

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)原理及应用

► 李巧连 宗文杰

(分析测试中心元素分析组电话：010-62554625 Email：liqiaolian@iccas.ac.cn)

电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）是以电感耦合等离子体（ICP）作为离子源，以质谱进行检测的一种无机多元素分析技术。自1980年美国Iowa大学的Houk和Fassel以及英国Surrey大学的Gray等人联名发表了第一篇ICP-MS可行性文章，随后1983年第一台商品化ICP-MS问世，经过三十多年的不断发展，ICP-MS在多个学科领域都得到了广泛的应用。

下面以四极杆电感耦合等离子体质谱仪为例对仪器的结构及工作原理、技术特点及应用做简单介绍。

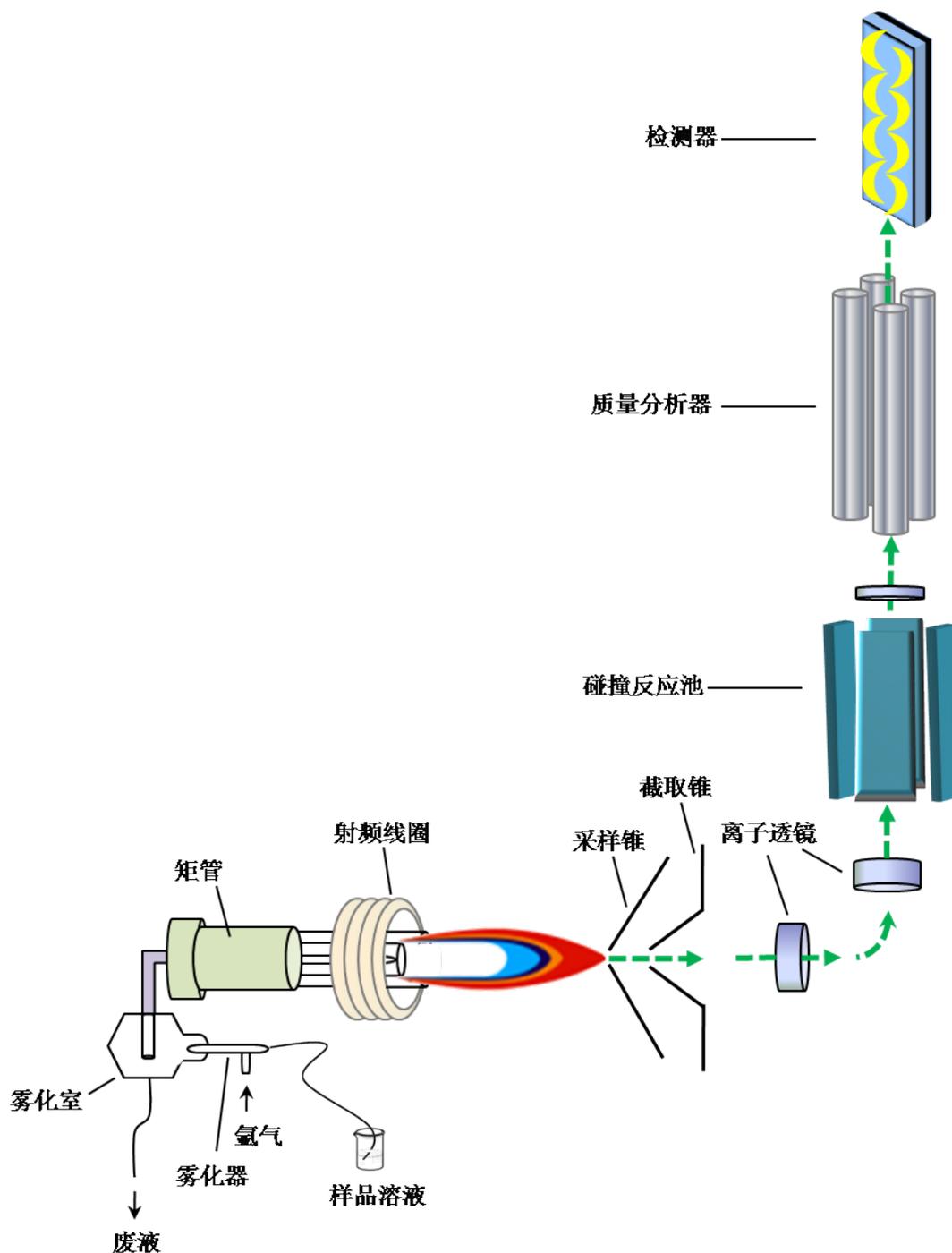
一、仪器结构及工作原理：

电感耦合等离子体质谱仪由以下几部分组成：进样系统（包括蠕动泵、雾化器、雾化室）、离子源（包括炬管与射频线圈）、锥（包括采样锥与截取锥）、离子聚焦系统、碰撞反应池、质量分析器、检测器。此外，仪器中还配置真空系统、冷却系统、气体管路以及用于仪器控制和数据处理的计算机系统。ICP-MS的基本结构见图1。

电感耦合等离子体是以氩气作为工作气体通过射频线圈产生高温等离子体，其温度高达8000-10000 K，此温度下80%以上的元素都可以发生一级电离，形成单电荷正离子。ICP具有单电荷离子产率高、双电荷离子、氧化物及其它多原子离子产率低的特点，是非常理想的离子源。

ICP-MS工作原理^[1,2]如下：首先样品溶液通过蠕动泵进入雾化器，在氩气流的作用下产生大量样品溶液的气溶胶，通过雾化室后小于10 μm的气溶胶颗粒随氩气到达炬管进入处于大气压下的氩等离子体中心区，等离子体的高温使样品气溶胶迅速发生去溶剂化、原子化和离子化最终形成了单电荷的正离子。离子束以超音速通过采样锥孔并迅速膨胀，在两锥中间的一级真空区形成超声射流后通过截取锥进入到二级真空区的离子聚焦系统。进入真空室的粒子除了正离子外还有部分电子和中性粒子，离子聚焦系统将其中的中性粒子和电子排除，实现对正离子的提取，偏转，聚焦和加速。随后离子进入到碰撞/反应池通过充He的碰撞模

式 (KED) 或充 $O_2/H_2/NH_3$ 的反应模式 (CCT) 有效去除多原子离子干扰, 最后离子进入三级真空区的质量分析器, 目标离子根据荷质比 (m/z) 被筛选出来, 在四极杆中作稳定振荡最后到达检测器被检测。检测器将离子转换成电子脉冲计数, 电子脉冲的大小与样品中目标分析离子的浓度有关。通过与已知的标准对比, 实现对未知样品的微量元素定量分析。



● 图 1、Thermo iCAP RQ ICP-MS 结构示意图

二、ICP-MS技术特点

与传统无机分析技术相比，ICP-MS 技术具有非常明显的优势，主要体现在以下几个方面：

(1) 多元素快速分析能力。可在几十秒内定性及定量分析质量数从 6 到 260 的几乎所有金属元素及部分非金属元素。

(2) 灵敏度高，检出限低。ICP-MS被公认为目前检出限最低的多元素分析技术，大部分元素检出限比ICP-AES 低2~3个数量级，测定质量数在100以上的元素时，检出限低于0.01 ng/mL，特别是在检测稀土元素方面具有独特的优势。

(3) 干扰较少。ICP-MS 的谱图比较简单，每个元素只产生一个或几个同位素的单电荷离子峰，及少量双电荷离子和简单的多原子组合离子峰，其中多原子组合离子产生的干扰可以通过碰撞或反应模式去除。

(4) 线性动态范围宽，高达 $10^8 \sim 10^9$ 。

(5) 稳定性高。四极杆 ICP-MS 的短期稳定性 (RSD) 为 1%~2%，长期稳定性低于 5%。

(6) 样品的引入和更换方便，且便于与其他进样或在线分离技术联用，如激光烧蚀 (LA)、气相色谱 (GC)、液相色谱 (LC) 等。

三、ICP-MS的应用

ICP-MS除了在元素分析的常规应用外还可以进行同位素比值分析，与其它色谱分离技术联用后进行元素价态分析。

1 常规的痕量元素的定量分析

ICP-MS 是研究元素分布、迁移、转化和富集等规律的有效方法，在地质、环境、食品、医药、化工、考古、半导体及材料等领域的痕量和超痕量元素检测中被广泛应用。ICP-MS 特别适用于基体复杂、测定元素种类多、检测限较低、样品数量大的地球化学勘探样品，在资源调查中起着十分重要的作用^[3]。ICP-MS 也被广泛应用在食品及环境研究领域。刘建^[4]在调查山西省饮水型慢性砷中毒时用 ICP-MS 对病区环境介质水、土壤、粮食、蔬菜中的砷含量进行了检测，了解了该病区外环境中砷暴露水平，为病区地方性砷中毒防治提供了科学依据。对于样品量很少、无机元素含量低的考古样品，ICP-MS 也发挥着很大的作用^[5]。化学所多个课题组将贵金属元素负载到无机材料表面来进行光催化或热催化研究，

用 ICP-MS 对金属含量进行精确定量,对无机催化领域的研究也具有重要的作用。

2 同位素比测定是 ICP-MS 的一个重要功能,可用于地质学、生物学及中医药学研究上的追踪来源的研究及同位素示踪。

3 联用技术

ICP-MS 具有灵敏度高、干扰少、检出限低等诸多优势,能够在复杂基体中准确地分析痕量元素,但在实际测试过程中,ICP-MS 极低的仪器检出限并未使它的样品检测下限较其它分析技术得到改善,这主要是因为 ICP-MS 对高含量可溶固体的承受能力有限以及高浓度的个别元素或个别基体元素所产生的基体效应所致^[6]。研究表明,将主基体元素与待测分析元素分离是解决这个问题主要方法,分离不仅除去可能有的基体效应,还可以使待分析元素达到预富集作用,这对复杂体系下超痕量分析具有尤为重要的意义^[7]。因此,采用单极甚至多极联用技术,提高分离效果,克服基体效应和干扰,进一步降低样品检测下限,扩大可测定的元素范围,是检测技术发展的必然趋势。

1) 液相色谱电感耦合等离子体质谱联用 (LC-ICP-MS)

根据液相色谱(LC)保留时间的差别反映元素的不同形态,ICP-MS 作为 LC 的检测器,跟踪待测元素各种形态的变化,可对元素形态进行定性和定量分析。此联用技术的特点是:检测限低,测定范围广;在封闭系统内进行分离,且分离步骤较少,最大程度保护元素形态不发生改变而被直接检测^[8]。

2) 气相色谱电感耦合等离子体质谱联用 (GC-ICP-MS)

GC-ICP-MS 是直接将气态分析物导入 ICP-MS,从 GC 到 ICP-MS 的样品传输率接近 100%,可得到更低的检出限和良好的回收率,由于在进入 ICP-MS 之前分析物已经处于气态,大大减少了等离子体的负载量,可以实现更有效的电离。而且 GC 中没有液态流动相,产生的同量异位素干扰更少^[9]。

3) 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱联用 (LA-ICP-MS)

LA-ICP-MS 主要是利用高能量的激光将样品表面熔融、溅射和蒸发后,产生的蒸汽和细微颗粒被载气直接带入等离子体发生电离,最后经过质谱检测待测元素^[10]。LA-ICP-MS 被认为是直接分析固体样品最吸引人的技术,该方法最大的优势在于可以对样品进行逐层分析和微区分析,同时得到材料中主量、次量和痕量元素的信息,空间分辨率和灵敏度高、取样量少、分析速度快,对样品的性

质要求不高，可以应用于工业产品生产过程中的质量监控^[11]。

除上述几种联用技术，ICP-MS 与毛细管电泳（CE）、离子色谱（IC）、氢化物发生（HG）、同位素稀释（ID）等技术的联用也成为分析领域的研究热点。

在电感耦合等离子体质谱技术多年的研究应用中，从早期仅对简单溶液样品的直接分析，到通过与各种技术联用，综合采用各种预富集或预分离手段，并结合更为合理的进样方法对复杂体系进行分析，无论从样品测试精度还是元素覆盖广度以及包括元素形态分离技术等的应用领域，都取得了极大的进展。相信在未来的技术发展中，基于ICP-MS单级联用基础上的多级联用技术将在同位素分析、形态分析、微区分析等方面取得不断创新与突破，也必将以其独特的优势在诸多领域发挥更重要的作用。

分析测试中心无机元素分析从无到有，也会随着所内科研不断发展，以满足所内日益增长的科研需求。

参考文献

- 1、李冰，杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京. 地质出版社，2005，9.
- 2、刘虎生，邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京. 化学工业出版社，2005，1.
- 3、Yu Vin Yi, Akimasa Masuda. Simultaneous Determination of Ruthenium, Palladium, Iridium, and Platinum at Ultratrace Levels by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Geological Samples[J]. Anal. Chem., 1996, 68: 1444-1450.
- 4、刘建，王三祥，王正辉等. 山西省饮水型慢性砷中毒病区环境介质中砷暴露水平调查[J]. 中国地方病学杂志，2012，31(1): 64-67.
- 5、李宝平，赵建新. 电感耦合等离子体质谱分析在中国古陶瓷研究中的应用[J]. 科学通报，2003，48(7): 659-664.
- 6、杨凡，孟庆雄. 电感耦合等离子体质谱联用技术应用进展[J]. 现代仪器，2012，18(5): 1-6.
- 7、胡净宇，王海舟. ICP-MS 中预分离方法的进展[J]. 冶金分析，2001，21(5): 31-35.
- 8、郭志英，于水. HPLC/ICP-MS 在环境样品的痕量元素形态分析中的应用[J]. 质谱学报，2006，27(1): 56-64.

- 9、刘昌龄, 贺行良. ICP-MS 及其联用技术在海洋地质研究中的应用前景[J]. 海洋地质动态, 2006, 22(8): 30-34.
- 10、周慧. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法应用于碳化硅陶瓷材料的分析[D]. 华东理工大学, 2014.
- 11、张勇, 贾云海. 激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱技术在材料表面微区分析领域的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(8): 2238-2243.