



The R&D Notebook

A publication of the Laboratory Water Division of Millipore

RD002

适用于ppt级元素分析的实验室用超纯水

Daniel Darbouret¹ Ichiro Kano² 魏轩(译)³ 谢国清⁴

¹Research & Development, Laboratory Water Division, Millipore S.A.,
Saint-Quentin-en-Yvelines, France

²Research & Development, Laboratory Water Division
, Nihon Millipore Ltd., Tokyo, Japan

³杭州娃哈哈集团科委分析中心 杭州 310012

⁴密理博中国有限公司 上海 200021

摘要 本文研究了高敏感性的、多元素分析仪器电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS), 检查了在ICP-MS分析中一些常见干扰因素和减小干扰的办法。结果表明, 如果选择合适的超纯水系统来提供分析中所需超纯水, 就可以得到低于ppt级的检测限。这个系统中的每个组件都需经过精心挑选, 且其配置专门也是以超微量分析为目的。

本文还描述了这个特殊的水纯化系统和ICP-MS空白样中典型数值。

关键词 元素 超纯水 ppt级别

简介

随着分析仪器的新发展, 痕量分析的检测限越来越低。联用技术被普遍应用到样品研究和元素检测中。现在, 只要能保证特定的清洁条件和仔细的试验操作, 用于样品分析和元素检测的连用技术能达到ng/L甚至pg/L级别。因此, 用于空白分析, 标准稀释和样品制备的设备和试剂也就要求最高的纯净度。因此, 用于空白分析, 标准液和样品制备的仪器和试剂都必须是最高质量的。

根据被研究的元素和分析实验室环境条件的不同, 可能出现不同的仪器组合方式。FAAS/ETAAS, ICP-OES/ICP-MS是痕量级分析研究中主要应用的技术^{1, 2}。

1 分析仪器

1.1 ICP-MS选用于超痕量分析工具

ICP-MS能进行快速的、未知样品的多元素定性分析^{3, 4}, 并将多元素的定量分析降低到ppt(ng/L)级, 甚至ppq(pg/L)级。它的应用包括研究重金属对健康影响的医学领域⁵, 金属追踪的环境科学领域⁶, 同位素放射残留和检测物种能力的原子核领域, 以及对各种高纯化学试剂(包括高纯净水)进行超痕量分析的微电子工业领域⁷⁻⁹。实际的检测极限就取决于元素、矩阵、样品的制备和仪器条件。于是, 发展一些精确的方法步骤和试验条件, 进行某些特殊的元素鉴定¹⁰。

1.2 干扰和污染

优质的试验要求最大程度地减少污染。大多数试验优化都需遵循着空白优化(空白优化

MILLIPORE

对于新的亚ppt浓度检测限是必要的)，要求样品的精制、处理和分析技术。如当前的分析能力经常超过了收集未被污染物和有代表性的环境样品的能力¹¹。

如果考虑到由于仪器和试验可能造成污染和干扰的可能极限值，那么使用亚ppt浓度检测限的ICP-MS来进行痕量元素的精确测定还是可以做到的。

1.2.1 仪器干扰

考虑到仪器本身，当杂离子与被分析离子有同样的m/z值时，出现的光谱干扰是ICP-MS分析中的最大障碍¹²。

主要的干扰可区分成两类：

I 来自等离子气体，样品溶胶中的水，等离子体中的空气（例如⁴⁰Ar¹⁶O和⁵⁶Fe或⁴⁰Ar³⁵Cl和⁷⁵AS）中的多原子背景干扰。

II 由于元素同位素之间有相同m/z比产生的同重元素干扰（例如⁶⁴Zn和⁶⁴Ni）。

atomic ion	potential interference
³⁹ K ⁺	³⁸ Ar ¹ H ⁺
⁴⁰ Ca ⁺	⁴⁰ Ar ⁺
⁵⁶ Fe ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺
⁶³ Cu ⁺	⁶² Ni ¹ H ⁺
⁶³ Ni ⁺ (radioactive isotope)	⁶³ Cu ⁺
⁷⁴ Ge ⁺	⁷⁴ Se ⁺
⁷⁵ As ⁺	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺
⁸⁹ Y ⁺	⁴⁰ Ar ⁴⁹ Ti ⁺
⁹⁹ Tc ⁺ (radioactive isotope)	⁹⁹ Ru ⁺
¹⁰⁶ Pd ⁺	¹⁰⁶ Cd ⁺
¹²¹ Sb ⁺	¹⁰⁵ Pd ¹⁶ O ⁺
¹²⁷ I ⁺	¹¹⁰ Cd ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹¹⁴ Cd ⁺	¹¹⁴ Sn ⁺
¹²⁹ I ⁺ (radioactive isotope)	¹²⁹ Xe ⁺
¹³³ Cs ⁺	¹¹⁶ Cd ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹³⁸ Ba ⁺	¹²⁴ Te ¹⁴ N ⁺
¹³⁹ La ⁺	¹²² Sn ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁴¹ Pr ⁺	¹²⁴ Sn ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹⁸⁷ Re ⁺	¹⁸⁷ Os ⁺
²³⁸ Pu ⁺ (radioactive isotope)	²³⁸ U ⁺

表 1 一些元素的离子和潜在干扰

其它干扰则来自使用的仪器本身。首先由于ICP-MS的锥形分离器的表面修正产生的矩阵效应能导致信号漂移(气炬和质量摄谱器之间的干扰)。这就导致等离子体气炬中的离子化特征变化，这种变化将影响系统的敏感性。最后，一些元素的记忆效应，例如Hg、I和B就需要一种适当的清洗溶剂。

1.2.2 污染

指定元素的空白水平受处理样品的溶液纯度、容器洁净度和分析环境等因素的影响。在空白、标准和样品制备中被用到的众多试剂中最重要的是超纯水。超纯水，例如由Milli-Q系统制备的超纯水，所造成的光谱干扰就低于高质量硝酸。尽管这种硝酸经过亚沸工艺处理，其中的痕量元素浓度仍然高于超纯水¹³。很明显18.2 MΩ.cm已经不再是一个“质量证明”值。关于超痕量分析的研究显示，只有在超纯水中大部分元素的含量达到亚ppt级时空白优化才能成为可能。当超纯水被放置时，污染风险大大增加。研究结果清楚的显示高纯水的水质随储存时间的延长而退化¹⁴。

1.3 水纯化系统

1.3.1 预处理系统

先将水通过一个包含反渗透和连续电去离子装置(EDI)的系统。EDI技术是生产去离子水的关键措施。在EDI模块处，直流电压被应用到含树脂的单元中。即使进水离子浓度变化，仍保持无波动的恒定产水质量。所产生的高电阻系数的水，对超纯的精炼树脂造成的负担较低。在EDI模块中的水解和离子迁移使树脂处于稳定操作状态，既不会使用枯竭也不需要再生。关于RO/EDI的更完整描述，在一个名为“Elix”的系统中有详细报道¹⁵。Elix系统中的水被存储在中间蓄水容器，以足够的进水速率供给超纯净水系统。为了寻找合适的建筑材料，确定蓄水容器的设计以及在蓄水中限制水质的劣化，进行了大量的测试。测试的结果是，选择确定了低溶出的聚乙烯用来作容器，而且必须使用吹塑工艺来以确保圆锥形蓄水容器内表面的平滑和规则性，并且空气过滤器中应用了活性炭和碱石灰¹⁸。经过纯化的水再经过一个超纯净水精制系统处理。

1.3.2 超纯净水精制系统

Milli-Q Element 超纯净水系统(见图1)，在低可滤特性的聚丙烯构架中使用高质量的离子交换混合床树脂。用于空白优化和制备标准物的最好的超纯净水是在水系统中加入UV氧化技术得到的。185/254 nm波长的紫外灯被放置在精制部分的上游，用来确保有机物和金属络合有机物的分解。所释放的元素被离子交换树脂截留。第一步净化柱，包括一种能除去

硼的树脂。

为了监测从第一精制部分(Q-Grad B1)释放出来的离子,电阻率检测仪被放置在最终精制柱的上游,柱内包含混合床树脂(Quantum IX)。最终以0.1 μm的过滤器加以过滤,该过滤器包含一个为临界痕量应用而特别设计、用超高分子量的聚乙烯制成的膜,膜装置带正电的特定结构去除痕量的胶体。可以将主机和使用点以3m的距离分隔开来,通过直接获取层流罩下的超纯净水,减少和限制污染的风险。纯水输送通过一个自动的脚踏开关电磁阀来保证。以下图1是Milli-Q Element的流程:

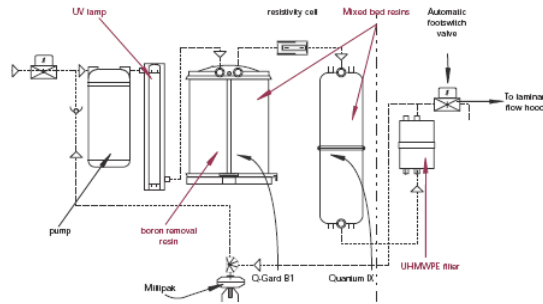


图 1 Milli-Q Element 的流程图

2 分析方法

2.1 试验要求

样品和(或)试验污染会影响痕量金属分析的准确性。大多数污染物都来自于与样品接触的一些东西,包括玻璃器皿,试验环境,空气和那些在样品制备中使用到的物质。甚至,在洁净间使用的手套都能导致显著的金属污染¹⁷。

为了除去在制备样品和标准物中使用的容器中带来的任何污染,必须建立精确的洗涤方案。在整个制备样品过程和分析过程中,必须使用高质量的塑料瓶,主要为聚乙烯(PE),氟硅氧烷(PFA)和氟化乙烯基丙烯(FEP)塑料瓶。一些酸和超纯净水的洗涤步骤必须在进行试验前完成,以避免从小瓶中进一步的滤除¹⁸。为避免来自不同小瓶或样品从容器壁吸附造成污染的影响,发展了原料的净化步骤¹⁹。科学家们在冰河学领域中工作的步骤,被沿袭下来了成为了一个标准²⁰:“装样品的LDPE瓶和其他的塑料工具,在100级的环境下,用酸洗净。物品按以下步骤洗净:自来水粗洗以去除灰尘,三氯甲烷除去油脂,超纯净水洗去残渣。浸泡在一级酸浴中(硝酸和超纯净水的比

例为1:3, 50°C, 保持2周),再用超纯净水洗涤掉残余之后,浸泡在2级酸浴中(硝酸和超纯净水的比例为1:1000, 50°C, 保持2周),再用超纯净水冲洗,浸泡在3级酸浴中(硝酸和超纯净水的比例为1:1000, 50°C, 2周)。最后将瓶子用超纯净水冲洗数次,装满稀释的超纯净硝酸稀溶液,并保存在用酸洗净过的双倍聚乙烯袋子中。”

2.2 样品制备

为了避免从环境、使用的容器和试剂带入污染,应采用洁净间实验室或层流罩的措施最大程度地减小外界的影响。

当制备样品和标准样的时候,必须要避免溶液与外界环境接触。使用聚乙烯盖来保护样品瓶,防止在将样品装入分析器中的颗粒污染(见图2)。

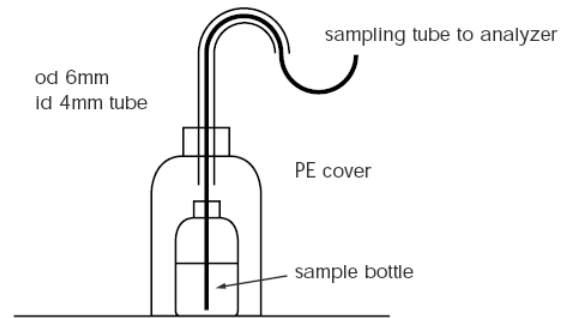


图 2 样品清洁流程图

标准品的制备需要将市售溶液进行多次稀释。由于稀释后的溶液在贮存过程中发生水质降级,只能达到ppm浓度级别。即便为了获得平行的污染效果(如果有的话),也应该让样品和标准同时配制。现代仪器设备的发展已经使得多元素同时分析成为可能,随之而来就需要多元素标准溶液。15种元素同时分析意味着需要15种溶液。这些操作让标准溶液承受了被污染的风险。标准溶液的纯度必须很高,因为特定元素的标准溶液可能由于不当操作被其他元素污染。某些不当的混合可能产生化学反应,导致沉淀。混合标准溶液的出现减少这些危险。

使用多元素标准溶液 SPEX(Cat.N XSTC-331),它包含28种元素,用来做出多种校正曲线。

酸化稀释后的标准溶液,例如空白水样和样品水样,是使溶液中的元素稳定的必要处理手段。通常使用硝酸来进行酸化处理,实验室有多种级别的硝酸可供选择,有些更高等级的

附带鉴定文件有助于污染控制。由于硝酸有氧化和溶解化学物的能力，它比标准溶液更容易受到污染。

超纯级硝酸（Kanto Kagaku）被用来进行标准溶液和稀释酸化。所有的取样瓶必须无化学物析出。当样品被酸化存放时，同样浓度的硝酸进行浸出物试验。瓶壁的吸附现象也应该列入考虑。在这项研究中，所有的样品瓶都经过连续超纯水清洗和硝酸浴。

2.3 ICP-MS条件

多元素同时分析需要一个能够对应所有元素的通用设置。通常使用较低的等离子功率和盾焰以减少大量的干扰离子，如Ar, ArH和ArO。为了解每种元素的信号增益，先准备一条预试校准曲线，标准添加值20、40和60ppt（图3）。

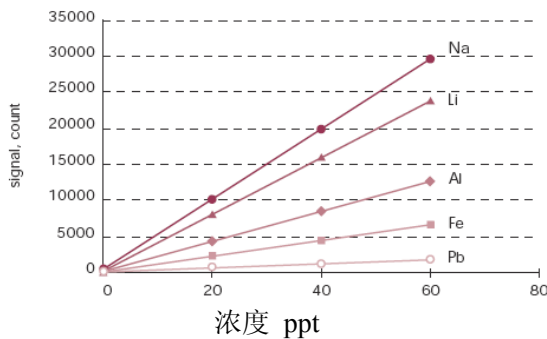


图 3 ICP-MS 标准曲线

每种元素有不同的灵敏度，取决于在等离子火焰中的离子化效率。此外较低的离子化效率会限制离子化容量。在有些情况下，信号损失能够通过指定元素更长时间的信号累积来补偿。

3 结果和讨论

3.1 初步研究

在超纯水上进行了没有针对任何特定元素进行优化的ICP-MS分析，读数被记录下来，以对获得的空白有所认知。对被研究元素加入10ppt的标准以研究其定量限（见表1）。40Ca测定产生的高读数显示了40Ar的影响，说明使用ICP-MS测定钙时必须进行条件优化才能获得灵敏准确的结果。

3.2 Milli-Q Element超纯水的元素分析

使用Milli-Q Element系统（Elix系统提

校正曲线直到60ppt处依然保持着良好的线性。在这段范围内，在检测器上没有观察到信号饱和现象。

以下列出的结果是在冷等离子体条件下获得的，目的是为了获得难于测量的离子信息。

RF power (W)	600
PF matching (V)	2.3
sampling position (mm)	14.3
torch horizontal position (mm)	0
torch vertical position (mm)	0
carrier gas flow (L/min)	1.19
blend gas flow (L/min)	0.4
peristaltic pump (rpm)	0.3
spray chamber temp. (C)	0
plasma torch	quartz
spray chamber	quartz
shield plate	applied
nebulizer	quartz, co-axial type
sampling tube	PFA, id 0.15mm
drawing electrode 1 (V)	-80
drawing electrode 2 (V)	-19
einzel lens 1,3 (V)	-80
einzel lens 2 (V)	-4
omega bias (V)	-100
omega lens (+) (V)	-8
omega lens (-) (V)	3
quadrupole focus (V)	-2
alternate electrode (V)	20
AMU gain	115
AMU offset	175
mass axis gain	0.999
mass axis offset	0
plate bias (V)	-10
pole bias (V)	-10
discriminator (mV)	13
EM voltage (V)	-1700
EM final stage (V)	-278

表 2 HP4500ICP-MS 条件

供进水供应)产生的超纯水进行多种元素试验（见表2）。检测限（DL）取3倍标准偏差（10次重复空白试验，Milli-Q SP ICP-MS水，Millipore日本有限公司），定量限（QL）取3.33倍检测限。表中还给出超纯水的元素含量值，即便它们低于定量限。BEC代表空白等当浓度。计算方法是每种元素做一条0, 50, 100ppt三个标准点的线性校正曲线，（见图4）把这条曲线外推，和X轴的交点（y=0）就是BEC值。能够较好的反映污染水平。钙的标准曲线显示测定这种离子的限制（基于选用的仪器和实验条件）。另一方面，对铁的良好测定结果说明选定的ICP-MS条件有效去除干扰。如表4所示，当元素污染很低的时候就能获得

很好的结果。

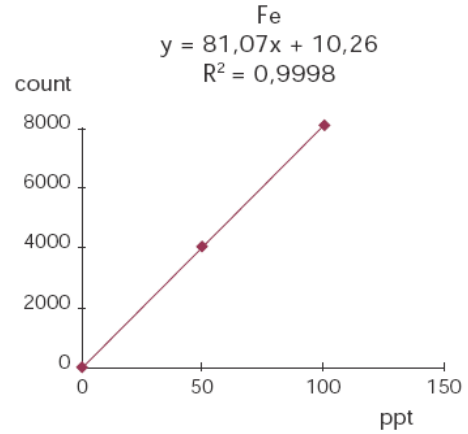
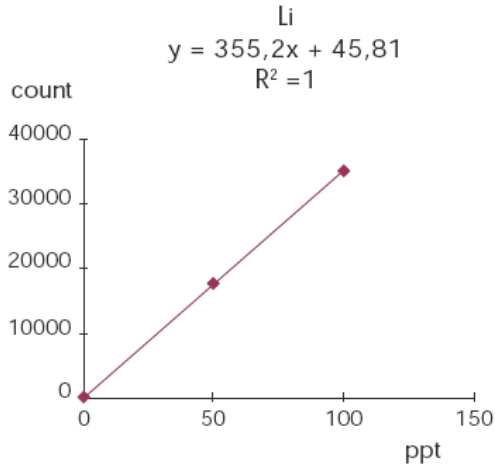
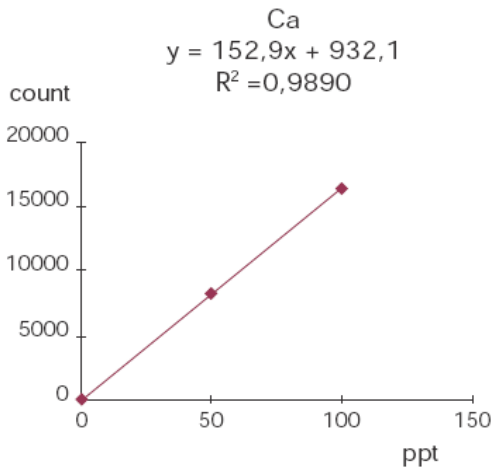
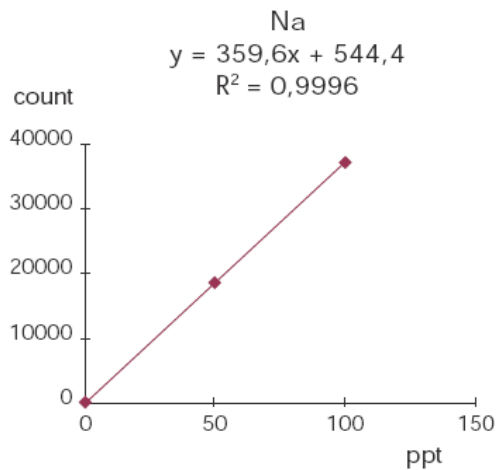


图 4 一些标准曲线

结合所有先进的水纯化技术并使用在特别洁净和环境控制的体系中,生产的超纯水可以使多数元素都能达到亚ppt浓度的级别。

3.3 结论

将背景领域作为一个例子,在过去的10年内,关于背景痕量元素浓度的报道从数十ppb(ug/L)的浓度降低到了几个ppb浓度到ppt(ng/L)浓度的范围内。这实际上没有反映出水质量的改善,但是反映出了在样品制备,工艺处理和分析过程中污染的减少。这些改进后仪器和分析步骤,突出了微小污染的影响。因此,在制备空白样品和标准样品,在进行严格洗涤和高灵敏度分析的时候必须使用高质量的超纯净水。根据在某些特定元素(例如硼)的痕量分析的空白优化应用中,要能将超纯化柱成分进行调节。为了一些特定的需要(如关注于硅²⁰),也可进行其他的改进和发展。例如可以加入脚踏开关来对系统进行控制,防止被其他使用者和在层流罩下仪器操作引起的交叉污染。这些不同的仪器和净化技术上的进步,促进了生产适合于亚ppt浓度级别痕量分析的超纯水的系统发展。



参考文献

- 1 Jackson K.W., Guoru C. Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry, Analytical Chemistry, 1996,68(12):231~256
- 2 Olesik J.W. Fundamental Research in ICP-OES and ICP-MS, Analytical Chemistry News & Features,1996
- 3 Hoening, M.; Cilissen, A. Performances and Practical Applications of Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry the Case of the SIMAA 6000,Spectrochimica Acta, PART B,1997,1715
- 4 Newman, A. Elements of ICP-MS, Analytical Chemistry News & Features,1996,46~51
- 5 Hurley, J.P.; Shafer, M.M.; Cowell, S.E.; Overdier, J.T.; Hughes P.E.; Armstrong, D.E. Trace Metal Assessment of Lake Michigan Tributaries Using Low-Level Techniques Environmental Science & Technology 1996, 30(6): 2093~2098
- 6 Kawabata, K.; Takahashi, H.; Endo, G.; Inoue, Y. Determination of Arsenic Species by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ion Chromatography Applied Organometallic Chemistry 1994,8:245~248
- 7 Kishi, Y.; Gomez, J.; Potter, D. The Determination of Impurities in Sulfuric Acid by ICP-MS, HP Application Note,1995:5964~0142
- 8 Yamanaka, K.; Gomez, J.; Kishi, Y.; Potter, D. The Determination of Impurities in Nitric Acid and Hydrofluoric Acid by ICP-MS, HP Application Note,1995:5964~0142E
- 9 Woller, A.; Garraud, H.; Martin, F.; Donard, O.F.X.; Fodor, P. Determination of Total Mercury in Sediments by Microwave-Assisted Digestion-Flow Injection-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 1997,12:53~56
- 10 Horowitz, A.J. Some Thoughts on Problems Associated With Various Sampling Media for Environmental Monitoring, The Analyst,1997,122: 1193~1200
- 11 Milgram, K.E.; White, F.M.; Goodner, K.L.; Watson, C.H.; Koppelaar, D.W.; Barinaga, C.J.; Smith, B.H.; Winefordner, J.D., Marshall, A.G. High-Resolution Inductively Coupled Plasma Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Analytical Chemistry,1997,69(18):3714~3721
- 12 Sakata, K.; Kawabata, K. Reduction of Polyatomic Ions in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Spectrochimica Acta 49B(10), pp. 1027-1038 (1994)
- 13 Probst, T.U. Studies on the long-term stabilities of the background of radionuclides in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); A review of radionuclide determination by ICP-MS, Fresenius journal of Analytical Chemistry 1996,354:782~787
- 14 Gabler, R.; Hegde, R.; Hughes, D. Degradation of High-Purity Water on Storage, Journal of Liquid Chromatography 1983, 6(13): 2565~2570
- 15 Stewart, B.M., Darbouret D. Advancements in the production of ultrapure water for ICP-MS metals analysis, American Laboratory News,1998,30(9): 36~38
- 16 Darbouret,D.;Kano,I.; Youf,E.Stewart,B.M. Optimizing storage of High Purity Water. Millipore Laboratory Water Division:R&D Notebook RD001,1998
- 17 Hartzell, A.; Rose, J.; Liu, D.; McPherson, P.; O325Shaughnessy, M.; Seeley, C.; Burt, R. Correlating extraction and Contaminate-transfer Test Results for Cleanroom Gloves Microcontamination,1996: 69~78
- 18 Kammin, W.R.; Cull, S.; Knox, R.; Ross, J.; McIntosh, M., Thomson, D. Labware Cleaning Protocols for the Determination of Low-Level Metals by ICP-MS, American Environmental Labpp.1995,5~7
- 19 Takenaka, M.; Hayashi, M.; Suzuki, I., Yamada, Y.; Takamatsu, K.; Kageyama, M. Evaluation of a Mirror-Polishing Technique for Fluorocarbon Polymer Surfaces for Reduction of Contamination from Containers Used in Ultratrace Analysis, Analytical Chemistry 69(5), Editoic - RCS Versailles :1997, 93:972~976
- 20 Barbante, C.; Bellomi, T.; Mezzadri, G.; Cescon, P.; Scarponi, G.; Morel, C.; Jay, S.; Van de Velde, K.; Ferrari, C.; Boutron, C.F. Direct Determination of Heavy Metals at Picogram per Gram Levels in Greenland and Antarctic Snow by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Journal of Analytical Atomic Spectrometry,1997,12:925~931
- 21 Chu, T.; Balasz, M.K. Determination of Total Silica at ppb Levels in High-Purity Water by Three Different Analytical Techniques, ULTRAPURE WATER

密理博中国有限公司翻译

Lit.号: RD002EN00.1998年在法国印制 版权©1998,

Millipore 有限公司, Bedford, MA, U.S.A.

Millipore, 是 Millipore 有限公司的注册商标。

Milli-Q, Elix, Milli-Q Element, Millipak, Quantum and Q-Gard 是 Millipore 有限公司的商标

HP 4500, ShieldTarch 是 Hewlett packard 有限公司的注册商标。

版权所有, 违者必究!