

新一代电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 全谱同时测定技术

符廷发

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘 要 介绍了最新推出的全谱同时检测的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪器,它是目前市场上唯一的从 ${}^6\text{Li}$ 到 ${}^{238}\text{U}$ 质量范围同时测量的 ICP 质谱仪,实现了从时序扫描测量到全谱同时测量的新飞跃。其革命性技术的核心是双聚焦扇形场质谱仪与全新的能够同时俘获全部离子的检测器及其创新设计的离子透镜系统,展现出优越的性能和更广阔的应用前景。

关键词 ICP-MS; 全谱同时测量; 双聚焦扇形场质谱仪; 平面检测器

中图分类号: O657.63; TH843 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)02-0070-04

A Newly Developed Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Technology for Simultaneous Measurement of a Complete Mass Spectrum

FU Tingfa

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037)

Abstract The SPECTRO MS—a newly developed inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), is the only commercially available ICP mass spectrometer capable of simultaneously measuring the complete mass range used for inorganic mass spectrometry from ${}^6\text{Li}$ to ${}^{238}\text{U}$. The capacities of ICP mass spectrometry reach new standards with this fundamental step from sequential to simultaneous measurement. The core of this revolutionary technology is the double-focusing sector field mass spectrometer based on a Mattauch-Herzog design with a completely innovative ion optic and with the novel detector which is able to simultaneously record the complete ion beam. An unparalleled analytical performance and more comprehensive applications can be expected.

Keywords ICP-MS; simultaneous measurement; a double focusing sector field mass spectrometer; a flat surface detector

1 前言

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术自 1983 年问世以来^[1], 以其极高的灵敏度、快速的多元分析能力、高达 9 个数量级的线性分析范围、较少的谱线干扰、便易的定性、半定量分析功能以及特

有的同位素与同位素比值检测能力^[2-3], 深获无机分析界的重视, 从而获得迅猛的发展和日益广泛的应用, 成为现代无机分析的强有力的手段。我国的 ICP-MS 技术的应用同样也呈现出蓬勃的发展, 从上世纪 80 年代的 3 台(只有 2 台运行)、90 年代的几十台、到现在有近千台仪器在运转应用, ICP-MS

收稿日期: 2011-02-23 修回日期: 2011-03-18

作者简介: 符廷发, 男, 研究员, 主要从事 ICP-OES 与 ICP-MS 应用研究。E-mail: futfa@sina.com.cn.

仪器与技术已成为无机分析实验室高端装备的标志。

2 顺序检测 ICP-MS 技术的不足

直至今,所有的 ICP-MS 仪器都是基于时序测量的技术^[4]: 现有的绝大多数 ICP-MS 仪器采用的是四极杆滤质器,通过时序改变扫描电压使相应的某种 m/z 比的离子得以穿过四极杆而被检测,每一瞬间仅能检测一种离子;而数量较少的高分辨率扇形磁质谱仪,也是由一个或几个法拉第圆筒顺序检测一种或几种不同 m/z 比的离子。虽然这种顺序扫描能在几分钟内完成对全质量范围离子的测定,但时序的测定技术必然带来严重的缺点与不足:

(1) 为维持质谱分析器的高真空度, ICP-MS 接口的锥孔直径一般仅有 1 mm,进样溶液的基质在高温中形成的微小固粒容易在锥孔处沉积,而使锥孔有变小的趋向,导致离子的采入量减少、离子强度计数时序下降(与进样溶液的样品浓度有关)。主要是基于补偿这种固粒沉积效应^[5](另外也可补偿激发条件的波动), ICP-MS 的分析都采用内标法^[6],以分析离子与内标离子的强度比作为定量测量的计量。但内标离子与各种分析离子并不是“同时”测定的,其对漂移的补偿效果,尤其是对瞬间波动的补偿效果更是有局限,从而给分析结果带来偏差。(2) 因不是全谱同时测量,使对瞬变信号的测量大受影响,如流动注射进样、电热汽化(石墨炉)进样、激光烧蚀进样、与液相分离联用进样等,能否测全谱?且信号脉冲的时序变化使分析结果偏离。(3) 各元素离子真实的有效测量时间仅为样品扫描测量时间的几十至二分之一,使样品分析耗费更多的样品与测量时间;使对同位素比值的测量(通常采用高的离子计数与较长的测量时间)的精密程度受到影响。

3 全新的全谱同时检测 ICP-MS 技术

现在, SPECTRO 最新推出 SPECTRO MS, 是目前市场上唯一的从 ^6Li 到 ^{238}U 质量范围全谱同时测量的 ICP 质谱仪,实现了从时序扫描测量到全谱同时测量的新飞跃,不仅提高了测量的精密度和准确度,同时也大大缩短了样品的测量时间,并能对瞬变信号作全谱测量。这是现代科学技术的重大突破,展现出全新的性能与优势。

这种独有的革命性技术的核心是双聚焦 Mat-
tauch-Herzog 扇形场质谱仪与全新的能够同时俘获全部离子的检测器,以及与其相配的创新设计的离

子透镜系统。在同时检测模式下,所需检测的质谱不再像传统的 ICP 质谱仪那样顺序测量花费时间,而是每瞬间整个质谱峰全部同时测量。每次测量的全质谱信息可永久保存,事后进行处理分析。

目前, ICP 质谱仪大多数采用光子挡板同轴型或偏轴型离子透镜系统,以阻挡光子与中性粒子,对分析离子束流有损失;而少数采用直角反射型离子透镜系统,其对离子束流的反射加大了束流的离散度。而 SPECTRO 创新设计的离子透镜(见图 1),完全抛离电子、光子和中性粒子干扰,极其高效地把分析离子传输给质量分析器。首先,加在提取透镜上的正偏压吸收掉从截取锥射入气流中的电子,而把正电荷离子束聚焦到预过滤器。预过滤器是一个 127° 扇形静电场,它把离子规范为按圆形路径以一定动能飞行,而光子和其他非带电粒子没受到静电场的作用仍直线飞行而被抛开分离。离子束流继续穿过 Einzel 透镜和静电四极杆对,它们的作用是把离子束流聚焦并使其由圆形束流调制成矩形束流,使其能更有效地穿过同样是矩形的入射狭缝,从而提高离子的传输效率。离子束流随后进入 Mat-
tauch-Herzog 质量分析器。

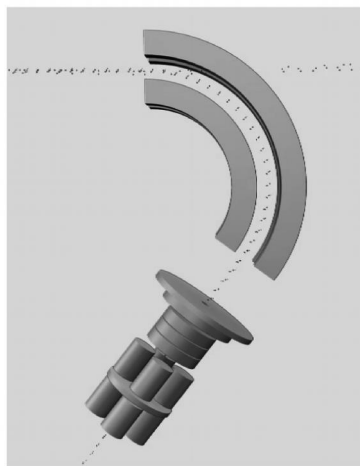


图 1 离子透镜系统

Figure 1. Ion optic.

与市场上大多数 ICP 质谱仪采用四极杆作为质量分析器不同, SPECTRO MS 采用的是 Mat-
tauch-Herzog 双聚焦扇形场质量分析器,它由入射狭缝、静电场分析器(ESA)、能量狭缝和 90° 扇形磁场所组成(见图 2)。由入射狭缝入射的离子束流,其能量经静电分析器(ESA)聚焦,调整其能量、缩减其能量带宽,并通过能量狭缝过滤,以提高随后由磁场进行质量分离的分辨率。最后离子束流射入到

90° 扇形磁场中, 依据 Mattauch-Herzog 扇形磁场的特性, 它把所有的离子按质量分离并分别聚焦到同一个焦平面上(图 3), 而被各自相应的检测器检测。其磁场强度和静电场电压均固定不变, 使离子束流的分离与聚焦保持恒定, 全质谱同时测量。

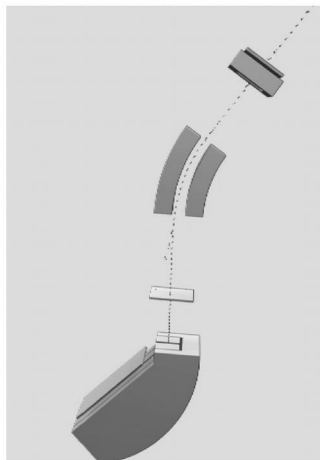


图 2 双聚焦扇形场质谱分析器

Figure 2 A double focusing sector field mass spectrometer.

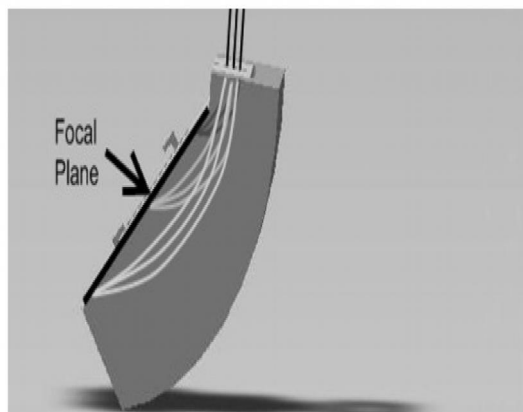


图 3 扇形磁场对离子的聚焦

Figure 3. All ion masses are focused on one focal plane.

目前 ICP 质谱仪的检测器采用的是电子倍增器或法拉第圆筒, 这些检测器都是某一瞬间仅能检测某一种离子。即使是采用双聚焦扇形场质量分析器的高分辨率 ICP 质谱仪, 也只能顺序检测不同种离子。而 SPECTRO MS 采用一种新型的 DCD 检测器(见图 4), 它是 120 mm 长的线性阵列, 有 4800 个通道, 安装在扇形磁场的焦平面上, 同时复盖全部无机质谱的质谱范围。平均每一同位素由 20 个通道检测, 每一通道又有两种不同增益的工作模式(双阶设计), 因此能直接处理很宽范围的信号。其动态测量范围还可通过调节积分时间再扩展, 每个通道

可在测量中自动设置, 从而能在很宽的动态范围下获得最佳的信背比。而极高的读出频率使能进行瞬时信号的测量。因此, 使用这种新型的平面检测器就可同时俘获全部质谱信号, 无须扫描或跳峰测量, 即使是在进行复杂基体分析时, 也可获得高灵敏度和低背景干扰而有极好的检出限。

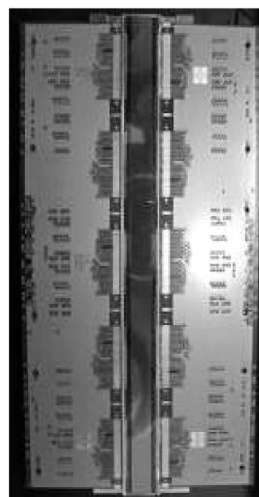


图 4 新型的 DCD 检测器

Figure 4 A flat surface detector-direct charge detector.

4 结语

这种全新的 ICP-MS 同时检测技术具有巨大的优势: (1) 实现实时内标, 使各内标离子与分析离子均是同时测量, 能更好地补偿信号的漂移与波动, 提高了分析的准确度与精密度。(2) 分析测量时间与所测元素数目无关, 每一瞬间都是全谱在测量, 节省时间。(3) 分析速度快, 节省样品, 减少试剂和能源的消耗。(4) 每次测量都永久保存全质谱的谱图, 便于以后重新进行数据处理或测定额外的元素。(5) 适用于脉冲信号作全质谱的测量, 可与流动注射、激光烧蚀、液相色谱等技术联用, 扩展了应用范围。(6) 对同位素比值的测量更具优势, 通常的 ICP 质谱仪一般要用 4~10 min 完成一次同位素比值的测量, 如 $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$, 其测量精密度最好是 0.2%, 而 SPECTRO MS 仅用 50 s 就能完成同样的测量, 耗费 0.5 mL 的样品, 精密度可达到 0.07%。显然, 这一全谱同时测量的质谱新技术将受到无机质谱界的极大关注, 得到广泛应用。

参考文献

- [1] 符廷发. ICP-MS 及其在分析中的应用[C]. 全国第二届

- 等离子体光谱学术研讨会文集, 北京: 北京大学出版社, 1989: 73-80.
- [2] 符廷发, 尹明, 袁玄晖. 超痕量稀土元素测定的等离子体质谱法研究[J]. 分析化学, 1991, 19(6): 625-630.
- [3] 符廷发, 尹明. ICP-MS 法测定高纯钇中痕量稀土杂质的研究[J]. 分析化学, 1994, 22(3): 311-314.
- [4] 贾维斯 K E, 等. 电感耦合等离子体质谱手册[M], 尹明, 李冰, 译. 北京: 原子能出版社, 1997: 14-35, 101-104, 111-115.
- [5] 殷宁万, 何红蓼, 阙松娇等. 离子体质谱法测定天然水中痕量元素[J]. 岩矿测试, 1991, 10(3): 171-176.
- [6] 尹明, 李冰, 符廷发. ICP-MS 测定高纯钪、钇、铈、镧和镧氧化物中痕量稀土杂质[J]. 分析科学学报, 1995, 11(1): 13-17.

中国科技核心期刊
CODEN: YACEEK

《岩矿测试》

ISSN 0254- 5357
CN 11- 2131 /TD

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

《岩矿测试》1982年创刊, 当时正值我国改革开放之初, 在地质学界如一声惊雷, 很快成为我国化学界与地学界共同探索地球物质成分的一个重要载体。我刊是全国唯一一本记载“石头”化学成分、测试手段和用途的刊物。

《岩矿测试》由中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办, 曾获国家级优秀科技期刊三等奖, 地质矿产部优秀科技期刊一等奖, 北京市科技期刊四通杯全优期刊奖, 中国科协优秀学术期刊三等奖。经过29年的发展, 现已发展成为突出服务于地球科学、矿产资源、生态环境地球化学研究, 促进地质分析测试技术发展的科技期刊。主要报道国内外与分析科学、资源环境、地球科学相关领域的地质矿产、环境保护、石油化工、冶金工业、矿产品检验、煤炭等行业的新理论、新方法、新技术的研究成果、评述及实践经验, 适合于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校师生阅读。

《岩矿测试》是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵双效期刊。目前被美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、英国《分析文摘》、俄罗斯《文摘杂志》、《中国学术期刊文摘》、《中国科学引文数据库》等国内外15家文摘和数据库收录。在中国科技信息研究所的统计中, 2009年度的影响因子为0.868, 在我国6000余种科技期刊中影响因子位居第166名, 在88种“矿业工程”类期刊中排名第一(核心期刊14种)。

《岩矿测试》远程稿件采编系统(<http://www.ykcs.ac.cn>), 率先实施了作者网上投稿/查稿、专家网上审稿的办刊模式, 具备读者和审稿专家信息检索、查询等众多功能, 有助于提高论文引用率和显示度。采编系统的月平均访问量约3万次。

《岩矿测试》为双月刊, 大16开版本, 逢双月出版; 国内外公开发行, 国内邮发代号2-313; 国际书店发行代号BM4089; 广告经营许可证: 京西工商广字第0227号; 定价10.00元/本, 全年60.00元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

《岩矿测试》编辑部地址: 北京西城区百万庄大街26号

国家地质实验测试中心(邮政编码100037)

电话: 010- 68999562; 68999563 传真: 010- 68999563

E-mail: ykcs_zazhi@163.com; ykcs_zazhi@sina.com

《岩矿测试》网站(在线投稿): [http//www.ykcs.ac.cn](http://www.ykcs.ac.cn)