

使用 Hansel iQuad 2300 ICP-MS与激光烧蚀联用准确定量Rh

作者 孟廷 衡昇质谱(北京)仪器有限公司

使用 LA-ICP-MS 对固体样品中 Rh 定量分析



前言

激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, LA-ICP-MS)是一种高灵敏度、高空间分辨率的固体样品原位微区分析技术。该方法通过高能量激光束聚焦于样品表面,实现局部烧蚀,产生的微小颗粒随后被载气(通常为氦气或氩气)输送至电感耦合等离子体中离子化,并最终进入质谱仪进行多元素和同位素检测。相较于传统溶液进样 ICP-MS 方法,LA-ICP-MS 具有无需复杂样品溶解过程、分析速度快、样品消耗量小以及可实现二维/三维空间分布成像等独特优势。

该技术自 20 世纪 90 年代广泛应用以来,已经在多个研究领域展现出强大的分析能力。在地球科学中,LA-ICP-MS 被用于锆石 U-Pb 定年、微量元素地球化学分析、熔体包体研究等;在材料科学中,可实现合金、陶瓷、薄膜材料中微区成分及杂质分布的高分辨率分析;在生物医学领域,其可结合组织切片进行金属元素成像,用于肿瘤金属代谢研究、药物分布可视化、神经疾病中金属异常分布分析等;在法医学和考古学中,LA-ICP-MS 则因其对样品微破坏和高空间解析能

力,被用于涂层比对、古代器物源产地判定和年代学研究。

近年来,随着飞秒激光器、飞行时间(TOF)质谱检测器、同位素比值监测(如 MC-ICP-MS)以及标准化微量定量方法的发展,LA-ICP-MS 的定量精度和成像能力得到了显著提升。例如,使用同质或近似基体的参考材料进行校准、引入内部标准元素、以及与同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)等技术联用,已逐步解决了基体效应、烧蚀行为差异等影响分析精度的问题。

然而,LA-ICP-MS 也面临一些挑战,包括样品在烧蚀过程中的元素分馏效应、复杂基体对等离子体离子化效率的影响、标准物质缺乏等问题仍限制其在某些领域的定量准确性。尽管如此,凭借其快速、灵敏、微损、高分辨的优势,LA-ICP-MS 仍被认为是未来多领域微区成分分析和高通量成像的重要技术平台,并在纳米技术、疾病标志物探测、微量污染物分布研究等新兴方向中展现出广阔的应用前景。

实验部分

标样

玻璃中的微量元素 4 wafers NIST-610;
玻璃中的微量元素 4 wafers NIST-612;
玻璃中的微量元素 4 wafers NIST-614。

仪器

点阵式飞秒激光剥蚀系统(凯来仪器)
iQuad 2300 ICP-MS(衡昇质谱)

使用 ICP-MS 软件内的自动调谐功能对 ICP-MS 进行优化,优化完成后再将样品引入系统。所用仪器运行条件如表 1 所示。

表 1. 2300 ICP-MS 和激光剥蚀系统运行条件

ICP-MS参数	设置
雾化器	玻璃同心雾化器
雾室	玻璃旋流雾室
锥	镍锥
等离子气流量	14L/min
辅助气流量	0.8L/min
雾化气流量	0.8L/min
RF功率	1500W
驻留时间	0.05s
重复测量次数	3
测量模式	标准模式
激光剥蚀参数	设置
波长 (nm)	343
剥蚀频率 (Hz)	2
激光器能量 (%)	100
光斑 (μm^2)	50×50

结果与讨论

正确度

对 NIST 三种有证标物的 Rh 元素进行互相验证测试，分别测得 610、612 和 614 的结果和谱图如下

表 2 有证标物的测试结果

标准物质编号	测试结果 /ppm	平均值 /ppm	标准值中值/ppm	回收率 /%
SRM-610-1	1.591	1.538	1.540	99.9
SRM-610-2	1.485			
SRM-612-1	0.919	0.911	0.910	100
SRM-612-2	0.903			
SRM-614-1	1.264	1.2935	1.290	100
SRM-614-2	1.323			

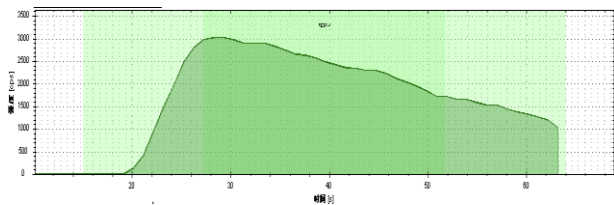


图 1 Rh 测量结果谱图

结论

激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 结合了激光原位采样和 ICP-MS 的高灵敏质谱检测能力，为贵金属元素（如铑 Rh）的微区定量分析提供了一种高效、无损的解决方案。ICP-MS 作为目前灵敏度最高的元素分析技术之一，具备极低的检出限（通常可达 ppt 级别）、宽广的线性动态范围（超过 11 个数量级）以及优异的同位素分辨能力，使其在痕量和超痕量元素的准确测定中具有无可替代的优势。

在 Rh 的分析中，ICP-MS 对 ^{103}Rh 同位素具有良好的响应强度和极低的背景信号，为 LA-ICP-MS 提供了高灵敏、高选择性的检测基础。得益于 ICP-MS 的高离子化效率，LA 烧蚀释放的 Rh 微粒即使浓度极低，也能获得清晰稳定的信号，从而有效实现固体样品中 Rh 的检测。其他贵金属元素也可参考此方法。

综上所述，借助 ICP-MS 平台卓越的灵敏度、稳定性与多同位素分析能力，LA-ICP-MS 成为实现 Rh 等贵金属元素原位高精度定量的强大工具，在材料表征、催化剂分析、贵金属矿产研究等领域展现出极大的应用潜力。