



电感耦合 等离子体质谱 应用实例

王小如 主编



化学工业出版社

电感耦合等离子体质谱应用实例

王小如 主编



化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

电感耦合等离子体质谱应用实例/王小如主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 8
ISBN 7-5025-7556-1

I. 电… II. 王… III. 电感耦合等离子体质谱法-应用 IV. O657. 31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 097208 号

电感耦合等离子体质谱应用实例

王小如 主编

责任编辑: 郎红旗

文字编辑: 丁建华 孙凤英 林 媛

责任校对: 王素芹

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 488 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7556-1

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编 写 人 员

主 编 王小如

副 主 编 陈登云 李 冰

编写人员 (按编写章节顺序)

王小如	荆 森	陈登云	黎先春	何 鹰
王 征	杨妙凤	庄峙厦	李 磊	曹 为
王海娟	路 帆	陈发容	郑晓玲	李 冰
何红蓼	杨红霞	黄志勇	李文龙	戴金凤
张 良	宋秘钊			

前 言

近十年我国分析仪器的现代化已有长足进步，各高校、研究所甚至企业均增加了包括质谱仪在内的大批现代分析仪器，使我国分析、检测技术水平有了很大的提高。但是，如何用好这些价格不菲的仪器，使之物有所值就成为一项非常重要的工作。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 商品仪器在元素分析仪器中是比较昂贵的仪器之一。ICP-MS 自 20 世纪 80 年代面世以来迅速发展，在环境科学、地球科学、生命科学、材料科学、食品科学、石油工业、海洋科学等领域获得了广泛应用，成为痕量分析、元素形态分析、同位素分析的最有力武器。在这 20 多年中，我国 ICP-MS 事业也获得飞速发展。据不完全统计，目前我国各行各业所拥有的 ICP-MS 商品仪器已近 300 台，占国际上总量（约 5000 台）的 6%。与此同时，ICP-MS 研究与应用的队伍亦不断扩大，既包括高校、研究所的研究人员，也包括很多行业与企业的应用人员。这一期间，由 A. L. Gray 等学者所编著的两本 ICP-MS 专著：① Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry（《电感耦合等离子体质谱手册》，尹明、李冰译）；② Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry（《电感耦合等离子体质谱分析的应用》，李金英、姚继军译），对我国 ICP-MS 的研究与应用起到了很好的指导作用。但是由于文中所介绍的应用主要是国外的实例，与我国的实际还有一定的距离。

随着我国各行各业 ICP-MS 仪器的增加、应用研究的积累及研究队伍的成熟，迫切需要一本能反映我国 ICP-MS 研究与应用现状的专著，以提供给在 ICP-MS 领域工作的各层次的研究人员，包括工程师、技术人员、研究生参考及经验交流之用。本书就是基于这一迫切需求而编著撰写的。希望通过这本专著介绍我国在各领域研究与应用 ICP-MS 的某些实例，为我国 ICP-MS 分析工作者提供第一手资料，以供读者在进行 ICP-MS 的具体工作时作为参考之用。

本书的主要目的是就 ICP-MS 在各个领域的应用，提供分析方法、样品处理技术、干扰的解决方案，参考文献及近期的发展等多方面的信息，起到抛砖引玉、举一反三的作用。本书的作者均为 ICP-MS 研究与应用领域的一线工作人员，所撰写内容多为作者本人的实际研究成果，某些内容尚未发表，因希望早日与读者交流，也编著在内。

尽管本书的编写计划早在 2004 年 10 月就已确定，但是由于参加写作的人员均为 ICP-MS 研究工作一线的科研技术人员，繁重的研究任务及分析测试工作使撰写时间仍感匆忙，内容肯定有不少错误之处，敬请读者批评指正。另外，本书大部分作者均集中在青岛 ICP-MS 研究与发展中心，该中心亦为美国 Agilent 现代分析仪器示范实验室的一部分，因此，所用仪器主要为 Agilent 设备，不免有一定局限性，敬请读者谅解。

本书的出版获得科技部 863 海洋监测技术主题“海洋污染被动示踪技术研究”课题、青岛“2004 将才计划”项目及山东省自然科学基金项目“应用电感耦合等离子体质谱测定海

洋中的甲基汞”的支持，借此机会表示感谢。

本书出版过程中，很多同志付出了辛勤劳动，在此对为本书出版做出贡献的所有撰写者、校稿者和化学工业出版社的编辑同志，以及为本书出版付出努力与贡献的所有人员表示衷心的感谢。

王小如
2005年7月于青岛

目 录

第 1 章 ICP-MS 的起源、发展与基本概念	1
1.1 ICP-MS 的起源	1
1.1.1 其他学科发展的迫切需求促使了 ICP-MS 分析技术的产生	1
1.1.2 已有科学技术的应用促进了 ICP-MS 分析技术的发展	1
1.2 ICP-MS 的发展	2
1.2.1 ICP-MS 仪器进一步改进	3
1.2.2 ICP-MS 研究与应用不断发展	3
1.3 ICP-MS 分析中常用的基本概念	3
1.3.1 与仪器相关的概念	3
1.3.2 与方法相关的概念	5
参考文献	21
第 2 章 ICP-MS 用于水环境中痕量元素测定的方法研究与应用	22
2.1 水环境污染与水质分析	22
2.2 环境法规与环境监测	25
2.3 污染源取样与监测实施方案实例	28
2.3.1 项目名称	28
2.3.2 目的意义	28
2.3.3 项目目标	28
2.3.4 项目内容	28
2.3.5 质量控制与保障	30
2.4 样品的预处理与储存	30
2.4.1 水样的预处理	30
2.4.2 水样的储存	31
2.4.3 沉积物与淤泥的加酸消解预处理	32
2.5 质量控制方法与实例	34
2.5.1 实验室分析质量控制流程	34
2.5.2 标准参照物	36
2.5.3 质量控制图的绘制及北极海水应用实例	37
2.6 ICP-MS 水分析标准法	48
2.6.1 美国 EPA6020 与 EPA200.8 标准法	48
2.6.2 EPA200.8 方法验证	52
2.7 ICP-MS 水分析应用实例	54
2.7.1 饮用水分析	54
2.7.2 河水分析	55

2.7.3	海水分析	56
2.7.4	北极海水分析	58
2.7.5	预富集测定大洋海水中超痕量铅	59
2.7.6	联机进行水中金属形态分析	60
2.8	总结	64
	参考文献	65
第3章	ICP-MS 应用于土壤、沉积物中元素的测定	66
3.1	土壤、沉积物样品的前处理及消解	67
3.1.1	土壤、沉积物样品的前处理	67
3.1.2	酸体系的选择	67
3.1.3	消解方法	69
3.2	ICP-MS 对土壤、沉积物样品中元素的测定	72
3.2.1	仪器的调谐及定量分析方法的建立	72
3.2.2	实际样品的分析	72
3.3	ICP-MS 用于土壤、沉积物样品分析的应用实例	73
3.3.1	实验条件	73
3.3.2	PTFE 密封罐消解方法	73
3.3.3	王水回流消解方法	75
3.4	海洋沉积物样品的普查分析	76
3.4.1	海洋沉积物样品分析结果的评价	76
3.4.2	海洋沉积物中金属元素的富集系数	77
3.5	总结	78
	参考文献	78
第4章	ICP-MS 应用于大气颗粒物中金属元素的分析	80
4.1	大气颗粒物的理化性质	81
4.1.1	大气颗粒物的粒径分布	81
4.1.2	大气颗粒物的化学组成和性质	82
4.2	大气颗粒物的环境标准	83
4.3	大气颗粒物中元素的分析方法	84
4.4	ICP-MS 应用于青岛大气颗粒物中微量元素的分析	85
4.4.1	仪器及设备	85
4.4.2	样品的采集	85
4.4.3	样品处理方法	85
4.4.4	样品的测定	86
4.4.5	内标元素的选择	86
4.4.6	结果换算	86
4.4.7	结果与讨论	86
4.4.8	结论	95
4.5	香港空气颗粒物中的金属元素	95
4.5.1	大气颗粒物样品的收集	95

4.5.2	取样程序	95
4.5.3	样品预处理	95
4.5.4	金属元素的 ICP-MS 测定	96
4.5.5	结果与讨论	100
	参考文献	100
第 5 章	ICP-MS 在中药和食品微量元素测定中的应用	102
5.1	中药材中微量元素的测定	102
5.1.1	实验方法	103
5.1.2	标准物质的分析结果	104
5.1.3	分析方法的评价	105
5.1.4	用 Agilent 7500c (ORS) ICP-MS 测定桃叶标准物质的结果与讨论	106
5.1.5	中草药样品分析结果	107
5.2	中药材 GAP 质量控制	111
5.2.1	中药材生产质量管理规范	111
5.2.2	丹参标准制备中重金属元素的测定	112
5.2.3	与其他分析实验室的比对结果	112
5.2.4	稳定性试验	112
5.2.5	丹参内控标准制备物的适用范围	113
5.2.6	GAP 质控实际效果分析	113
5.3	食品中微量元素的分析测定	113
5.3.1	样品采集及预处理方法	114
5.3.2	样品的消解方法	114
5.3.3	标准物质的分析结果	115
5.3.4	实际样品的分析结果	115
	参考文献	120
第 6 章	ICP-MS 在公安法医等领域的应用及与激光剥蚀进样技术的联用	121
6.1	中毒案件中物证的快速分析	121
6.1.1	实验部分	121
6.1.2	测试结果和数据分析	122
6.1.3	结果与讨论	124
6.2	ICP-MS 在毒品分析中的应用	125
6.2.1	毒品样品的预处理与数据的采集	125
6.2.2	数据的化学计量学分析	127
6.2.3	ICP-MS 技术与近红外光谱判别技术	130
6.2.4	毒品来源判别研究新进展	130
6.3	ICP-MS 在射击残留物分析中的应用	132
6.3.1	取样	133
6.3.2	标准工作曲线的制备	133
6.3.3	样品分析结果	134
6.3.4	结果与讨论	134

6.4	激光剥蚀取样与 ICP-MS 联机技术 (LA-ICP-MS)	134
6.4.1	LA-ICP-MS 的原理简介	134
6.4.2	LA-ICP-MS 分析方法	135
6.5	LA-ICP-MS 技术在物证检验上的应用实例 1——胶带取证样品的分析	140
6.5.1	胶带样品的分析需求与困难	140
6.5.2	胶带样品的 LA-ICP-MS 分析方法	140
6.5.3	胶带样品的 LA-ICP-MS 分析结果	141
6.5.4	结果与讨论	144
6.6	LA-ICP-MS 技术在物证检验上的应用实例 2——笔迹的墨水对比鉴定	145
6.7	LA-ICP-MS 技术在物证检验上的应用实例 3——玻璃样品的对比鉴定	146
6.7.1	LA-ICP-MS 技术分析玻璃样品的必要性	146
6.7.2	LA-ICP-MS 技术分析玻璃样品的仪器条件	147
6.7.3	LA-ICP-MS 技术分析 NIST 系列玻璃标准参考物质	147
6.7.4	LA-ICP-MS 技术分析和对比鉴定车灯玻璃样品	148
6.7.5	结果与讨论	149
6.8	总结	150
	参考文献	150
第 7 章	ICP-MS 技术在半导体行业高纯试剂分析中的应用	152
7.1	ICP-MS 技术在半导体行业超痕量分析中的困难	153
7.2	分子离子干扰和屏蔽炬冷等离子体技术	156
7.2.1	分子离子干扰	156
7.2.2	屏蔽炬冷等离子体技术	157
7.3	超纯水的分析	159
7.3.1	ICP-MS 进行超纯水分析的要点	160
7.3.2	超高纯分析的外设要求	165
7.4	超纯双氧水的分析	171
7.5	高纯氢氟酸的分析	173
7.5.1	高纯氢氟酸分析的要点	173
7.5.2	分析高纯氢氟酸时的注意事项	175
7.6	高纯硝酸的分析	175
7.7	其他高纯试剂的分析	177
7.7.1	高纯氨气或氨水的分析	177
7.7.2	高纯盐酸、硫酸、磷酸的分析	178
7.8	其他高纯混合试剂的分析	178
7.9	高纯有机试剂的分析	179
7.9.1	异丙醇的分析	181
7.9.2	高纯煤油的分析	181
7.9.3	光刻胶的分析	184
7.10	蒸发除基体方法	187
7.11	总结	187

参考文献	187
第8章 ICP-MS 技术在高纯材料分析中的应用	188
8.1 应用 ICP-MS 技术测定高纯铈中的超痕量稀土杂质	188
8.1.1 仪器	188
8.1.2 样品处理及标准溶液的制备	189
8.1.3 干扰校正专用方程	189
8.1.4 结果与讨论	189
8.2 应用 ICP-MS-屏蔽炬技术测定高纯铈、钽氧化物中杂质	190
8.2.1 实验部分	191
8.2.2 样品消解方法	191
8.2.3 ICP-MS 分析方法	191
8.2.4 结果与讨论	192
8.2.5 结论和展望	195
参考文献	195
第9章 ICP-MS 在地质样品分析中的基本应用	196
9.1 稀土、稀散以及铈、钽、锆、铪等多元素分析	196
9.1.1 封闭压力溶样器	198
9.1.2 仪器、试剂和标准	198
9.1.3 样品处理	199
9.1.4 质谱干扰校正	199
9.1.5 方法定量限	200
9.1.6 数据质量控制	201
9.1.7 结果与讨论	201
9.1.8 标准参考物质分析	202
9.2 铂族元素分析	204
9.2.1 试金法原理	205
9.2.2 熔剂组成和作用	205
9.2.3 熔剂配料	206
9.2.4 试剂提纯	207
9.2.5 实验部分	208
9.2.6 方法检测限	210
9.2.7 结果与讨论	210
9.2.8 加标回收和标准物质分析	210
9.2.9 质量监控	211
9.3 碱熔 ICP-MS 分析稀土、Nb、Ta、Zr、Hf 等元素	212
9.3.1 主要试剂与设备	212
9.3.2 样品处理	212
9.3.3 结果与讨论	213
9.4 溴、碘等非金属元素的分析	214
9.4.1 半熔法 ICP-MS 测定土壤沉积物中溴、碘	215

9.4.2 稀氨水密封溶解-ICP-MS 测定土壤、沉积物及生物样品中碘	218
参考文献	220
第 10 章 同位素比值的 ICP-MS 分析方法及应用	221
10.1 影响同位素比值测量的因素	221
10.1.1 同质异位素和多原子离子干扰	221
10.1.2 质量歧视	222
10.1.3 死时间	223
10.1.4 同位素稀释剂的加入量	224
10.1.5 ICP-MS 的参数优化	224
10.1.6 其他影响因素	224
10.2 同位素稀释法	225
10.2.1 基本原理	225
10.2.2 误差	226
10.2.3 应用实例	226
10.3 利用铅同位素比值进行中药不同产地的判别方法	237
10.3.1 基本原理	238
10.3.2 铅同位素比值的测量稳定性	238
10.3.3 铅同位素比值判别丹参不同的产地来源	238
10.4 四极杆 ICP-MS 测定同位素比值的改进	242
10.4.1 屏蔽炬技术和微量进样系统对同位素比值测定精度的改进以及 在丹参产地鉴别中的应用	243
10.4.2 应用 ICP-MS 八极杆碰撞/反应池 (ORS) 技术进行稳定同位素 代谢示踪研究	247
10.5 同位素比值 ICP-MS 分析的应用与发展前沿	255
参考文献	256
第 11 章 电感耦合等离子体质谱中多原子离子干扰及其消除	258
11.1 四极杆 ICP-MS 和碰撞/反应池的基本工作流程原理	258
11.2 ICP-MS 的干扰及其消除方法	263
11.2.1 高分辨 ICP-MS	265
11.2.2 冷等离子体技术	265
11.2.3 屏蔽炬技术	265
11.2.4 干扰方程校正技术	266
11.2.5 碰撞/反应池技术	266
11.3 碰撞/反应池技术的基本工作原理	267
11.3.1 干扰离子碰撞解离模式	267
11.3.2 反应模式	268
11.3.3 干扰离子动能歧视消除模式	271
11.4 应用碰撞/反应池 ICP-MS 技术进行海水的直接分析	274
11.4.1 海水中元素测定的概况	274
11.4.2 实验部分	276

11.4.3	结果与讨论	277
11.4.4	其他研究者的海水分析结果	279
11.5	ORS ICP-MS 技术应用于临床样品的分析	280
11.5.1	临床样品中元素分析概况	280
11.5.2	大批量尿液分析实例	282
11.5.3	血液、血浆以及血清等临床样品分析实例	284
11.6	应用 ORS ICP-MS 技术测定环境样品中痕量磷	286
11.6.1	影响痕量磷测定的因素	286
11.6.2	高硫基体样品中磷的测定——八极杆碰撞/反应池的优势	286
11.6.3	结果与讨论	287
11.7	ICP-MS 的 ORS 技术的其他应用——Si 和 S 的分析	287
11.8	八极杆碰撞/反应池技术的某些技术优势	288
11.9	ORS 技术在半导体高纯试剂分析方面的特殊应用	293
11.9.1	高纯硫酸的分析	293
11.9.2	高纯磷酸的分析	297
11.9.3	硅片表面污染萃取液的直接分析	298
11.9.4	高纯有机溶剂的分析	300
11.10	总结	302
	参考文献	302

第 1 章 ICP-MS 的起源、发展与基本概念

电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的分析技术, 经过 20 多年的发展历程, 已渐趋成熟。

关于 ICP-MS 的起源与历史, 在 20 世纪 90 年代初期 A. L. Gray 等学者所撰著的“Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”^[1] 和其后的姐妹篇 “Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”^[2], 以及相应的中文翻译版《电感耦合等离子体质谱手册》^[3] 与《电感耦合等离子体质谱分析的应用》^[4] 中已有较详尽的介绍。

1.1 ICP-MS 的起源

回顾 ICP-MS 的起源与发展历程, 不难得出如下结论。

1.1.1 其他学科发展的迫切需求促使了 ICP-MS 分析技术的产生

众所周知, 20 世纪 60 年代末期至 80 年代末期是电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 技术发展的昌盛时期。尽管直至 1974 年才由美国应用实验室 (Applied Research Laboratories) 生产出第一台商品仪器, 但是由于 ICP-AES 在痕量元素分析中的优势: 高灵敏度、低检测限、宽动态范围、多元素同时分析等, 使其在很短时间内发展成为痕量多元素分析的非常重要且具有前途的技术, 并开始广泛应用于环境、生命及材料等诸多发展活跃的学科领域。随着更多厂商的加入, 使 ICP-AES 的市场获得极大发展。然而, ICP-AES 分析中基体的干扰及光谱干扰问题, 严重地制约了该技术的进一步发展, 尤其在地质学、地球化学领域中目标元素分析所受基体的干扰就更为严重。例如, 由于主要基体元素 Ca, Mg, Al, Fe 等元素的光谱干扰, 使进行微量及痕量元素测定时, 分析谱线的选择十分困难。因此急需发展一种更为理想的微量及痕量元素测定技术。这种技术应该几乎能够保留 ICP-AES 的所有优势, 而且能够克服制约其发展的劣势。重新总结及比较了已有的和正在发展的分析技术, 包括原子吸收光谱 (AAS)、原子荧光光谱 (AFS)、中子活化分析 (INAA)、色散与非色散的 X 射线荧光分析 (XRF) 以及电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 等, 所得结论是: 原子质谱分析是惟一能与 ICP-AES 竞争的元素分析技术, 它可测定的元素几乎能涵盖元素周期表中大部分元素; 并能满足其测定灵敏度的要求, 而且谱图简单, 分辨率适中。但是在当时情况下, 承担多元素分析测定的火花源质谱分析技术尚不能满足痕量元素测定的要求。因而为质谱仪寻找新的离子源就成为当务之急。

1.1.2 已有科学技术的应用促进了 ICP-MS 分析技术的发展

如前所述, 当时所采用的真空射频 (RF) 火花为离子源的火花源质谱法 (SSMS) 已被广泛应用于痕量元素分析测定中。它具有如下优点: 低检测限 (10^{-6} 或更低), 质谱简单, 分辨率适中, 基体干扰小。但是由于仪器成本高, 读出系统繁杂, 测定精度差, 尤其是因为样品制备程序复杂, 因此分析速度很慢。显然 SSMS 分析技术还不能称为理想的痕量元素分析技术。

对元素质谱分析的主要要求包括：

(1) 所采用的离子源能使样品尽可能完全地解离

(2) 能产生高产率的单电荷离子，而多原子及双电荷离子的产率尽可能低

根据这两点主要要求，分析科学家开始着眼于更理想离子源的寻找。当时的研究工作已证明 ICP 在作为原子发射光谱的激发光源所具有的特点：①具有高温、高能量（7000~8000K）；②样品的高效率解离；③能产生高产率的单电荷离子（离子效率接近 90% 以上）；④谱线简单；⑤成本低。这些优点使之成为非常理想的质谱离子源。ICP 在 AES 中的成功应用，也极大地促进了 ICP-MS 这一新型元素分析技术的发展。

很显然，如何从 ICP 离子源中提取待分析物离子，并能高效率地传输到质谱分析仪中，以及离子检测所必需的高真空环境，则是这一分析技术发展的瓶颈。

ICP-AES 的研究表明，样品中大部分元素在 ICP 中，均可达高度的电离，其测定的高灵敏度主要是利用了元素的离子线（硬线），并且等离子体放电的维持，也需要一定量的等离子气体离子。但是如何将所解离的离子提取出来，并引入质谱仪，在当时是一个难以解决的问题。因为待分析物离子必须要在真空系统中才能分开，更重要的是还要尽可能保持样品中相对组分不变。Cambridge 的 Sugden 研究组报告过在常压下从高达 3000K 的化学火焰中提取离子的方法具有很好的参考价值。通过进一步的理论讨论与计算，表明了惰性气体在大气压下的等离子应该是一个理想的质谱离子源。进一步的可行性研究是用小型四极杆质量分析器和通道式离子检测器进行的。在接下来的研究中，美国、加拿大、英国科学家的联手合作，共同解决了 ICP 与 MS 结合时的一系列关键技术问题^[5~7]，包括：①由于 ICP 高温和射频场带来的问题；②高温等离子体与质谱接口时的问题；③如何降低等离子体对地电位问题等。

正是由于这些先驱者的不懈努力与合作，才使 ICP-MS 仪器能于 20 世纪 80 年代中期面市，并很快受到分析化学家及其他领域学者的青睐。尽管 ICP-MS 商品仪器的价格从一面市便居高不下，但是到 90 年代中期，世界各地就已拥有 400 多台 ICP-MS 仪器。自 90 年代以来，ICP-MS 的发展与应用就更加快速，至今，世界各地拥有的 ICP-MS 仪器已接近 5000 台，仅中国就已拥有近 300 台。而且生产 ICP-MS 的厂家也由当时的两家扩大到十多家。尽管各厂家所设计、生产的 ICP-MS 仪器的类型与某些工作特性，尤其是计算机控制系统及用户界面均有差异，但在近二十多年的发展历程中，在 ICP-MS 基础研究与应用研究的支持下，不断完善与更新，使之越来越受到用户的欢迎。

目前 ICP-MS 技术的分析能力，几乎可取代传统的元素分析技术，已被广泛地应用于环境、地质、材料、化工、医药、食品安全等领域。在本书以后各章节中，将会就 ICP-MS 在这些领域的应用进行详细的介绍。

1.2 ICP-MS 的发展

从 ICP-MS 发展的历史来看，早期的工作主要集中在仪器分析特点的讨论，应用潜力的发掘，仪器的优化及简单的元素分析。随着 ICP-MS 应用领域的不断开拓，所分析样品越来越复杂，20 世纪 90 年代 ICP-MS 则主要被用来分析较困难样品。工作重点集中在样品处理及样品引入技术的发展。随着 ICP-MS 仪器的进一步普及以及仪器的优化，ICP-MS 已逐渐发展成为大量样品快速分析的有力武器。

尽管 ICP-MS 已获广泛应用, 但 ICP-MS 的研究工作以及仪器的改善仍在深入进行, 根据文献调研^[8,9], 以下几个方面应是 ICP-MS 近期发展的趋势。

1.2.1 ICP-MS 仪器进一步改进

① 以扇形磁铁代替四极杆的高分辨率电感耦合等离子体质谱技术 (HR-ICP-MS) 已趋近成熟, 并实现了商品化。这种高分辨率质谱仪在生物蛋白组学, 金属组学及高纯材料等领域的应用, 极具潜力。

② 电感耦合等离子体飞行时间质谱仪 (ICP-TOF-MS) 在测量瞬时信号时具有良好的性能, 尽管 TOF-MS 不能同时检测不同质荷比的离子, 但由于在给定提取体积内的所有离子是同时进入飞行管内, 因此适于进行元素形态分析时与其他分离仪器或样品引入设备联用。ICP-TOF-MS 曾被 Hieftije^[10] 称为最有希望的下一代元素分析质谱仪。

③ 最近几年在 ICP-MS 应用中所出现的严重得多原子离子和同质异序元素的干扰问题通过碰撞池技术^[11] 及动态反应池技术已获解决。这是 ICP-MS 在近年发展中的一次重大技术突破, 为 ICP-MS 的应用带来更广阔的前景。关于碰撞池及动态反应池技术的工作原理及应用将在本书第 11 章“多原子离子干扰与消除”中详细介绍。

④ 多种仪器的一体化, 包括将电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 与 ICP-MS 合为一体, 扩大其应用功能, 例如, TJA 公司的 POEEMS II 及 III 型仪器; 多离子源的应用, 例如, Finnigan MAT 公司的 Sola 型仪器, 可对 ICP 离子源及辉光放电离子源 (GD) 互相切换使用, 扩大了其应用范围。

⑤ 仪器操作软件, 朝着功能扩大, 用户更加友好的方向不断改进。

1.2.2 ICP-MS 研究与应用不断发展

(1) 联用技术与元素形态分析 该领域是 ICP-MS 最近几年里发展最迅速, 也最热门的研究。已发展了 ICP-MS 与流动注射 (FI)、高效液相色谱 (HPLC)、气相色谱 (GC) 及毛细管电泳 (CE) 联用的技术, 并用于不同样品中元素形态的分析中。ICP-MS 联用早期的进展受到分离技术与 ICP-MS 联机时接口的制约。目前已有多种针对不同联用技术的商品接口, 包括 HPLC 与 ICP-MS 接口; CE 与 ICP-MS 接口等; 及相应仪器软件的配套, 使元素形态分析的困难大大降低, 朝着元素形态可常规分析的方向发展。

(2) ICP-MS 分析中的样品处理技术 尽管 ICP-MS 仪器已有长足改进, 可满足大部分样品分析的要求, 但是在进行实际分析时, 样品处理则是非常艰巨的任务, 特别是那些基体比较复杂的生命科学、环境科学领域的样品。研究工作包括在线与离线样品的处理技术; 微波消解及提取技术是目前最普遍应用的固体及生物样品处理技术; 激光溅射技术, 超声波辅助技术的研究与应用。以下各章, 涉及不同领域样品分析时将会分别进行介绍。

1.3 ICP-MS 分析中常用的基本概念

1.3.1 与仪器相关的概念

(1) 同位素 (isotopes) 同位素是指元素拥有两个 (或更多个) 原子序数 (质子数) 相同, 但原子质量不同的原子, 它们分别有不同的中子数。同位素化学性质相似, 但物理性质不同。例如, 氯在自然界有两种不同峰度的天然同位素³⁵Cl(75.78%) 和³⁷Cl(24.22%)。每一种氯原子都有 17 个质子和电子, 但含不同量的中子。一般认为氯原子的相对原子质量是 35.45。这是由于取了两种同位素的平均分子量 ($35 \times 0.7578 + 37 \times 0.2422$)。

(2) 同质异位素 (isobars) 同质异位素是指原子序数 (质子数) 不同, 但原子质量几乎一样的不同粒子 (包括离子、原子、分子等), 这些粒子的质量几乎相同, 例如²⁰⁴Pb 和²⁰⁴Hg, 这些同质异位素有不同的化学性质和物理性质, 但对于四极杆型质量分析器来说质量相同, 不可分辨。这些有相同质量的不同粒子在检测时会引起重叠干扰。

(3) 检测限 (detection limits) 检测限常常被用来评价分析方法与分析仪器对待测成分的检测能力, 在文献与分析技术综述中被广泛引用。与 ICP-AES、GF-AAS 等传统分析技术中的定义类同, 一般是以空白溶液所产生的信号响应的标准偏差 (σ) 的 3 倍所对应的待测元素浓度来表示。检测限又分为仪器检测限和方法检测限。仪器检测限用纯水作为空白溶液进行测定。方法检测限则用整个样品制备过程空白作为空白溶液进行测定, 该制备过程空白包含了制备过程所使用的试剂本底, 器皿的污染以及样品基体所带来的干扰等因素, 所以实际分析工作中经常采用样品中待测元素浓度最低的一个作为方法检测限的空白溶液。

在 ICP-MS 分析中, 由于理论上 ICP-MS 的仪器绝对背景趋近于零, 因此, 仪器的背景与仪器的检测限有一定的相关关系, 如下式所示^[12]。

$$\text{仪器检测限: } DL = \frac{3\sigma}{S} = \frac{3 \times (\text{Bkg})^{1/2}}{S}$$

式中 σ , Bkg——分别是测定纯水中各待测元素质量数 [例如 Li(7), Be(9), Y(89), In(115), Tl(205), Bi(209) 等] 的绝对计数值的标准偏差与绝对背景平均值;

S——校正曲线的斜率, 即方法的灵敏度。

DL(3 σ 置信度 99.86%) 与积分时间的平方根成反比 (通常 10s)。

(4) 测定限 (determination limits) 为了获得较可靠的定量分析结果, 一般是以空白溶液所产生信号响应的标准偏差 (σ) 的 10 倍所对应的待测元素浓度来表示。

(5) 背景值 (background) 背景值一般取质量数 5 及 220 处测定, 代表了仪器的电子噪声、杂散光噪声、随机噪声等的程度, 由于质量数 5 及 220 处实际上没有元素, 与样品的实际背景有较大不同, 不同型号仪器的背景值的测定方法也有差异。该参数不同于检测限和背景等效浓度等参数, 检测限同时包含实测样品时的灵敏度与实际背景, 更能代表仪器的性能。

(6) 背景等效浓度 (background equivalent concentration, BEC) 背景等效浓度 (BEC) 即测定纯水或样品时, 待测元素质量数处的背景绝对计数值相当的元素浓度值, $\text{BEC} = \text{待测元素的背景绝对计数值} / \text{方法灵敏度}$ 。BEC 中包含了方法的灵敏度因素, 背景绝对计数值包含仪器本身的噪声信号背景, 更重要的是包含空白样品溶液的污染背景、仪器的记忆效应背景、分子离子干扰背景等影响分析方法准确度的最重要因素, 因此, 在现代 ICP-MS 分析中, 尤其是在需要检测 ng/L 级超痕量污染元素的半导体材料行业以及应用碰撞/反应池技术消除干扰的应用方面, BEC 是比检测限更能代表仪器和方法的检测能力的更重要指标, 有时可直接用背景等效浓度 (BEC) 表示样品的背景污染结果。

(7) 分辨率 (resolution) 分辨率是指质谱仪将质量接近的离子分开的能力。四极杆质谱仪的分辨率与四极杆的频率 (f)、离子飞行速度 (v) 以及四极杆长度 (L) 相关, 符合公式 $R(\text{分辨率}) \propto f^2 L^2 / v$ 。由于一般四极杆质量分析器的分辨率只能区分标称单个质量数相差的同位素, 并不能像高分辨率的质谱一样分辨同质异位素, 因此, 四极杆 ICP-MS 的分辨率一般用 10% 峰高 (有时用半峰高) 处的峰宽表示, 通常控制在 0.6~0.8amu 之间 [图