



ICP-MS 分析中的干扰及其消除研究进展

洪光辉¹, 王晴晴², 崔喜平¹, 杨 磊¹

(1. 哈尔滨工业大学 分析测试中心, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 针对电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)存在的两类干扰现象, 总结了多原子离子、氧化物、双电荷、氢化物和同量异位素等质谱干扰及其消除的技术方案和基体效应、物理效应等非质谱干扰及其消除的技术方案; 探讨了目前干扰消除存在的主要问题以及可能的解决方案; 指出鉴于测试中干扰类型出现的多样性及复杂性, 综合多种技术方案是干扰消除较为有效的途径。最后, 对 ICP-MS 分析中干扰研究的发展前景做了展望。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 质谱干扰; 非质谱干扰; 进展

中图分类号: TH843

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20200366

The Development Progress of Interference and Elimination with ICP-MS

HONG Guanghui¹, WANG Qingqing², CUI Xiping¹, YANG Lei¹

(1. Research Center of Analysis and Measurement, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: For the analysis of two types of interference with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the mass spectral interference and its cancellation technical plan, such as polyatomic ions, oxides and double charges and hydrides and heterotope are summarized. Meanwhile, the non-mass spectral interference and its cancellation technical plan, including matrix effect and physical effect, are discussed. In addition, this paper discusses the major problems and possible solutions of interference cancellation, and points out that integrating various plans is an effective way to eliminate interference. Finally, this paper puts forward the prospects of study on interference in ICP-MS.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; mass spectral interference; non-mass spectral interference; progress

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)是将电感耦合等离子体的高温特性和四极杆质谱仪灵敏快速扫描的特点相结合的一种元素分析仪器, 具有超高灵敏度、超低检出限、样品需求量少、动态线性范围宽、多元素同时快速测定的特点。同时, 搭配色谱分离技术能胜任元素形态以及同位素分析, 在揭示无机元素的迁移转化、污染来源、环境行为等方面具有非常重要的作用^[1-3]。电感耦合等离子体质谱法自 20 世纪 80 年代问世至今其应用技术得到迅速的发展, 目前已被广泛应用于地质矿产、环境科学、生物医学、材料科学和化学化工等诸多领域^[4-5]。

在早期的文献报道中, 文献 [6-7] 就发现 ICP-

MS 测试过程中存在干扰效应, 明确指出想要得到准确可信的定量分析结果, 首先需将干扰排除或降到可以接受范围内。ICP-MS 分析过程中主要存在质谱干扰和非质谱干扰两大类^[8]。其中, 质谱干扰是由于仪器质量分离系统不能完全分离一些相同质荷比的离子, 干扰组分与被分析元素的质谱发生重叠而产生的一种干扰现象, 比如分子离子干扰、多电荷离子干扰等; 非质谱干扰主要是由于高盐溶液引起的物理效应以及复杂基体对分析物的抑制或增强效应而产生的一种干扰现象, 目前两种效应统称为非质谱干扰。近年来, 相关研究学者开发了多种干扰消除技术方案, 以期提高测试结果的准确度和精密度, 本文总结了

收稿日期: 2020-07-31; 修回日期: 2021-03-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51971079); 哈尔滨工业大学博士后创新人才支持计划(BX20180090)。

作者简介: 洪光辉(1989-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事大型精密元素分析类仪器管理与功能开发方面的研究。

有关电感耦合等离子体质谱法中干扰消除的技术方案, 包括消除质谱干扰中的多原子离子干扰、氧化物干扰、双电荷干扰、氢化物干扰和同量异位素干扰; 非质谱干扰中的基体效应和物理效应。对目前干扰消除方案存在的问题以及可能的解决方案进行了探讨, 并对后续相关干扰消除技术的发展做了初步的展望, 以期引起分析测试人员对于干扰消除研究领域的重视。

1 质谱干扰

ICP-MS 测试过程中质谱干扰的形成主要与电感耦合等离子体、试剂或样品溶液中的基体组分, 以及从环境中引入的 O_2 和 N_2 等因素有关。质谱干扰的类型主要分为: 多原子离子干扰、氧化物干扰、双电荷干扰、氢化物干扰和同量异位素干扰, 具体内容如表 1 所示。

表 1 ICP-MS 测试中质谱干扰类型及其消除方案

干扰类型	消除方案	参考文献编号
多原子离子干扰	电热蒸发法; 冷等离子体技术; 数学校正法; 内标法; 筛选同位素法; 基体分离法; 碰撞池模式; 串联质谱法-反应池模式; 高分辨质谱法	10、11; 12; 13; 14; 16; 15、17; 18、19; 20; 21
氧化物干扰	数学校正法; 基体分离法; 碰撞池模式; 反应池模式; 高分辨质谱法	26; 27、28; 30; 29、31; 32
双电荷干扰	筛选同位素法; 基体分离法; 外标法; 数学校正法	35、36; 37; 38; 39、40
氢化物干扰	膜去溶雾化器技术; 双聚焦扇形场; 数学校正法; 串联质谱法	15; 41; 42; 43、44
同量异位素干扰	高分辨质谱法; 多接收质谱法; 基体分离法	46; 47; 48

1.1 多原子离子干扰及其消除方案

多原子离子干扰是 ICP-MS 测试中最常见且最严重的质谱干扰, 通常是多个原子在等离子体高能状态下结合形成短寿命复合离子对待测元素产生质量干扰, 主要以氙化物、氢氧化物等形式出现^[9]。多原子离子主要由 Ar、H、O、N、Cl 等干扰元素加合形成。鉴于目前主流 ICP-MS 的样品前处理方法以及进样方式, 多原子离子干扰在很多测试中是不可避免的, 为此, 国内外学者开发多种技术方案来改善此类干扰。

文献 [10-11] 采用电热蒸发法样品引入系统代替传统的气动雾化器进样系统, 来阻断基质元素进入等离子体的路径, 以实现将等离子体能量更充分地用于样品的原子化、离子化和能级跃迁等, 从根本上减少多原子离子的形成, 降低质谱干扰。文献 [12] 采用冷等离子体技术来改善多原子离子的质谱干扰, 通过降低等离子体功率来减少多原子离子的形成进而改善多原子离子干扰。以上两种技术方案存在测试灵敏度低、设备价格昂贵和应用领域少等缺点, 日常测试中应用较少。

目前, 通常被用于消除多原子离子干扰的方案包括: 数学方程校正法、内标法、筛选同位素法、基体分离法、仪器碰撞模式(KED)、串联质谱法(MS/MS)-仪器动态反应池模式(DRC), 以及高分辨率质谱法等^[13-21]。文献 [13] 在测定地球化

学样品时对多原子离子干扰较严重的被测元素建立了 11 个数学校准方程来校准测试数据, 通过使用所提出的分析校正方法对 6 种地球化学国家一级标准物质进行比对测试, 达到了测试质量规范的要求。文献 [14] 采用双内标法进行在线元素校正, 并通过单个稀土元素及钡的氧化物、氢氧化物的测定来计算出等效的干扰浓度, 进而有效地校正了稀土元素分析中的多原子离子干扰。文献 [16] 采用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸混合体系溶解样品, 通过筛选同位素和采用数学校准方程校正的方式消除了岩石和水系沉积物样品中多原子离子干扰 ($BaOH^+$ 、 $CeOH^+$ 等), 通过对标准物质进行测定, 实测结果与认定值相符。文献 [17] 采用 AG50W-x8 阳离子交换树脂进行基体分离可有效地消除钡多原子离子 ($BaOH^+$ 等) 对稀土元素的质谱干扰, 通过对标准参考物质进行分析测试, 测定值与标准认定值基本相符。文献 [19] 采用碰撞池模式使用微波消解联合电感耦合等离子体质谱仪来测定玉叶金花中 16 种重金属元素 (V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Cd、Sn、Sb、Ba、Hg、Pb) 含量, 测试结果证实, ICP-MS 仪器中的氦气碰撞模式(KED)可实现消除基体中的多原子离子干扰, 最终, 确保测试结果中 16 种重金属元素的线性系数均大于 0.9992。文献 [20] 采用电感耦合等离子体串联质谱法(MS/MS)测定高纯稀土中铁

的含量, 并且使用氧气反应池模式(DRC), 确保将 $^{56}\text{Fe}^+$ 生成目标产物 $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$, 可实现有效消除 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{18}\text{OH}^+$ 等对 $^{56}\text{Fe}^+$ 干扰, 准确测定 15 种高纯稀土中痕量杂质 Fe 的含量。文献 [21] 采用高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICP-MS)测定地球化学样品中钪、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽和镱等元素。研究证实, 采用仪器高分辨模式可以有效地避免多原子离子对待测元素测定的干扰, 该方法经国家一级地球化学标准物质验证, 实际测定值与标准值基本吻合。

在已有的报道中, 尽管提出了多种方案用于多原子离子干扰的消除, 但是, 鉴于待测样品的复杂程度, 很多此类干扰都是通过两种或两种以上的方法综合来改善^[15, 18, 20], 比如文献 [15] 采用基体分离、数学校正方程校正来消除多原子离子干扰; 文献 [18] 采用碰撞模式、内标法消除多原子离子干扰。随着 ICP-MS 的应用领域在不断扩展, 尚未报道的多原子离子干扰仍会出现在新领域的测试中, 因此鉴于多原子离子干扰的特性, 消除此类干扰仍需要分析测试工作者的持续关注。

1.2 氧化物干扰及其消除方案

氧化物干扰是 ICP-MS 测试中较为常见的质谱干扰之一, 通常是由于样品基体不能完全解离或是在等离子体尾焰中已经解离的元素再结合而产生的 MO^+ 对待测元素产生质量干扰。在实际测试中, 当氧化物干扰的影响不能忽略不计时, 需要降低其干扰才能获得较为准确结果。截至目前, 国内外很多研究面向消除氧化物干扰领域, 尤其是稀土元素分析研究^[22-23], 众所周知, 稀土元素分析中通常会产生 Ba 的氧化物对 Eu($^{135}\text{BaO}^+$ 干扰 $^{151}\text{Eu}^+$), 以及轻稀土元素氧化物对重稀土元素($^{144}\text{NdO}^+$ 干扰 $^{160}\text{Gd}^+$, $^{144}\text{SmO}^+$ 干扰 $^{160}\text{Gd}^+$ 等)的干扰, 尤其是 BaO^+ 最为常见^[24-25]。很多消除氧化物干扰的方案被提出, 包括数学方程校正法、基体分离法、一体化碰撞反应模式(iCRC)、仪器动态反应池模式(DRC), 以及高分辨率质谱法等^[26-32]。

文献 [26] 采用在每批样品中加入一个适当浓度 Ba、Pr 和 Nd 的溶液, 来计算 MO^+/M^+ 的比值, 进而利用此比值对氧化物离子的干扰进行数学方程校正, 标准溶液也同步进行干扰方程校正, 实验结果证实此方案可以在一定程度上消除氧化物干扰。文献 [27] 采用基体分离法实现将稀

土元素与伴生高含量钡、锶、钙等元素分离, 实测分离率超过 96%, 从而极大地降低了由钡氧化物对 ^{153}Eu 等元素的干扰, 所得的测试结果令人信服。文献 [30] 采用一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素含量, 在 He 碰撞模式下, 可以很好地消除钡的氧化物对钕的干扰和轻、中稀土氧化物对重稀土的干扰。文献 [31] 采用在动态反应池中通入氧气将 $^{202}\text{WO}^+$ 氧化成更高的氧化物离子($^{218}\text{WO}^{2+}$ 或 $^{234}\text{WO}^{3+}$), 而 $^{202}\text{Hg}^+$ 与氧气不反应从而消除钨的氧化物干扰, 建立了 ICP-MS 直接测定土壤或沉积物中汞的方法。通过对土壤和沉积物国家标准物质的分析, 证实该方法可消除钨的氧化物对汞的质谱干扰。文献 [32] 采用高分辨电感耦合等离子体质谱法(HR-ICP-MS)测定痕量稀土元素含量, 研究了低、中、高分辨率模式下氧化物的干扰情况, 研究结果证实, 在仪器高分辨模式下, Ba 氧化物对 Eu 的干扰以及大部分轻稀土元素氧化物对重稀土元素的干扰基本可以消除, 无须进行额外校正。

根据已有的报道, ICP-MS 测试中很多无机元素都会受到氧化物的干扰^[8], 因此开发消除此类干扰的技术方案仍是分析测试人员所面临的一个考验。

1.3 双电荷干扰及其消除方案

双电荷干扰是 ICP-MS 测试中比较常见的质谱干扰之一, 双电荷的形成主要是待测物中某些元素的第二电离能低于 Ar 的第一电离能, 导致某些元素的原子在氩气等离子体中失去两个电子形成双电荷离子 M^{2+} 。双电荷干扰一方面会使待测元素的离子强度降低; 另一方面其他元素形成的双电荷离子会增加待测元素的离子强度, 这两方面都会对测试结果的准确性产生较大影响。在日常的测试中, 容易产生双电荷的元素有 Pb、Nd、Sm、Ce、Ti、V、Mn、Ba 等, 需要特别注意此类元素的双电荷干扰。在一般地质样品中, 元素 Ge、Nd、Sm 的含量较低, 其引起的双电荷干扰常常被忽略^[33-34]。然而, 在大多数情况下, 双电荷干扰需要采取一定的技术手段来消除或减弱, 为此研究人员针对性地开发消除此类干扰的技术方案, 包括选取非干扰同位素法、基体分离法、外标法和数学方程校正法等等^[35-40]。

文献 [35] 采用选取非干扰同位素的方法避开双电荷离子对待测元素的干扰, 比如 $^{138}\text{Ba}^{2+}$ 干扰

^{69}Ga , 在地质样品中 Ba 含量相对较高, 且 ^{138}Ba 丰度大, 在测定 Ga 时, 为避开双电荷引起的干扰, 选择 ^{71}Ga 为测量同位素, 这样比较巧妙地避开双电荷干扰。文献 [37] 采用草酸分离基体并结合干扰校正方程消除 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 对 ^{75}As 的干扰, 结果显示不用草酸分离氧化钨基体, 得到的结果误差比较大; 即便草酸能去除大部分氧化钨, 但溶液中剩余的钨离子所产生的 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ 对 ^{75}As 的测定仍然存在干扰, 进一步采用校正方程进行校正后, 测定浓度与加标浓度基本一致。文献 [38] 采用 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 混酸体系消解样品, 外标法校准干扰, 测定地球化学样品中锆和镉, 并采用数学校正法校正 Nd 和 Sm 元素双电荷离子对 Ge 的干扰, 通过对国家一级标准物质进行分析验证, 实测结果与标准认定值基本相符。文献 [40] 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定地球化学样品中痕量 Rh 时, 发现双电荷离子 $^{206}\text{Pb}^{2+}$ 对 ^{103}Rh 的测定存在严重的质谱干扰, 通过向不同浓度 Rh 的标准溶液中加入不同量的 Pb 进行试验, 得到 $^{206}\text{Pb}^{2+}$ 对 ^{103}Rh 数学校正方程。通过运用该方法对铂族元素地球化学一级标准物质中 Rh 进行分析, 测定结果与认定值基本相符。

已报道的研究显示, 双电荷干扰通常发生在特定的元素中(元素第二电离能低于 Ar 的第一电离能), 分析中需要特别注意相应的元素所带来的此类干扰。目前, 随着 ICP-MS 应用领域的不断拓展, 消除双电荷干扰的技术手段仍需不断完善与改进, 来保证测试结果的准确性。

1.4 氢化物干扰及其消除方案

氢化物干扰是 ICP-MS 测试中不太常见的质谱干扰之一, 主要原因是相比于其他类型的干扰, MH^+ 干扰强度通常较低, 鉴于其本身的质量数即使采用高分辨率质谱系统也不能完全实现其质谱分离^[41]。因此, 在一般的样品分析中可以忽略 MH^+ 引起的质谱干扰。但对于高纯稀土分析时情况则完全不同, MH^+ 可能造成较为严重的质谱干扰^[15]。为此, 国内外学者及相关公司在消除氢化物干扰领域进行研究, 开发了包括膜去溶雾化器技术、双聚焦扇形场 ICP-MS 法、数学校正法和 MS/MS 串联质谱法等^[15, 41-44]。

文献 [15] 采用膜去溶雾化器技术来减少水和溶剂对等离子体的负载, 进而减少等离子体中氢氧元素的来源, 使氢化物离子干扰大幅度下降。

实验结果证实, 膜去溶雾化器技术可以消除 CeH^+ 带来的质谱干扰, 实测样品加标回收率为 96%~103%。文献 [41] 采用双聚焦扇形场电感耦合等离子体质谱仪在复杂基质条件下实现多元素及同位素的高灵敏度检测, 其中详细描述了氢化物干扰理论, 提出采用双聚焦扇形场技术可以在一定程度上消除氢化物干扰, 提高了测试结果的准确性。文献 [42] 报道在分析石灰石和锰结核样品时的氢化物干扰问题, 提出采用数学校正方程的方案在一定程度上控制氢化物干扰。通过对锰结核矿石等 5 类标准物质进行验证, 实测证实消除此类干扰的校正方程较为有效。安捷伦科技公司采用电感耦合等离子体串联质谱仪 (MS/MS) 消除氢化物离子对稀土元素的干扰^[43-44], 因其独特的 MS/MS 反应模式而能提供较好的反应池性能。实验证实串联质谱仪以 MS/MS 质量转移模式运行时, 以氧气作为反应气体, 能够排除氢化物对稀土元素的干扰 (LaH^+ 等), 可以实现 50 mg/L Ba 基质中的 La、50 mg/L La 基质中的 Ce 和 50 mg/L Gd 基质中的 Tb 的痕量测定。

氢化物干扰是 ICP-MS 测试中比较难消除的一种质谱干扰, 目前关于氢化物干扰消除的文献报道比较有限, 后续随着科学技术的发展以及仪器设备的改进, 越来越多的技术方案将会被提出用于针对性地消除或弱化氢化物干扰。

1.5 同量异位素干扰及其消除方案

同量异位素干扰是 ICP-MS 中比较常见且难以消除的一种质谱干扰, 通常是由样品中与待测离子质荷比相同的其他元素的同位素引起的质谱干扰。若测试中含有相同荷质比的不同离子, 如 $^{64}\text{Ni}^+$ 和 $^{64}\text{Zn}^+$, 将会出现同量异位素干扰^[38, 45], 造成质量检测器无法分辨待测元素。截至目前, 少量的文献报道消除此类干扰的技术方案, 包括高分辨率质谱法、多接收器等离子体质谱法和基体分离法等^[46-48]。

文献 [46] 采用高分辨电感耦合等离子体质谱法, 通过选择仪器分辨率为 5 500 高分辨模式下进行测定, 可以在一定程度上消除 Zn 元素测定时的同量异位素干扰, 取得不错的分析测试结果。文献 [47] 采用多接收器等离子体质谱法, 研究复杂基质中基质元素所存在的同量异位素干扰, 包括 Na 基质、Ca 基质、Al 基质、Fe 基质和 Cr 基质, 测试结果表明, 一般当 $[\text{元素}]/[\text{Mg}] \leq 0.05$ 时, 同

量异位素干扰和基质效应可以控制在误差范围内。文献 [48] 采用基体分离法, 使用 AG MP-1 阴离子交换树脂并结合多接收器等离子体质谱法, 消除了测定铜铁锌同位素过程中的同量异位素干扰, 保证了测试的准确性。

潜在的同量异位素干扰对测试结果的影响很大且很难消除。目前, 文献中关于消除此类干扰的报道比较有限, 且已有的技术方案仅对应特定的元素或体系。因此, 消除同量异位素干扰仍是

国内外分析测试者需要持续关注的一个重要领域。

2 非质谱干扰

非质谱干扰通常是由于基体元素产生的基体效应以及高盐溶液产生的物理效应对被测元素的离子流产生明显地抑制或增强而产生的影响, 同时此类干扰也会对分析测试的精确度和仪器信号的稳定性产生影响, 非质谱干扰具体如表 2 所示。

表 2 ICP-M 测试中非质谱干扰及其消除方案

干扰类型	干扰消除方案	参考文献
非质谱干扰	基体稀释法; 基体匹配法; 同位素稀释法; 标准加入法; 内标法; 基体分离法; 流动注射分析法; 串联质谱法	50; 52; 53; 54; 55; 56; 57; 58; 59; 60; 61; 62; 63

2.1 非质谱干扰及其消除方案

非质谱干扰是 ICP-MS 测试中最常见的干扰之一, 通常, 非质谱干扰大致分为两种情况: 基体效应和物理效应^[49]。这些效应能明显地抑制或增强被测元素的离子流强度, 对被测元素产生干扰效应^[50-51]。其中, 基体效应是由基体或第三元素在测试过程中形成的空间电荷效应对待测元素信号产生干扰的现象; 物理效应一般是指高盐样品在炬管、锥孔及透镜等部位因为盐分堆积所造成的被测元素信号发生漂移的现象^[51]。在实际的测试过程中, 基体效应和物理效应通常是融为一体的, 统称为非质谱干扰。目前, 很多研究已报道了 ICP-MS 中的非质谱干扰现象, 提出了很多具有普适性的解决方案, 包括基体稀释法、基体匹配法、同位素稀释法、标准加入法、内标法、基体分离法、流动注射分析技术和串联质谱法等^[50-63]。

文献 [50] 采用基体稀释法消除非质谱干扰, 通过稀释基体质量浓度不大于 0.25 mg/mL 和选择 45 ng/mL 浓度¹⁸⁵Re 为内标元素相结合的方法消除了非质谱干扰, 测试结果表明待测稀土元素在 0~100 ng/mL 范围内相关系数 r 为 0.999 0~0.999 9。文献 [52] 采用基体匹配法消除非质谱干扰, 采用硫酸铵溶液提取离子相稀土, 同时以硫酸铵溶液为基体配制校准溶液, 建立了 ICP-MS 法测定样品溶液中离子相稀土总量及分量的方法。结果证实, 采用 5.0 g/L 硫酸铵溶液可有效校正硫酸铵的基体效应, 实现加标回收率在 98%~104%。文献 [54] 建立了同位素稀释-电感耦合等离子体质谱 (ID/ICP-MS) 测定微量汞的方法。根据同位素比值

测量误差的传递因子优化富集同位素稀释剂(²⁰²Hg) 的加入量, 并且根据铊同位素比值(²⁰⁵Tl/²⁰³Tl) 作为 Hg 测量时发生质量歧视效应的校正因子。建立的方法测定了国标杨树叶和国标湖积物 2 种标准参考物中汞的含量, Hg 加标回收率分别为 112% 和 100%, 符合国标认定质量规范。文献 [56] 采用微波溶样、标准加入法、ICP-MS 法测定灌木枝叶、小麦粉、云南松茸中的 15 种稀土元素, 测试结果显示标准加入法有效地消除了基体抑制效应, 得到的测试结果令人满意。文献 [58] 采用内标法利用 Be⁺ 与 NH₃ 反应生成的团簇离子 Be(NH₃)₄⁺ 作为 Mg⁺、Al⁺、K⁺ 和 V⁺ 测试时的内标离子, 来校正样品溶液、标准溶液和空白溶液之间由于物理化学性质差异产生的基体效应, 从而有效地克服基体效应带来的影响, 消除了非质谱干扰, 最终测试结果显示各元素检出限为 0.52~61.5 ng/L, 加标回收率为 95.6%~104.2%。文献 [60] 采用基体分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯硒中 13 种痕量杂质元素含量, 通过优化试验条件, 并利用二氧化硒在真空条件下升华温度低的特点挥发基体硒, 结合选择 Cs 为内标元素, 很大程度上消除了基体效应带来的影响, 实测加标回收率在 90.2%~115%。文献 [61] 重点介绍了流动注射分析与电感耦合等离子体质谱联用技术研究进展, 指出流动注射分析技术使 ICP-MS 对高盐溶液承受力提高, 实现在小稀释因数下将样品溶液直接引入 ICP-MS, 比如可直接进样分析海水样品。文献 [63] 建立了三重串联电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS/MS) 法直接测定高纯钨中的 14 种稀

土杂质元素的方法。测试中采用氧气和氨气反应池在串联质谱 MS/MS 模式下,实现有效克服基体效应对待测元素的干扰。实测证实 14 种混合稀土标样元素加标回收率为 88.6%~98.6%。

鉴于非质谱干扰的特性,单一的技术方案很难完全消除此类干扰,通常根据待测物的状况综合多种技术方案来改善^[54,58,59]。后续,随着 ICP-MS 分析仪器的逐渐普及,消除非质谱干扰的技术方案也会多样化发展。

3 结束语

众所周知,ICP-MS 作为无机元素分析的利器,具有高灵敏度、超痕量检测和多仪器联用等优势,随着我国经济和科学技术的持续快速发展,正逐渐在国内很多领域普及开来,如地质科学、生物医药、食品安全,以及环境科学等。但 ICP-MS 测试过程中存在的各类干扰也是客观存在且不容回避的问题。目前,国内 ICP-MS 相关研究论文主要集中在功能性应用、联机应用,以及样品前处理和仪器参数优化等方面;而国外研究成果大多围绕解决质谱干扰和非质谱干扰新途径,以及提高分析精密度的新方法等方面进行。伴随着新技术的不断涌现以及广大分析工作者的持续研究,诸如高分辨质谱系统(HR)、单极甚至多极联用质谱技术(MS/MS)、固体/气体直接进样技术(LA)和色谱分离联用技术(LC/GC)等消除干扰的技术方案将会被持续开发并投入应用,ICP-MS 技术势必在未来的元素分析领域发挥更加重要的作用。

参考文献

- [1] 陈静,郑荣,季申,等. 溴化分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯锡中的16种杂质元素[J]. 分析化学, 2013, 41(6): 931-935.
- [2] 刘宏伟,谢华林,聂西度,等. ICP-MS法测定苦杏仁中微量元素的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(5): 1354-1356.
- [3] ADRIAN A A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): A versatile tool[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 42(4): 419-427.
- [4] 冯先进,屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 46-52.
- [5] 余兴. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱新进展[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(1): 9-16.
- [6] GRAY A L. Mass-spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source[J]. *Analyst*, 1975, 100: 289-299.
- [7] HOUK R S, FLESCHE G D. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements[J]. *Anal Chem*, 1980, 52: 2283-2289.
- [8] 赵小学,张霖琳,张建平,等. ICP-MS在环境分析中的质谱干扰及其消除[J]. 中国环境监测, 2014, 30(3): 101-106.
- [9] 李冰,胡静宇,赵摩田,等. 碰撞/反应池ICP-MS性能及应用研究[J]. 质谱学报, 2010, 31(1): 1-11.
- [10] JEFFREY M C. Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1992, 23(5): 397-439.
- [11] FAN Z F, HU B, JIANG Z C. Low-temperature electrothermal vaporization of thenoyltrifluoroacetone complex of Sc(III) and Y(III) for sample introduction in an inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and their determination in biological samples[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 378: 456-459.
- [12] JASON D H, NICHOLAS A C, CHRISTOPHER C. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization[J]. *Anal Chem*, 2008, 80: 9097-9104.
- [13] 于亚辉,刘军,李小辉,等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的50种元素[J]. 理化检验, 2019, 55(7): 833-839.
- [14] 胡圣虹,林守麟,高山,等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 368-372.
- [15] 韩国军,伍星,童坚,等. 膜去溶-ICP-MS测定高纯CeO₂中14种痕量稀土杂质分析方法研究[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(1): 137-144.
- [16] 李鹰,俞晓峰,寿森钧,等. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石和水系沉积物中痕量稀土元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(2): 33-37.
- [17] 曹心德,尹明. AG50W-x8树脂分离去除钷的多原子离子对电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的质谱干扰[J]. 分析化学研究报告, 2001, 29(8): 890-893.
- [18] 崔海洋. 电热消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中镱钪钽钨四种高能稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 39-42.
- [19] 楚浩,符春花,申磊,等. ICP-MS法测定玉叶金花中16种重金属元素[J]. 中国药师, 2020, 23(10): 2068-2071.
- [20] 陈文,樊小伟,郭才女,等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定高纯稀土中铁的含量[J]. 分析化学研究报告, 2019, 47(3): 403-409.
- [21] 白金峰,张勤,孙晓玲,等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钪和稀土元素[J]. 岩矿测

- 试, 2011, 30(1): 17-22.
- [22] 龙绍军, 廖志海, 安身平, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铀钍混合氧化物中的钍、铀、钍、镭[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(6): 352-356.
- [23] 黄凤妹. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法检测土壤中16种稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2012, 2(1): 43-46.
- [24] 尹明, 李冰. 感耦等离子体质谱法在高纯稀土氧化物分析中的基体谱线干扰的研究[J]. *岩矿测试*, 1994, 13(2): 81-91.
- [25] 李冰, 尹明, 袁玄晖, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中超痕量稀土氧化物干扰的研究[J]. *岩矿测试*, 2000, 19(2): 101-105.
- [26] 尹明, 符廷发, 袁玄晖, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的研究[J]. *岩矿测试*, 1989, 8(2): 81-85.
- [27] 董学林, 何海洋, 储溱, 等. 碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 620-630.
- [28] 李艳玲, 熊采华, 黄慧萍, 等. 基体分离电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(2): 87-92.
- [29] 龚立科, 何华丽, 王姝婷, 等. 微波消解-ICP-MS/MS法测定钙型牙膏中钒、铬、镍、硒和砷[J]. *预防医学*, 2020, 32(12): 1195-1199.
- [30] 巩海娟, 王玉, 王亚楠, 等. 一体化碰撞反应(iCRC)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质样品中痕量稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(2): 42-47.
- [31] 王海鹰, 白建军, 师熙撼, 等. 动态反应池电感耦合等离子体质谱法消除钨的氧化物对汞的质谱干扰[J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(5): 659-663.
- [32] 王冠, 李华玲, 任静, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素的氧化物干扰研究[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 561-567.
- [33] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS法分析地质样品中47个元素的评价[J]. *分析实验室*, 2002, 21(5): 8-12.
- [34] 熊英, 吴赫, 王龙山, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定铜铅锌矿石中微量元素镓铟铊铋的干扰消除[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(1): 7-11.
- [35] 李国榕, 王亚平, 孙元方, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀散元素铬镓铟铊[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(3): 255-258.
- [36] 黎卫亮, 程秀花, 张明祖, 等. 乙醇增强-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中镓铟铊铋[J]. *冶金分析*, 2014, 34(3): 13-18.
- [37] 张立锋, 李建亭, 高立红, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定氧化钨中砷含量[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(2): 5-8.
- [38] 李刚, 曹小燕. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铈和钆的干扰及校正[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(3): 197-200.
- [39] 孙朝阳, 董利明, 贺颖婷, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铈镓铟铊铋的干扰及其消除方法[J]. *理化检验*, 2016, 52(9): 1026-1030.
- [40] 于亚辉, 王琳, 王明军, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中痕量铈的干扰消除方法探讨[J]. *冶金分析*, 2017, 37(9): 25-32.
- [41] BECKER J S, DIETZE H Y. Double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for highly sensitive multi-element and isotopic analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12: 881-889.
- [42] DATA A R, CHEUNG Y Y, STUART M E. The influence of polyatomic ion interferences in analysis by inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1987, 42(1-2): 3-20.
- [43] NAOKI S Y 安捷伦科技公司. 利用Agilent 8800电感耦合等离子体串联质谱仪消除氢化物离子对稀土元素的干扰[C]//第十五届全国稀土分析化学学术研讨会论文集. [S.l.]: [s.n.], 2015.
- [44] NAOKI S Y, GLENN W. 使用Agilent 8800电感耦合等离子体串联质谱仪以MS/MS模式直接测定高纯稀土元素(REE)氧化物中的痕量稀土元素[C]//全国稀土分析化学学术研讨会. 包头: 中国稀土行业协会检测与标准分会, 2015.
- [45] 于兆水, 孙晓玲, 张勤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中砷的干扰校正方法[J]. *分析化学*, 2008, 36(11): 1571-1574.
- [46] 李春华, 田玉平, 陈鹰, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定电子级氢氟酸中关键杂质元素砷、磷、硼和锌的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2019, 55(9): 1061-1065.
- [47] 何学贤, 朱祥坤, 李世珍, 等. 多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定Mg同位素方法研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(5): 441-448.
- [48] 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 5-8.
- [49] 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: 104-106.
- [50] 倪文山, 刘长森, 姚明星, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定磷灰石中稀土元素分量和总量[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 69-73.
- [51] 徐向阳. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)在水质卫生检测中应用[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(10): 2661-2665.
- [52] 施意华, 邱丽, 唐碧玉, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定离子型稀土矿中离子相稀土总量及分量[J]. *冶金分*

- 析, 2014, 34(9): 14-19.
- [53] 杨朝勇, 黄志勇, 王小如, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱(ID-ICP-MS)测定植物与人发标准物质中的铅[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(9): 1688-1691.
- [54] 秦德萍, 黄志勇, 邓志兰, 等. 土壤及蔬菜中微量汞的同位素稀释电感耦合等离子体质谱测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(2): 142-146.
- [55] 邓华阳, 吴燕梅, 陈孟君, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定水产品中多种重金属的残留量[J]. *惠州学院学报*, 2019, 39(3): 72-75.
- [56] 孙玉岭, 田阳, 蒋晓光, 等. ICP-MS法测定植物性样品中痕量稀土元素含量的研究[J]. *检验检疫科学*, 2001, 11(2): 10-12.
- [57] 倪能, 王玉功, 和振云, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定农产品土壤中痕量稀土元素[J]. *分析测试技术与仪器*, 2016, 22(1): 42-47.
- [58] 李坦平, 李爱阳. 丙二醇甲醚中超痕量金属杂质元素的ICP-MS/MS分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(2): 618-623.
- [59] 李华玲, 郑荣华, 沈加林, 等. 基体分离-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定硫化物矿石中的稀土元素和钇[J]. *分析试验室*, 2014, 33(10): 1139-1142.
- [60] 胡芳菲, 于磊, 宋永清, 等. 基体分离-电感耦合等离子体质谱法测定高纯硒中13种杂质元素[J]. *分析测试技术与仪器*, 2019, 25(2): 127-130.
- [61] 张宏康, 王中瑗, 林奕楠, 等. 流动注射分析与电感耦合等离子体质谱联用技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(12): 3988-3990.
- [62] 郝丽, 程和勇, 刘金华, 等. 微流动注射-等离子体质谱直接测定白酒中铅和镉[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(9): 1957-1963.
- [63] 吴伟明, 刘和连, 郑腾飞, 等. 三重串联电感耦合等离子体质谱法直接测定高纯氧化钆中14种稀土杂质元素[J]. *分析化学研究报告*, 2012, 43(5): 697-702.

编辑 张俊

(上接第6页)

结合兴趣, 增强了理论联系实际及动手能力, 达到综合利用专业知识加强工程应用的目的。

参考文献

- [1] Jean Pollefliet. *Electronic power control*[M]. Gent: Academia Press, 2011.
- [2] 彭启琮. 电子信息类专业教育中的实验创新[J]. *实验科学与技术*, 2003, 1(6): 11-16.
- [3] 杨贵杰. 空间矢量脉宽调制方法的研究[J]. *中国电机工程学报*, 2001(5): 79-83.
- [4] 程善美. *DSP在电气传动系统中的应用*[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [5] AKAGI H, KANAZAWA Y, NABAE A. Instantaneous reactive power compensators comprising switching devices without energy storage components[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1984, IA-20(3): 625-630.
- [6] 赤木泰文, 埃德森, 毛立赛. *瞬时功率理论及其在电力调节中的应用*[M]. 徐政, 译. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [7] 殷波, 陈允平, 邓恒, 等. α - β 坐标系下瞬时无功功率理论与传统功率理论的统一数学描述及物理意义[J]. *电工技术学报*, 2003, 18(5): 42-46.
- [8] 符晓, 朱洪顺. *TMS320 F2833x DSP应用开发与实践*[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2013.
- [9] 范勤儒, 于在河, 王朗, 等. *数字信号处理及DSP技术实验指导*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [10] 马骏杰, 尹艳浩, 高俊山, 等. *轻松玩转DSP——基于TMS320F2833X*[M]. 北京: 机械工业出版社, 2018.
- [11] PROAKIS J G, MANOLAKIS D G. *数字信号处理: 原理、算法与应用*[M]. 方艳梅, 刘永清, 等, 译. 北京: 电子工业出版社, 2014.
- [12] 高学军, 周志华, 温世伶, 等. 有源滤波器中数字低通滤波器的设计及其DSP实现[J]. *电气传动*, 2008, 38(1): 60-64.

编辑 张俊