

使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪在 MS/MS 模式下进行碘 129 的超痕量分析

应用简报

核能

作者

Yasuyuki Shikamori, Kazumi Nakano, Naoki Sugiyama, and Shinichiro Kakuta

安捷伦科技有限公司
东京，日本



前言

碘 129 (^{129}I) 是一种长寿命的放射性核素（半衰期 1570 万年），由核武器试验和核电站或乏核燃料处理厂泄露释放到环境中。ICP-MS 是一种灵敏快速的检测技术，测定环境中的 ^{129}I 和同样有重要分析意义的 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比值只需要进行少量的样品处理。但因为以下两方面的原因使这个应用富有挑战性： ^{129}I 会受到来自氙 129 (^{129}Xe ，氙等离子体气中的杂质) 的干扰； ^{129}I 在样品中的浓度极低。因此，高灵敏度和低背景是准确测定 ^{129}I 浓度和 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比值的关键。



Agilent Technologies

在以往的研究中 [1]，利用单四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 和八极杆反应池在反应模式下成功消除了 ^{129}Xe 对 ^{129}I 的干扰。使用氧气作为反应气体，通过电荷转移将 Xe^+ 电中和形成 Xe 原子，从而将其从谱图中去除。用这种方法，得到的 ^{129}I 检测限 (DL) 为 1.1 ppt，并可以成功测定 NIST 3231 SRM 标准溶液 I 和标准溶液 II 的 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比值。但同时也发现，ICP-QMS 存在某些局限，由于放射性核素测定中普遍存在的同位素丰度上的巨大差异 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比值为 10^{-6} 至 10^{-8})，会出现主要元素峰与痕量元素峰相叠加的问题。单级 MS 分离相邻组分峰的能力被称为丰度灵敏度， ^{129}I 的痕量分析使 ICP-QMS 在丰度灵敏度上的局限更加突出。在前期研究中，还将氦气通入池内，热化离子束，以提高丰度灵敏度。在这种情况下，由于痕量元素比主要元素高 2 amu，加入氦气减弱了高质量数峰的拖尾，从而可以进行精确的测定。低质量数峰的拖尾在 ICP-QMS 中更严重，假如痕量元素峰比主要元素峰低 1~2 amu，将无法进行此项测定。

因为前期工作已经完成，安捷伦公司开发了 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪（通常简称为 ICP-MS/MS）。8800 ICP-MS/MS 在八极杆反应池 (ORS³) 及四极杆质量过滤器（现称为 Q2）之前，增加了一个主四极杆质量过滤器 (Q1)，形成 MS/MS 结构。在 ICP-MS/MS 中，Q1 作为质量过滤器，仅允许目标分析物质量数的离子进入到池内而阻止其他离子进入。由于来自等离子体和样品基体的干扰离子被 Q1 消除，反应效率大大增强，无论样品基质如何变化，反应路径和产物离子均可保持一致。较之 ICP-QMS，8800 在反应模式下的高灵敏度和在任何样品基体中消除干扰的一致性对本研究至关重要。此外，8800 的四级真空系统提供了极低的终端真空度和极低的背景干扰，因而改善了 ^{129}I 的检测限和 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 的精密度。8800 用于放射性同位素比值测定的另一个关键优势是丰度灵敏度比 ICP-QMS

有了大幅的提高。因为 MS/MS 的丰度灵敏度是两个四极杆丰度灵敏度的累积，8800 表现出了 ICP-MS 前所未有的最高灵敏度 ($<10^{-10}$)。

本研究的目的是应用 8800 在 MS/MS 模式下测定 ^{129}I ，在前期工作的基础上进一步提高 ^{129}I 的检测限和 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 的精密度，同时获得远高于 ICP-QMS 的丰度灵敏度。

实验

仪器

研究使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪。标准化的进样系统由玻璃同心雾化器、石英双通路 Peltier 制冷 Scott 雾化室和 2.5 mm 入口内径 (ID) 的整体石英炬管组成。表 1 列出了 ICP-MS/MS 的操作参数。

表 1. Agilent 8800 ICP-MS/MS 操作参数

参数	设置
RF 功率	1550 W
采样深度	8 mm
载气流速	1.05 L/min
雾化室温度	2 °C
池气体	O_2
池气体流速	0.7 mL/min

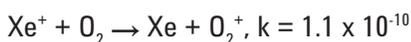
参考物质和校正标准品

将 ^{129}I 同位素标准溶液 [NIST SRM 3231 标准溶液 I 和标准溶液 II (NIST, Gaithersburg MD, USA)] 用 0.5% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 的去离子水溶液稀释，制备校正标准品系列。标液 I 的认证值为 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6} \pm 0.012 \times 10^{-6}$ ，标液 II 的认证值 = $0.982 \times 10^{-8} \pm 0.012 \times 10^{-8}$ 。使用碘化钾制备碘空白基体 (无 ^{129}I)，含碘 889 mg/L (仅 ^{127}I)，然后根据需要进行稀释。这些标准溶液用于检测碘同位素响应的线性和测定 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比值。

结果和讨论

通过和氧气反应消除了 Xe⁺ 的干扰

为了强调 MS/MS 在此应用中相对于 ICP-QMS 的优势，将 8800 首先仅在单四极杆模式运行，让所有离子都进入池内——即 Q1 仅用于简单的离子导入，这基本上复制了传统的 ICP-QMS 系统的特性。使用 ¹²⁷I 空白溶液（稀释到 8.89 mg/L），在无反应气模式和氧气为反应气的反应模式两种条件下采集数据。图 1 对无反应气与氧气作为反应气两种模式下的等离子体背景谱图进行了对比。通过以下方式，氧气和氙离子反应发生电荷转移：



Xe⁺ 转变成中性 Xe 原子，从谱图中消失。这样，来自 ¹²⁹Xe⁺ 的干扰被降至了仪器背景的水平，可以进行 ¹²⁹I 测定。但要注意 ICP-QMS 相对较低的丰度灵敏度——¹²⁷I 峰向低质量数 *m/z* 126 一侧拖尾（log 坐标）。这对本研究虽然不会造成影响，但如果测定 *m/z* 126 则会出现问题。

通过 MS/MS 提高丰度灵敏度

然后将 8800 切换到 MS/MS 模式：将 Q1 设定成只允许 *m/z* 127 和 *m/z* 129 的离子进入池内。Q2 设置为排除目标分析物质荷比（*m/z* 127 和 *m/z* 129）外的所有离子。在池内通入氧气去除 Xe⁺，如图 1 中下图所示。对 NIST 3231 标液 I 和标液 II 进行了测定，叠加谱图如图 2 所示。两种溶液中含 ¹²⁷I 均为 88.9 mg/L。

可以看到，MS/MS 模式下谱图的丰度灵敏度远远高于 ICP-QMS（图 1），峰两端回落到基线，不再出现拖尾。这极大地提高了丰度灵敏度，从而可以开展以前 ICP-QMS（无论是 ICP-QMS 还是高分辨率 ICP-MS）不可能完成的应用，比如高纯度金属中的痕量分析、临床和石化分析以及其他放射性核素的分析等。

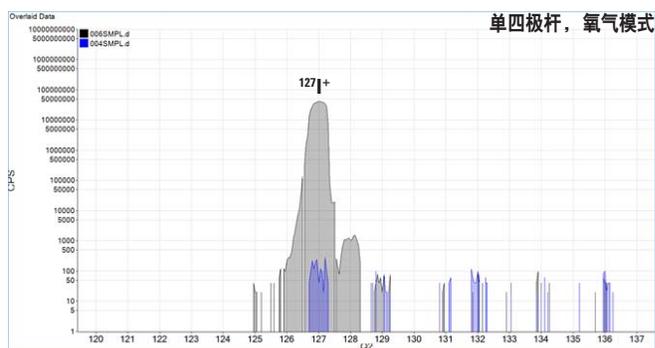
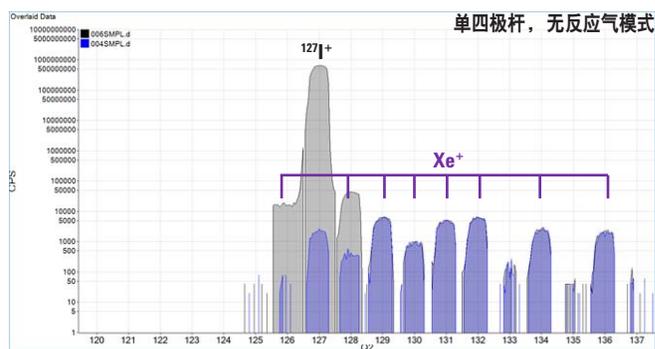


图 1. 8.89 mg/L ¹²⁷I 溶液中 I 和 Xe 的质谱图。Agilent 8800 在单四极杆模式下运行，类似 ICP-QMS。上图：无反应气模式；下图：氧气反应模式。蓝色叠加部分为空白谱图

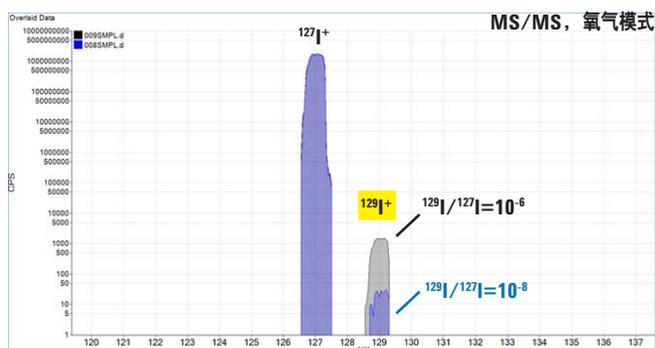


图 2. Agilent 8800 MS/MS 模式测定 ¹²⁷I 和 ¹²⁹I，氧气为反应气。NIST 3231 标液 I（黑色）和标液 II（蓝色）的谱图叠加

¹²⁷I 和 ¹²⁹I 的校准曲线

为了测试两种碘同位素的线性，将 NIST 3231 SRM 标液 I 用 0.5% TMAH 稀释配制不同的浓度系列进行分析。¹²⁷I 和 ¹²⁹I 的校准曲线如图 3 所示。两种元素都获得了良好的线性。¹²⁷I 和 ¹²⁹I 的背景等效浓度 (BEC) 分别是 2.97 μg/L 和 0.04 ng/L，而检测限 (3σ, n = 10) 分别是 0.26 μg/L 和 0.07 ng/L。由于吸入溶液的残留，¹²⁷I 的 BEC 和 DL 相对较高。因为 8800 ICP-MS/MS 更高的灵敏度和更低的背景，¹²⁹I 的检测限比以往测定的结果 (1.074 ng/L) 低大约 15 倍。

NIST 3231 SRM 标液 I 和标液 II 的分析

还用 8800 ICP-MS/MS 对不同浓度 NIST 3231 SRM 稀释液中 ¹²⁹I/¹²⁷I 的比值进行了测定。结果汇总于表 2。扣除 ¹²⁹I 空白后，NIST 3231 SRM 稀释液中 ¹²⁹I/¹²⁷I 的测定值与认证值 0.981×10^{-6} (标液 I) 和 0.982×10^{-8} (标液 II) 符合度良好。由于 8800 优异的信噪比，尤其是 NIST 3231 标液 II，与以往的研究相比，精密度有了显著提升。

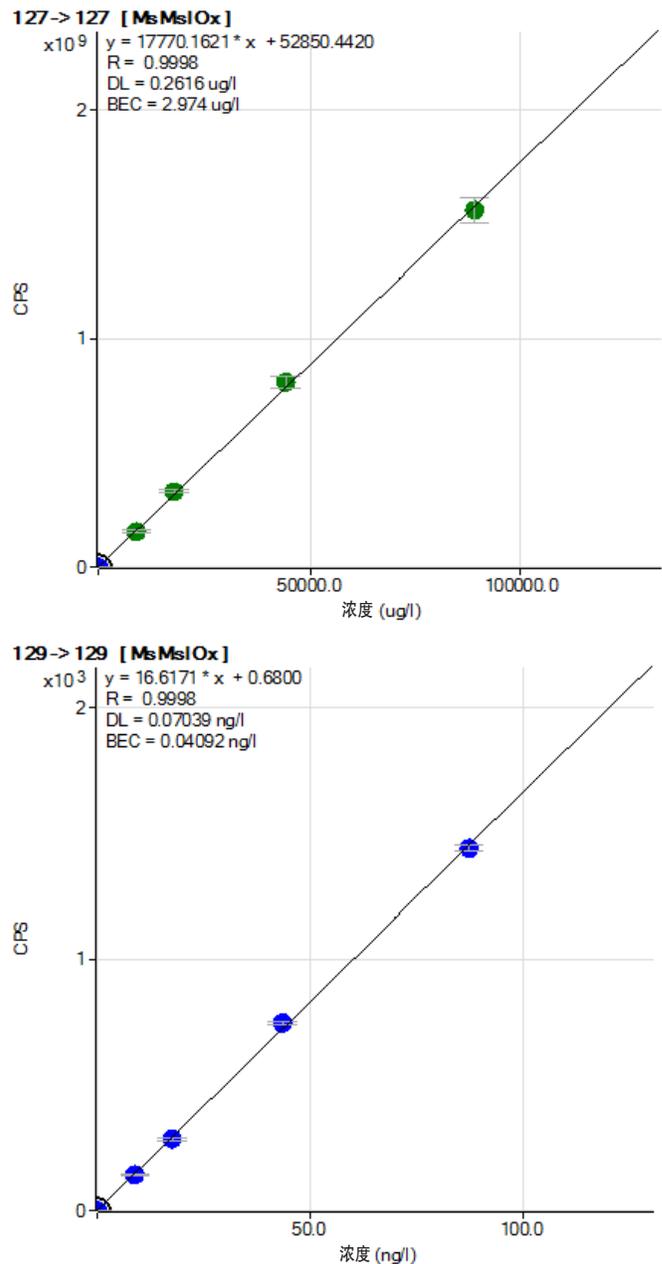


图 3. 由 NIST 3231 SRM (标液 I) 多级稀释液绘制的 ¹²⁷I (上图) 和 ¹²⁹I (下图) 的校准曲线。请注意两张图中使用的浓度单位不同——¹²⁷I 为 μg/L (ppb), ¹²⁹I 为 ng/L (ppt)

表 2. NIST 3231 标准溶液 I ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6}$) 和标准溶液 II ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$) 的分析结果

标准溶液	稀释倍数	127			129			$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	RSD (%)
		CPS	CPS 均值	CPS RSD	CPS	CPS 均值	CPS RSD	(均值 n = 5)		
NIST 3231 10^{-6} ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.981 \times 10^{-6}$)	20	301,734,441			297.1			0.927×10^{-6}		
		303,368,628			274.8			0.893×10^{-6}		
		300,284,575	302,731,524	0.6	300.5	290.5	3.6	0.988×10^{-6}	0.947×10^{-6}	4.1
		305,488,255			285.9			0.923×10^{-6}		
		302,781,721			294.4			0.960×10^{-6}		
	10	594,277,896			585.6			0.971×10^{-6}		
		592,633,576			597.4			0.994×10^{-6}		
		590,000,723	592,626,739	0.3	586.5	589.4	0.8	0.980×10^{-6}	0.981×10^{-6}	0.8
		593,387,443			588.5			0.978×10^{-6}		
		592,834,056			588.9			0.979×10^{-6}		
NIST 3231 10^{-8} ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 0.982 \times 10^{-8}$)	10	608,737,949			15.1			1.12×10^{-8}		
		608,536,242			14.8			1.07×10^{-8}		
		602,626,536	605,248,499	0.5	14.2	14.5	3.3	0.979×10^{-8}	1.02×10^{-8}	7.2
		603,091,763			13.9			0.929×10^{-8}		
		603,250,003			14.5			1.03×10^{-8}		

结论

由于比 ICP-QMS 更优异的信噪比，新型 Agilent 8800 ICP-MS/MS 在应对这一富有挑战性的应用中表现出了卓越的分析性能。分析结果证实了对超痕量 ^{129}I 精确的测定能力以及 NIST 3231 标液中碘同位素比值与认证值的高度吻合。这一性能通过 MS/MS 模式特有的超高丰度灵敏度得以实现。虽然 8800 卓越的丰度灵敏度在本研究的 ^{129}I 测定中并非必不可少，但它将会在 ICP-MS 目前无法实现的高纯度金属和放射性核素测定方面拓展新的应用。

参考文献

1. The ultratrace determination of iodine 129 in aqueous samples using the Agilent 7700x ICP-MS with oxygen reaction mode (使用 Agilent 7700x ICP-MS 氧气反应模式分析水中的超痕量碘 129)，安捷伦出版号 5990-8171EN，2011 年 6 月，在线获取 www.agilent.com/chem/icpms。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012年5月28日出版

出版号：5991-0321CHCN



Agilent Technologies