

2018 年 2 月。第 71 期



第 1 页

欢迎阅读全新 ICP-MS 期刊!

第 2-4 页

使用安捷伦 GC-ICP-MS 系统分析气体和液化气体样品中的挥发性砷化物

第 5-6 页

使用 ICP-MS/MS 无干扰测量富含钨的化妆品样品中的痕量汞

第 7 页

亚太地区冬季等离子体光谱化学会议再次在日本完美落幕

第 8 页

自选网络研讨会; 安捷伦 ICP-MS 出版物

欢迎阅读全新 ICP-MS 期刊!

Ed McCurdy, ICP-MS 产品营销专员, 安捷伦英国

第一期安捷伦 ICP-MS 期刊于 1998 年出版, 当时还是在惠普公司旗下发布的。如今 ICP-MS 技术已经取得了迅猛发展, 而采用这项技术的市场、法规和应用也发生了变化。这些年来, 这个备受关注的领域出现了不少重要的创新和应用, 我们均有报道。随着安捷伦 ICP-MS 用户数量持续增多, 我们的使命是持续为您提供等离子体光谱领域的重大进展信息。

如需查看过往的 ICP-MS 期刊, 请访问

<https://www.agilent.com/en-us/newsletters/icpmsjournal>



诚挚欢迎您投稿、给出意见或者提问。请联系 ICP-MS 期刊编辑 (发送电子邮件至 icpms@agilent.com)

使用安捷伦 GC-ICP-MS 系统分析气体和液化气体样品中的挥发性砷化物和总砷

Laura Freije-Carrelo¹, Mariella Moldovan¹, J. Ignacio García Alonso¹, Thuy Diep Thanh VO², Jorge Ruiz Encinar¹
¹奥维耶多大学, 西班牙奥维耶多; ²Borealis Polyolefine GmbH, 奥地利林茨

前言

许多不同类型的气体和液化气体样品中含有挥发性金属/类金属元素和化合物, 如天然气和沼气等。砷是这类样品中最为常见的元素杂质, 若存在于乙烯和丙烯等单体气体中, 会影响这些气体制得的聚合物的属性。此外, 挥发态的砷还是一种高活性的催化剂毒物, 因此, 这种元素在石油化工和聚合物行业必须谨慎监管和控制。需要注意, 砷的毒性取决于它的化学形态, 其中砷化氢的毒性最强。因此, 需要借助可靠的方法进行气态样品中的总砷分析和砷形态分析。

本研究介绍了一种新型 GC-ICP-MS 方法, 一次测量即可同时进行砷的形态分析和总砷测定。

实验部分

气体标准品和样品: 保存在 N₂ 中的砷化氢 (AsH₃) 标准品 (购自德国 Linde AG) 用于样品定量分析。分析了在 N₂ 下加压并添加砷 (ISGAS, USA) 的液化丁烷和裂解厂 (瑞典 Borealis) 的实际丙烯样品。

仪器: 使用 Agilent 7890B GC 系统, 配有两个互相连接的气体进样阀和 J&W GS-GasPro 色谱柱 (长 60 m, 内径 0.32 mm)。使用安捷伦 GC-ICP-MS 加热接口 (G3158D) 将 GC 与 Agilent 7900 ICP-MS 连接。使用气体稀释器 GasMix Aiolos II 和挥发装置室 (购自法国 Alytech) 对样品和标准品进行在线稀释。优化后的 GC 和 ICP-MS 参数见表 1。有关新型 GC-ICP-MS 配置和操作条件的详细信息, 请查看参考文献 1 和 2。

表 1. 优化后的 GC 和 ICP-MS 参数

气相色谱参数	
色谱柱流速 (mL/min)	3
传输线流速 (mL/min)	5
柱温箱梯度	5 min 内从 40 °C 升到 250 °C 250 °C 保持 2 min
进样模式	分流
分流比	1:6
GC-ICP-MS 接口温度 (°C)	250
ICP-MS 参数	
反应池气体模式	无气体 He
RF 功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	8
稀释气流速 (L/min)	0.3-0.4
氮气流速 (mL/min)	10
提取透镜 1 (V)	0

结果与讨论

保存在氮气中的砷化氢标准品用于优化系统的操作条件。氮气中的 68 ppb (v/v) 砷化氢标准品和 N₂ 空白样品的色谱图如图 1 所示。从色谱图的 Y 轴刻度可以看出, N₂ 空白样品的信号高度比砷化氢样品的信号高度低了大约两个数量级。由图可见, 砷化氢标准品色谱图的第一个峰出现在 0.2 min, 对应从惰性传输线 (色谱柱旁路流路) 中洗脱出的总砷。第二个峰出现在 3.8 min, 对应形态分析 (从色谱柱中洗脱出的砷化氢)。色谱图证明, 一次进样便可同时进行总砷分析和形态分析。

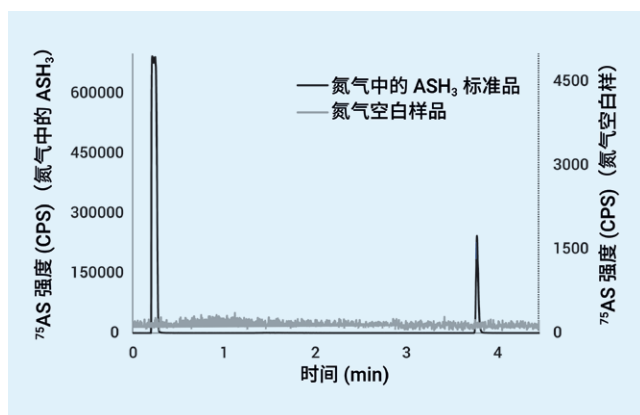


图 1. 氮气中砷化氢 (68 ppb, v/v) 的色谱图。(经作者同意, 摘自 Laura Freije-Carrelo et al, Anal. Chem., 2017, 89 (11), pp 5719–5724. 2017 美国化学学会版权所有)

总砷分析和形态分析的峰面积差异是由于在气相色谱进样器使用的分流比 (1:6) 导致的。使用惰性传输线可以有效避免分析物吸附或是分析物损失。因此, 将实验获取到的峰面积比例与预期理论上的气相色谱进样口分流比进行对比, 可以评估观察到的总砷是只以砷化氢的形式存在, 还是以其他形态存在于样品中。总砷和砷化氢校准曲线 (0.2-68 ppb, n = 13) 上各点对应的峰面积积分值显示: 标准品中砷化氢峰的平均回收率为总砷的 89%±11%。这表明如预期一样, 砷只以砷化氢的形态存在于标准品中。

注意, 此质量平衡计算法假定使用的是准确精密的分流比。此外, 总砷分析 (色谱柱旁路) 测定中砷峰与样品基质共流出, 因此相同气相色谱条件下直接分析的灵敏度可能不一致。以上两方面可以解释为什么计算的回收率具有明显的不确定度 (12% RSD)。

校准: 如图 2 所示, 使用浓度为 0.2-68 ppb 的 AsH₃ 标准品生成了总砷分析和形态 (AsH₃) 分析的校准曲线。在总砷分析和形态分析的浓度范围内, 该方法表现出良好的线性 (总砷分析 $r^2 = 0.9996$, 形态分析 $r^2 = 0.998$)。实验得出总砷分析的检测限为 2 ppt, AsH₃ 形态分析的检测限为 12 ppt。在我们知道的气态样品直接总砷分析和 AsH₃ 形态分析文献报道中, 这两个检测限是最低的。

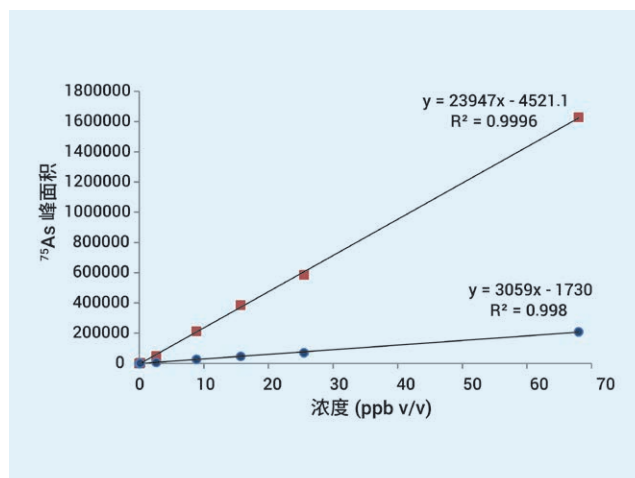


图 2. 使用砷化氢标准品的总砷 (红点) 和砷化氢 (蓝点) 校准曲线

合成样品分析: 将添加非确定浓度砷化氢的液化丁烷作为合成样品进行分析。为将多原子干扰程度降到最低, 选择氦池模式用于样品分析。将气化室的温度设置为 120 °C, 与气体稀释器在线连接, 用于气化样品。该样品 (用氩按 1:7 稀释) 的色谱图如图 3 所示。总砷分析和形态分析的结果如表 2 所示。

生产商 (ISGAS) 和一所独立的实验室也对该合成样品进行了分析, 其结果分别为 218 ppb 和 40 ppb。这两个结果跨度之大, 证明开发出一种用于气体和液化气体样品的可靠分析法实属不易。不过, 本研究得出的结果 95 ppb 左右 (如表 2 所示) 在其他两个实验室得出的结果范围内, 这为新 GC-ICP-MS 法的适用性提供了可靠证明。

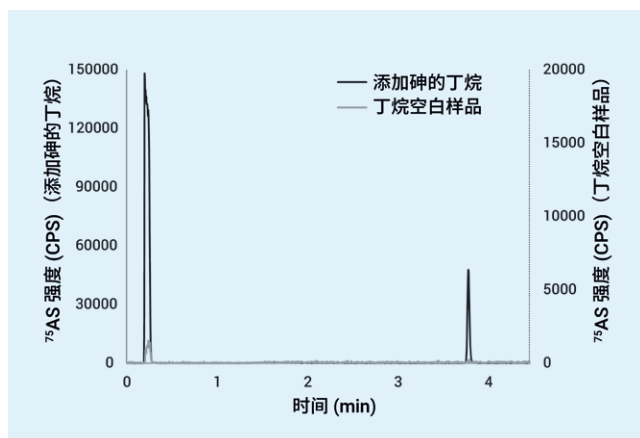


图 3. 加标的液化丁烷和丁烷空白样品的 1:7 稀释砷分析色谱图

实际样品分析: 对含气相和液化相的实际丙烯样品进行了分析。将气化室的温度设置为 120 °C, 与气体稀释器在线连接, 用于气化样品的液相。对于气相分析, 将样品直接引入到气体稀释器。定量结果如表 2 所示。结果表明, 该方法也可用于评估液化气体样品的气相和液相之间的总砷和其他形态砷的分离。

表 2. 液化丁烷和丙烯样品中砷的定量结果 (ppb 砷, v/v) 给出了扩展不确定度 (95% 置信水平, 不包括砷化氢标准品的不确定度)

砷	液化丁烷	丙烯 (气相)	丙烯 (液相)
总砷分析	92 ± 4	54 ± 4	34 ± 3
形态分析	95 ± 4	53 ± 13	31 ± 5

结论

结果证明, 新 GC-ICP-MS 法适用于对 ICP 可检测的元素 (如气体和液化样品中存在的砷) 进行直接的同步定量分析 (总砷分析和形态分析)。

无需样品预浓缩步骤, 即可获得低 ppt 浓度下总砷分析和形态砷分析的检测限。

工业实验室需要快速测定污染物, 以判断是接受还是拒绝供应的气体, 而这种新方法测定速度快 (一次进样分析只需 5 min), 非常便于在工业实验室中实施。

参考文献和更多信息

1. Laura Freije-Carrelo et al., Instrumental Setup for Simultaneous Total and Speciation Analysis of Volatile Arsenic Compounds in Gas and Liquefied Gas Samples (对气体和液化气体样品中的挥发砷化合物同时进行总砷分析和形态分析的系统配置), *Anal. Chem.* **2017**, 89, 5719–5724
2. 安捷伦出版物, 2017, [5991-8799EN](#)

使用 ICP-MS/MS 无干扰测量富含钨的化妆品样品中的痕量汞

Xiang-cheng Zeng¹, Ke Wang², Xin-mei Wang², Juan-e Song¹, 和 Donna Hsu¹

¹安捷伦科技(中国)有限公司; ²中国上海市食品药品检验所

前言

许多汞(Hg)化合物有毒,会造成皮肤刺激、头痛、震颤、神经系统损伤和肾衰竭等症状。由于汞化合物会轻易透过皮肤被人体吸收,因此化妆品里的Hg化合物受到严格控制。例如,除非在特殊条件下(找不到其他可替代的安全有效防腐剂),否则美国食品药品监督管理局(FDA)不允许在化妆品里使用汞[1]。

然而,在越来越多的化妆品中发现了汞,比如具有“抗衰老”或“美白”功效的护肤霜、肥皂和乳液。

使用 ICP-MS 分析汞: 要用 ICP-MS 测定低浓度的汞元素非常困难。汞具有较高的第一电离势(10.44 eV),因此在等离子体中电离效果相对较差,从而导致灵敏度较低。此外,汞有七种天然存在的同位素,每一种同位素的丰度(%)都相对较低,这进一步降低了灵敏度。尽管存在这些困难,ICP-MS 仍能成功进行汞的痕量分析。但是,一些化妆品中还含有大量钨(W)。这导致汞的所有同位素都受到 WO^+ 和 WOH^+ 的多原子干扰,使得汞的测定更加困难。例如,丰度最高的汞同位素 ^{200}Hg 和 ^{202}Hg 会跟 $^{184}W^{16}O^+$ 和 $^{186}W^{16}O^+$ 重叠。配有碰撞反应池(CRC)的传统单四极杆 ICP-MS 并不能充分去除 WO^+ 和 WOH^+ 干扰,无法对汞进行准确的痕量测定。

在本研究中,串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 在 MS/MS 模式、反应池气体为 O_2 下具有出色的干扰去除能力,因此可用于对钨基质中的汞进行原位质量检测。 $^{200}Hg^+$ 和 WO^+ 离子在 m/z 200 时进入 CRC。 WO^+ 与反应池气体 O_2 反应生成 WO_2^+ 和 WO_3^+ , 质量数变得更高。 Hg^+ 不会发生

反应,因此保持 m/z 200。Q2 设置为 200 u,使得 $^{200}Hg^+$ 离子在无干扰的情况下到达检测器。在 MS/MS 中,由于只有目标质量数进入了 CRC,因此反应化学过程受控且一致。这种能力可以消除多种元素干扰,提供一种可预测性更高和更可靠的方法。

实验部分

标准品与样品: 使用 0.5% 高纯度盐酸(TAMA-Pure-AA-100, 日本神奈川)配制汞标准品。

从上海本地商店购买了一份富含钨的化妆品样品。称量液体样品精确至 0.100 g,然后用 0.5% 盐酸酸化后的 Milli-Q 去离子水稀释 100 倍。将样品振摇几分钟,确保充分混匀。

仪器: 采用 Agilent 8900 标准配置 ICP-MS/MS。采用标准样品引入系统,包括玻璃同心雾化器、石英双通道雾化室、2.5 mm 进样器石英炬管和镍接口锥。分别有无反应池气体模式、氦反应池气体模式和 O_2 反应池气体的单四极杆(SQ)模式和 MS/MS 模式下运行 ICP-MS/MS。

结果与讨论

多种同位素分析研究: 为了证明 MS/MS 能消除多种同位素干扰,对全扫描质谱图做了对比。使用汞标准品和含相同浓度汞的高浓度钨溶液,获得汞同位素的质量范围。叠加谱图如图 1 所示。谱图证明,尽管第二个样品中存在高浓度钨,但测量出的同位素丰度与天然的汞同位素是一致的。

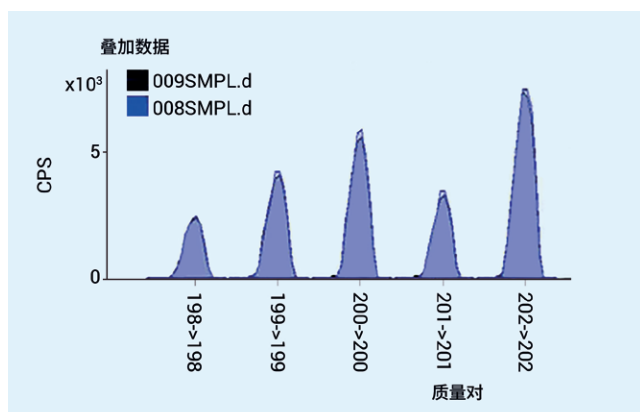


图 1. 有/无钨基质的汞同位素证明采用 ICP-MS/MS 可完全去除基质中的钨元素干扰

富含钨样品中的汞：采用四种不同的反应池气体模式分别测量富含钨化妆品样品中的汞。使用丰度最高的五种汞同位素（198、199、200、201 和 202）进行定量分析，得到五个独立校准的结果。该方式也用于环境、食品和制药行业的几种法规方法中，类似于在有机质谱法中使用的“定性离子”。结果如表 1 所示。

表 1. 稀释 100 倍富含钨的化妆品样品测出的汞浓度，独立定量测定五种同位素 ($\mu\text{g/L}$)

	198	199	200	201	202
无气体	2670	872	1364	47.7	987
He	1732	577	907	24.6	665
O_2 单四极杆	7.72	2.49	3.99	0.028	2.88
O_2 MS/MS	0.021	0.018	0.024	0.015	0.017

由于基质干扰效应在不同程度上影响分析物的各种同位素，因此在定量结果中产生了不同的错误。比较一个元素的各种同位素计算出的元素浓度，是鉴定报道的浓度是否受某种元素干扰影响的一种实用方法。反应池气体为 O_2 的 MS/MS 模式下（所有五种同位素均约为 $0.02 \mu\text{g/L}$ ）测出的汞浓度比采用其他反应池气体模式测出的结果更低，一致性更好。这五种同位素得出的结果之间的良好

一致性表明，反应池气体为 O_2 的 MS/MS 模式可以同步去除所有五种汞同位素的多原子干扰。采用反应池气体为 O_2 的单四极杆模式得出的结果显示， WO^+ 和 WOH^+ 对 ^{201}Hg 的干扰可以有效降低（报道浓度为 $0.028 \mu\text{g/L}$ ）。但是，其余四种汞同位素在该模式下得出了不同的结果，这说明 MS/MS 是全面控制反应化学过程必不可少的条件。

加标回收率测试：将 30 ppt 汞加标到稀释的样品中进行加标回收率测试。回收率为 104%，证实该方法的干扰消除能力和基体耐受性较强。

结论

采用反应池气体为 O_2 、MS/MS 模式下的 8900 ICP-MS/MS 去除氧化钨/氢氧化钨对五种主要的汞同位素的多原子干扰非常有效。

- 采用反应池气体为 O_2 的 MS/MS 原位质量方法，在钨存在的条件下的汞痕量测量准确一致
- 与传统的单四极杆 ICP-MS 相比，ICP-MS/MS 可将干扰降低至少两个数量级
- 8900 ICP-MS/MS 方法可轻易满足富含钨的化妆品样品中对痕量汞分析的要求

参考文献

1. 美国联邦食品、药品和化妆品法案 (FD&C 法案)，2017 年 12 月实施，<https://www.fda.gov/Cosmetics/GuidanceRegulation/LawsRegulations/ucm2005209.htm>
2. N. Sugiyama and G. Woods, Agilent publication, 2012, 5991-0892CHCN
3. J. Song, X. Zeng, D. Yan and W. Wu, Agilent publication, 2015, 5991-5400EN
4. L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano, F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta*, **2015**, 894, 7–19

亚太地区冬季等离子体光谱化学会议再次在日本完美落幕

Sayuri Otaki, ICP-MS 全球营销经理, 安捷伦科技(日本)公司

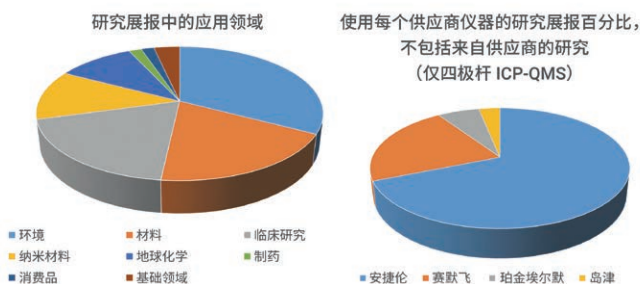
前言

第一届亚太地区冬季等离子体光谱化学会议 (APWC) 于 2005 年在泰国举办。目前为止, 日本、中国和韩国也举办过该会议。2017 年 11 月, 第七届 APWC 再次来到日本, 全世界超过 210 名与会者齐聚日本松江这一历史著名的海岸城市。

会议讨论的主要议题反映了等离子体光谱发展的全面进展。这些主题包括单纳米颗粒、单细胞分析、激光剥蚀、同位素比、同位素稀释法及形态, 国际顶尖研究人员 Gary Hieftje、Ryszard Lobinski、Jörg Feldmann、Marcel Burger 和 Frank Vanhaecke 将在五个大会报告中介绍相关内容, 常规会议也会涉及。

研究展报概况

分析会场的 90 张演讲研究展报可以看出, 超过 25% 的研究展报都与环境应用相关。材料分析和临床/生命科学领域的 ICP-MS 需求较大且日益增长。还可以看出, 超过一半的研究展报都采用了安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 系统。



安捷伦的贡献 - 团队的努力

安捷伦的 ICP-MS 生产线在东京, 距离松江较近。基于这个地理优势, 安捷伦的众多员工参加了此次会议, 不仅有来自日本的经验丰富的团队, 还有来自其他亚洲国家/地区的现场代表。

热点议题: 单纳米颗粒 (SNP) 分析

安捷伦关于单纳米颗粒 (SNP) 分析的午间研讨会吸引了 100 多位与会者, 热点聚焦了研究者和行业对 SNP 分析的广泛兴趣。

为什么选择 MS/MS? 说明独特优势

在一次口头演讲中, 安捷伦高级应用化学家 Michiko Yamanaka 介绍了 MS/MS 与 Bandpass MS 的技术和性能比较。该演讲展示了 MS/MS 如何改善反应化学过程控制。



在 APWC 上演讲的安捷伦高级应用化学家 Michiko Yamanaka

将在下届 APWC 会议中详细介绍。

自选网络研讨会

应用 ICP-MS 表征生物和环境水样中的单纳米颗粒



本次研讨会讨论了使用单颗粒 (sp) ICP-MS 作为测量纳米颗粒的一种新兴分析技术，包括样品前处理、方法优化和数据解析。

主讲人： Arturo Keller, 生物地球化学教授，美国加州大学圣塔芭芭拉分校

spectroscopyNOW: [注册参加自选网络研讨会](#)

ICP-MS 如何提高环境实验室的分析效率和收益？

为分析环境分析实验室常规操作中遇到的各种典型基质，本次演讲讨论了配置 ICP-MS 的实用方法。还讨论了确保校准稳定性和有效控制元素干扰的技术。

主讲人： Richard Burrows, 技术总监，美国 TestAmerica 公司

spectroscopyNOW: [注册参加自选网络研讨会](#)

安捷伦 ICP-MS 出版物

如需查看并下载最新的 ICP-MS 文献，请访问 www.agilent.com/chem/icpms

- **应用简报：** Simultaneous Total and Speciation Analysis of Volatile Arsenic Compounds in Gas and Liquefied Gas Samples using GC-ICP-MS (使用 GC-ICP-MS 对气体和液化气体样品中的挥发砷化合物同时进行总砷分析和形态分析)，[5991-8799EN](#)
- **应用简报：** Direct Analysis of Trace Metal Impurities in High Purity Nitric Acid using ICP-QQQ (使用 ICP-MS/MS 直接分析高纯度硝酸中的痕量金属杂质)，[5991-8798EN](#)
- **应用简报：** Multielement Analysis and Selenium Speciation in Cattle and Fish Feed using LC-ICP-QQQ (使用 LC-ICP-MS/MS 对牛饲料和鱼饲料进行多元素分析和硒形态分析)，[5991-9015EN](#)
- **应用简报：** Absolute Quantification of Proteins in Snake Venom Using cap LC-ICP-QQQ and Online Isotope Dilution Analysis (使用 capLC-ICP-MS/MS 和在线同位素稀释法分析对蛇毒中的蛋白质进行绝对定量分析)，[5991-9016EN](#)

仅限研究使用。不可用于诊断目的。

本文中的信息、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, 2018
2018 年 2 月 14 日, 中国出版
5991-8993ZH-CN

