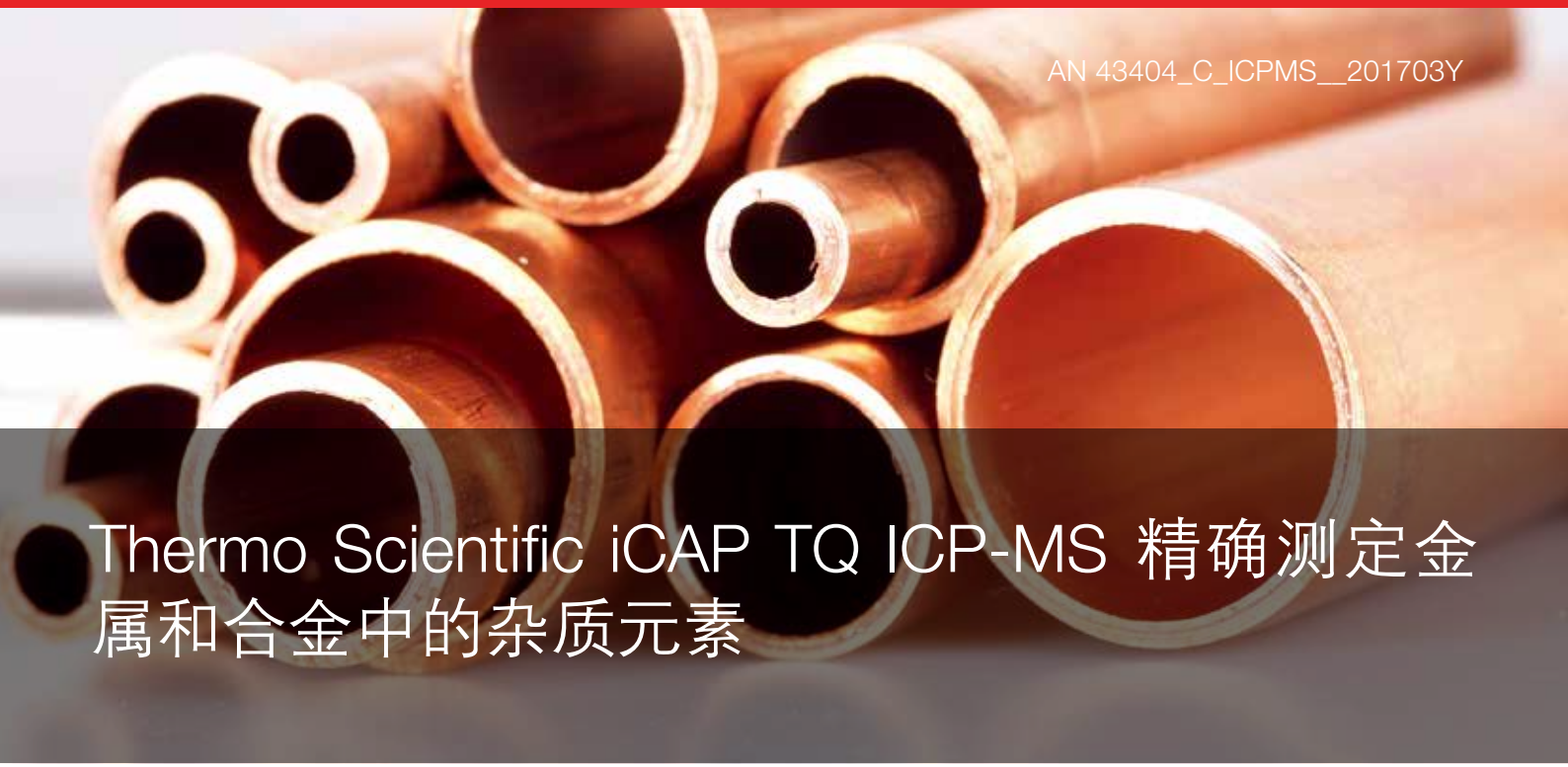
thermo scientific



AN 43404_C_ICPMS__201703Y

Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS 精确测定金属和合金中的杂质元素

作者

Marcus Manecki, Daniel Kutscher, Shona McSheehy Ducos

Thermo Fisher Scientific，布来梅，德国

关键词

消除干扰，金属合金，镍，TQ mass shift，TQon mass，锆

引言

材料的特性对于其在现代工业中的成功应用至关重要。特殊的机械或化学性质通常取决于材料中是否含有某些元素及其含量。由于大部分工程材料来自于冶金产品，因此掌握这些纯金属或合金中微量元素的浓度至关重要。例如用于航空航天工业的镍合金，因其杰出的耐高温和低蠕变的独特性能，这些性能使得镍合金成为制造涡轮叶片的理想材料。然而，控制镍合金中的杂质元素（例如硒）是至关重要的，因为这些杂质可能会降低叶片的强度，从而导致叶片被压裂，最终完全失效。

另一种重要的金属是锆，常被用于高温或高腐蚀性的环境中。由于其中子俘获的横截面较低，锆特别适用于制造核燃料棒的管状包壳。核级锆可以混合少量其它元素，例如锡、铌、铬或镍，以提高其机械性能和耐腐蚀性。但必须避免镉的存在，因镉具有吸收中子的特性，即使在痕量水平下，也将降低核燃料棒管状包壳的预期性能。

如上所述，为了形成和保持材料的特殊性质，需要严格控制金属中的杂质元素。除了一些可以直接对固体材料进行检测的技术，如激光烧蚀（LA）ICP-MS 或辉光放电质谱（GD-MS），将金属或合金溶解后测定也是分析杂质元素的一种可行的方法。然而，由于金属是高基体的样品（通常高达 1,000 ppm），因此在有光谱干扰的情况下，检测痕量杂质元素是具有挑战性的。

ThermoFisher SCIENTIFIC

即使在碰撞 / 反应池（CRC）中使用反应气体和相应反应模式，在许多情况下单四极杆（SQ）ICP-MS 还是不能完全消除上述干扰。甚至是高分辨率（HR）ICP-MS，要消除多原子离子干扰如锆或钼的氧化物干扰也是非常困难的，因为所需的分辨率通常远高于 10,000。使用三重四极杆（TQ）ICP-MS， 如 Thermo Scientific™ iCAP™ TQ ICP-MS，可以解决这些困难，因为在 CRC 之前的质量过滤步骤可以更有选择性、更加有效地消除干扰。

“TQ mass shift 模式”是 TQ-ICP-MS 最有效的测定模式之一，即待测元素经过化学反应，转变为另外（无干扰）的质量数进行分析。采用 TQ mass shift 模式的 TQ-ICP-MS 工作原理如下所述：

Q1 去除不需要的离子，同时预先选择待测元素。第一级四极杆去除与产物离子具有相同 *m/z* 质荷比的多原子离子和其它离子。

Q2 设置最佳的碰撞反应条件，可通过选择合适的测定模式来实现，这对于 iCAP TQ ICP-MS 来说是很简单的，仅需使用 Thermo Scientific Qtegra™ 智能科学数据处理软件(ISDS) 中的 Reaction Finder 功能即可。

Q3 分离出待测元素的产物离子，并通过第二级四极杆除去所有剩余的干扰离子。

在 TQ mass shift 模式下测定镍基体中 ^{80}Se 同位素的原理，见图 1。

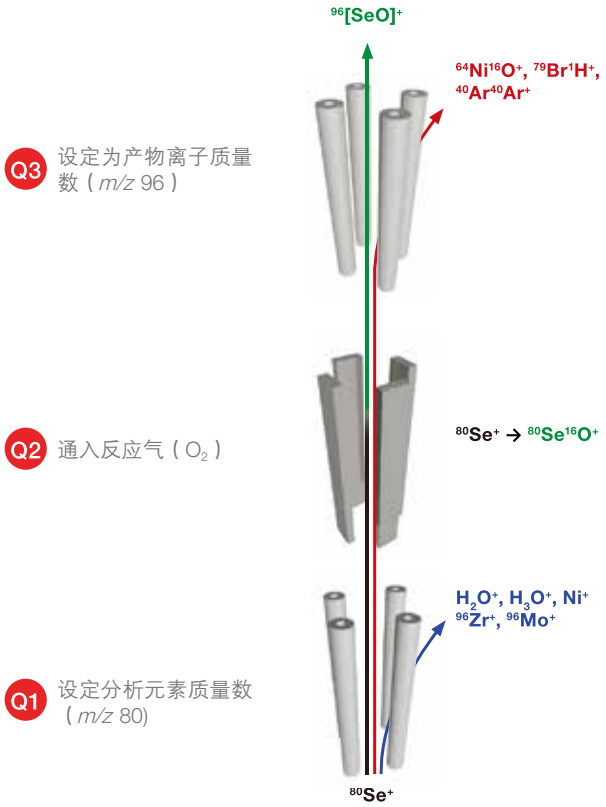


图 1. 使用 TQ-O_2mass shift 模式消除高浓度 Ni 对 ^{80}Se 测定的干扰

仪器和样品制备

采用 iCAP TQ ICP-MS 和 Qtegra ISDS 软件完成所有的测定。所有样品均采用单元素标样来制备，按照本文中提到的浓度进行稀释。配制与样品基体（例如，含 100 mg·L^{-1} 的镍）相匹配的待测元素（砷、镉、硒）标准溶液，浓度范围在 100-1000 ng·L^{-1}。由于标准溶液采用了基体匹配，无需再加入内标。

结果

镍合金中的硒

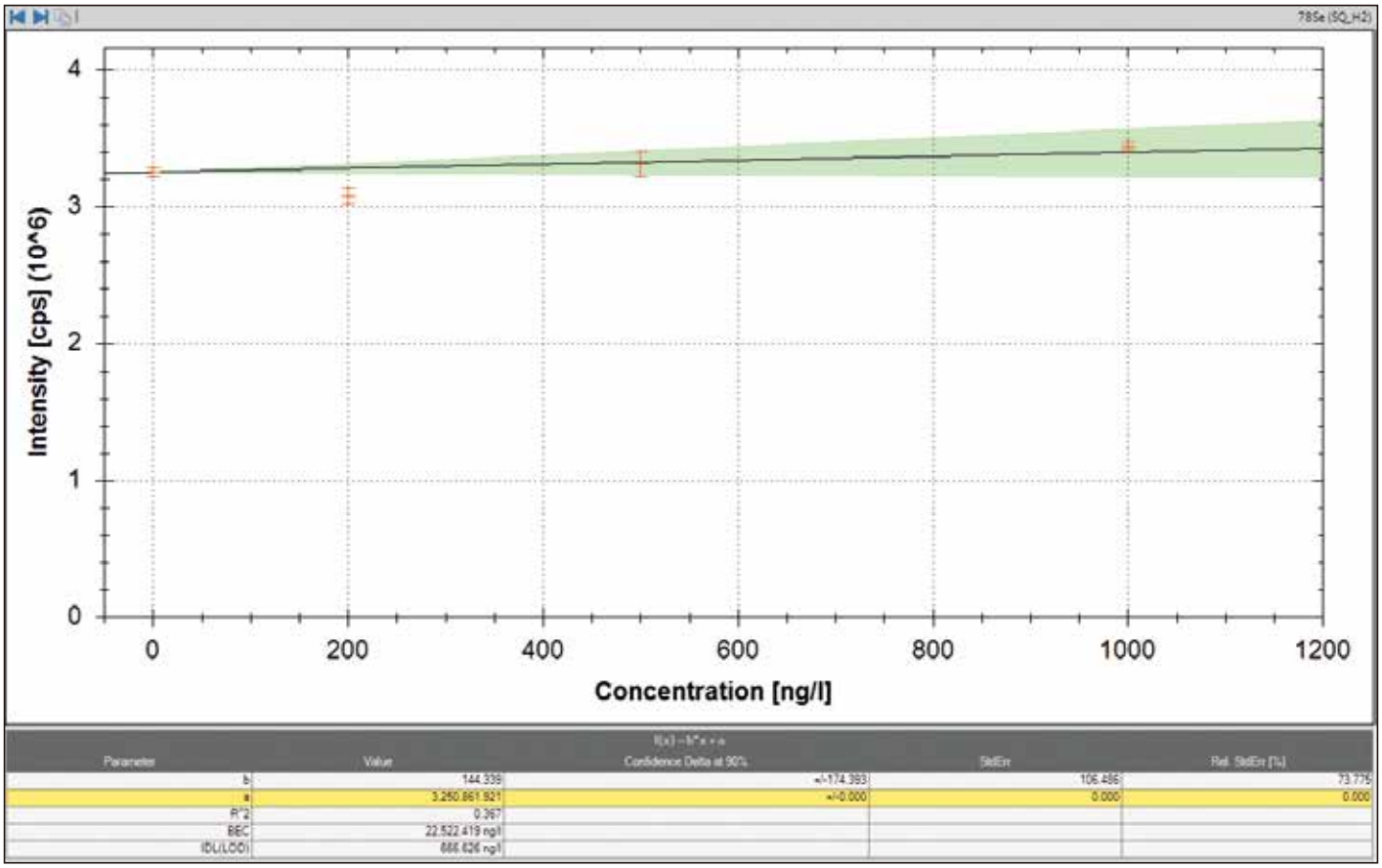
由于多种原因，硒被普遍认为是难以用 ICP-MS 进行分析的元素。首先，由于其第一电离电位为 $^{9.75}$eV，离子产率相对较低，因此与电离电位低的元素相比，硒的检测灵敏度较低。第二，硒的主要同位素受到严重的氩多原子离子干扰，比如 $^{40}Ar_2$+ 对 $^{80}Se^{+}$、或 $^{40}Ar^{38}Ar^{+}$ 对 $^{78}Se^{+}$ 的干扰。通常可以使用惰性碰撞气体，例如氦，以及动能歧视（KED）来减少或消除这种干扰。然而基体镍对于不同的 Se 同位素产生了其它的多原子干扰，其中对丰度较低的 ^{82}Se 同位素干扰最少。但如果同时存在溴（如果在样品制备过程中使用高纯度盐酸时常易出现），则会出现另外的干扰（$^{81}Br^{1}H^{+}$），对 $^{82}Se^{+}$ 的测定产生不利影响。表 1 完整地列举了上述干扰。

表 1. 硒的常见同位素、相应丰度和干扰情况

同位素	丰度	常规基体	镍基体	溴
74	0.9		$^{58}Ni^{16}O$	
76	9.00	$^{40}Ar^{36}Ar$	$^{60}Ni^{16}O$	
77	7.60	$^{40}Ar^{37}Cl$	$^{60}Ni^{16}O^{1}H$	
78	23.60	$^{40}Ar^{38}Ar$, ^{78}Kr	$^{62}Ni^{16}O$	
80	49.70	$^{40}Ar^{40}Ar$, ^{80}Kr	$^{64}Ni^{16}O$	$^{79}Br^{1}H$
82	9.20	^{82}Kr	$^{64}Ni^{18}O$，$^{64}Ni^{17}O^{1}H$	$^{81}Br^{1}H$

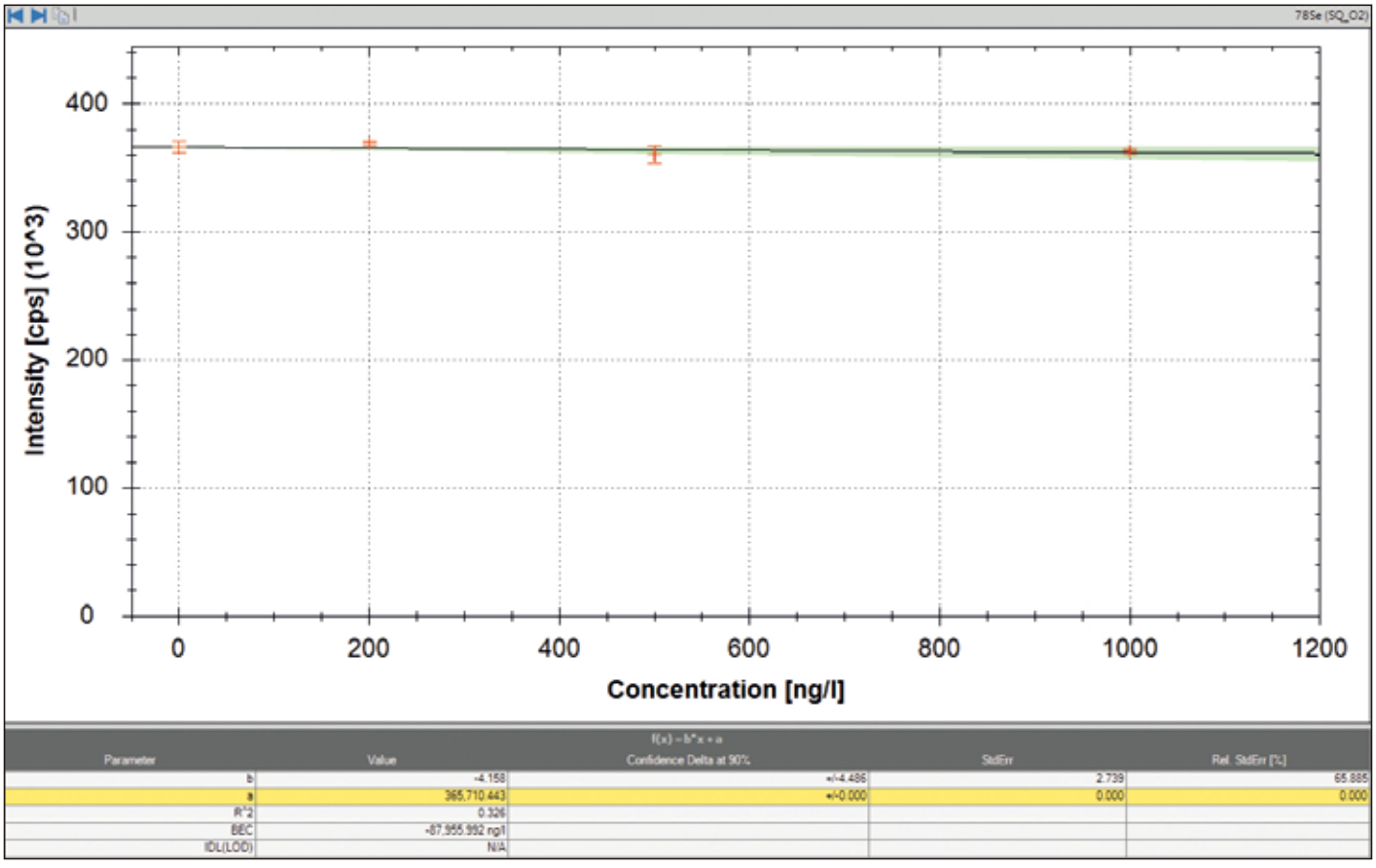
在单四极杆的碰撞 / 反应池中使用反应气，例如 O_2 或者 H_2，理论上可以克服这个问题，因为 Se+ 被转化成 SeO^{+}，而 NiO+ 不会产生相同的反应。经过电荷转移反应，H2 能使 NiO^{+} 离子变中性，从而将其从离子通道中去除。

然而，如图 2 和图 3 所示，这两种 SQ 方法都不能改善镍基体中硒的测定，因为样品基体中 Ni 的含量太高， NiO 的衍生干扰不能完全被去除。



Parameter	Value	f(x) = b*x + a Confidence Delta at 90%	StdErr	Rel. StdErr [%]
b	144.339	+/-174.393	106.486	73.775
a	3,250,861.921	+/-0.000	0.000	0.000
R^2	0.397			
BEC	22,522.419 ng/l			
IDL(LOD)	666.626 ng/l			

图 2. SQon mass 模式下使用氢气作为反应气测定 100 mg·L^{-1} 镍溶液中的 ^{78}Se



Parameter	Value	f(x) = b*x + a Confidence Delta at 90%	StdErr	Rel. StdErr [%]
b	-4.158	+/-4.486	2.739	65.885
a	365,710.443	+/-0.000	0.000	0.000
R^2	0.326			
BEC	-87,955.992 ng/l			
IDL(LOD)	N/A			

图 3. SQ mass shift 模式下使用氧气作为反应气测定 100 mg·L^{-1} 镍溶液中的 ^{78}Se

出现上述现象的原因是，除了迄今为止所考虑到的离子之外，在等离子体中还会形成其它离子，并在之后的碰撞反应池中发生反应。如果仅将 Q1 用作离子传输，则无法去除原始离子束中的任何离子，从而形成其它干扰离子簇，进一步影响目标元素的检测。除了丰度最高的氩基簇离子（$ArAr^+$，ArO^+，$ArCl^+$ 等）之外，在等离子体中也会形成大量的水离子，如 H_2O^+ 或 H_3O^+ 并通过接口传输进入离子束中。这些水基离子在池中可以通过各种碰撞而成中性，并与 NiO^+ 离子簇结合产生新的干扰，例如 $NiO(H_2O)^+$ 和 $NiO(H_3O)+$，在 92-99 的质量数范围中产生干扰，与 SeO^+ 离子的质量数重合。表 2 中列出了所有这些新的干扰。因为使用反应气体会生成产物离子（例如 O_2 作为反应气会生成 SeO^+），通常需要通过 non-KED 方式从 CRC 中提取离子（即在 CRC 和四极杆分析器之间没有电压差），非预期形成的离子也会得到高效传输。因此，使用反应气和 SQ 模式是无效的，不能解决分析中存在的问题。由于 $^{74}Se^+$ 离子丰度低，分析价值小，在本研究中不作考虑。

Table 2. 基于 Ni 氧化物和水基簇离子的干扰

离子质量数	目标离子	干扰离子
92	$^{76}Se^{16}O^+$	$^{58}Ni^{16}O(H_2O)^+$
93	$^{77}Se^{16}O^+$	$^{58}Ni^{16}O(H_3O)^+$
94	$^{78}Se^{16}O^+$	$^{60}Ni^{16}O(H_2O)^+$，$^{58}Ni^{18}O(H_2O)^+$
96	$^{80}Se^{16}O^+$	$^{62}Ni^{16}O(H_2O)^+$，$^{60}Ni^{18}O(H_2O)^+$
98	$^{82}Se^{16}O^+$	$^{64}Ni^{16}O(H_2O)+$，$^{62}Ni^{18}O(H_2O)^+$

采用 TQ，通过 Q1 去除 H_2O^+ 和 H_3O^+（与 Ni 一起），使其无法与 NiO^+ 发生反应。同时也去除了镍的母离子，从而同样也避免了在使用 O_2 作为反应气时产生 NiO^+。具体可见图 1，显示了该方法是如何完全消除镍对 ^{80}Se 同位素的多原子干扰。

在第一级四极杆（Q1），Se 从其它干扰元素或分子离子中过滤出来，如 H_2O^+ 或 H_3O^+，以及 $^{96}Zr+$ 和 $^{96}Mo^+$。在 CRC（Q2）中，Se^+ 可以与 O_2 反应形成 SeO^+，而主要的干扰离子，$^{60}Ni^{18}O^+$，由于不会有进一步的反应，因此可以在第二级质量筛选四极杆（Q3）中被去除。

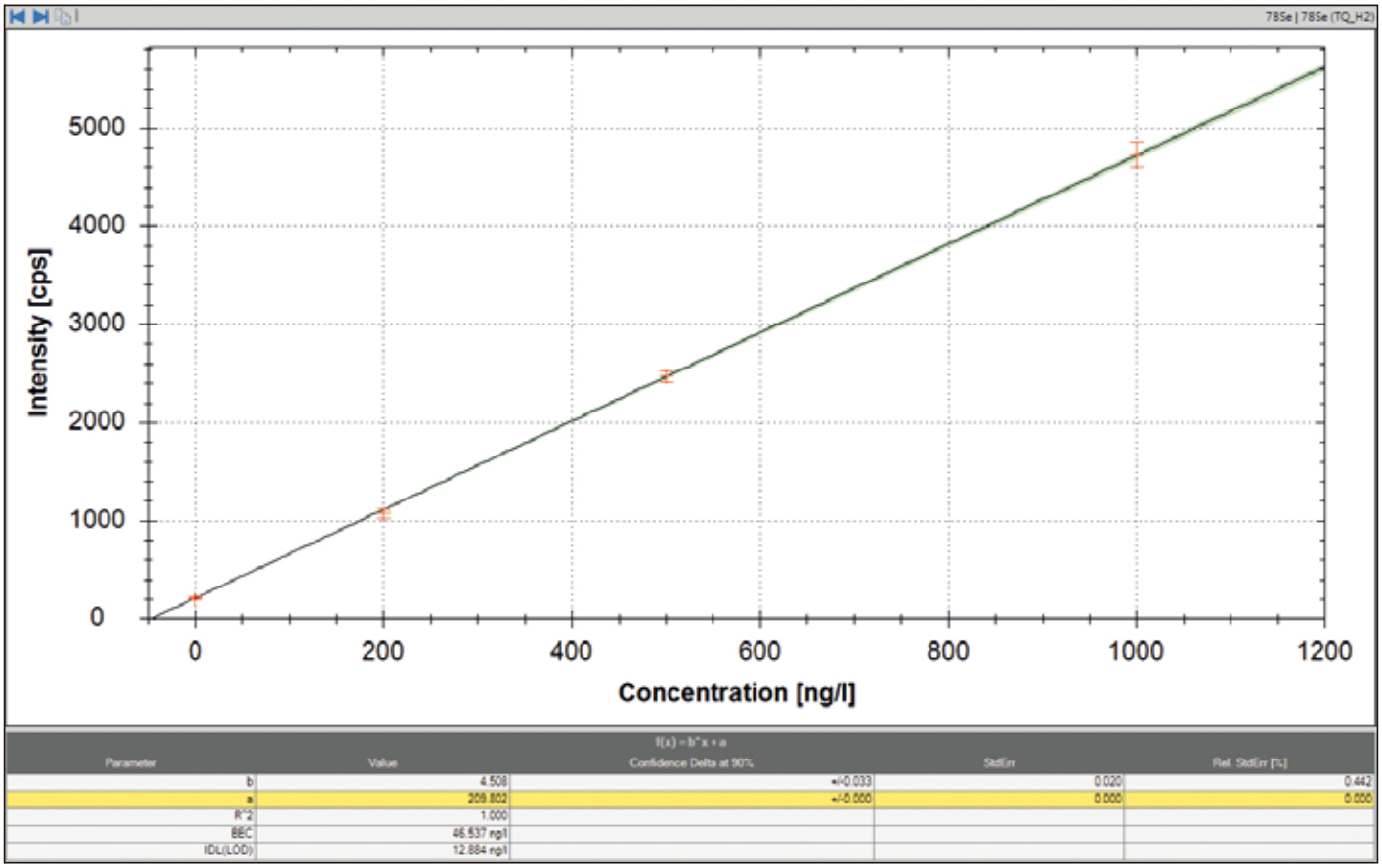
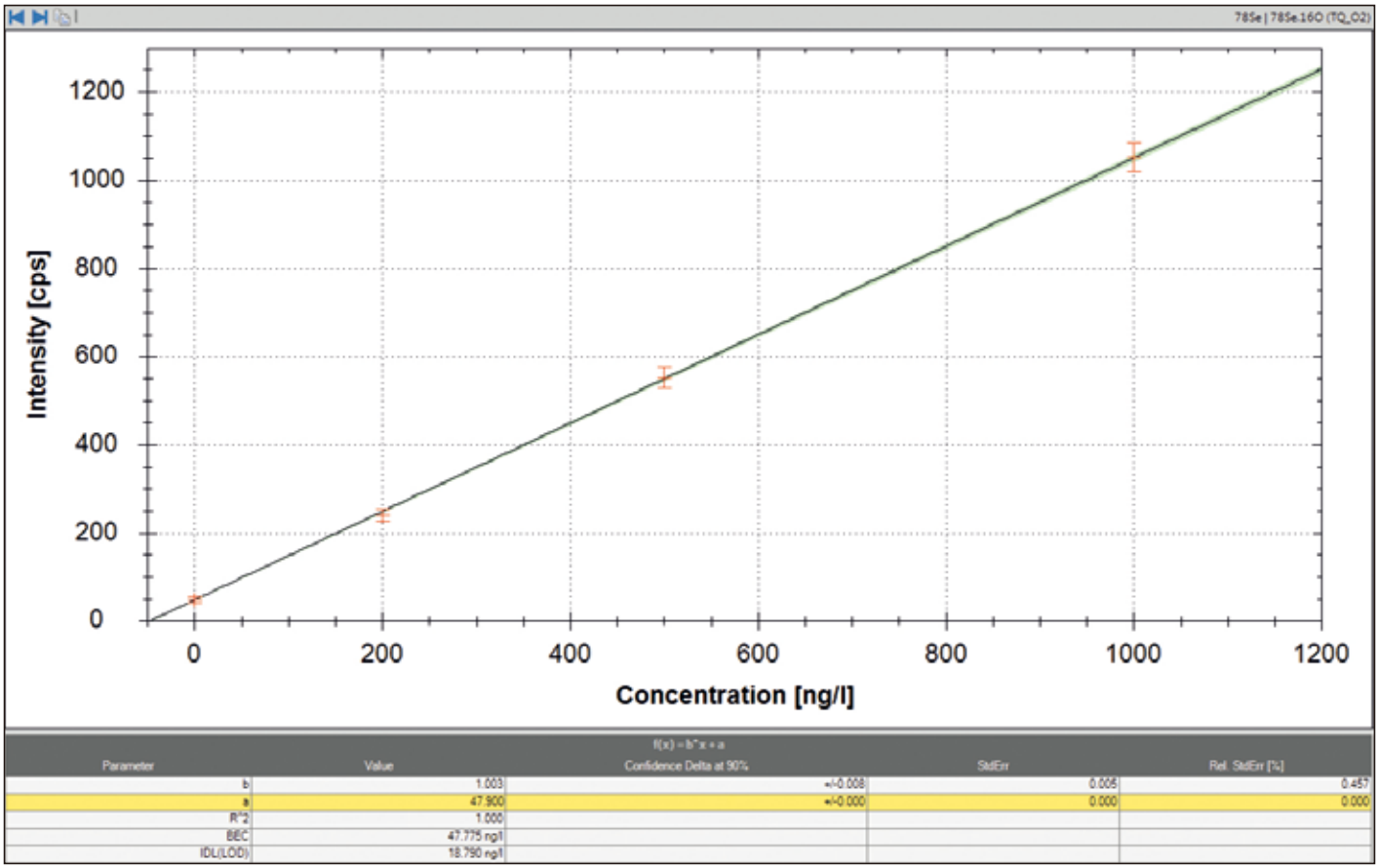


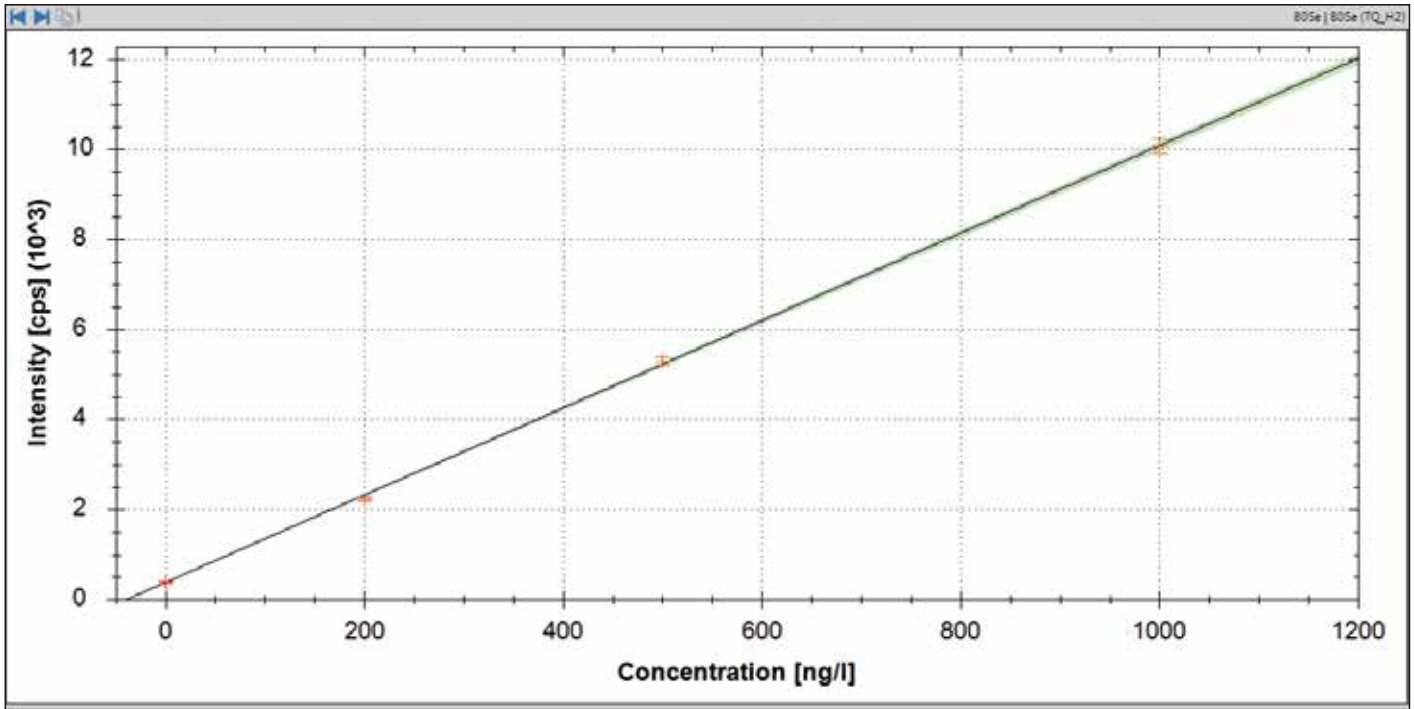
图 4. 采用 TQ-H_2 on mass 模式测定 100 mg·L^{-1} 镍溶液中的 ^{78}Se



f(x) = b*x + a

Parameter	Value	Confidence Delta at 90%	StdErr	Rel. StdErr [%]
b	1.003	+/-0.008	0.005	0.457
a	47.900	+/-0.000	0.000	0.000
R^2	1.000			
BEC	47.775 ng/l			
IDL(LOD)	18.790 ng/l			

图 5. 采用 TQ-O_2 mass shift 模式测定 100 mg·L^{-1} 镍溶液中的 ^{78}Se



f(x) = b*x + a

Parameter	Value	Confidence Delta at 90%	StdErr	Rel. StdErr [%]
b	9.701	+/-0.097	0.059	0.608
a	376.906	+/-0.000	0.000	0.000
R^2	1.000			
BEC	38.854 ng/l			
IDL(LOD)	10.548 ng/l			

图 6. 采用 TQ-H_2 on mass 模式测定 100 mg·L^{-1} 镍溶液中的 ^{80}Se

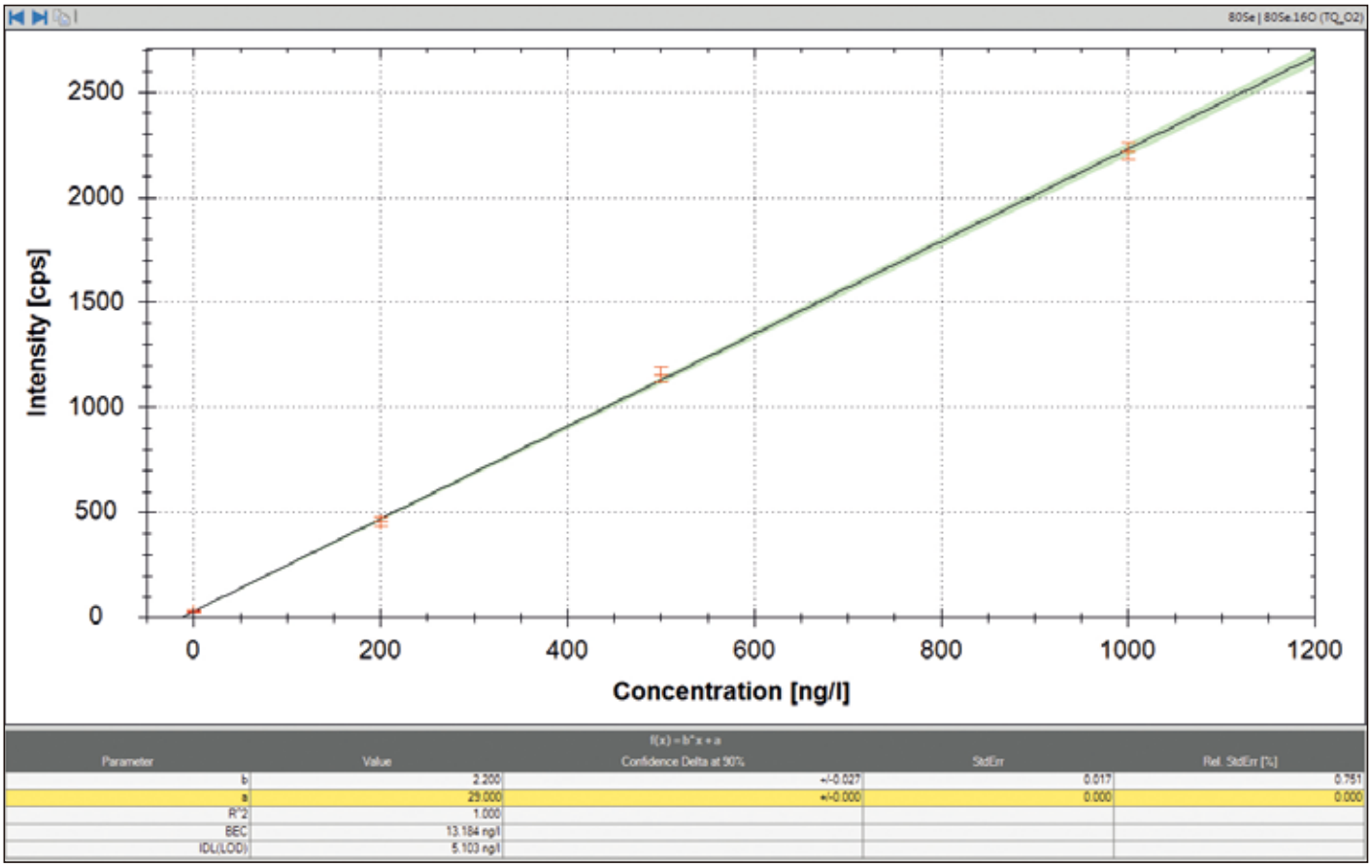


图 7. 采用 TQ-O_2 mass shift 模式测定 100 mg·L^{-1} 镍溶液中的 ^{80}Se

从镍基体中硒的标准曲线（图 4、5、6 和 7）可以看出，所有的干扰已被完全消除，无论是使用使用 O_2 还是 H_2 作为反应气体。这再一次证明，SQ 模式进行此类样品分析会失败的主要原因，不是因为无法有效消除原始干扰（NiO），而是由于样品衍生出的其它形态在 CRC 内发生气相离子 - 分子反应而产生额外的干扰。

不同模式下的分析数据详见表 3。可以看出，使用 H_2 作为反应气可以获得更高的检测灵敏度，但是使用 O_2 对所有基于 NiO 的干扰去除效率更高。与 O_2 相比，H_2 作为反应气的背景等效浓度（BEC）略高。这两种测定模式的检出限接近，即对于 $^{80}Se^+$ 的检出限在 5 和 10 ng·L^{-1} 之间。

表 3. 100 mg·L-1 镍基体中 Se 的测定结果

测定模式 / 同位素	响应值（cps · L · µg^{-1}）	BEC（ng·L^{-1}）	IDL（ng·L^{-1}）
TQ-H_2			
$^{78}Se^+$	4500	46.5	12.9
$^{80}Se^+$	9700	38.9	10.5
TQ-O_2			
$^{78}Se^+$	1000	47.8	18.8
$^{80}Se^+$	2200	13.2	5.10

锆合金中的砷和镉

对于含有高浓度锆的样品，所形成的如 $^{94}Zr^{16}O^1H^+$ 会对 $^{111}Cd^+$ 和 $^{113}Cd^+$ 的分析产生干扰。另外，杂质锡和铟对镉的所有其它同位素产生同质异位素干扰。

当使用 SQ-ICP-MS 进行分析时，通常使用纯氦作为碰撞气辅助 KED 来测定砷，以确保有效去除多原子干扰，比如 $^{40}Ar^{35}Cl^+$ 对砷的唯一同位素 *m/z* 75 的干扰。

当在 CRC 中使用 O_2 作为反应气进行分析时，$^{75}As^+$ 被转换成 $^{75}As^{16}O^+$，随后测定 *m/z* 91 的产物离子。但是 $^{90}Zr^1H^+$ 对该质量数有很强的干扰。采用 SQ-ICP-MS，O_2 作为反应气体，将促进 ZrO 的形成，使干扰物和待测元素均发生质量迁移。

在 SQ-KED 和 TQ-O_2 模式下，绘制 100 ppm 锆基体中砷的标准曲线，分别如图 8 和 9 所示。对于这种特定的分析物 / 基体组合，两种模式之间没有明显的差异；然而，采用 TQ-O_2 模式可获得较高的检测灵敏度，尽管两种模式的 BEC（约 80 ng·L^{-1}）和 LOD（在 8-17 ng·L^{-1} 之间）相接近（见表 4）。

表 4. 100 mg·L^{-1} 锆和 1 mg·L^{-1} Sn 样品基体中砷和镉的分析结果

模式 / 同位素	灵敏度（cps · L · µg^{-1}）	BEC（ng·L^{-1}）	IDL（ng·L^{-1}）
SQ-KED			
$^{75}As^{+}$	5900	80.1	16.7
$^{111}Cd^{+}$	3600	5000	1000
TQ-O_2			
$^{75}As^{+}$	12500	78.4	7.4
$^{111}Cd^{+}$	4500	10.6	1.7

镉有多种同位素（见表 5），其中 ^{111}Cd 是直接分析的最佳选择，因为它不会受到 ZrO 的直接干扰（氢氧化物的衍生干扰的水平通常较低），也不会受到锡或者铟的同质异位素干扰。镉的其它所有同位素则会直接受到多原子 ZrO 的干扰，或者受到锡或铟的同质异位素干扰。

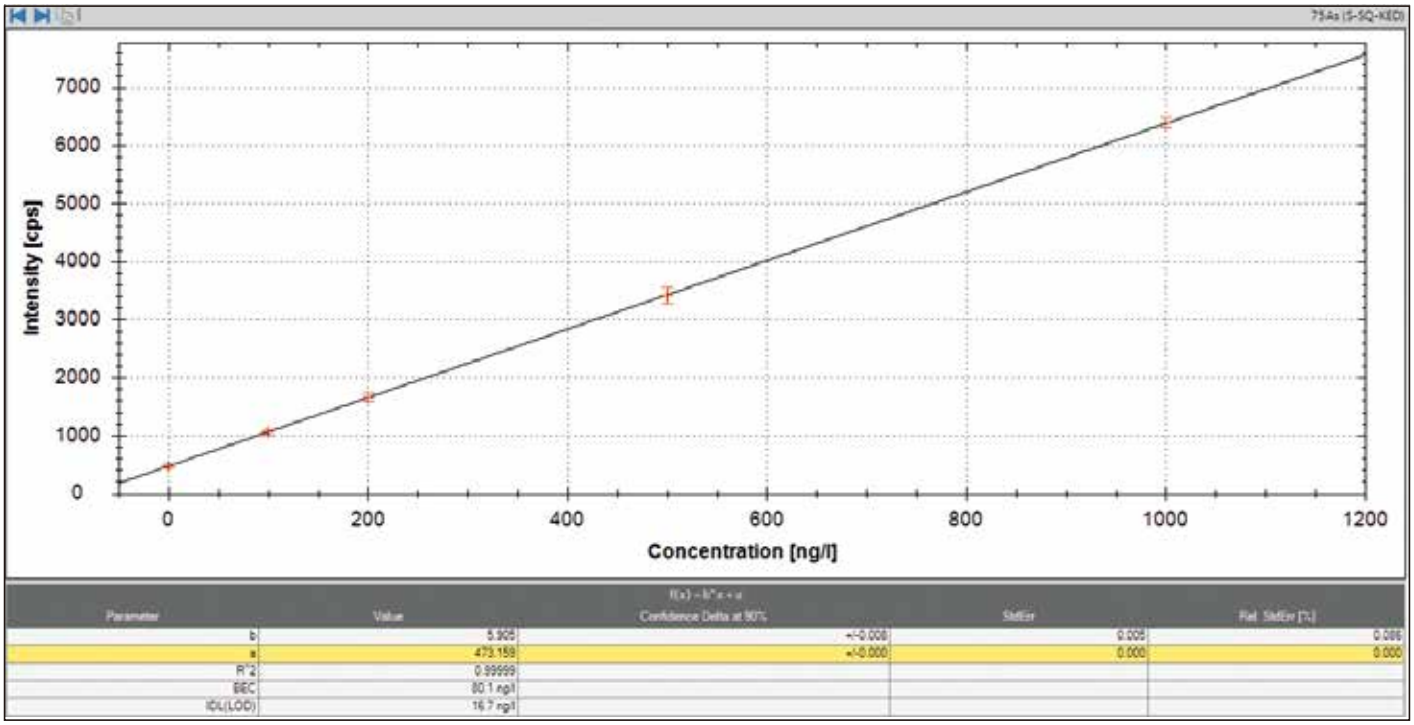


图 8. 100 mg·L^{-1} 锆基体中，使用氦气作为碰撞气体的 SQ-KED 模式测下砷的标准曲线

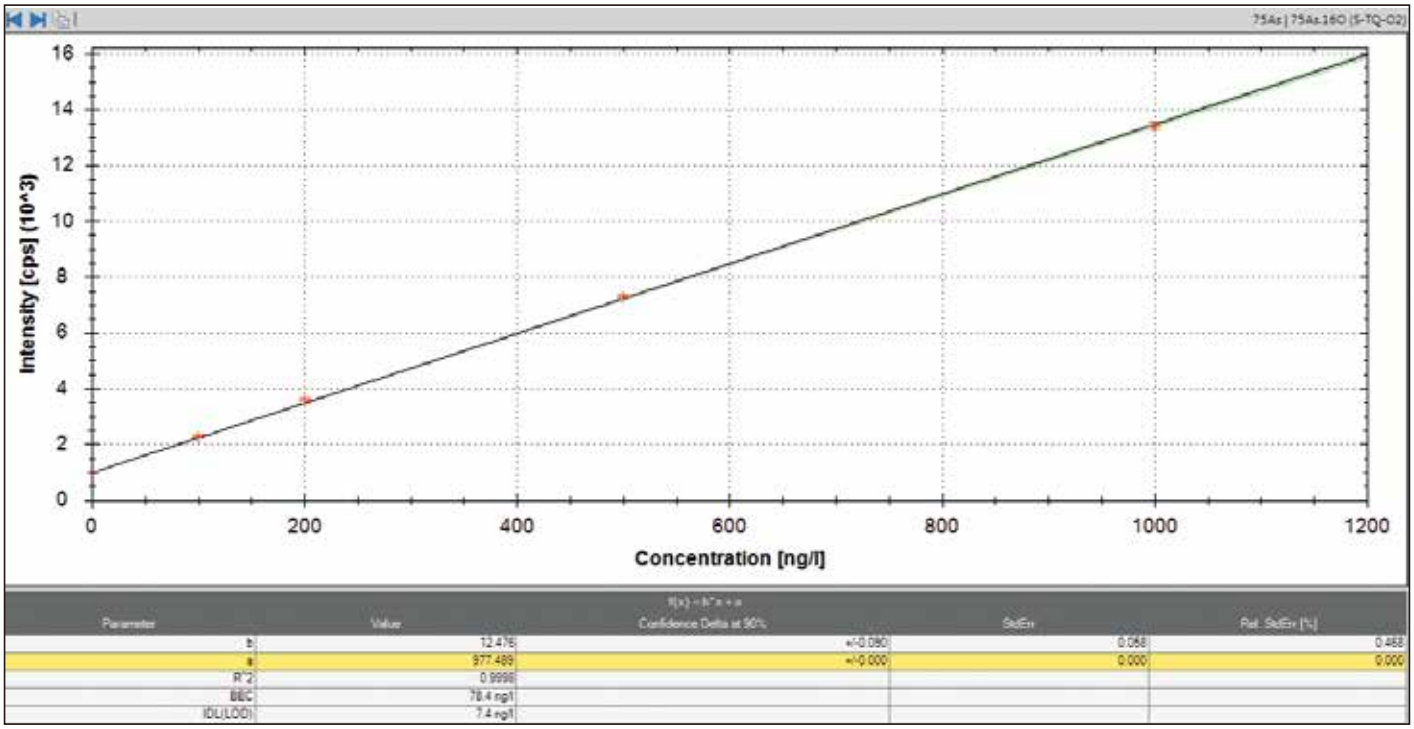


图 9. 100 mg·L^{-1} 锆基体中，使用 TQ-O_2 mass shift 模式下砷的标准曲线

表 5. 镉的同位素，相应丰度和干扰情况

同位素	丰度	干扰
$^{106}Cd^+$	1.25	$^{90}Zr^{16}O^+$
$^{108}Cd^+$	0.89	$^{92}Zr^{16}O^+$，$^{90}Zr^{18}O^+$
$^{110}Cd^+$	12.49	$^{94}Zr^{16}O+$，$^{92}Zr^{18}O^+$
$^{111}Cd^+$	12.80	$^{94}Zr^{16}O^1H^+$
$^{112}Cd^+$	24.13	$^{96}Zr^{16}O^+$，$^{94}Zr^{18}O+$，$^{112}Sn^+$
$^{113}Cd^+$	12.22	$^{96}Zr^{16}O^1H^+$，$^{113}In^+$
$^{114}Cd^+$	28.73	$^{96}Zr^{18}O^+$，$^{114}Sn^+$
$^{116}Cd^+$	7.49	$^{116}Sn^+$

如上所述，当这些干扰物的浓度不太高时，使用 SQ-KED 可以有效地消除多原子离子的干扰，例如氧化物干扰。如图 10 中的标准曲线所示，当样品中含有高浓度的锆时，使用 SQ-KED 就不能完全消除 $^{94}Zr^{16}O^1H^+$ 的干扰。图 11 为质量数 86 到 130 的全质谱扫描图，显示了该范围内对镉的总体干扰情况。 在 106 到 112 的质量数范围内所观测到的同位素峰图清楚地与锆的同位素峰图相对应，因此也证实了该质量数范围内存在 ZrO 形态的干扰。

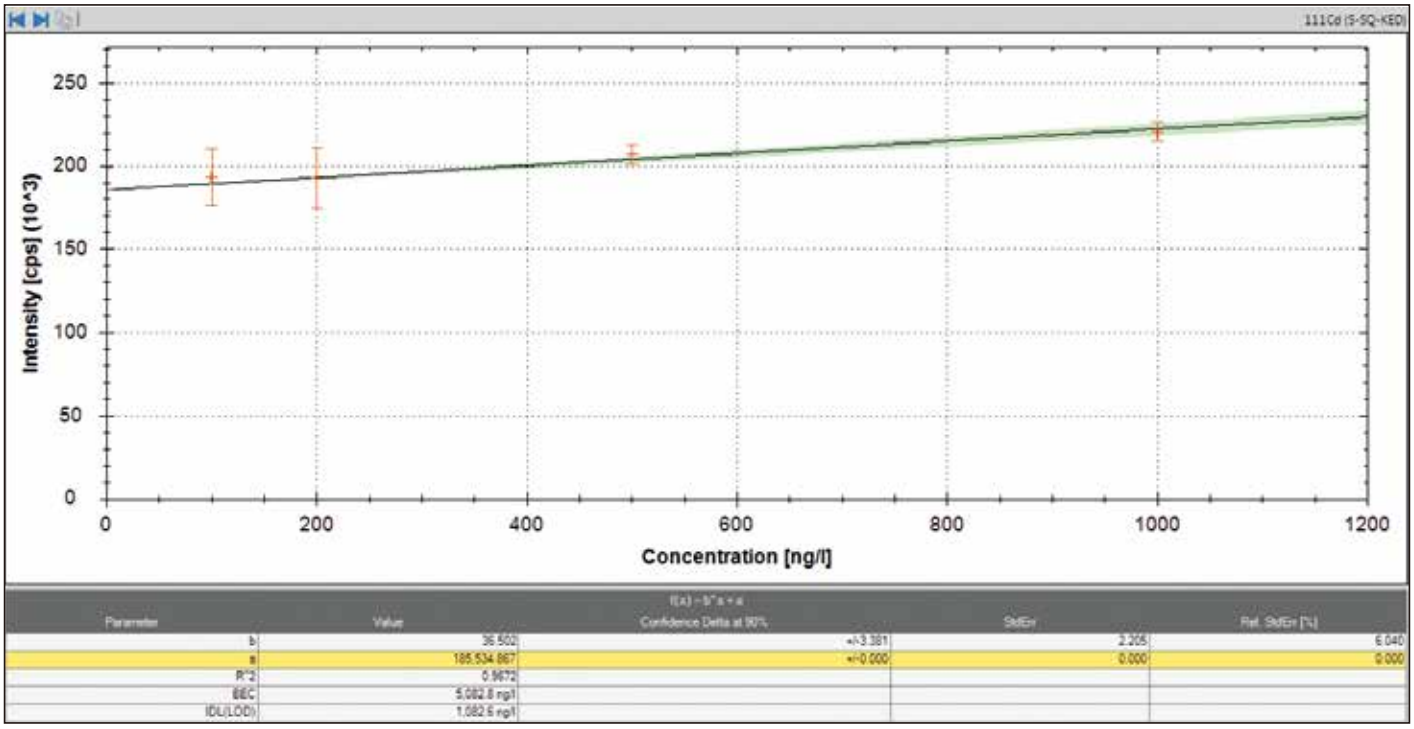


图 10. 1000 mg·L^{-1} 锆样品基体中， 使用 SQ-KED 模式测定 ^{111}Cd 的标准曲线

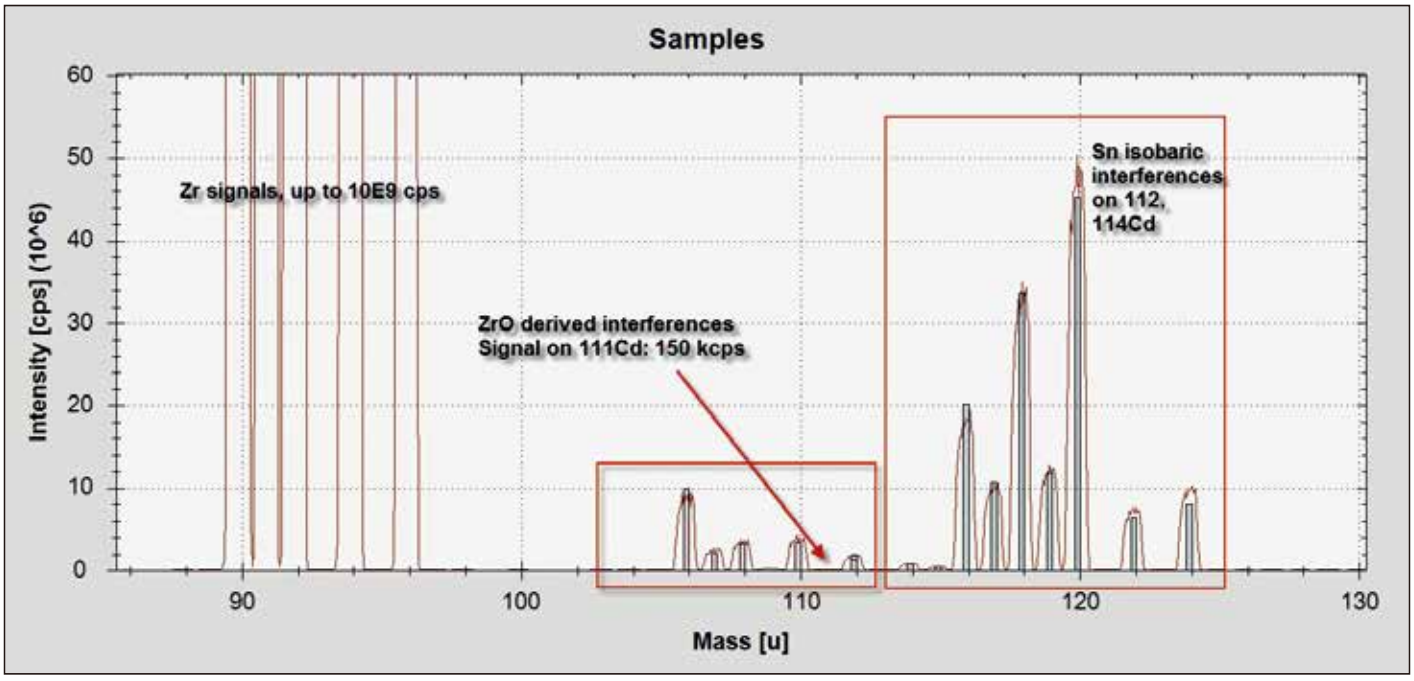


图 11. 对 100 mg·L^{-1} 锆与 1mg·L^{-1} 锡样品基体的全扫描质谱图（该溶液中不含镉）

消除锆对镉干扰的一种方法是在 CRC 中使用 O_2，使进入到 CRC 中的 ZrO 离子被充分氧化成 ZrO_2。同时，由于镉不发生反应，因此可以在没有干扰的情况下检测镉离子。这通常称为 TQ on mass 模式（见图 12）。

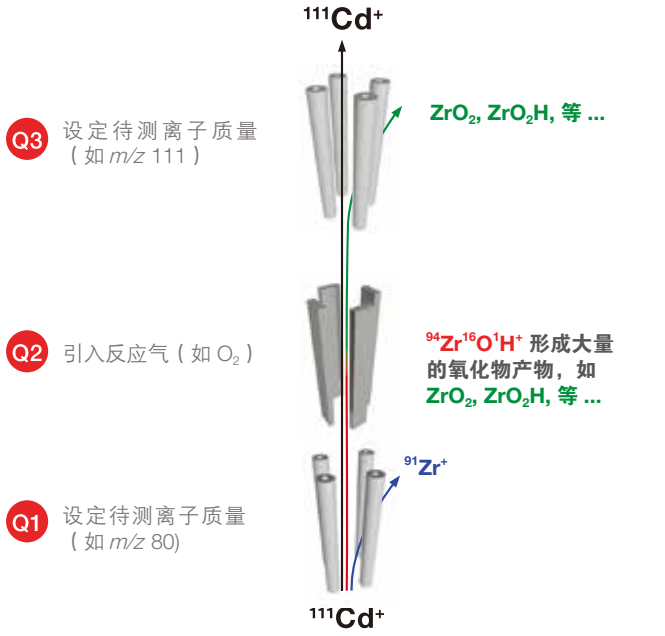


图 12. 使用 TQ-O_2 on mass 模式消除高浓度锆和锡对 ^{111}Cd 的干扰

TQ-ICP-MS 在 TQ on mass 模式的工作原理如下：

Q1 设定目标元素的原始质量数。在这种情况下，相同质量数的干扰离子也将进入 CRC。

Q2 促进干扰离子与反应气体发生反应，以形成比初始干扰离子具有更高质荷比的产物离子。待测物在此条件下不发生反应。

Q3 设定与 Q1 相同的质量数，使得只有待测物可以到达检测系统。

使用 TQ-O_2 模式能够消除所有对 Cd 目标同位素有干扰的 ZrO 衍生物，从而实现在无干扰的情况下检测 Cd。由于仅有一种对 $^{111}Cd^+$ 产生干扰的离子（$^{94}Zr^{16}O^1H^+$）进入到 CRC，该干扰离子可以被完全氧化从而被去除，同时测定未发生反应的 $^{111}Cd^+$ 初始同位素质量数 111。使用 TQ-O_2 模式可以获得约 11ng·L^{-1} 的低 BEC 值，和低至 1.7 ng·L^{-1} 的 LOD（见表 4）。

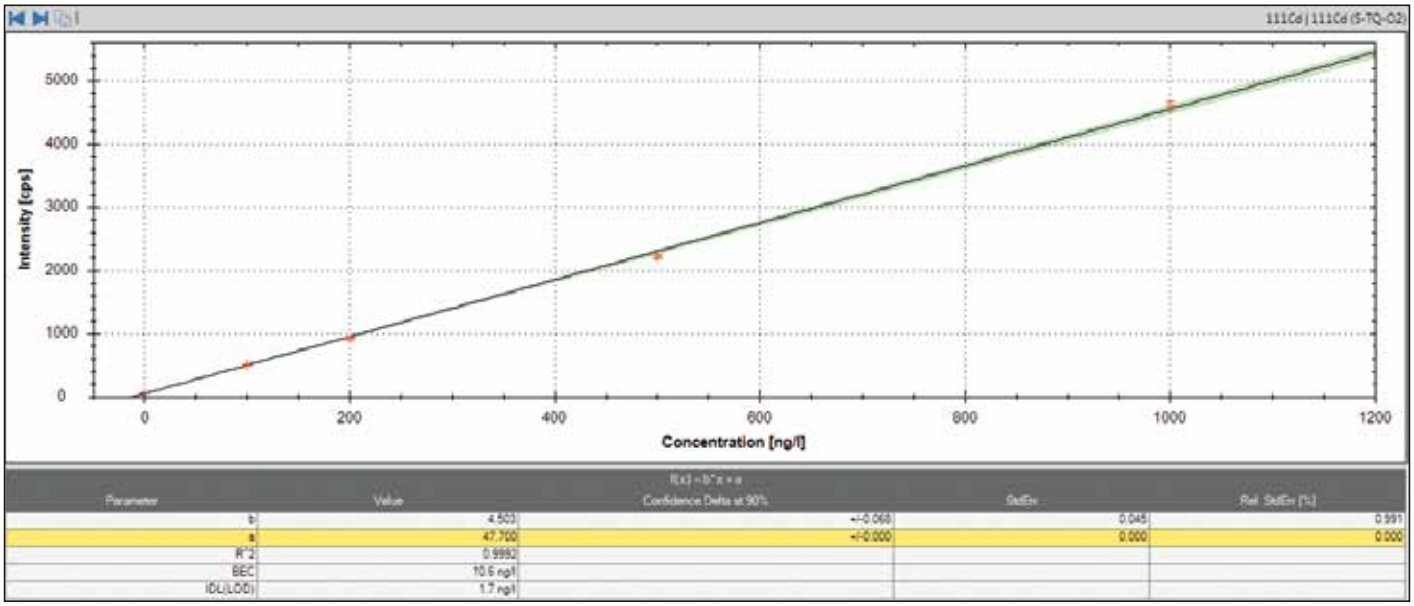


图 13. 1000 mg·L^{-1} Zr 样品基体中，使用 TQ-O_2on mass 模式测定 ^{111}Cd 的标准曲线。

结论

iCAP TQ ICP-MS 可以解决非常复杂的基体干扰问题。如本文所述，由于 ICP 离子源内也会有其它形态的干扰物产生，所以对待测元素产生了尤为显著的干扰，往往无法有效消除。虽然等离子体内的这些形态可能不会直接对待测元素产生干扰，但其可能在 CRC 中发生反应，产生额外的干扰，从而严重影响可获得的检出限。使用反应气体并结合 Q1 中的质量过滤步骤，可以去除其它不需要的离子，因此成为该类分析问题的理想解决方案。

与此同时，TQ-ICP-MS 提供了两种消除干扰的有效方法，即 TQ mass shift 模式以及 TQ on mass 模式，以便能够准确地进行分析。采用 iCAP TQ ICP-MS，可以选择最适合的分析模式，并通过 Qtegra ISDS 软件来正确设置所有四极杆、气体流量和扫描设置参数。其独特的 Reaction Finder 方法开发助手，大大简化了强大的三重四极杆技术在常规应用中的使用。

赛默飞世尔科技（中国）有限公司 www.thermofisher.com

全国服务热线：800 810 5118
400 650 5118（支持手机用户）

thermo scientific
A Thermo Fisher Scientific Brand