	悬浮液雾化法	(196)
10.2.1	研磨技术	(196)
10.2.2	分散剂	(197)
10.2.3	粒度分布	(197)
10.2.4	悬浮液雾化法的应用	(198)
10.3	激光烧蚀法	(202)
10.3.1	激光	(203)
10.3.2	工作方式	(203)
10.3.3	系统结构	(204)
10.3.4	激光器操作	(205)
10.3.5	样品制备	(206)
10.3.6	校准方法	(206)
10.3.7	干扰问题	(209)
10.3.8	检出限	(209)

10.3.9	实际分析中要考虑的事项	(210)
10.3.10	应用	(212)
10.4	样品直接插入法	(215)
10.5	粉末固体法	(215)
10.6	电弧雾化法	(215)
第11章	同位素比值测定	(216)
11.1	引言	(216)
11.1.1	同位素比值测定的传统方法	(217)
11.2	仪器性能	(217)
11.2.1	灵敏度与计数统计	(217)
11.2.2	死时间	(218)
11.2.3	分辨率和丰度灵敏度	(218)
11.2.4	质量偏倚	(219)
11.3	同位素分析的应用和方法	(219)
11.3.1	锂	(220)
11.3.2	硼	(221)
11.3.3	铁	(223)
11.3.4	铜	(225)
11.3.5	锌	(226)
11.3.6	铍和钼	(228)
11.3.7	铅	(230)
11.3.8	铀	(233)
11.3.9	ICP-MS 在其它同位素比值测定中的应用	(233)
附 录		(235)
附录 1	正文述及的参考物质的来源	(235)
附录 2	天然存在的同位素——有用的数据	(238)
附录 3	术语汇编	(246)
参考文献		(251)

第1章 起源和发展

1.1 引言

对市场需求的洞察和分析乃至为现有科学方法寻求新的应用可能是一门新技术发展为仪器分析的诸多原因。前者的做法很可能是在一段合理的时间内进行科学上和商业上的开发。原来称为感耦等离子体源质谱的新技术就采用这种做法。在名称中采用“源”字是沿用在质谱学中描述不同离子源时所采用的惯例。然而,这项技术被分析化学家们采用时,他们在光学光谱技术中习惯于省略“源”字,而代之以一个破折号。因此,ICP-MS就作为该技术的缩写被沿用下来。

60年代末期,采用电感耦合等离子体源的原子光谱技术曾成为应用于痕量多元素分析的一项非常重要的“有前途”的技术(Greenfield等,1964;Wendt和Fassel,1965)。尽管直至1974年才由美国Applied Research Laboratories生产出第一台商品仪器,但在1970年已有许多公司深入地参与了该技术的研 究,而且已能清楚地看到该技术的潜在市场是相当可观的。当时,该技术被专用于溶液分析并广泛地沿用至今,而且其重要应用主要集中于环境监测、探矿和医学研究。

然而,在1970年人们已经很清楚地注意到,在使用当时的光谱仪分析岩石样品中痕量元素时由于遇到相当高浓度的基体(以固体w/w计,高达约30%)而会出现特殊问题。因此,即使是光谱中普遍出现的基体元素的弱线,由于基体浓度高,也会对待测的痕量元素响应产生明显的干扰。这种情况对富含谱线的基体元素钙来说,产生的干扰尤为严重。从探矿角度对这种潜在制约因素的认识促使人们寻求其它的多元素痕量分析方法,但这种方法仍需保留ICP-AES所具有的样品易于引入和分析快速等特点。

在各种用于多元素分析的波谱分析方法中,著者(Gray,1989a)曾注意到,只有质谱法能同时满足谱图简单、分辨率适中和较低检出限的要求。这些正是复杂基体中痕量测定所要求的。采用真空中射频(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 10^{-6} 或更低的检出限。在它的谱图中,每个元素同位素仅提供很少的单电荷离子、多电荷离子和简单的多原子离子峰,如: M^{2+} , MO^+ , MOH^+ 等。因此,只有很少的由基体元素产生的离子峰干扰痕量元素的测定。大型Mattauch-Herzog质谱分析仪器所提供的分辨率一般足以满足需要。

有一些因素限制了SSMS技术的广泛应用,它们包括成本高、主要采用相板读出、精度较差以及最重要的样品分析速度慢。以导电固体(对非导体固体物料用石墨粉或铝粉作为导电材料)压制物形式的样品,其制备需要较高的技术。在分析含量极低的成分时,每天最多只能做几个样品。

已弄清这些限制因素主要是由于所使用的离子源所致,但文献中关于离子源的研究表明没有更好的选择。元素分析的主要要求是:所用的离子源能使样品尽可能完全地解离,

能产生高产率的单电荷离子, 但多原子碎片和多电荷离子的产率要尽可能低。这些要求在一定程度上是相互矛盾的。在常规离子源操作条件下, 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位较低的元素过分地多次电离是十分困难的。

因此, 人们的注意力转向采用较高离子源压力的尝试。在此压力下, 将能量传输到被测分子以产生适当解离的问题可能不那么难以控制。当时, 人们已认识到常压直流(DC)和射频(RF)等离子体在发射光谱中的应用已显示出这种作用, 特别是 ICP 作为发射源使等离子体中分析物离子有效激发大有希望, 以及必然有高浓度的分析物离子存在。关于从 ICP 不利气氛中提取分析物离子并将它们传输到质谱分析和离子检测所必需的高真空环境的问题看来是难以避免的, 因为等离子体中的温度大约为 8 000 K, 同时, RF 场也很强 (Fassel, 1977)。然而, 由 Cambridge 的 Sugden 研究组提出的从常压下高达 3 000 K 的化学火焰中提取离子的方法 (Knewstubb, 1963; Hayhurst 和 Sugden, 1966) 似乎有可能解决这个问题, 因此, Knewstubb 和 Hayhurst 的意见引起了人们的注意。他们的意见及简单的计算似乎都表明: 惰性气体在大气压下的电等离子体可能是一个很好的离子源。继而, 人们就采用小型四极杆质量分析器和通道式离子检测器对此开展了可行性研究。

由于在著者工作的 ARL 实验室中有现成的装置, 同时电路上并不复杂, 所以在 Liverpool 大学的 J. Moruzzi 领导下, 可行性研究就在一个小型毛细管直流电弧源上进行。毛细管电弧源提供一个小尾焰, 从中可望能提取离子。该源的温度低于 ICP 的温度, 但其放电中心的温度预期要远高于化学火焰的温度, 大约可达 5 000 K。这样的温度应能使一次电离能较低的元素, 如过渡元素高度电离。在最初的研究中, 采用一个辅助电弧从固体金属样品上产生一种颗粒很细的气溶胶, 然后再引至毛细管电弧部分, 进入放电。这个研究表明, 从金属样品上能获得有代表性的谱图, 同时也证明了这种新概念是有前途和希望的。

在可行性研究过程中, 曾向在岩石 SSMS 分析方面有经验的潜在用户进行了咨询, 从而对仪器应达到的性能制定了明确的目标, 见表 1.1。当时认为, 如能达到此目标, 则与当时所能达到的一切性能相比, 将是一大进步。

表 1.1 对新型质谱计的最初的性能设计要求
(1971年3月)

最初设计方案的目的是生产一台具有如下性能的仪器:

- | | |
|----------------|---------------------|
| a. 分析速度: | 4~6 样品/h |
| b. m/z 记录范围: | 6~238 |
| c. 对单同位素元素灵敏度: | 0.1 $\mu\text{g/g}$ |
| d. 精度: | $\approx 25\%$ |

另外, 它应具有如下特点:

- e. 操作者对激发源的控制程度尽可能小
- f. 全质量范围内的自动传输(扫描)
- g. 能打印出 m/z 强度值

这要求研制一台能产生以单电荷、单原子离子为主的激发源, 以及一种能装载多个样品的装置

虽然最初的研究结果是振奋人心的, 但并未提供该技术可能达到的灵敏度。而后, 在 ARL 进行的采用气动和超声两种雾化器引送样品的结果表明, 很低的检出限应该是可达到的, 部分原因是由于获得的背景值非常之低。当时使用了脉冲计数方式的离子检测器。在分析空白溶液时, 在等离子体气体或溶剂所不含元素的质量位置上的计数率几乎为零。从 $\mu\text{g/mL}$ 级标准溶液上获得的信号响应如下: 假定空白溶液的计数率为 1 计数/s, 那么, 各个元素的空白相当浓度值如表 1.2 第三栏所列。对于电离能低于 8.5 eV 的元素来说, 背景值

非常低。若将这些数据换算成固体样品中的浓度,则需用一般为 10^3 的样品稀释因数对这些数据进行校正。即使如此,表 1.1 中的灵敏度要求在一些有利元素上都很容易得到满足。不过,可明显地看出,在 DC 等离子体条件下,电离能高于 8.5 eV 的那些元素的灵敏度则要低得多。另外,由于等离子体气体的放电有一条高温中心通道,在引入的样品中实际上只有一小部分顶着陡峭的温度梯度到达中心,而大部分样品都通过等离子体外部较冷的区域绕过放电。因此,样品经受到的实际有效温度可能只接近于 3 000 K,而不是 5 000 K。所以,不仅实际电离度远低于期待值,而且样品的解离也很不完全,同时基体效应严重。尽管如此,这时期的工作还是说明了采用常压等离子体源在那些能充分电离的元素上可获得高灵敏度(Gray, 1974, 1975)。这也清楚地说明,必须有一个像 ICP 这样的更为合适的较热的等离子体(Gray, 1978)。在 ICP 中,样品被引入一个气体温度高达约 7 000 K 的区域,而在直流等离子体中电离较差的元素在 ICP 中的电离度相应地要高。因此,若采用类似直流等离子体所用的离子提取参数,那么,用 ICP 获得的相应空白相当浓度值可预计如表 1.2 第四栏所列。从表中可看出,不仅那些电离能较低的元素空白相当浓度值较低,而且就整个数据来看,也都非常低。看来,ICP 是很值得采用的。

为此,制定了进一步扩大这项研究工作的计划,但与此同时,直流等离子体研究成果的发表(Gray, 1974, 1975)吸引了美国和加拿大两国的研究人员。一些研究项目随之在美、加两国开展。美国研究人员主要采用 ICP,而加拿大研究人员开始采用微波诱导等离子体(MIP)(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,其发展的详细历史和如何共同解决由于 ICP 高温和射频场带来的问题等细节可参见有关文献(Houk 等, 1980; Date 和 Gray, 1981; Douglas 等, 1983b; Gray, 1985a, 1986a, 1989a),这里不再赘述。总之,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相应温度下的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 0.2 mm 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设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 200 Pa。这一步骤首先在 Surrey 大学实现,并在 1981 年(Gray, 1982)获得了第一个 ICP 谱图,真正展现了在 ICP 源上所预期的性能(Date 和 Gray, 1983a; Gray 和 Date, 1983; Gray, 1986a)。当时入射孔曾大到 0.4 mm 或更大,而较大孔径容许使用足够厚的金属材料,因而具有良热导性和长使用寿命。最初这个系统使等离子体电位高于地电位约 30 V,但这并未影响此阶段在一台大型四极杆质量分析器上获得良好的分辨率。随后,在接地方法和线

表 1.2 实验和计算获得的等离子体源质谱仪的背景相当浓度(ng/mL)数据(1975)*

元素	一次电离能 (eV)	毛细管电弧 等离子体实验值	ICP 计算值
Ag	< 8.5	0.03	0.02
Al		0.006	0.003
Bi		0.03	0.001
Co		0.008	0.006
Cr		0.008	0.006
Fe		0.00	0.006
Mg		0.00	0.003
Ni		0.01	0.008
Pb		0.04	0.04
Cd	> 8.5	0.44	0.04
Hg		90	0.1
Se		9	0.03
Zn		1	0.02

* 根据背景计数率为 1 计数/s 的计数结果。

圈设计上的改进减小了这个电位(Gray 等, 1987)。也正是在此期间, 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; Houk 等, 1987)。

1983 年上半年, 最初由英国 VG Isotopes Ltd. 经销的 Surrey 系统和加拿大的 Sciex 系统都推向了市场, 而直至 1984 年在用户实验室里才首次安装了 ICP-MS 仪器。在此以后, ICP-MS 技术迅速地为分析化学家们所接受。到本书写作时, 全世界已有 450 台以上的 ICP-MS 仪器。

1.2 ICP-MS 系统

ICP-MS 仪器所使用的感耦等离子体除了方位和线圈接地方式外, 与 AES 中使用的的基本相同。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 仪器的核心部分, 亦即将常压下 ICP 产生的离子传输到真空下质量分析器的接口部分也类似于分子束研究中所使用的系统。然而, 这种接口是常规实践中未曾用过的一种系统组件, 因此, 在它的研制过程中也存在许多需解决的特殊问题。

加拿大和英国平行研制的两种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。这两种系统以及后来的型号在目前所使用的系统中占有绝大部分。还有一些自制的仪器, 最突出的是 Houk 在 Ames 实验室研制的仪器, 其设计最接近于 Surrey 型。还研制了一些其它仪器, 特别是日本厂商制造的 ICP-MS 仪器, 也都类似于 Surrey 仪器或其改型商品。

这些仪器的主要部件见图 1.1。前面已讨论了等离子体系统, 但应提起注意的是, Sciex Elan 仪器和 VG PlasmaQuad(基于 Surrey 型)的主要不同之处在于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的上升得以平衡, 因而等离子体喷焰在接近地电位条件下进入接口(Douglas 和 French, 1986; Fulford 和 Douglas, 1986; Houk 等, 1987), 其它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为 5 V 的电位。这两种不同的接地方式对分析结果的影响曾在许多学术会议和文献中进行了广泛讨论, 但在实际应用中已被证明并无明显的影响。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 250 Pa。两个系统的提取小孔均在该级的水冷前板上, 其孔径为 1 或 1.2 mm。在此小孔后, 安装有截取锥, 锥孔与小孔处在同一轴线上, 两孔相距 6~7 mm。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。两系统对第二真空级的处理不同。在最早的 Elan 系统(包括 1989 年底安装的所有仪器)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(一个快速脉冲计数式的通道式倍增器)。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 10^{-3} Pa。在四极杆前的离子透镜系统中, 轴向上有一个光子阻挡片, 其投射在四极杆入射孔上的阴