

普通纯度氦气在 ICP-MS 法分析高基环境样品中的应用

ICPMS-021

摘要：岛津新型无机质谱 ICPMS-2030 基于 RF 电源快速匹配方面的优化，可以使用普通纯度氦气（以下简称普氦）稳定运行。本文设计实验对比了 ICPMS-2030 分别在使用高纯氦和普氦分析时的性能差异，实验结果表明，ICPMS-2030 使用普氦分析，可获得无异于高纯氦的灵敏度、同样低水平的背景信号，且能实现高基环境样品的准确定量分析，促进实验室分析低成本运行。

关键词：普氦 环境样品 ICPMS-2030

大量氦气消耗是 ICP-MS 仪器运行成本的主要构成，也是制约 ICP-MS 广泛应用的因素之一。降低氦气的成本消耗，除了改良仪器硬件，减少工作气体流量之外，使用更低纯度的氦气分析，也是提高经济性的重要手段。与高纯氦相比，普氦的杂质气体分子，如 H₂、O₂、N₂、CH₄ 等的含量更高，因此，使用普氦运行 ICP-MS 除了要求仪器能够稳定激发电离纯度不高的氦气之外，还需确保低纯度氦气引入的 C、H、O 和 N 等原子不会过多地组合形成多原子离子干扰，从而影响目标元素的准确

定量。由此可见，考查验证普氦应对复杂基体样品的分析能力，是验证普氦适用性的重要内容。

环境样品中的土壤、沉积物、岩矿石等样品类型复杂且元素种类含有量多，样品中的 Si、Al、Fe、Ca、Mg 等含量较高，可能存在的干扰类型较为复杂，属于高基体样品。本文比对考察了普氦与高纯氦在灵敏度、氧化物比例、双电荷比例、BG 信号等方面的差异，并使用普氦分析了部分环境类成分分析标准物质。

实验部分

1.1 普氦与高纯氦关键指标对比

1.1.1 灵敏度、氧化物、双电荷

参考 JJF 1159-2006《四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范》，分别以 ⁹Be, ¹¹⁵In, ²⁰⁹Bi 的单位浓度响应信号表征低、中、高质量数范围的仪器灵敏度，以 ¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺ 表征氧化物产率，⁷⁰Ce²⁺/¹⁴⁰Ce⁺ 表征双电荷产率。使用岛津 ICPMS-2030 仪器调谐溶液进样，分别在高纯氦点火和普氦点火的条件下，采用非碰撞模式下的 DB 条件测定指定质量数 9、115、209、70、140 和 156 的离子计数，并利用干扰校正公式计算氧化物比例和双电荷比例，结果如表 1 所示，结果表明：使用普氦点火运行时，ICPMS-2030 在全质量数范围内的强度几乎与高纯氦无异，且不会因为普氦中 O₂ 分子的增多而引起氧化物比例升高。双电荷指标恒定在与高纯氦工作模式下同一水平。

表1 灵敏度、氧化物、双电荷指标对比表

工作气体	⁹ Be Int. (kcps)	¹¹⁵ In Int. (kcps)	²⁰⁹ Bi Int. (kcps)	¹⁵⁶ CeO ⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ (%)	⁷⁰ Ce ²⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ (%)
高纯氦	96.25	205.73	365.77	1.23	1.78
普氦	89.35	210.62	367.56	1.26	1.73

注：1、ICPMS-2030调谐液为1%HNO₃介质中含Be10ng/mL, Mn, Co5ng/mL, In, Bi, Ce2ng/mL的混合溶液；
2、Int.表示强度

1.1.2 干扰离子

普氩与高纯氩杂质种类相同,含量有所差异,主要集中在C、H、O、N四个元素的含量差异上,表2为来自《GB/T 4842-2006 氩》的指标对比表。

表2 氩气指标对比表

项目	纯氩指标	高纯氩指标
氩气(Ar)纯度(体积分数)/10 ⁻²	≥ 99.99	≥ 99.999
氢(H)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 5	≤ 0.5
氧(O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 10	≤ 1.5
氮(N)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 50	≤ 4
甲烷(CH ₄)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 5	
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 5	三项总和≤ 1
二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 10	
水分(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤ 15	≤ 13

在 ICP-MS 分析中,离子源部分的化学组成,决定着多原子组合的种类与机率,从而引入多原子离子干扰。实验参考 JJF 1159-2006 校准规范中背景噪声的测定方法,以 2% 高纯硝酸溶液进样,分别在高纯氩点火和普氩点火的条件下,采用 DB 条件测定指定质量数的离子计数,实验结果如表 3 所示。

表3 干扰离子对比表(单位kcps)

工作气体	BG(24) (¹² C ₂ ⁺)	BG(26) (¹² C ¹⁴ N ⁺)	BG(39) (³⁸ Ar ¹ H ⁺)	BG(44) (¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺)	BG(45) (¹² C ¹⁶ O ₂ H ⁺)	BG(52) (⁴⁰ Ar ¹² C ⁺)
高纯氩	0.016	0.038	12.0	0.61	0.060	0.061
普氩	0.019	0.032	10.8	0.70	0.062	0.046
工作气体	BG(54) (⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺)	BG(55) (⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺)	BG(56) (⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺)	BG(57) (⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺)	BG(76) (⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺)	BG(78) (⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺)
高纯氩	0.095	0.031	1.31	0.14	0.043	0.012
普氩	0.099	0.021	1.24	0.13	0.038	0.013

对上述实验结果进行分析,Ar 等离子体中的 C、H、O、N 和 Ar 主要可能会组合成 ¹²C₂⁺、¹²C¹⁴N⁺、³⁸Ar¹H⁺、⁴⁰Ar¹H⁺、¹²C¹⁶O₂⁺、¹²C¹⁶O₂H⁺、⁴⁰Ar¹²C⁺、³⁶Ar¹⁶O⁺、⁴⁰Ar¹⁴N⁺、⁴⁰Ar¹⁴N¹H⁺、⁴⁰Ar¹⁶O⁺、⁴⁰Ar¹⁶O¹H⁺、⁴⁰Ar³⁶Ar⁺ 和 ⁴⁰Ar³⁸Ar⁺ 等多原子离子,影响部分中低质量数元素的测定。而对相应质量数的背景噪声进行比较,可以直接体现出多原子离子干扰程度的差异。从表 3 实验结果可看出,以 C、H、O、N 为主要来源的多原子离子在高纯氩和普氩等离子体中并无显著性差异,表征了干扰离子几乎不受气体纯度的影响。普氩和高纯氩在价格上存在着一定的差异,在气体使用量相同的情况下,普氩运行 ICP-MS 时刻在为实验室节省着成本。

1.2 高基体环境样品分析

1.2.1 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO₃和HCl为ICP-MS级试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.2.2 样品前处理

称取0.1 g(精确至0.0001 g)水系沉积物、岩石矿物试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入6 mL王水，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中消解。消解结束后冷却至室温，打开密闭消解罐，用慢速定量滤纸将提取液过滤至50 mL容量瓶中，待提取液滤尽后，用0.5 mol/L的硝酸清洗消解罐内壁至少3次，清洗液一并过滤至容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。

1.2.3 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5℃

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0 V

结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为0.5 mol/LHNO₃的As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、V和Zn元素不同浓度标准溶液于100 mL容量瓶中，配制浓度如表4所示，内标元素Ge、Rh在线加入，浓度为200 μg/L。

表4 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As	75	0	0.5	2.5	5	10	25
Cd	111	0	0.5	2.5	5	10	25
Co	59	0	5	10	25	50	200
Cr	52	0	10	25	50	200	500
Cu	65	0	5	10	25	50	200
Mn	55	0	25	50	200	500	1000
Ni	62	0	5	10	25	50	200
V	51	0	10	25	50	200	500
Zn	64	0	25	50	200	500	1000

注：所有元素使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下:

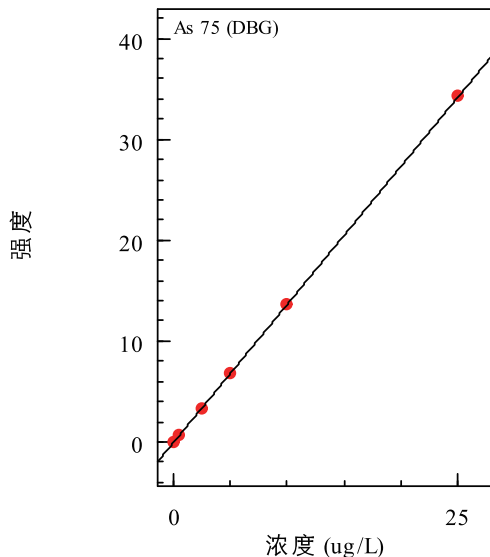


图1 As元素的标准曲线 r=1.00000

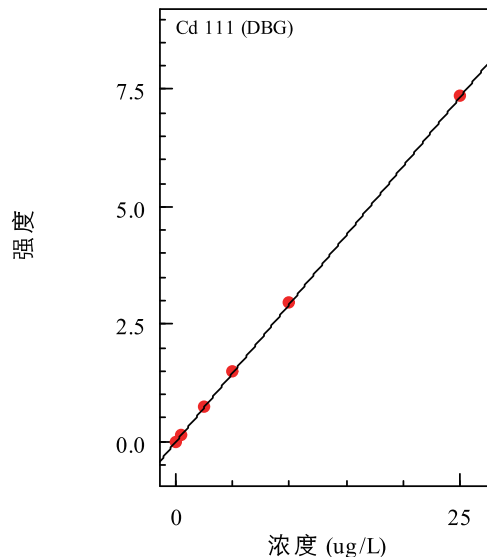


图2 Cd元素的标准曲线 r=1.00000

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞,可以有效地消除干扰。当分析结果异常,需要经验去识别甄别时,岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能,可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断,对结果做出“Best”,“Good”和“NG”的判断,并给出相应的诊断依据,可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

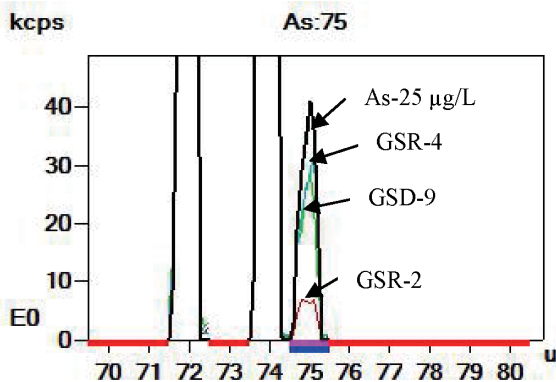


图3 As元素质量轮廓图

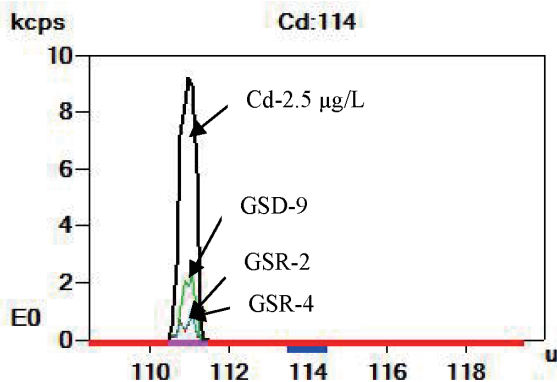


图4 Cd元素质量轮廓图

2.4 环境样品分析结果

使用 ICPMS-2030 直接测定成分分析标准物质水系沉积物 GBW07309(GSD-9) 和 GBW07312(GSD-12), 安山岩 GBW07104(GSR-2) 和石英砂 GBW07106(GSR-4) 中的多种中低质量数金属元素的含量。按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定,依据 HJ168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} * S$ 计算各元素的仪器检出限,并根据样品处理方法计算方法检出限。实验结果见表 5。

表5 高基环境样品分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)		GSD-9 标准 值($\mu\text{g/g}$)	GSD-12 标 准值($\mu\text{g/g}$)	GSR-2 标准 值($\mu\text{g/g}$)	GSR-4 标准 值($\mu\text{g/g}$)
As	^{74}Ge	0.055	Ref.	8.4 \pm 0.9	115 \pm 6	2.1 \pm 0.4	9.1 \pm 1.2
			Det.	7.5	117	2.2	8.8
Cd	^{103}Rh	0.052	Ref.	0.26 \pm 0.04	4.0 \pm 0.3	0.061 \pm 0.014	0.060 \pm 0.016
			Det.	0.27	4.2	0.061	0.056
Co	^{74}Ge	0.06	Ref.	14.4 \pm 1.2	8.8 \pm 0.7	13.2 \pm 1.0	6.4 \pm 0.6
			Det.	14.8	9.0	14.1	7.0
Cr	^{74}Ge	0.063	Ref.	85 \pm 7	35 \pm 3	32 \pm 3	20 \pm 3
			Det.	67	33	34	19
Cu	^{74}Ge	0.058	Ref.	32 \pm 2	1230 \pm 33	55 \pm 3	19 \pm 2
			Det.	35	1220	57	25
Mn	^{74}Ge	0.059	Ref.	620 \pm 20	1400 \pm 47	604 \pm 18	155 \pm 7
			Det.	612	1400	589	165
Ni	^{74}Ge	0.072	Ref.	32 \pm 2	12.8 \pm 1.3	17 \pm 2	16.6 \pm 1.1
			Det.	34	13.1	18	18.8
V	^{74}Ge	0.063	Ref.	97 \pm 6	47 \pm 4	94 \pm 4	33 \pm 3
			Det.	95	48	101	36
Zn	^{74}Ge	0.059	Ref.	78 \pm 4	498 \pm 18	71 \pm 5	20 \pm 2
			Det.	80	485	75	22

注: Ref.为标准物质参考浓度; Det.为测定浓度

结论

岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪使用普氦运行时,各项关键技术指标可达到高纯氦运行水平,不会过多引入多原子离子干扰,并且能实现高纯基体环境样品土壤、水系沉积物、岩石矿物等的稳定分析,分析结果与标准值吻合。使用普氦运行 ICPMS-2030 完全满足实验室对样品准确快速分析的要求。