

内容来源：珀金埃尔默公司北中国区技术支持经理姚继军博士

虽然通过 CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub> 等还原性气体形成还原反应，或者 O<sub>2</sub>、NO 等氧化性气体形成氧化反应，消除干扰的效果会很好，但是操作上明显要复杂一些。现在有一种说法，He 气碰撞可以消除一切干扰，又简单又好用，为什么还要氧化反应或者还原反应那么复杂呢？

使用还原反应或者氧化反应来消除干扰，看起来确实要复杂和麻烦一些，下表给出了所有元素在常见的还原性气体和氧化性气体中干扰消除的有效性。

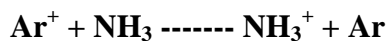
表 2. Gases and their effect on elements

Element/mass	Interference	NH3	CH4	Ar/H2	O2	Comments
Li6	none	Y	Y	Y		light element tends to be scattered
Li7	none	Y	Y	Y		light element tends to be scattered
Be9	none	Y	Y	Y		light element tends to be scattered
B11	none	XX	XX	Y		light element tends to be scattered
Na23	bgd	YY	XX	Y		
Mg24	C2	YY	Y	Y		
Mg25	C2H	YY	X	Y		
Mg26	C2	YY	X	Y		
Al27	CN	YY	XX	XX		only NH3 reacts with CN
Si28	O2	XX	XX	Y	YY	Si reacts with gases, SiO works at 44, but Ca overlap
P31	NOH	XX	XX	XX	YY	P disappears with most gases, PO47 works well
S32	O2	XX	XX	XX	YY	S disappears with most gases, SO48 works well
K39	ArH	YY	XX	Y		
Ca40	ArO	YY	YY	Y		
Ca43	ArH	YY	XX	XX		low sensitivity isotope
Ca44	Ar, ArH	YY	YY	Y		used for correction if necessary
Sc45	ArH, CaH	XX	XX	XX		reacts with most gases and disappears
Ti46		XX	Y	XX		No reaction between CH4 and Ti+, looks

						promising
Ti47		XX	X	XX		Ti+ loses charge to some gases
Ti48	C4,SO,Cx	XX	Y	XX		CX type interferences
Ti49		XX	Y	XX	YY	TiO2 at mass 81 works with 2ml/min O2 cell gas
Ti50		XX	Y	XX		
V51	ClO, ArC	YY	XX	XX		H2/CH4 does not remove ClO
Cr52	ArC	YY	YY	Y		
Cr53	ClO, ArC	YY	XX	XX		H2/CH4 does not remove ClO
Fe54	ArN	YY	YY	YY		
Mn55	ArNH	YY	YY	YY		
Fe56	ArO	YY	YY	YY		
Fe57	ArOH	XX	XX	Y		CaNH3+ formed with NH3
Ni58	ArO	YY	YY	YY		
Co59	ArOH	YY	YY	YY		
Ni60	ArO	YY	YY	YY		CaO lowest with CH4
Cu63	NaAr	YY	Y	YY		
Zn64	SOO, POO	YY	Y	XX		H2 doesn't remove SOO
Cu65	SOO, POO	YY	Y	Y		NH3 does remove SOO with high q
Zn66	SOO, POO	YY	Y	Y		
Zn67		Y	X	Y		
Zn68	SOX, Ba++	YY	YY	Y		
Ga71	none	YY	YY	YY	YY	good internal std
Ge72	none	Y	Y	Y		reacts to form hydrides, can be used as internal std
As75	ArCl	XX	Y	YY	YY	AsO at mass91 with 0.3ml/min O2
Se78	ArAr	Y	YY	YY	YY	Kr interference is removed
Se80	ArAr	Y	YY	YY	YY	NH3 removes Br+
Sr88		YY	YY	YY		
Zr90		XX	YY	YY		Zr reacts with NH3
Zr91		XX	YY	YY		
Mo95		YY	YY	Y		no interferences but good focussing
Mo98		YY	YY	Y		

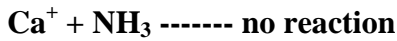
Rh103		YY	YY	YY	YY	good internal std
Ag107	none	YY	YY	YY	YY	
Ag109	none	YY	YY	YY	YY	
Cd111	MoO	Y	YY	Y	YY	need to use high flows of O2 to remove MoO
Cd114	MoO	Y	YY	Y	YY	need to use high flows of O2 to remove MoO
In115		YY	YY	YY	YY	good internal std
Sn118		YY	YY	YY		
Sn120		YY	YY	YY		
Sb121	none	YY	YY	YY		
Sb123	none	YY	YY	YY		
Te125	none	YY	YY	YY		potential as internal std
Ba137		YY	YY	YY		
Ba138		YY	YY	YY		
Re185		YY	YY	YY	YY	good internal std
Ir191		YY	YY	YY	YY	good internal std
Ir193		YY	YY	YY	YY	good internal std
Hg202		XX	YY	YY		Hg reacts with NH3, used to separate Hg from Pb
Tl203		YY	YY	YY		
Tl205		YY	YY	YY		
Pb206		YY	YY	YY		
Pb207		YY	YY	YY		
Pb208		YY	YY	YY		
Bi209	none	YY	YY	YY		good internal std for Pb
U238		XX	YY	YY	YY	UO2 formed with O2

为什么不同的气体会会有不同的表现呢？这主要是气体的电离能、气体与干扰物反应的热力学和动力学特性决定的。比如 Ar 的电离能为 15.76 eV, NH<sub>3</sub> 为 10.16 eV, Ca 为 6.11 eV。



$$\Delta H_r = \Delta IP = -5.6 \text{ eV (放热, 反应自发进行)}$$

$$k = 1.60 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ second}^{-1}$$



$$\Delta H_r = \Delta \text{IP} = +4.0 \text{ eV (吸热, 反应不能进行)}$$

$$k < 10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ second}^{-1}$$

所以 NH<sub>3</sub> 能消除 <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> 对 <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup> 的干扰, 同时 NH<sub>3</sub> 不和 <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup> 反应, 不会干扰 <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup> 的强度而影响其准确定量。

如果换用 H<sub>2</sub>, 可以看出效果就要差很多, 因为 H<sub>2</sub> 的电离能为 15.426eV, 已经和 Ar 的电离能 15.76eV 非常接近了。

**Table 3. Thermochemical Properties of Possible Reaction Gases**

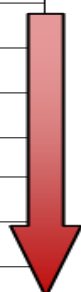
neutral	ionization potential, eV	bond strength, kcal/mol	
		O-bond	H-bond
H <sub>2</sub>	15.426		104.2
NH <sub>3</sub>	10.16		108.2
CH <sub>4</sub>	12.51		104.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10.507		48.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	11.52		80.33
N <sub>2</sub> O	12.886	40	
O <sub>2</sub>	12.07	119.2	
Xe	12.13		

用还原性气体和反应性气体可以消除比分析物信号高一百万倍以上的干扰, 但这个效果的取得是需要成本的, 主要体现在 3 个方面:

1. 为了使用方便，当然配的气路越多越好，在软件上的一个方法里就可以实现各种气体的切换，将方法优化到最佳。如果只配备了一路气，则只能手动切换，在一个方法里使用多种气体是不可能的。当然啦，每个气路的流量控制器都不便宜。
2. 还原性气体和氧化性气体都会发生复杂的副反应，形成各种质量数的副产物离子，这些离子会造成二次干扰，而这些二次干扰可能比原来的干扰更严重。怎么办？必须要对副反应进行有效的控制才行。怎么控制呢？要有四极杆进行质量过滤控制才行。多了一个串接的四极杆，仪器的成本也增加了。
3. 在真空中通入还原性气体和氧化性气体，这些气体的分子量远远大于 H<sub>2</sub> 和 He，对涡轮分子泵的负荷影响很大，只有更大容量的真空系统才可以承受，而真空系统占到整个 ICP-MS 原材料成本的三分之一以上，对成本的影响是巨大的。

表 4. 还原性气体和氧化性气体的分子量更大，必须要配备足够大的真空系统，仪器才能使用这些反应性气体

气体	分子量	电离能 (eV)
<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>17</b>	<b>10.16</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>32</b>	<b>12.07</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>16</b>	<b>12.51</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>2</b>	<b>15.43</b>
Ar	40	15.76
<b>He</b>	<b>4</b>	<b>24.59</b>



我不能做的都是我压根就没打算做的，He 气不能消除 <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>对 <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>的干扰，那我不测 <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>不就得了吗。所以说，He 气碰撞可以消除一切干扰，这话也没毛病。