

碰撞池-多接收电感耦合等离子体质谱测定 硒同位素的质量偏移效应

任同祥*¹ 逯海¹ 王军*¹ 贺欣宇² 周涛¹

¹(中国计量科学研究院,北京 100013) ²(北京化工大学,北京 100029)

摘 要 通过改变雾化气流量、RF 射频发生器功率、炬管位置和碰撞气流量等仪器参数,研究了碰撞池-多接收电感耦合等离子体质谱(Collision Cell-MC-ICP-MS)中的质量偏移效应。实验结果表明,雾化气流量、RF 发生器功率和炬管位置等是质量偏移效应的主要来源,而碰撞气流量的影响很小。在此基础上,建立了 MC-ICP-MS 分析硒同位素丰度的最优化测量条件,同位素比 $R_{82/76}$ 的测量精度达到 0.0043%。采用化学计量方法配制了两个系列硒同位素丰度校正样品,通过不同的同位素丰度比的质量偏移校正因子 β 和与其对应的同位素对的质量平均值成线性的关系,分析了样品 GBW(E) 080215 和 SRM3149 中硒的同位素丰度组成。与样品 SRM3149 中 $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 的比值相比,样品 GBW(E) 080215 中的硒同位素分馏系数 $\delta^{82/76}$ 为 -4.78‰。

关键词 碰撞池-多接收电感耦合等离子体质谱; 质量偏移; 硒; 同位素丰度

1 引 言

粒子或离子在蒸发、电离、传递和接收过程中由于质量的不同,导致分析时测得的同位素比值会“偏离”真实值,这种现象被称为“质量偏移效应”^[1]。早期在热电离质谱(Thermal ionization mass spectrometry, TIMS)分析中研究了质量偏移效应^[2~4]。近些年,随着电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的广泛应用,ICP-MS 中的质量偏移效应备受关注^[5~13]。ICP-MS 中的质量偏移效应明显强于 TIMS^[5~7],但是对其产生原因和过程的认识较少,研究多集中于建立合适的质量偏移校正方法^[8~9]。不同的样品引入方法会产生明显不同的质量偏移效应^[10]; ICP 源接口截取锥区域的空间电荷效应也是引起质量偏移效应的主要原因^[5,11~13]。此外,碰撞气体的引入也会使测量结果偏离真实值^[7]。

由于硒元素的电离能较高(9.8 eV),并且容易受到基于氫基的同量异位素干扰,因此硒是 ICP-MS 较难检测的元素之一。目前,硒同位素分析方法研究主要集中于提高仪器灵敏度,减弱甚至消除可能的同量异位素干扰上,例如采用氢化物发生法进样等^[14~17],而对 MC-ICP-MS 中硒的质量偏移效应及其校正方法的研究很少。本实验采用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)分别考察雾化气流量、RF 射频发生器功率、炬管位置和碰撞气流量等对 ^{80}Se 的样品信号强度和 $^{78}\text{Se}/^{80}\text{Se}$ 同位素丰度比的影响,研究了 ICP-MS 中硒元素的质量偏移效应。用 3 个高纯浓缩同位素试剂 ^{76}Se 、 ^{78}Se 和 ^{82}Se 配制了两个系列的校正样品,通过校正样品的配制值和测量值,确定了同位素丰度比的校正系数,检测了中国计量科学研究院研制的硒标准溶液 GBW(E) 080215 和美国 NIST 研制的硒标准溶液 SRM3149 硒同位素的丰度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

多接收电感耦合等离子体质谱仪(英国 GV Instrument 公司); Mettler-Toledo 天平(美国 Mettler-Toledo 公司)最小分度 0.1 μg 。HNO₃ 经 Teflon 双瓶法二次重蒸提纯,实验用水由 Mill-Q 超纯水制备系统(电导率为 18 M Ω cm)制备。

硒标准溶液: GBW(E) 080215(中国计量科学研究院); SRM3149 硒浓度标准溶液(美国 National Institute of Standards and Technology, NIST),实验时用 2% HNO₃ 稀释至 2000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

^{76}Se , ^{78}Se , ^{82}Se 硒稀释剂(美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司): 主同位素丰度分别为 99.42% 99.69% 99.80%。使用前先经纯化,具体提纯方法见文献[18]。纯化后样品纯度达到 99.99%。系列校正样品 $^{78}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ (命名为 S1) 和 $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ (命名为 S2) 经重量法配制,每个系列包含 3 个样品,对应的配制值分别为 $R_{78/76}: 2.7748, 2.5714, 2.5023$ 和 $R_{82/76}: 0.97628, 0.93580, 0.86475$ 。

2.2 实验条件

以 400 $\mu\text{g/L}$ Se 溶液调节仪器参数,MC-ICP-MS 测定 Se 同位素丰度比的实验条件如表 1 所示。

MC-ICP-MS 测定硒同位素丰度比时用 9 个法拉第杯分别接收硒的 6 个同位素、 ^{75}As 和形成的硒的氢化物。接收 ^{75}As 是为了确认是否存在由 As 引起的同量异位素干扰; 由于所用试剂和待分析样品中 Br 的

表 1 MC-ICP-MS 测定硒同位素丰度比的实验条件

Table 1 Measurement condition of selenium isotope ratio with multi-collectors(MC) - ICP-MS

功率 RF power	1.35 kW	样品提升率 Sample input	100 $\mu\text{L}/\text{min}$
冷却气流 Cool gas	13.5 L/min	炬管轴向位置 Torch position (Axial)	3.2 mm
辅助气流 Intermediate gas	1.20 L/min	碰撞气流 Collision gas	H_2 0.15 mL/min
载气流 Nebulization gas	0.75 L/min		Ar 1.00 mL/min

干扰可以忽略不计。因此,用 H3 和 H5 两个法拉第杯分别接收 $79(^{78}\text{Se}^1\text{H})$ 和 $81(^{80}\text{Se}^1\text{H})$, 就可以计算出氢化物的生成比例,具体设置如表 2 所示。测量过程中采用静态法收集离子流,每个测量过程共分 3 个 block,每个 block 包含 10 个 cycle,每个 cycle 的积分时间为 10 s。

表 2 MC-ICP-MS 测定硒同位素丰度比各法拉第杯设置

Table 2 Arrangement of Faraday cups for measurement of selenium isotope ratios with MC-ICP-MS

L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4	H5	H6
^{74}Se	^{75}As	^{76}Se	^{77}Se	^{78}Se	$^{78}\text{Se}^1\text{H}$	^{80}Se	$^{80}\text{Se}^1\text{H}$	^{82}Se

2.3 实验方法

2.3.1 质量偏移效应 分别在一定范围内改变雾化气流量、RF 射频发生器功率、炬管位置和碰撞气流量等实验参数,其它参数为最优化条件下的设定值(表 1),测量配制的水中 Se 标准溶液中硒的各同位素的信号强度及同位素丰度比。质量偏移校正系数 K 为 $^i\text{Se}/^j\text{Se}$ 的真值与 $^i\text{Se}/^j\text{Se}$ 的测量值之比。测量结果需先经硒氢校正,校正时以 $79(^{78}\text{Se}^1\text{H})/78(^{78}\text{Se})$ 和 $81(^{80}\text{Se}^1\text{H})/80(^{80}\text{Se})$ 的测量值的平均值作为硒氢的生成比例。

2.3.2 硒同位素丰度组成分析 按照样品 S1, S2, GBW(E) 080215 和 S1, S2, SRM3149 的顺序依次测量各样品中硒的同位素丰度比,样品间以 5% 硝酸充分洗涤仪器以消除可能的记忆效应。计算 S1 和 S2 中的质量偏移校正系数 $K_{82/76}$ 和 $K_{78/76}$, 并将 3 个计算结果的平均值作为样品 GBW(E) 080215 和 SRM3149 中同位素丰度比 $R_{82/76}$ 和 $R_{78/76}$ 的质量偏移校正系数,其它同位素丰度比的质量偏移校正系数采用文献[19]所用的质量偏移校正因子与对应的同位素质量的平均值成线性关系的方法计算,公式如下:

$$K = (M_i/M_j)^\beta \quad (1)$$

$$\beta = a(M_i + M_j)/2 + b \quad (2)$$

其中, M_i 和 M_j 分别为同位素 i 和 j 的质量; β 为同位素丰度比 i/j 的质量偏移校正因子; a 和 b 分别为直线的斜率和截距。

3 结果与讨论

3.1 质量偏移效应

3.1.1 RF 射频发生功率的影响 通常情况下,RF 发射功率并不作为样品测量时仪器的调谐参数,但是并不意味着发射功率和质量偏移无关。从图 1 可见,随着发射功率的增大, $K_{78/80}$ 呈现近似线性的递减趋势,质量偏移校正系数从 1100 W 时的 1.066 降至 1450 W 时的 1.063。在 1350 W 时达到最大值。

3.1.2 炬管位置的影响 由于等离子体在径向呈对称性,调整炬管的水平方向和垂直方向上的位置,固定至 $^{80}\text{Se}^+$ 的信号极大值位置。图 2 是沿着轴向(Axial position)调节炬管位置时对 $^{80}\text{Se}^+$ 信号强度和校正系数 $K_{78/80}$ 的影响。随着炬管距离截取锥越来越近,离子被传输的距离逐渐缩短,截取锥锥孔的等

离子体的温度升高。从图 2 可见, $^{80}\text{Se}^+$ 的信号强度由原来的 350 mV 增强至 850 mV, 而校正系数 $K_{78/80}$ 则由 1.065 减小至 1.063。在等离子体中, 受到交变电磁场的作用, 离子以螺旋式传输, 受到同位素质量差异的影响, 轻质量数离子 $^{78}\text{Se}^+$ 更易被束缚于等离子体束的中心位置, 而 $^{80}\text{Se}^+$ 在等离子体束边缘的电荷密度较高。随着矩管位置的前移, 等离子体束边缘的离子更易被过滤掉, 从而导致 $R_{78/80}$ 的测量值变大; 当在水平或垂直方向上改变矩管位置时, 随着等离子体束的中心位置偏离截取锥锥孔, 此时 $^{78}\text{Se}^+$ 更易被过滤掉, 使得 $R_{78/80}$ 的测量值变小, 校正系数变大。

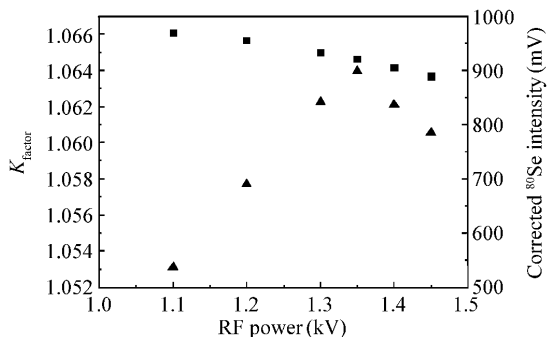


图 1 $^{80}\text{Se}^+$ 信号强度和校正系数 $K_{78/80}$ 随发射功率的变化

Fig. 1 Influence of RF Power on $^{80}\text{Se}^+$ signal intensity and $K_{78/80}$ factor

■: $K_{78/80}$; ▲: ^{80}Se intensity.

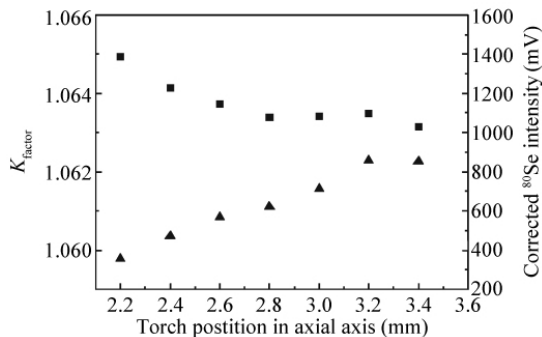


图 2 矩管轴向位置对 $^{80}\text{Se}^+$ 强度和校正系数 $K_{78/80}$ 的影响

Fig. 2 Influence of axial position of torch on $^{80}\text{Se}^+$ signal intensity and $K_{78/80}$ factor

■: $K_{78/80}$; ▲: ^{80}Se intensity.

3.1.3 雾化气流量的影响 雾化气流量的大小直接决定着仪器的灵敏度。从图 3 可见, 随着雾化气流量的增大, $^{80}\text{Se}^+$ 的信号强度明显增强, 但是当达到最大值后, 雾化气流量的增大反而使仪器灵敏度降低, 这是由于过大的雾化气流量导致样品在 ICP 中的停留时间变短, 样品的电离效率降低; 而校正系数 $K_{78/80}$ 则随着雾化气流量的增大而增大, 说明过大的雾化气流量对轻质量数同位素的灵敏度的抑制更大。

3.1.4 碰撞气流量的影响 由于在用 MC-ICP-MS 测定硒同位素丰度比时很容易受到基于 Ar 的多原子离子的干扰, 在六级杆碰撞池中引入 Ar 气和 H_2 气的混合气体很好的解决了这一问题。图 4 和图 5 分别是改变 Ar 气和 H_2 气碰撞气流量时引起的 $^{80}\text{Se}^+$ 信号强度和校正系数 $K_{78/80}$ 的变化情况。可以看出, Ar 气和 H_2 气碰撞气的作用明显不同。随着 Ar 气流量的增大, $^{80}\text{Se}^+$ 的信号强度存在极大值; 而提高 H_2 气流量则导致信号强度的持续递减, 这是因为 H_2 气是通过与多原子离子“反应”来消除其干扰。随着 H_2 气流量的增大, H_2 与 Se 反应生成 SeH^+ 的几率也增大, 从而导致 Se^+ 信号强度的减弱^[20]。需要指出的是, Ar 气和 H_2 碰撞气流量的改变都会导致本底的信号强度发生变化, 但是由于仪器本底始终控制在较低水平 (< 0.07 mV), 本底信号强度的波动并不会对测量结果产生明显影响。由此可见, 与上述几个因素相比, 碰撞气对校正系数的影响很小, 极值之比仅为 0.06%, 即改变碰撞气流量并不会引起质量偏移效应的明显变化。

3.2 硒同位素丰度分析

文献 [6, 19] 表明, 在 MC-ICP-MS 中不同的同位素丰度比的质量偏移校正因子 β 和与其对应的同位素的质量平均值呈线性关系。利用此方法, 通过校正样品 S1 和 S2 计算了各同位素丰度比的质量偏

移效应的明显变化。

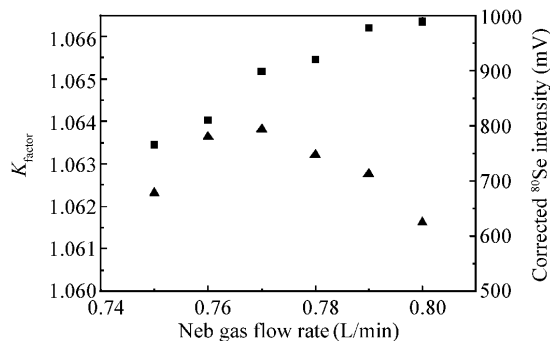


图 3 雾化气流量对 $^{80}\text{Se}^+$ 信号强度和校正系数 $K_{78/80}$ 的影响

Fig. 3 Influence of nebulization gas flow rate on $^{80}\text{Se}^+$ signal intensity and $K_{78/80}$ factor

■: $K_{78/80}$; ▲: ^{80}Se intensity.

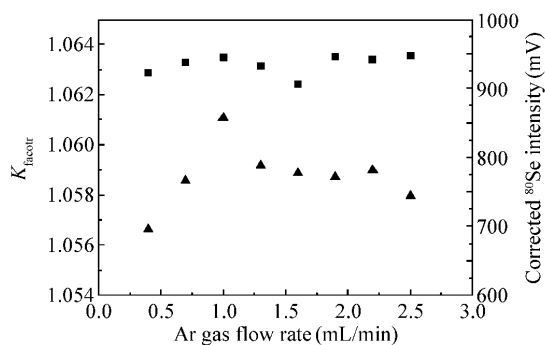


图 4 Ar 气碰撞气流量对 $^{80}\text{Se}^+$ 信号强度和校正系数 $K_{78/80}$ 的影响

Fig. 4 Influence of the flow rate of Ar collision gas on $^{80}\text{Se}^+$ signal intensity and $K_{78/80}$ factor

■: $K_{78/80}$; ▲: ^{80}Se intensity.

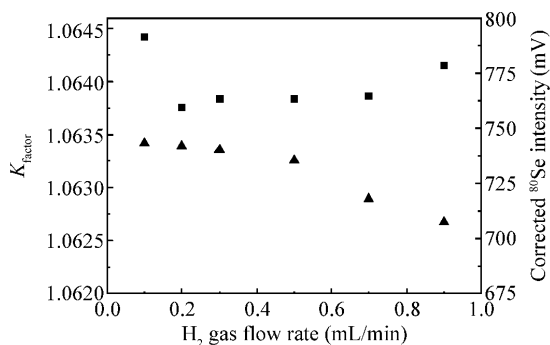


图 5 H_2 气碰撞气流量对 $^{80}\text{Se}^+$ 信号强度和校正系数 $K_{78/80}$ 的影响

Fig. 5 Influence of the flow rate of H_2 collision gas on $^{80}\text{Se}^+$ signal intensity and $K_{78/80}$ factor

■: $K_{78/80}$; ▲: ^{80}Se intensity.

移校正系数。由得到的校正系数分别计算了样品 GBW(E) 080215 和 SRM3149 中硒的各同位素丰度比(表 3),并以 SRM3149 作为硒的同位素参照标准,计算了样品 GBW(E) 080215 中硒的同位素分馏系数 $\delta^{82/76}$ ($\delta^{82/76} = (R_{\text{GBW}}^{82/76}/R_{\text{SRM}}^{82/76} - 1) \times 1000$) 为 -4.78% ,可以看出,不同来源地的硒样品之间存在一定的同位素分馏现象。

表 3 样品 GBW(E) 080215 和 SRM3149 中硒同位素丰度比的校正值

Table 3 Corrected value of selenium isotope ratios in GBW(E) 080215 and SRM3149

样品 Sample	82/76	80/76	78/76	77/76
GBW(E) 080215	0.953808(39)	5.39819(15)	2.570037(64)	0.823220(20)
SRM3149	0.958385(41)	5.41911(15)	2.575810(23)	0.824909(17)

Note: 括号中数字为测量结果的标准不确定度(The numbers in brackets are the standard uncertainty)。

References

- HUANG Da-Feng(黄达峰), LUO Xiu-Quan(罗修全), LI Xi-Bin(李喜斌), DENG Zhong-Guo(邓中国). *Technology and Appliance of Isotope Mass Spectrometry*(同位素质谱技术与应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006: 150
- Johnson C M, Beard B L. *J. Mass Spectrom.*, 1999, 193: 87 ~ 99
- Habfast K. *J. Mass Spectrom.*, 1998, 176: 133 ~ 148
- Moore L J, Machlan L A, Shields W R. *Anal. Chem.*, 1974, 46(8): 1082 ~ 1089
- Henrik A, Ilia R, Anna S, Dmitry M, Douglas C B. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 1217 ~ 1224
- Qu tel C R, Vogl J, Prohaska T. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, 368: 148 ~ 155
- Xie Q L, Kerrich R. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17: 69 ~ 74
- Derek V, Matthew T. *Chemical Geology*, 2002, 185: 227 ~ 240
- Thomas F D M, Dominik J W, Matthew H, Matthew H, Randall R P, Sara S R, Eta M, Barry J C. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19: 218 ~ 226
- Elwaer N, Hintelmann H. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 389: 1889 ~ 1899
- Gilson G R, Douglas D J, Fulford J E, Halligan K W, Tanner S D. *Anal. Chem.*, 1988, 60: 1472 ~ 1474
- Allen L A, Leach J J, Houk R S. *Anal. Chem.*, 1997, 69: 2384 ~ 2391
- Marechal C N, Telouk P, Albarede F. *Chem. Geol.*, 1999, 156: 251 ~ 273
- Rouxel O, Ludden J, Carignan J, Marin L, Fouquet Y. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 2002, 66(18): 3191 ~ 3199
- ZHU Jian-Ming(朱建明), Johnson Thomas M, Clark Scott K, ZHU Xiang-Kun(朱祥坤). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), 2008, 36(10): 1385 ~ 1390
- Elwaer N, Hintelmann H. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 389: 1889 ~ 1899
- Elwaer N, Hintelmann H. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23: 733 ~ 743

- 18 REN Tong-Xiang(任同祥), HE Xin-Yu(贺新宇), WANG Jun(王军), LU Hai(逯海), ZHOU Tao(周涛). *Chemical Reagents* (化学试剂), **2010**, 32(8): 747~749
- 19 Ponzevera E, Quérel C R, Berglund M, Taylor P D P, Evans P, Loss R D, Fortunato G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2006**, 17: 1412~1427
- 20 WANG Jun(王军), LIU Cong-Qiang(刘丛强), LU Hai(逯海), WEI Chao(韦超), ZHOU Tao(周涛). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(6): 814~818

Analysis of Mass Bias in Measurement of Selenium Isotope with Multi-collectors Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

REN Tong-Xiang¹, LU Hai¹, WANG Jun^{*1}, HE Xin-Yu², ZHOU Tao¹

¹(National Institute of Metrology, Division of Metrology in Chemistry, Beijing 100013)

²(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The source of mass bias in collision cell-multi-collectors inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) was investigated by varying instrumental parameters. RF power and torch positions were proved to be the main sources caused mass bias, and the flow rate of collision gases had little influence on the isotope ratio. The optimized measurement conditions to analyze isotope ratios of selenium were developed, under these conditions, the precision of measured ratio $R_{82/76}$ can reach to 0.0043%. The isotopic composition of samples GBW(E) 080215 and SRM3149 was analyzed with two selenium correction samples prepared by metrological method and based on the relationship that normalized mass bias factor was linear to the average atomic mass of the couple isotopes. Scaling to the value of $R_{82/76}$ in sample SRM3149, the $\delta^{82/76}$ measured for GBW(E) 080215 was -4.78‰.

Keywords Collision cell-multi-collection inductively coupled plasma mass spectrometry; Mass bias; Selenium; Isotope ratio

(Received 2 March 2010; accepted 2 May 2010)

2011 年《色谱》(月刊) 征订启事

《色谱》主要报道色谱学科的基础性研究成果, 色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展, 包括新方法、新技术、新仪器在轻工食品、环境安全、生命科学、天然产物、生物医学、检验检疫、组学研究、石油工业等各个领域的应用, 以及色谱仪器与部件的研制和开发。旨在及时跟踪学科发展前沿, 促进国内外学术交流。适于科研院所等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、分析测试领域的基层科研人员、色谱仪器开发及经营单位的有关人员阅读。

本刊常设栏目有特别策划、聚焦、专论与综述、研究论文、研究快报、技术与应用等。其中, “聚焦”栏目将由一些知名学者述评或编译他们所关注的国外优秀期刊中刊登的热点文章或主题。

本刊目前已被美国《医学索引》(Medline)、美国《化学文摘》(CA)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、波兰《哥白尼索引》(IQ)、《日本科学技术文献数据库》(JICST) 和英国皇家化学学会系列数据库中的《分析化学文摘》(AA)、《工业化学灾害》(CH)、《质谱学通报(增补)》(MSB-S) 等收录, 是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊、中国科协精品科技期刊示范项目中的化学类精品科技期刊。

本刊已全面实施作者网上投稿/查询、专家网上审稿、读者在线阅读检索。详情请浏览《色谱》编辑部网站: www.chrom-China.com。

国内统一刊号: CN 21-1185/O6; 邮发代号: 8-43。本刊为大 16 开本, 每月 28 日出版。单价 15 元, 全年 180 元。订户可通过邮局或直接与《色谱》编辑部联系订购。

地址: 大连市中山路 457 号大连化物所院内 邮编: 116023

电话: (0411) 84379021 传真: (0411) 84379600 E-mail: sepu@dicp.ac.cn 网址: www.chrom-China.com