

# 安捷伦 ICP-MS/MS 创新期刊

2021 年 4 月，第 1 期（首刊）



## 创新长青

# 恭贺《安捷伦 ICP-MS/MS 创新特刊》创刊

ICP-MS 的研究和商业化，已经走过了四十年的历程，相对之前的光谱、能谱等元素检测手段，ICP-MS 检出限更低、动态线性范围更宽、检测速度更快、联机手段更多，被誉为元素检测的万能钥匙。在 ICP-MS 家族中，四极杆式 ICP-MS 占据大半市场，虽然与偏高端的 HR-ICP-MS、MC-ICP-MS 和 FT-ICP-MS 相比在某些特色性能（如分辨率，同位素精度比）上有所不及，但因其结构相对简单、操作简便易学、购置和使用成本较低等优点，更适合大多数实验室的使用，特别是碰撞反应池技术的发明和改进，消除了多原子离子的干扰，使得四极杆 ICP-MS 适用的元素和基体类型更为广泛。

ICP-MS/MS 技术被认为是 ICP-MS 技术发展史中一个重大突破和里程碑式的成就，其拓展并升华了 ICP-MS 的功用：具有可控且持续的干扰消除能力；有效解决复杂基质中的超痕量元素的质谱干扰难题以及单四极杆仪器不具备的灵活分析能力。我也有幸受益于此过程。第一次与该技术结缘，是 2010 年安捷伦公司陈玉红博士陪同安捷伦 ICP-MS 新产品研发经理 Naoki Sugiyama 先生拜访中国计量科学研究院化学所 ICP-MS 实验室，旨在调研 ICP-MS 在研究及检测工作中的难点与痛点。由于本人对质谱干扰物的探寻及消除特别关注，Sugiyama 先生随即介绍了当时尚在研发进程中的串联型四极杆 ICP-MS/MS 的结构和功能。随着安捷伦公司在 2012 年冬季等离子体光谱 / 质谱会议上发布 8800 ICP-MS/MS 以来，众多高端实验室对此技术均非常关注。据我的了解，多个国家的计量院均采购了该质谱，如美国 NIST、英国 LGC、日本 NMIJ、韩国 KRIS 都是第一批用户，中国计量科学研究院也在 2012 年招标采购了第一台 8800，后续又接连采购两台。我本人于 2013 年赴英国 LGC 访问交流期间第一次使用 8800 ICP-MS/MS，用来开展 Cr 和 Br 元素的形态分析研究。2014 年，我终于在国内用上了自己的 8800，陆续开展了 LC、GC、CE 等与 ICP-MS/MS 的联机应用，测试了 As、Cr、Hg、Se、P、S 和 Br 等多种元素的形态分析，研制了乳粉、米粉、明胶、胶囊等基体标准物质，完成了国际计量局和亚太区 APMP、北美区 SIM 等计量组织开展的痕量元素及形态分析方面的国际比对。得益于 ICP-MS/MS 硬件具备的串接四极杆和多路反应气的碰撞反应池，以及 ICP-MS/MS 软件中具备的母离子扫描、产物离子扫描和差异质谱扫描等功能，可以轻松找到原先困扰 ICP-MS 检测的多原子离子来源及其破解方法，打开了干扰物的“黑匣子”，大大提升了分析结果的稳定性和准确度，从而在上述科研和业务工作中获得优异成绩。

除了将 ICP-MS/MS 用于分析检测之外，我们还配合清华大学张新荣教授课题组对 ICP-MS/MS 开发了更具创新性的应用，即重要气相金属催化反应和金属加合物中间体研究。此时的 ICP 源、串联四极杆以及两个四极杆之间的 CRC，可被视为集催化剂离子获取与筛选、产物离子生成与鉴定等多功能一体化的反应器加检测器。该研究为金属催化剂的理论探索和大规模筛选，提供了一种全新的高效可控、自由易用的方法流程。

ICP-MS/MS 的诞生为我的工作带来了新的思路，随着全球越来越多 SCI 文章的发表，《安捷伦 ICP-MS/MS 创新特刊》也应运而生。作为国内第一批用户，我衷心祝愿 8900 ICP-MS/MS 引领的元素分析技术创新长青，也希望《安捷伦 ICP-MS/MS 创新特刊》能为各行各业老师和专家的科研和分析工作贡献力量。

## 韦超 研究员

中国计量科学研究院

# 目录

序言	4
ICP-MS/MS 特点聚焦	5
使用离线提取设备与三重串联 ICP-MS/MS 结合测定海水中多种金属元素 Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	8
矿物基质中微量元素样品溶解技术和等离子体仪器的比较研究	10
ICP-MS/MS 彻底消除牛奶样品中氧化钼对镉的干扰	12
使用反应气三氟甲烷彻底消除质谱干扰, ICP-MS/MS 准确测定生物流体中超痕量金属杂质的方法研究	14
单颗粒电感耦合等离子体串联质谱用于纳米态 SiO <sub>2</sub> 的表征	16
AMP 选择性吸收 Cs 后进行离子交换分离, 使用 ICP-MS/MS 准确测定环境样本中 <sup>135</sup> Cs 和 <sup>135</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs 同位素比	18
高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法分析食用菌中砷的形态	20
单细胞分析的 ICP-MS/MS 技术可以用作砷酸盐细胞生物利用性研究的快速工具	22

## 序言

元素组成是大千世界所有物质最基本的信息。一百多年来，化学工作者不断改进测试手段，对物质元素组成信息的了解也越来越灵敏、准确、迅速。手工化学法是经典方法，但操作周期长、灵敏度低、基体效应强。分析仪器的引入改变了元素分析的格局，从成熟的原子吸收法到目前最先进的 ICP-MS 法，分析仪器家族成员的持续扩充使得元素分析能力得以突飞猛进。

代表当今元素分析技术中最高性能的是高分辨质谱（HR-ICP-MS）与串接质谱（ICP-MS/MS）。HR-ICP-MS 以高灵敏度及强大物理分辨率带来的卓越抗干扰能力著称，但高昂的售价以及复杂的操作令很多化学工作者望而却步。2012 年元素分析仪器的新成员 Agilent 8800 ICP-MS/MS 诞生，在传统单级质谱反应池之前加入全尺寸四极杆，具有精确的池前单位质量数筛选能力，被业内的科学家们誉为“化学高分辨”型质谱，能够有效控制池中的反应，杜绝副反应发生，彻底消除干扰。之后的升级型 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在灵敏度、耐盐度、高速采集、背景噪音等多方面性能都进一步强化。

ICP-MS/MS 在丰度灵敏度性能、痕量磷硫检测、高纯稀土分析、半导体应用、单纳米 / 单细胞研究等领域是目前综合性能最出色的元素分析仪器。

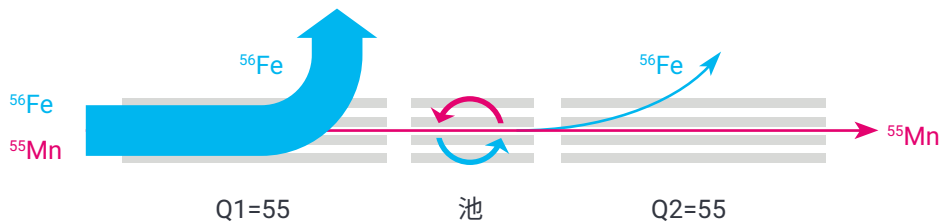
截止 2020 年，安捷伦 ICP-MS/MS 技术已协助全球各领域客户发表超过 1000 篇高水平文章。在本创新期刊中，我们将定期为您解读最新精选 ICP-MS/MS 全球经典学术文章，以便您能第一时间了解全球科研达人如何充分利用革命性技术发动创新引擎。



# ICP-MS/MS 特点聚焦

## 10<sup>-10</sup> 丰度灵敏度 — 消除强基质元素拖尾

尽管四极杆名义上可以将相邻质量数分开，但当元素含量很高时，该元素的质谱峰仍会拖尾干扰相邻元素（例如高含量 <sup>56</sup>Fe 干扰痕量 <sup>55</sup>Mn）。四极杆的丰度灵敏度典型值是 10<sup>-7</sup>，ICP-MS/MS 具有两个全尺寸四极杆，两个四极杆叠加过滤，丰度灵敏度达到前所未有的 10<sup>-10</sup>，解决强信号拖尾干扰的问题。

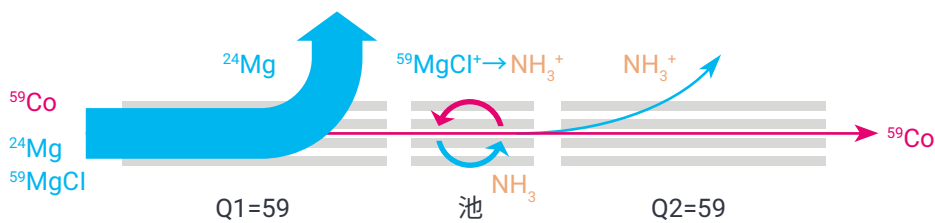


## ICP-MS/MS 反应池 — 可靠性与高效性兼得

传统单级质谱的反应池（在无基体干扰情况下）具备非常高效的干扰消除能力，但样品基体往往多种多样，具有不可控性，有些基体会对单级反应池的分析结果构成致命损害，导致其结果的可靠性差，限制了反应理论在单级质谱上的广泛应用，而这些桎梏在 ICP-MS/MS 上的反应池上得以彻底解决。

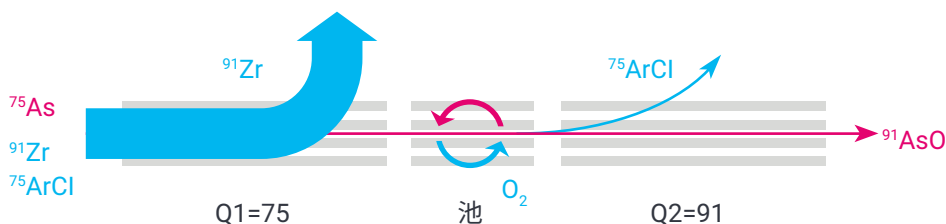
### 原位反应

使用反应性气体 NH<sub>3</sub> 可高效地消除干扰离子 <sup>59</sup>MgCl 对待测离子 <sup>59</sup>Co 的干扰。但若遇到有些基体离子 <sup>24</sup>Mg 与反应性气体化合，形成新的干扰物 <sup>59</sup>Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 会使整个试验失败。ICP-MS/MS 的 Q1 在池前滤除基体离子 <sup>24</sup>Mg，使之无法与反应气体相遇，消除干扰离子产生的基础，实现了无视基体的分析可靠性。



### 质量转移

使用反应气体 O<sub>2</sub> 与待测离子 <sup>75</sup>As 化合形成新质荷比离子 <sup>91</sup>AsO 避开原来干扰 <sup>75</sup>ArCl 时，基体中存在的离子 <sup>91</sup>Zr 与转移后的离子 <sup>91</sup>AsO 质荷比相同，会造成重叠干扰。ICP-MS/MS 的 Q1 可阻止基体离子 <sup>91</sup>Zr 与气体相遇，达到无视基体的可靠分析。



在生命科学领域很多蛋白不含金属离子，ICP-MS 无法检测，而多数蛋白中往往含有硫磷元素，是元素检测方向可能的切入点，但是在传统单级质谱 ICP-MS 中  $^{32}\text{S}$ 、 $^{31}\text{P}$  会受到  $^{32}\text{O}_2$ 、 $^{31}\text{NO}$  的干扰，很难直接进行微量测定，如果使用氧气反应池，将其转化为  $^{48}\text{SO}$ 、 $^{47}\text{PO}$  会受到 Ti、Ca、MgMg、 $\text{Zr}^{++}$ 、 $\text{Mo}^{++}$ 、LiAr、BCl、 $\text{CCl}\dots$  等离子的干扰，仍然无法准确检测。借助 ICP-MS/MS 质量转移模式，可轻易消除上述干扰离子，实现 11fmol 的硫检出限及 6.6fmol 的磷检出限，成为生命科学研究强大的新式武器。

## 高级质谱功能 — 击碎黑箱、明晰机理

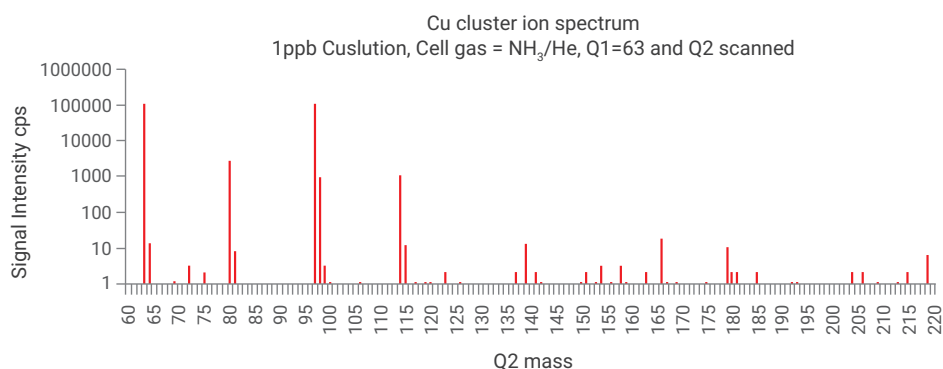
在方法开发环节，分析工作者必然遇到诸如“这个待测离子与气体反应，都生成了哪些离子，它们的产率都是多少？”“这个信号到底是哪个离子在池中产生的？”…此类灵魂拷问，而反应池就像一个黑箱，我们完全不知道在它里面具体发生了什么。在 ICP-MS/MS 诞生之前分析工作者只能推测，无法验证。

子离子扫描和母离子筛选是多级质谱特有的高级质谱功能，借助这两项功能，研究者可以对反应精确控制，使反应前体及产物清澈可见，打破了反应池黑箱，是研究者不可替代的强大工具，为元素分析增添了无限可能。

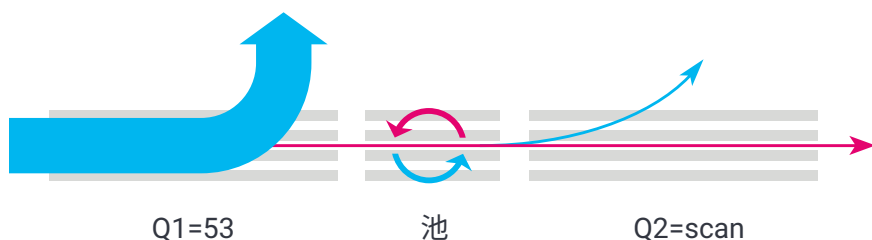
### 子离子扫描

样品全部离子中由 Q1 筛选出某一质荷比的母离子进入池，在池中反应后由 Q2 扫描反应产物。

元素离子与  $\text{NH}_3$  有多种加合方式，需要考察待测元素的哪种加合离子产率更高。研究 Cu 的加合规律时可由 Q1 只放行 63amu，池中通入  $\text{NH}_3$ ，Q2 扫描产物离子如下图。由此可知  $^{63}\text{CuNH}_3^+$ 、 $^{63}\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  的产率最高，63 → 80、63 → 97 是最佳离子对。

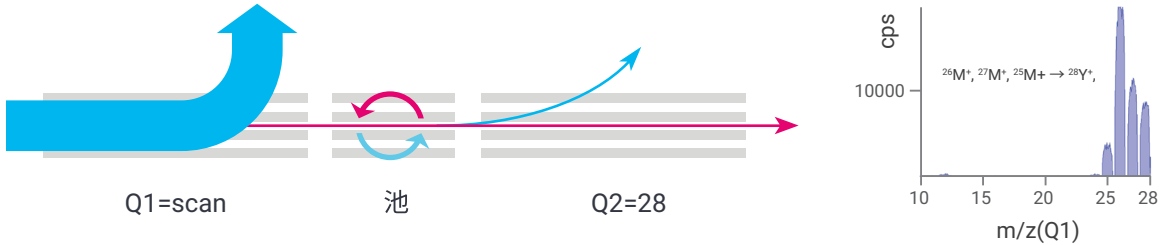


单级质谱没有池前过滤机制，全部离子都进入池中，无法判定扫描出来的离子是反应产生的子离子，还是反应之前样品中原有的，或者由其它离子在池中反应生成的。



## 母离子筛选

想了解某一个产物离子的来源时需要母离子筛选功能。例如：测定某种基体中 Si 元素时，28amu 强度偏高，Si 产生不了那么高信号，想了解偏高这部分信号的来源。锁定 Q2 为 28，扫描 Q1，看哪些离子会在池中产生 28amu 的子离子。下图中 25、26、27amu 的母离子均可在池中生成 28amu 的子离子。



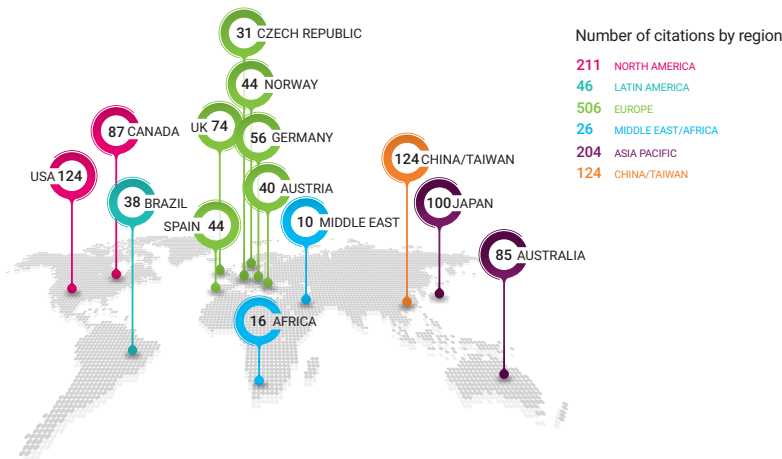
## 超高信噪比拓展应用范围

ICP-MS/MS 的灵敏度比单级 ICP-MS 高 2-6 倍，并且背景噪音比单级 ICP-MS 低 5 倍，信噪比改善 10-30 倍，极高的信噪比使 ICP-MS/MS 的应用领域大幅延伸。

单纳米颗粒 / 单细胞 借助高采集速度检测器，ICP-MS 可实现对单纳米颗粒以及单细胞的分析。待测物粒径越小，对灵敏度要求越高，粒径缩小一倍，体积减小到原来的八分之一，产生的信号强度也仅为原来的八分之一。借助极高的信噪比，ICP-MS/MS 可轻松胜任更小尺寸颗粒或细胞的分析。

形态分析常常分析 As Hg 等重金属的各种形态，重金属本身在样品中就属于痕量，再分布到几种形态里，每种形态的含量更低。ICP-MS/MS 的超高信噪比可明显改善超痕量形态的分析数据质量。

高纯稀土 高纯半导体 远洋海水… 高纯稀土中痕量杂质对产品的价格有关键的影响，不同等级的高纯稀土价格可能相差数倍；杂质元素影响芯片的良品率，随着半导体制程越来越高，对杂质控制要求也越高；远洋海水由于未受工业污染，重金属含量极低。在这些领域，ICP-MS/MS 借助超高的信噪比与强大的抗干扰能力可助力越来越痕量的检测，使超痕量检测不再困难。



安捷伦 ICP-MS/MS 开创了元素分析 ICP-MS/MS 的崭新时代，具有超强的丰度灵敏度，同时具备可靠性与高效性，为方法开发提供前所未有的强大工具，超高灵敏度拓展应用边界，2012 年一经推出就立刻得到了全世界科学家和分析工作者的认可，相继获得了匹斯堡分析化学会议的科学家选择奖、R&D100 创新大奖及数个国家的仪器领域奖项，多篇论文发表在高影响因子的分析化学期刊上，涉及环境、食品、材料，地球化学等领域，以及生命科学、核工业等前沿科学。截止 2020 年，安捷伦 ICP-MS/MS 发表的文章总数已经超过 1000 篇。

# 使用离线提取设备与三重串联 ICP-MS/MS 结合测定海水中多种金属元素 Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

Determination of Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using offline extraction and triple quadrupole ICP-MS/MS

## 期刊信息：

作者：S. L. Jackson, J. Spence, D. J. Janssen, A. R. S. Ross, J. T. Cullen

期刊：Journal of Analytical Atomic Spectrometry

期刊介绍：最新影响因子：3.498      最新中科院分区：化学 3 区

期刊编号：Issue 2, 2018

## 期刊截图：

Issue 2, 2018 [Previous Article](#) | [Next Article](#)

 From the journal:  
**Journal of Analytical Atomic Spectrometry**

---

**Determination of Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using offline extraction and triple quadrupole ICP-MS/MS** 

[S. L. Jackson](#) <sup>\*,ab</sup> [J. Spence](#) <sup>a</sup> [D. J. Janssen](#) <sup>\*,acd</sup> [A. R. S. Ross](#) <sup>\*,ac</sup> and [J. T. Cullen](#) <sup>a</sup>

 Author affiliations

**Abstract**

Highly resolved temporal and spatial distributions of trace elements in ocean water can provide insight into ocean processes but carry a significant analytical demand which requires methods that combine accuracy and precision with high sample throughput. Here a multi-element method is presented which combines the commercially-available seaFAST pre-concentration system with ICP-MS/MS for the analysis of Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater. Samples (20 mL or 40 mL) are loaded on to a chelation resin column and trace metals eluted into 2.5 mL of 1.6 N HNO<sub>3</sub>. Analysis of the eluate was carried out by ICP-MS/MS, which combines two mass-selecting quadrupoles separated by an octopole collision/reaction cell. The collision/reaction cell was pressurized with O<sub>2</sub> gas for the analysis of Mn, Ni, Cu, Cd and Pb and H<sub>2</sub> gas for the analysis of Fe and Zn, which removed common interferences (e.g. ArO<sup>+</sup> on <sup>56</sup>Fe and MoO<sup>+</sup> on Cd) yet maintained the highest instrument sensitivity across the entire mass range. Measured blanks and detection limits were ≤0.050 nmol L<sup>-1</sup> levels, except for the Fe (blank 0.14 nmol L<sup>-1</sup>) and were suitable for open-ocean seawater analysis. We report results for the certified reference material NASS-6, consensus reference standards SAFe S and SAFe D and depth profiles of trace metals from the Arctic Ocean, collected as part of the Canadian GEOTRACES program.



## 安捷伦解读：

本文使用 ESI seaFAST-pico 样品预浓缩系统对海水样品进行柱分离和柱洗脱处理后，借助 Agilent 8800 ICP-MS/MS 串联质谱的两级精准质量筛选和多种反应池气体组合优化的功能，实现了海水中 Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb 多种元素的超低含量测定，整体方法的检出能力适用于公海海域海水样品中常规元素的痕量检测需求。

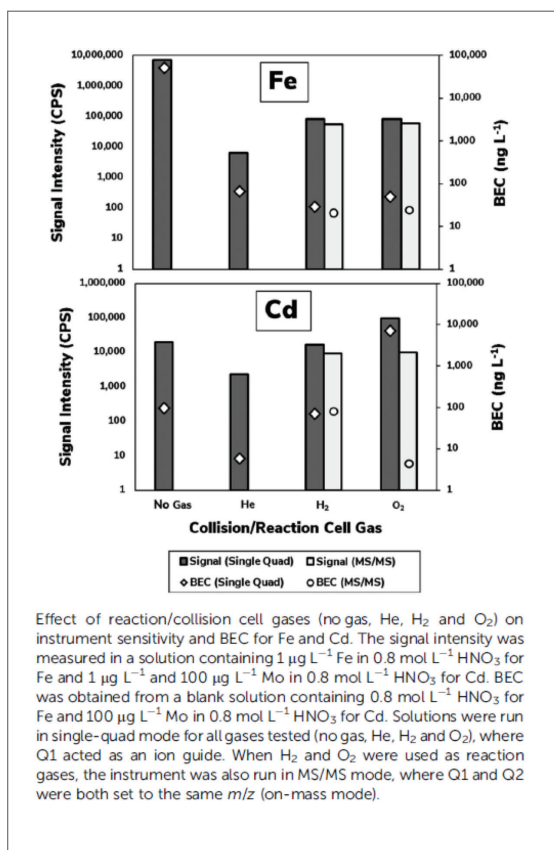


图 1：Fe & Cd 在不同工作模式下灵敏度和 BEC 的对比<sup>1</sup>

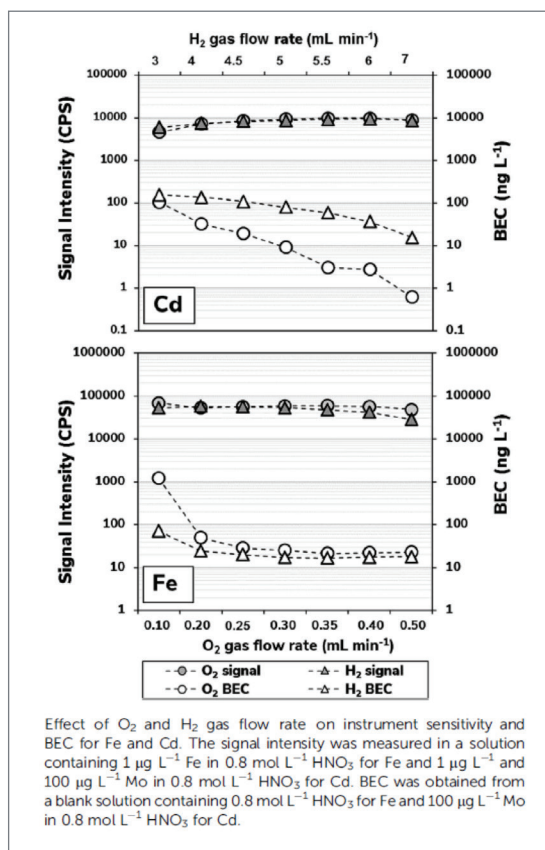


图 2：优化 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 流量来获取 Fe & Cd 最佳信噪比<sup>1</sup>

探寻微量金属元素在海洋系统中的分布和循环规律是“微量元素和同位素海洋生物地球化学循环”研究的基本目标，而此类研究过程中会面临高负荷样品检测，因此需要开发高精度和高通量的方法用于海水中多种金属元素的快速测定<sup>1</sup>，本文利用商品化的海水富集和分离系统对海水样品进样处理，并摸索 ICP-MS/MS 不同的工作模式，旨在确认适当的测试条件以获取优异的方法检出限，实现海水样品的准确和快速分析。

Agilent 8800 ICP-MS/MS 平台向下兼容常规单级 ICP-MS 的测定模式，在 MS/MS 工作模式中支持多种工作气体的应用，可以通过多参数联动调谐来寻找待测元素灵敏度和背景等效浓度 (BEC) 的最佳平衡点，从而获取元素测定的最佳信噪比，提升目标元素的整体方法检出限；作者将研究结论与传统扇形磁场 ICP-MS 的测定结果进行了比对后发现，ICP-MS/MS 将会是此类高成本测定方法的有效替代者，应该广泛应用于海水中超痕量元素的分析测定，满足此类研究中高通量样品测定的需求。

# 矿物基质中痕量元素的样品溶解技术和等离子体仪器的比较研究

A comparative study of sample dissolution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices

## 期刊信息：

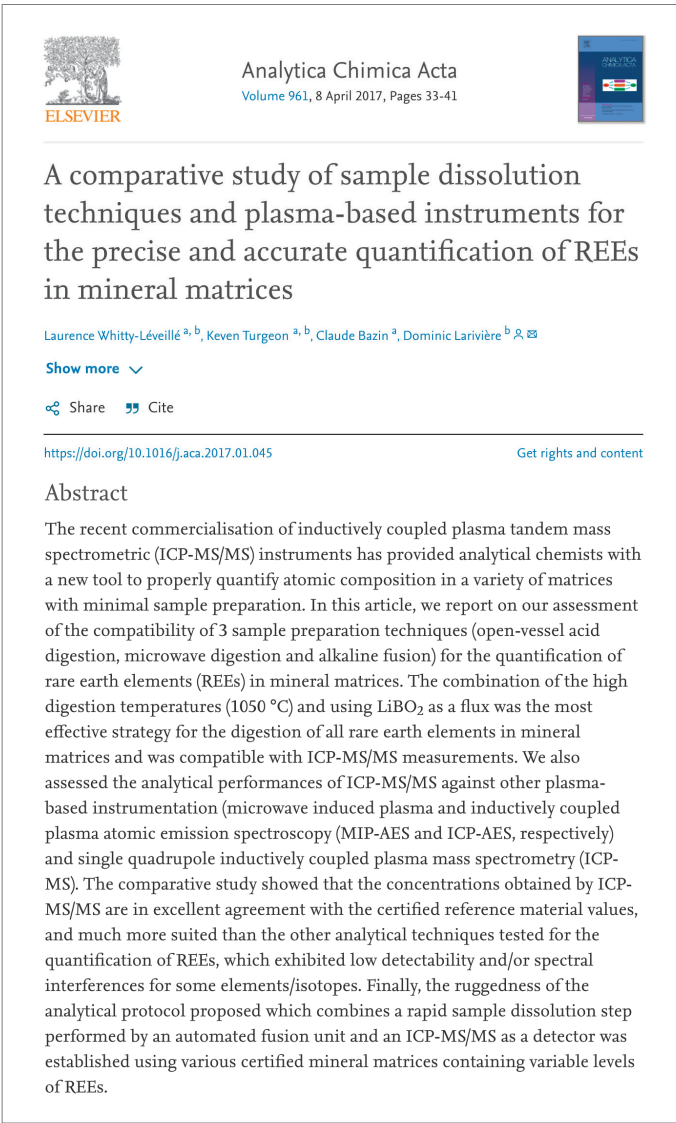
作者：Laurence Whitty-Léveillé, Keven Turgeon, Claude Bazin, Dominic Larivière

期刊：Analytica Chimica Acta

期刊介绍：最新影响因子：5.977      最新中科院分区：分析化学 1 区 (Top 期刊)

期刊编号：Volume 961, 8 April 2017, Pages 33-41

## 期刊截图：



The screenshot shows the journal article page for 'Analytica Chimica Acta'. At the top left is the Elsevier logo. The journal title 'Analytica Chimica Acta' and volume information 'Volume 961, 8 April 2017, Pages 33-41' are displayed. The article title is 'A comparative study of sample dissolution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices'. Below the title, the authors are listed: Laurence Whitty-Léveillé<sup>a, b</sup>, Keven Turgeon<sup>a, b</sup>, Claude Bazin<sup>a</sup>, and Dominic Larivière<sup>b</sup>. There are links for 'Show more', 'Share', and 'Cite'. The DOI link is <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.045>. The abstract text follows, starting with 'The recent commercialisation of inductively coupled plasma tandem mass spectrometric (ICP-MS/MS) instruments has provided analytical chemists with a new tool to properly quantify atomic composition in a variety of matrices with minimal sample preparation. In this article, we report on our assessment of the compatibility of 3 sample preparation techniques (open-vessel acid digestion, microwave digestion and alkaline fusion) for the quantification of rare earth elements (REEs) in mineral matrices. The combination of the high digestion temperatures (1050 °C) and using LiBO<sub>2</sub> as a flux was the most effective strategy for the digestion of all rare earth elements in mineral matrices and was compatible with ICP-MS/MS measurements. We also assessed the analytical performances of ICP-MS/MS against other plasma-based instrumentation (microwave induced plasma and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (MIP-AES and ICP-AES, respectively) and single quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The comparative study showed that the concentrations obtained by ICP-MS/MS are in excellent agreement with the certified reference material values, and much more suited than the other analytical techniques tested for the quantification of REEs, which exhibited low detectability and/or spectral interferences for some elements/isotopes. Finally, the ruggedness of the analytical protocol proposed which combines a rapid sample dissolution step performed by an automated fusion unit and an ICP-MS/MS as a detector was established using various certified mineral matrices containing variable levels of REEs.'

## 安捷伦解读：

本文使用三种样品制备技术（敞口酸消解、微波消解和碱熔）定量矿物中稀土元素，同时还对比了 ICP-MS/MS 与其他仪器（MIP-AES, ICP-AES 和 ICP-MS）的分析性能。研究表明，ICP-MS/MS 法测得的稀土元素浓度与标准物质参考值非常吻合，比其他分析方法更适合于稀土元素的定量分析，对稀土同位素测定具有更强的干扰消除能力和更低的检测限<sup>2</sup>。

	MIP-AES	ICP-AES	ICP-MS	ICP-MS/MS
Sc	2	1	0.03	0.02
Y	2	0.6	0.01	0.01
La	20	1	0.03	0.002
Ce	40	6	0.06	0.02
Pr	50	8	0.05	0.006
Nd	80	5	0.03	0.005
Sm	80	5	0.01	0.01
Eu	2	0.5	0.05	0.007
Gd	20	2	0.09	0.006
Tb	20	11	0.01	0.008
Dy	2	2	0.02	0.007
Ho	10	2	0.02	0.008
Er	30	2	0.03	0.009
Tm	10	1	0.01	0.008
Yb	1	0.6	0.05	0.007
Lu	2	1	0.02	0.009

图 1：各种等离子体仪器的方法检测限 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (n=10)

ICP-MS/MS 方法检出限远低于其他分析仪器，非常适合矿物中痕量稀土元素的测定，这得益于 ICP-MS/MS 超高的灵敏度。

	MIP-AES	ICP-AES	ICP-MS	ICP-MS/MS	Reference values
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110 ± 10	44 ± 1	87 ± 6	37 ± 6	40 ± 10
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 300 ± 200	3 000 ± 200	3 450 ± 60	3 400 ± 200	3 200 ± 700
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57 000 ± 3 000	59 000 ± 3 000	69 000 ± 2 000	62 000 ± 4 000	56 000 ± 3 000
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138 000 ± 4 000	143 000 ± 8 000	147 000 ± 8 000	137 000 ± 11 000	143 000 ± 9 000
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 000 ± 900	19 000 ± 2 000	18 900 ± 900	18 200 ± 900	18 000 ± 2 000
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64 000 ± 3 000	62 000 ± 3 000	68 000 ± 2 000	66 000 ± 4 000	67 000 ± 6 000
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 000 ± 300	12 200 ± 600	11 200 ± 300	11 200 ± 600	10 000 ± 1 000
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 000 ± 100	2 300 ± 100	2 770 ± 60	2 800 ± 100	2 600 ± 300
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 400 ± 200	4 200 ± 200	7 700 ± 300	7 400 ± 400	5 800 ± 1 000
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	460 ± 40	780 ± 20	700 ± 20	700 ± 30	600 ± 100
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 000 ± 100	2 000 ± 100	2 010 ± 30	2 000 ± 200	1 700 ± 500
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190 ± 60	210 ± 20	221 ± 3	200 ± 10	200 ± 200
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700 ± 100	2 500 ± 200	405 ± 1	410 ± 20	600 ± 600
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<160	<50	54 ± 2	23 ± 1	20 ± 20
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110 ± 10	110 ± 10	80 ± 10	130 ± 20	110 ± 50
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<30	9 ± 5	30 ± 1	16 ± 3	13 ± 5

图 2：MIP-AES、ICP-AES 和 ICP-MS(/MS) 测定碱熔后 OKA-2 中稀土元素 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) 浓度及不确定度 (n = 3, 95% 置信区间)

ICP-MS/MS 在准确性方面的突出表现，是因为其串联质谱的设计优势，一级质谱器 (Q1) 将轻质量稀土的氧化物和氢氧化物的干扰排除在碰撞 / 反应池之外，彻底杜绝了池内副反应的发生可能性，氧气作为除干扰高效反应气也特别适合测定低含量的重质量稀土元素。

安捷伦公司有 3 篇关于超痕量稀土元素测定及复杂干扰物消除的应用文献供您参考。

[使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 对高纯度 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的痕量稀土元素进行常规测定](#)

[利用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪消除氯化物离子 \(MH<sup>+</sup>\) 对稀土元素的干扰](#)

[使用 Agilent 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪以 MS/MS 模式直接测定高纯稀土 \(REE\) 氧化物中的痕量稀土元素](#)

# ICP-MS/MS 彻底消除牛奶样品中氧化钼对镉的干扰

Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for overcoming molybdenum oxide interferences on Cd determination in milk

## 期刊信息：

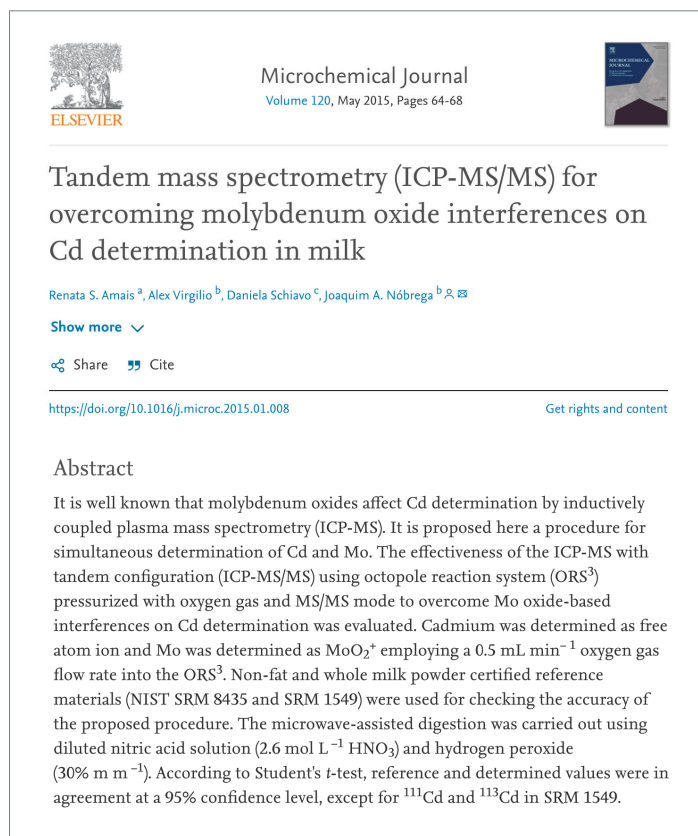
作者：Renata S.Amais, AlexVirgilio, DanielaSchiavo, Joaquim A.Nóbrega


期刊：Microchemical Journal

期刊介绍：最新影响因子：3.359      最新中科院分区：化学 3 区

期刊编号：Volume 120, May 2015, Pages 64-68

## 期刊截图：



 Microchemical Journal  
Volume 120, May 2015, Pages 64-68

**Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for overcoming molybdenum oxide interferences on Cd determination in milk**

Renata S. Amais<sup>a</sup>, Alex Virgilio<sup>b</sup>, Daniela Schiavo<sup>c</sup>, Joaquim A. Nóbrega<sup>b,\*,</sup>

[Show more](#) ▾

[Share](#) [Cite](#)

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.008> [Get rights and content](#)

**Abstract**

It is well known that molybdenum oxides affect Cd determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). It is proposed here a procedure for simultaneous determination of Cd and Mo. The effectiveness of the ICP-MS with tandem configuration (ICP-MS/MS) using octopole reaction system (ORS<sup>3</sup>) pressurized with oxygen gas and MS/MS mode to overcome Mo oxide-based interferences on Cd determination was evaluated. Cadmium was determined as free atom ion and Mo was determined as MoO<sub>2</sub><sup>+</sup> employing a 0.5 mL min<sup>-1</sup> oxygen gas flow rate into the ORS<sup>3</sup>. Non-fat and whole milk powder certified reference materials (NIST SRM 8435 and SRM 1549) were used for checking the accuracy of the proposed procedure. The microwave-assisted digestion was carried out using diluted nitric acid solution (2.6 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>) and hydrogen peroxide (30% m m<sup>-1</sup>). According to Student's *t*-test, reference and determined values were in agreement at a 95% confidence level, except for <sup>111</sup>Cd and <sup>113</sup>Cd in SRM 1549.

## 安捷伦解读：

在 ICP-MS 检测中，Cd 的多个同位素都会被 MoO 干扰，即使高分辨 HR-ICP-MS 也无法有效解决，需要加入化学沉淀或固相萃取等前处理步骤，十分繁琐。使用 ICP-MS/MS 的氧气模式可同时准确测定 Cd 与 Mo，Mo 元素使用  $\text{MoO}_2^+$  测定，Cd 元素与  $\text{O}_2$  不反应，使用  $\text{Cd}^+$  测定。

尽管单级 ICP-MS 也可以使用  $\text{O}_2$  消除 MoO，但 Mo 与  $\text{O}_2$  在池中产生 MoO，MoO 来不及在池中进一步转化为  $\text{MoO}_2$ ，会对 Cd 造成重叠干扰。

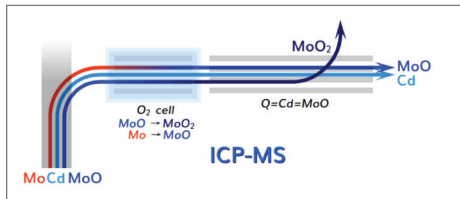


图 1：单级 ICP-MS 无法杜绝 Mo 进入池，Mo 在池中生成 MoO 干扰 Cd

ICP-MS/MS 的池前四极杆 Q1 可以彻底滤除 Mo，使 Mo 无法与  $\text{O}_2$  相遇，没有 MoO 干扰的问题。

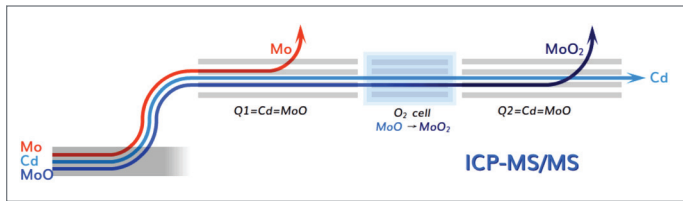


图 2：串接 ICP-MS/MS 在池前的 Q1 可彻底滤除 Mo，因此没有 MoO 干扰

镉测定的准确度与钼相对含量有关，钼镉比高出 500 倍时，镉无法准确测定。实际样品中镉作为重金属，一般都是痕量级别，而钼是常见的人体必需元素，因此镉经常会因为受到钼的强烈干扰而在单级 ICP-MS 无法准确测定。

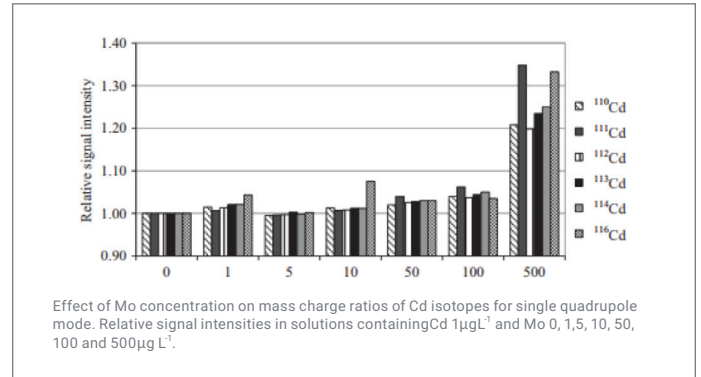


图 3：钼与镉含量比对镉含量测定的影响

元素（除铅外）的天然丰度在地壳中保持不变，因此同一元素的不同同位素测定值应该一致。当不使用氧气以及氧气流量低时 ( $0.00$ 、 $0.10$ 、 $0.30 \text{ mL min}^{-1}$ )，抗干扰效果不足，镉的 6 个同位素测定值有差异。当氧气充足 ( $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ ) 时，干扰被彻底消除，6 个镉同位素测定值趋同，从多同位素测试结果一致性的角度也可以判断结果是完全准确的。

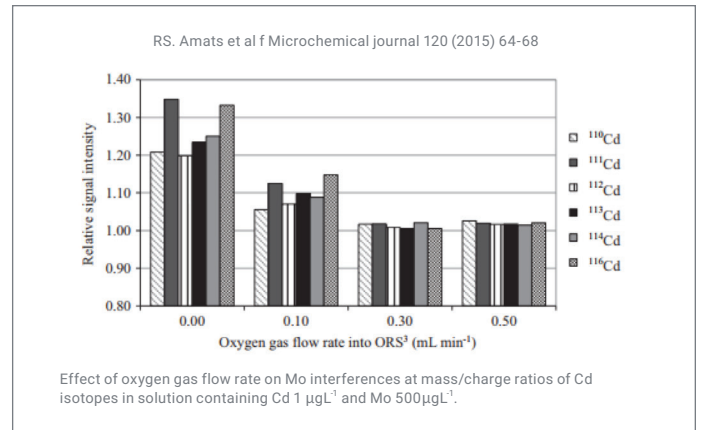


图 4：ICP-MS/MS 碰撞反应池中氧气流量对镉 6 种同位素相对强度的影响

# 使用反应气三氟甲烷彻底消除质谱干扰，ICP-MS/MS 准确测定生物流体中超痕量金属杂质的方法研究

## Potential of Methyl Fluoride as a Universal Reaction Gas to Overcome Spectral Interference in the Determination of Ultratrace Concentrations of Metals in Biofluids Using Inductively Coupled Plasma-Tandem Mass Spectrometry

### 期刊信息：

作者：Eduardo Bolea-Fernandez, Lieve Balcaen, Martín Resano, Frank Vanhaecke

期刊：Analytical Chemistry

期刊介绍：最新影响因子：6.785 最新中科院分区：分析化学 1 区 (Top 期刊)

期刊编号：August 5, 2014, Volume 86, Issue 15

### 期刊截图：

RETURN TO ISSUE | < PREV ARTICLE NEXT >

### Potential of Methyl Fluoride as a Universal Reaction Gas to Overcome Spectral Interference in the Determination of Ultratrace Concentrations of Metals in Biofluids Using Inductively Coupled Plasma-Tandem Mass Spectrometry

Eduardo Bolea-Fernandez<sup>‡</sup>, Lieve Balcaen<sup>‡</sup>, Martín Resano<sup>‡</sup>, and Frank Vanhaecke<sup>\*†</sup>

View Author Information

Cite this: *Anal. Chem.* 2014, 86, 15, 7969–7977  
Publication Date: July 15, 2014  
<https://doi.org/10.1021/ac502023h>  
Copyright © 2014 American Chemical Society  
[RIGHTS & PERMISSIONS](#)

Article Views 807 | Altmetric - | Citations 35  
[LEARN ABOUT THESE METRICS](#)

Share Add to Export  
[Share](#) [Add to](#) [Export](#)

[Read Online](#) [PDF \(1 MB\)](#) [Supporting Info \(1\)](#)

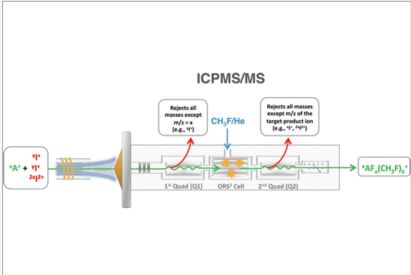
**SUBJECTS:** Elements, Anatomy, Serum, Reaction products, [v](#)



Analytical Chemistry

### Abstract

Methyl fluoride (a mixture of 10% CH<sub>3</sub>F and 90% of He) was evaluated as a reaction gas in inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICPMS/MS) in the context of the determination of ultratrace concentrations of medically relevant metals (Al, Co, Cr, Mn, Ni, Ti, and V) in blood serum and urine. Via product ion scanning, whereby only ions of the mass-to-charge ratio of the target nuclide were admitted into the octopole reaction cell, the various reaction product ions formed for each of the target elements were identified at different CH<sub>3</sub>F gas flow rates. Limits of detection (LODs) and of quantification (LOQs) and linearity of the calibration curve were documented under (i) optimized ICPMS/MS conditions for single-element monitoring and (ii) compromise conditions, allowing for multielement determination. Even under compromise settings, instrumental LODs were below 10 ng/L for all target elements, while the use of CH<sub>3</sub>F provided interference-free conditions for their determination in the biofluids of interest. Quantitative data obtained for Seronorm blood serum and urine reference materials were in excellent agreement with the corresponding reference values and/or results obtained using double-focusing sector-field ICPMS (for those elements for which no certified values were available or that were affected during reconstitution), proving the potential of this reaction gas for multielement ultratrace analysis via ICPMS/MS.



## 安捷伦解读：

本文使用特殊反应气  $\text{CH}_3\text{F}$ ，开发出了比单杆质谱（ICP-MS）和高分辨质谱（HR-ICP-MS）更优越的 ICP-MS/MS 串接质谱方法，可用于高效准确测试血液、尿液等生物流体样本中的超痕量医学相关元素（Al、Co、Cr、Mn、Ni、Ti、V 等）。

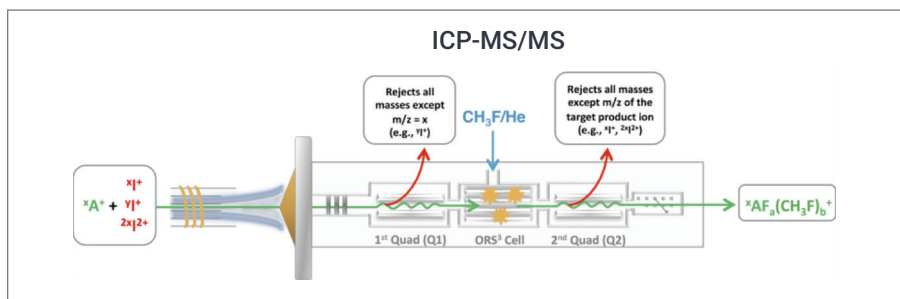


图 1： $\text{CH}_3\text{F}$  串接反应模式下，干扰彻底消除原理图<sup>4</sup>

由于生物样本中具有高含量的 C、Ca、Cl、Fe、K、Mg、Na、P、S 等干扰元素，单级质谱在测试 Al、Co、Cr、Mn、Ni、Ti、V 等元素时，由于很难彻底消除所有复杂的干扰，经常出现测试偏高的现象。HR-ICP-MS 虽然可以通过更高的物理分辨率，区分干扰和分析物，但是灵敏度会大大降低，导致测试不够稳定，加上价格昂贵、使用成本高、对人员要求高等缺点，几乎很难成为通用方法。本文采用安捷伦 ICP-MS/MS，在串接的完全可控的  $\text{CH}_3\text{F}$  反应模式下，通过产物离子扫描功能，筛选出每个元素在 Mass Shift 模式下的最佳反应产物，从而精准定量血清和尿液样品中的超痕量元素，为生物样本测试和科研工作者提供了一种更加准确而稳定的无机元素测试新方法<sup>4</sup>。

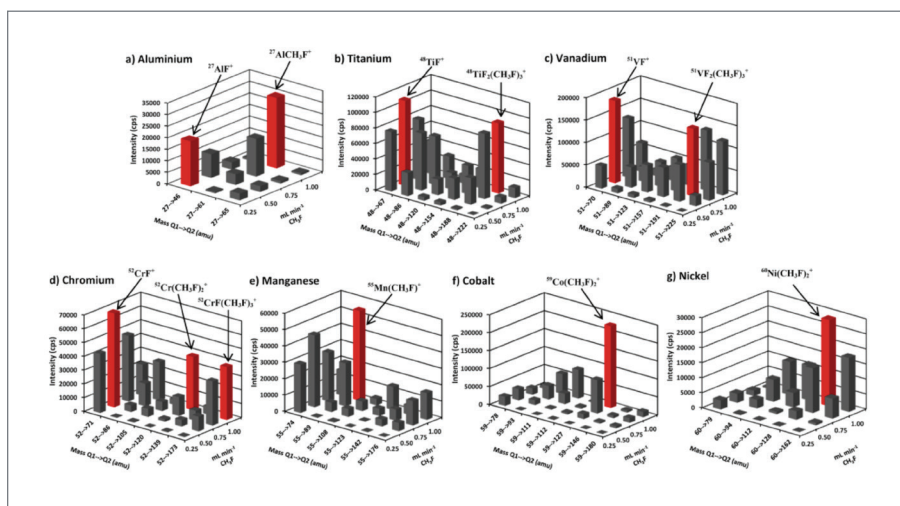


图 2：Selection of the different species formed at different methyl fluoride flow rate settings. The species ultimately used to determine the different target analytes are marked in red.

除了常用的氦气、氢气、氧气和氨气外，安捷伦新一代 ICP-MS/MS 平台可以轻松使用 Xe、 $\text{CH}_3\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CF}_4$ 、NO、 $\text{N}_2\text{O}$ 、CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等几十种特殊的碰撞反应气体，实现更丰富更有深度的各种测试和科研等需求。与 HR-ICP-MS 相比，具备更高的信噪比、绝对优越的化学高分辨能力，以及更低的购置和使用成本、更低的操作人员要求等优点。

# 单颗粒电感耦合等离子体串联质谱用于纳米态 SiO<sub>2</sub> 的表征

## Characterization of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Single Particle–Inductively Coupled Plasma – Tandem Mass Spectrometry (SP ICP-MS/MS)

### 期刊信息：

作者：Eduardo Bolea-Fernandez, Diego Leite, Ana Rua-Ibarz, Lieve Balcaen, Maite Aramendía, Martín Resano, Frank Vanhaecke

期刊：Journal of Analytical Atomic Spectrometry

期刊介绍：最新影响因子：3.6      最新中科院分区：化学 3 区

期刊编号：Issue 11, 2017

### 期刊截图：

The screenshot shows the article page from the Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Issue 11, 2017. The title is "Characterization of SiO<sub>2</sub> nanoparticles by single particle-inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (SP-ICP-MS/MS)". The authors listed are Eduardo Bolea-Fernandez, Diego Leite, Ana Rua-Ibarz, Lieve Balcaen, Maite Aramendía, Martín Resano, and Frank Vanhaecke. The abstract discusses the challenges of Si determination via ICP-MS due to spectral overlap from polyatomic species like CO<sup>+</sup> and N<sub>2</sub><sup>+</sup>. It highlights the use of tandem ICP-MS (ICP-MS/MS) to achieve interference-free conditions. Two methods are compared: monitoring SiF<sup>+</sup> (mass-shift approach) and Si<sup>+</sup> (on-mass approach). The on-mass approach is shown to be more suitable for ultra-trace Si determination (LoD < 15 ng L<sup>-1</sup>). The abstract concludes that these methods allow for the detection and characterization of SiO<sub>2</sub> NPs ranging from 80 to 400 nm.

**ICP-MS/MS: Interference-free Si determination**

Q1      ORC      Q2

$m/z = 28$        $(^{28}\text{COH}^{+}/^{28}\text{N}_2\text{H}^{+})$  or  $\text{CH}_3\text{F}$  ( $^{44}\text{SiF}^+$ )       $m/z = 28$  or 44

**+ SP-ICP-MS/MS: SiO<sub>2</sub> NPs Characterization**

SiO<sub>2</sub> NPs suspension → NP Transient Signal → Frequency Distribution → NP Size Distribution

The diagram illustrates the workflow for SiO<sub>2</sub> NP characterization. It starts with a SiO<sub>2</sub> NP suspension, which produces an NP transient signal. This signal is then analyzed to determine the frequency distribution, which is used to derive the NP size distribution. The top part of the diagram shows the mass spectrometry setup with three quadrupole stages (Q1, ORC, Q2) and the specific ions monitored at each stage to achieve interference-free Si determination.

## 安捷伦解读：

纳米 SiO<sub>2</sub> 材料的应用范围的不断扩展引发了对其环境和健康危害性的关注，这种需求促生了用于 SiO<sub>2</sub> 纳米材料直接测定和表征的新方法的开发，虽然 SP-ICP-MS 技术已经确认是可用于纳米颗粒物浓度和粒径的直接表征方法，但是由于 Si 元素在质谱测定中会面临的强质谱重叠干扰，传统单级质谱存在定量难度，本文利用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 串联质谱的强干扰消除能力，实现了 Si 元素的无干扰测定，从而完成了使用 SP-ICP-MS/MS 对 SiO<sub>2</sub> 纳米材料的直接表征。

由于 CO<sup>+</sup> & N<sub>2</sub><sup>+</sup> 对于 Si 元素造成的质谱重叠干扰，传统 ICP-MS 对于微量 Si 元素的定量效果欠佳，所以实现纳米 SiO<sub>2</sub> 表征的前提是提升 Si 元素的定量效果，本文作者借助 ICP-MS/MS 串联质谱在 Si 元素干扰消除上的能力提升，对比测试了四种碰撞反应池气体 (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>F) 的干扰消除效果，进而实现了利用 SP-ICP-MS/MS 直接表征 89-400nm 粒径范围内的纳米 SiO<sub>2</sub> 材料<sup>5</sup>。

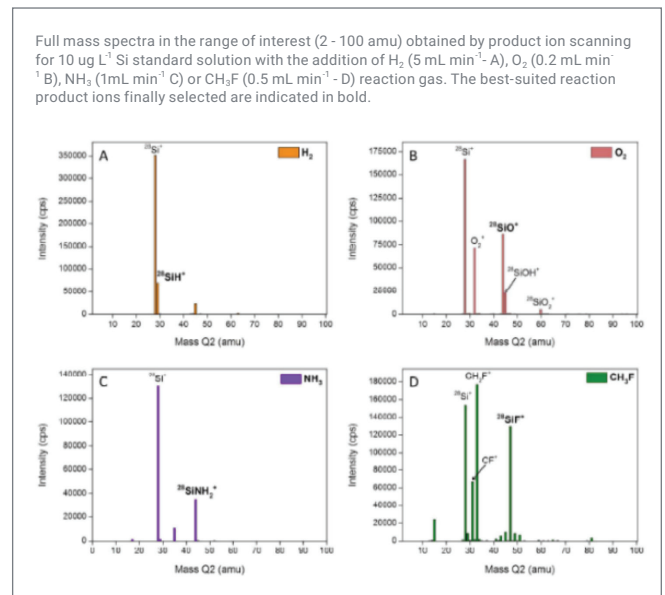
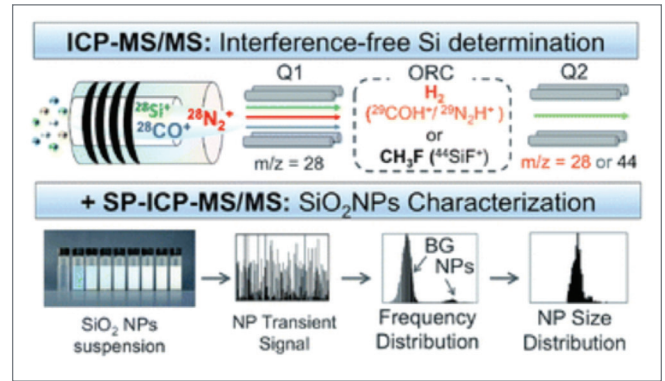


图 1：四种池气体模式下二级质谱在 2-100 amu 范围内质谱扫描图<sup>5</sup>

本文作者在摸索 ICP-MS/MS 模式测定 Si 的工作条件时，针对 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>F 四种消干扰池气体分别进行了二级质谱扫描，即一级质谱选定 Si 元素 (Q1=28amu)，二级质谱在 2-100amu 质谱范围内进行质量扫描，分别获取四种气体工作模式下的产物离子质谱图，通过谱图分析来确认这些池气体在实际作用过程中的产物离子，辨别不同池气体在 CO<sup>+</sup> & N<sub>2</sub><sup>+</sup> 干扰离子去除时的产物离子差异，以便选择适合的工作气体并配合 on-mass 或 mass-shift 模式，进行更加彻底的干扰消除，获取更好的 Si 元素检出效果。

Summary of the reaction pathways of Si <sup>+</sup> and interfering ions for different operation modes	
<p><b>(1) No gas – “Vented mode”</b></p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ \rightarrow ^{28}\text{Si}^+</math> (on-mass)</p> <p><math>^{28}\text{CO}^+ \rightarrow ^{28}\text{CO}^+</math></p> <p><math>^{28}\text{N}_2^+ \rightarrow ^{28}\text{N}_2^+</math></p>	<p><b>(2) Helium – He “KED mode”</b></p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ + \text{He} \rightarrow ^{28}\text{Si}^+</math> (on-mass)</p> <p><math>^{28}\text{CO}^+ + \text{He} \rightarrow</math> Removed by collisions + KED</p> <p><math>^{28}\text{N}_2^+ + \text{He} \rightarrow</math> Removed by collisions + KED</p>
<p><b>(3) Hydrogen – H<sub>2</sub></b></p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{28}\text{Si}^+</math> (on-mass)</p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{29}\text{SiH}^+</math> (mass-shift)</p> <p><math>^{28}\text{CO}^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{29}\text{COH}^+ + \text{H}^+</math></p> <p><math>^{28}\text{N}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{29}\text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}^+</math></p>	<p><b>(4) Oxygen – O<sub>2</sub></b></p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{44}\text{SiO}^+</math> (mass-shift)</p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{60}\text{SiO}_2^+</math> (mass-shift)</p> <p><math>^{28}\text{CO}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{44}\text{CO}_2^+</math></p> <p><math>^{28}\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{44}\text{N}_2\text{O}^+</math></p>
<p><b>(5) Ammonia – NH<sub>3</sub></b></p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow ^{44}\text{SiNH}_2^+</math> (mass-shift)</p> <p><math>^{28}\text{CO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow</math> No observable product ions</p> <p><math>^{28}\text{N}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow</math> No observable product ions</p>	<p><b>(6) Methyl fluoride – CH<sub>3</sub>F</b></p> <p><math>^{28}\text{Si}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow ^{44}\text{SiF}^+ + \text{CH}_3</math> (mass-shift)</p> <p><math>^{28}\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow</math> No observable product ions</p> <p><math>^{28}\text{N}_2^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow</math> No observable product ions</p>

图 2：元素 Si 及其干扰物在不同池气体模式中的反应产物<sup>5</sup>

# AMP 选择性吸收 Cs 后进行离子交换分离，使用 ICP-MS/MS 准确测定环境样本中 $^{135}\text{Cs}$ 和 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位素比

Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Atomic Ratio in Environmental Samples by Combining Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Selective Cs Adsorption and Ion-Exchange Chromatographic Separation to Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

## 期刊信息：

作者：Jian Zheng, Wenting Bu, Keiko Tagami, Yasuyuki Shikamori, Kazumi Nakano, Shigeo Uchida, and Nobuyoshi Ishii

期刊：Analytical Chemistry

期刊介绍：最新影响因子：6.785 最新中科院分区：分析化学 1 区 (Top 期刊)

期刊编号：June 16, 2014, Volume 86, Issue 14

## 期刊截图：

RETURN TO ISSUE | < PREVIOUS ARTICLE NEXT >

### Determination of $^{135}\text{Cs}$ and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ Atomic Ratio in Environmental Samples by Combining Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Selective Cs Adsorption and Ion-Exchange Chromatographic Separation to Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry

Jian Zheng<sup>†</sup>, Wenting Bu<sup>††</sup>, Keiko Tagami<sup>†</sup>, Yasuyuki Shikamori<sup>§</sup>, Kazumi Nakano<sup>§</sup>, Shigeo Uchida<sup>†</sup>, and Nobuyoshi Ishii<sup>†</sup>

View Author Information

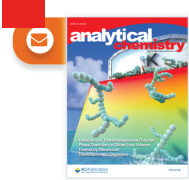
Cite this: *Anal. Chem.* 2014, 86, 14, 7103–7110  
Publication Date: June 16, 2014  
<https://doi.org/10.1021/ac501712m>  
Copyright © 2014 American Chemical Society  
[RIGHTS & PERMISSIONS](#)

Article Views: 973 | Altmetric: - | Citations: 54

Share Add to Export

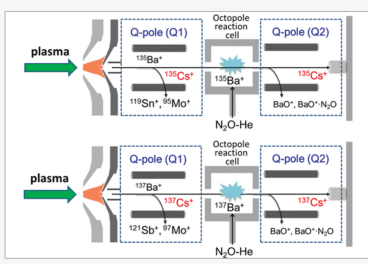
Read Online PDF (2 MB) Supporting Info (1) »

SUBJECTS: Elements, Soils, Adsorption, Isotopes, Ions



**Abstract**

Since the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident in 2011, the activity ratio of  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  has been widely used as a tracer for contamination source identification. However, because of the short half-life of  $^{134}\text{Cs}$  (2.06 y), this tracer will become unavailable in the near future. This article presents an analytical method for the determination of the long-lived  $^{135}\text{Cs}$  ( $t_{1/2} = 2 \times 10^6$  y) and the atomic ratio of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , as a promising geochemical tracer, in environmental samples. The analytical method involves ammonium molybdophosphate (AMP)-selective adsorption of Cs and subsequent two-stage ion-exchange chromatographic separation, followed by detection of isolated radiocesium isotopes via triple-quadrupole inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS/MS). The AMP-selective adsorption of Cs and the chromatographic separation system showed high decontamination factors ( $10^4$ – $10^5$ ) for interfering elements, such as Ba, Mo, Sb, and Sn. Using ICP-MS/MS, only selected ions enter the collision/reaction cell to react with  $\text{N}_2\text{O}$ , reducing the isobaric interferences ( $^{135}\text{Ba}^+$  and  $^{137}\text{Ba}^+$ ) and polyatomic interferences ( $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$ , and  $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ ) produced by sample matrix ions. The high abundance sensitivity ( $10^{-9}$  for the  $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$  ratio) provided by ICP-MS/MS allowed reliable analysis of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  isotopes with the lowest detection limits ever reported by mass counting methods (0.01  $\text{pg mL}^{-1}$  and 0.006  $\text{pg mL}^{-1}$ , respectively). The developed analytical method was successfully applied to the determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  isotopes in environmental samples (soil, litter, and lichen) collected after the FDNPP accident for contamination source identification.



## 安捷伦解读：

本文使用反应气  $N_2O$ ，开发出可快速准确稳定测定环境中 ppt 级别的  $^{135}Cs$  和  $^{135}Cs/^{137}Cs$  同位素比的 ICP-MS/MS 方法，其检出限可以达到 0.01ppt 以下，并将此方法成功应用于核岛第一核电站事故相关的土壤、垃圾和苔藓样品中  $^{135}Cs$  和  $^{137}Cs$  的准确测试。

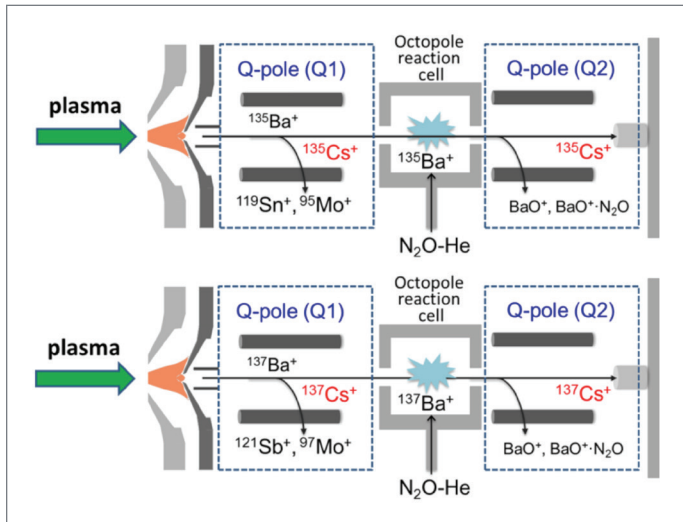


图 1： $N_2O$  串接反应模式下，干扰彻底消除机理<sup>6</sup>

2011 年核岛第一核电站事故后， $^{134}Cs/^{137}Cs$  一直被用于污染源鉴别的示踪物，但是由于  $^{134}Cs$  的半衰期很短，不久的将来，将不再适用了。本文开发了 MS/MS 法测试长半衰期的  $^{135}Cs$ ，替代  $^{134}Cs$ ，使用  $^{135}Cs/^{137}Cs$  作为更有前途的地球化学示踪剂，用于核辐射污染源鉴别。 $^{135}Cs^+$  和  $^{137}Cs^+$  分别会受到  $^{135}Ba^+$ 、 $^{137}Ba^+$  的同质异位素干扰， $^{95}Mo^{40}Ar^+$ 、 $^{97}Mo^{40}Ar^+$ 、 $^{119}Sn^{16}O^+$  和  $^{121}Sb^{16}O^+$  的多原子离子干扰，以及  $^{134}Xe^+$  和  $^{136}Xe^+$  的峰拖尾影响<sup>6</sup>。使用安捷伦 ICP-MS/MS 的  $N_2O$  精准反应模式，通过完全可控的反应，可以彻底消除同质异位素和多原子离子干扰；使用 MS/MS 的高丰度灵敏度功能，彻底避开相邻峰的拖尾干扰，这样使得  $^{135}Cs^+$  和  $^{137}Cs^+$  的测试变得十分简单，达到最低的检出下限，从而为核污染源鉴别测试和科研工作提供一种检出限更低、同位素比精度更高的准确而稳定的新方法<sup>6</sup>。

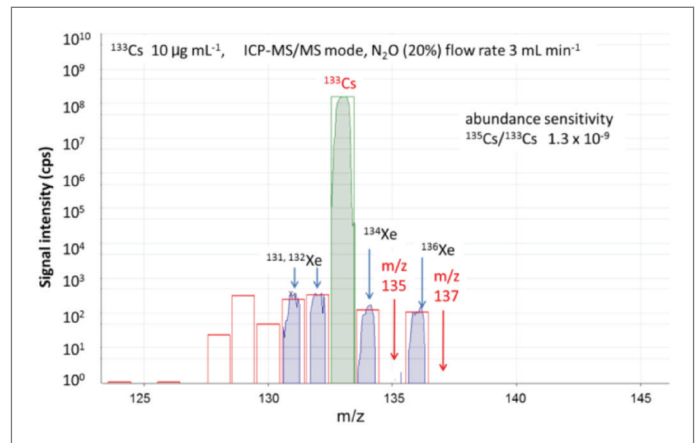


图 2：Abundance sensitivity of ICP-MS/MS under the MS/MS mode with  $N_2O$  ( $3\text{ mL min}^{-1}$ ) and He ( $1\text{ mL min}^{-1}$ ). For this investigation, a Cs standard solution of  $10\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  was measured.

安捷伦新一代 ICP-MS/MS 平台可以轻松控制所有反应，获得十分精准的同位素测试结果，通过极高的化学分辨能力以及丰度灵敏度，获得极为准确的 Cs 同位素精度比，为核辐射工作者提供了一种更简单高效的研究核污染物鉴别的新示踪物和新测试方法。

# 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法分析食用菌中砷的形态

Speciation analysis of arsenic in edible mushrooms by high-performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry

## 期刊信息：

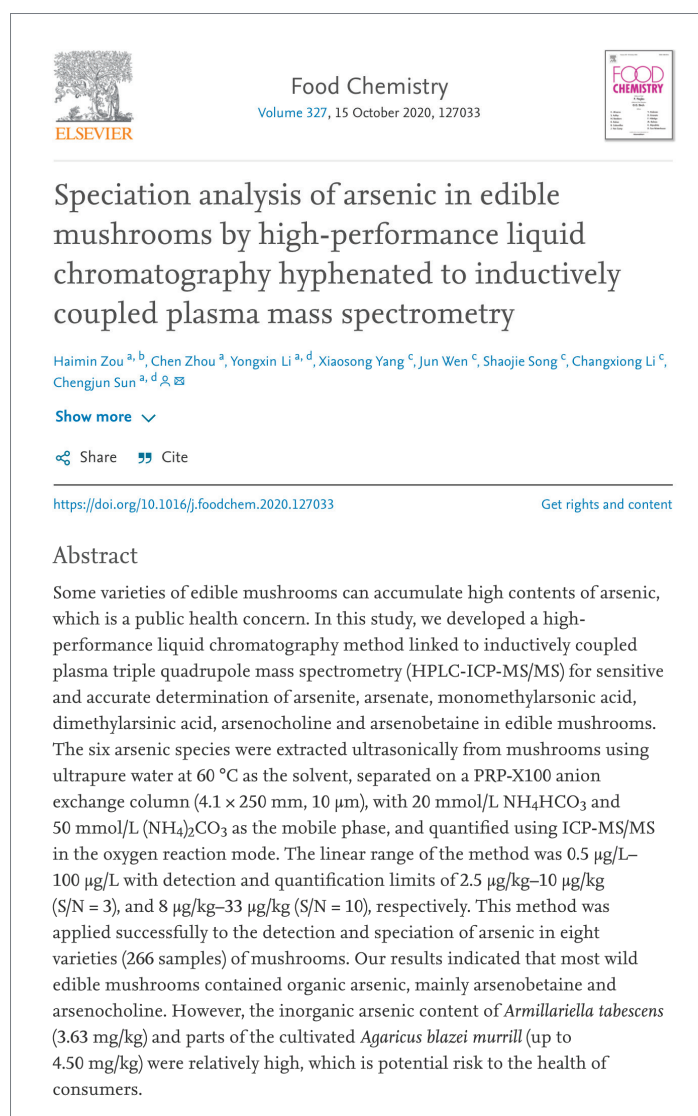
作者：Haimin Zou, Chen Zhou, Yongxin Li, Xiaosong Yang, Jun Wen, Shaojie Song, Changxiong Li, Chengjun Sun

期刊：Food Chemistry

期刊介绍：最新影响因子：6.306 最新中科院分区：工程技术 2 区 (Top 期刊)

期刊编号：Volume 327, 15 October 2020, 127033

## 期刊截图：



The screenshot shows the journal article page for "Speciation analysis of arsenic in edible mushrooms by high-performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry" in Food Chemistry, Volume 327, 15 October 2020, 127033. The authors listed are Haimin Zou, Chen Zhou, Yongxin Li, Xiaosong Yang, Jun Wen, Shaojie Song, Changxiong Li, and Chengjun Sun. The abstract states: "Some varieties of edible mushrooms can accumulate high contents of arsenic, which is a public health concern. In this study, we developed a high-performance liquid chromatography method linked to inductively coupled plasma triple quadrupole mass spectrometry (HPLC-ICP-MS/MS) for sensitive and accurate determination of arsenite, arsenate, monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid, arsenocholine and arsenobetaine in edible mushrooms. The six arsenic species were extracted ultrasonically from mushrooms using ultrapure water at 60 °C as the solvent, separated on a PRP-X100 anion exchange column (4.1 × 250 mm, 10 μm), with 20 mmol/L NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> and 50 mmol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as the mobile phase, and quantified using ICP-MS/MS in the oxygen reaction mode. The linear range of the method was 0.5 μg/L–100 μg/L with detection and quantification limits of 2.5 μg/kg–10 μg/kg (S/N = 3), and 8 μg/kg–33 μg/kg (S/N = 10), respectively. This method was applied successfully to the detection and speciation of arsenic in eight varieties (266 samples) of mushrooms. Our results indicated that most wild edible mushrooms contained organic arsenic, mainly arsenobetaine and arsenocholine. However, the inorganic arsenic content of *Armillariella tabescens* (3.63 mg/kg) and parts of the cultivated *Agaricus blazei murrill* (up to 4.50 mg/kg) were relatively high, which is potential risk to the health of consumers."

## 敏捷伦解读：

本文开发了一种高效液相色谱与电感耦合等离子体串联质谱仪 (HPLC-ICP-MS/MS) 联用方法，用于准确地测定食用菌中六种砷形态。ICP-MS/MS 使用氧气反应模式进行砷定量。结果表明，大多数野生食用菌为有机砷，主要是砷甜菜碱和砷胆碱<sup>7</sup>。

考虑到野生食用菌中未知的复杂基体，通过高氯、高钙、高稀土基体下的砷含量方法有效性实验，选择氧气质量转换模式作为检测手段，同时在色谱联机条件下针对氯化物干扰情况做了评估，充分验证 ICP-MS/MS 在复杂基体干扰去除上的巨大优势。

HPLC-ICP-MS/MS 氧气反应模式在各砷形态上均表现出优异的灵敏度和低检出限，非常适于食品中痕量的无机砷的检测，对食品安全风险评估有着重要意义。

Regressive equations, linear ranges, LODs and LOQs of the method						
Arsenic species <sup>2</sup>	Retention time (min) <sup>2</sup>	Regressive equations <sup>2</sup>	Linear ranges (µg/L) <sup>2</sup>	r <sup>2</sup>	LODs(µg/kg) <sup>2</sup>	LOQs(µg/kg) <sup>2</sup>
AsC <sup>2</sup>	1.80 ± 0.05 <sup>2</sup>	y=4.076×10 <sup>3</sup> x+0.3 <sup>2</sup>	0.5 - 100 <sup>2</sup>	1.000 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup>	33 <sup>2</sup>
AsB <sup>2</sup>	2.22 ± 0.10 <sup>2</sup>	y=1.074×10 <sup>4</sup> x+0.5 <sup>2</sup>	0.5 - 100 <sup>2</sup>	1.000 <sup>2</sup>	2.5 <sup>2</sup>	8 <sup>2</sup>
As(III) <sup>2</sup>	3.00± 0.10 <sup>2</sup>	y=7.962×10 <sup>3</sup> x+6.6 <sup>2</sup>	0.5 - 100 <sup>2</sup>	0.9999 <sup>2</sup>	5 <sup>2</sup>	17 <sup>2</sup>
DMA <sup>2</sup>	6.32± 0.20 <sup>2</sup>	y=1.070×10 <sup>4</sup> x+802.7 <sup>2</sup>	0.5 - 100 <sup>2</sup>	1.000 <sup>2</sup>	5 <sup>2</sup>	17 <sup>2</sup>
MMA <sup>2</sup>	8.59± 0.20 <sup>2</sup>	y=1.076×10 <sup>4</sup> x+53.61 <sup>2</sup>	0.5 - 100 <sup>2</sup>	1.000 <sup>2</sup>	5 <sup>2</sup>	17 <sup>2</sup>
As(V) <sup>2</sup>	11.70± 0.30 <sup>2</sup>	y=1.034×10 <sup>4</sup> x+1003 <sup>2</sup>	0.5 - 100 <sup>2</sup>	1.000 <sup>2</sup>	5 <sup>2</sup>	17 <sup>2</sup>

图 2：方法回归方程、线性范围、LODs 和 LOQs

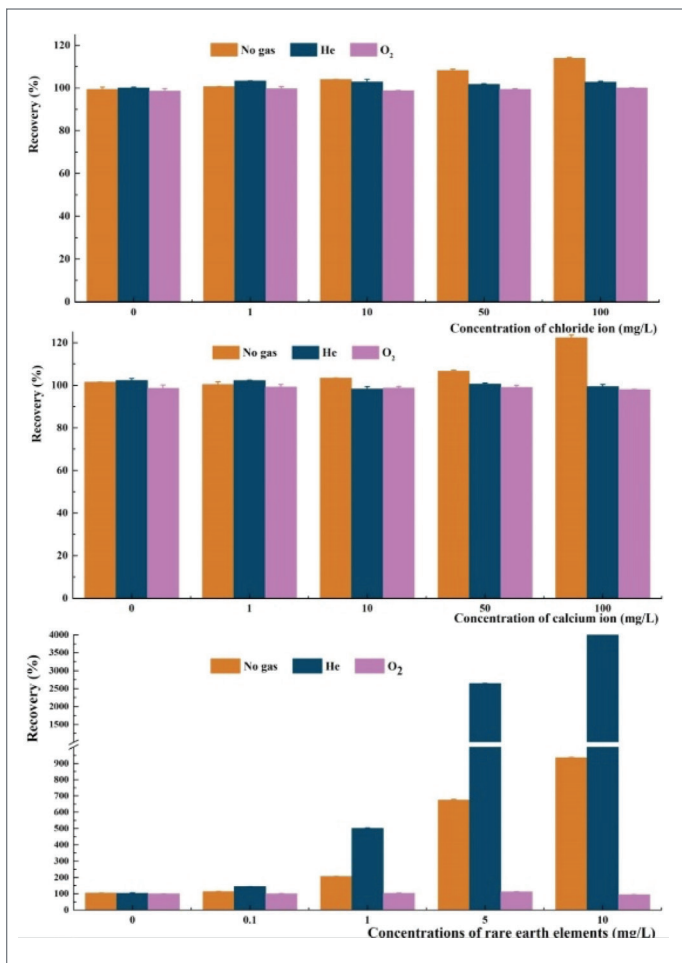


图 1：电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS/MS) 在 NG 模式、He 模式和 O<sub>2</sub> 模式下测定 20µg/L 砷的回收率 (n=3)。

# 单细胞分析的 ICP-MS/MS 技术可以用作砷酸盐细胞生物利用性研究的快速工具

Single-cell analysis by ICP-MS/MS as a fast tool for cellular bioavailability studies of arsenite

## 期刊信息：

作者：S Meyer, A López-Serrano, H Mitze, N Jakubowski, T Schwerdtle

期刊：Metallomics

期刊介绍：最新影响因子：3.796      最新中科院分区：生化与分子生物学 2 区（Top 期刊）

期刊编号：Volume 10, Issue 1, January 2018, Pages 73–76

## 期刊截图：



Volume 10, Issue 1  
January 2018

### Article Contents

- Abstract
- Single-cell analysis optimization
- Transport efficiency
- Quantitative analysis of As at a single-cell level
- Validation of SC-ICP-MS/MS
- Conclusions
- Conflicts of interest
- Acknowledgements
- References
- Footnotes

< Previous   Next >

## Single-cell analysis by ICP-MS/MS as a fast tool for cellular bioavailability studies of arsenite<sup>†</sup>

S Meyer, A López-Serrano, H Mitze, N Jakubowski, T Schwerdtle  
Author Notes

*Metallomics*, Volume 10, Issue 1, January 2018, Pages 73–76,  
<https://doi.org/10.1039/c7mt00285h>

**Published:** 13 December 2017    **Article history** ▼

PDF   Split View   Cite   Permissions  
Share ▼

### Abstract

Single-cell inductively coupled plasma mass spectrometry (SC-ICP-MS) has become a powerful and fast tool to evaluate the elemental composition at a single-cell level. In this study, the cellular bioavailability of arsenite (incubation of 25 and 50  $\mu\text{M}$  for 0 – 48 h) has been successfully assessed by SC-ICP-MS/MS for the first time directly after re-suspending the cells in water. This procedure avoids the normally arising cell membrane permeabilization caused by cell fixation methods (e.g. methanol fixation). The reliability and feasibility of this SC-ICP-MS/MS approach with a limit of detection of 0.35 fg per cell was validated by conventional bulk ICP-MS/MS analysis after cell digestion and parallel measurement of sulfur and phosphorus.

## 安捷伦解读：

本文使用 ICP-MS/MS 技术，准确测试 P 和 S 等困难元素，以及单细胞中的超痕量元素，开发出了一种可以用作硝酸盐细胞生物利用性研究的准确而快速的工具<sup>8</sup>。

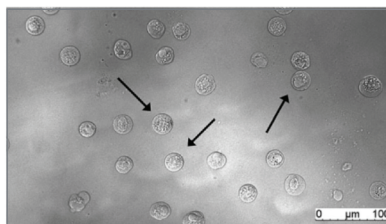


图 1：Microscopy image of A549 cells re-suspended in deionized water for SC-ICP-MS/MS.

文章摸索 SC-ICP-MS/MS 技术在硝酸盐细胞生物利用性研究中的可行性及优势，包含 Sigle-Cell 测试条件的优化 (Dwell Time)，通过 P 和 S 元素进行传输效率的测定，以及 As 的细胞层面的定量测试，包含不同暴露剂量及暴露时间的数据比对；同时采用传统的微波消解 ICP-MS/MS 测定获取目标样品的 As 平均含量，与 SC-ICP-MS 的结果进行比对；证明 SC-ICP-MS/MS 是个有效的替代检测方法，节省时间，且避免传统细胞定位过程中造成的细胞质中金属的流失<sup>8</sup>。

安捷伦新一代 ICP-MS/MS 平台可以轻松准确测试单细胞中的痕量金属元素以及 P、S 元素含量。由于其高灵敏度和彻底消除一切干扰的特点，可以挑选 P 和 S 等 ICP-MS 难测定元素（也是生物学研究中的重要表征元素）来精准测试传输效率，用于单细胞中低含量或者困难元素的准确测定，为细胞生物利用性等前沿科研提供一种全新的技术手段。

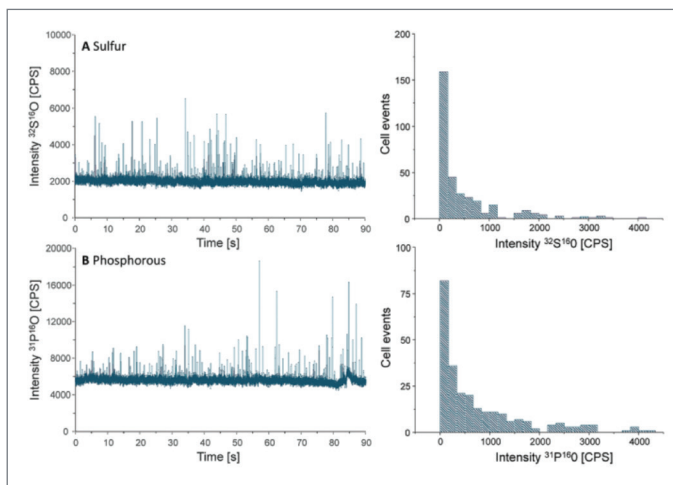


图 2：Chromatograms and histograms of cells analyzed by SC-ICP-MS/MS using oxygen as reaction gas. The results obtained for sulfur (A) and phosphorus (B) are displayed.

## 参考文献

1. 用离线提取设备与三重串联 ICP-MS/MS 结合测定海水中多种金属元素 Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb。Journal of Analytical Atomic Spectrometry。 Issue 2, 2018
2. 矿物基质中痕量元素的样品溶解技术和等离子体仪器的比较研究。Analytica Chimica Acta。 Volume 961, 8 April 2017, Pages 33-41
3. ICP-MS/MS 彻底消除牛奶样品中氧化钼对镉的干扰。Microchemical Journal。 Volume 120, May 2015, Pages 64-68
4. 使用反应气三氟甲烷彻底消除质谱干扰, 0 定生物流体中超痕量金属杂质的方法研究。Analytical Chemistry。 August 5, 2014, Volume 86, Issue 15
5. 单颗粒电感耦合等离子体串联质谱用于纳米态 SiO<sub>2</sub> 的表征。Journal of Analytical Atomic Spectrometry。 Issue 11, 2017
6. AMP 选择性吸收 Cs 后进行离子交换分离, 使用 ICP-MS/MS 准确测定环境样本中 <sup>135</sup>Cs 和 <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs 同位素比。Analytical Chemistry。 June 16, 2014, Volume 86, Issue 14
7. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法分析食用菌中砷的形态。Food Chemistry。 Volume 327, 15 October 2020, 127033
8. 单细胞分析的 ICP-MS/MS 技术可以用作砷酸盐细胞生物利用性研究的快速工具。Metallomics。 Volume 10, Issue 1, January 2018, Pages 73-76

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)



微信搜一搜

安捷伦视界

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

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。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2021  
2021 年 5 月, 中国出版  
5994-3242ZHCN