

电感耦合等离子质谱 分析技术及其应用

张宏志

电感耦合等离子体质谱分析技术及其应用

1. 概述

- 1.1 ICP—MS 起源
- 1.2 ICP—MS 发展
- 1.3 ICP—MS 仪器类型

2. 四级杆电感耦合等离子体质谱仪（ICP-QMS）结构与工作原理

- 2.1 基本原理
- 2.2 仪器基本结构

3. ICP-MS分析性能与方法

- 3.1 分析性能
- 3.2 分析方法
- 3.4 干扰消除

4. ICP-MS的应用

- 4.1 样品前处理方法
- 4.2 痕量超痕量元素分析
- 4.3 同位素比值分析法

5. ICP-MS联用技术在形态分析中的应用

- 5.1 色谱分离技术与ICP-MS联用在形态分析中的应用
- 5.2 顺序提取技术

1. 概述

1.1 ICP—MS 起源

——ICP-OES基体干扰及光谱干扰，严重制约该技术进一步发展。

——1975年——1983年美国、英国、加拿大科学家的联手合作，共同解决一系列关键技术问题。

(1) ICP高温与射频场问题；

(2) 高温等离子体与质谱接口时问题；

(3) 如何降低等离子体对地电位问题。

——1983年加拿大Sciex公司和英国VG公司，同时推出商品仪器ELAN250和VG PlasmaQuad.

——1988年——1989年英国VG、NU Instrument公司、Micromass公司，德国Finnigan MAT公司和日本JEOL公司，分别开发元素分析的高分辨等离子体质谱（HR-ICP-MS）和同位素分析的多接受器等离子体质谱（MC-ICP-MS）。

——1990年初Sciex公司和英国VG公司都推出，涡流分子泵的高真空室的新一代仪器。

——1993年德国Finnigan MAT公司推出，ELEMENT，以后改进ELEMENT2。

——2000年冬季等离子体光谱化学会议上（Winter Conference on Plasma Spectro-chemistry），预言新世界将是ICP-MS仪器急剧增长的时代。

——至今世界各地有ICP-MS 5000多台，仅中国300多台，生产厂家由2家发展到10余家，后来又整合2-5家。

随着ICP-MS仪器的改进、优化及普及，ICP-MS成为大量样品元素分析有力武器，几乎成为取代传统元素分析技术。

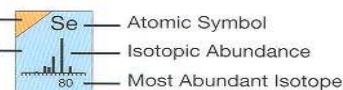
ICP-MS检测限及质量分析范围

The ELAN[®] Series of ICP-Mass Spectrometers

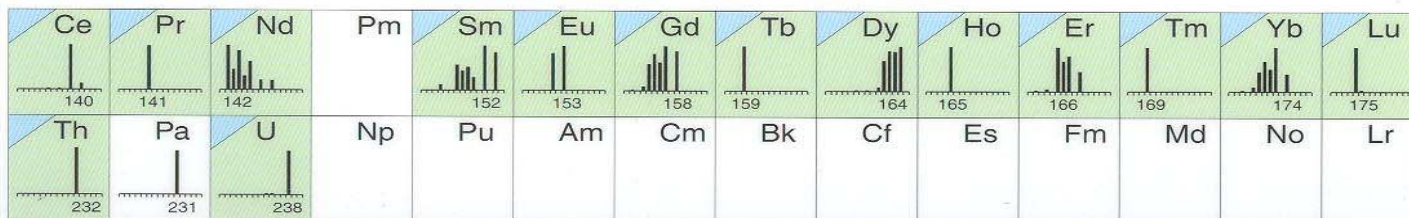
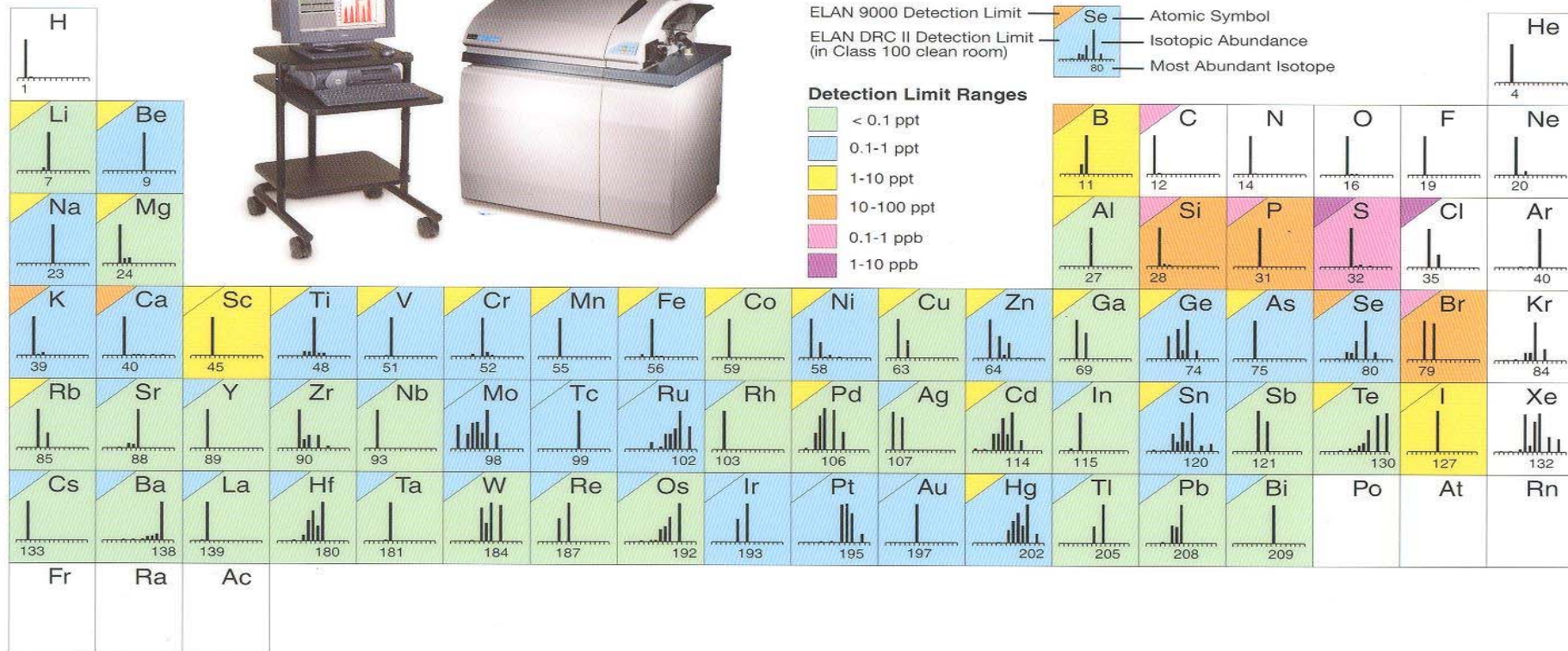
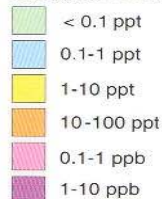
Simplifying Ultratrace Analysis



ELAN 9000 Detection Limit
 ELAN DRC II Detection Limit
 (in Class 100 clean room)



Detection Limit Ranges



DRC-e performance typically between DRC II and ELAN 9000

1.2 ICP—MS 仪器类型

(1) 四级杆等离子体质谱 (ICP-QMS)

——最早的ICP-MS

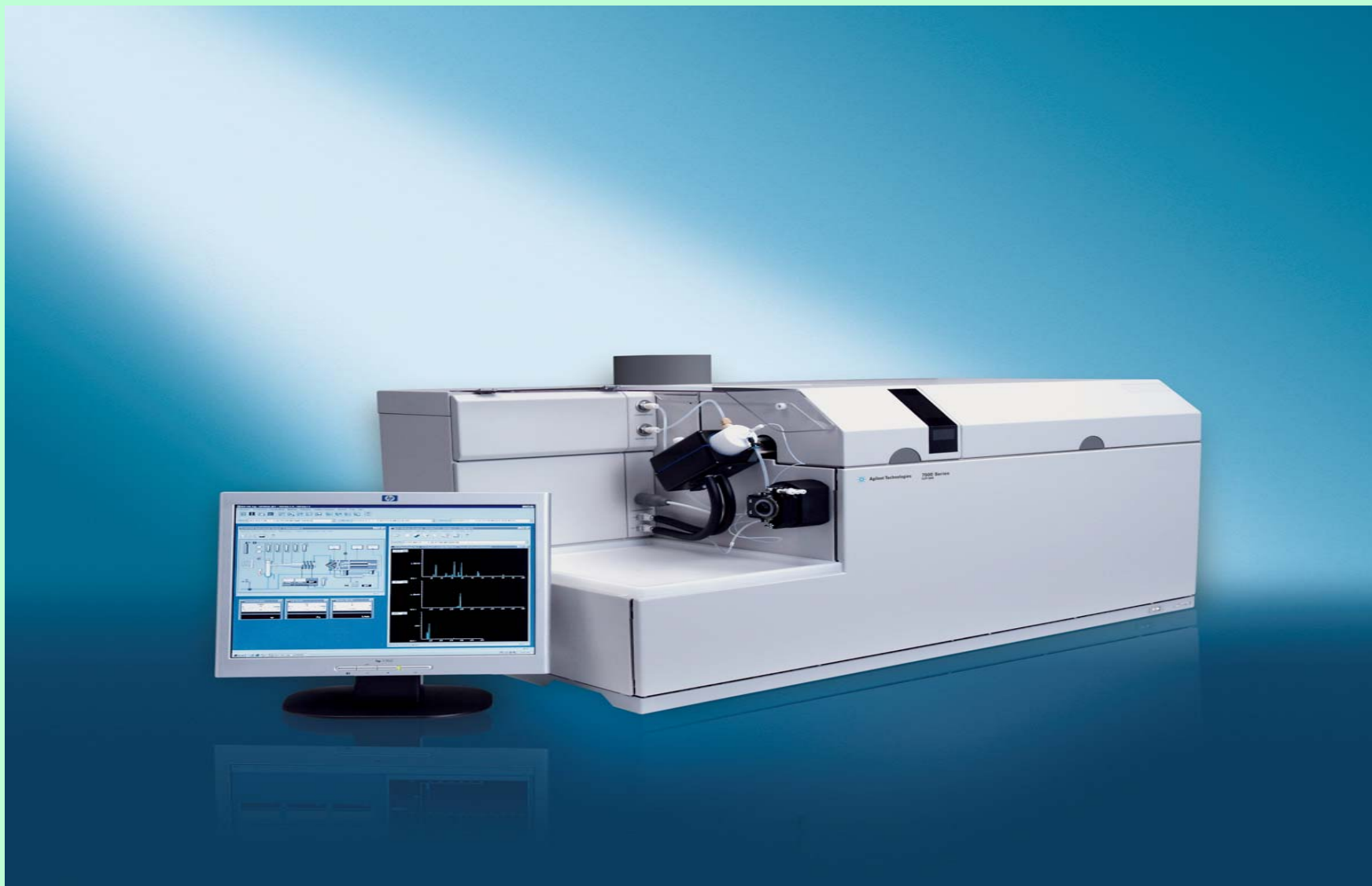
——应用最普遍的ICP-MS。



A Typical ICP-MS in 1990s PlasmaQuad II



美国热电公司的**ICP-MS**（二代、三代产品）
卧式



美国安捷伦公司（日本横河公司生产）
卧式

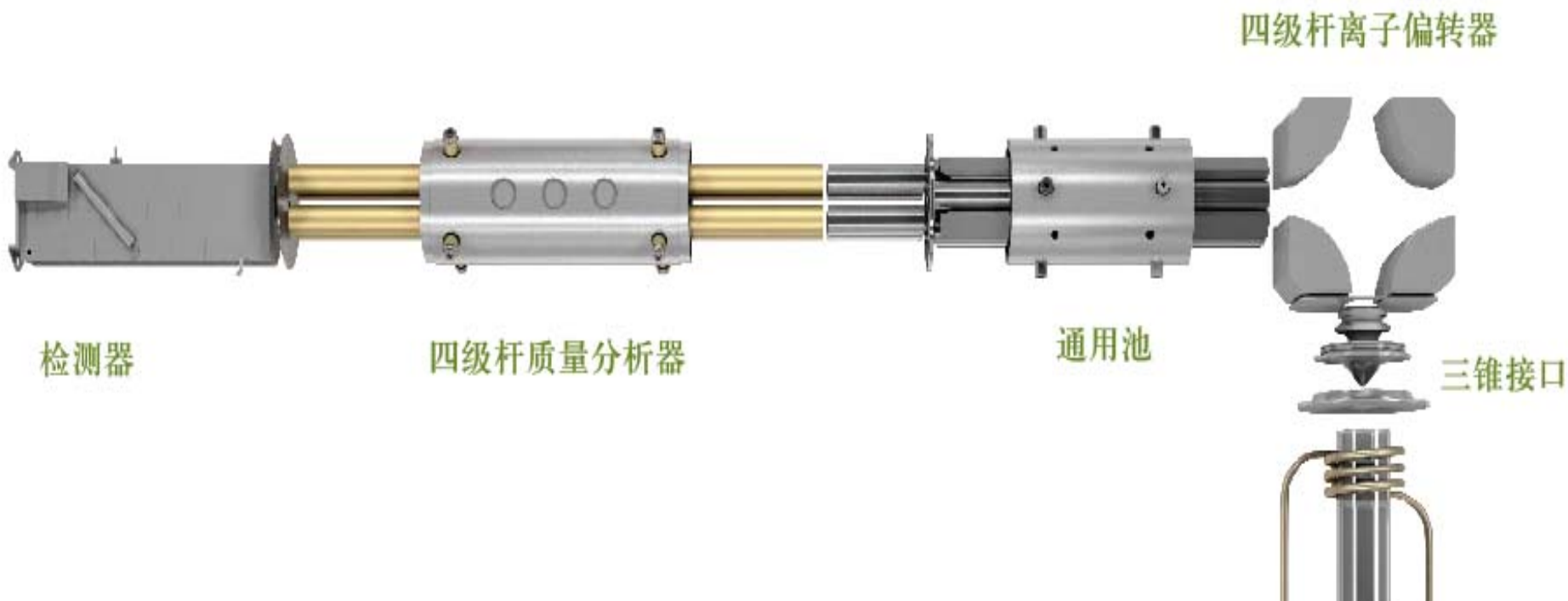


美国瓦里安公司ICP-MS
立式

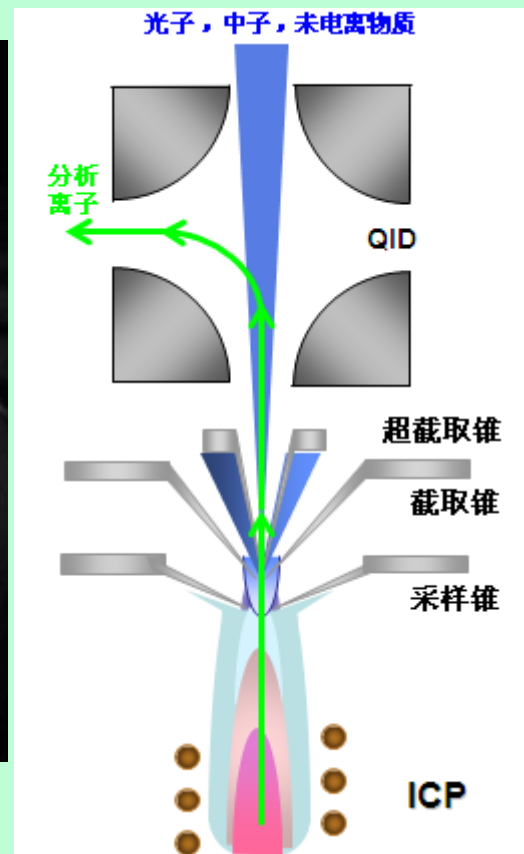


PE 2010年5月新一代四级杆质谱仪
卧式

PE 2010年5月新一代四级杆质谱仪



PE 2010年5月新一代四级杆质谱仪

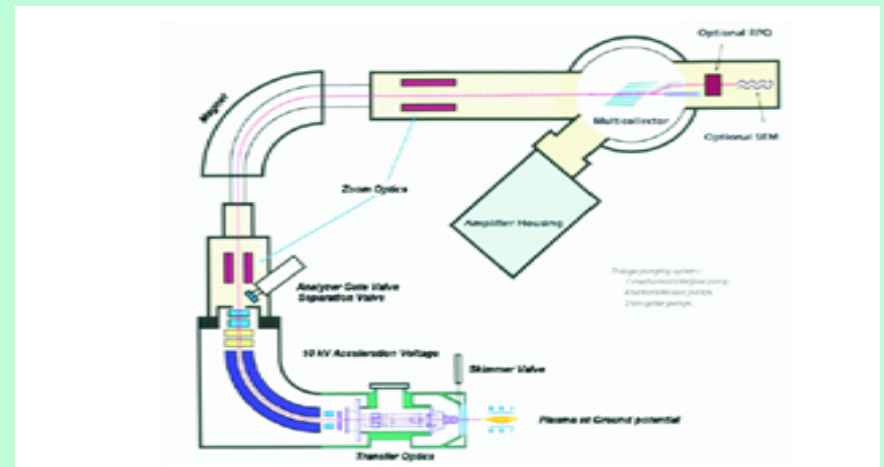
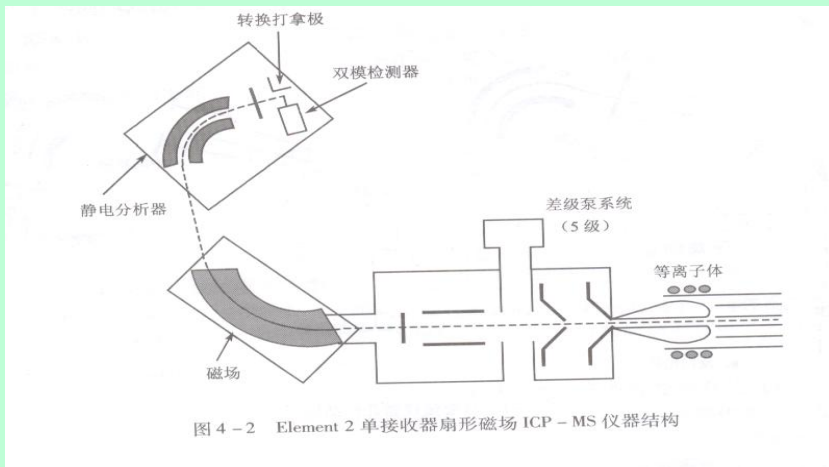


1.2 ICP—MS 仪器类型

(2) 扇形磁场等离子体质谱—(ICP-SFMS)

——高分辨率（同位素比值分析精密度可达0.002%）

——扇形磁场分析器、扇形静电分析器



ELEMENT等离子体质谱仪（HR-ICP-MS）
德国Finnigan Mat公司

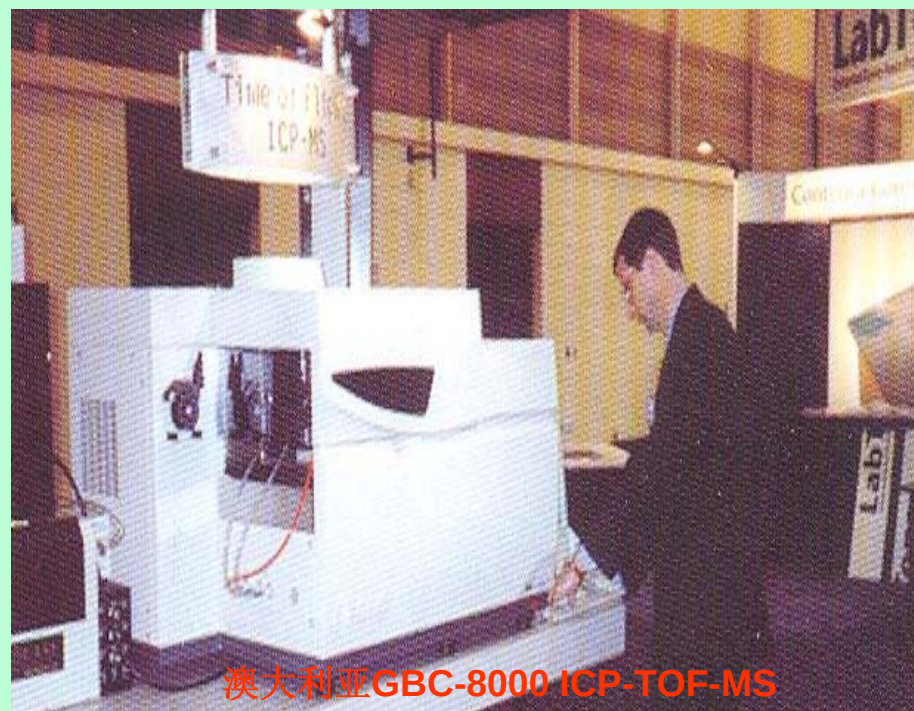
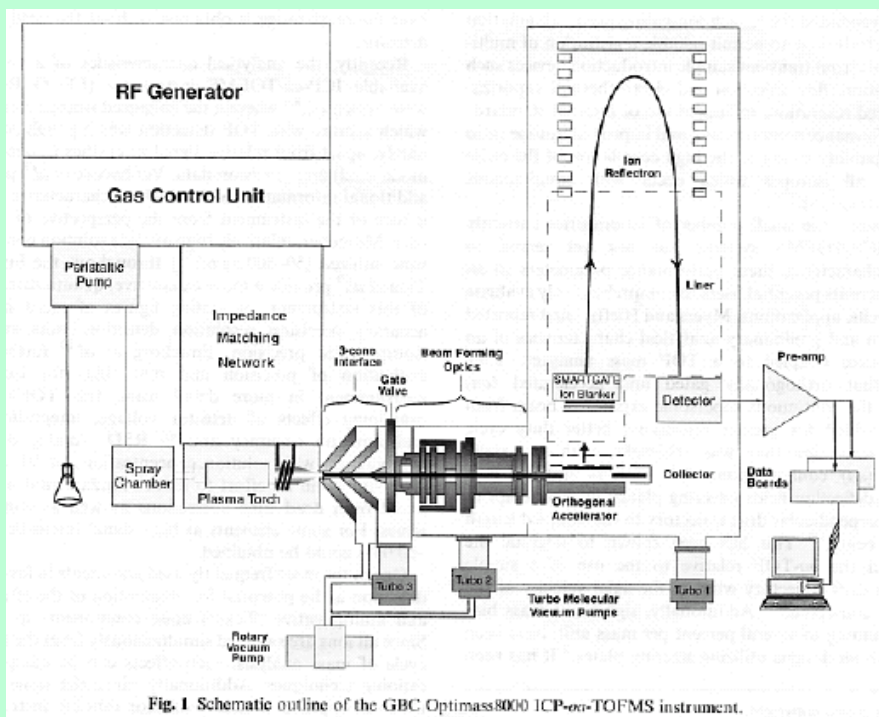


Neptune型多接收等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）
德国Finnigan Mat公司

1.2 ICP—MS 仪器类型

(3) 飞行时间等离子体质谱 (ICP-TOFMS)

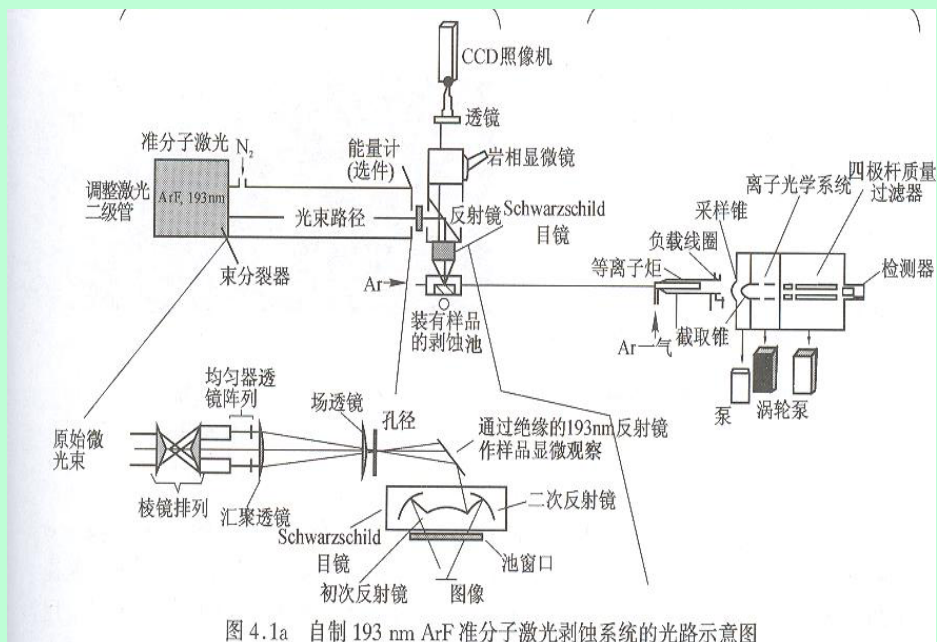
- 独特的直角加速与三级锥四级真空设计；
- 全谱同时测量能力和抗干扰能力；
- 独特的离子光学系统；
- 分辨率与灵敏度优异；
- 同位素丰度比值精密度高。



1.2 ICP—MS 仪器类型

(4) 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS)

- 激光束聚焦样品表面使之熔蚀气化，进入ICP-MS；
- 原位、实时、快速的分析；
- 干扰少；
- 整体分析（穴直径0.1—4mm，1 μ g—0.1g）
- 微区分析（穴直径1—100 μ m，1pg—1 μ g）



1.3 ICP—MS 发展

发展趋势主要是：

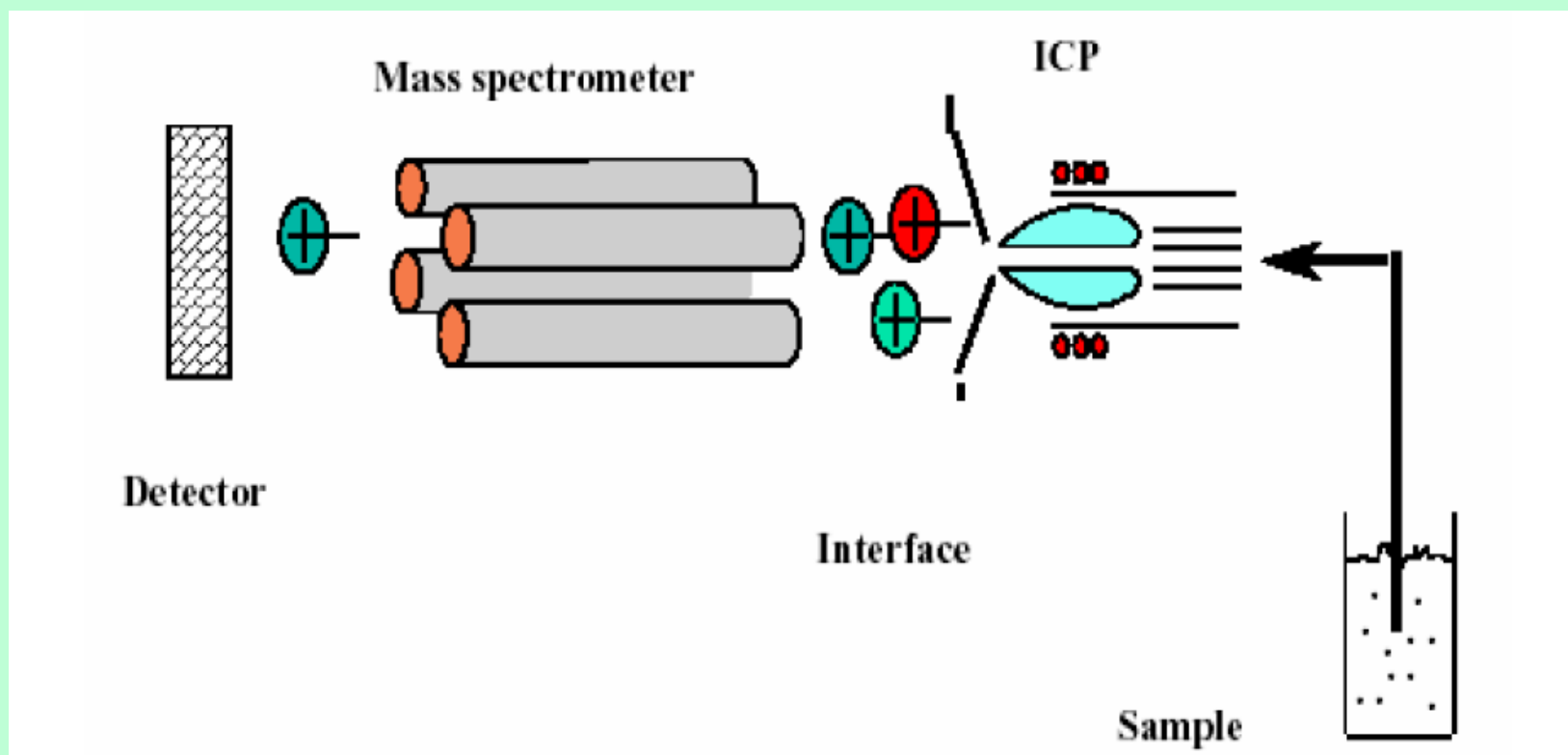
- 高分辨率扇形磁场（**HR-ICP-MS**）代替四级杆（**ICP-MS**）的电感耦合等离子体技术已十分成熟，高分辨率质谱仪在生物蛋白质组成学、金属组成及高纯材料领域的应用，极具潜力。
- 电感耦合等离子体飞行时间质谱（**ICP-TOF-MS**）将具有良好性能，曾被称为最有希望的下一代质谱仪。
- 动态反应池和碰撞池技术消减或消除多原子离子和同质异序元素的干扰问题。
- 多种仪器一体化，如电感耦合等离子体光谱仪与质谱仪一体化，扩展功能，扩大了其应用范围。
- 联用技术与元素形态分析迅速发展，如流动注射与**ICP-MS**（**FI—ICP-MS**）、高效液相**ICP-MS**（**HPLC-ICP-MS**）、气相色谱与**ICP-MS**（**GC-ICP-MS**）及毛细管电泳与**ICP-MS**（**CE-ICP-MS**）。
- 操作软件功能扩大和不断改进。
- 样品前处理技术不断发展，如微波消解与提取技术、激光溅射技术、超声辅助技术等，但样品制备和样品引入仍是目前最薄弱的环节。

2. 四级杆电感耦合等离子体质谱仪（ICP-QMS）结构与工作原理

2.1 基本原理

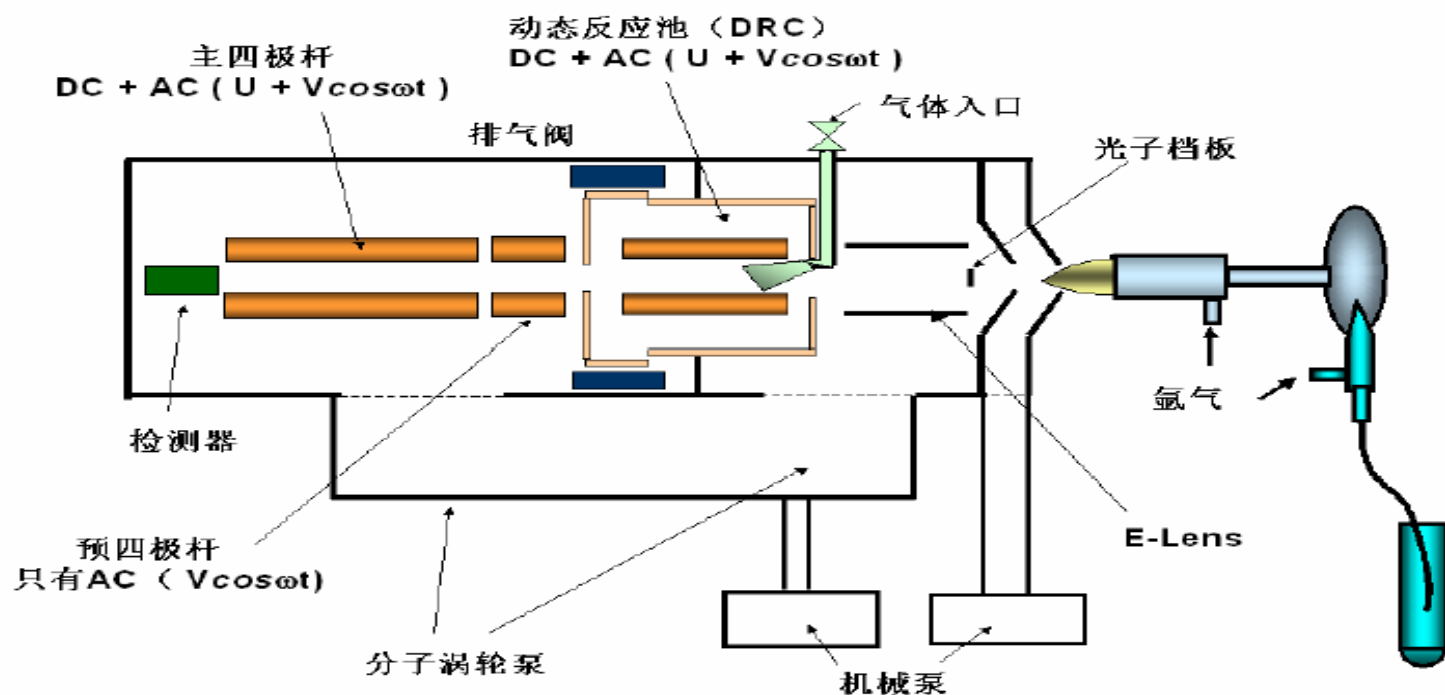
ICP-MS是以电感耦合等离子体为离子源，以质谱计进行检测的无机多元素分析技术。

待测物质以气溶胶或气体形式进入高频电场，在快速变化的电场作用下形成离子， $M \rightarrow M^+$ 。取样锥和截取锥内负气压将所形成的离子吸入到一个真空室，离子在水平电场作用下进入垂直方向的四极杆电场，在垂直变化的电场作用下，各种离子按其质荷比 m/Z 被分离出来，进入检测器被计数，根据计数结果可计算出被测样品的浓度

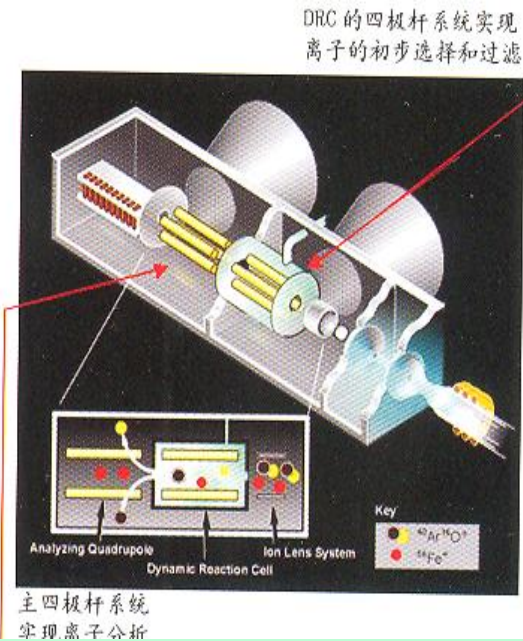
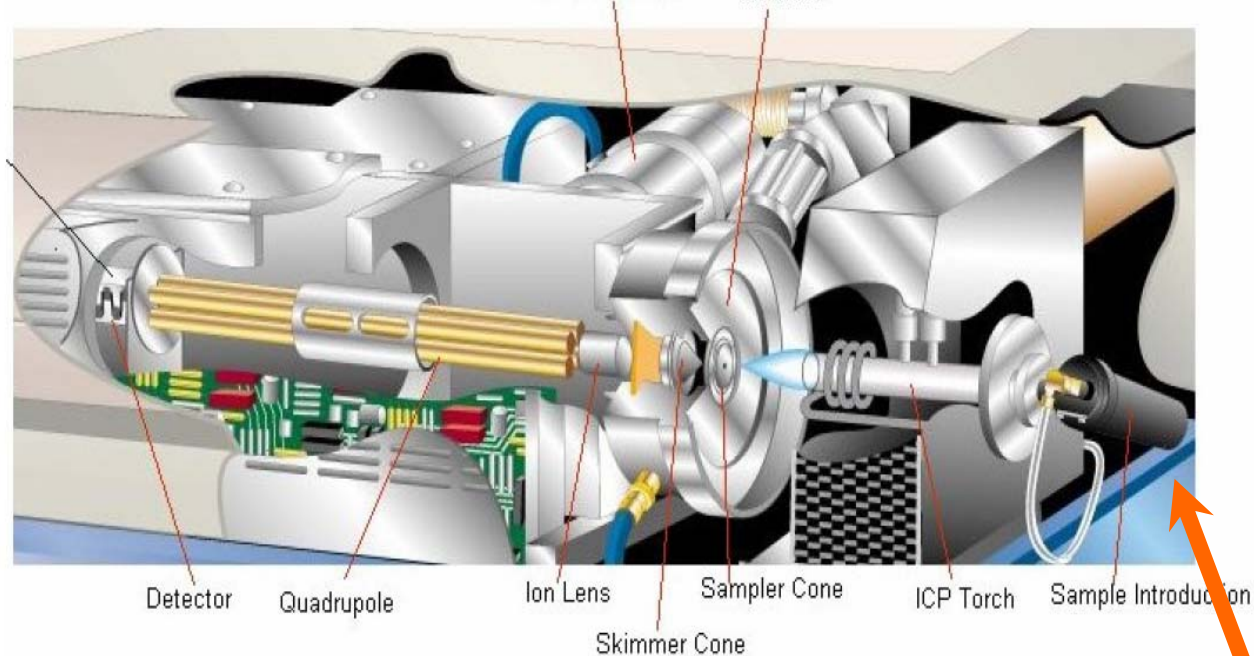


2.2 仪器基本结构及组成

- 进样系统
- 电感耦合等离子体源（ICP）
- 接口（采样锥与截取锥）
- 离子光学系统（离子镜系统）
- 动态反应池/碰撞池
- 四级杆质量分析器（MS）
- 检测器
- 真空系统
- 控制系统



PE: ELAN DRC 仪器结构示意图

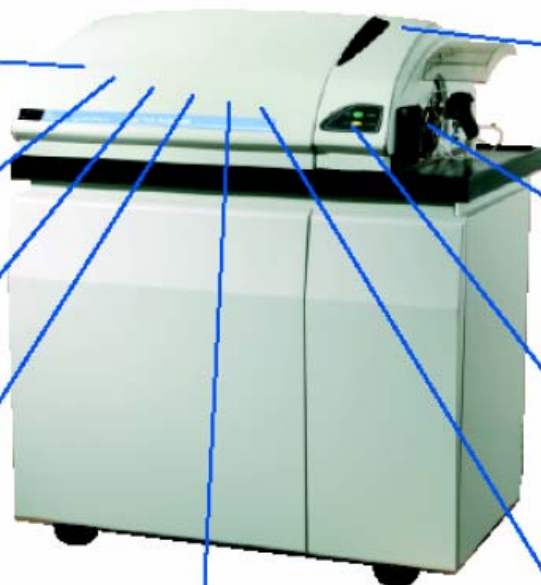


SimulScan
Simultaneous dual-stage detector with 9 orders of dynamic range

DRC with Dynamic Bandpass Tuning
Efficiently screens out interferences while maximizing analyte transmission

Axial Field Technology
Optimizes performance and speed in all matrices

AutoRes™
Custom resolution minimizes spectral interferences and improves detection limits



High-speed Quadrupole
Fast transient-signal analysis

PlasmaLok
Easy optimization and extended cone life

Robust HF-resistant Sample Introduction System
Maximizes productivity

Nickel Quick-change Interface Cones
Easy maintenance, maximum uptime

AutoLens
Optimizes voltage for each element



Figure 1. ICP-MS system

2.2 仪器基本结构及组成

——进样系统

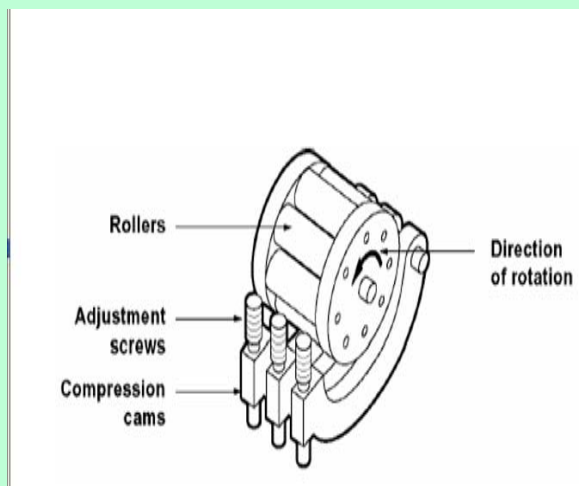
ICP要求：气体、蒸汽和雾滴的气溶胶或固体小颗粒的形式引入ICP中心通道中。

(1) 溶液气溶胶进行系统（气动雾化器或超声雾化器）

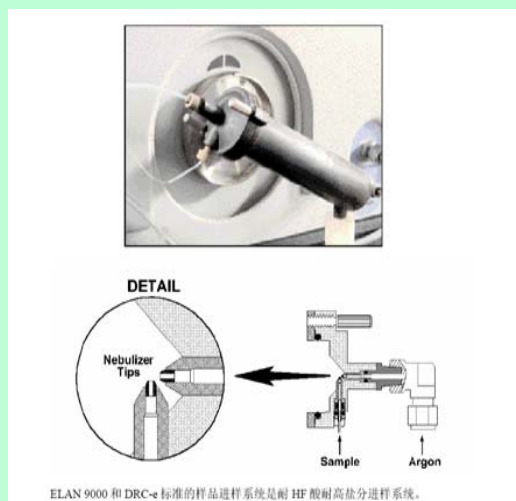
组成——蠕动泵、雾化器、雾室。

(2) 气化进样系统——氢化物发生器、电热气化、激光剥蚀、气相色谱等。

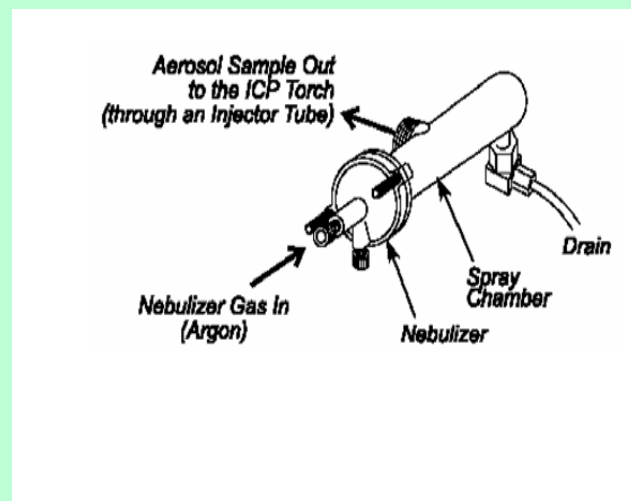
(3) 固体粉末进样系统——粉末或固体直接插入或吹入等离子体。



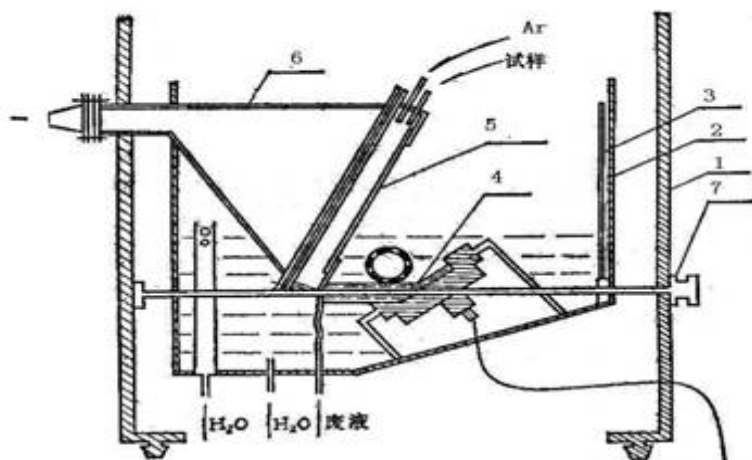
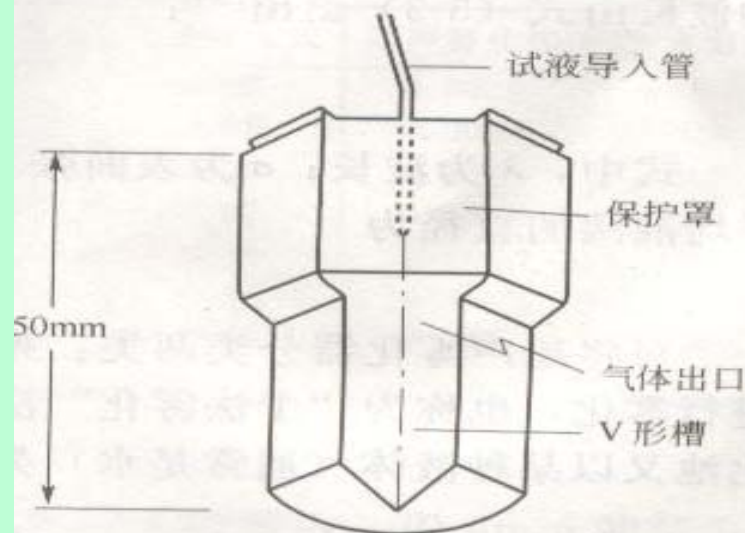
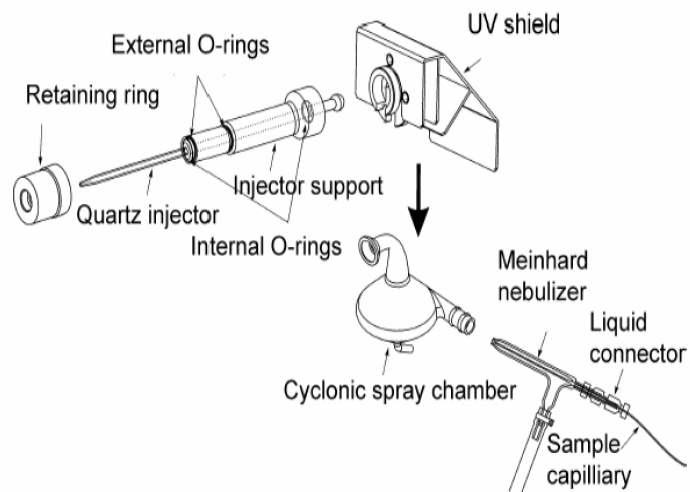
蠕动泵



交叉雾化器



双通雾室



GPW 型超声雾化器的构造
 1——雾化器外壳；2——耦合水箱；3——反射镜（体）；4——压电陶瓷换能器；5——石英片；6——雾化室；7——钢轮轴杆

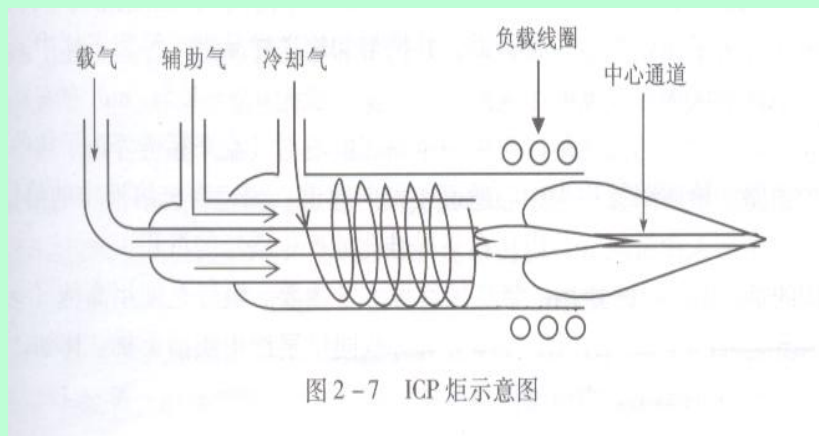
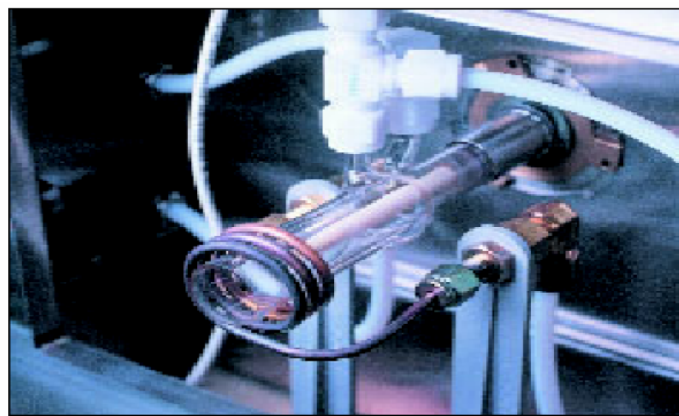


超声雾化器

2.2 仪器基本结构及组成

——等离子体源 (ICP)

- (1) 等离子炬管——外管（冷却气、等离子气）、中间管（辅助气）、样品注入管（载气）
- (2) 射频发生器——自激式（27.12MHz、40.68MHz）和晶控式（他激式）

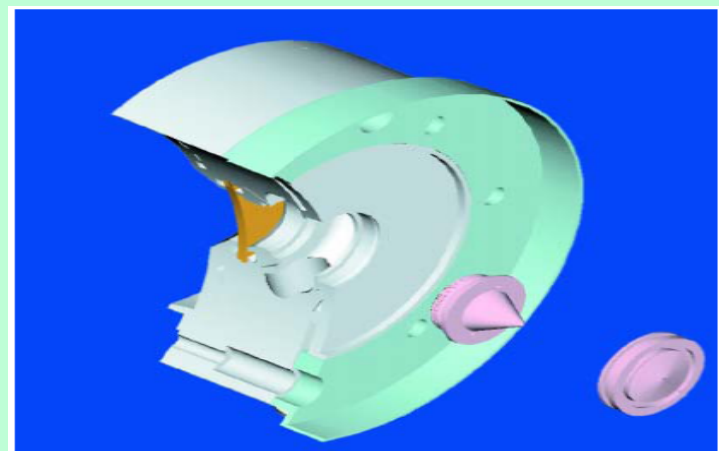
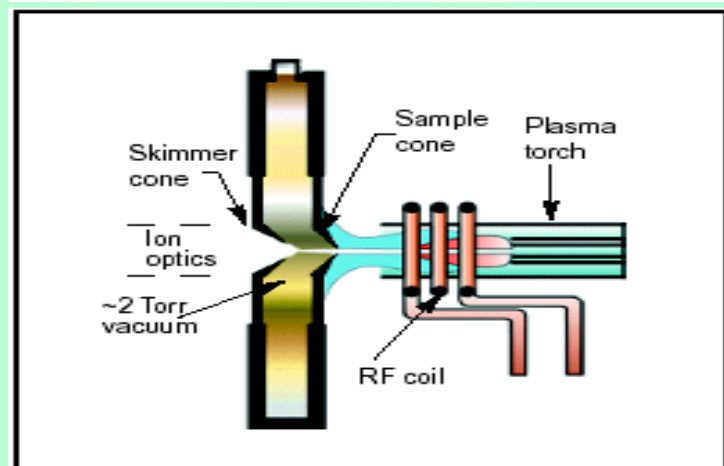
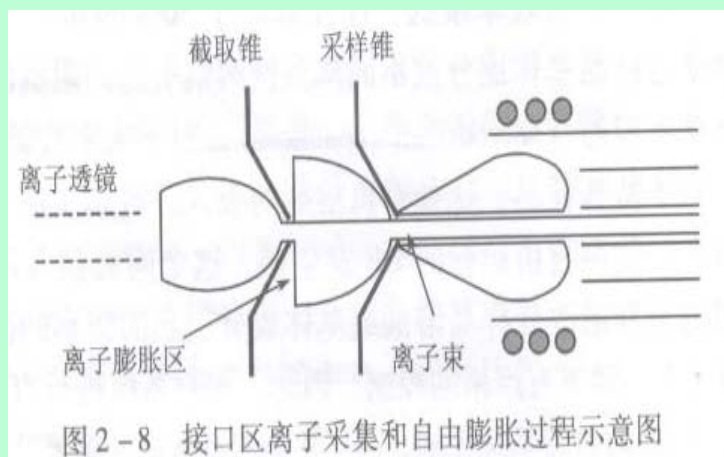


2.2 仪器基本结构及组成

——ICP-MS的接口

采样锥(sampling cone)

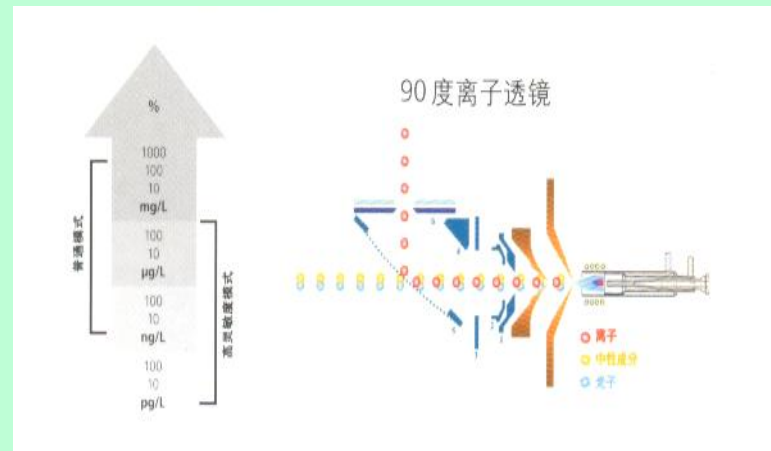
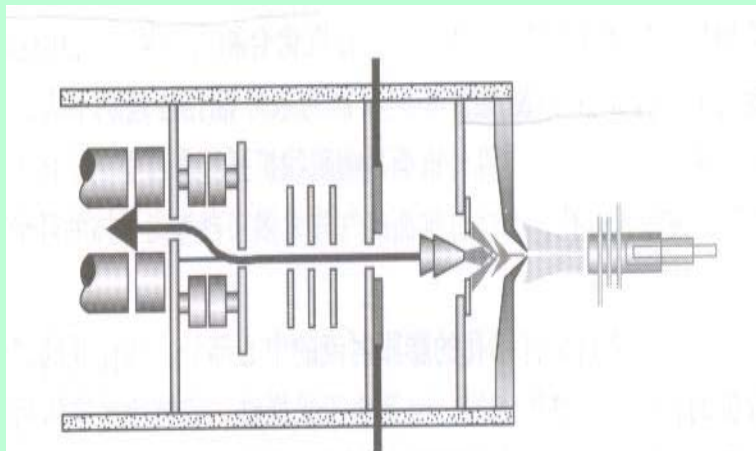
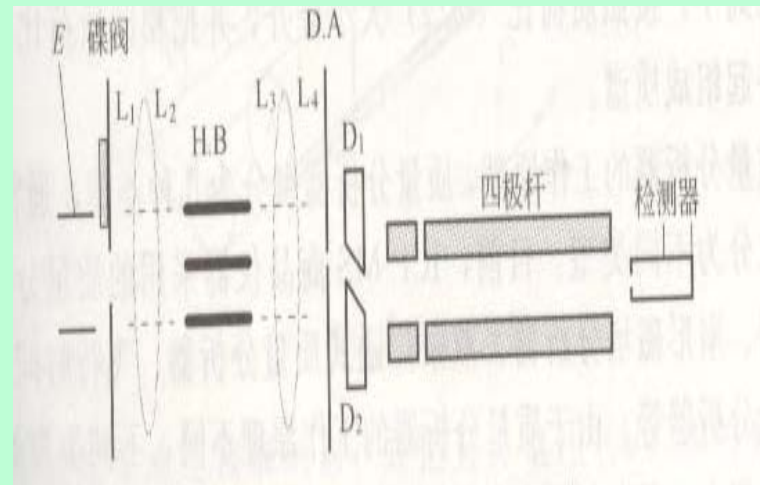
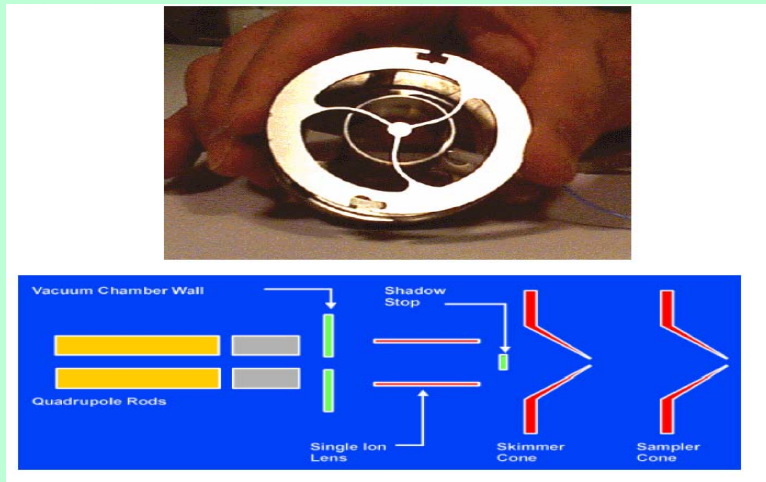
截取锥(skimmer cone)



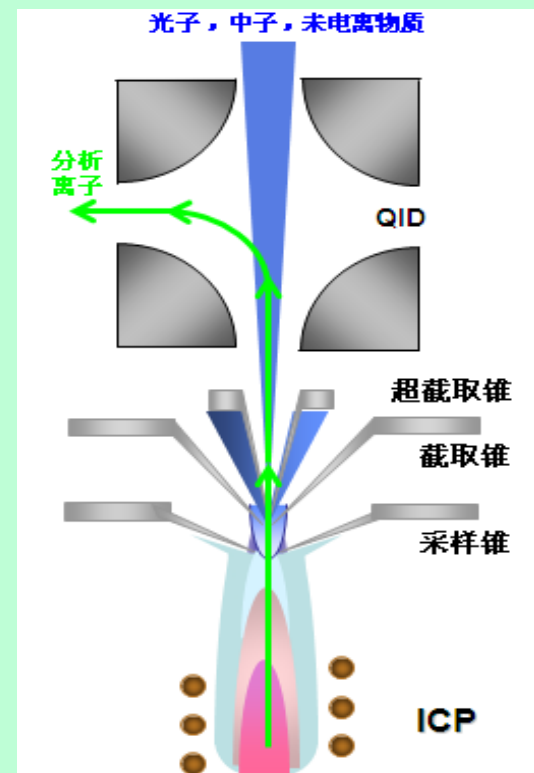
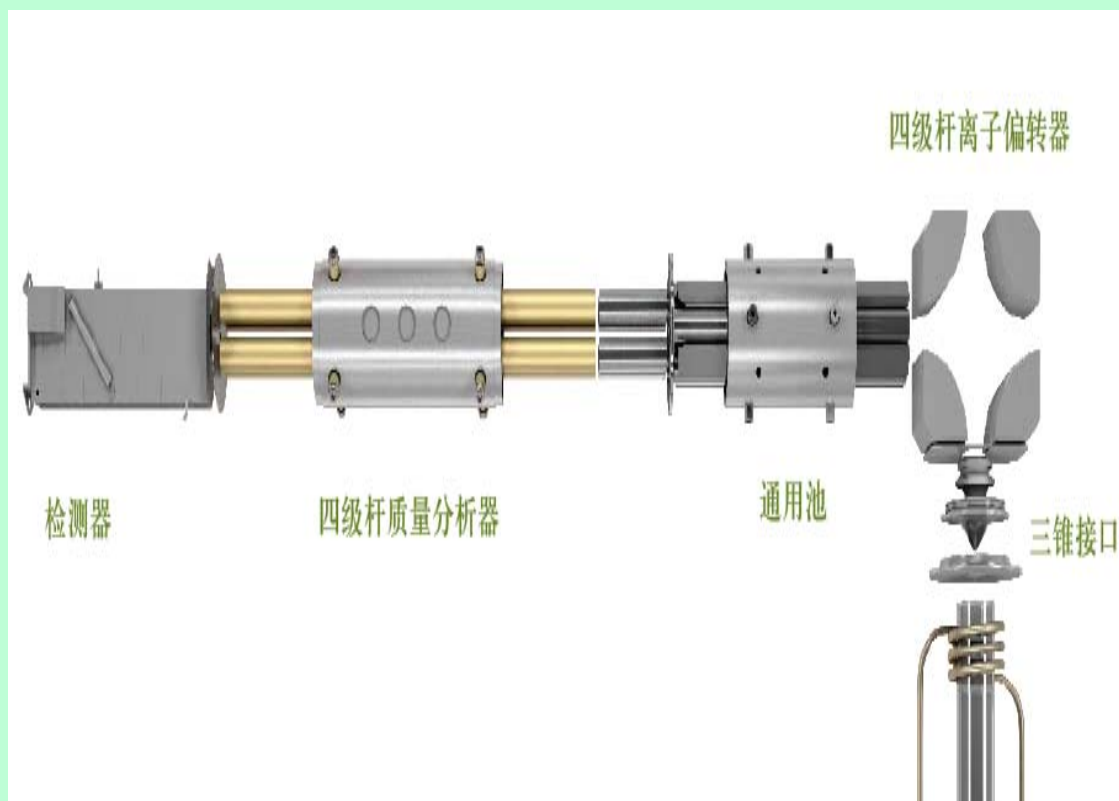
2.2 仪器基本结构及组成

——离子光学系统（离子镜聚焦透镜系统）

进入截取锥后的涌流是由电子、离子、光子和中性粒子组成，离子透镜系统的功能是把离子流聚成散角尽量小的很细的离子束，挡住光子和中性粒子，然后传输到质量分析器。



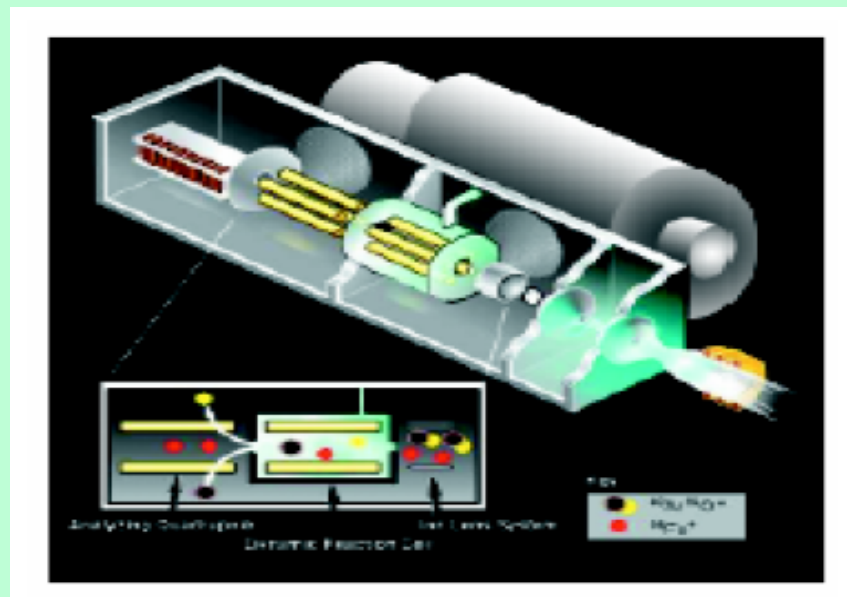
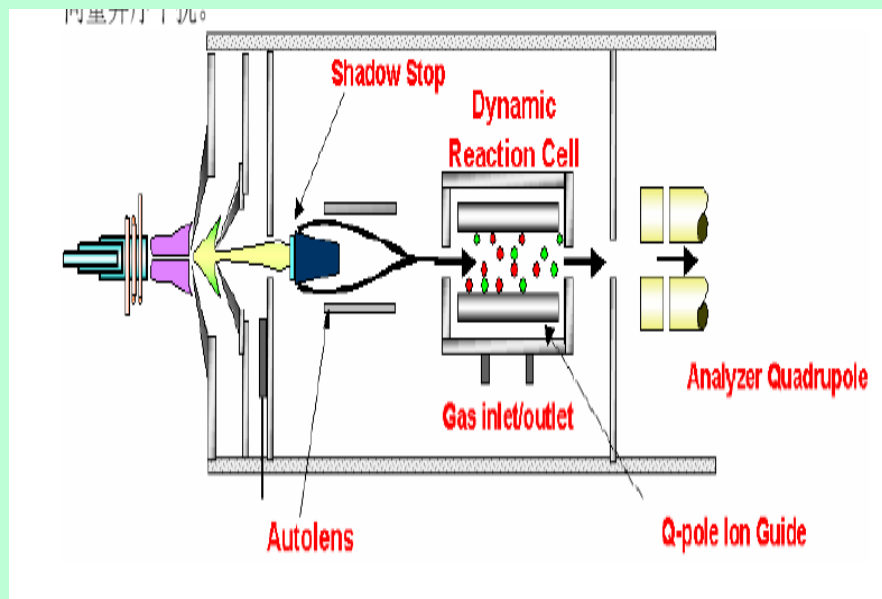
离子光学系统（离子镜聚焦透镜系统）



2.2 仪器基本结构及组成

——动态反应池/碰撞池/池技术

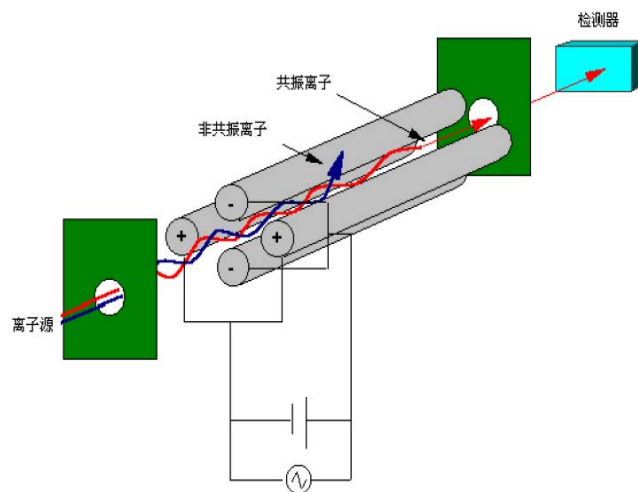
利用氢、氦、氧、甲烷等气体，与干扰离子发生反应或碰撞，以消除其干扰的技术。反应池/碰撞池采用四级杆或六级杆。



2.2 仪器基本结构及组成

——四级杆质量分析器 (MS)

- (1) 作用：将离子按照其质荷比 (m/z) 分离。
- (2) 性状：双曲面极棒。
- (3) 材质：陶瓷镀金或不锈钢Mo。
- (4) 长度：15—20 cm；直径1 cm。
- (5) 分辨率：0.3—3 amu，实际使用0.6—1.0 amu, amu: C/12



2.2 仪器基本结构及组成

——检测器

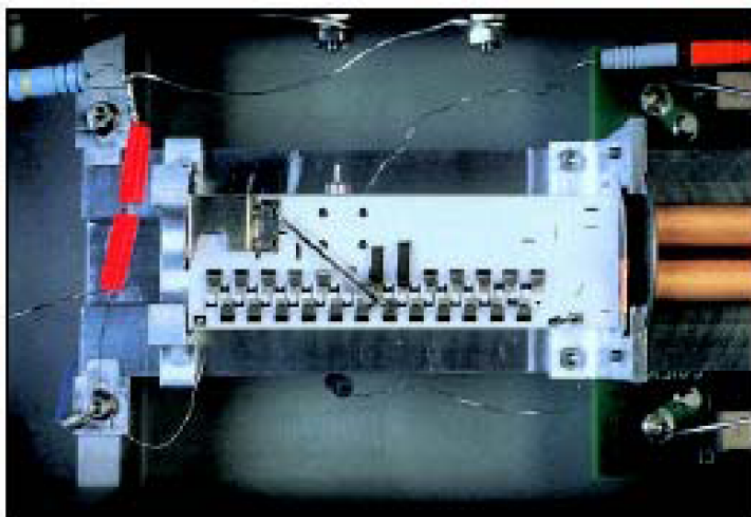
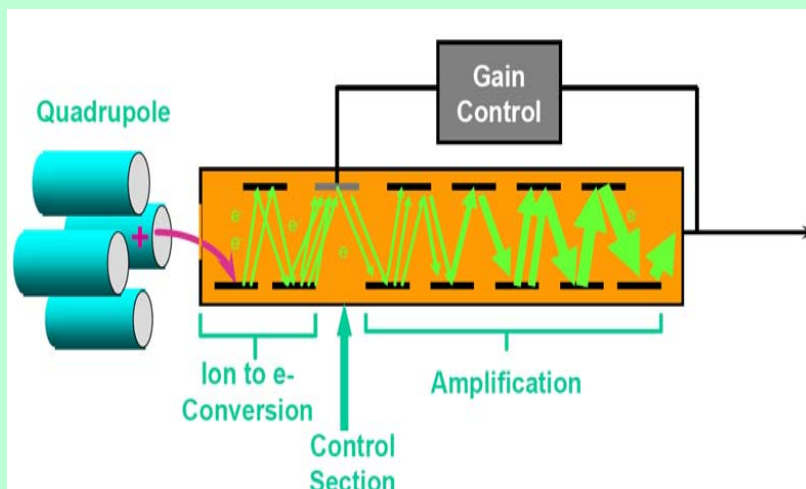
将离子转换成电子脉冲信号，积分线路计数，样品中分析离子浓度与脉冲信号大小成正比，实现定量分析。

(1) 连续打拿极电子倍增器(早期)

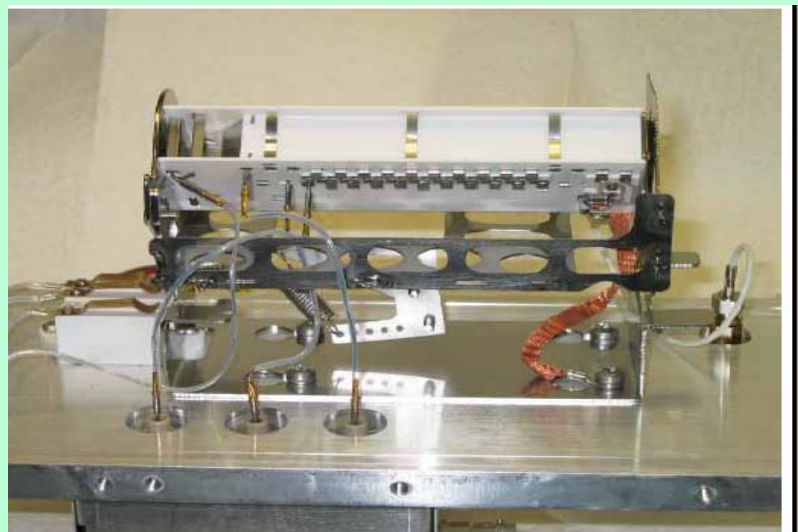
(2) 不连续打拿极电子倍增器。

双模式：模拟信号与脉冲信号，线性 10^9 、 10^{12} 。

澳大利亚ETP公司



PE DRC-e



VARIAN 820MS

2.2 仪器基本结构及组成

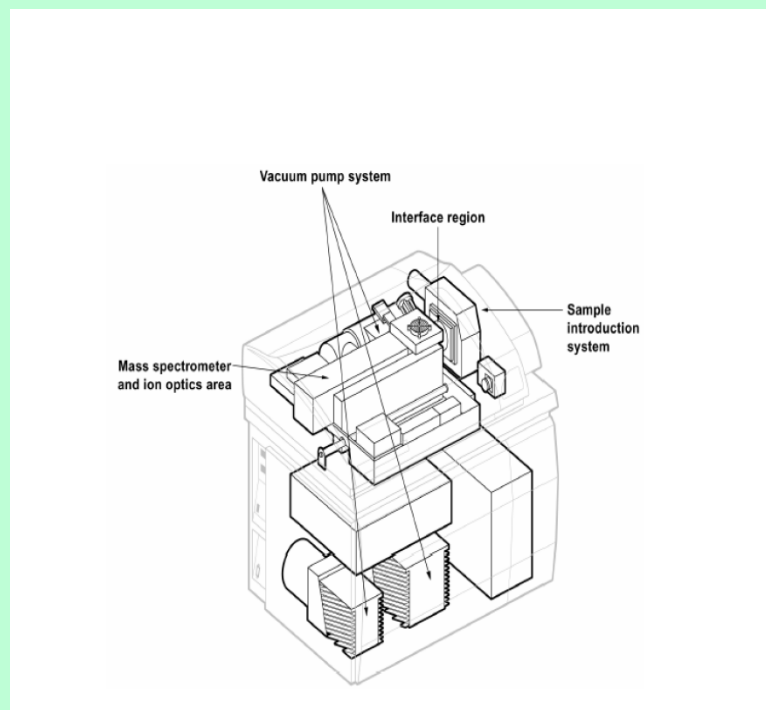
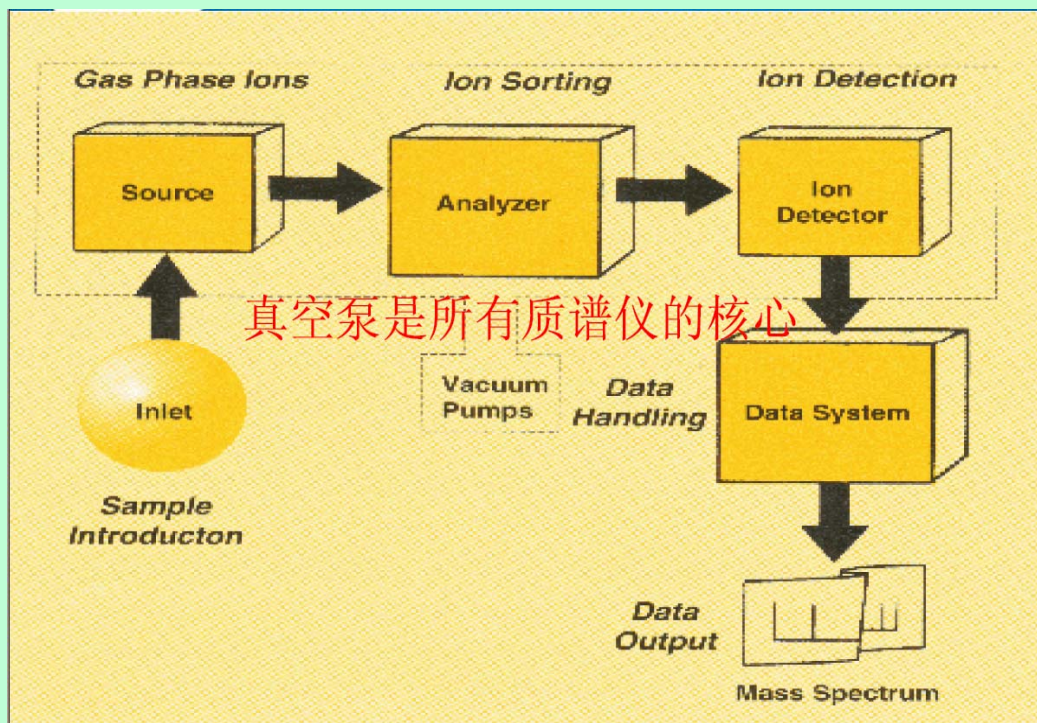
—— 真空系统：

差压抽空技术，真空度 10^{-6}Torr ，离子自由程50m。

(1) 旋转机械油泵（接口处，第一级真空室， 1.5Torr ）

(2) 涡轮分子泵（离子透镜处，第二级真空室；四极杆和检测器 10^{-6}Torr ，第三级真空室。）

四泵：2个机械泵，2个分子泵； 2泵：1个机械泵， 1 个分子泵。



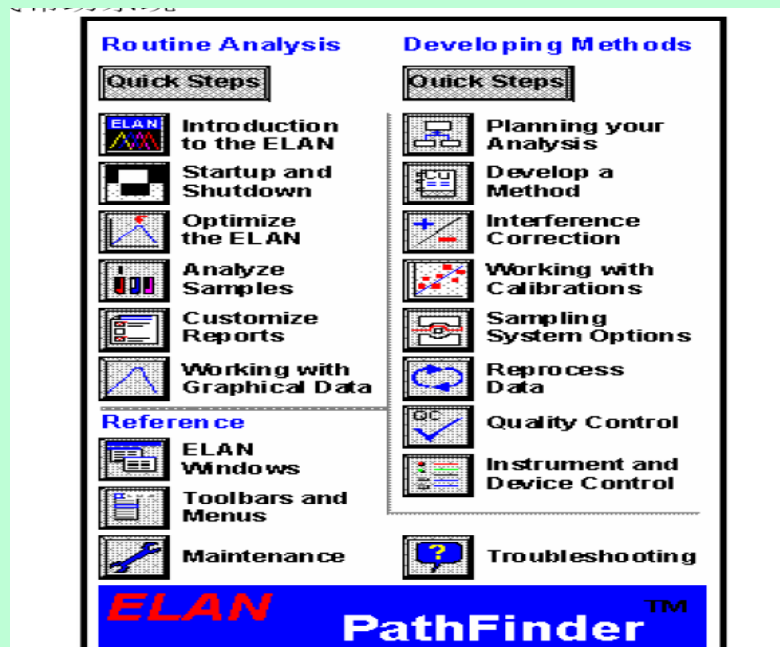
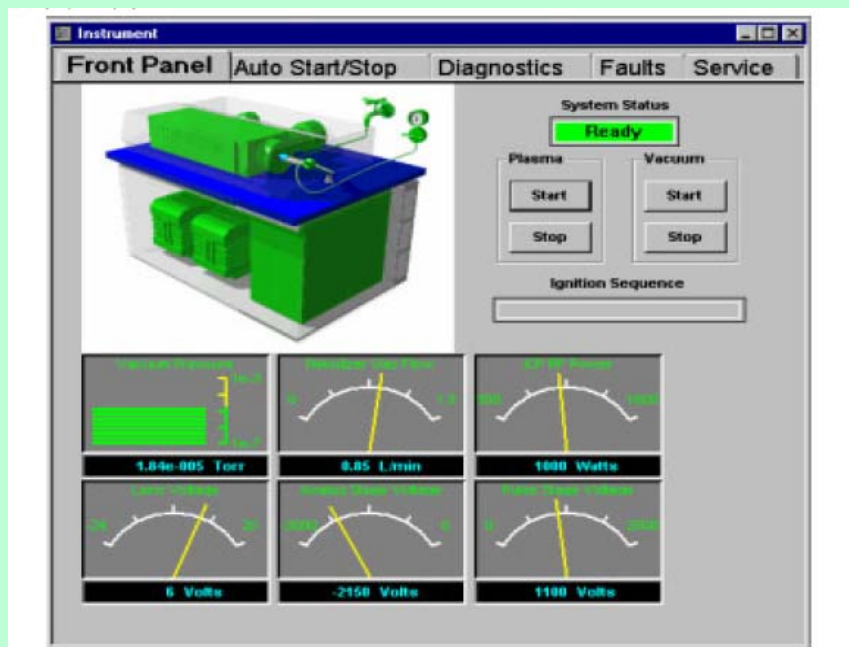
2.2 仪器基本结构及组成

——控制系统

- (1) 计算机
- (2) 操作软件

——控制、监视仪器操作系统、参数、数据采集和样品进样等。

——分析功能，包括定性、定量分析，同位素比、同位素稀释法及谱扫描和强度/时间分析。

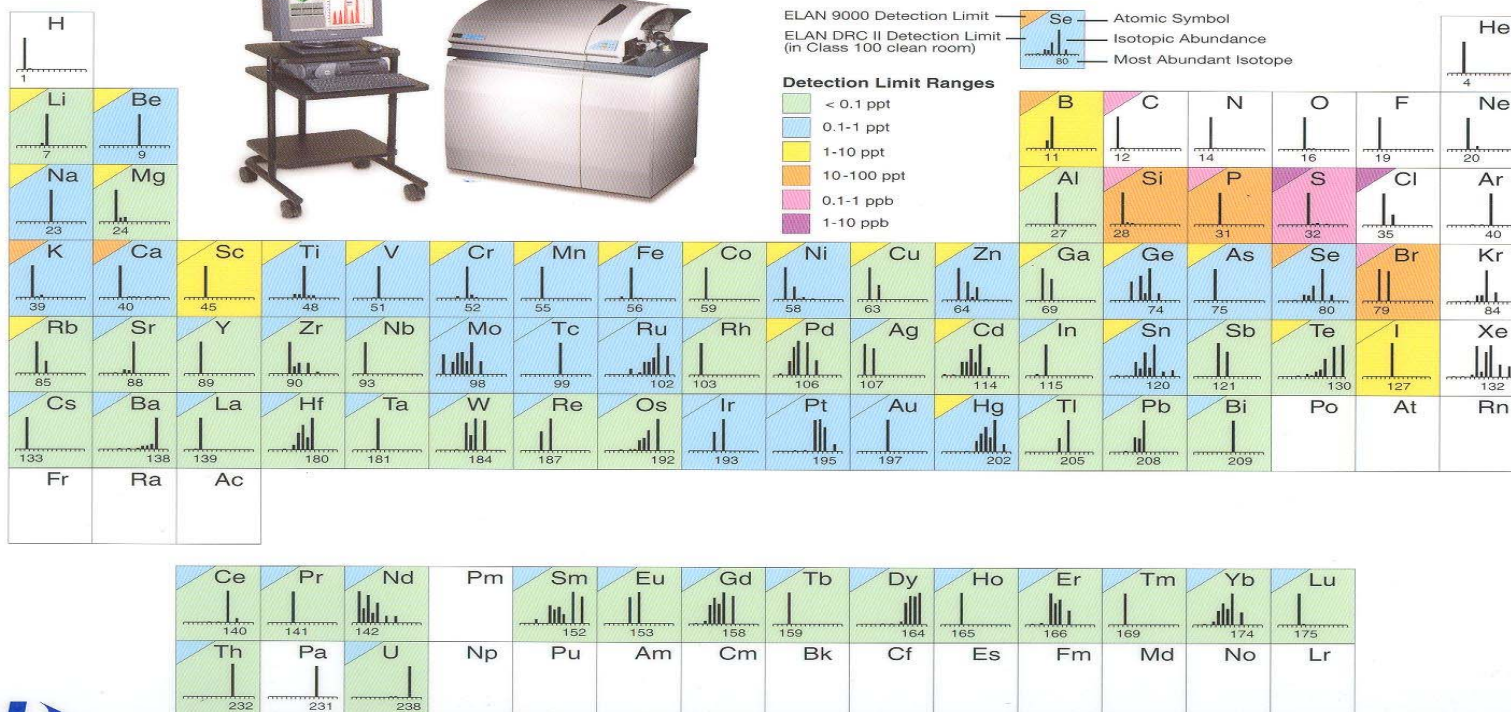


3. ICP-MS分析性能与方法

3.1 分析性能

- 多元素快速分析。
- 灵敏度高、背景低、检出限低 $10 \times 10^{-15} \text{g/g}$ (ppq)。
- 线性范围宽 10^8 – 10^9 。
- 干扰少，图谱简单，210条单电荷离子线。
- 样品引入和更换方便。
- 分析精密度高，短期RSD为1%–2%，长期精密度5%。
- 测定方式灵活。扫描、跳峰，扫描和结合单离子测定。

The ELAN® Series of ICP-Mass Spectrometers Simplifying Ultratrace Analysis



DRC-e performance typically between DRC II and ELAN 9000

3.2 分析方法

（1）定性分析

—— I C P — M S 是非常有用、快速且可靠方法。

（2）半定量分析

——许多 I C P — M S 带有半定量软件，依据元素的电离度和同位素丰度，建立质量——灵敏度曲线。

（3）定量分析

①外标法

I ——标准溶液法。

II ——标准参考物制备标准物。

②内标法

——在样品和标准系列加入一种或几种元素，监测与校准信号的短期漂移和长期飘移及基体校准。常用内标元素In, R h 和 R e 。

③标准加入法

——样品分均等几份，加入不同浓度的标准溶液，积分作图，标准曲线在 X 轴上截距，为样品浓度。

④同位素稀释法

——适于痕量和超痕量元素分析，标准物质定值。原理是在样品中加入某一被测元素的稀释剂后，测定混合后同位素比值变化，计算出样品中该元素的浓度。

3. 3 干扰消除

（1）质谱干扰

①同量异位素干扰

—— ^{48}Ti 受 $^{48}\text{Ca}^+$ 干扰，选择 $^{47}\text{Ti}^+$ 或 $^{49}\text{Ti}^+$ 。

②多原子离子干扰

—— $^{38}\text{Ar}^+$ 干扰 K^+ ， $^{40}\text{ArO}^+$ 干扰 Ca^+ ，空白校正和调整仪器参数。

③难溶氧化物干扰

—— $^{146}\text{BaO}^+$ 干扰 Nd^+ ，干扰系数校正方法，优化仪器参数。

④双电荷离子干扰

—— $^{65}\text{Ba}^{2+}$ 感染 $^{65}\text{Cu}^+$ ，调整仪器参数。

（2）非质谱干扰（基体效应）

①高盐溶液引起的物理效应

——可溶固体总量（TDS）0.2%以下，信号漂移。

②基体对分析物的抑制或增强效应

——空间电荷效应影响分析元素的信号。

3. 3 干扰消除

(3) 消除干扰方法

①分离干扰元素

——去除基体，沉淀分离、色谱分离、分离富集等方法。

②数学校正

——干扰系数法。

③池反应技术

——四级杆碰撞反应池 (P E : E L A N ——— D R C 、 E L A N — D R C — e)

——六级杆碰撞反应池 (T h e r m o : X S e r i e s I I)

——八级杆碰撞反应池 (A g i l e n t 7 5 0 0 c e / c s)

④干扰检查与校正检验

——采用同类标准物质 (**CRMs**) 分析来检查存在的干扰及干扰校正效果，如 E P A 2 0 0 . 8 中两个模拟的标准溶液： **ICS-A**、 **ICS-AB**。

⑤冷等离子体技术

——屏蔽炬技术

4. ICP-MS的应用

4.1 样品前处理方法

(1) 痕量分析的沾污与损失

——空白：痕量分析一种严重的干扰来源。

①试剂空白——光谱试剂或超纯4级试剂。

②工作环境空白——大环境（实验室环境、操作者个人）；小环境（玻璃仪器、过滤器、筛、研钵、样品瓶等）

③空气污染——实验室位置与空气条件。

——损失

①挥发——K、Na500℃以上，Hg、As、Se、Te挥发特性。

②吸附——玻璃容器吸收碱金属、碱土金属元素；塑料吸收Ag

(2) 器物清洗

Moody等提议用HCl/HNO₃/H₂O清洗塑料器皿。

表 7-1 清洗塑料容器的方法

步骤	方 法	步骤	方 法
1	用(1+1)H ₂ O/HCl(分析纯)充满容器	6	容器倒空,用蒸馏水漂洗
2	在室温停放一个星期,聚四氟乙烯(Teflon)加热到 80℃	7	用高纯水充满
3	容器倒空,用蒸馏水漂洗	8	允许停放几个星期,周期性地更换高纯水,保证连续清洁
4	用(1+1)H ₂ O/HNO ₃ (分析纯)充满容器	9	用高纯水漂洗,并在无颗粒物和无烟环境中干燥
5	在室温下停放一个星期, Teflon 加热到 80℃		

4.1 样品前处理方法

(3) 个人卫生

——操作者带手套、工作服、工作鞋、工作帽

(4) 试样分解方法

① 稀释法

——直接测定，天然流体。

——稀释剂，有高纯去离子水、无机稀酸（ HNO_3 ）和表面活性剂，如：生物流体、海水、环境水样。

② 湿法分解

——单一酸法 HF 、 HNO_3 、 HCl 。

——混合酸法

I $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ 强氧化体系

—— HNO_3 ： HClO_4 可在（7：1）——（1：5）范围，如植物样品消化测定微量元素及稀土元素。

II $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ 强氧化体系

—— HNO_3 ： H_2SO_4 ： HClO_4 =3：1：1，对大量生物样品。

III HNO_3/HCl （1：3）

——合金、环保样品

4.1 样品前处理方法

③高压分解技术

优点——提高了酸分解性能，如常压下难分解的铂系元素在高压罐内被 HNO_3/HCl 。

——防止元素挥发。

——污染少。

——酸分解效率高。

——操作简单。

要求——加热器 / 电热板精度高，控制温度稳定。

——必须了解高压罐及所用试剂的性能、**不用高氯酸**，防止爆炸。

何红蓼等人：采用此法消解岩石、土壤、沉积物3个系列20个标样分析47个元素。

0.025g/0.5ml HNO_3 、1.0ml HF (185℃24h) /130℃近干/1ml HNO_3 / (1+1) 5ml HNO_3 130℃3h/定容

表 7-4 高压分解装置容器材料性能比较^[19]

性 质	PTFE	玻 璃 钢	石 英
耐腐蚀性			
HCl	+(≤160℃)	+(≤200℃)	+(≤150℃)
HF	+	+	—
HNO_3	+	+	+
H_2SO_4	+(≤160℃)	+(≤200℃)	+(≤160℃)
HClO_4	+(≤150℃)	+(≤150℃)	+(≤150℃)
HF/HNO_3	+(≤150℃)	+(≤200℃)	—
碱	+	+	—
热稳定性	160~200℃	≤200℃	≤150℃
体积稳定性	+	++	++

注：符号“+”与“—”表示材料性能的优与劣。

4.1 样品前处理方法

④微波消解技术

HNO_3 微波消解、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{HF}$ 微波消解。

优点：污染小，元素损失小，快速，前处理一种趋势。

缺点：仪器成本高。

⑤熔融分解

I 碱金属溶法——使用碳酸盐、氢氧化物、过氧化物或硼酸盐等

II 酸熔法

——硫氰酸盐和焦硫酸盐熔融法，分解含氧化合物。

——酸性氟化物和氟硼酸盐熔融法，分解氧化物、铌酸盐、钽酸盐和硅酸盐。

——硼酸盐和氧化硼熔融法，如常用的偏硼酸锂熔样法。

III 还原熔融法——主要适用贵重金属试金法。

优点：分解高效率。 缺点：引入易电离元素如K、Na、Li等产生干扰测定。

⑥富集与分离

I 溶剂萃取法

回收率**95%**以上；富集倍数 **10^2** 以上。

II HPLC分离法

形态分析、过渡金属元素分析、复杂基体的痕量元素分析。

4.2 痕量超痕量元素分析

(1) 水环境中痕量元素分析

- 自然水，如河水、地下水、海水、雨水及冰川等。
- 环境保护与监测要求的水样，如工业废水、生活废水、处理过的污水及引 用水。
- ICP-MS 水分析标准方法：EPA6020与EPA200.8

表 2-20 EPA6020 与 EPA200.8 方法分析水中痕量元素的比较

标 准	EPA6020	EPA200.8
管理部门	美国资源保护条例中有害固体废弃物监测法(RCRA,SW-846)	美国环境保护局饮用水管理法(SD-WA,NPDES)
公布时间	1994 年 9 月	1995 年 5 月
分析元素	Al、Sb、As、Ba、Be、Cd、Cr、Cu、Pb、Mn、Ni、Ag、Tl、Zn(Ca、Fe、Mg、K、Se、Na、V、Mo)	Sb、As、Ba、Be、Cd、Cr、Hg、Ni、Se、Tl、Pb、Cu、Al、Co、Mn、Mo、Ag、Th、U、V、Zn
水样适用种类	地下水,地表水,工业污水,工业污水淤泥,土壤等	1. 饮用水,地表水及地下水中溶解态元素 2. 可能影响饮用水源的污水、废水等的“酸可溶”总元素含量
ICP-MS 仪器调控指标(以标准调控液测试)	分析包括 Li、Co、In、Tl 的调控溶液;RSD<5%(n=4);分辨率<0.9amu(10%峰高);质量误差<0.1amu	含 10μg/L Be、Mg、Co、In、Pb 的调控溶液;RSD<5%(n=5);分辨在 5%峰高上<0.75;质量误差<0.1amu
仪器最低检测限(IDL,μg/L)	3 倍空白的标准误差;空白样品 RSD 由不连续 3 日内 7 次连续分析取得	3 倍 12 次空白样品的标准误差
内标元素	⁶ Li、Se、Y、Rh、In、Tb、Ho、Bi;浓度未注明	⁶ Li、Se、Y、Rh、In、Tb、Ho、Lu、Bi [20~200ppb(10 ⁻⁹)]
线性范围	样品浓度必须在标准曲线线性范围内	样品浓度在线性范围内;若样品高于 90%线性范围上限,必须稀释后再分析
方法最低检测限(MDL,μg/L)	3 倍 S/N 比;或 3.14 乘 7 次平行样品的标准误差	3.14 乘 7 次平行样品的标准误差
QC 样品(QCS)分析值	必须在±20%范围内	所有 QC 样品必须在 60%~125%范围内,不合格则停止样品测试直至合格为止
常规分析时标准曲线验证	最少分析一个空白样与一个标准样	最少分析一个空白样与一个浓度在 10~200ng/mL 的标准样;分析 Hg 时标准样含量须<10ng/mL
基体干扰检测	无规定	用 LFM 和 LFB 样品与样品同时分析;每 10 个样品分析一个 LFM 及 LFB
样品稀释	稀释至 100 倍(10L)	无规定
重复样品测精确定	无规定	每一批次分析 LD ₁ 和 LD ₂ 样品以计算精确定是否达标

4.2 痕量超痕量元素分析

(2) 地质岩矿样品、土壤、沉积物中元素分析

- 消解方法及标准样品
- 分析方法及质量控制

(3) 生物、生物制剂及食品中的元素分析

- 动植物环境样品
- 生物药品与制剂
- 中草药原料药及制剂

(4) 高纯材料及高纯试剂中元素分析

- 半导体材料杂质
- 高纯材料中超痕量稀土元素及铌、钽杂质元素
- 高纯试剂、高纯水中杂质元素分析

(5) 公安法医等领域应用

- 中毒案件快速分析，如**As**、**Hg**、**Pb**、**Be**、**Tl**等
- 毒品元素分析
- 射击残留物分析，如**Sb**、**Pb**在射击人手上残留。

(6) 大气颗粒物中金属元素分析

- 采样方法
- 内标元素选择

4.3 同位素比值分析法

——热电离源质谱（TIMS）精密度**0.001%**以上，耗时。

——ICP-MS样品制备简单、分析快速；精密度差**0.01%-1%**。

（1）同位素稀释法

原理——在分析样品中加入已知量的与待测元素同一同位素，使之与样品成分同位素混合均匀从而改变样品中同位素的风度比，用质谱法测定混合后样品的同位素比值，从而确定待测元素在样品中浓度。

要求——被测元素有两个或两个以上的稳定同位素，目前周期表内只有**61**个元素。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Th	Pa	U												

图 10-2 已利用 ID-ICP-MS 测定的周期表中的元素

(1) 同位素稀释法

公式:

$$CX = [MSK(AS-BSR)]/[W(BR-A)]$$

CX: 样品中被测元素的浓度;

MS: 掺入物的质量;

W: 样品质量;

K: 被测元素原子量与浓缩物原子量的比值;

A: 参考同位素的天然丰度;

B: 浓缩同位素的天然丰度;

AS: 参考同位素在浓缩物中的丰度; **BS:** 浓缩同位素在浓缩物中的丰度;

R: 加入浓缩物后样品中参考同位素和浓缩同位素的比值

(2) 应用

- 公认的化学测量基准方法之一，微量元素最准确的、最有效的定量方法。
- 快速测定样品中痕量铅的含量。
- 利用**Pb**同位素比值对不同产地中药材进行判定。
- 同位素示踪技术

(3) 缺点:

- 不能用于单同位素分析
- 测定前需要进行预分析
- 同位素稀释剂价格昂贵

5. ICP-MS联用技术在形态分析中的应用

5.1 HPLC / ICP-MS

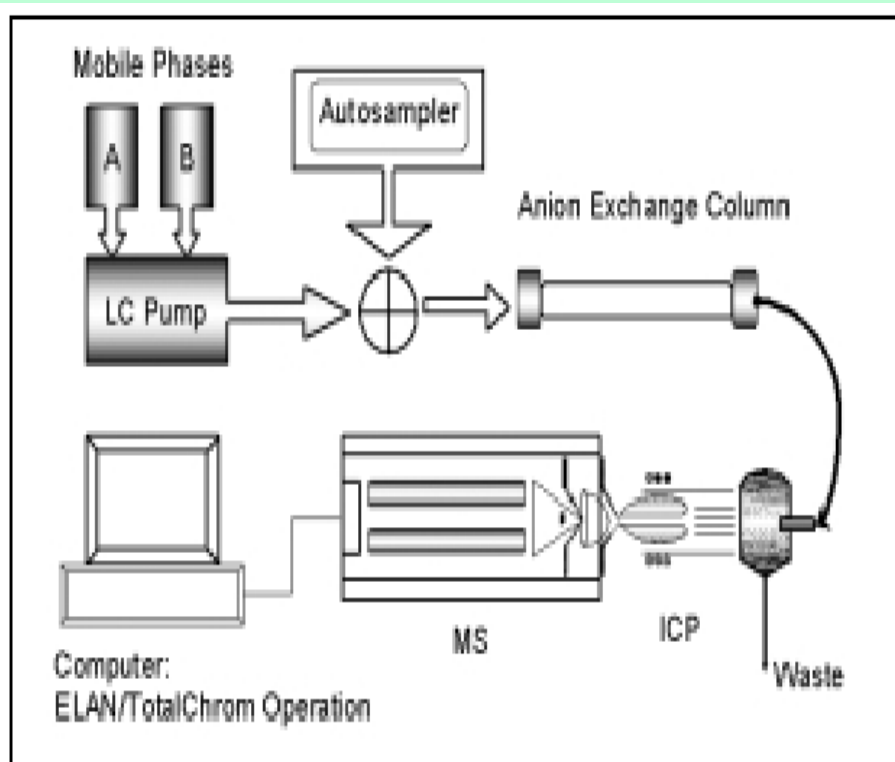


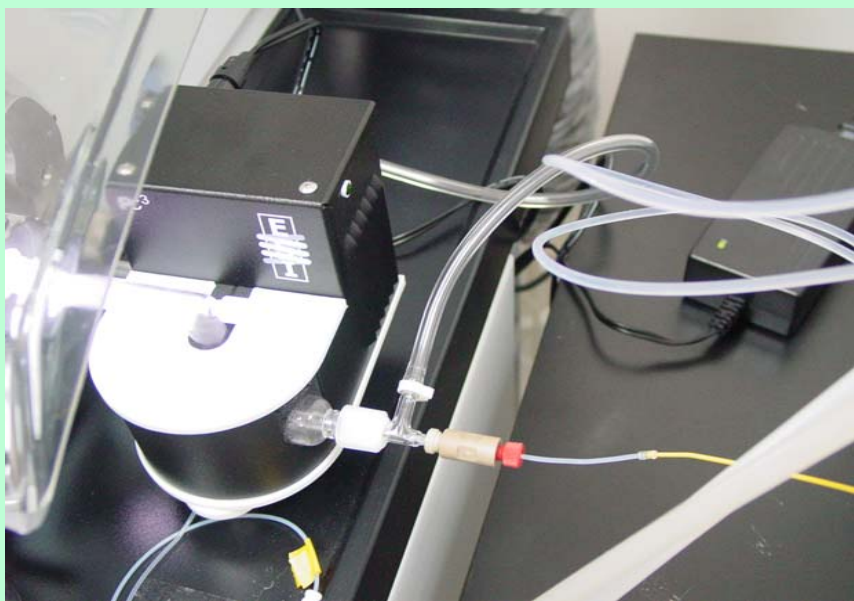
Fig. 1 Schematic of HPLC/ICP-MS instrumental setup.

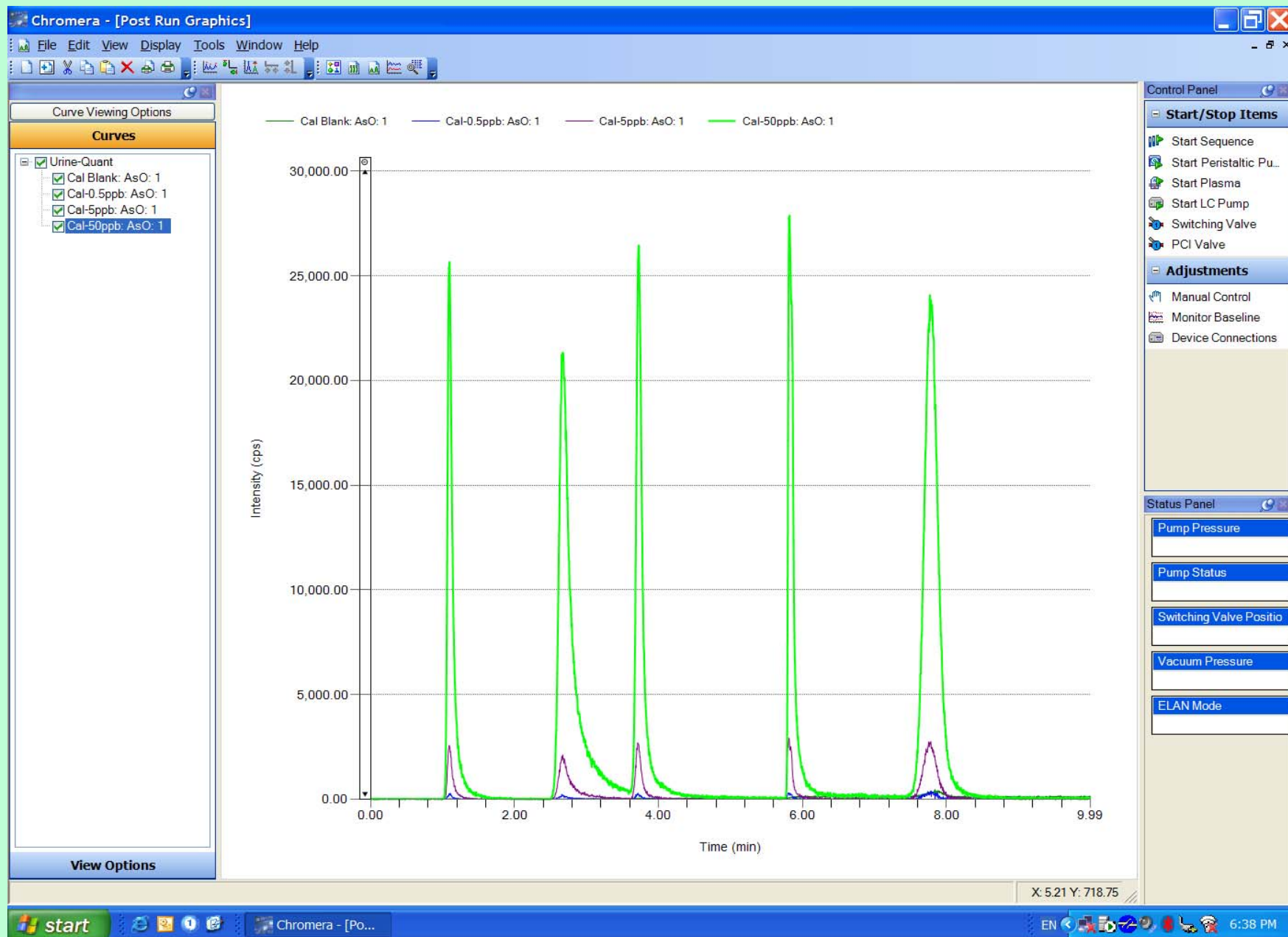
形态分析HPLC-ICP-MS联用示意图



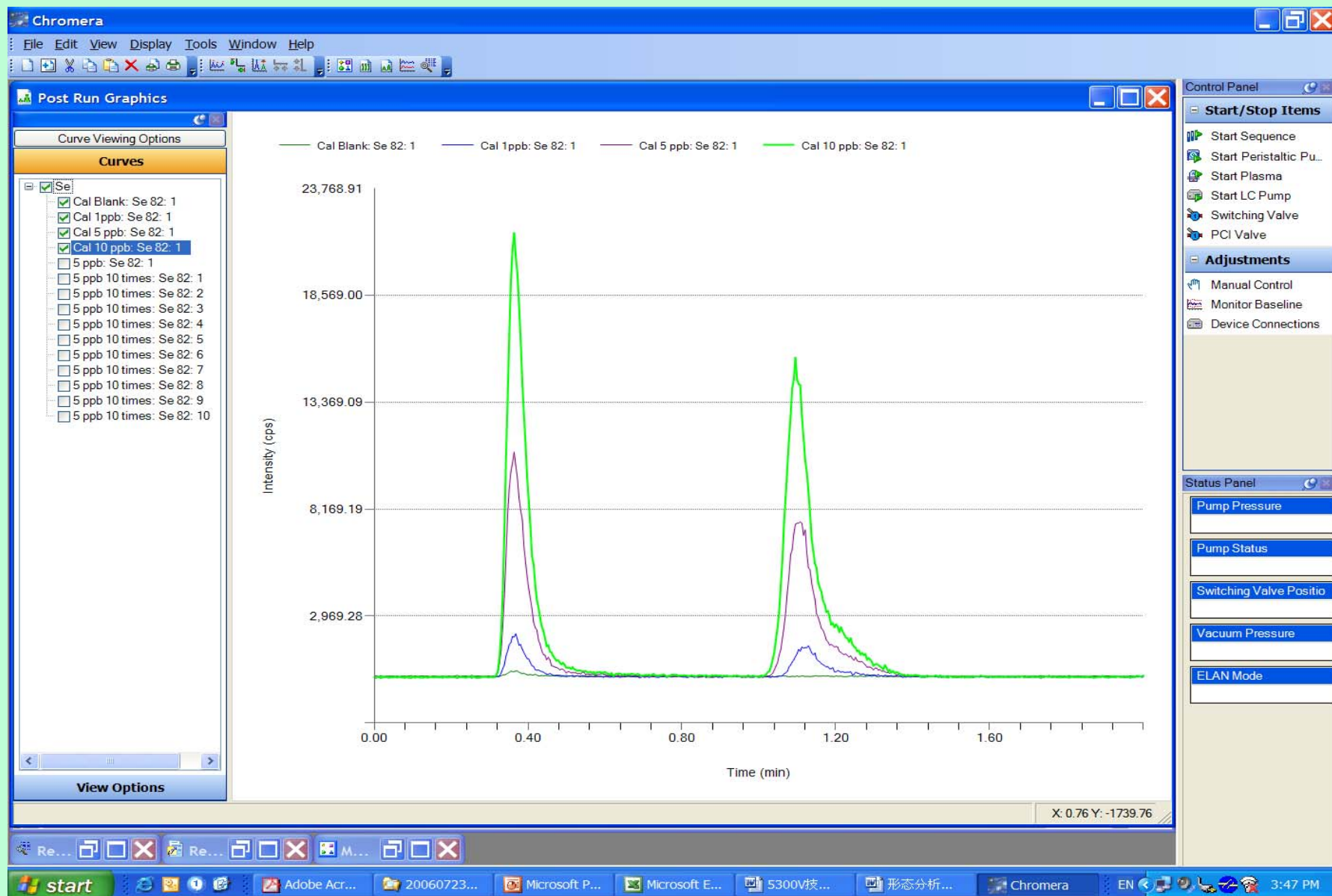
HPLC-ICP-MS

HPLC / ICP-MS





砷的五个形态分析谱图。

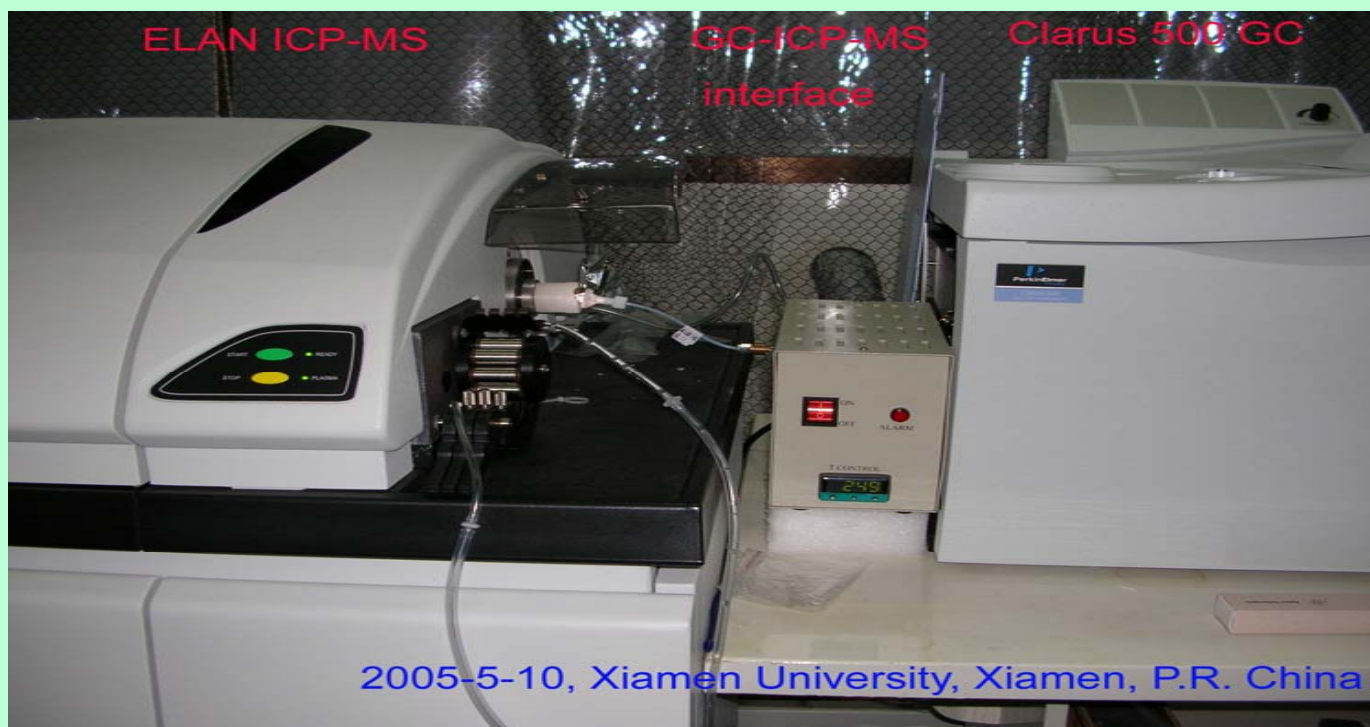


Se形态分析标准叠加谱图

5. ICP-MS联用技术在形态分析中的应用

5.2 GC/ICP-MS

——GC的本质决定适于挥发性金属及金属有机化合物，而难挥发金属及金属有机物，需要转变成挥发性的化合物方能适于GC分析，通常利用各种衍生方法使其转变成金属共价氢化物或螯合物，以保留时间作为鉴定依据。





GC/ICP-MS

5. ICP-MS联用技术在形态分析中的应用

5.3 其他联用技术

- ——**IC/ICP-MS**对卤素的氧化物分析（氯酸盐、溴酸盐及碘酸盐）及部分金属 元素形态分析。
- ——**SFC/ICP-MS**，超临界流体色谱与**ICP-MS**联用，分析环境污染样品中金属有机物。
- ——**CE/ICP-MS**，分析样品能达到ng/ml，海水中有有机汞、甲基汞、乙基汞、苯汞等。
- ——顺序提取技术与**ICP-MS**结合，如将地球化学元素按照“可交换”、“碳酸盐结合”、“铁-锰氧化物结合”、“有机物结合”及“残留物”，并测定元素在各相间的分布；针对土壤、沉积物分布提取(1)醋酸（2）羟胺（3）过氧化氢提取。

谢谢大家！