

电感耦合等离子体质谱 分析技术讲座

ICP-MS 讲座：1. 发展历史

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。尽管那时这个仪器没进入市场，但很明显，特别是对于地球化学分析来说，基体问题是很严重的。在发射光谱中，强的多谱线的主要基体元素如 Ca, Al 和 Fe 的测量对痕量元素来说，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在具有复杂光谱且在发射光谱中具有较差的检出限的稀有重金属元素。

在调查了可以得到的和正在发展的技术，包括原子荧光 (AFS)，仪器中子活化 (INAA)，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，原子质谱分析是唯一能在周期表中覆盖大部分元素，具有元素特征性和对周期表中的元素具有一致的灵敏度的基本质谱技术。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进样的方式又不能简单地得到谱图数据以满足预期的需要。在仪器的输入 (离子源) 和系统后部的输出 (离子检测和数据的读出) 都需要从根本上做新的改变。

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。没有对任何新的离子源特性的清楚了解，就不可能对系统的其它部分做出改进。但在开始时所使用的离子源中，没有一种离子源更显得能提供理想的分析性能。

无机样品，尽管通常为简单分子形式，在为了进行质量分析和定量分析要把它们的组成原子电离之前都需要完全蒸发和解离。这些样品通常难溶解也难挥发，一旦蒸发后就会形成很强的分子键。把无机样品转化到一个适当的电离状态需要相对较大的能量，这在真空中是很困难的，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，这种离子源中固体样品蒸发，解离和电离都在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，产生的离子包括中间分子碎片并没完全解离，并且还会产生多种电离态的原子离子。得到的质谱图因此可能较复杂，再加上产生的离子能范围较宽，因此需要较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，因而经常做为首选的方法使用。对于这样的分析，在更高的要求上讲其主要不足之处在于，可测样品的产率低，对工作人员的操作技巧和数据的处理的要求高。

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简单明确的，这一步的关键是能量转移到样品。解决这个问题的思路是在曼彻斯特的讨论会上发现的，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提取离子。人们意识到，尽管化学火焰的气体温度高达 3000 K，但对于大部分材料来说并不足够热，其构成是一个不符合要求的反应环境，探索常压电弧和等离子体做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在别的地方后来也曾做过，尽管并没有设计出实现惰性气体等离子体的后续步骤(Alkemade 1973)。这种等离子体在常压下工作过程中，因为样品在离子源中滞留时间高达几个毫秒，和等离子体气达到平衡因而能量传输到样品是非常有效的，气体温度高达 5000 K 或更高。ICP-AES 中样品从溶液传送到等离子体中很快，因此样品的产率很高。已经很清楚，大部分元素在 ICP 中都可达到高度的电离。因为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一定数量的等离子气体中的离子。

然而，提取离子也存在一些问题，看来好象是难以克服的，因为离子必须在真空系统才能分析，重要的是要尽可能地保持样品的相对组分。答案在 Sugden (Sugden, 1964) 和 Knewstun 和 Hayhurst (Hayhurst, 1974) 的火焰质谱分析的研究中找到，并抓住机会和其它的具有丰富的经验和见解的后来者共同讨论。可能等离子体的温度比已进行样品分析的任何化学火焰的温度都要高，温度扩展到 5000 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分布，在可能碰到的浓度范围给出有用的元素响应。

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连接到离子提取系统的尾焰。尽管沿轴很不均匀，但等离子体的中心的温度可高达 5000 K。这个温度足以对周期表中的大部分元素产生大于 50% 的电离，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，在解决离子的提取问题时这个等离子体的出现是令人满意的。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 3500 K。Hayhurst 的离子提取技术需要做些简单的扩展。尾焰允许接触到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 $70\ \mu\text{m}$ 。采用 600 W 的小等离子体功率，对系统结构进行传导冷却是合适的。这个孔径对于防止进入真空系统之前离子通过接口形成较冷的边界层是足够大的。这将对冷却过程有一个影响，这个影响的产生是随气体快速在真空系统膨胀而产生的，即给发生反应一个时间过程。这将产生某些解离的产物，离子和产生其它原来不存在的物质，从而影响组成。直接从等离子体进入真空系统的第一级接口部分采集气体样品，真空泵容量大约 1700 L/s 即足够维持真空室压力低于 10^{-3} mbar 。这对于扩散泵来说容量是可以接受的，并且可以给出平均自由程 $>10\text{ cm}$ 以便离子通过静电离子透镜聚焦，通过 2 mm 直径不同的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 $3\times 10^{-6}\text{ mbar}$ 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 的背景水平和单同位素元素诸如 Co 在 $1\ \mu\text{g/mL}$ 的

溶液中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(Gray, 1975)雾化器来实现。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度 $< 0.5\%$ (Gray, 1978)。但发现得到的响应明显依赖于样品溶液中总的元素浓度, 很明显分析实际样品时基体效应很严重(Gray 1978)。

还证明了很多电离能都在 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。这些问题主要是由系统的两个不足引起的。第一、足够电离某些元素的有效等离子体温度太低。第二、引入到等离子体的溶液仅仅有一小部分达到高温核心的中心, 这是在直流等离子体进样中经常碰到的问题(Keirs 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高水平的 NO^+ 离子峰, 这是由于样品溶液中硝酸的部分解离和空气进入而形成的产物。这种产物的键极其的强, 因而很少有解离, 且围绕等离子体以高浓度存在。 NO^+ 的电离能高达 9.4 eV, 因此在高浓时, 比电离能高于它的分析物优先电离因而阻止了分析物的电离。清除这些不足的有效办法是考虑到电感耦合等离子体, 即使用在 ICP-AES 中的那种, 但对这可能性要提出一些问题, 这些问题是:

(i) 金属离子提取系统接到 ICP 上可能不影响等离子体的特性吗?

(ii) 高温气体中提取出离子(报道的是 8000 K)可能吗?

(iii) 否在 ICP 火焰中的人们期望的高射频电场会影响离子提取, 质量分析和离子检测呢?

令人鼓舞的可行性研究(Gray 1975)的结果已引起了注意, 为下一阶段的发展奠定了基础。这项技术被掌握之后, 在 Iowa 州立大学的 Ames 实验室已开始了一项研究项目, 他们报道了很引人注目的早期在直流等离子体上的工作。在这两个实验室的二个独立研究项目的全部历史已在别处报道(Gray, 1985a, 1986a), 但是在 Ames 实验室从 ICP 中提取的第一个分析物离子(Houk 等, 1980)刚好在英国在 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。这些孔径对于从很大的高温等离子体中提取离子来说太小, 并被 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, 为尽快地防止孔尖处的熔化和扩大使锥孔尖部得到适当的冷却而改进锥的热传导后, 有太多的气体进入第一级泵, 它会停止工作。解决的办法是采用分子束技术, 在第一级用一涡轮泵可以有效地维持相对高的压力(Campangue, 1966; Greene 等 1979)。这个高压的第一级是 Toronto 大学的一个新的研究组使用来从微波等离子体中提取离子, 他们在另一个项目中受到发表的直流等离子体工作(Dauglas 和 French, 1981)的启发。然而, 从大体积的 ICP 中提取出离子是在 1982 年第一次得到了证明了(Date 和 Gray, 1983), 并且以极快的速度在发展。尽管 Toronto 研究组使用的等离子体和真空系统与其它的大不相同, 但三个研究组很快都使用 0.4 mm 或更大的锥孔来

从 ICP 中提取离子。到 1983 年诞生了两台商品仪器，一台是由英国 VG 同位素有限公司生产的基于 Surrey 系统的 Plasma Quad，另一台是由加拿大 Sciex 公司生产的基于 Toronto 研究小组的工作的 Elan，现在该仪器由 P-E 公司在经销。Ames 实验室的研究小组后来较少的参与市场的商品仪器的开发，而是在 Houk 的领导下研究了自己使用的仪器，他们的仪器基本上类似于 Surrey 和 Elan 的仪器，他们基本上是面向研究，这些研究工作对于整个 ICP 领域都是有所裨益的。

尽管仪器的类型和某些工作特性有差别，但在仪器的整体上来说，所有的仪器都可以解决广泛的技术问题。源于离子提取，数据储存和操作的特定设计的基本原理的总体差异通常看到是对分析问题的解决处理而不是总体性能。因而概括出 ICP-MS 分析的许多的特性特点而不是针对特定的仪器是可能的。并且尽管这本书含两个商品仪器的使用者所做的工作，但这些工作在两种仪器上都是都可以完成的。关于这两种仪器的详细地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。

现在 ICP-MS 已在地质、环境、医学、材料、石油化工等诸多领域得到了广泛应用。在核工业中，ICP-MS 的应用也得到了不断地深化。在 20 世纪 80 年代 ICP-MS 的研究主要集中在仪器分析特点的讨论、潜力的发掘以及一些简单样品的分析上，随着应用的深入和被分析样品的复杂化，90 年代 ICP-MS 在一方面被用来完成极为困难的分析任务，其样品处理和进样装置常常需要作特别的考虑和设计，甚至整个仪器都需改装，而在另一方面，作为快速、简便、有力的分析工具，ICP-MS 正逐渐应用到生产或其它研究的例行分析中，每天可测量数百个样品，提供大量的数据。

就仪器本身而言，以扇形磁铁代替四极杆形成 HR-ICP-MS 的技术已经成熟并实现了商业化，这种高分辨率的能力在许多应用领域中都是很有价值的。以多接收检测器代替单接收检测器也是仪器发展的趋势，尤其是对同位素比值精密分析来说这是极为必要的。多种仪器的一体化也所尝试，如 TJA 公司的 POEMS II 型和 III 型将 ICP-OES 和 ICP-MS 融为一体，Finnigan MAT 公司的 Sola 型则可以实现 ICP 源与 GD 源的自动转换，但这些仪器的性能价格比还有待于进一步提高，目前仍未被广泛接受。仪器的操作软件将越来越易于操作且功能将越来越强大，整个仪器的自动化程度会不断提高。以飞行时间为质量分析器的 ICP-MS 现在已经由 LECO 和 GBC 公司实现了商品化。

在所有 ICP-MS 技术的发展和改进中，进样及联用技术始终是其最为活跃的研究领域之一，尽管诸如 HPLC、IC、FI、ETV、LA 等样品处理和进样装置已经实现了商业化并可很容易地与 ICP-MS 进行耦合，但这方面的研究和应用仍将是今后 ICP-MS 发展的重点。FI 已经发展成为一种在线自动化的样品预处理技术，并使多种分析技术的在线联机检测成为可能，这对核工业中中、强放射性的样品分析来说往往是至关重要的。随着人们对生物学、核工业等领域中元素的存在形态日益重视，色谱与 ICP-MS 的联用技术已经得到了长足的发展和应用。

ICP-MS 讲座：2. 元素的同位素与天然丰度

元素的同位素与天然丰度数据库及 ICP-MS 测量的相对灵敏度系数

英文元素名	元素符号	相对灵敏度系数	质量数	丰度	测量推荐同位素
Hydrogen	H	1.000	1.008	99.985	
			2.014	0.015	
helium	He	1.000	3.016	0.000	
			4.003	99.999	
lithium	Li	0.992	6.015	7.520	
			7.016	92.480	
beryllium	Be	0.386	9.012	100.000	
boron	B	0.238	10.013	18.980	
			11.009	81.020	*
carbon	C	0.007	12.000	98.892	
			13.003	1.108	
nitrogen	N	1.000	14.003	99.635	
			15.000	0.365	
oxygen	O	1.000	15.995	99.759	
			16.999	0.037	
fluorine	F	1.000	18.998	100.000	
neon	Ne	1.000	19.992	90.920	
			20.994	0.257	
			21.991	8.820	
sodium	Na	0.995	22.990	100.000	
magnesium	Mg	0.917	23.985	78.600	
			24.986	10.110	
			25.983	11.290	
C ₂	M*	1.000	24.000	97.796	
			25.003	2.191	
			26.007	0.012	
			17.999	0.204	
aluminium	Al	0.943	26.982	100.000	*

silicon	Si	0. 584	27. 977	92. 180	*
			28. 976	4. 710	
			29. 974	3. 120	
CO	M*	1. 000	27. 995	98. 654	
			28. 999	1. 142	
			29. 999	0. 202	
			31. 003	0. 002	
N ₂	M*	1. 000	28. 006	99. 271	
			29. 003	0. 727	
			30. 000	0. 001	
N ₂ H	M*	1. 000	29. 014	99. 256	
			30. 020	0. 742	
			31. 017	0. 001	
NO	M*	1. 000	29. 998	99. 395	
			31. 002	0. 401	
			32. 002	0. 203	
phosphorus	P	0. 079	30. 974	100. 000	*
sulphur	S	1. 000	31. 972	95. 018	
			32. 971	0. 750	
			33. 968	4. 215	
O ₂	M*	1. 000	31. 990	99. 519	
			32. 994	0. 074	
			33. 994	0. 407	
chlorine	Cl	0. 005	34. 969	75. 400	*
			36. 966	24. 600	
argon	Ar	1. 000	35. 968	0. 337	
			37. 963	0. 063	
			39. 962	99. 600	
ArH	M*	1. 000	36. 975	0. 337	
			38. 971	0. 063	
			40. 970	99. 585	
			41. 976	0. 015	

ArH ₂	M*	1. 000	37. 983	0. 337	
			39. 978	0. 063	
			41. 978	99. 570	
			42. 984	0. 030	
potassium	K	1. 000	38. 964	93. 080	*
			39. 964	0. 012	
			40. 962	6. 910	
calcium	Ca	0. 993	39. 963	96. 900	
			41. 959	0. 650	
			42. 957	0. 140	
			43. 955	2. 080	
			45. 954	0. 004	
MgO	M*	1. 000	47. 952	0. 190	
			39. 980	78. 411	
			40. 984	10. 115	
			41. 984	11. 427	
			42. 985	0. 025	
MgOH	M*	1. 000	43. 982	0. 023	
			40. 988	78. 399	
			41. 994	10. 125	
			42. 998	0. 166	
			43. 998	0. 027	
			44. 999	0. 023	
			42. 985	11. 261	
CO ₂	M*	1. 000	43. 990	98. 416	
			44. 994	1. 176	
			45. 994	0. 403	
			46. 998	0. 005	
scandium	Sc	0. 985	44. 956	100. 000	*
SiOH	M*	1. 000	44. 980	91. 944	
			45. 986	4. 476	
			46. 990	0. 190	

			47.990	0.011	
			48.990	0.006	
			46.976	3.112	
titanium	Ti	0.975	45.953	7.950	
			46.952	7.750	
			47.948	73.450	*
			48.948	5.510	*
			49.945	5.340	
NO ₂	M*	1.000	45.993	99.155	
			46.997	0.437	
			47.997	0.406	
			49.001	0.002	
SO	M*	1.000	47.967	94.789	
			48.971	0.783	
			49.971	4.399	
			50.971	0.003	
			51.967	0.009	
ArC	M*	1.000	47.968	0.333	
			48.971	0.004	
			49.963	0.062	
			51.962	98.496	
			52.966	1.104	
vanadium	V	0.960	49.947	0.240	
			50.944	99.760	*
chromium	Cr	0.945	49.957	4.350	
			51.958	83.800	*
			52.962	9.500	
			53.958	2.360	
ArN	M*	1.000	49.971	0.336	
			50.968	0.001	
			51.966	0.063	
			53.965	99.236	

ClO	M*	1. 000	54. 962	0. 364	
			50. 964	75. 218	
			51. 968	0. 028	
			52. 968	24. 695	
			53. 965	0. 009	
ArNH	M*	1. 000	54. 965	0. 050	
			50. 978	0. 336	
			51. 985	0. 001	
			52. 982	0. 063	
			54. 977	99. 222	
ArO	M*	1. 000	55. 980	0. 378	
			51. 962	0. 336	
			53. 967	0. 064	
			55. 962	99. 360	
			56. 962	0. 037	
ClOH	M*	1. 000	57. 962	0. 203	
			51. 972	75. 207	
			52. 978	0. 039	
			53. 982	0. 154	
			54. 982	0. 013	
ArOH	M*	1. 000	53. 969	24. 537	
			55. 979	0. 050	
			52. 970	0. 336	
			54. 965	0. 063	
			57. 976	0. 052	
iron	Fe	0. 854	56. 965	99. 345	
			58. 976	0. 203	
			53. 940	5. 900	
			55. 935	91. 520	*
			56. 935	2. 250	
manganese	Mn	0. 909	57. 935	0. 280	
			54. 938	100. 000	*

CaO	M*	1. 000	55. 957	96. 686	
			56. 962	0. 036	
			57. 962	0. 836	
			59. 958	2. 126	
			61. 955	0. 007	
			63. 953	0. 179	
CaOH	M*	1. 000	56. 965	96. 652	
			57. 972	0. 050	
			58. 976	0. 198	
			58. 961	0. 648	
			59. 966	0. 140	
			62. 970	0. 004	
			60. 958	2. 075	
			62. 956	0. 004	
Nickel	Ni	0. 690	64. 955	0. 190	
			57. 935	67. 760	
			59. 931	26. 160	*
			60. 931	1. 250	
			61. 928	3. 660	
			63. 928	1. 160	
cobalt	Co	0. 777	58. 933	100. 000	*
ArNa	M*	1. 000	58. 957	0. 337	
			60. 952	0. 063	
			62. 952	99. 600	
SO ₂	M*	1. 000	63. 962	94. 561	
			64. 966	0. 817	
			65. 966	4. 582	
			66. 970	0. 006	
			67. 970	0. 018	
ArCO	M*	1. 000	63. 962	0. 332	
			64. 967	0. 004	
			65. 967	0. 063	

			67.962	98.257	
			68.965	1.137	
			69.962	0.201	
			70.965	0.002	
Ba ⁺⁺	M*	1.000	64.953	0.101	
			66.952	2.420	
			67.453	6.590	
			67.952	7.810	
			68.453	11.320	*
			68.953	71.660	
copper	Cu	0.674	62.930	69.090	
			64.928	30.910	*
Ce ⁺⁺	M*	1.000	67.954	0.193	
			69.953	0.250	
			69.953	88.480	
			70.955	11.070	
Cl ₂	M*	1.000	69.938	56.851	
			71.935	37.096	
			73.932	6.051	
ArCl	M*	1.000	70.936	0.254	
			72.933	0.130	
			74.929	75.114	
			76.928	24.502	
Ar ₂	M*	1.000	71.935	0.001	
			75.930	0.671	
			77.925	0.125	
			79.925	99.201	
zinc	Zn	0.367	63.929	48.890	*
			65.926	27.810	*
			66.927	4.110	
			67.925	18.560	
			69.925	0.620	

gallium	Ga	0. 947	68. 926	60. 200	*
			70. 925	39. 800	
CaO ₂	M*	1. 000	71. 952	96. 433	
			72. 957	0. 072	
			73. 957	1. 041	
			75. 961	0. 003	
			76. 957	0. 002	
			77. 957	0. 008	
			74. 947	0. 139	
			75. 945	2. 070	
			77. 944	0. 004	
			79. 942	0. 189	
Ar ₂ H	M*	1. 000	72. 943	0. 001	
			76. 938	0. 671	
			78. 933	0. 125	
			80. 933	99. 187	
			81. 939	0. 015	
selenium	Se	0. 080		0. 960	
			73. 9		
			22		
			75. 919	9. 120	
			76. 920	7. 500	
			77. 917	23. 610	
			79. 917	49. 960	
			81. 917	8. 840	*
bromine	Br	0. 006	78. 910	50. 700	*
			80. 916	49. 300	
ArK	M*	1. 000	78. 926	92. 705	
			80. 924	6. 882	
germanium	Ge	0. 685	69. 924	20. 520	*
			71. 922	27. 430	
			72. 923	7. 760	*
			73. 921	36. 540	

			75.921	7.760	
arsenic	As	0.160	74.922	100.000	*
krypton	Kr	1.000	79.916	2.270	
			81.913	11.560	
			82.914	11.550	*
			83.912	56.900	
			85.911	17.370	
ArCa	M*	1.000	79.925	96.530	
			83.918	2.121	
rubidium	Rb	0.999	84.912	72.150	*
			86.909	27.850	
strontium	Sr	0.996	83.913	0.560	
			85.909	9.860	
			86.909	7.020	
			87.906	82.560	*
yttrium	Y	0.984	88.906	100.000	*
ArFe	M*	1.000	93.902	5.876	
			95.897	91.153	
			96.898	2.241	
ziuconium	Zr	0.965	89.905	51.460	*
			90.906	11.230	*
			91.905	17.110	
			93.906	17.400	
			95.908	2.800	
niobium	Nb	0.945	92.906	100.000	*
molybdenum	Mo	0.925	91.907	15.050	
			93.905	9.350	
			94.906	14.780	*
			95.905	16.560	
			96.906	9.600	
			97.905	24.000	
			99.907	9.680	

technetium	Tc	1. 000	99. 000	100. 000	*
ArCu	M*	1. 000	102. 892	68. 813	
			104. 890	30. 786	
ruthenium	Ru	0. 861	95. 908	5. 680	
			97. 905	2. 220	
			98. 906	12. 810	
			99. 904	12. 700	
			100. 906	16. 980	*
			101. 904	31. 340	*
			103. 905	18. 270	
rhodium	Rh	0. 815	102. 905	100. 000	*
palladium	Pd	0. 783	103. 904	9. 300	
			104. 905	22. 600	
			105. 903	27. 100	*
			107. 904	26. 700	*
			109. 905	13. 500	
cadmium	Cd	0. 534	105. 906	1. 220	
			107. 904	0. 890	
			109. 903	12. 430	
			110. 904	12. 860	*
			111. 903	23. 790	
			112. 904	12. 340	
			113. 903	28. 810	*
			115. 905	7. 660	
silver	Ag	0. 764	106. 905	51. 350	*
			108. 905	48. 650	*
tin	Sn	0. 849	111. 905	0. 950	
			113. 903	0. 650	
			114. 903	0. 340	
			115. 902	14. 240	
			116. 903	7. 570	
			117. 902	24. 100	*

			118.903	8.580	
			119.903	32.970	*
			121.903	4.710	
			123.905	5.980	
indium	In		112.904	4016.000	
		0.969			
			114.904	95.840	*
U ⁺⁺	M*	1.000	117.020	0.006	
			117.500	0.700	
			119.025	99.280	*
antimony	Sb	0.967	120.904	57.250	*
			122.904	42.750	
tellurium	Te	0.250	121.903	2.460	
			122.904	0.870	
			123.903	4.610	
			124.904	6.990	*
			125.903	18.710	*
			127.904	31.790	
			129.906	34.490	
UO ⁺⁺	M*	1.000	125.018	0.060	
			125.497	0.698	
			126.500	0.001	
			127.023	99.041	
			127.525	0.037	
			128.025	0.203	
xenon	Xe	1.000	125.904	0.090	
			127.904	1.919	
			128.904	26.440	*
			129.905	4.080	
			130.905	21.180	*
			131.904	26.890	
			133.905	10.440	

			135.907	8.870	
iodine	I	0.088	126.904	100.000	*
barium	Ba	0.998	131.905	0.097	
			133.904	2.420	
			134.906	6.590	
			135.905	7.810	
			136.906	11.320	
			137.905	71.660	*
caesium	Cs	0.999	132.905	100.000	*
cerium	Ce	0.900	135.907	0.193	
			137.906	0.250	
			139.909	88.480	*
			141.909	11.070	
lanthanum	La	0.995	137.905	0.090	
			138.906	99.910	*
praeseodymium	Pr	1.000	140.908	100.000	*
neodymium	Nd	1.000	141.908	27.090	
			142.910	12.140	
			143.910	23.830	
			144.913	8.290	
			145.913	17.260	*
			147.917	5.740	
			149.921	5.630	
samarium	Sm	1.000	143.912	3.160	
			146.915	15.070	*
			147.915	11.270	
			148.917	13.840	
			149.917	7.470	
			151.920	26.630	
			153.922	22.530	
promethium	Pm	1.000	148.000	100.000	*
BaO	M*	1.000	149.899	2.414	

			150.901	6.574	
			151.889	7.791	
			152.901	11.292	
			153.900	71.488	
europium	Eu	1.000	150.920	47.770	*
			152.921	52.230	
CeO	M*	1.000	151.902	0.193	
			153.901	0.249	
			155.900	88.267	
			157.905	11.224	
gadolinium	Gd	1.000	151.920	0.200	
			153.921	2.150	
			154.923	14.730	
			155.922	20.470	
			156.924	15.680	*
			157.924	24.870	
			159.927	21.900	
dysprosium	Dy	1.000	155.924	0.052	
			159.925	2.294	
			160.927	18.880	
			161.927	25.530	*
			162.929	24.970	
			163.929	28.180	
terbium	Tb	1.000	158.925	100.000	*
erbium	Er	1.000	163.929	1.560	
			165.930	33.410	*
			166.932	22.940	
			167.932	27.070	
			169.935	14.880	
holmium	Ho	1.000	164.930	100.000	*
thulium	Tm	1.000	168.934	100.000	*
ytterbium	Yb	1.000	169.935	3.030	

			170.936	14.310	
			171.936	21.820	
			172.938	16.130	
			173.939	31.840	*
			175.943	12.730	
lutetium	Lu	1.000	147.947	97.400	*
			175.943	2.600	
hafnium	Hf	0.941	175.941	5.250	
			176.943	18.550	*
			177.944	27.230	*
			178.946	13.790	
			179.947	35.070	
tantalum	Ta	0.827	180.948	99.988	*
tungsten	W	1.000	179.947	0.126	
			181.948	26.310	*
			182.950	14.280	
			183.951	30.640	*
			185.954	28.640	
rhennium	Re	0.781	184.953	37.070	*
			186.656	62.930	
osmium	Os	0.529	183.953	0.018	
			185.954	1.590	
			186.656	1.640	
			187.956	13.200	
			188.958	16.100	
			189.958	26.400	*
			191.961	41.000	*
iridium	Ir	1.000	190.961	38.500	*
			192.963	61.500	*
platinum	Pt	0.230	189.970	0.010	
			191.966	0.790	
			193.963	32.800	

			194.966	33.700	*
			195.967	25.400	
			197.965	7.230	
gold	Au	0.154	196.967	100.000	*
mercury	Hg	0.089	195.966	0.146	
			197.967	10.020	
			198.968	16.840	
			199.968	23.130	*
			200.970	13.220	
			201.970	29.800	*
			203.973	6.850	
thallium	Tl	0.968	202.972	29.500	*
			204.974	70.500	*
lead	Pb	0.905	203.973	1.370	
			205.974	25.150	
			206.976	21.110	
			207.977	52.380	*
bismuth	Bi	0.741	208.980	100.000	*
radium	Ra	1.000	228.000	100.000	
thorium	Th	1.000	232.038	100.000	*
ThH	M*	1.000	233.046	99.985	*
			234.052	0.015	
uranium	U	1.000	234.041	0.005	
			235.000	0.700	
			236.000	0.001	
			238.051	99.280	*
UH	M*	1.000	235.049	0.005	
			236.008	0.700	
			237.014	0.001	
			239.059	99.265	
			240.065	0.014	
neptunium	Np	1.000	237.000	100.000	

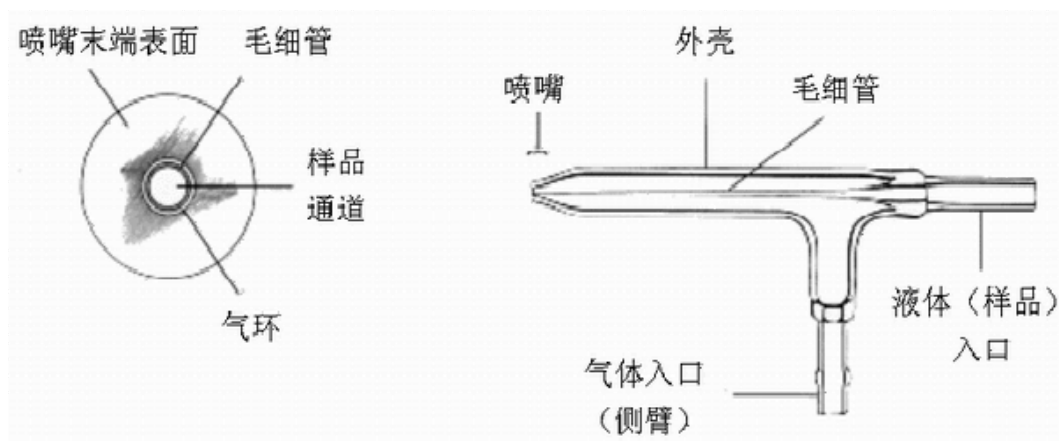
plutonium	Pu	1. 000	239. 000	99. 000	*
			240. 000	0. 500	
			241. 000	0. 500	
americium	Am	1. 000	241. 000	0. 001	
			243. 000	0. 001	
ThN	M*	1. 000	246. 041	99. 635	
			247. 038	0. 365	
ThO	M*	1. 000	248. 033	99. 759	
			249. 037	0. 037	
			250. 037	0. 204	
UN	M*	1. 000	248. 044	0. 005	
			249. 003	0. 697	
			250. 000	0. 003	
			252. 054	98. 918	
UO		1. 000	253. 051	0. 362	
			250. 036	0. 006	
			250. 995	0. 698	
			252. 999	0. 001	
			254. 046	99. 041	

ICP-MS 讲座：4. 溶液中分析物被 ICP 离子化的历程

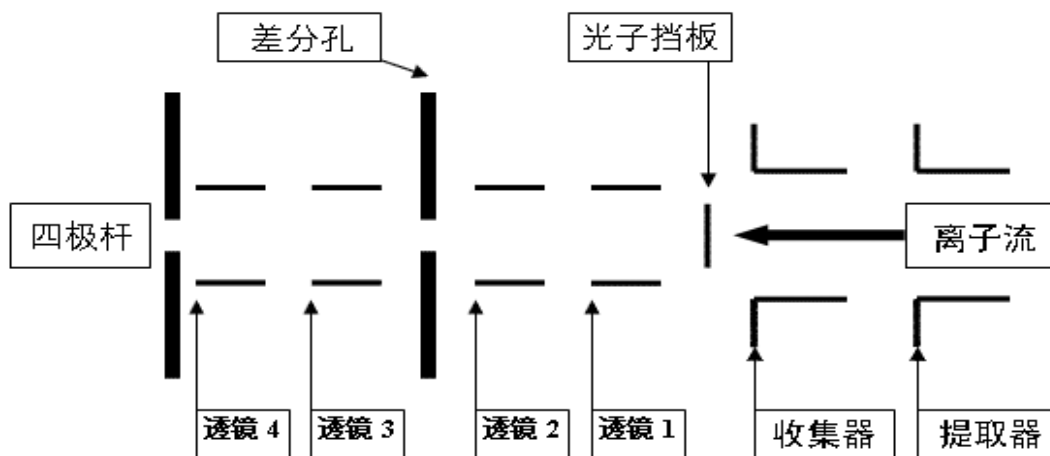
从溶液雾化样品引入到最终离子化，分析物溶液在 ICP 中的历程

位置	状态	过程
样品容器	溶液	吸入或泵入
雾化器	气溶胶液滴	
雾室	筛选液滴	除去直径大于 $4\mu\text{m}$ 者
等离子体中心通道	盐粒子	挥发
等离子体中心通道	分子蒸气	解离
等离子体中心通道	原子	激发和离子化

ICP-MS 讲座：5. 气动雾化器



ICP-MS 讲座：10. ICP-MS 仪器上所用的典型离子透镜系统



ICP-MS 仪器上所用的典型离子透镜系统

ICP-MS 讲座：11. ICP 离子源（文字说明）

ICP 在原子发射光谱中的运行和它做为一个从气溶胶形式引入样品的蒸发、解离、激发和电离的一个环境的优越性，在文献中已进行过广泛的讨论。到目前为止 Greenfield 等人所报道的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的进样方法一直是最常用的。尽管它消耗的溶液多，雾化效率低，但总的来说使用起来是极为方便的。

ICP 做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离子源设计中碰到的两个基本问题：一是获得进样条件和样品激发所需要的可控又无污染的适当高温环境；另外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环境。射频发生器的能量耦合到气流的外环（通常不止使用氩气）形成的环状等离子体可以提供一个气体温度高达 10000 K 的区域。在这个区域里能量主要通过热传导传送到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 研究组的直径为 18 mm 的炬管，等离子体的频率通常为 27 MHz，入射功率为 1—2 kW。通常使用的通过环状区域的中心通道直径约为 3 mm，气体从炬管口开始几毫秒后到达等离子体，温度由室温升到 8000 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 5mm。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，还有一些没蒸发的粒子的混合物，伴随大量的氦载气和从环状区域扩散到中心通道的氦气。等离子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，不再有明显地区别。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 6000 K 或更低。

ICP-MS 讲座：12. ICP 样品离子提取系统（文字说明）

为了方便进入质谱系统，等离子体炬管在 ICP-AES 中是竖着安装的，而在质谱中则水平安装，除此之外和 AES 中没什么区别。等离子体火焰围绕着锥口的端部张开，即在锥孔的尖部张开。可以看到中心通道或喷射口气流沿炬管的轴向流动，可以提取很多的气体，环状区的气体沿锥孔的边缘流走。锥孔钻在良导体的锥体的尖部。直径一般使用 1.0—1.2 mm。所使用的金属材料已报道的一般有：铝、铜、镍和铂都能得到较好的结果，但发现镍在成本上和耐久性上都有较好的性能。锥体是可以更换的，通常用螺钉固定在一个水冷却板上，这个水冷却板就是真空系统的前壁。锥体的寿命非常地长很明显是重要的，但其所雾化的酸的类型有极大的关系。如果用 1%硝酸工作的话，全天使用，镍锥体的寿命能使用几个月，但若使用 10%的硫酸工作的话，可能镍锥体也就仅仅使用几天就需更换。经常注意所用酸的类型和浓度是很有利的，锥孔很少突然地不能使用——磨损使其形成表面凹坑或粗糙，会引起积累冷凝固体，接近锥体使用寿命时，锥孔的直径会增大，孔的外边缘会变得圆滑。锥的更换是很方便的，可以在正常的分析方便时很快地将其更换。尽管需要关闭等离子体，但在几分钟之内即可更换完毕，包括所需的优化离子光学部分。一个好的分析工作者将会很好地处理此事，因为他应该知道在他使用了几个星期后，锥口会慢慢损坏，他会在每天开机之前，经常检查并进行正常的清洗。

因为表头通常离开接口很远安装，锥孔之后，气压维持在 5 mbar，但监测表的读数常常只有这个数字的一半。

膨胀到低压区的气体在少于一个锥孔距离内这些条件下可以达到超过声速的速度。温度急剧下降，可以引起提取气体组成改变的反应即刻停止。随着气压和温度的下降，动力学能量通过一个称作柱形激波(barrel shock)的冲击波转化成沿轴向的直接流动，形成有界的自由喷射。第二个冲击波称作马赫盘(Mach disc)，是在膨胀的压力比和锥孔直径决定的距离在轴向形成。对于通常使用的两套分析系统来说，在相似的孔径约 1 mm 和类似的压力比时，马赫盘是在锥孔后面 10 mm 处形成。因为超出了马赫盘的距离，气流再次变为次声波速度，抽进的气体和周围的背景气相混合，在 Surry 的仪器上和 PlasmaQuad 中采用的是把截取锥放在逆向马赫盘的 6.5 mm 的距离的空间里。在 Elan 的仪器中是放在相同的空间里(6.1 mm)。截取锥通常比采样锥的角度

更尖一些，加工成一个尖嘴，新的截取锥大约 5 μm 宽，以便使在尖口上形成的冲击波最小。尽管喷射物的中心线上温度约为 200K，但围绕着喷流的气体很热，通常也要给截取锥冷却。没有冷却的话，截取锥的尖部可能会变红热。因为截取锥的截面很小，在很多操作时，对待截取锥要比采样锥应更严格仔细，还因为很高的尖部温度，会使得尖部退火且相当地软。尽管需要很小心，经常清洗截取锥是很有益的，否则重金属基体沉积在上面会再蒸发形成记忆效应。工作中还发现经常较好地清洗截取锥的外表面和采样锥的内表面可以使多原子离子的干扰减到最小。形成直流喷射过程的更全面的讨论和截取锥的使用参见分子束采样文献(Stearn 等, 1968 提供了很有用的综述)，并且 Gray 已将此技术应用于 ICP 的采样过程(Gray, 1982)。Douglas 和 French(1988)最近已经综述了更全面的 ICP 过程。

离开截取锥后，抽进的气体进入了一个压力足够低的区域，在这个区域气体平均自由程大于系统的尺寸且气体是随机流动。通常采样锥和截取锥都是在接地电势下工作，随后形成的离子云的过程完全是一个空气动力学的过程。为了尽可能地把许多离子聚集成一束通过质量分析器，下面考虑的是截取锥之后放置一个静电透镜系统。但通常在透镜系统之前使用一个某种形式的阀门，这个阀门能够形成通入到高真空区域在分离器之后的可关闭通道。这个阀门关闭时，采样锥和截取锥可以在不影响真空压力的情况下取下。如果提取段的压力没降低时这个阀门不能打开。

ICP-MS 讲座：13. 四极杆 ICP-MS 的典型离子透镜系统

离子透镜系统的形式是根据真空系统的某些使用性能来确定的。质量分析器工作需要的低气压由扩散泵或涡轮分子泵产生，用一个差分抽气小孔隔开，采用两级抽气是最有效也是最经济的。Sciex 制造的 Elan 仪器使用了不同结构的真空泵。不管使用什么样的真空泵，在离子透镜轴上要使用一个光子挡板以阻挡从等离子体来的光子直射到离子检测器形成背景。光子挡板的尺寸由它后面的孔径决定，并在后面孔上投射阴影，这还会影响透镜的设计。

离子透镜的功能是把截取锥后面的离子云尽可能多的在四极质量分析器的入口处形成圆截面的轴向束。到目前为止报道的所有的 ICP-MS 系统都使用了有机质谱上发展起来的四极杆系统，杆的直径为 12-18 mm，长 200 mm。为了维持高质量数的离子的传输，必须使离子以相对慢的速度沿棒的轴迁移，以便离子能有足够的射频场循环数而达到较高的分辨率。这需要离子以较低的离子能量分散进入分析器的杆系统，正常的也就是几个 eV。离子在四极杆系统入口处的能量主要是离子源，等离子体和(杆)系统之间的直流电势差。因为高于提取孔的等离子体的电势由等离子体的激发和工作参数所决定，因此通常设置一个调节分析杆对锥口部分的平均直流电压，称为极偏压。这个极偏压能够使电势落在根据最佳离子能量而设置的等离子体和四极杆之间。极偏压还能用做

离子能量粗略测量的阻滞电势。但低能离子可能会由于四极杆末端的弥散场效应受到抑制，这些可以通过使用某种形式的入口光学系统使其降至最小。在 PlasmaQuad 和 Elan 系统使用的四极杆中，离子首先进入短的入口或四极杆的前端小杆系统。这样就组成了一套和主杆同样直径的一套同轴杆，但仅仅 25 mm 长。这些小杆上的 RF 电势和主杆相同，而直流成份却被省去了。在主四极杆的出口末端也使用了相似的小四极杆用以改善引出场。

ICP-MS 讲座：14. 四极杆 ICP-MS 的典型四极杆 质量分析器系统

四极杆质量分析器做为一个滤质器使用，沿稳定离子通道出去的仅仅一个质量。其它离子发生离轴偏转并离去。传输的质量数由从射频发生器供给四极杆的射频和直流电势相结合的幅值决定。分辨率由二者的比值来决定。这两个参数从电子线路上很容易控制，在射频驱动电路的时间常数限制以内，可以以每秒 3000 个质量数的速度快速扫描来选择质量。四极杆比磁分析器更能承受较高的工作压力，也更能承受离子能量发散到 10 个 eV，因此，对离子能量发散要求低正好适合等离子体离子源。但四极杆质谱仪仅提供有限的质量分辨



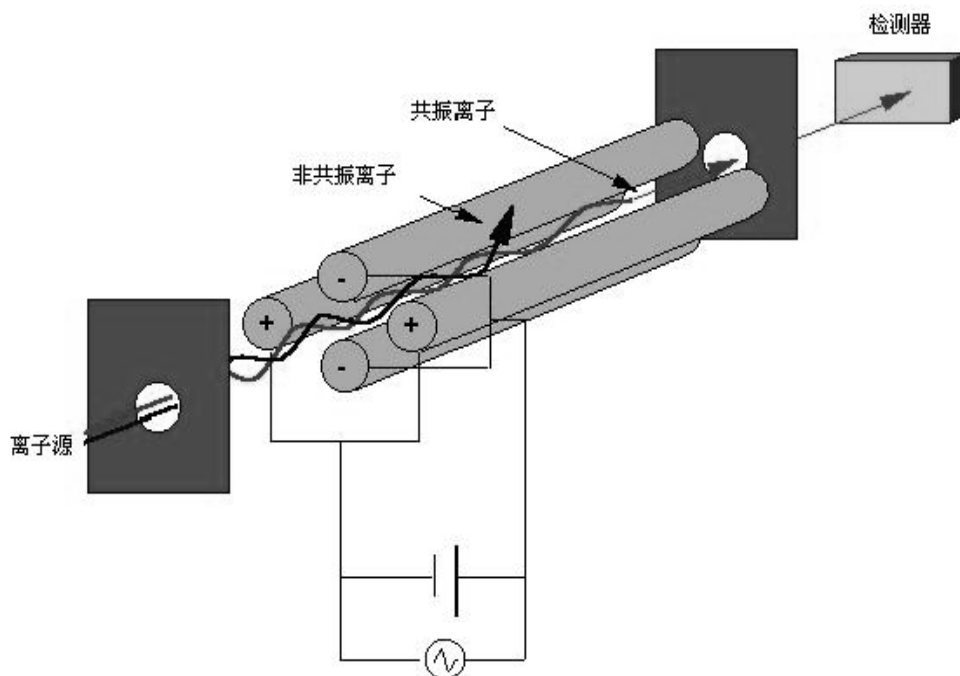
率，一般适合于把相邻元素峰完全分离(分开一个质量单位)，但不能把元素峰和干扰氧化物峰分开。通常提供一些调节的功能以便操作者能够在某种情况下适当增加分辨率。在以 Surrey 的工作为基础的仪器系统的分析器上，在质量数高端和低端分别提供两种分辨率控制，以便在整个质量数范围内达到一致的分辨率。如果需要克服特定的干扰问题的话，允许使用较高分辨率也能够完全分开半个质量数区间的双电荷离子的干扰。这也就意味着避免了氧化物的干扰。对于分析器来说。比分辨率更重要的是丰度灵敏度，即相邻单位质量位置

的响应对应于正确的质量峰的比值，也就是相邻峰上的重叠度。四极杆的峰极少完全对称，因此丰度灵敏度在低质量一边更差。丰度灵敏度的值一般报出为 1×10^{-5} 和 1×10^{-6} ，尽管有时可以得到更好的值，但灵敏度要受到损失。（注：丰度灵敏度有时报这个数的倒数）

在 ICP-MS 系统中，发现离子的密度比有机工作中的密度低得多，几乎没有什么沾污物沉积在分析杆上，要得到好的分析性能，这个杆必须保持非常清洁。因而四极杆可以在使用很长一段后再清洗。

ICP-MS 讲座：15. 四极杆 ICP-MS 的分辨率与灵敏度

离子透镜对被提取的离子束几乎没有进行 m/z 的分离。这一过程是通过四极杆质量分析器的质量过滤作用完成的。四极杆质量分析的作用相当一个滤质器，能够通过四极杆质量分析器稳定离子通道的仅仅是一个质量单位的离子。其它质量的离子发生离轴偏转被过滤掉。



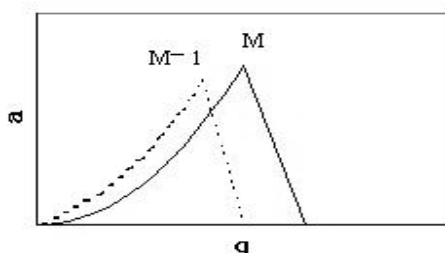
四根笔直金属或表面镀有金属的极棒与轴线平行并等距悬置。棒的理想表面具有双曲面形，但由于加工工艺的原因，通常用近似双曲面的圆棒代替。棒的制造和安装要求都很高，尺寸公差要求在 $10\mu\text{m}$ 以下。相对的两级连接在一起，幅度为 U 和 V 的直流和射频电压分别加在每根棒上，一对加正极，一对加负极，每对极棒上所加的电压具有相同的幅度，但位差相差 180° 。被分析的

离子沿轴向进入四极杆质量分析器的入口，其速度由它们的质量和能量决定。施加的射频电压使所有的离子偏转进入一个振荡路径通过极棒，若适当地选择射频和直流电压，则只有给定的 m/z 的离子能够得到四极场中的共振解而以共振的路径通过极棒，从四极杆质量分析器出口射出，其它的离子将由于无共振解而路径过分偏转，与极棒碰撞，并在极棒上被中和掉。

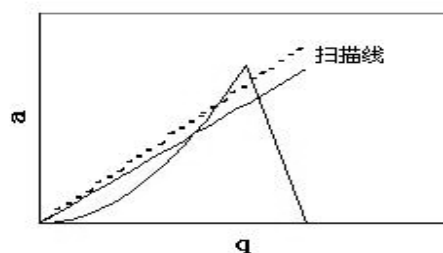
离子在四极杆中的轨迹和离子的传输特性可被相当准确的计算出来。定义，

$$a = \frac{4U}{(m/z)r^2\omega^2}, \quad q = \frac{2V}{(m/z)r^2\omega^2}$$

式中：U 为加在棒上的直流电压，V 为加在棒上的射频电压， m/z 为离子的质荷比，r 为极棒间的内切半径， ω 为射频电压频率。以 a 为纵坐标，以 q 为横坐标，可绘制出离子稳定性图。



(离子稳定性图)



(四极杆扫描原理图)

离子轨迹由 U、V、 m/z 、r、 ω 等固定参数决定。大多数 a 、 q 值下，射频和直流电场使离子移出极棒界面，这种轨迹称为不稳定轨迹。只有具有稳定轨迹的离子才能保留在极棒间，这些离子所具有的 a 、 q 值都落在稳定性图的金字塔区域内。

为方便地进行具有不同 m/z 的离子的分离，通常设定 U/V =常数，由此可得到一条扫描线，在特定的 U、V 值下，扫描线上的每个给定点都对应一个特定的 m/z 值。因此，改变 U、V 值时， a 、 q 值也发生改变，这相当于从一个 m/z 值沿扫描线移向另一个 m/z 值。

选择扫描线上的 a 、 q 值，相应值 (a 、 q) 处在稳定性图的顶点下，则具有 $m/z=M$ 的离子将以一个共振的路径通过极棒。在同样条件下的 $M-1$ 和 $M+1$ 处的邻近离子具有不同的 (a 、 q) 值，这些值都在稳定区域处，将不能通过极棒。当有四极杆对不同 m/z 值的离子进行分离时，电压 U 和 V 不断变化，但 U/V 保持不变，随着 U、V 的不断变化，不同 m/z 的离子的操作点将移入不同的稳定区域，并通过改变 U、V 值获得扫描质谱图。

M 与 M-1 或 M+1 的分离程度取决于扫描线的斜率。如果 U/V 增大，扫描线的斜率增大，并靠近稳定区域的顶部，在此情况下通过质量分析器的 m/z 值的范围变窄，邻近的离子被分离得更完全，仪器的分辨率增大。随着仪器分辨率的增大，稳定区域的面积减少，具有稳定路径的离子数量随之减少，仪器灵敏度急剧下降。

ICP-MS 讲座：16. 离子检测器

在感兴趣的分析物的浓度水平低于 $1\mu\text{g/mL}$ 时，进入到 ICP-MS 系统的质量分析器的分析物的离子数目是很小的，正常情况下在分析器的末端得到的离子流小于 $1 \times 10^{-13}\text{A}$ 。随机涨落或仪器背景也很小，一般每秒钟几个离子。这个灵敏度的主要优点很大程度上由于背景低而获得，可以用于读出单个离子。使用电子倍增检测器可以得到适当的电学增益和快速响应，并且对于很多的情况使用连续打拿极的通道式电子倍增器。它们都是很耐用的，且能承受高达 10^{-5}mbar 的压力，有较长的寿命。这些检测器可记录每秒 10^6 以上的离子脉冲速率并有低于每秒一个计数的离子脉冲速率的天然背景。遗憾的是，这些倍增器在高计数速率时会有疲劳现象，也就是随计数的变化有一个可变的死时间，增益滞后。除此之外，大部分的情况下是令人满意的。在计数率远远高于 1MHz 时，死时间和疲劳限制了它们的使用，除非借助于诸如改变离子透镜的电势来减少系统的计数率灵敏度，系统在 $1\mu\text{g/mL}$ 以上时其响应变得非线性。但在低增益的平均电流模式时也可以使用同样的检测器，对于高离子密度可以在高达 1pA 时给出线性响应。在分析物浓度高到使得等离子体平衡出现明显地扰动，分析物电离度下降以前，可以得到线性响应，通常在大约 10mg/mL ($1\%W/V$)。用一个脉冲计数检测器，可达到的基本线性范围为 5-6 个量级，但如果在高浓度使用平均电流检测的话，浓度范围可扩至约 8 个量级。使用法拉第杯离子流检测器在高浓度可以得到类似的结果，即使在遇到的最大浓度时电流仍需放大。其它的检测器诸如不连续的打拿极倍增器和 Daly 检测器在使用上有一定程度的限制。

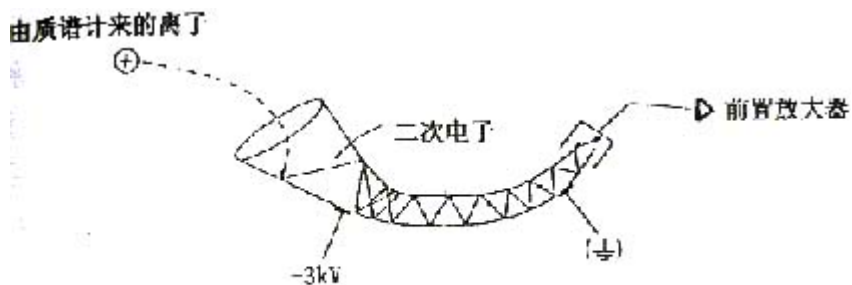
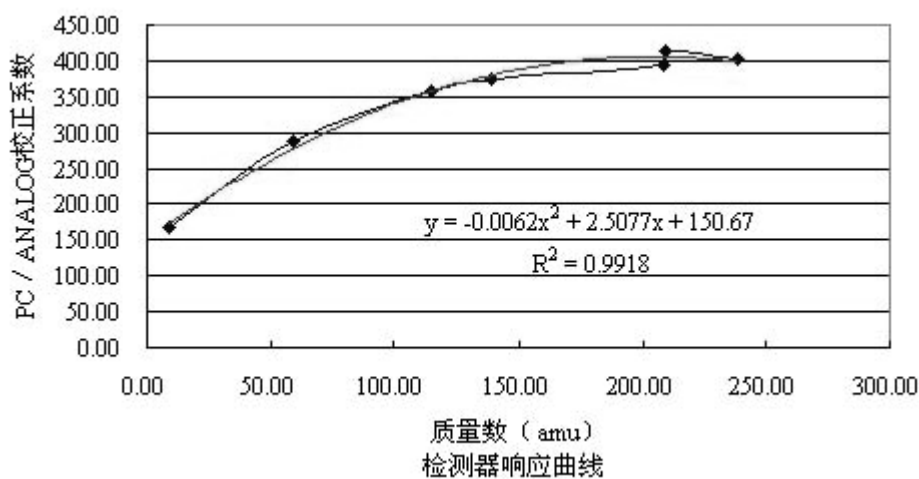


图 3.11 电子倍增器



通道式离子倍增器实物图



ICP-MS 检测器由脉冲计数方式测量与模拟方式测量之间的校正系数

ICP-MS 讲座：17. ICP-MS 的数据采集

由于四极杆的快速扫描能力，通常使用脉冲计数离子检测，但对于平均电流检测来说在检测器之后要加入 A/D 转换器，因此，数据采集系统接受一个快速脉冲序列，这可以用正常的脉冲计数电子电路来实现，现代的数据采集系统可以在速率高达 100MHz 时没有明显地损失而很容易地实现计数，比一般使用

的检测器能提供的高得多的计数。在一个质量谱上每一个质量峰的累积计数的储存和量化问题是值得考虑的，因为穿过质量数 100 或更大的范围内的每一次扫描期间，峰滞留时间仅仅为 300 s。在两个商品仪器系统中随着分析器跳过或步进穿过感兴趣的质量范围时，采用交互方式对每一个峰积分计数。为了确定每一个积分，在每一个峰处要测几个点，跳峰系统有很多优点，在质谱图的空白区不浪费时间，因此最有效地利用了给定总的积分时间和分析样品溶液。利用这种方式还可以花费较大块的分析时间在最小的峰上，以便可以改进统计计数和检出限。显示全谱的扫描肯定比正常的跳峰循环慢得多。在 VG 仪器上，遵照在 Surrey 最早发展时使用的方法，离子检测的输出最开始是储存在一个使用 MCS 方式的多道分析器里，有高达 4096 个通道可以使用，通道地址与扫描质量分析器的连续扫描相同步。因此每个峰在顺序扫描中占有同样多的道数，也就是在全部质量范围内正常扫描时每一个峰占 10 个通道。在 MCS 系统中通道的滞流时间可能在 10²s，通道和通道之间没有明显地信息损失，因此使用 2048 道扫描大约可在 20ms 内完成，每一个质量峰约使用 8 个通道。这个扫描速度比质量分析器扫描速度快，质量分析器的扫描速度限制大约为 100ms 每扫一次，因此在这个系统中数据采集并不限制扫描速度。一旦所选的整个积分时间到达时，储存在 MCS 内存中的数据就会转存到计算机进行处理。因为全谱扫描的速度很快，进行全谱扫描时，可以得到某种样品进样时引起的瞬时信号。这种连续扫描系统的不足之处在于谱图的空白区域浪费的时间，这就相应减少了对感兴趣元素的扫描时间。可以跳过一些区域节省时间。但可以在测量分析中看到快速全谱扫描的优点，即快速完成未知样品的半定量分析。对于复杂样品来说，记录未知元素和基体干扰的有关信息以后再进行评价是非常有价值的。另外对于扫描方式来说，这些仪器还可以提供全谱跳峰方式。

ICP-MS 讲座：18. 四极杆 ICP-MS 的数据采集方式

ICP-MS 的数据采集方式

1 跳峰方式

在此方式中，质谱仪在几个固定质量位置（通常为 1—3）上对每一感兴趣的同位素进行数据采集。在此操作方式中，峰的中心位置的定位十分重要，因为它被用来确定每个峰的测量起点。若每峰采用 3 点，则测量时除了取中心点外，还在其两边各取一点。在每个单点测量中测量的是峰高。这种数据采集方式有其优缺点。对于大多数仪器来说，在每个同位素上采集数据所花费的时间是可以改变的，从而对于强度较低的同位素可通过长采集时间来改善其计数统计误差。不过，到目前为止，这种特性看来并未被广泛利用。这种方式的另一个优点是尚有花费时间于不感兴趣的同位素的数据采集上。然而，这也是跳峰方式的主要缺点。因为事后如需要其它同位素信息时，这种方式没有这方面的记录，将无法提供这些信息。更重要的是，由于无法记录和检查整个谱图因而

也就不能观察和校正存在的干扰和基体影响。从理论上讲，跳峰测量方式在下述情况下可显示其优越性。

(a) 只需测定少数几个同位素 (<20)

(b) 感兴趣的元素零星地分布在整个质量范围内。

(c) 进行同位素比值测定。在每个同位素上停留的时间可根据同位素的丰度加以确定，从而改善低丰度同位素的计数统计误差。

2.2 扫描方式

另一种数据采集方式是在相当多的点 (大约 15—20 点 / 峰) 上采集数据，因而可以确定为一同位素的峰形并对曲线下的峰面积进行积分。若有足够多的存储通道或存储单元 (对于 4—240m/z) 一般有 4096 个存储单元)，则可收集和存储 4—240m/z 质量范围内的所有同位素信息的完整质谱图。最大扫描速率最终由四极杆扫描速率和数据否认传输速率决定。扫描速率可能要受到数据存储速率的限制。为了充分利用四极杆容许的扫描速率，通常在数据处理计算机前用一个快速的多道脉冲计数装置作为缓冲存储器。其操作方式一般是使四极杆在感兴趣的质量范围内进行扫描，连续地建立一个质谱图。扫描方式操作的主要优点是不仅可获得当时感兴趣的同位素数据，而且还可获得很宽质量范围内的备用数据。另外，由于能获得整个谱图，因而可很容易地辨认出干扰峰。虽然乍看起来，跳峰和扫描两种操作方式似乎有些不同，但事实上若对给定质量范围内的所有同位素的峰都采取多点测量时，这两种操作方式实质上是一样的。在应用中将跳峰和扫描操作方式的各自优点结合有时是十分有用的。例如，某些仪器，允许只扫描质量范围内的几个狭窄区段中的仅 5—10 个同位素，而它们之间的广大区间 (有时称为扫描跳峰) 则快速扫过，其数据不予采集。

在扫描操作方式中，有两种峰积分方式：一种为固定宽度积分方式，另一种为峰谷积分方式。

固定质量宽度积分方式

在这种积分方式中，对峰的固定质量宽度进行积分而不考虑峰高，峰宽或分辨率。例如，采用固定峰宽时，将对质量标志两端所包括的区间进行积分。由于峰形接近高斯分布，所以峰面积的大部分都落在的区间内，而仅有两翼排除在外。这种积分方式的优点在于往往可排除峰边缘的噪声区。在此方式中只对峰的中心部分进行积分时，一个峰拖尾至另一个峰的问题就显得不那么重要。不过，积分的重现性取决于质量校准的稳定性。因此，定期检查质量标度是很重要的。

峰谷积分方式

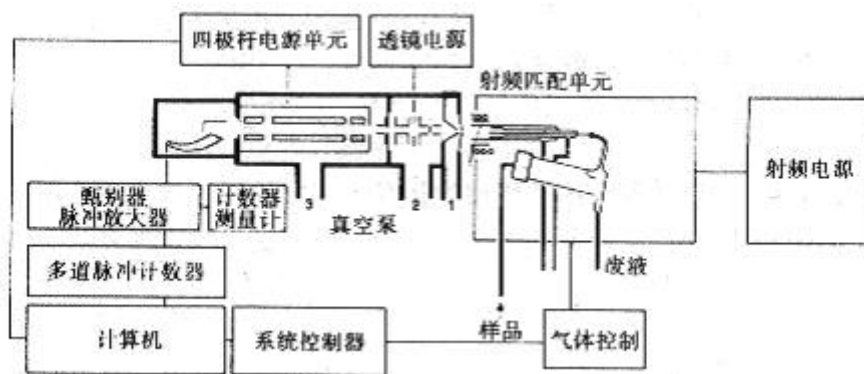
在此积分方式中，对峰的高低质量端进行积分直到达到某一预先设定的通道值，这个值通常都设定在最大峰值的 10% 处。由于采用了一个找峰程序来确定峰高最大值的位置，与其它积分方式相比，质量校准就显得不那么重要。然而，也有偶然达不到 10% 值的情况，例如，当一个峰拖尾进入另一峰时，在这种情

况下，如果需要，应检查和调节仪器的分辨率。常弱的峰，例如在空白溶液中测到的峰可能很难达到比背景高几个计数的峰高。在上述两种情况下，一般是以 $1m/z$ 的峰宽度为缺省值（即一个质量宽度）进行积分。

在某些情况下，可通过制备一个“过程空白”或“试剂空白”对样品的污染加以校正。

ICP-MS 讲座：19. 四极杆 ICP-MS 的典型总体结构

典型的系统主要部件和分布见下图。图中有三级真空系统和用来快速储存数据的 MCS，但两级真空和无 MCS 的系统的其余部分和图中区别甚小。除了数据获取和读出，计算机和系统控制器一起执行整个系统的控制和安全功能，并能使操作者从键盘上启动和运行系统及任何附加的外围设备，如换样器。系统有对误操作的安全保护，当等离子体焰熄灭或当提取孔或截取锥异常时，将对泵产生无法接受的气体负荷，系统自动关机，包括关闭截取锥后面的阀门。最后一级的压力上升时，检测器和四极杆的电源都将关闭。当系统装的换样器在使用时，换样器可能自动完成指定的分析程序，也可将其设置为完成分析程序之后再关闭。它可能因而被留到正常工作时间之后运行。



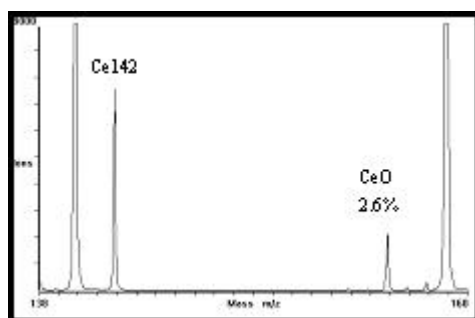
典型的四极杆 ICP-MS 结构示意图

ICP-MS 讲座：20. ICP-MS 的氧化物干扰和双原子离子干扰

ICP-MS 分析中氧化物响应的程度通常以氧化物峰大小对金属峰大小的比值 MO^+/M^+ 表示，经常用百分数。这是正确的比值 $MO^+/(MO^+ + M^+)$ 的近似，因为正常操作条件下极少超过 5%，这种近似是可以接受的。水溶液中的样品在原子化时由水蒸汽分解产生过量的氧原子，因而随分析物导入的水量影响 MO 的分解程度，无论分解的细节如何。气动雾化器用于产生样品气溶胶，液滴随分析物一起进入 ICP，且雾滴太浓，气流无法吹干，因而湿的喷雾室表面也蒸发出水蒸汽进入 ICP。在室温从蒸发而传输的水量可多至喷雾室气溶胶传输的三倍，冷却喷雾室可使水蒸汽显著减少。导入 ICP 的水量还影响等离子体的

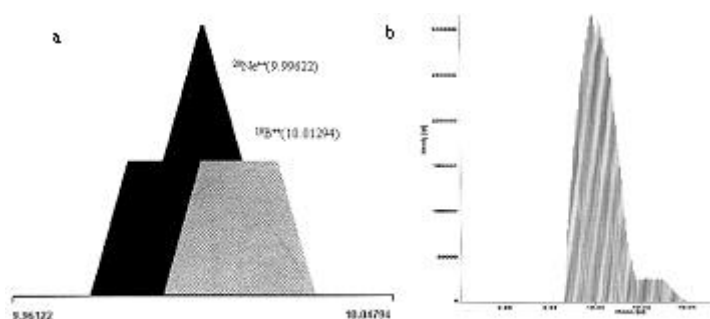
平衡，一方面分解它需要能量因而影响温度，另一方面使 H 和 O 原子的数量改变，而它们的电离能比别的等离子体主要成份 Ar 要低得多。减少导入水量可能使 ICP 更适合作为离子源，特别是较低的 O 含量能减少谱图中氧化物离子的比例。约低于约 7℃ 的温度可将水蒸汽含量减至可忽略的水平，更重要的是可使它稳定。一个更重要的参数是入射气流速度，因为它将决定所在轴线上分解完成的位置。用通常所用气流速度，等离子体中这一点正好在离子被提取的位置前，但当气流速度增加时，需要在最热区域停留一定时间的分解将发生在轴线更深处，未分解的氧化物离子得以进入膨胀阶段，因而氧化物比例上升。不管什么原因，如雾化器类型的改变或最大响应的需要，只要需要使气流速度高于正常水平，就必须谨慎以使氧化物不超过可接受的水平。一个系统的正确操作应该保证氧化物形成区离提取孔很近。

以 Ce 为例，用 ICP-*oa*-TOF-MS 测量，其氧化物离子的形成情况如图所示。由于用 ICP-*oa*-TOF-MS 的分辨率比四极杆 ICP-MS 的高，故在这里 Ce 的氧化物离子并没有形成干扰。



如果双电荷离子的产率能随等离子体或提取参数的改变而临时增加，且质量分析器有充足的分辨率，要测的离子可用双电荷形式测定。双电荷离子干扰较为少见，且可通过校正解决。

以 B 为例，在四极杆 ICP-MS 中， ^{11}B 和 ^{10}B 都没有氧化物干扰和双电荷离子干扰，但在高分辨 ICP-MS 中， ^{10}B 受到 ^{20}Ne 双电荷离子的干扰，干扰的理论预计与实际情况（分辨率为 300）如下图所示，尽管干扰很严重，但由于高分辨率 ICP-MS 中的峰形为平顶峰，由图中可见硼-10 峰顶仍然有很宽的平台，完全可以进行定量测量。



高分辨率 ICP-MS 中硼-10 受到的双电荷离子干扰 (a—理论预计；b—实际谱图)

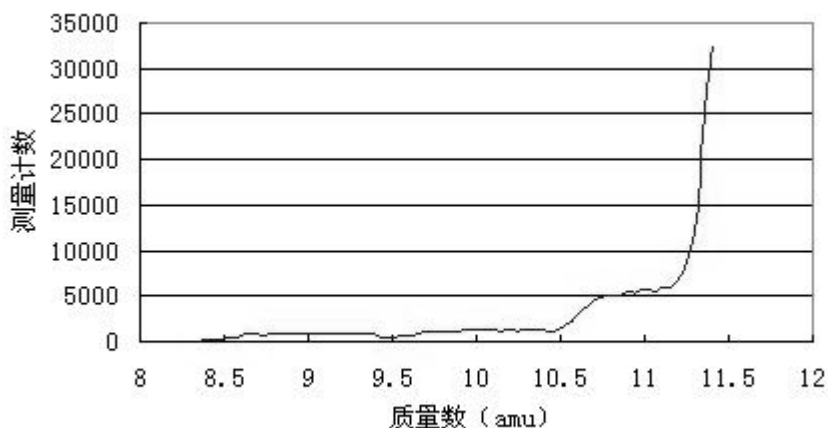
ICP-MS 讲座：21. ICP-MS 的多原子离子干扰

对 $1\mu\text{g/mL}$ 级的样品溶液，等离子体中等离子体气和基体核素的中性粒子和离子的数量可大出痕量分析物的数量的 10^8 倍。这就不可避免地使大量粒子之间产生反应，即使反应速率很低，产生的离子也将造成干扰。这种反应主要发生在数量最多的 Ar、O 和 H 之间，以所有同位素相组合，产生 OH_3 、 ArO 和 ArH 等离子。相似地，用于稳定溶液或消解过程后留下来的百分之几 V/V 的酸在等离子体中也将产生高浓度产物，参与相似的反应。这些反应的产物可能是两个或三个原子的离子，可能和某待测痕量离子以同样的标称质量出现在谱图中，因而造成严重的干扰。过高的分析物基体浓度也可能造成相似的干扰。因为等离子体中最大量的原子是 Ar，H 和 O 次之，尽管最常见的多原子离子是两个原子的，其中通常至少包括 Ar，H，O 中的一个。酸元素干扰按严重性增加依次为 N、Cl、P 和 S，若按电离能则次序正相反。因而对酸的选择也应作相应考虑。因为等离子体中原子数量最多的通常是质量低于 40u 的轻元素，在双氢峰 80u 以上没有显著的多原子种类，这就是 80u 以下检出限较差的一个主要原因。

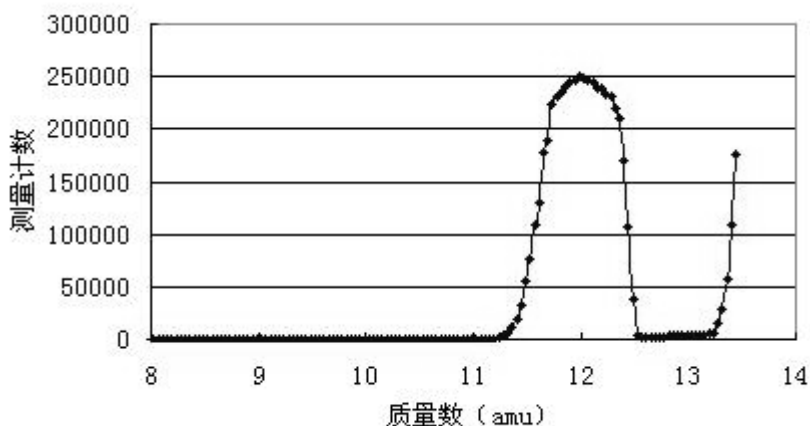
ICP-MS 讲座：22. ICP-MS 的同量异位素重叠干扰

即使没有氧化物、双电荷和多原子离子的干扰，另一个在所有原子质谱分析中都有的质谱干扰也使 ICP-MS 分析复杂化。相邻元素间符合的同位素的同量异位重叠可能引起严重干扰，但极少使测定无法进行。只有 In 是完全没有与其它元素有同量异位素干扰的同位素，尽管绝大多数情况下有替换同位素可用，但丰度可能相对较低。然而，至少丰度比可以充分知道且对绝大多数元素是稳定的，经常可以测定干扰物的另一个同位素然后在待测物峰处扣除干扰峰而得以校正。这种类型干扰最严重的是 Ar 和 Ca 的主要同位素的重合，因而 Ca 只能用小丰度同位素测定。所幸的是 Ca 极少以很低浓度出现，因而小丰度通常也是可以接受的。

硼-11 受碳-12 的干扰情况与钙的情况很相似。对于地下水或矿物等样品类型来说，碳的干扰可能不不是很严重，但对于经过离子交换树脂柱分离并用聚乙烯塑料瓶储存的样品来说，不可避免地要混入一些有机物，而且想将这些有机物除去也是极为困难的。由于碳的峰强度几乎达到了检测器的饱和极限，因而常规的谱峰干扰扣除方法根本无法进行。干扰的实际情况如下图所示，实验中硼的浓度测量选择硼-10 峰，硼的同位素丰度比值测量在后面讨论。



加入10ppb铍为内标的100ppb硼标准溶液谱图



包含了碳峰后的100ppb硼标准溶液谱图

ICP-MS 讲座：23. ICP-MS 中的基体效应

在 ICP-AES 中，易电离元素如 Na、K、Ca 等浓度的增加将大大增加电子数量引起等离子体平衡转变，是基体干扰的形式之一。0.1%w/v 以上的浓度即足以形成干扰，但通常可以找到折衷的操作参数以把干扰效应减小到低于 1%的水平。以 Saha 方程计算的平衡来看，ICP-MS 中的基体抑制似乎要比 ICP-AES 中的小得多，但事实并非如此。在实际中，许多基体如岩石溶液的效应是相对较小的。采样孔上的固体沉积通常限制了溶液的可溶固体总量为 0.1%或 0.2%w/v，典型的岩石中含量最大基体的元素一般低于 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，且在岩石中基体通常仅由轻元素构成。这样实际分析中抑制效应一般低于 5%。在简单基体如纯金属中效应要严重得多，其中痕量元素浓度低，抑制严重降低检出能力。抑制的程

度依赖于基体原子的质量，在 0.1%W/V 的 U 中抑制度从 0（在 Li 或 B 处甚至有轻微的增强效应）上升到约 90%，尽管重基体在等离子体中的离子密度要低得多。效应看起来是截取锥后云雾中重离子使所有元素离子的传输下降的结果，但准确的机理还不清楚。这也许是现在观察到的最严重的干扰，目前受到极大的关注。在找到解决办法之前，对有可能有抑制效应时一定要谨慎，如使用基体匹配的标准，标准加入技术，同位素稀释，或更基本的方法如稀释样品或从基体中分离出痕量元素。在铀中痕量硼的测量中，铀是基体元素，电离能小于 7eV，与极易电离的 Na、K、Ca 等相近，在等离子体中 100%电离，而且还产生一部分双电荷离子，而硼的电离能在 8~9eV 之间，与硅相近，在等离子体中的电离度仅为 58%。

ICP-MS 讲座：24. ICP-MS 测量中的物理效应

ICP-MS 中有两种物理干扰，一种是 ICP-MS 独有的，另一种与 ICP-AES 中的很相似。后者是样品顺序测量中样品溶液替换时观察到的记忆效应。在开始急剧下降后信号衰减相对缓慢，具体情况取决于观察的离子。信号衰减到 0.1% 的最大信号水平一般在 2~3 分钟之后，但接下来信号衰减的速度要慢得多，衰减到最大信号的 0.01% 的清洗时间可能就长得无法接受了。这种效应与 ICP-AES 中的效应很相似，但用 MS 可观察到更低的衰减水平，因而记忆效应显得更严重。记忆效应主要是由于喷雾室和玻璃用具及炬管的壁上沉积分析物的挥发，因而较易挥发的成份如 Pb、Cd、Li、B 或 I 的化合物的溶液其记忆效应较严重些，而难挥发的如 U 其记忆效应则相对较少。假若在运行中谨慎，样品前导入的标准的浓度并非极高，一般记忆效应很少引起真正的问题。使用仪器前小心地清洗玻璃用具，且对相互冲突的样品类型用各自的一套玻璃用具也是值得的。

以硼的测量为例，已经有文献专门研究了硼测量中的记忆效应问题，选择适当的清洗试剂是解决或减小硼记忆效应的关键所在。清洗试剂实现快速清洗的确切机理尚不清楚，但其基本原理是很明确的，那就是通过清洗试剂与待测元素的化合、络合等反应使待测元素快速离开仪器的样品通道或变为难挥发的物质。醇可与硼进行络合，但有机物的引入会导致碳峰强度的显著增加，影响硼同位素比值的测量，氨水可以和硼化合为难挥发的硼酸盐，是一个比较好的清洗试剂，但硼并未从仪器样品通道中被除去，清洗后引入水或酸，硼的信号又会有所增加。

ICP-MS 上独有的干扰来自提取的等离子体气流进入已冷却的锥的提取孔，在此膨胀阶段壁的一部分与等离子体接触。锥的温度因锥的材料和防止被等离子体中活性成分腐蚀而限于约 500℃。这样就形成了一个等离子体已蒸发的分析物又冷凝的位置，在锥孔尖部形成一层细粉末。这种沉积的增长率和严重性取决于样品溶液的可溶固体总量和分析物基体的性质和挥发特性。用 1mm 或更大直径的锥孔分析少于 0.1% 的固体含量的溶液几乎对任何基体都是没什么问

题的。沉积物的化学形式通常为氧化物，如果基体的氧化物为挥发性的，固体含量达到 1%经常也可满意地运行。尽管开始是细小粉末的沉积，当沉积达到一定厚度时其表面温度将比下层金属要高，使后来的物质重新挥发，达到平衡，因而对通过锥孔的气流没有显著影响。盐水是这种基体的一个例子。较难挥发的基体，如铀基体，产生的沉积可以厚到部分堵塞锥孔，使气流提取速度下降，因而产生稳定下降的信号。然而即使是这样的基体，也经常可以用交替的样品和清洗循环，用内标保持一个稳定的信号，至少使信号下降缓慢到内标可校正的范围之内。这种情况下必须谨慎选择等离子体操作条件，如功率、入射气流速度和基体浓度，使样品在高温区域停留足够长的时间，以使气溶胶中相对较大的粒子也能充分挥发。如果它们穿过等离子体并未挥发还是固体，则会在锥孔尖部形成冷凝中心，加速沉积积累。因为它们也含有一些分析物，它们产生挥发干扰使系统在高浓度时显示非线性。

ICP-MS 讲座：25. ICP-MS 的稳定性

有许多因素影响 ICP-MS 的稳定性，它们包括：电源的波动，电子元件噪音，等离子体噪音，样品引入方式和样品的基体效应。总的说来，在现代仪器上，输入电源的波动都很小，而对信号稳定性有重要影响的主要根源均在于电源后的诸项，特别是高盐效应或难熔基体如 Al 或 Zr 所产生的效应。

长时间喷入高盐溶液所产生的影响是使采样锥逐渐堵塞，最后导致灵敏度迅速降低。不过，短时间喷入高盐溶液也将导致等离子体很不稳定。这是由于样品和溶剂负荷都增大，同时没有解离的物质也通过等离子体所致。从较大的微粒局部地释放出被测物质也产生挥发噪音。于是离子提取过程就可能受到影响，信号稳定性就被破坏。在激光烧蚀过程中，若被烧蚀的材料量很大，也会导致信号的不稳定。颗粒物质在等离子体中不能完全解离，就可能产生不稳定的信号。

引入含有高浓度难熔元素的溶液也可能影响信号的稳定性。

样品引入系统本身可能就是一个信号不稳定的根源，特别是当产生的信号为一瞬时的信号时，实际上，影响短期信号稳定性最严重的是等离子体本身及某些类型的雾化器的不正确操作以及某种雾化器联用的蠕动泵的脉动。

除了上述影响稳定性的因素外，循环水的影响事实上也是非常大的，笔者实验中曾发现 ICP-MS 的短期稳定性和长期稳定性都很好，但有一个很奇怪的现象，即仪器的测量信号每 5 分钟左右有一个较大的周期性波动，波动的幅度高达 10%左右，这种波动不随时间的延长而改变或消失，和是否使用离子交换树脂柱分离在线测量无关，也和蠕动泵的转速无关。经过认真分析，排除了电源的波动、电子元件噪音、等离子体噪音、样品引入方式、样品的基体效应等因素，最后发现其根源可能在于循环冷却水。本实验室的 ICP-MS 仪器原来配备的循环冷却水机损坏，更换了一台的循环冷却水机，其控温范围为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，

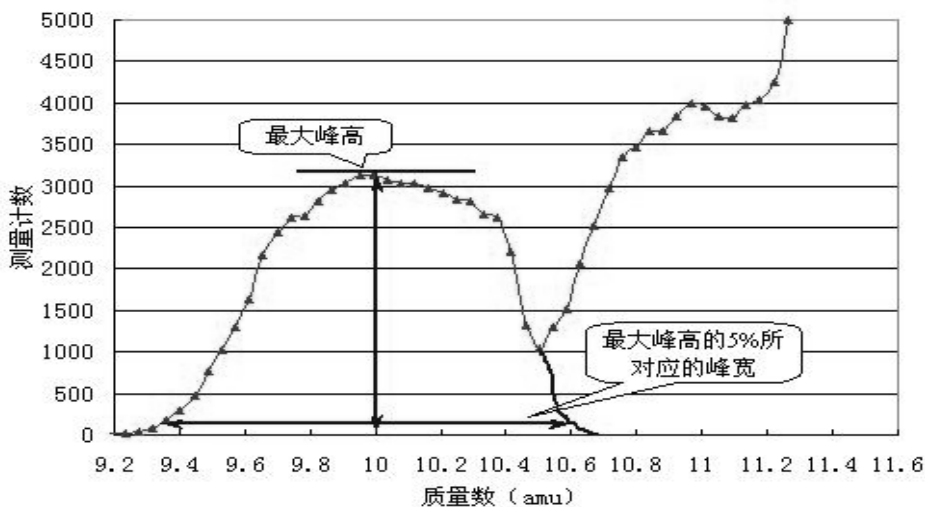
ICP-MS 在运行状态时，循环冷却水机的温度一般设定为 10°C，其温度变化周期正好也是 5 分钟左右，从而推测循环冷却水机可能是仪器测量信号波动的原因。

ICP-MS 讲座：26. ICP-MS 同位素丰度比值的分辨率

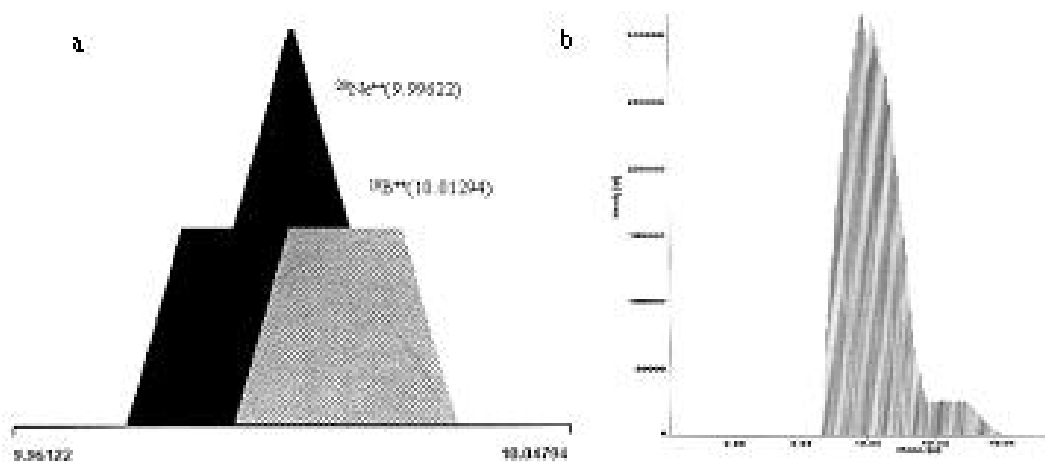
要收集最可能的数据并适当地解释这些数据，就必须知道仪器的特性。对质谱计而言，必须考虑谱图中包含什么数据，分辨率，灵敏度，信号稳定性，丰度灵敏度，离子束强度对检测器的效应，背景，干扰，记忆效应，等等。建立一个分析，既要考虑需要什么信息，又要考虑仪器的响应特性。

任何质谱仪器的两个最基本的特性即是它的分辨率和灵敏度。当分辨率上升时，离子传输下降，因而灵敏度下降。所以，这些参数要同时考虑。附近峰的重叠将限制同位素比值的准确测量，特别是一个大峰临近一个小峰时，可以通过调节四极杆改变峰间基线分辨率避开这个问题。调整分辨率时，最好测量有相似强度的相邻的两个峰，如果用两个强度差别很大的峰，小峰计数太小，无法和大峰相比，无法暴露出重叠，因而得到的谱图看起来分辨率很好。分辨率 $M / \Delta M$ 是区分相似质量峰的能力，可以定义为 ΔM 宽度内峰高是最大峰高的一个特征分数，或者定义为被 ΔM 分开的两等强度峰间峰谷的高度。以 5%峰宽定义（10%峰谷宽），下图中的 ΔM 约为 1.3 amu，因而分辨率约为 0.77M，此处 M 为硼-10 的质量数 10，即在此处的分辨率为 7.7。在高质量数端分辨率通常可以达到 300 左右，相比之下，在低质量数端的分辨率要低得多。（说明：在一般操作方式的四极杆谱图里峰宽是单位质量的一个恒定分数。）

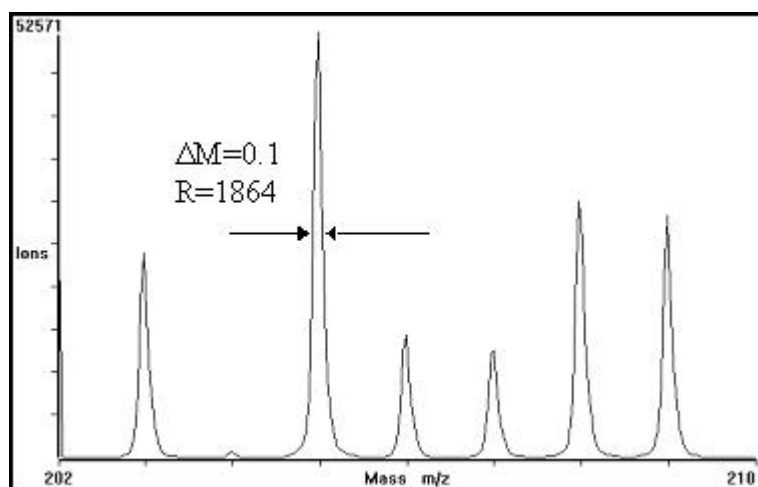
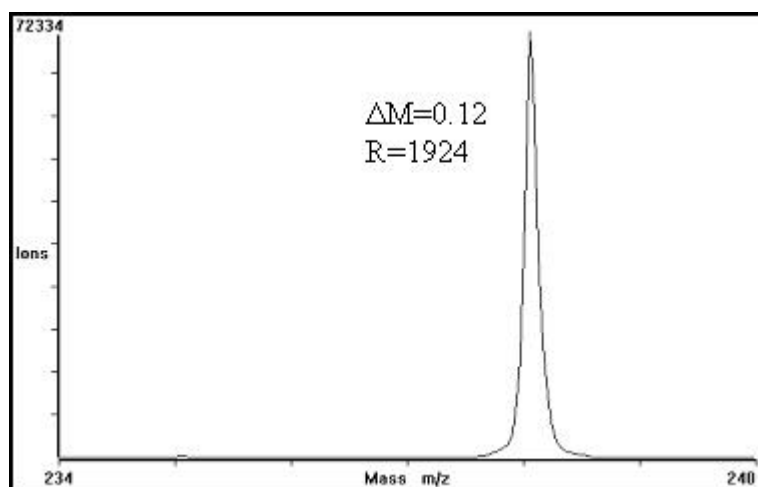
目前四极杆 ICP-MS 的分辨率一般最大为 300 左右，峰形左缓又陡，明显不对称。电磁双聚焦高分辨 ICP-MS 的分辨率可以设定为 300、500、1000 等，最大可以到 10000，但 1000 以内使用得最多，因为分辨率增大以后灵敏度会大幅度下降，其峰形左右对称，中间为平顶峰。飞行时间 ICP-MS 的分辨率在 2000 左右，峰形为对称性较好的近高斯分布。



硼-10的分辨率计算示意图



高分辨率 ICP-MS 中 m/z 10 受到的双电荷离子干扰 (a—理论预计; b—实际谱图)



ICP-MS 讲座：27. ICP-MS 测量的校准

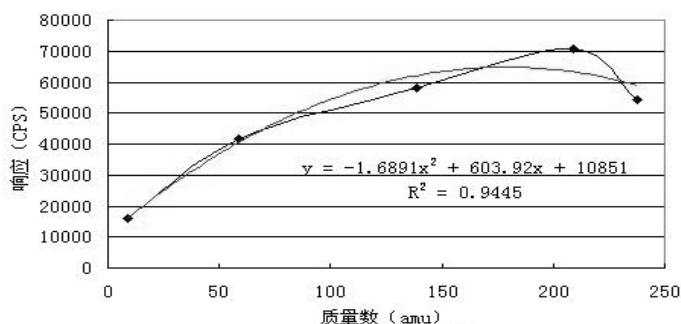
与大多数仪器分析方法相同，ICP-MS 不能直接给出一个元素或同位素的浓度绝对值，而始终是一种比较技术。从 ICP-MS 仪器上测得的数据的量化是通过将未知样品上测得的计数与待测元素或同位素含量为已知的一种物质上测得的计数作比较而实现的。不管被分析的样品以何种形式存在，其校准方法一般都是类似的。另外，样品和标准的物理形式通常都保持一致，即固体样品用固体标准校准，虽说有时也有一些例外。对于元素测定来说，标准的分析可在未知样品的分析之前进行，然后将测得的每个样品的计数与标准校准数据进行比较，在数据获取的过程中进行浓度数据的在线计算。另一种方法是，收集所测得的标准和样品的原始数据，然后在一次分析过程结束后再进行脱机计算，不过，校准曲线通常不能日复一日地储存，每次分析必须建立新的校准曲线。

ICP-MS 讲座：28. 半定量分析

在许多 ICP-MS 仪器上，若考虑到元素的电离度和同位素丰度，就可获得一条较为平滑的质量-灵敏度曲线。这条响应曲线可用来校准仪器，以提供半定量数据。实际上，这种校准方法是一个理想的检查工具，特别是当分析一个不熟练的基体或样品时或仅需知道某些样品成分的大致含量时，响应曲线通常用适当分布要整个质量范围内的 5—8 个元素来确定。对于每个元素的响应要进行同位素丰度、浓度和电离度的校正，从校正数据上可得到拟合的二次曲线。

曲线的实际形状取决于包括离子透镜的调谐和四极杆的操作条件在内的一些因素。虽然在某些仪器上，响应曲线可以储存，但在每次分析前都必须重新确定一条（每天应重做），因为响应曲线的形状与仪器的优化方式关系很大。除了曲线的形状外，曲线位置的偏移（灵敏度）也可能随仪器每次的设置而不同。偏移的大小可通过测量质量居中的一个元素，如 ^{115}In 或 ^{103}Rh 的灵敏度加以确定。这一步骤在 8 小时内可能要进行多次。一旦响应曲线建立，未知样品中所有元素的浓度都可根据响应曲线求出。用此方法获得的数据准确度变动较大，主要取决于被测的元素和样品基体。

响应校准曲线的建立与质量校准曲线的建立方法与步骤基本相同，响应曲线如下图所示。



ICP-MS 讲座：29. 定量分析-外标法

使用最广泛的校准方法是采用一组外标。对于溶液分析来说，这组标准可以是含有被分析元素的简单的酸或水介质。要制备几个能覆盖被测物浓度范围的标准样品溶液。对于直接固体样品分析，如激光烧蚀法来说，标准的基体必须与未知样品的基体相匹配。

对于液体样品的校准来说，采用简单的水溶液标准通常都是适宜的。但未知样品必须被稀释到 $<2000\mu\text{g/mL}$ 溶解总固体含量（TDS），且不是仅含有单一基体元素如铀中痕量硼这样的样品。超过上述 TDS 值，粘度和基体效应将很明显，但可通过将样品和标准匹配的方法在一定程度上予以校正。

校准曲线对测得的数据拟合通常都采用最小二乘法回归分析。在理想条件下，测得的数据是浓度的一个严格的线性函数。然而，误差总是叠加在真实数据上，因此，要用一个统计学方法，如回归分析来推算最佳的拟合校正曲线。可以计算出曲线对于测得数据的拟合良好性，即通常所说的相关系数。虽然在许多分析技术中都广泛地采用线性回归拟合法，但这种方法也易产生一些问题，例如，如果标准的浓度不是均匀分布，以致最高浓度远高于其它浓度点，那么，校准曲线将朝着这个远离点偏移。这将导致其它标准点拟合不好。以硼为例，在实验中硼标准溶液的浓度分别选择为 1、5、10、25、50、100ppb，由于用石英容量瓶配制标准溶液较为不便，实验中采用塑料瓶以重量法配制硼的标准溶液。在每次样品测量中都要重新建立校准曲线，典型的校准曲线如下图所示。

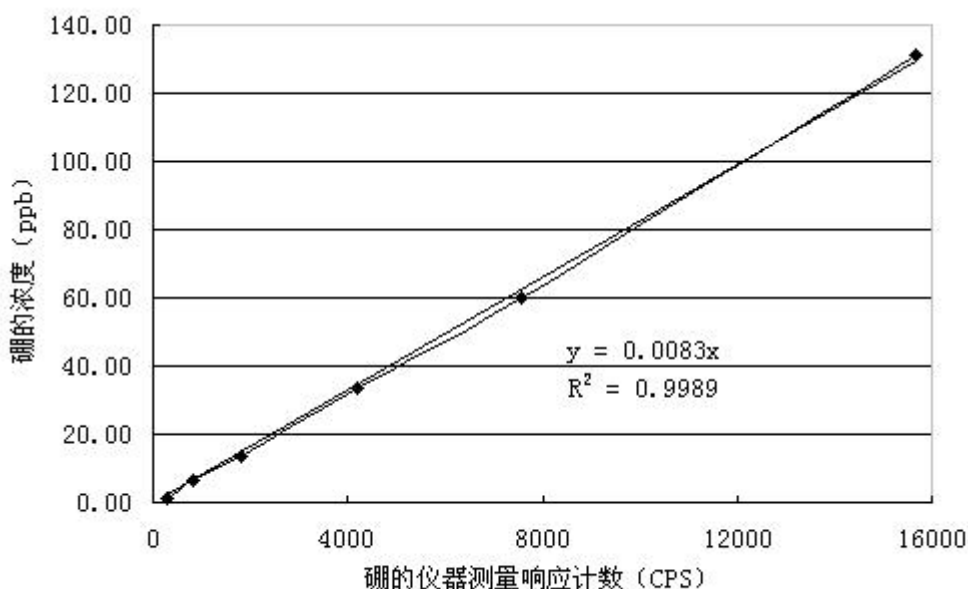


图3.57 未经内标校正的校准曲线

在分析过程中，分析信号的稳定性不可能保持下去，若信号的变化与时间或分析顺序呈线性关系，则可使用外标漂移校正法。实际上，在一个完整的分析程序中，同一个样品溶液是以周期方式进行分析的。如假定在此溶液中，记录下的每个元素的信号变化都与时间或分析顺序呈线性关系，那么，就可记录这种溶液在两次分析之间信号上的相对变化，然后对每个中间插入的未知样品进行校正。

这种数据校正方法的局限性在于假定信号变化是线性。实际上，许多实例也表明这种假设是成立的。但也应注意到，虽然信号变化的总趋势是朝灵敏度降低的方向，但所有元素的变化速率并非相同。不过，这些分析信号的变化容易被监测，并可进行线性漂移校正。在许多样品基体上进行的外标漂移校正可显著地改善精度和准确度。这种校正方法的主要优点是没有向样品溶液中加入任何新成分，无论是液体形式的还是固体形式的。另外，每个元素的各自行为被分别监测，因此，可对不同被测元素采用不同的监测元素。

一般在测量中每隔一段时间（如 15 分钟）重新测量一下 10ppb 的硼标准溶液，以检查仪器是否有显著的漂移，漂移不大时内标可以进行很好地校正，如果漂移太大，则停止测量，查明原因。

ICP-MS 讲座：30. 定量分析-内标校正法

1 内标元素的作用

用一个元素作为参考点对另一个元素进行校准或校正的方法在 ICP-AES 等许多种原子光谱分析法中被广泛采用，这种方法被称为“内标校正法”。

内标可用于下述目的：

- (a) 监测和校正信号的短期漂移
- (b) 监测和校正信号的长期漂移
- (c) 对其它元素进行校准。
- (d) 校正一般的基体效应。

内标元素的有效性要求其行为能准确地反映被测元素的行为。例如，如用它对其它元素进行校准，则其灵敏度必须与这个元素相同或这两个元素间的灵敏度关系必须为已知，并保持不变。假如用一个内标元素来校正不管什么原因引起的信号漂移，则内标和被测元素间的信号上的相对变化应是不变的。ICP-MS 中使用内标元素在一定程度上是沿了 ICP-AES 技术。许多 ICP-MS 的用户都发现，使用单一内标进行数据校正常有吸引力，特别是当数据处理是自动地由系统软件控制时，然而，若仔细监测分析过程就能发现在整个分析过程中，不同元素的响应明显不同，很少有一个元素能反映所有元素的行为。

在短时间，例如几分钟内的非线性变化的数据校正，只可通过监测溶液中某一组分来实现。任何内标的适用性都应该在每种感兴趣的基体中的所有被测元素上加以检验。一般而论，只要内标和被测元素的信号变化是同一方向，如：两者都呈现增强趋势。那么，与没有进行任何形式校正而计算出来的数据相比，

短期精度将会得到改善。不过，若在短时期内信号漂移很大，则可能表明仪器有问题、仪器最佳化不正确或所用样品基体内标不适合。注意上述这些情况可能会证明比用内标法进行数据校正的效果还要好。

在长时间，例如在几个小时内信号漂移的情况下，采用内标有时可改善精度。虽然有一些元素灵敏度随时间下降，但有一些元素的灵敏度却呈现增加的趋势。必须强调，在选择任何一个元素为内标元素并用于长期信号漂移校正之前必须先确认其对基体的适用性。

在 ICP-MS 分析中已有大量资料证明有非质谱效应存在，而且也有文献研究了采用内标方法来校正被测物的抑制或增强效应。对正向功率变化、采样的位置和雾化气流速的影响的研究结果表明，在任何一组固定的操作条件下，可根据某些元素在某一基体中的行为将它们归为一组。例如，在 0.02mol/L NaCl (500ug/mL) 基体存在情况下，Nb、Hf、Sr、In、Zr、Y 和 Tm 可被归为一组。因为它们表现的行为相类似。在这组元素中，它们的一次电离能分布在 5.7eV (Sr) 至 7.0eV (Mo) 之间，而信号的抑制程度在 41% (^{89}Y , ^{93}Nb) 至 58% (^{88}Sr) 之间。从这些观察结果上必然会得到这样的结论，即虽然从这组元素中的一个元素上大体能反映出这组中其它元素的行为，但在这些元素之间会存在明显的差异。

2 内标元素的选择

在分析溶液形式的样品时，可直接向样品中加入内标元素，但由于样品中天然存在某些元素而使内标元素的选择受到限制，因为需将已知或相同量的内标加入到每个空白、标准和样品中，因此，样品中本来就有的元素将不能被用作内标。内标元素不应受同量异位素重叠或多原子离子的干扰或对被测元素的同位素产生这些干扰。另外，对于虽存在于样品中但在 ICP-MS 分析前已被准确测定过的元素仍可被选作内标元素。在这种情况下，该元素的浓度将随不同样品而改变，在数据处理的阶段必须加以考虑。使用样品中本来就有的天然内标在固体样品分析中是最有效的方法。

无论内标是被加入的或是天然的，还有其它一些因素也必须考虑，该元素必须有一定的浓度，其产生的信号强度不应受到计数统计的限制。另外，一些研究者曾提出，内标的质量和电离能应与被测元素的接近。多元素测量中经常采用的两个内标元素是 In 和 Rh。两个元素的质量都居质量范围的中间部分

(^{115}In 、 ^{113}In 和 ^{103}Rh)，它们在多种样品中的浓度都很低，几乎 100% 电离 (In = 98.5%，Rh = 93.8%)，都不受同量异位素重叠干扰，都是单同位素 (^{103}Rh = 100) 或具有一个丰度很高的主同位素 (^{115}In = 95.7%)。虽然这两个元素看来均是理想的内标元素，但在实际应用中并非总是如此。

以硼为例，在硼的 ICP-AES 和 ICP-MS 实际测量中，许多文献中都选用铍作为内标元素，铍和硼在元素周期表中是分别为第 4 号和第 5 号元素，处在金属元素和非金属元素的分界线上，它们在物理性质和化学性质上都很相似。铍的质量数为 9，而硼的质量数为 10 和 11；铍的电离能在 9~10eV 之间，硼的电离能在 8~9eV 之间；铍的电离度为 75%，硼的电离度为 58%。铍本身不受其

它元素的同量异位素重迭干扰，也不对硼构成干扰。最为重要的是，绝大部分铀样品中的铍含量都极低，例如 GBW 04201 标准物质中铍的测量结果为低于 0.003ppm，在 GBW 04205 中也未将铍作为杂质列出。以铍为内标测量硼标准溶液的谱图和标准曲线，内标校正后的校准曲线的线性有了明显的改善。

ICP-MS 讲座：31. 定量分析-标准加入法

这种校准方法已较成功地应用于 ICP-MS 中，这种校准方法是在几个等份样品溶液中各加入一份含有一个或多个被测元素的试剂，加入量逐份递增，递增量通常是相等的，等份数一般不应少于 3 个，多些更好。因此，校准系列由一些已加入不同量被测元素的样品和未加入被测元素的原始样品组成。所有这些样品都具有几乎相同的基体。

分析这组样品并将被测同位素的积分数据对加入的被测元素的浓度作图，校准曲线在 x 轴上的截距（一个负值）即为元素在待测样品中的浓度。标准加入法的理想模型曾证明，当标准加入的增量近似地等于或大于样品中预计浓度时，就能获得最佳的精度，在制备加标准溶液时应考虑到这一点。虽然这种校准方法能产生高度准确和精确的数据，但使用起来很费时，而且只适用于少数元素的测定。

ICP-MS 讲座：32. 同位素稀释

ICP-MS 测量-同位素稀释质谱法的基本原理

稳定同位素稀释法对于元素分析是一个非常有用的方法。从原理上讲，它可用于任何质谱技术。方法的基体原理是在样品中掺入已知量的某一被测元素的浓缩同位素后，测定该浓缩同位素与该元素的另一参考同位素的信号强度的比值变化。从加入和未加入浓缩同位素稀释剂样品中的同位素的比值变化上可计算出样品中该元素的浓度。该方法可用于至少具有两个稳定同位素的任何元素，甚至可分析具有适当长半衰期的放射性同位素的单同位素元素（如 Mn、I 等）。

应用同位素稀释质谱法的前提条件之一是必须先获得同位素稀释剂。同位素稀释剂是元素的浓度含量和同位素成分都被准确定值的标准物质，也就是说，可以计算出同位素稀释剂中每个同位素的准确摩尔浓度，其取样量可以通过使用分析天平等进行准确测量，因而实际加入到样品中的稀释剂里的每个同位素的物质的量（摩尔数）可以准确得到。此外，对稀释剂还有其它一些要求，为获得最佳的测量效果，稀释剂中的同位素成分与样品中的同位素成分差别越大越好，加入稀释剂后样品中的两个待测同位素丰度比值越接近 1 测量的不确定度越小。同位素稀释质谱法的应用中需要测量稀释剂、稀释前的样品和稀释

后的样品，现以硼的同位素稀释质谱法为例，说明同位素稀释质谱法的原理，图示如下。

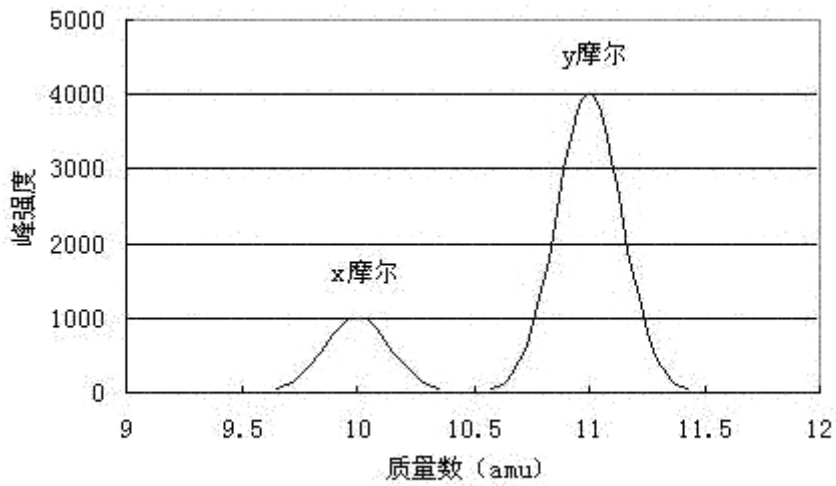


图3.66 样品中的同位素丰度情况

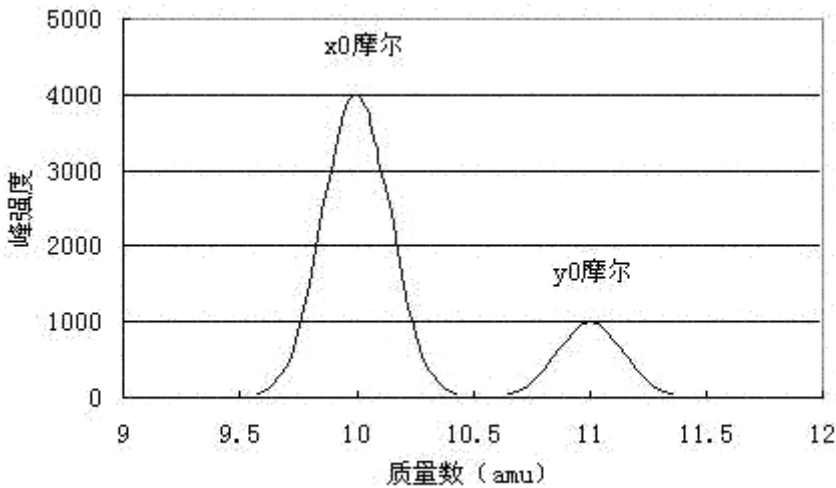


图3.67 稀释剂中的同位素丰度情况

设 ¹⁰B 和 ¹¹B 在样品中的物质的量分别是 x 摩尔和 y 摩尔，在稀释剂中的物质的量分别是 x0 摩尔和 y0 摩尔，则稀释后的样品中的物质的量分别为 x+x0 摩尔和 y+y0 摩尔。上述三个样品中的 ¹⁰B 和 ¹¹B 的同位素丰度比值都可以用质谱仪测量直接给出，分别设为 R⁰、R_s⁰ 和 R_m⁰，则可得到如下关系式：

$$R^0 = \frac{x}{y} \tag{12.1}$$

$$R_5^0 = \frac{x_0}{y_0} \tag{12.2}$$

$$R_m^0 = \frac{x+x_0}{y+y_0} \tag{12.3}$$

由于稀释剂中的同位素丰度比值是已知值，和测量值进行比较，即可求出质量歧视效应校正。质谱计在测量同位素丰度比值时检测器记录的是不同质荷比（一般为单电荷离子）的离子流强度，将它们都除以其中某一同位素的离子流强度，就得到了各同位素相对于这一同位素的离子同位素丰度比值。而实际需要的是样品中原子的同位素丰度比值，由于样品传输、离子检测特别是与样品蒸发电离有关的分馏效应使得离子同位素丰度比值和原子同位素丰度比值不尽相同，即有质量歧视效应，此效应与仪器的构造、操作参数、所测样品的性质和获取数据的时间等因素有关。若对同位素丰度比值测量有严格的要求，则应准确测出质量歧视的校正系数K并给出其不确定度。此外，由于样品和稀释剂中的同位素丰度比值差异较大，其质量歧视校正系数可能有所不同，但差别由以往的测量数据来看通常是极小的，远低于 0.1% 的水平，因而在同位素稀释质谱法中都使用同一个质量歧视校正系数是可以接受的，事实上人们也是一直这么做的。经过质量歧视校正后，（12.1）和（12.3）式分别如下所示。

$$R = \frac{x}{y} \quad (12.4)$$

$$R_m = \frac{x + x_0}{y + y_0} \quad (12.5)$$

这是有两个未知数的二元一次方程组，解方程组得：

在样品中硼的总量则为 x 和 y 之和。样品的取样量是天平称量的测量值，由样品中硼的物质的量和样品量即可求得样品中硼的物质的量浓度或称摩尔浓度。在稀释剂中硼的丰度、浓度和取样量皆为已知，分别设为 A、C 和 W，则上述式中的 x_0 和 y_0 分别为：

$$x = \frac{R(R_m \cdot y_0 - x_0)}{R - R_m} \quad (12.6)$$

$$y = \frac{R_m \cdot y_0 - x_0}{R - R_m} \quad (12.7)$$

$$x_0 = A_x \cdot C \cdot W \quad (12.8)$$

$$y_0 = A_y \cdot C \cdot W \quad (12.9)$$

如图所示，掺入的稀释剂的量通常都应使在加入稀释剂后两个同位素的强度比值接近于 1，从而可获得最佳的精度。（当所选的两个同位素的天然丰度本身就接近于 1 时是一个例外）。另外对多同位素元素而言，通常都使用丰度最高的同位素作为参考同位素以获得最高灵敏度。

在所研究的同位素体系中如果没有两个以上有固定的已知比值的稳定同位素，则数据无法对质量歧视进行内标校正。在这样的情况下可以分析标准物质测定质量歧视，并假设样品有同样的因数。原则上这是一个不精密的方法，但在 ICP-MS 中这常常不是主要的不确定度来源。有些元素，如铅和铀，虽有三个或更多的同位素，但它们的相对丰度并不恒定。铅的四个同位素中有三个来自放射性衰变，而大多数试剂铀因核电厂或核武器的原因 ^{235}U 有贫化。在这些情况下，如果需要测定元素的组成不依赖于核素表及出版物列出的正常值，可以用“双稀释”技术，向一部分样品中精确地混合进两个稀释剂。稀释了和未稀释的部分分别进行分析，数据以稀释剂的比值为标准校正质量歧视。一个突出的数学处理方法见文献（Hamelin 等，1985）。

反同位素稀释法

上面讨论的方法称为直接同位素稀释法。如果以天然同位素标准物质测量浓缩的同位素样品，则称为反同位素稀释法。

ICP-MS 讲座：33. 同位素稀释

ICP-MS 测量-同位素稀释分析的步骤

同位素稀释分析的第一步是制备一个未加浓缩同位素的样品。制备此溶液有两个目的，第一，用它来粗略估计被测成分浓度，从而计算出合适的需掺入的浓缩同位素稀释剂的量。其次，它可用于测量所选用的同位素对的比值。这些数据能告知所选的两个同位素中是否存在同量异位干扰。若测得值和天然同位素丰度比值存在较大的差异，则说明两个同位素中至少有一个受到同量异位素的干扰。因为新型 ICP-MS 仪器通常都自动校正天然存在的同量异位素干扰（例如 ^{114}Sn 对 ^{114}Cd 的重叠干扰），所以这种比值上的差异一般都归因于多原子离子的干扰。多原子离子形成的同量异位素干扰将严重影响同位素稀释分析的准确度。理想的做法通常总是寻找两个完全不受这种干扰的同位素。对于像 Pu 这样的元素，在自然界中它的一些同位素的丰度并非固定不变。需用未加稀释剂的溶液测定所有同位素的丰度，以计算“天然”丰度，这些值在以后计算的同位素稀释法结果时都要用到。

分析的下一步是向样品中加入适量的浓缩同位素稀释剂（在多元素分析时是多种稀释剂）并制备一个样品溶液。稀释剂的加入方法通常是将浓缩同位素物质先制备成已知浓度的溶液，再根据所需稀释剂的量分取溶液加入到样品中。通常提供的浓缩同位素物质都是固体形式，多为金属或其氧化物。稀释剂应尽量在样品制备的最早阶段加入，因为一旦稀释剂与样品中被测物质达到化学平衡，在以后处理步骤中（例如，在化学分离过程中），被测元素的部分损失将不会影响结果的准确度。这里应强调的是，除极个别例外，加入的稀释剂与被测物的化学平衡是同位素稀释分析的基本要求。因此，固体样品，如岩石、

矿物、沉积物和生物组织，通常都必须经过严格的溶解过程，以保证同位素平衡。

分析的第三步是测量“改变了”的比值。详细过程将取决于所用仪器的类型。当然，比值的测定应尽量保证能获得最好的精度。一般的方法是在每个同位素上采用较短的停留时间（不要长于几毫秒）进行重复扫描。同时，必须对已知同位素比的溶液进行同位素比值测定以确定仪器的质量歧视效应的大小。若质量歧视效应很大，则必须在计算结果前对测得样品中同位素比值进行校正。

分析的最后一步是根据前面给出的公式计算结果。

ICP-MS 讲座：34. 同位素稀释

ICP-MS 测量-同位素稀释法的优缺点

在包括地质科学、环境科学、保健科学和核工业在内的许多研究领域里，ID 分析已证明是有用的技术，在许多情况下，特别是那些对各类水库的研究，需要知道有多少物质与稀释剂相混合，该混合物被回收了多少。这种情况下可以使用两个稀释剂，在不同的时间加入。例如，若需测定岩石中 P 元素的量和分离 P 的化学程序的产率，一个稀释剂在样品溶解时加入，经过化学分离程序，第二个稀释剂在分离后质谱分析前加入。尽管这里的讨论只涉及单元素稀释，当然多元素稀释也是可能的。

如前所述，稀释剂一旦加入样品，样品与稀释剂的比值就固定了，因而无需定量取样。这个论断有两个重要的前提：第一，样品与稀释剂必须平衡，确保有相同的化学形式，有的元素如铬可形成惰性络合物，一般可通过氧化达到平衡，当无法氧化如活体研究时，必须谨慎地将稀释剂转换成可与样品交换的形式导入；第二，无需定量采样，必须避免沾污的引入。

从历史来看，ID 分析已获广泛应用，但使用次数相对较少，因为稀释过程繁琐，质谱传统方法所需化学分离要求精确，那些仪器里能有效电离的元素相对较少，且分析速度慢。除了有同量异位素干扰，ICP-MS 大大减轻了对化学操作的需要，能电离大多数元素，进行快得多的分析，因而使得 ID 分析获得了快速的发展。

与用于 ICP-MS 的其它校正方法相比，同位素稀释法提供了许多明显的优点，如上所述，它能补偿在样品制备过程中被测物的部分损失，只要这种损失是发生在稀释剂与被测物已达到化学平衡之后，其次，它不受各种物理和化学干扰，预计这些干扰对所测定的同一元素的两个同位素会有相同的干扰影响，因此，在同位素的比值测定中这种影响被抵消。第三，此方法具有理想内标的特性，每个被测元素自身的一个同位素即为其内标。总的效果是：若使用得当，同位素稀释 ICP-MS 方法的精度和准确度通常不是其它 ICP-MS 校准方法所能及的。

同样，同位素稀释法也存在一些局限性和缺点。除了已提到的一个基本制约因素是此法不能用于单同位素元素的测定外，另一个因素是世界上浓缩稳定同位素的来源非常有限。还应考虑供应方面的不及时和由于定货量不能少于其规定的量。故而价格可能十分昂贵。不过，应注意到，这个规定的最低量对于痕量分析往往可以使用几年，因为每个样品只贵，不过，应注意到，这个规定的最低量对于痕量分析往往可以使用几年，因为每个样品只需加入 μg 量，甚至 ng 即可。在多数情况下，稀释剂的成分对整个分析成本来说只占很小部分。第二个缺点是，从理论上讲，被测元素必须至少有两个同位素不受同量异位素的干扰，顶其它校准方法只要有一个不受干扰的同位素就够了。例如，用外标法测定海洋沉积物中的 Cd 并没有多大困难，因高丰度同位素 ^{114}Cd 没有受到明显的干扰。可是，若采用同位素稀释法，则会受到 $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 产生的同量异位素对 ^{111}Cd 的干扰。

同位素稀释 ICP-MS 最重要的是的实际限制因素可能是，在许多从事常规分析的实验中，它是一种耗时的方法。因此，该技术主要用于制备标准参考物质的实验室。一些较大的实验室也用它研制一些内部标准，因为在这些实验中若采用定值的标准参考物质进行所有的质量监控，其成本太高，该技术也被用于一些关键的，但没有适合的标准参考物质可用的分析中。

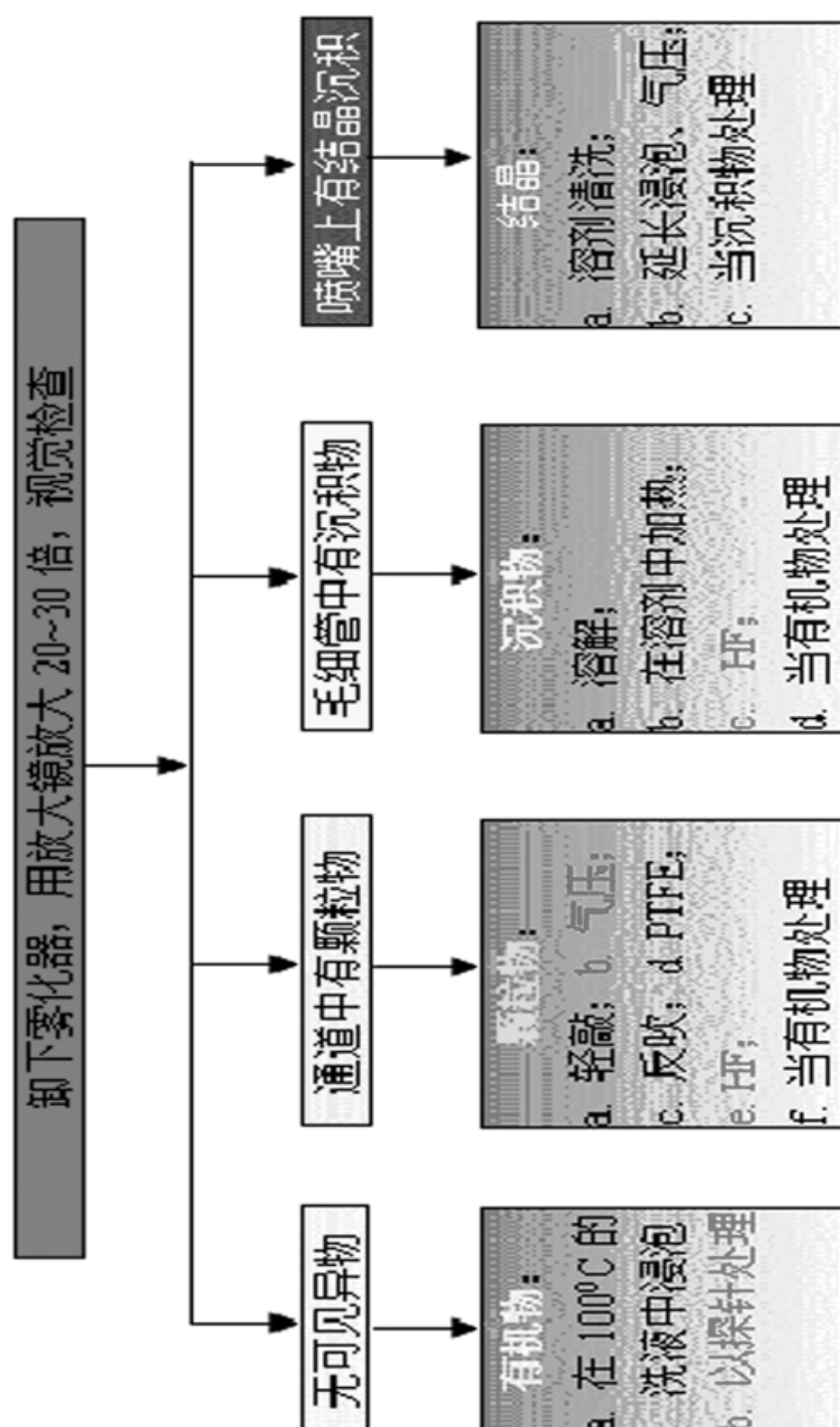
ICP-MS 技术的发展必将促使同位素稀释方法应用的扩大，因为与传统使用的热电离质谱法 (TIMS) 相比，它提供了一些明显的优点。其中最重要的是多元素分析的速度。将通用的和相对无干扰的电离源 ICP 与新一代 ICP-MS 仪器的很宽的动态线性范围的检测系统相结合可以同时测定几个元素而不牺牲精度和准确度。溶液雾化是 ICP-MS 常规样品引入技术的这个现实也可与同位素稀释法紧密配合，正如前面所阐述的，同位素稀释法也涉及到溶液的制备。因此，TIMS 技术的费时的化学分离和蒸发这些缺点通常都可避免，从而大大节省时间，尽管 TIMS 同位素比值的测定精度可能较 ICP-MS 要好一个数量级以上 (ICP-MS 的相对标准偏差值一般不小于 0.1%)，但 ICP-MS 的同位素比值测定精度通常已足以满足痕量元素测量的要求，其限制因素往往是样品的不均匀性。

ICP-MS 讲座：3. ICP 离子源的典型工作参数

直径为 18 mm 的 Fassel 型炬管在频率为 27MHz 时的 ICP 离子源典型工作参数

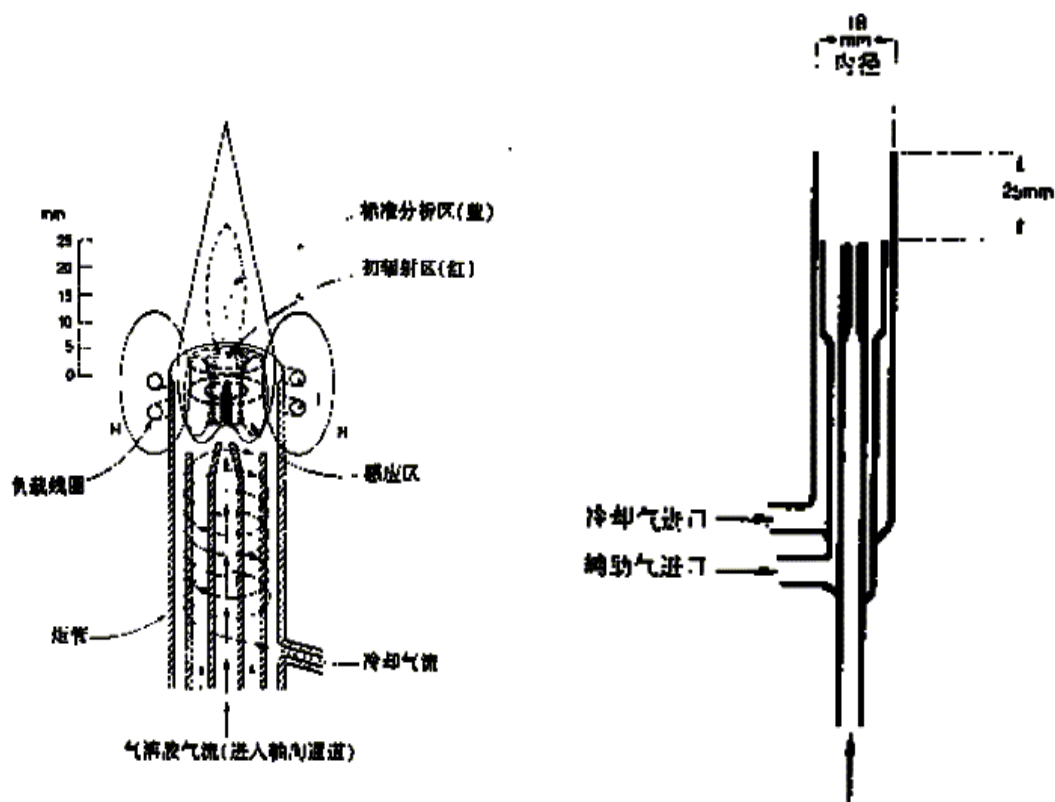
ICP 离子源	标准工作参数
气体	Ar 气
功率	0.5-1.5 kW
冷却气流速	12-15 L/min
辅助气流速	0-1 L/min
气溶胶流速	0.5-1.5 L/min
气溶胶通道气体温度	5000-8000 K
气溶胶滞留时间	1-5 ms

ICP-MS 讲座：6. 气动雾化器堵塞时的处理方法

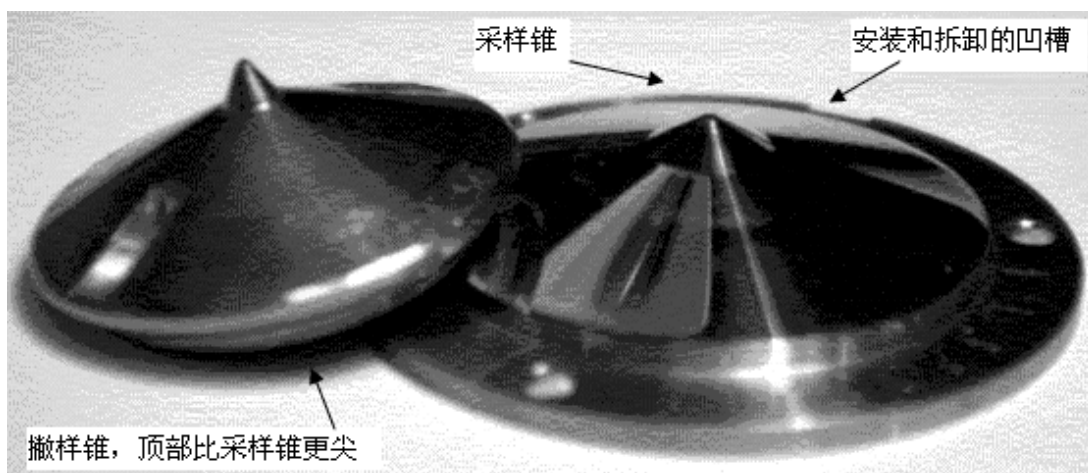


当雾化器发生堵塞时的处理方框图（红色字体应慎用）

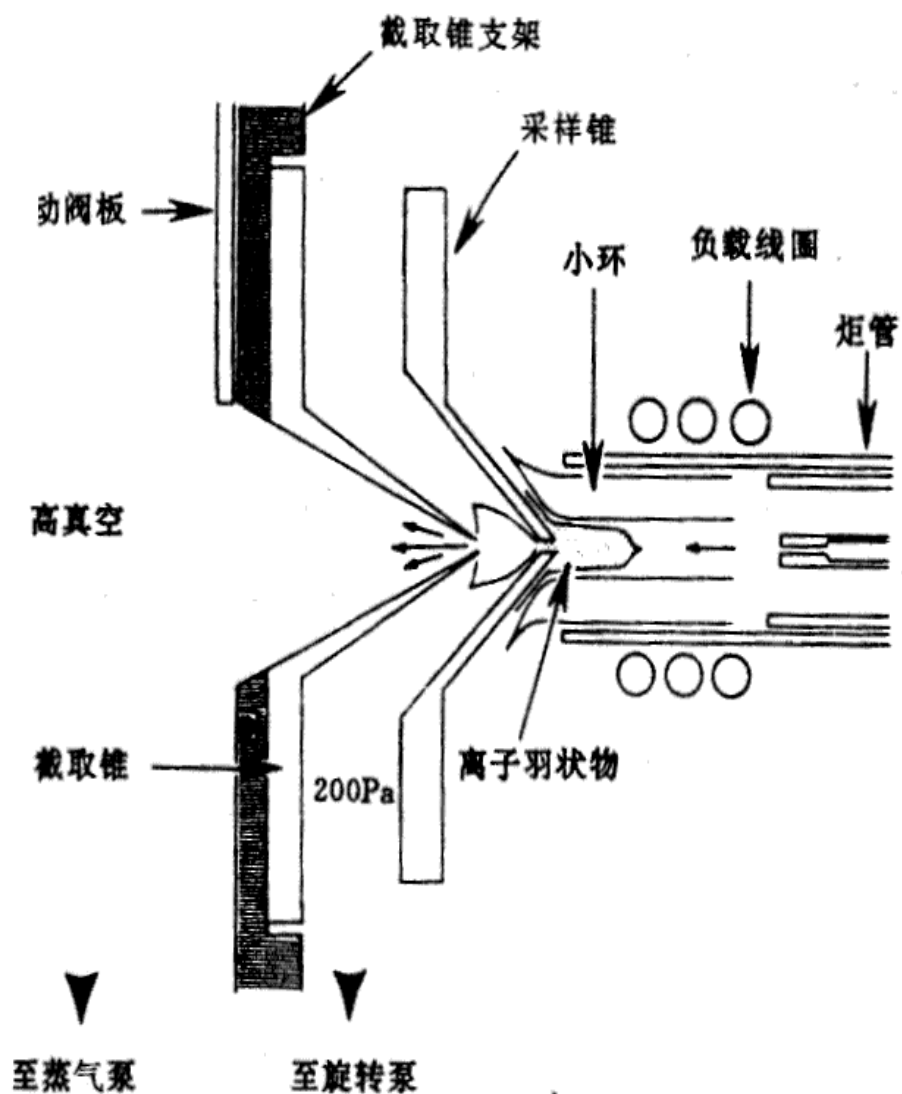
ICP-MS 讲座：7. 典型的等离子体炬管结构与工作原理



ICP-MS 讲座：9. 采样锥与撇样锥



ICP-MS 讲座：8. 等离子体炬管和离子提取接口



典型 ICP 离子源的等离子体炬管和离子提取接口截面图
(为清楚起见,提取和截取锥尺寸稍有放大)

