

一文详解，ICP-MS原理及应用



测试狗科研服务

已认证账号

7 人赞同了该文章

01. ICP-MS的基本介绍

ICP-MS全称是电感耦合等离子体⁺-质谱法(Inductively coupled plasma-Mass Spectrometry)它是一种将ICP技术和质谱技术结合在一起的分析仪器。自1984年第一台商品仪器问世以来，这项技术已从最初在地质科学研究的应用迅速发展到广泛应用于材料、化工、生物、医学、冶金、石油、环境等领域。

ICP-MS法具有样品制备和进样技术简单、质量扫描速度快、运行周期短、所提供的离子信息受干扰程度小等优点。对于大多数元素而言，有着极低的检出限，被公认为最理想的无机元素分析方法。此外，ICP-MS法几乎可以分析元素周期表中所有金属元素，检测限在1 ppt以下，同时也可以分析绝大部分非金属元素。

02. ICP-MS的原理和结构

对于拥有ICP测试技术背景的人来讲，ICP-MS是一个以质谱仪⁺作为检测器的等离子体（ICP），而质谱学家则认为ICP-MS是一个以ICP为源的质谱仪。但不管何种看法，我们基本可以认为： $ICP-MS = ICP + MS$ 。

总结起来就是：ICP-MS将原子化的原子大部分转化为离子，随后按照按照质荷比分离，最终计算得到各种离子的数目。

ICP-MS的原理

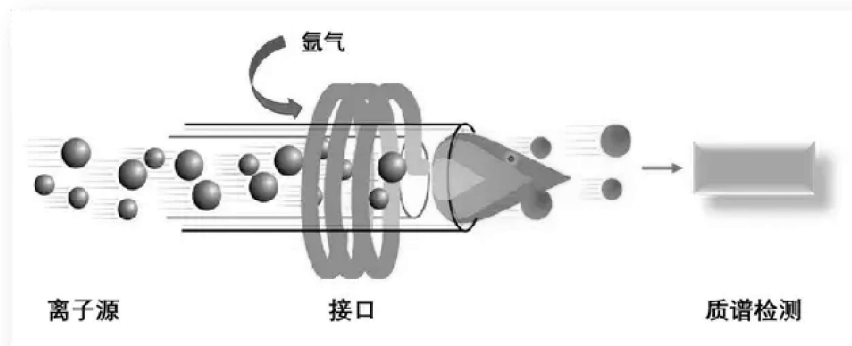


图1. ICP-MS的原理图

1. 在ICP-MS中，ICP起到离子源的作用，ICP利用在电感线圈上施加强大功率的高频射频信号在线圈内部形成高温等离子体，并通过气体的推动，保证了等离子体的平衡和持续电离，被分析样品由蠕动泵送入雾化器形成气溶胶，由载气带入等离子体焰炬中心区，发生蒸发、分解、激发和电离。高温的等离子体使大多数样品中的元素都电离出一个电子而形成了一价正离子；2. 通过ICP-MS的接口将等离子体中的离子有效传输到质谱仪；3. 质谱是一个质量筛选和分析器，通过选择不同质核比（ m/z ）的离子通过来检测到某个离子的强度，进而分析计算出某种元素的强度（图1）。

ICP-MS的结构

标准的ICP-MS仪器分为三个基本部分（图2）：

(1) ICP（样品引入系统，离子源）

▲ 赞同 7

● 添加评论

↗ 分享

♥ 喜欢

★ 收藏

📄 申请转载

...

- (2) 接口（采样锥，截取锥）
- (3) 质谱仪（离子聚焦系统，四级杆过滤器，离子检测器）

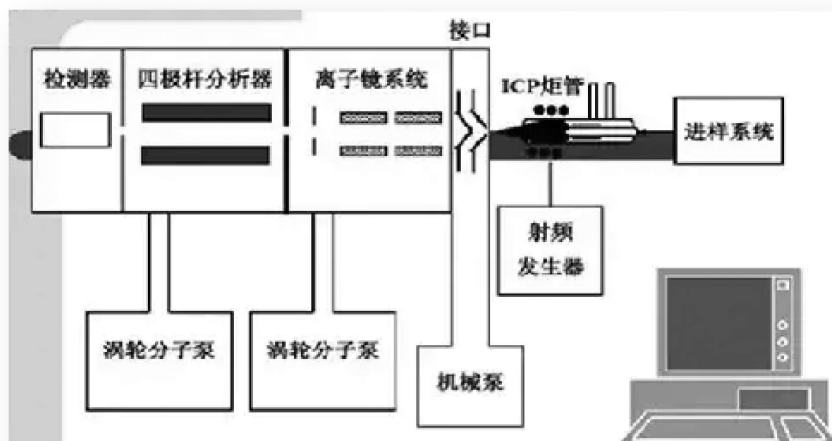


图2. ICP-MS的基本结构

样品引入系统

ICP要求所有样品以气体、蒸汽和细雾滴的气溶胶或固体小颗粒的形式进入中心通道气流中。针对不同样品性状，有多种引入方式（图3）。总结起来，主要包括：

溶液气动或超声方式引入

电热蒸发方式引入

激光或火花方式引入

气体发生方式引入

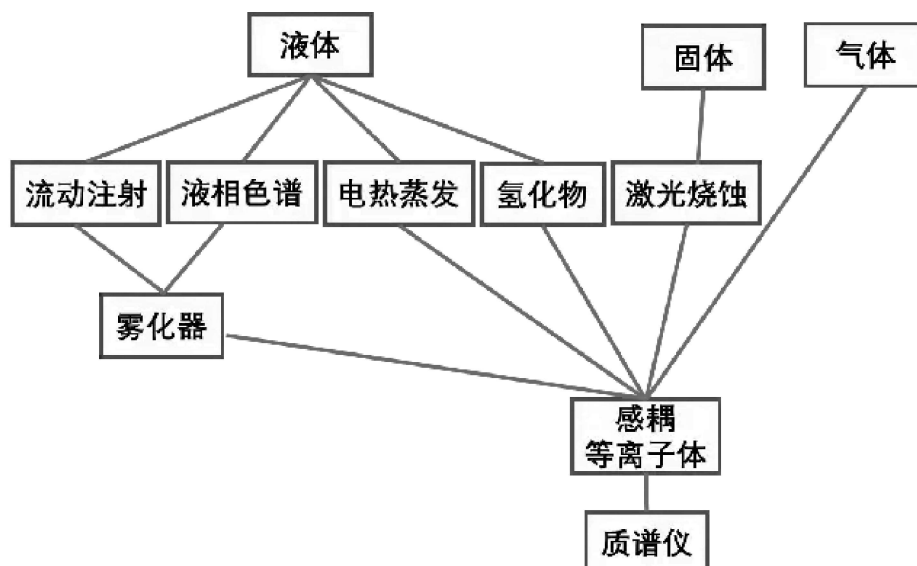


图3. ICP-MS的样品引入方式

离子源

电离源是电感耦合等离子体（ICP），其主体是一个由三层石英套管组成的炬管，炬管上端绕有负载线圈，三层管从里到外分别通载气，辅助气和冷却气，负载线圈由高频电源耦合供电，产生垂直于线圈平面的磁场。如果通过高频装置使氩气电离，则氩离子和电子在电磁场作用下又会与其它氩原子碰撞产生更多的离子和电子。

接口

接口是整个ICP-MS系统最关键的部分，其功能是将等离子体中的离子有效传出到质谱。

在质谱和等离子体之间存在温度、压力和浓度的巨大差异，前者要求在高真空和常温条件下工作(质谱技术要求离子在运动中不产生碰撞)，而后者则是在常压下工作。

如何将高温、常压下的等离子体中的离子有效地传输到高真空、常温下的质谱仪，这是接口技术所要解决的难题。必须使足够多的等离子体在这两个压力差别非常大的区域之间有效传输，而且在离子传输的全过程中，不应该产生任何影响最终分析结果可靠性的反应，即样品离子在性质和相对比例上不应有变化。

质谱（四级杆质谱）

利用静电透镜系统将穿过截取锥的离子拉出来，输送到四极杆滤质器。四极杆的工作是在四根电极之间的空间产生一随时间变化的特殊电场，只有给定M/Z的离子才能获得稳定的路径而通过极棒，从其另一端出射。其它离子将被过分偏转，与极棒碰撞，并在极棒上被中和而丢失。四极杆扫描速度很快，大约每100毫秒可扫描整个元素覆盖的质量范围。

03.制样过程

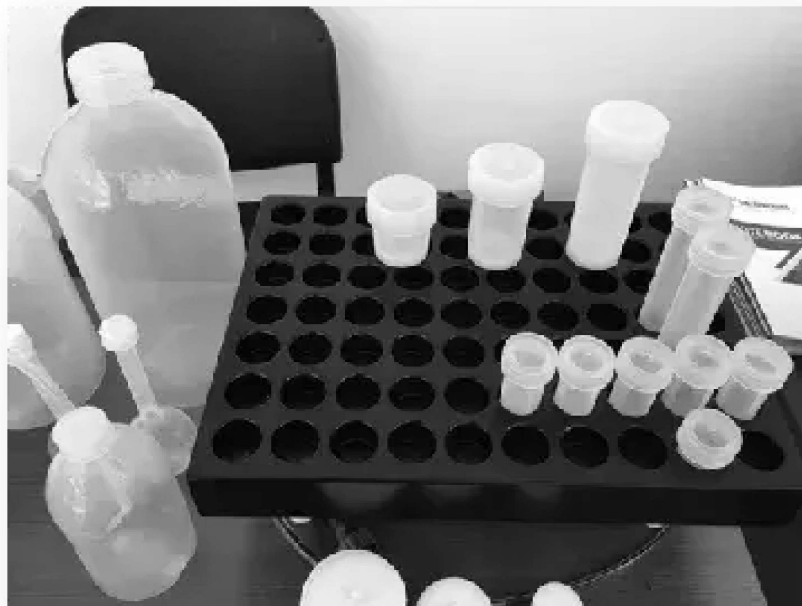


图4. ICP-MS制样样品

ICP-MS制样（图4）要求样品可以溶解于酸中，配成离子溶液，使待测元素以离子形式存在。

若样品不溶于强酸，需对样品进行前置处理，一般为空气中烧结使待测元素变成金属氧化物形式存在；对溶于酸的样品（金属氧化物），直接溶于盐酸/硝酸/硫酸/王水中，需确保浓酸原始体积小于稀释后总体积的5%（酸度小于5%）；溶液样品送样浓度要求待测各种离子浓度均在1~10 ppm（ppm为质量分数百万分之一）之间。

具体制样步骤如下：

浓度计算

假定配置溶液体积为100 ml浓度为1~10 ppm的液体试样，为使测试准确，样品浓度最好在1~10 ppm之间，总溶液质量以100 g计算，则溶液中Ni，Co，Mn三种元素的质量均应在0.0004~0.0008 g之间。

考虑相对原子质量镍元素59、钴元素59、锰元素55、氧元素16、氢元素1，可以算出Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂相对分子质量为92.2，三种元素的质量分数分别为镍38%，钴13%，锰12%。考虑最高浓度镍元素为上限，计算可知元素样品质量应小于0.0010 g/38%=0.0026 g，考虑质量分数最低的锰为下限，可样品质量应大于0.0001 g/12%=0.0009 g。

可确定所需样品质量为0.0009~0.0026 g之间，考虑测试上下限称取0.002 g的Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂较好，此时钴和锰的离子质量分数约在2-3 ppm，镍的质量分数为8 ppm。

样品溶解

称取0.002 g的Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂样品，置于透明有盖的离心管中，转移于通风橱，打开通风，加入浓酸溶解（考虑浓酸危险性：浓硫酸稀释放大量热，浓硝酸白烟挥发，浓盐酸易挥发，优先选择顺序为浓盐酸>浓硝酸>浓硫酸）。基于酸度要求，选用浓酸体积小于5%，当总体积为100 ml时，浓酸体积小于5 ml，移取浓酸使用移液枪，分批次移取，一般一次1~2 ml，第一次加入浓酸后，轻摇离心管，观察样品是否溶解，若未溶解，继续加入浓酸，之后摇晃直至样品完全溶解。

枪头处理

样品溶解后，吸取浓酸的移液枪枪头先放置于通风橱内的水槽中，开细流自来水缓慢冲洗，冲洗1小时后取出放入垃圾桶。

溶液滴定

在离心管中加入去离子水40 ml稀释成稀酸，转移到100 ml容量瓶中，继续加入去离子水，滴定至100 ml刻度线。

磁力搅拌

用小磁铁辅助，向容量瓶中加入小磁子，磁力搅拌1 h之后，即可用50 ml离心管装取40 ml左右的溶液，进行送样测试。

04.干扰分析

ICP-MS的图谱非常简单，容易解析和解释，但是也不可避免的存在相应干扰问题，总结起来，主要有以下几种：

质谱干扰

ICP-MS中质谱的干扰（同量异位素干扰⁺）是预知的，而且其数量少于300个，分辨率为0.8 amu的质谱仪不能将它们分辨开，例如⁵⁸Ni 对⁵⁸Fe、⁴⁰Ar对⁴⁰Ca、⁴⁰Ar-¹⁶O对⁵⁶Fe或⁴⁰Ar-Ar对⁸⁰Se的干扰（质谱叠加）。

可采用元素校正方程式对其进行校正，即选择性地选用一些低自然丰度的同位素、采用“冷等离子体炬焰屏蔽技术”或“碰撞池技术”可有效地降低干扰影响。

基体酸干扰⁺

必须指出，HCl、HClO₄、H₃PO₄和H₂SO₄将引起相当大的质谱干扰。Cl⁺、P⁺、S⁺离子将与其他基体元素Ar⁺、O⁺、H⁺结合生成多原子，例如³⁵Cl ⁴⁰Ar对⁷⁵As、³⁵Cl-¹⁶O对⁵¹V的叠加干扰。因此在ICP-MS的许多分析中避免使用HCl、HClO₄、H₃PO₄和H₂SO₄是至关重要的，但这是不可能的。

克服该方法的方法有：“碰撞池技术”、在试样导入ICP之前使用色谱（微柱）分离、电热蒸发（ETV）技术等，另外一个比较昂贵的选择是使用高分辨率的扇形磁场的ICP-MS，它具有分辨小于0.01 amu的能力，可以清除许多质谱的干扰。

双电荷离子干扰

双电荷离子产生的质谱干扰是单电荷离子M/Z的一半，例如 $^{138}\text{Ba}^{2+}$ 对 $^{69}\text{Ga}^{+}$ 或 $^{208}\text{Pb}^{2+}$ 对 $^{104}\text{Ru}^{+}$ 。这类干扰是比较少的，且可以在进行分析前将系统最佳化而有效地消除。

空间电荷效应⁺

空间电荷效应主要发生在截取锥的后面，在此处的净电荷密度明显的偏离了零。高的离子密度导致离子束中的离子之间的相互作用，形成重离子时首先损失掉轻离子，例如 Pb^{+} 对 Li^{+} 。

基体匹配或仔细在被测物质的质量范围内选用内标有助于补偿这个影响，但这在实际应用中是有困难的。同位素稀释法虽有效，但费用高，最简单有效的方法是稀释样品。

基体效应

试液与标准溶液粘度的差别将改变各个溶液产生气溶胶的效率，采用基体匹配法或内标法可有效地消除。

电离子干扰

电离干扰是由于试样中含有高浓度的第I族和第II族元素而产生的，采用基体匹配、稀释试样、标准加入法、同位素稀释法、萃取或用色谱分离等措施是行之有效的策略。

05.常见问题

随着ICP-MS的普及，越来越多的科研人员开始接触并使用该技术，然而，从仪器的基本操作到最后的的分析等一系列的相关问题也是层出不穷，给广大使用该测试技术的科研人员造成了极大的困扰。鉴于此，笔者通过大量资料查阅，结合自己的科研经验，对其中部分典型问题进行了汇总、解答：

1. 是否可以用ICP-MS来分析钼原矿及尾矿中钼的含量？

答：质谱仪器适合测量痕量组分，而测试样中钼含量太高，高含量可使雾化及四极杆等整个系统污染，造成测量空白太高，以后无法使用。当然，过分地稀释也可以测量，但无法满足测试质量要求的需要。

2. 采用微波消解⁺对试样进行预处理，最终平行样的结果相差很大，可能是什么原因？

答：如果所有的元素含量都不好那说明是制样或消解过程有问题，如果只是个别元素如铁，可能是污染引起的，此外，样品不均匀也有可能造成平行性差。

3. 在使用HF溶样的情况下能否测量其中的痕量硅？

答：难度较大，制样过程中要格外小心Si形成 SiF_4 跑掉；同时尽量避免加 HNO_3 ，N有干扰；最后，可以考虑用碱熔。

4. 在预处理的过程中，能否加入盐酸或王水？

答：盐酸和王水中均存在 Cl^- ，引入Cl会对许多元素的测量产生干扰，其干扰通常是可预见的，如ArCl对As75的干扰，ClO对V51与Cr53的干扰等。此外，ICP中的Ar、N、O等元素会与样品消化过程中引入的Cl、S、C等生成多原子离子，干扰某些元素的测定。比如ArCl会干扰As的测定。

酸产生的元素干扰按严重性依次增加的排列顺序为：N、Cl、P、S，这可以为消解液的选择提供一个依据。

06 应用案例分析

由于具有扫描速度快、精密度高和检测范围广等诸多优点，ICP-MS的应用越发广泛。

元素	测定值							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
Pb	11.21	14.39	13.14	13.17	10.91	10.92	15.17	12.37
Cr	14.69	12.95	14.98	15.27	14.49	14.49	16.28	15.08
Hg	0.086	0.076	0.062	0.034	0.073	0.041	0.036	0.056

表1. 不同污染区域土壤的元素含量 (ppm)

众所周知，随着科技的革新，重金属造成的土壤污染来源较多，如各类工业废弃物，金属矿山开采尾矿堆积以及污水排放，污水农业灌溉等，都可能造成土壤重金属污染。目前对于土壤重金属污染的测定方法较多，其准确度与精密度也各有差异。韩洁课题组[1]采用微波消解，利用ICP-MS 法对其进行测定，同时结合内标校正以及元素间干扰校正体系，很好的应对了测定土壤元素中基体干扰以及共存干扰，元素含量如表1所示。通过研究发现，Pb、Cr、Hg 达到了2.1%~3.0%的精确度，以及90.0%~96.3%的加标回收率，可以对元素展开同时测定工作。

元素	样品以及含量 (mg/kg)						
	蝉	蛭蛭	柴虫	稻蝗虫	金龟子	竹虫	二龄蛹
B	76.295	0.0000	38.635	0.0000	7.1000	0.1005	0.0000
Mg	1562.9	679.55	2558.5	968.23	2440.8	628.26	642.38
Ca	1893.9	1365.9	562.86	1693.6	4713.3	948.42	861.91
Cr	5.3760	1.8965	0.6755	2.8275	2.7780	0.5145	0.2740
Mn	343.57	92.064	50.086	31.472	48.850	11.103	0.0000
Fe	0.4685	0.4050	0.0000	0.4375	0.6990	0.000	0.0390
Cu	137.55	72.512	66.917	54.251	66.630	27.726	29.641
Zn	151.75	150.43	82.802	120.85	132.64	101.45	71.486
As	3.7350	0.5485	7.6590	1.7865	11.946	0.4510	0.0000
Se	0.1835	1.4300	0.5280	0.0230	0.7610	0.0230	0.0460
Hg	0.0095	0.0265	0.0065	0.0020	0.0245	0.0000	0.0000
Pb	0.1555	13.669	5.3920	19.649	4.7950	3.1795	32.406

表2 不同昆虫体内微量元素含量

如表2所示，由于食用昆虫体内的糖类、蛋白质、氨基酸、纤维素等含量较多，很多昆虫还具有一定的药用价值，因此，李学玲等人[2]将食用昆虫微波消解后，用ICP-MS法进行测定。

测定元素的工作曲线方程的相关系数均在0.996以上，精密度RSD<7%，回收率在80%~120%之间，测定方法准确、简便、灵敏度高。从食用昆虫中检测了12种微量元素，各微量元素在食用昆虫中的含量可为今后食用昆虫的研究与产品开发提供一定的理论参考。

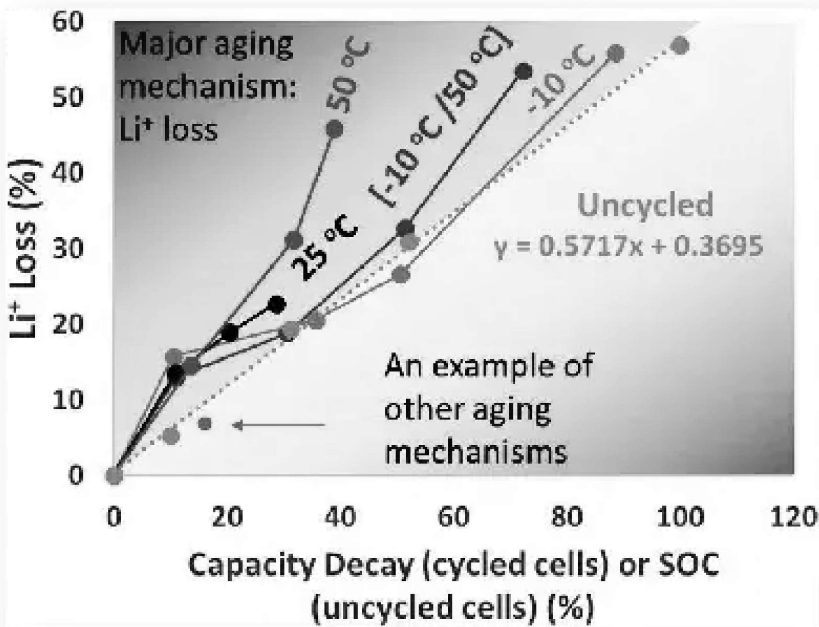


图5. ICP-MS测定Li+损失与容量衰减关系

当然，除了核工业、生物、医学、冶金、石油、环境等领域，ICP-MS目前也逐渐开始应用于电化学、化工领域，如图5所示，李雪敏等人[3]利用ICP-MS测量锂离子电池中锂的损失量，并分析了其与锂离子电池容量衰减的关系。相信在未来，ICP-MS这一元素分析技术会在更多实际应用领域大放异彩。

参考文献：

[1] 韩洁. ICP-MS等离子体质谱法在同时检测土壤铅、铬、汞重金属元素含量中的应用[J], 中国金属通报. 2019, 12, 206-208.

[2] 李学玲, 杨春晓, 王润润, 张建强. ICP-MS法同时测定食用昆虫中的微量元素[J], 普洱学院学报. 2019, 35 (3) , 12-16.

[3] Xuemin Li, Fulya Dogan, Yingqi Lu, Christopher Antunes, Ying Shi, Anthony Burrell, and Chunmei Ban. Fast Determination of Lithium Content in Spent Cathodes for Direct Battery Recycling, Adv. Sustainable Syst. 2020, 2000073.

发布于 2024-06-04 17:27 · IP 属地四川

电感耦合等离子体质谱 质谱分析 干货分享

写下你的评论...



还没有评论，发表第一个评论吧

推荐阅读

ICP-MS的原理及应用

1. ICP-MS的基本介绍ICP-MS全称是电感耦合等离子体-质谱法 (Inductively coupled plasma-Mass Spectrometry)它是一种将ICP技术和质谱技术结合在一起的分析仪器。自1984年第一台商品仪...

测试淘科研服务

ICP-MS测试常见问题大汇总

还在为ICP-MS使用当中遇到的各种问题烦恼吗？有热心网友总结了网上一些有关ICP-MS的问题，与广大网友分享。180个问题域回答，不知道这位网友花了多少时间呢，对于这种“辛苦我一人，幸福千...

科学谷测试平台

【干货】ICP-MS基础知识汇总，入门必备，建议收藏！

自上个世纪第一台商品仪器问世，ICP-MS就从最初在地质科学研究的应用迅速发展到广泛应用于环境保护、半导体、生物、医学、冶金、石油、核材料分析等领域。在当代分析检测领域中，它的发展可...

检测中心黄工

【收藏】
博普