

## 碰撞/反应池 ICP-MS 性能及应用进展

李 冰<sup>1</sup>, 胡静宇<sup>2</sup>, 赵墨田<sup>3</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 钢铁研究总院, 北京 100081;  
3. 中国计量科学研究院, 北京 100013)

**摘要:**对碰撞/反应池 ICP-MS 的性能及应用进展进行了综述。碰撞/反应池是目前四极杆 ICP-MS 首推的, 最有效的消除多原子干扰的技术, 近年来已经在痕量超痕量多元素分析、形态分析和同位素比值分析中得到很好的应用。预期在今后将继续发挥作用, 并扩大其应用范围。

**关键词:**碰撞/反应池; ICP-MS; 性能; 应用

中图分类号: O 657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2010)01-0001-11

## The Performance and Application on the Collision/Reaction Cell ICP-MS

LI Bing<sup>1</sup>, HU Jing-yu<sup>2</sup>, ZHAO Mo-tian<sup>3</sup>

(1. *National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;*  
2. *Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China;*  
3. *National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013, China*)

**Abstract:** The performance of collision/reaction cell ICP-MS and its application progress were briefly reviewed. The collision/reaction cell technology was widely accepted as the most effective way to minimize or eliminate polyatomic interferences in ICP-MS. The technology was applied to trace and ultra-trace element analysis, speciation and isotope ratio analysis. It is expected to continue to play a role in the future, and will expand its scope of application.

**Key words:** collision/reaction cell(CRC); ICP-MS; performance; application

采用 ICP-MS 测定痕量元素或同位素比值时, 多原子质谱干扰影响分析结果的准确性。自从 ICP-MS 问世以来, 一直有各种各样的研究致力于克服这个问题。除了常用的数学校正方法外, 在样品引入等离子体之前采用流动注射、色谱、电热蒸发等技术分离干扰离子, 以及一些试

图通过改变等离子体源部分的电离条件, 比如冷等离子体、屏蔽炬技术、改变等离子气或改变等离子体工作参数等以达到减少多原子形成的目的。每种技术和方法都有一定的特效性, 也有一定的局限性。比如冷等离子体对于电离能大于 8 eV 的分析离子灵敏度降低, 难熔元素的氧化

物增加,易受到等离子体中易电离元素的基体效应。混合等离子体气体的引入也会引起其他多原子干扰问题。高分辨质谱仪器内在的高分辨能力可以解决一些质谱干扰问题,但该仪器比四极杆系统昂贵,而且高分辨不能解决所有质谱干扰问题,高分辨模式时,灵敏度和分析通量有所降低。碰撞/反应池(collision reaction cell,简称CRC)技术的引入,是解决四极杆 ICP-MS 干扰问题的一个重要突破,近年来得到了广泛的发展和运用。与上述的一些物理方式(比如高分辨仪器分辨质谱的方法)相对应,碰撞/反应池技术也被称为化学分辨(chemical resolution)。化学分辨可以解决高分辨仪器不能分辨的 $^{40}\text{Ca}$ 与 $^{40}\text{Ar}$ 质谱干扰问题,同时也可以改善同位素比值分析的精密密度。

化学分辨是一种通过气相离子-分子化学,将离子束中的多原子或同质干扰粒子消除的过程。碰撞/反应池就是设置在离子透镜和四极杆质量分析器之间的,用来进行这种化学分辨过程的装置。封闭的池体内引入一种碰撞或反应性气体,粒子束中的分析离子和多原子干扰离子经过化学分辨后,由只加射频的多极杆传输元件将离子束有效地传输到质量分析器进行测定。

有关碰撞/反应池技术的研究应用已有 10 多年的历程,期间有大量基础研究和应用报道。从 1997 年推出了第一台碰撞池 ICP-MS 以来,各种类型的碰撞/反应池作为抗干扰选购件或整机配置先后出现在各个厂家的 ICP-MS 商品仪器中,并逐渐得到了广泛的应用。目前商品化的碰撞/反应池系统主要有以下 4 种类型:四极杆动态反应池(DRC, PE 公司),六极杆碰撞池(CCT,赛默飞世尔公司, X 系列),八极杆碰撞/反应池(ORS,安捷伦公司,7500 和 7700 系列)和无多极杆的碰撞反应接口(CRI,瓦里安公司,Varian820-MS)。

除 CRI 外,碰撞/反应池的结构基本是由桶状的池体构成,池体内装有多极杆,池内充入碰撞或反应气,维持在比周围真空腔内压力稍高的增压状态。零、六或八极杆系统不可以动态扫描,仅仅作为离子通道,不同质荷比的离子不选择地通过,具有很好的离子聚焦功能,待测离子损失较少,干扰离子通过碰撞/反应消除。而四极杆系统具备的动态“带通”扫描功能,可以选择特定质荷比范围的离子通过,且反应池产生的

副产物离子落在池内四极杆的带通之外,处于不稳定区域而得到排除,具有很好的灵活性。

2005 年瓦里安公司推出 Varian820-MS,采用了新颖独特的 CRI,与其他碰撞/反应池装置不同的是,该系统无多极杆离子引导装置,即没有在透镜和质谱分析器之间设置专门的碰撞/反应池,而是利用 2 个锥接口之间的空间作为反应空间,将氦气或氢气直接注入锥接口区,在分析物进入离子透镜前抑制干扰。不同模式之间可以快速切换。

## 1 碰撞/反应池技术——化学分辨

碰撞/反应池技术的原理和运用源于有机质谱分析中混合物的结构分析以及离子-分子反应的基础研究,它是靠气相离子-分子反应消除多原子干扰,达到化学分辨的目的。离子-分子反应有多种类型,如电荷转移、质子转移、原子转移、缔合反应、缩合反应、碰撞诱导解离反应等。通常,将碰撞/反应池消除干扰的方法归纳为 3 大类型,即碰撞碎裂型(collisitional fragmentation 或 collisional induced dissociation, CID)、动能歧视型(kinetic energy discrimination, KED)和化学反应型(chemical reaction, CR),用以强调和区分池体内进行物理/化学反应过程的特征。CID 采用相对较高的能量和较低的压力(碰撞条件),而反应池采用较高的压力和较低的能量(热气流条件)。

CID 模式是在所有仪器中均存在的最基本的消除干扰原理,但 CID 要求碰撞的能量高于干扰离子的键能。由于商品仪器设计上的局限性,使用最常用的 He 气碰撞时,很多键能较高的干扰离子无法达到很好的消除。为此,一些商品仪器引入 Xe、Ar 等质量较大的碰撞气体以加强碰撞效果,如用于消除 S、P 等所受到的干扰。然而,负面效应使目标元素的灵敏度损失较大,应用范围不大。

KED 是利用干扰离子一般为分子离子,碰撞截面大于单原子离子的目标元素,因此在碰撞池中飞行时被碰撞的几率较大,其动能损失也较大,当四极杆相对于碰撞池设置的势能阱高于干扰离子动能时,这些干扰离子无法进入四极杆而消除。目标离子由于被碰撞次数少,动能损失少,大部分可以越过势能阱进入四极杆被最终检测。KED 工作方式的有效性取决于干扰分子离

子与目标待测离子的能量差别,利用干扰分子离子的碰撞截面比待测目标离子大而达到消除干扰的目的,因此对于不同类型的干扰没有特定选择性,均可以采用基本相同的工作条件来消除。例如,  $\text{ClO}^+$  对  $\text{V}^+$  的干扰、 $\text{ArO}^+$  对  $\text{Fe}^+$  的干扰,  $\text{CaCl}^+$  和  $\text{ArCl}^+$  对  $\text{As}^+$  的干扰,虽然干扰不同,目标元素也不同,但可以用同一条件消除干扰,这适用于基体复杂,干扰类型多的环境、食品、临床等样品。Agilent 7700 系列 ICP-MS 特别强调了 KED 功能。对于碰撞截面相近的干扰, KED 消除效果较差,例如  $\text{Ar}^+$  对  $\text{Ca}^+$  的干扰就不能用惰性的碰撞气体通过 KED 消除。

对于用 CID 或 KED 方式消除干扰效果不足的特定元素,纯  $\text{H}_2$  气,  $\text{H}_2/\text{He}$  混合气、 $\text{NH}_3/\text{He}$  混合气、纯  $\text{O}_2$  气,纯  $\text{NH}_3$  气、纯  $\text{CH}_4$  气等具有反应性的气体常被用于消除干扰,即化学反应(CR)型。不同的商品仪器均可引入上述不同反应气体进行干扰消除,但使用纯  $\text{NH}_3$  气时需要抗腐蚀装置以防止损害仪器。

反应模式主要是基于热离子-分子反应,取决于特定的热力学和动能,所以与 CID 和 KED 过程不同,它具有高度特效性(高选择性)。当反应条件适合时,具有极强的消除干扰能力。化学反应消除干扰的负面效应是针对不同的干扰需要选择不同的反应气体和反应条件,对使用者的操作水平要求较高,而且化学反应可能产生一系列副反应产物和未知的新干扰。动态反应池(DRC)与其他碰撞/反应池的最大差别在于排除副反应产物离子的方法不同。前者是利用质量歧视效应(带通作用)排除副反应产物(区别不同质量范围质荷比的离子);而其他碰撞/反应池是利用动能歧视效应区别与目标元素具有相同质量而动能不同的干扰离子。在日常分析工作中, DRC 带通作用或动态扫描作用使其在消除复杂副反应产物上有很好的灵活性,因此在使用高反应活性且副产物较复杂的氮气和甲烷时有一定的优越性。对于其他碰撞/反应池,经常通过与简单的  $\text{H}_2$  反应或电荷转移消除一些氩分子离子(如  $\text{Ar}^+$ 、 $\text{ArO}^+$ 、 $\text{ArC}^+$ 、 $\text{ArN}^+$ 、 $\text{ArH}^+$ 、 $\text{Ar}^{2+}$  等)的干扰,其他反应气体的使用一般是针对特定样品的特定元素,以避免过分复杂的副产物。

有关碰撞/反应池技术发展初期的基础研究很多。Tanner 等系统研究了在离子-分子反应

的热力学过程中 Rf 场能量分布<sup>[1]</sup>,池内干扰物的降低过程<sup>[2]</sup>以及分析性能的最佳化<sup>[3]</sup>。

## 2 碰撞/反应池的性能

除 DRC 外,其他碰撞/反应池通常使用 He 或  $\text{H}_2$  以及它们的混合气,操作简单,尤其是 ORS,一般推荐采用 He(纯碰撞)模式。应用 He 纯碰撞模式消除干扰时,不同浓度的复杂基体干扰一致降低。He 为惰性气体,在反应池中不会形成新的干扰物,待测元素也不因副反应而损失。反应池内未形成新的副反应产物离子,就不需要一种动态的或扫描消除副反应产物。该方法设置简单,可以在同一操作条件下进行多元素和多种不同样品基体的分析。同时,因其消除干扰的能力并不局限于某种特定的基体或干扰,使得 He 模式成为一种有用的筛选工具,可用于对高基体未知样品进行无干扰的半定量分析。对于受碳和氯化物基体干扰的元素,当使用常规 ICP-MS(或无碰撞/反应气)时,背景等效浓度(BEC)和检测限(DL)受到严重影响。比如, $^{52}\text{Cr}$  的 BEC 在未消除干扰条件下为  $526 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (ArC 干扰),但在 He 消除干扰模式下可达  $0.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (降低了 7 514 倍)。He 碰撞模式的普遍适用性实际上是一种折中条件,这意味着相应的不同元素的灵敏度和 BEC 只是折中效果,一些轻质量元素灵敏度下降较大。然而,新一代 Agilent 7700 系列 ICP-MS 的纯 He 碰撞作用已经可以在 2% 盐酸,同一工作参数下,同时使受严重干扰的 V、Cr、Fe、As、Se 等元素均达到小于  $10^{-11}$  的检测限,这对于常见的环境、食品、临床等样品已经足够了。纯 He 气体消除干扰特性使得该仪器可以只用一种参数分析常见样品的常见目标元素,无需针对不同元素和不同样品开发不同的方法,也无需考虑目标元素是否受到干扰或受到何种干扰,甚至针对海水这样复杂的、高盐基体也是如此。ORS 除了对复杂高基体样品和多元素分析具有极宽适用性的 He 模式外,对于个别受到极强的已知等离子体 Ar 基体形成的分子离子干扰元素,如 Ca 的同位素 ( $m/z$  40, 与  $^{40}\text{Ar}$  重叠)以及 Se 的同位素 ( $m/z$  78 与 80, 与  $\text{Ar}_2$  多原子离子重叠),ORS 也可以采用更高效反应消除干扰模式。对此类干扰而言,  $\text{H}_2$  是一种极为理想的反应气,因其与 Ar 基的干扰粒子反应迅速,而待测元素的反应极

慢甚至不反应。因此,可将干扰降至仪器本底噪音水平,使上述难分析元素的检测限达  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $10^{-12}$ ) 水平。有时,  $\text{NH}_3/\text{He}$  混合气、 $\text{O}_2$  等其他反应气体也被使用。然而,这些反应气体一般是针对特定行业的特定样品和元素,例如半导体行业的高纯试剂、高纯材料和高纯金属等。在这些特定应用中对多元素同时分析,一般是根据需要在标准模式(无气体)和碰撞/反应模式之间切换。在半导体行业分析中,为了达到最佳的消除干扰效果,根据样品类型的不同,数据采集常采用的 ORS 模式有:氦模式、氢模式、无气体模式(标准模式)和冷等离子体模式。

一般情况下,六极杆的 CCTICP-MS 使用  $\text{H}_2/\text{He}$  混合气体消除干扰,但也常使用高活性气反应模式,比如  $\text{NH}_3/\text{He}$  模式测定 HCl 介质中的 Cr 和 V;  $\text{H}_2/\text{He}$  模式测定 HCl 介质中的 As 和 Se,也常采用加入氧气的反应模式,在无动能歧视的条件下(六极杆偏压大于四极杆偏压)测定一些元素。例如用氧气反应模式测定含 Mo 溶液中的 Cd,减少 MoO 对 Cd 的干扰(六极杆偏压  $-5 \text{ V}$ ,四极杆偏压  $-10 \text{ V}$ )。CCT 模式下, $^{111}\text{Cd}$  的 BEC 比标准模式提高 500 多倍。同样,Zr 基体中 Cd 的测定也可以通过氧化反应将 Zr 形成的氧化物除去。采用  $\text{NH}_3/\text{He}$  的 CCT 模式降解  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  测定 V 时,加入 1%  $\text{NH}_3$  (流速  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 对 V 的灵敏度没有损失。CCT 检测  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$  的检出限(S)为  $0.5 \times 10^{-9}$ 。CCT-ED 加入氧气测定 Hf 基体中的 Pt 和标准模式的 BEC 比值可达 5 个数量级。CCT 中的反应模式也可以利用动能歧视控制副反应产物离子。

反应池消除干扰的过程和应用远比碰撞池复杂,需要考虑反应气和反应条件的选择,有人称 DRC 装置为 ICP-MS 中在线消除多原子干扰的试管“on-line test tube”,“试管”中发生的气相化学反应是复杂的,需要控制好才能达到预期的目的。所以,需要有一个“cookbook of recipes”,为不同类型基体和分析元素选择合适的方法。一旦选择了最佳的反应气和操作条件,DRC 的消除干扰效率非常高,可以获得很好的检出限。大量的实验和应用证明, $\text{NH}_3$  是一种非常有效的消除氦基多原子离子干扰的反应气。

利用化学反应解决干扰问题,通常有两种途径,一种是让干扰离子形成新的干扰物,避免其干扰分析离子的质量;另一种是让分析离子形成

新的多原子离子,测定其多原子离子质量。碰撞/反应池常用的 3 种反应是电荷转移,质子转移和氧化反应。利用哪一种反应取决于相关离子的热力学性质。如果是放热反应,那么  $\Delta H_r < 0$ ,反应向环境释放能量,允许热力学反应发生。如果是吸热反应,那么  $\Delta H_r > 0$ ,反应从环境中吸收能量,不允许发生热力学反应。例如 P 和 S 与氧的反应焓变 ( $\Delta H_r$ ) 分别是  $-298.9$  和  $-26.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,为放热反应;而  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NOH}^+$  的反应焓变是  $240.3$  和  $80.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,为吸热反应,所以加入氧气后只能形成 PO 和 SO。Ti 会对 PO 和 SO 有干扰,但由于 Ti 的反应焓是  $-193.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,所以在加入氧气后与 P、S 一样,也能形成氧化物,从而避开了要监测的分子质量。不同反应气体也有很大差别,例如同样是 P 和 S 的干扰问题,有人对多种气体做了比较: $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  氧化反应; $\text{CH}_3\text{F}$  氟化反应; $\text{CH}_3\text{Cl}$  氯化反应; $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  甲基化反应。但结果表明,其背景相当浓度值和检出限比  $\text{O}_2$  差很多倍<sup>[4]</sup>。

离子-分子反应一般具有很高的效率和专一性,所以分析离子的传输效率不受影响,即可以保持良好的灵敏度水平。高选择性反应可以将干扰降低  $10^7$ ,这种分辨能力远远超出仪器的物理分辨。干扰的排除导致了检出限的显著改善,尤其是对于那些常规 ICP-MS 难以测定的困难元素(如 Fe、Ca、K、Cr、As 和 Se)。

放热反应一般在接近碰撞速率时进行(概率为  $0.1 \sim 1.0$ )。以  $\text{ArO}^+/\text{Fe}^+$  为例:CO 已被证实是一种适合解决  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  对  $^{56}\text{Fe}^+$  干扰问题的中性试剂。 $\text{ArO}^+$  与 CO 反应形成  $\text{CO}_2$  的速率很快,为  $5.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,相当于反应系数 0.65(即每 3 次碰撞就有 2 次发生反应)。而  $\text{Fe}^+$  与 CO 的反应速率  $\leq 2.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,相当于每碰撞 4 000 次还不足以发生 1 次反应。由此可以假设,如果在池内加入 CO 气体, $\text{ArO}^+$  和  $\text{Fe}^+$  在传输途径中同样经历 10 次碰撞的话, $\text{ArO}^+$  的强度将会降低 36 000 倍,而  $\text{Fe}^+$  的强度最多降低 0.25%,这意味着大大改善了  $^{56}\text{Fe}^+$  的信噪比。原子转移反应是一种常用的避免干扰的途径。高强度的 Ar 基干扰离子,比如  $\text{Ar}^+$ 、 $\text{Ar}^{2+}$ 、 $\text{ArO}^+$ 、 $\text{ArN}^+$ 、 $\text{ArCl}^+$ 。 $\text{ArC}^+$  是最常见的多原子干扰,具有较高的第一电离电位(IP)。这类干

扰可以通过采用较低电离能的中性粒子的电荷转移反应有效消除。选择的反应气电离能应介于干扰物和分析物之间,通常采用的电荷转移气体是  $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_4$ 。还有一种情况就是干扰物和分析物的 IP 差别不显著,比如  $^{90}\text{Zr}$  (IP=6.84 eV),  $^{90}\text{Y}$  (IP=6.22 eV),  $^{90}\text{Sr}$  (IP=5.695 eV)。但采用 ICP-DRC-MS,  $\text{O}_2$  为反应气时,可以限制 Zr 和 Y 的干扰,并测定含 Zr/Y 大于 Sr 10 000 倍时的 Sr。另一个例子是  $^{87}\text{Rb}^+$  (IP=4.18 eV),  $^{87}\text{Sr}^+$  (IP=5.70 eV), 用  $\text{N}_2\text{O}$  可以解决问题,  $\Delta H_r(\text{Sr}^+) = -131.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Delta H_r(\text{Rb}^+) = 138.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Sr 是放热反应, Rb 是吸热反应,所以 Sr 的反应很快,而 Rb 不反应。目前已有关于离子-分子反应速率信息的数据库<sup>[5]</sup>。反应程度取决于操作条件,受离子动能的影响,也受反应气体分子的极性和偶极矩、反应气的复杂性(自由度)、反应气体的压力、离子和中性粒子的质量、池体的某些设计特征(包括长度、Rf 的振幅和频率)的影响<sup>[6]</sup>。

采用不同的反应途径对相同分析元素的效果不同。例如,采用轴向电场的 DRC 测定生物样品中的 P 和 S,加入氧气使 P 和 S 形成  $\text{PO}^+$  和  $\text{SO}^+$ ,轴向电场使氧化物产率的传输效率提高 4~6 倍, P 和 S 的检出限分别为  $0.06$ 、 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[7]</sup>。采用 CCT 的 He- $\text{H}_2$ -Xe 混合气直接测定  $^{32}\text{S}^+$  和  $^{34}\text{S}^+$ ,  $m/z$  32 的背景降至约  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 硫的检出限为  $20 \sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[8]</sup>。但若采用 CCT 技术将 S 转化成  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ , 其检出限为  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与 DRC 采用  $\text{SO}^+$  测定的结果差别不大。

采用离子-分子反应的 DRC 技术减少了潜在的干扰问题,扩大了同位素比值分析的应用范围,但 DRC 的一些工作参数会不会影响质量歧视效应呢? Vanhaecke 等<sup>[9]</sup>系统地研究了仪器参数和基体成分的影响。结果表明,各种 DRC 参数,如碰撞或反应气流速、带宽的设置都将影响质量歧视效应,认为这种影响可能与池内发生的分馏效应有关,是池内的分子化学反应中碰撞损失、空间电荷效应以及离子的动能效应。采用外标法可以获得更为可靠的结果,而内标法效果不好。基体组成对质量歧视也具有显著的影响,采用基体匹配的同位素外标校正法或分离基体可以克服这些缺点。

在碰撞/反应池的反应气中加入非反应性气

体 Ne,可以改善同位素比值分析精密度和准确度。气体分子的碰撞增加了池内分析离子的平均停留时间,离子在一定时间内实际上得到了均匀混合,使信号的短期波动得到了阻尼,因此可以改善信号的精密度<sup>[10]</sup>。反应气的质量对质量歧视效应也有影响,选择较重的气体(如 Ar)会导致较高的碰撞诱导质量歧视效应<sup>[9]</sup>。

碰撞/反应池不仅能有效地消除干扰,还具有其他优点。比如可以在消解中使用盐酸、硫酸或其他酸提高难分解元素的分解效率,不会产生氯或硫基对一些元素(如 As、Cr、Se、V、Zn 等)的干扰;由于可以在样品和标准中加入盐酸,改善了 Ag、Hg、Sb、Sn 和铂族元素的稳定性;可以选择最高丰度的同位素以获得最高灵敏度,或选择多同位素以获得绝对数据可靠性。

碰撞/反应池技术在限制和消除干扰方面具有优势,但该技术并不能简单地解决所有干扰问题。对于复杂的样品类型和特定的干扰元素、分析元素,所要求的碰撞或反应条件是不同的。例如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  都可以有效消除  $\text{ArO}^+$  对  $^{56}\text{Fe}^+$  的干扰,但  $\text{N}_2\text{O}$ 、NO 和  $\text{C}_2\text{H}_4$  不适合消除  $\text{ArO}^+$  对  $\text{Fe}^+$  的干扰。同样,CO 气体可以有效消除  $\text{Ar}_2^+$  对  $\text{Se}^+$  的干扰,而  $\text{ClO}^+/\text{V}^+$  的问题则不同。实验表明,  $\text{ClO}^+/\text{V}^+$  都与  $\text{NO}_2$  反应,其速率相似,因此不能起到化学分辨的作用。但当加入  $\text{O}_2$  后,  $\text{V}^+$  迅速与  $\text{O}_2$  反应形成  $\text{VO}^+$ , 而  $\text{ClO}^+$  与  $\text{O}_2$  不反应,因此可以利用该反应测定  $\text{VO}^+$  (质量 67),避免  $\text{ClO}^+$  的干扰<sup>[6]</sup>。

### 3 碰撞/反应池技术的应用进展

前几年有关碰撞/反应池技术的基础研究较多,应用量子化学计算碰撞/反应池中发生的各种基本过程,这种途径与早期曾采用的经验方法不同,使碰撞/反应池技术更加科学化。目前仍有许多应用方面的文章发表,这表明 CRC-ICP-MS 已经成为一种常规的分析技术。碰撞/反应池技术扩展了 ICP-MS 的应用范围,对一些特殊基体和难分析元素起着重要作用。

目前各种类型的碰撞/反应池技术应用较多,涉及的样品基体类型以及分析元素也很宽,既有元素含量分析,也有同位素比值分析。多种联用分析技术的应用也有不少报道,例如色谱、毛细管电泳等技术和 ICP-MS 联用的元素形态分析;激光剥蚀-ICP-MS 同位素比值分析和地

质定年测定;电热蒸发-ICP-MS等。测定的元素范围也很宽,比如Ca、Fe、K、Mg、Cr、V、S、P、Si、Cd、Hg、As、Se等。

### 3.1 半导体应用

在半导体行业中,利用碰撞/反应池技术可以直接分析痕量Fe、Ca、K三个元素,检出限 $\leq 1 \times 10^{-12}$ 。

高纯GaAs晶片中超痕量杂质的测定,样品用王水蒸汽(210℃)处理,Ga和As在45min内几乎定量挥发(>99.8%)。基体挥发后,用ICP-DRC-MS测定杂质,NH<sub>3</sub>作反应气,消除<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C、<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O对<sup>52</sup>Cr和<sup>56</sup>Fe的干扰,Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Ag、Cd、Ba和Pb的回收率为94%~101%(Ag和Cr为80%)<sup>[11]</sup>。

采用DRC ICP-MS测定高纯Ge和Se中的杂质,Ueng等<sup>[12]</sup>用王水蒸汽挥发基体Ge,HCl:HNO<sub>3</sub>(72:1)挥发Se基体,NH<sub>3</sub>作为反应气,消除<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>OH<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、

<sup>40</sup>Ar<sup>74</sup>Ge<sup>+</sup>对<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup>、<sup>56</sup>Fe<sup>+</sup>、<sup>114</sup>Cd<sup>+</sup>的干扰。

Agilent公司在每个时期都为半导体行业高纯试剂和材料分析推出专用的ICP-MS型号,包括HP4500-300、7500s、7500cs和7700s,这些型号的标准技术是屏蔽炬冷等离子体技术(shield torch cool plasma),在半导体和高纯材料分析中应用广泛。然而,这个行业最新的挑战来自于高纯硫酸、盐酸、磷酸以及硅材料中超痕量杂质的分析,尤其是Cu、Zn、Ti、V、As、Cr、Mn等关键元素受到S、P、Cl、Si等复合多原子离子的严重干扰,这是屏蔽炬技术无法解决的,列于表1。7500cs和7700s均为配置ORS碰撞/反应池技术的新型号,采用He碰撞模式或NH<sub>3</sub>反应模式来消除表1中元素的干扰,使这些受干扰的关键元素检测限均达到10<sup>-11</sup>量级,可以用20% HCl、10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、0.1% Si直接进样分析,避免了复杂的样品前处理流程。

表 1 半导体材料中受干扰的元素和干扰分子离子

Table 1 The disturbed elements and interference molecular ion in semiconductor materials

目标元素	质量数	Si	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Ti	46, 47, 48, 49, 50	<sup>30</sup> SiO, <sup>29</sup> SiOH, <sup>28</sup> SiF, <sup>30</sup> SiOH <sup>29</sup> SiF, <sup>28</sup> SiFH, <sup>30</sup> SiF, <sup>29</sup> SiFH		SN, SNH, SO <sub>2</sub> , SN, SOH, SOH <sub>2</sub>	PNH, PO, POH, POH <sub>2</sub>
V	51	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O			
Cr	50, 52	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> OH, <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O	SO	—	
Co	59			SCNH	PCO, PN <sub>2</sub>
Ni	60	<sup>28</sup> SiO <sub>2</sub>		SCO	PN <sub>2</sub> H
Cu	63, 65	<sup>28</sup> SiOF, <sup>30</sup> SiO <sub>2</sub> H <sup>30</sup> SiOF, <sup>29</sup> SiOFH		SNOH, SO <sub>2</sub> H, S <sub>2</sub> H	PO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> H, PO <sub>2</sub>
Zn	64, 66	<sup>29</sup> SiOF, <sup>28</sup> SiOFH <sup>28</sup> SiF <sub>2</sub> , <sup>30</sup> SiOFH <sup>30</sup> SiF <sub>2</sub> , <sup>29</sup> SiF <sub>2</sub> H		SO <sub>2</sub>	PO <sub>2</sub> H
As	75		<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl		

### 3.2 环境应用

在环境应用中,生物样品经常需要测定S和P这两个元素。常规ICP-MS直接测定S和P具有一定难度,一是因为这两个元素的电离度较高(10.4~10.5 eV),灵敏度差,需采用丰度最大的同位素测定(<sup>31</sup>P 100%和<sup>32</sup>S 95%);二是这两个同位素会受到来自N、H、O的干扰(<sup>15</sup>N<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H、O<sub>2</sub>)。生物样品中一般含

大量的C、N、Cl(来自HCl),会对P的测定造成干扰。利用DRC,加入氧气使P和S分别形成<sup>47</sup>PO<sup>+</sup>和<sup>48</sup>SO<sup>+</sup>氧化物,测定P和S的氧化物以及磷硫比值,为环境和临床应用提供了新方法<sup>[13]</sup>,也可以用于体外酪胺酸激酶中磷蛋白的分析。如果样品中含有大量钙,<sup>48</sup>Ca(0.18%丰度)会影响<sup>48</sup>SO<sup>+</sup>的测定,这种情况下可以选择<sup>50</sup>SO<sup>+</sup>测定。

Wu 等<sup>[14]</sup>用 DRC-ICP-MS 测定食品中的 Ca 和 P。使用  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ CH}_4$  反应气,消除  $^{40} \text{Ar}^+$  对  $^{40} \text{Ca}^+$  的干扰,再采用  $\text{O}_2$  反应气将  $^{31} \text{P}$  氧化成  $^{31} \text{P}^{16} \text{O}^+$ , 在质量 47 上测定 P 的含量。Ca 和 P 的检出限分别为 0.2 和  $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Jarrett 等<sup>[15]</sup>用 ICP-DRC-MS 测定尿中的镉,采用 DRC 限制钼对镉的多原子干扰。

Leonhard 等<sup>[16]</sup>采用八极杆碰撞/反应池 7500c 系统测定了海水中痕量 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb 和 U 等元素。海水标准参考物质 NASS-5 和 SLEW-3 的分析值和标准值误差在  $\pm 20\%$  以内,样品无需分离富集,简单稀释 10 倍后直接测定。选择适当的反应气和碰撞气,大大降低了海水基体元素形成的诸如  $\text{ArCl}^+$  和  $\text{ArNa}^+$  的严重质谱干扰,使 U 的检出限达到  $0.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , As 和 Fe 的检出限达  $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。无内标校正的仪器测定稳定性实验表明,稀释 10 倍的海水在 150 min 连续测定期间,所有测定的  $m/z$  值信号降低大约 7% (盐类在锥口的沉积引起),但相对标准偏差 (RSD) 不超过  $\pm 3\%$ , 4 h 的 RSD 不超过  $\pm 6\%$ 。在最新的研究报告中,这些分析性能得到进一步提高,尤其是配合 HMI 高盐进样装置使用,海水这样的高盐度样品可以直接进样分析,受到严重干扰的 Fe, Co, Cr, Mn, As, Cu, Zn, V 等元素可以检测到低至  $0.1 \times 10^{-9}$  量级。

道路尘土中 Pt 的测定是近年来环境研究的热点,但 ICP-MS 直接测定 Pt 时,194~196 三个 Pt 同位素都受 HfO 的质谱重叠干扰。Kan 等<sup>[17]</sup>使用  $\text{NH}_3$  作为反应气,成功地消除了 HfO<sup>+</sup> 对 Pt 的干扰,  $5 \times 10^{-8}$  Hf 产生的 HfO 干扰强度计数率能从 2 963 降低到 18,使道路尘土中 Pt 的检出限为  $8 \sim 10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在收集香港道路尘土样品中, Hf 浓度约为  $0.9 \sim 2.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Pt 浓度约为  $205 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 所以 HfO 的干扰是不能忽视的。有文献采用经验方法校正 HfO 的干扰,但准确性有限。

常规 ICP-MS 由于受  $\text{Ar}^{2+}$  的干扰,痕量和超痕量 Se 和 As 的直接检测较为困难。碰撞反应池技术为临床和环境研究领域开启了一条可靠的检测途径。有机碳基体中 Cr 的测定受 ArC 多原子干扰,用 DRC 可以消除,在含 0.12% 有机碳基体中, Cr 检出限低于  $10^{-12}$ 。

### 3.3 地质应用

地质样品中金、铂、钨、铼、钨的测定: Au 的干扰有  $\text{TaO}^+$ 、 $\text{HfO}(\text{H})^+$ , Pt 的干扰有  $\text{HfO}^+$ ,  $^{105} \text{Pd}$  的干扰有  $^{65} \text{CuAr}^+$ 、 $^{103} \text{Rh}-^{63} \text{CuAr}^+$ , 加入  $\text{CH}_3\text{F}$  使分析离子形成一种复合离子测定。例如使金形成  $\text{AuCH}_3\text{F}^+$  ( $m/z$  231), Pt 形成  $\text{PtCHF}^+$  ( $m/z$  226) 测定,避开了干扰。Ru 的所有同位素都存在 Ni 和 Cu 与 Ar 的多原子离子干扰,加入  $\text{NH}_3$  可以消除干扰。含 Cu 高的样品,  $\text{ArCu}^+$  严重干扰  $^{103} \text{Rh}$  的测定,比如 PTM-1Ni-Cu Matte 冰铜标准物质中的 Rh, 证书值是  $0.94 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 用标准模式测定结果是  $4.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 但使用 DRC 模式后,测定结果是  $0.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与证书值非常接近。

Ejnik 等<sup>[18]</sup>加入  $\text{O}_2$  将  $^{235} \text{U}$  和  $^{238} \text{U}$  分别转化成  $^{235} \text{UO}^{2+}$  和  $^{238} \text{UO}^{2+}$  进行测定,避免了 234.8 多原子对  $^{235} \text{U}$  的干扰,转化率大于 90%。Vais 等<sup>[19]</sup>利用 DRC 的缩合反应测定铜系和镧系元素,将测定元素转化成氧化物测定 ( $\text{UO}^{2+}$ 、 $\text{ThO}^+$ 、 $\text{NdO}^+$  和  $\text{PrO}^+$ ), 提高了灵敏度。例如 U 的检出限  $0.022 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  比标准模式  $0.22 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  提高了 1 个数量级。伴随着碰撞聚焦可增加离子的传输效率,提高灵敏度。地质样品中 Sr 的测定会遇到 Zr 和 Y 的干扰,采用 DRC 将 Zr、Y 转化成氧化物,可以测定高浓度 Zr、Y 基体中的 Sr<sup>[20]</sup>。

Si 的测定由于存在着多原子干扰,使信噪比变差。加入  $\text{NH}_3$  反应气可以消除  $^{12} \text{C}^{16} \text{O}^+$  和  $^{28} \text{N}^{2+}$  对  $m/z$  28 的干扰,信噪比提高了 1 个多数量级,可以直接测定钢中  $2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Si}^{[21]}$ 。 $^{47} \text{Ti}^{16} \text{O}^+$ 、 $^{49} \text{Ti}^{16} \text{O}^+$  和  $^{47} \text{Ti}^{18} \text{O}^+$  干扰  $^{63} \text{Cu}^+$  和  $^{65} \text{Cu}^+$ , 采用  $\text{NH}_3$  消除 Ti 的多原子对 Cu 的干扰。检测质量 99 处的聚合离子  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ , Cu 的检出限是  $0.015 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[22]</sup>。

### 3.4 ICP-MS 联用技术中的应用

动态碰撞/反应池技术在激光剥蚀 ICP-MS 中也有不少应用。Günther 等<sup>[23]</sup>研究了 LA-DRC-ICP-MS 在测定单个流体和熔融包裹体中多元素瞬时信号的测定能力,并与常规 ICP-MS 进行对比。结果表明, DRC 非常适合瞬时信号的多元素同时测定,与标准模式的结果相当。氢气有效地消除了 Ar 基多原子干扰离子, Ca 提高了 2.5 个数量级, Fe 提高了 20 倍。

Hattendorf 等<sup>[24]</sup>采用氨气和氢气的 DRC

进行激光剥蚀系统干扰消除实验,为了增强 DRC 的热化作用,采用 He、Ne、Xe 作为缓冲气。结果表明,氦气比氢气的反应速率高,同时氦气与分析离子的副反应也较高,导致分析离子的损失。氢气的反应速率虽低一些,但副反应产率低,能保持较高的分析离子灵敏度,因此对测量时间短的方法比较适合,比如激光剥蚀或 ETV。作者用实验证实了 DRC 对于激光剥蚀法的效果,石英样品中的 Ca 和 Cr 基体中的 Nb 分别受氫离子或氫基离子的干扰。使用 DRC 后,由于降低了背景,可以用丰度最高的同位素测定,石英中 Ca 的检出限比常规 ICP-MS 降低了 2 个数量级,Cr 基体中 Nb 的准确度也得到了改善。

在常规 ICP-MS 中, $^{103}\text{Rh}^+$  的测定受  $^{206}\text{Pb}^{2+}$  的干扰,使用  $\text{NH}_3$  作为反应气消除干扰,LA-ICP-DRC-MS 的测定结果和参考值的误差  $< 10\%$ ,Pt 和 Rh 的精密度一般在  $10\%$  范围内,Pd 的差一些,大约为  $15\%$ <sup>[25]</sup>。

$\text{NH}_3$  的 DRC 模式在电热蒸发 ICP-MS 分析中也有应用。用  $\text{NH}_3$  的 DRC 模式消除电热蒸发(ETV)ICP-MS 中碳基多原子干扰。 $\text{NH}_3$  能有效地消除对 Cr 和 Mg 的干扰,而对 Si 的干扰不能完全消除,但得到的检出限比常规 ICP-MS 有很大改善<sup>[26]</sup>。

利用悬浮液电热蒸发法进样,DRC-ICP-MS 同位素稀释法测定奶粉中的 Cr、Zn、Cd、Pb,抗坏血酸作为基体改进剂增强离子信号。用  $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$   $\text{NH}_3$  作为反应气,Cr、Zn、Cd、Pb 检出限分别为 3、37、0.2、2  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[27]</sup>。Danadurai 等采用流动注射氢化物发生法 ICP-DRC-MS 测定镍基合金中的 Se,甲烷作为反应气( $0.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ),消除氫基干扰离子对  $^{78}\text{Se}$  和  $^{80}\text{Se}$  的干扰。检出限为  $0.003 \sim 0.007 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对于原始合金样品相当于  $3 \sim 7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在样品溶液中加入  $1\%$  硫脲和  $1.5\%$  柠檬酸作屏蔽剂,掩蔽 Ni 和其他过渡金属对氢化物发生过程的干扰,使 Se 的信号强度增强  $210\%$ <sup>[28]</sup>。

### 3.5 形态分析应用

硒的形态分析非常重要,但 Se 的准确测定因多原子干扰问题存在困难。Se 的同位素  $m/z$  74、76、78、80 会受到氫的多原子干扰,使用甲烷为反应气,使受到氫干扰的  $m/z$  74、76、78、80 干扰强度降低了大约 5 个数量级,可以测定硒的 6 个天然同位素。HPLC-ICP-DRC-MS 测定 Se

的检出限可达  $3 \sim 5 \text{ pg}$ ,可以测定硒形态和同位素组成<sup>[29-31]</sup>。Xu 等<sup>[32]</sup>采用 ICP-DRC-MS 测定人血浆中硒标记蛋白,测定了 5 种硒形态,包括硒蛋白磷(SeIP),谷胱甘肽氧化酶(GPx),selenoalbumin(SeAlb),2 种未知的硒形态( $U_1$  和  $U_2$ )。Larsen 等<sup>[33]</sup>采用 ICP-DRC-MS 测定 HPLC 分离的 12 种硒的形态,该方法应用于测定酵母和藻类中硒的形态。由于采用了 DRC,可以用丰度最高的  $^{80}\text{Se}$ ,硒检出限比常规 ICP-MS 采用  $^{82}\text{Se}$  提高了大约 3 倍。用阴离子交换色谱氢化物发生 DRC-ICP-MS(AEC-HG-ICP-DRC-MS)测定雨水和海水样品中无机硒形态硒酸盐和硒氰酸盐,研究了用甲烷消除氫聚合物  $^{40}\text{Ar}^{2+}$  的干扰,用  $\text{NH}_3$  限制  $\text{HBr}^+$  的干扰<sup>[34]</sup>。

人类越来越多的接触钒元素,一是通过环境(如含钒的煤或油的燃烧,不锈钢),二是通过药物治疗(一些钒的形态呈现似胰岛素的性质,钒可能有抗癌作用)。但钒酸盐及其衍生物有毒,其毒性取决于传输机理和目标器官,因此引起人体流体和组织中钒的化合物形态分析的兴趣。但生物样品中 V 的测定会遇到多原子干扰,影响其准确测定。由于 Cl 是基体成分,测定  $^{51}\text{V}$  的干扰主要是  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ,其次还需要考虑  $^{34}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$ 。Chéry 等<sup>[35]</sup>采用 DRC-ICP-MS 测定血液中治疗水平 V 的形态,体积排阻色谱在线分离,用生理盐水( $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl)稳定色谱分离期间 V 的形态(用钒酸盐孵育的血液样检测到了血液中以转铁蛋白结合的 V 和  $\text{V}^v$ )。对各种气体(甲烷、一氧化碳、氨、氧气、氫气和氫气混合气)进行比较,结果表明氫气效果最好。加入氧气可以测定  $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$ ,但检出限比在  $\text{NH}_3$  反应条件下直接测定  $^{51}\text{V}^+$  差一些。Liu 等<sup>[36]</sup>在 DRC 中加入  $\text{NH}_3$  作为反应气,干扰强度降低了大约 4 个数量级。 $^{51}\text{V}$  的检出限是  $0.006 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利用反向色谱与 ICP-MS 联用,成功地测定了 V 的形态( $\text{V}^{IV}$  和  $\text{V}^V$ )。

Cr 的形态分析中存在多原子干扰。Chang 等<sup>[37]</sup>利用反向色谱与 ICP-MS 联用测定 Cr 的形态,当使用  $0.65 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$   $\text{NH}_3$  为反应气时, $^{52}\text{Cr}$  和  $^{53}\text{Cr}$  的干扰强度( $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ )降低了大约 3 个数量级。LC 流出的  $^{52}\text{Cr}$  峰面积测量重现性优于  $2\%$ , $\text{Cr}^{\text{III}}$  和  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  基于峰高计算的检出限分别为  $0.063$  和  $0.061 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。应用于实际水



样时,样品用 LC 流动相稀释 2 倍后测定,水样 Cr 形态加标回收率达 90%~110%。用毛细管电泳和 ICP-MS 联用技术测定 V、Cr、Fe 的形态时,采用 DRC 技术消除多原子干扰,改善了元素形态分析的检出限和可靠性<sup>[38]</sup>。

### 3.6 同位素比值应用

由于多原子的干扰,有些同位素比值分析很难准确测定。例如,用四极杆 ICP-MS 很难测定硫同位素比值,因为高强度的  $O^{2+}$  和  $NO^+$  分子离子干扰<sup>32S</sup> 和<sup>34S</sup> 的测定。如果使用六极杆 CCT 技术,加入 He-H<sub>2</sub>-Xe 混合气大大降低了干扰,使  $m/z$  32 的背景降至约  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,硫的检出限达  $20 \sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,硫同位素比值分析精密度和准确度得到改善<sup>[39]</sup>。

Rb/Sr 地质定年中,如采用 DRC 化学分辨法解决质谱干扰问题,可直接使用四极杆 ICP-MS 进行 Rb/Sr 地质定年,与 TIMS 结果吻合很好<sup>[40]</sup>。以往是采用阳离子交换色谱方法分离 Rb,然后用数学公式校正残余 Rb 的干扰。加入 CH<sub>3</sub>F 为反应气,约 80% 的 Sr<sup>+</sup> 转化成 SrF<sup>+</sup>,是放热反应( $\Delta H_r = -103.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),反应速度快,将 Sr<sup>+</sup> 转化成 SrF<sup>+</sup> 测定,绕开了<sup>87Sr</sup> 和<sup>87Rb</sup> 的同质异位素重叠干扰,不需要在分析前将 Sr 和 Rb 分离。将 CH<sub>3</sub>F 和 Ne 混合加入作为碰撞气,同位素比值测定的准确度和精密性也得到了改善。

Balcaen 等<sup>[41]</sup> 以 NH<sub>3</sub> 为反应气,提供了无干扰的<sup>54Fe</sup>/<sup>56Fe</sup> 比值,可以直接测定硝酸银溶液中的 Fe(Ag 以溴化物共沉淀方式除去以减少基体抑制效应和记忆效应),检出限为  $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,与非 DRC 模式相比降低了 2 个数量级。

Resano 等<sup>[42]</sup> 用激光剥蚀 ICP-MS 分析古代涂釉陶瓷中的 Pb 同位素比值,为获得所要求的精密性,加入了 Ne 的 DRC,结果表明,Pb 同位素比值测定精密性比标准模式提高了 2~3 倍。RSD 为 0.15%~0.25%,能达到鉴别不同样品的目的。Mouerau 等<sup>[43]</sup> 采用 N<sub>2</sub>O 碰撞/反应池技术分离 Mo/Zr,MC-ICP-MS 高准确度测量 Mo 同位素。

## 4 小 结

碰撞/反应池是目前四极杆 ICP-MS 首推的,最有效消除多原子干扰的技术,近年来已经在痕量超痕量多元素分析、形态分析和同位素比

值分析中得到很好的应用。预期在今后将继续发挥作用,并扩大其应用范围。

致谢:感谢陈登云博士对本文提出的宝贵意见。

### 参考文献:

- [1] BARANOV V I, TANNER S D. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS) Part I. the rf-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions[J]. J Anal At Spectrom, 1999, 14: 1 133-1 142.
- [2] TANNER S D, BARANOV V I. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry(ICPDRC-MS). II. reduction of interferences produced within the cell[J]. J Am Soc Mass Spectrom,1999, 10:1 083-1 094.
- [3] TANNER S D, BARANOV V I, VOLLKOP U. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-DRC-MS)Part III. optimization and analytical performance[J]. J Anal At Spectrom, 2000, 15: 1 261-1 269.
- [4] BANDURA D R, BARANOV V I, TANNER S D. Detection of ultratrace phosphorus and sulfur by quadrupole ICPMS with dynamic reaction cell [J]. Anal Chem, 2002, 74:1 497-1 502.
- [5] ANICICH V G. A survey of bimolecular ion-molecule reactions for use in modeling the chemistry of planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds; 1993 supplement[J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 1993, 84(2): 215-315.
- [6] KOYANAGI G K, BARANOV V I, TANNER S D, et al. An inductively coupled plasma/selected-ion-flow tube mass spectrometric study of the chemical resolution of isobaric interferences[J]. J Anal At Spectrom, 2000, 15: 1 207-1 210.
- [7] BANDURA D R, BARANOV V I, TANNER S D. Detection of ultratrace phosphorus and sulfur by quadrupole ICPMS with dynamic reaction cell [J]. Anal Chem, 2002, 74(7):1 497-1 502.
- [8] MASON P R D, KASPERS K, BERGEN M J. Determination of sulfur isotope ratios and concentrations in water samples using ICP-MS incorporating hexapole ion optics[J]. J Anal At Spectrom, 1999,14:1 067-1 074.
- [9] VANHAECKE F, BALCAEN L, DECONINCK I, et al. Mass discrimination in dynamic reaction

- cell(DRC)-ICP-mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18:1 060-1 065.
- [10] BANDURA D R, BARANOV V I, TANNER S D. Effect of collisional damping and reactions in a dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements [J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15: 921-928.
- [11] SAHAYAM A C, JIANG S J, WAN C C. Determination of ultra-trace impurities in high purity gallium arsenide by inductively coupled plasma mass spectrometry after volatilization of matrix [J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 407-409.
- [12] UENG R L, SAHAYAM A C, JIANG S J, et al. Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 681-684.
- [13] BANDURA D R, ORNATSKY O I, LIAO L. Characterization of phosphorus content of biological samples by ICP-DRC-MS: potential tool for cancer research[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 96-100.
- [14] WU M C, JIANG S J, HIS T S. Determination of the ratio of calcium to phosphorus in foodstuffs by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 377(1): 154-158.
- [15] JARRETT J M, XIAO G, CALDWELL K L, et al. Eliminating molybdenum oxide interference in urine cadmium biomonitoring using ICP-DRC-MS [J]. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23:962-967.
- [16] LEONHARD P, PEPELNIK R, PRANGE A, et al. Analysis of diluted sea-water at the  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  level using an ICP-MS with an octopole reaction cell[J]. *J Anal At Spectrom*, 2002, 17:189-196.
- [17] KAN S F, TANNER P A. Determination of platinum in roadside dust samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 639-643.
- [18] EJNIK J W, TODOROV T I, MULLICK F G, et al. Uranium analysis in urine by inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 382: 73-79.
- [19] VAIS V, LI CS, CORNETT J. Condensation reaction in the bandpass reaction cell improves sensitivity for uranium, thorium, neodymium and praseodymium measurements [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 377: 85-88.
- [20] BANDURA D R, BARANOV V I, TANNER S D, et al. Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS[J]. *J Anal Chem*, 2001, 370(5): 454-470.
- [21] LIU H T, JIANG S J. Dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of silicon in steel[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58:153-157.
- [22] LIU H T, JIANG S J. Determination of copper in coal fly ash in the presence of excess titanium by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 375: 306-309.
- [23] GÜNTHER D, HATTENDORFA B, AUDÉTAT A. Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2001, 16:1 085-1 090.
- [24] HATTENDORF B, GÜNTHER D. Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation [J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15: 1 125-1 131.
- [25] VANHAECKE F, RESANO M, GARCIA-RUIZ E, et al. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platinumiferous ores[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19: 632-638.
- [26] BEN-YOUNES M, GREGOIRE D C, CHAKRABARTIA C L. Effectiveness of ammonia in reducing carbon-based polyatomic ion interferences in electrothermal vaporization collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58: 361-372.
- [27] HO C Y, JIANG S J. Determination of Cr, Zn, Cd and Pb in milk powder by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2002, 17:688-692.
- [28] DANADURAI K S K, HSU Y L, JIANG S J. Determination of selenium in nickel-based alloys by flow injection hydride generation reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry

- [J]. *J Anal At Spectrom*, 2002, 17: 552-555.
- [29] SLOTH J J, LARSE E H. The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurement of selenium isotopes, isotope ratios and chromatographic detection of selenoamino acids[J]. *J Anal At Spectrom*, 2000, 15: 669-672.
- [30] LARSEN E H, SLOTH J, HANSEN M, et al. Selenium speciation and isotope composition in <sup>77</sup>Se-enriched yeast using gradient elution HPLC separation and ICP-dynamic reaction cell-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18: 310-316.
- [31] CHÉRY C C, DUMONT Z E, MOENS L, et al. Influence of reducing agents on the integrity of selenocompounds. Exploratory work for selenoproteome analysis [J]. *J Anal At Spectrom*, 2005, 20: 118-120.
- [32] XU M, YANG L M, WANG Q Q. Quantification of selenium-tagged proteins in human plasma using species-unspecific isotope dilution ICP-DRC-qMS coupled on-line with anion exchange chromatography[J]. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23: 1 545-1 549.
- [33] LARSEN E H, HANSEN M, FANB T, et al. Speciation of selenoamino acids, selenonium ions and inorganic selenium by ion exchange HPLC with mass spectrometric detection and its application to yeast and algae[J]. *J Anal At Spectrom*, 2001, 16: 1 403-1 408.
- [34] WALLSCHLÄGER D, LONDON J. Determination of inorganic selenium species in rain and sea waters by anion exchange chromatography-hydride generation inductively-coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (AEC-HG-ICP-DRC-MS)[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19;1 119-1 127.
- [35] CHÉRY C C, DE CREMER K, CORNELIS R, et al. Optimisation of ICP-dynamic reaction cell-MS as specific detector for the speciation analysis of vanadium at therapeutic levels in serum[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18: 1 113-1 118.
- [36] LIU H T, JIANG S J. Determination of vanadium in water samples by reaction cell inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2002, 17: 556-559.
- [37] CHANG Y L, JIANG S J. Determination of chromium species in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell mass spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom*, 2001, 16: 858-862.
- [38] YEH C F, JIANG S J. Speciation of V, Cr and Fe by capillary electrophoresis-bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1 029: 255-261.
- [39] MASON P R D, KASPERS K, BERGEN M J. Determination of sulfur isotope ratios and concentrations in water samples using ICP-MS incorporating hexapole ion optics[J]. *J Anal At Spectro*, 1999,14: 1 067-1 074.
- [40] MOENS L J, VANHAECKE F F, BANDURA D R, et al. Limitation of isobaric interferences in ICP-MS, using ion-molecule reaction chemistry: Rb/Sr age determination of magmatic rocks, a case study [J]. *J Anal At Spectro*, 2001, 16: 991-994.
- [41] BALCAEN L, GEUENS I, MOENS L, et al. Determination of ultra-trace amounts of Fe in AgNO<sub>3</sub> solutions by means of isotope dilution analysis applying an inductively coupled plasma mass spectrometer equipped with a dynamic reaction cell [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 377: 1 020-1 025.
- [42] RESANO M, MARZO P, PÉREZ-ARANTEGUI J, et al. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of lead isotope ratios in ancient glazed ceramics for discriminating purposes[J]. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23: 1 182-1 191.
- [43] MOUREAU J, GRANET M, CHARTIER F, et al. High accuracy measurements of Mo isotopes by MC-ICPMS with in situ Mo/Zr separation using N<sub>2</sub>O in a collision reaction cell[J]. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23: 1 538-1 544.