

利用 ICP-MS 检测痕量钙 (Ca) 一直是一个难点, 由于 Ca 自然丰度最高的同位素 (96.9%) 为 ^{40}Ca , 与 ^{40}Ar 为同质异位素, 使用常规方法无法测定。所以, 通常对 Ca 进行检测的标准方法中推荐的质量数, U.S. EPA 200.8 为 43; 国内 HJ 700-2014 为 44, 测定下限为 $26.4 \mu\text{g/L}$ 。而 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 的自然丰度分别仅有 0.14% 和 2.1%, 在测定过程中由于灵敏度较低, 且干扰消除不完全, 容易导致检出限偏高、结果精密性差等缺点。

按照 U.S. EPA 200.8 和 HJ 700-2014 标准, ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 的测定分别使用标准模式和碰撞 (KED) 模式。参数见图 1。而对自来水、饮用水的检测结果通常较标准值偏高, 这是由于样品中通常含有一定量 ($190 \mu\text{g/L}$ 左右) 的锶 (Sr), 而 Sr 的第二电离能为 11.03 eV, 容易形成 $^{86}\text{Sr}^{++}$ 和 $^{88}\text{Sr}^{++}$ 双电荷, 会对 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 产生质谱干扰, 且很难去除。

Int Std	Analyte	Mass (amu)	Scan Mode (*)	MCA Channels	Dwell Time per AMU (ms)	Integration Time (ms)	Corrections	Mode (*)	Cell Gas A	Cell Gas B	RP a	RP q
1	Ca	39.9626	Peak Hopping 1	50	50			DRC	1	0	0	0.25
2	Ca	42.9588	Peak Hopping 1	50	50			Standard	0	0	0	0.25
3	Ca	43.9555	Peak Hopping 1	50	50			KED	0	4	0	0.25
4	Sr	85.9094	Peak Hopping 1	50	50	Kr		Standard	0	0	0	0.25
5	Sr	87.9056	Peak Hopping 1	50	50			KED	0	4	0	0.25
6												
7												

图 1. ICP-MS 测定水中 Ca 的方法参数

NexION 2000 ICP-MS 的通用池技术可以使用各种高纯高反应性气体对质谱干扰进行去除, 对于 ^{40}Ca , 可以使用 100% 纯氮气 (第一电离能 10.16 eV) 对 ^{40}Ar (第一电离能 15.76 eV) 进行去除, 获得亚 ppb 级的检出限。这得益于 NexION 2000 可以调谐和优化通用池四极杆的 RPq 参数, 使得高反应性气体的各种副产物干扰被彻底去除。



$\Delta H_r = \Delta IP = -15.76 \text{ eV} + 10.16 \text{ eV} = -5.60 \text{ eV}$ (放热, 反应自发进行)

为了表征 Sr 双电荷对于 Ca 检测结果的影响, 利用 NexION 2000 ICP-MS 对 10 mg/L Sr 标准溶液进行检测, 结果见图 2。可见 ^{43}Ca 和 ^{44}Ca 在 Sr 双电荷的干扰下, 检测结果显著偏离真值, 而 ^{40}Ca 的检测结果接近真值, 且完全可以满足 HJ 700-2014 要求的检测下限。利用氮气作反应气测定样品中的 ^{40}Ca , 完全避开了 Sr 元素的双电荷质谱干扰, 再也不需要回避混标或样品中 Sr 的存在, 准确快捷地得出 Ca 的检测结果。



NexION 2000 ICP-MS

样品 \ 元素	Ca 40 (mg/L)	Ca 43 (mg/L)	Ca 44 (mg/L)	Sr 86 (mg/L)	Sr 88 (mg/L)
	DRC	Std	KED	Std	KED
10mg/L-Sr	0.012	5.37	34.3	10.1	10.1

图 2. 10 mg/L Sr 标准溶液中 Ca 检测结果

珀金埃尔默企业管理 (上海) 有限公司
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。