

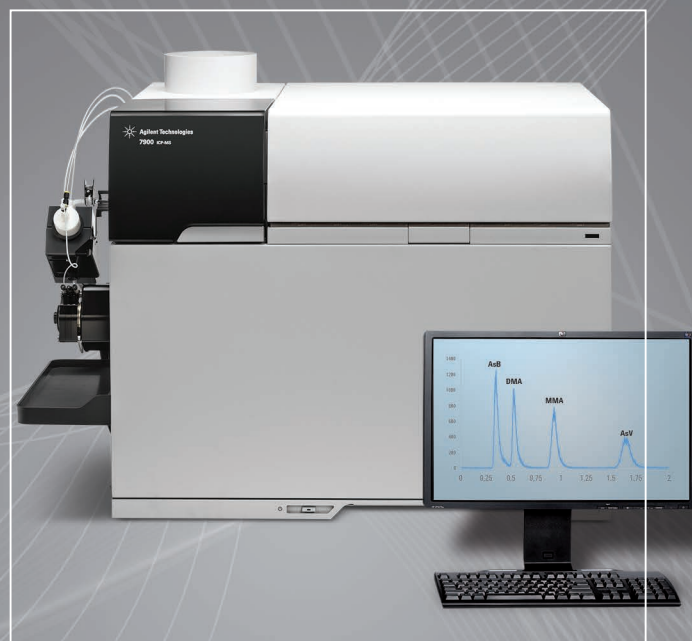


# Agilent ICP-MS 期刊

2016年2月—第64期

## 本期内容

- 2 安捷伦向 Joseph “Doc” Caruso 教授致敬
- 2-5 杰出的前同事和学生追忆 Joe Caruso 教授生平
- 6-7 食品和尿液的快速砷形态分析
- 8 科学家体验日：激励下一代；通过 IUPAC 验证的四种新元素；沙漠中的盛会！对 2016 年冬季等离子体光谱化学会议的思考；大会，会议，研讨会；最新的安捷伦 ICP-MS 出版物



# 安捷伦向 Joseph “Doc” Caruso 教授致敬

Steve Wilbur、Amir Liba 和 Jenny Nelson，安捷伦科技公司

## 痕量金属分析领域的代表性权威，金属组学研究的先驱

Joe Caruso 教授在辛辛那提大学化学系工作的四十多年间，以他渊博的知识、出众的才华、对科学的满腔热爱，以及真挚而富有感染力的热情，激励和鼓舞了许多同行、同事、学生和有幸结识他的人。

从环境监测到神经生理学和植物工程领域，Caruso 教授的研究都有涉及；他带领的团队主要使用 ICP-MS 开展研究，已经成为痕量金属研究领域的代表性权威。

2007 年，安捷伦开始与辛辛那提大学 (UC) 开展密切合作，推动并支持所有金属组学相关领域的研究，包括金属和金属元素分析，以及两者在生物和生态系统内的相互作用。安捷伦的 Toshiaki Matsuda 与 Caruso 教授合作创办了美国金属组学中心。该合作极大地推动了美国和其他国家/地区各类应用的发展，包括神经研究、金属蛋白质组学、用于超痕量有机化合物检测的金属标签，以及环境监测。



从左至右：Toshiaki Matsuda、Judy Caruso、Joe Caruso、Toshifumi Matsuzaki（安捷伦东京分析部门总经理）以及 Kimiko Matsuda

Caruso 教授生前共发表 330 多篇论文，这些论文被引用超过 8000 次。他还与人合著出版了 5 本书，并受邀演讲 300 多次，获得了不少学术奖项，包括 Rieveschl 杰出科学研究奖。除此之外，他也是众多委员会和编委成员。而他留给我们最宝贵的财富还有众多优秀的学生。在 Caruso 教授的谆谆教诲下，他的学生们将满怀热情，继续推动科学向前发展。



Joseph A. Caruso 教授，于 2015 年 11 月 23 日逝世

自 1971 年以来，Caruso 教授的团队共带领了将近 80 位博士生，他们大多数已在世界各地的政府、行业和学术界占据颇具影响力的位置。但他们仍是这个“大家庭”的一员，许多人一直和 Caruso 教授及其家人保持联系，而且他们相互之间也在学术和个人层面上保持着联系。

在本期的特别版安捷伦 ICP-MS 期刊中，我们想借机缅怀 Caruso 教授，倾听他的许多挚友谈谈他们心中的“Doc”。

## Gary M. Hietje

### 印第安纳大学化学系杰出教授和系主任

我十分荣幸能够结识 Caruso，我们认识了很久，几乎是我的整个职业生涯那么久。Caruso

在辛辛那提大学开始研究工作时，我也在印第安纳大学开始工作，我们的研究领域互有交叉。我们多数情况下会出席相同的会议、在相同的期刊上发表文章、在同样的编委会内共事，并且还喜欢喝同一种红酒。随着职业的发展，我们经常带着各自的妻子（Judy 和 Susan）一同出席会议。我们大家都成为了非常要好的朋友。

## 作为普通人的 Joe

Joe 的脸上时刻带着微笑，对人总是温和有礼。在会议上或讨论中，Joe 的身边总是聚集了一圈人，不仅有他的学生和已经毕业的学生，还有众多的朋友和同事。他非常喜欢跳舞，而且喜欢演奏一把旧的手风琴或者六角手风琴。“Don Giuseppe”对他的西西里血统充满自豪，这种自豪感在西西里岛陶尔米纳举办的欧洲冬季等离子体光谱化学会议（由 Joe 和 Maria Betti 共同主持）中充分展现了出来。Joe 的大公无私和充满感染力的幽默感也是众所周知的。他总是乐于帮助同事，即便有时会影响到自己的工作或生活，而且任何情况下，不论开心与否，他都喜欢用幽默来活跃气氛。

## 作为科学家的 Joe

坦率地讲，Joe Caruso 是分析原子光谱领域声名显赫的杰出化学家。他在针对原子光谱的微波诱导等离子体的开发、表征和应用、等离子体质谱技术的研究、元素形态分析方法的开发以及其他类型原子光谱仪器的设计和开发等研究工作中取得了卓越的成绩，享有崇高的国际声誉。他曾预测吸食水烟和电子香烟的危害，近期的一些研究发现证实了他的预测。他的研究成果被广泛传阅并获得高度评价，他的学生也成为企业和科学家争相招募的人才。他是皇家化学学会（Joe 经常称为“皇家”）旗下《分析原子光谱期刊》(JAAS) 编委会中的首位非英籍主席，还推动创建了皇家化学学会旗下的《金属组学期刊》，并担任第一任编委会主席。



Joe Caruso 和 Judy Caruso 与 Gary Hieftje 和 Susan Hieftje 在日本

### 作为管理者的 Joe

考虑到 Joe 在职业生涯中承担了不少管理职责，这些科学成就更显卓越非凡。大多数科学家在担任管理职务时，科研质量和产量会降低，但 Joe 不同，他的研究越来越重要，越来越专注，而且越来越出色。令人吃惊的是，在辛辛那提大学担任系主任时，他的科学声望上升得比之前更快。甚至在担任院长职务时，他也没有放缓科研步伐，他的学术贡献也依然受到众人敬仰。

### 作为导师的 Joe

Joe 有一本在他实验室里工作过的科学家“名人录”。他对学生、博士后和访问学者卓有成效的培养为整个分析化学领域带来了巨大影响。从这些同事的工作中，以及他们与 Joe 之间的互动中，可以明显看出他们的成功和他们与 Joe 的深厚情谊。Joe 和 Judy 一直很关心这些同事，经常邀请他们来家中做客，Joe 夫妇发扬了一种非常宝贵而且令人羡慕的团队“精神”。

## Jon Carnahan

### 北伊利诺伊大学化学和生物化学系教授及主任

此刻，我怀着悲伤的心情悼念 Joseph A. (Doc) Caruso 教授。然而，回想起 Joe，他的生活，他的家庭，他对科学的贡献，以及他生命中所发挥的积极影响，我的内心充满赞赏与敬仰。

诚然，一个人在回想另一个人的生活时，都会从自己的角度思考。但是，Joe 总能以朋友之道善待每一个人，无论对方和他是什么关系。我敢肯定大多数认识 Joe 的人都会同意我的观点。

我是在拜访辛辛那提的时候，第一次见到并认识了当时的“Caruso 博士”，那之后我就搬到了辛辛那提，并在辛辛那提大学攻读研究生。当时我正在“参观”分析部门，会见教员和研究生，初入全新环境的我内心惴惴不安。当然，所有教员和学生都非常友好热情。UC 给我带来了独特的感觉。现在回想起来，正是 Joe 对整个系的影响给我留下了难忘的印象。

加入 Joe 的团队以后，我们在一起讨论项目和实验室的发展方向。在这样的情形下，我提出了一些我以为很有条理的想法。我很肯定，当时 Joe 察觉到我虽然热情很高，但技能不足，他知道他能够将我的全部潜力挖掘出来，至少他愿意尝试这样做。他用启发性的研究建议、大力的支持和极大的耐心来对待我和 Caruso 实验室的全部成员。

“Doc”对他的研究团队和所有朋友关怀备至。他和 Judy（他用“好人 Judith”称呼他出色的太太和我们实验室的“师母”）定期举办聚会。我们聊天、玩乐，而且经常会跟着 Joe 和他的手风琴一起唱上至少几个小时，然后才结束聚会。

虽然我可以继续谈论“Doc”作为化学系主任以及 UC 人文科学院院长的领导能力、他发表的 300 多篇学术文章、他获得的无数 UC 奖

项和校外奖项，以及无数的校外资助等，但我认为 Caruso 博士最为出众的是：他有着最能给人滋养的灵魂，能够结识他对我们大多数人来说是巨大的荣幸。在我的职业生涯中，我从未忘记 Joe 如何让身边的人，尤其是他的学生更加优秀。Joe 始终知道，他所影响和培养的人才是他学术环境中最重要的成就。在我的导师生涯中，我始终努力以 Joe 为榜样。假如我带给学生的积极影响能够达到 Joe 带给我的一半，那我便是成功了，而且我知道那样学生也会变得更加优秀。

“Doc”，感谢您的一切。我们会想念您。

## Fred Fricke

### 俄亥俄州辛辛那提市 FDA 法医化学中心总监

我第一次见到 Caruso 教授，是在 1972 年他成为俄亥俄州辛辛那提市食品和药品监督管理局 (FDA) 实验室的科学顾问的时候。那时，FDA 想要开发出测定食品中有毒元素（例如汞、铅、砷和镉）的分析方法。Joe 一直是个有远见的人，在 1972 年，他决定改变自己的研究方向，他的研究包括非水溶剂中的电位滴定以及食品中有毒和营养元素的检测。

1973 年，FDA 选中 Joe 和我参与他们的科学顾问研究计划，开发食品中痕量元素的分析方法。然后 Joe 招收了几名对这个领域十分感兴趣的研究生。1974 年，他发表了第一篇关于痕量元素检测的论文 [1]。

1974 年下半年，我们参加了科罗拉多州立大学教授 Rod Skogerboe 主讲的 ACS 讲座，讲座中谈到用微波等离子体同步分析多个元素。Joe 当下做出决定，他未来的研究焦点将是利用等离子体作为离子源进行多元素分析。他首篇关于等离子体的研究论文刊登于 1975 年的《分析化学》上 [2]。这篇文章介绍了关于将碳杯整合到微波等离子体，以及等离子体发射的多元素射线通过多色仪聚焦到光导摄像管检测器上的研究。

接下来的二十年间, Joe 和他的学生改进了微波谐振腔, 使得能够导入液体、氯化物和来源于色谱系统的洗脱物。他们还开发了食品和生物组织的样品前处理技术, 以便这些样品能被导入等离子体中。他在微波等离子体领域的研究成果让许多无法负担 ICP 仪器的研究者能够检测许多不同基质中的痕量元素。

鉴于 Joe 对检测食品中有毒和营养元素的研究, 以及与辛辛那提 FDA 实验室的合作, 1980 年, FDA 决定在辛辛那提建立元素分析研究中心 (EARC)。该中心后来成为 FDA 法医化学中心。

Joe 非常了解微波等离子体的局限性, 即存在基质效应, 并且清楚 ICP 才是液体样品多元素分析的未来。因此, 我们说服 FDA 为辛辛那提实验室购买了一台 ICP 多色仪。Joe 和我认为, 由于他的研究方向与 FDA 的任务极为相近, 如果我们能建立合作, 让他的研究生在 FDA EARC 进行一部分博士研究工作, 那将是非常棒的。这项合作一直延续到今天, 可以作为大学和政府合作的典型示例。我知道所有参与这个项目的 Joe 的学生都非常感谢 Joe 在他们攻读博士期间给予他们社会实践的机会。

1987 年, Joe 发表了首篇关于微波等离子体质谱的论文 [3]。他随后购买了一台 ICP-MS 并与一台高性能液相色谱结合使用, 开展有机锡化合物的形态分析, 并在 1989 年发表了与此相关的论文 [4]。

Joe 是采用等离子体质谱进行元素形态分析的先驱。他与辛辛那提大学医学院合作测定生物组织中的元素种类, 并成为元素形态分析领域的世界知名专家。学生们慕名从世界各地前来 Joe 的实验室攻读博士学位以及开展博士后研究。

2007 年, Joe 被任命为美国金属组学中心总监。该中心为金属和金属元素分析、两者在生物和生态系统中的相互作用以及所有相关

领域的研究提供支持。2009 年, 他成为《金属组学》的创刊主编。

对于学生们来说, Joe 不仅仅是一名导师。他像对待家人一样对待他的学生, 而且在学生攻读学位期间不遗余力地给予指导, 所以当他的学生们获得博士学位离开后都成为了出色而且善良的人, 并为科学的进步做出了极大贡献。

Joe 是我认识 43 年的挚友, 对于我和每个有幸认识 Joe 的人来说, 是 Joe 让我们变得更优秀。作为科学家、导师和优秀的同事, 他的贡献永不磨灭。

### 参考文献

1. H. L. Huffman and J. A. Caruso, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (1974), 22, 824.
2. F. L. Fricke, O. Rose., J. A. Caruso, *Analytical Chemistry* (1975), 47, 2018.
3. R. D. Satzger, F. L. Fricke, P. G. Brown, and J. A. Caruso, *Spectrochim. Acta* (1987), 42B, 705.
4. H. Suyani, J. T. Creed, D. Heitkemper, and J. A. Caruso, *Applied Spec.* (1989), 43, 962.

### Jack Creed

#### US EPA, 国家暴露研究实验室研究化学家

“Doc”是一个富有感染力的人, 他能够发现每个人的价值。他非常幽默、才思敏捷, 而且无论做什么事, 总是能营造出家庭氛围。许多教授拥有的是研究团队, 但“Doc”却拥有“研究大家庭”。我认为他和 Judy 已经把家庭氛围延伸到每一位学生身上。这种福祉我永远无法回报。在最近一次 Joe 的生日聚会上, 我向他介绍了我 5 岁的孩子, 他说她虽然是迟来的人, 但依然是家庭一员 (这么说的时他弯下腰看着她的双眼)。

Joe 的美丽心灵和善良的处事原则永远是最突出的。我非常荣幸能有他作为我的领导和导师, 我也非常荣幸能够成为 Caruso 大家庭的终身成员。

### William Heineman 博士

#### 辛辛那提大学杰出研究教授

Joe Caruso 是一位优秀的同事, 但更重要的是, 他是一位值得信任的朋友。无论是开始一个新的研究项目、组织一场会议或是一位新学生加入他的研究团队, 他总是保持着乐观、积极和热情的态度。Joe 是一位与众不同的学者, 他不仅擅长教学和研究, 而且在管理上也游刃有余。Joe 在担任管理职务的 28 年中, 有 13 年担任 McMicken 人文科学院的院长, 而且他在开展研究项目的过程中总是精力充沛。许多学生、访问学者和博士后在他的研究室工作, 他都把他们当作家庭成员来对待。

辛辛那提大学为表彰他的诸多贡献, 授予了他两项最高荣誉: 1988 年因他的杰出科学研究而颁发 George Rieveschl, Jr. 奖, 还有 2004 年的杰出博士生导师奖。UC 全体师生将怀念 Joe 的领导力、热情和研究才能, 以及与他共事的时光。

### Maria Montes-Bayón

#### 物理与分析化学系, 奥维耶多大学



Joseph Caruso 和 Maria Montes-Bayón

Joseph Caruso 教授的离去给我们留下了难以消除的悲伤和无助。他对分析化学尤其是等离子体光谱化学领域的科学贡献是有目共睹的。他不仅发表了大量著作, 还在本领域内取得了突出的科研成果 (H 指数为 54)。

Joe 在指导学生和行政管理方面都十分成功：他首先于 1981-1987 年间在辛辛那提大学担任系主任，然后在 1987-2000 年间担任人文科学院的院长。这种政治/管理工作只能由充满魅力和智慧的人来担任。甚至在这些时间里，他的办公室大门也始终向学生和博士后敞开。Joe 拥有独特的本领，能够有条不紊地完成全部工作，而不表现出一丝压力或紧张。

最重要的是，Joe 拥有超凡的魅力。他在任何情况下都能用笑话和有趣的评论来活跃气氛，并且能用非常轻松惬意的方式处理最复杂的情况。他常常以好心情影响周围的人，我希望我们能从他身上学习到，科学并不是一切。我还要特别提到 Joe 的家庭和他的妻子 Judy，Judy 帮助他将自己的住所打造成为学生和朋友们家。对于像我这样的外国人，尤其感激能有如此温暖的氛围，让我们在离家之初不会觉得孤单。

等离子体光谱化学领域的人将会怀念这位杰出的科学家和富有魅力的人物。我也将怀念这位出色的导师和挚爱的朋友。

## Jenny Nelson

应用科学家

美国安捷伦科技公司



Jenny Nelson 与 Joe Caruso 和 Judy Caruso

我在 1998 年就读于辛辛那提大学化学本科专业时，有幸认识了“Doc” Caruso 教授。六年以后，我更加荣幸地加入了他的麾下。在要求加入时，我还不知道 ICP-MS 是什么，也不知道他的团队是做什么的。我只知道我需要在他这样的人周围，我知道他是那种会给我的人生带来积极影响的人，但我不知道这种影响会有多么深刻。“Doc” 以身

作则，教会我一位真正的领导者和老板应该是什么样：他理解并尊重所有人，不论他们有什么样的背景或是曾遇到过什么困难；他竭尽全力帮助学生找到合约工作、博士后，甚至是固定职位；而且他鼓励学生出席和参加会议，常常资助我们的所有交通费用。我永远不会忘记那年他为整个研究生组买单，到西西里岛参加冬季等离子体会议。

他的领导力和正直作风奠定了研究生氛围的基调，而且实验室也没有勾心斗角，不存在那些会干扰学术环境的烦恼。

如果项目补助或资金在任何节点上出了差错，或者学生们真的需要经济上的帮助，“Doc” 会自己出钱资助学生或博士后的研究，他就是这样的人。很多人并不知道这些，因为他从来不会谈论，他就是这种人。

他知道像我这样的国际学生还有另一个层面的困难，就是适应辛辛那提大学研究生院的生活，因此他常常做得更多，让我们感觉到自己是受欢迎的。

陪伴“Doc” 和他夫人的那些日子是我温暖的回忆：在他们的家中参加晚宴和聚会、乘船游览……“Doc” 甚至在帮我在 Chevron 找到第一份工作后还来看我。事实上，在我开始 Chevron 的工作后，他是来加州伯克利看我的第一个人。我会永远感激“Doc” 帮助我成为一名科学家，而且更重要的是，帮助我成为现在的我。

## Julio A Landero

辛辛那提大学研究助理教授

我遇到 Joe 是在 2006 年，那时我在墨西哥瓜纳华托跟随 Kasia 和 Kasimierz Wrobel 读研究生二年级。在参加了他引人注目的讲座后，他邀请我和另外一名学生参观他的实验室，运行一些样品。第二年初，我去那里参观了两个星期，并且获邀住在他家。这次旅程让我得以完成两篇论文，但更重要的是，我找到了第二个家。毫不夸张地说，对于我、我太太和我两个儿子来讲，Caruso 的住所就是我们的第二个家。



到 2010 年，我在他的实验室开始了为期一年的博士后研究，但结果我呆了两年、三年、四年、五年、六年，而且还在继续！

他非凡的谈判能力、持久不变的好心情，还有他的友善，都是我个人学习和提升的品质。他教会我如何与合作单位和学生愉快相处而不给对方施压，如何发现每个人最好的一面，以及如何欣赏更年轻的一代人在个人和学术方面取得的进步。

他是良师，始终为我们遮风挡雨、传授智慧；他也是益友，总能与我们分享喜怒哀乐，而不带任何偏见；他让我们在面对心爱的职业的困难与不确定性时更加从容。

我很荣幸能够跟随他的脚步并在此追忆他；我将永远是 Joe Caruso 大家庭的一员。

# 食品和尿液的快速砷形态分析

Brian Jackson 和 Amir Liba

美国新罕布什尔州汉诺威市，达特茅斯学院  
美国安捷伦科技公司

## 前言

无机砷 (iAs) 是一级致癌物，位居美国毒物与疾病登记署 (ATSDR) 2015 年公布的优先控制污染物列表之榜首，而且是全球范围内的主要健康杀手。人体的主要暴露途径是通过水和食品摄入无机砷，主要的排出途径是通过尿液排出。由于砷在环境中的形态 (形式) 多种多样，因此采用形态分析来定量这些不同的形态非常重要。有机形态砷的毒性比 iAs 要弱，因此法规主要规定了 iAs 的限值，而不是所有形态的砷。

尽管许多色谱方法已被用于分离不同形式的砷，但离子色谱 (IC) 联用 ICP-MS 方法仍是分析砷形态的成熟和最先进的手段。常用的分析方法是利用阴离子交换色谱柱连接到 ICP-MS 碰撞反应池。但是，样品通量受到色谱分离时间的限制。取决于色谱方法和待分离的砷形态范围，色谱分离通常需要 10-20 分钟，因此非常有必要缩短色谱运行时间，提高样品通量。许多基于人群的人体暴露研究需测量数千份尿液样品，而疾病预防控制中心 (CDC) 目前所采用方法的分析时间为 17 分钟 [1]。

即将出台的欧盟食品法规对大米中 iAs 含量做出了更加严格的规定：精白米为 0.2 mg/kg，婴幼儿米制品为 0.1 mg/kg。这将必然导致高样品通量 iAs 分析需求的增加，并且类似规定也将会在美国推行 (个人观点)。

本研究的目的是利用较短的色谱柱和更高的流速开发出更快的色谱方法 [2]。

## 色谱

本研究中，我们按比例缩小了 250 mm Hamilton (Reno, NV) PRP-X100 色谱柱方法，并将新型 5  $\mu\text{m}$  粒径、50 mm 色谱柱应用于该方法。

表 1. 流动相组成

洗脱液 A	洗脱液 B
50 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	DI $\text{H}_2\text{O}$
3% 甲醇	3% 甲醇

使用 3% 甲醇调节流动相可提高 ICP-MS 对砷的灵敏度。运行中，洗脱液的流速范围为 1-2 mL/min。所用仪器为 Agilent 1260 Infinity 四元泵液相色谱仪，色谱柱通过 PEEK 管线直接连接至 Agilent 8800 ICP-MS/MS 的雾化器。1260 液相色谱直接由 ICP-MS MassHunter 软件控制。我们开发了两组洗脱曲线，一组是等度分离，适用于食品中的四种砷形态分析，另一组是梯度方法 (表 3)，适用于尿液中的六种砷形态分离。

## ICP-MS

Agilent 8800 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式下运行，并以  $\text{O}_2$  作为反应池气体。为避免所有离子均进入反应池，第一个四极杆 Q1 设置为 75 amu，这样就仅允许砷和任何原位质量 ( $m/z$  75) 的干扰物进入反应池，而第二个四极杆 Q2 设置为 91 amu，这样就可检测反应产物离子  $\text{AsO}^+$ ；砷与  $\text{O}_2$  可发生定量反应，而一般的干扰物或双电荷离子不会与氧气反应。表 2 列出了主要的运行参数。ICP-MS/MS 蠕动泵在 0.5 rps 的转速下运行，以确保雾化室在此高洗脱流速下能有效排液。

表 2. ICP-MS/MS 运行条件

载气流速 (L/min)	1.1
雾化器蠕动泵 (雾化室排液) 转速 (rps)	0.5
$\text{O}_2$ 反应池气流 (满量程的百分比)	30
砷的积分时间 (75 $\rightarrow$ 91) (s)	0.05

## 试剂

砷甜菜碱 (AB)、单甲基砷酸 (MMA) 和二甲基砷酸 (DMA) 为试剂纯固体 (购自宾夕法尼亚州西切斯特的 Chem Service 公司)，用去离子水制备 1 mg/L 的储存液。As(III) 和 As(V) 采用 1000 ppm 经认证的标准品水溶液 (购自弗吉尼亚州克里斯琴斯堡的 Inorganic Ventures 公司)，每天新配置 1 ppm 亚储备液。砷胆

碱 (AC) 由美国 FDA 的 Kevin Kubachka 友情提供。为确保食品分析的质量控制，我们使用标定过 MMA、DMA 和 iAs 精确含量的 NIST (马里兰州盖瑟斯堡) SRM 1568b 米粉，并使用 NIST 2669 尿液 SRM 标准溶液 I 和标准溶液 II。用于流动相的碳酸钠购自 Alfa Aesar 公司 (马萨诸塞州沃德希尔)。

## 样品前处理

将米粉 (250 mg) 加入 9 mL 1.8%  $\text{HNO}_3$  和 1 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  中，加热到 80°C 并保持 1 小时后进行萃取。将萃取液离心，然后取一份溶液并用去离子水稀释五倍后用于分析。使用去离子水将尿液样品稀释五倍。

## 结果与讨论

我们推测 50 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$  阴离子交换色谱柱能够提供足够的分离能力来分离当前采用较长色谱柱分离的各种砷形态，并且短的柱长和高流速能够在不运用 UHPLC 高压的情况下加快色谱分析速度。PRP-X100 色谱柱在分析砷形态时的主要色谱问题是早期洗脱形态 (As(III) 和 DMA) 以及未保留化合物 AB 和 AC 获得有效分离，这种情况通常需要弱洗脱液和更低流速才能解决。在这些形态全部洗脱以后，才可提高流速和洗脱液强度，将强保留形态 MMA 和 As(V) 洗脱出。如果在色谱分离之前先将 As(III) 氧化成 As(V)，那么方法将得到极大的简化。这种策略对食品分析非常有用，因为稀酸萃取步骤有助于实现方法诱导的无机砷氧化态改变，并且从监管法规方面来看，这些法规仅要求分离和量化无机砷。

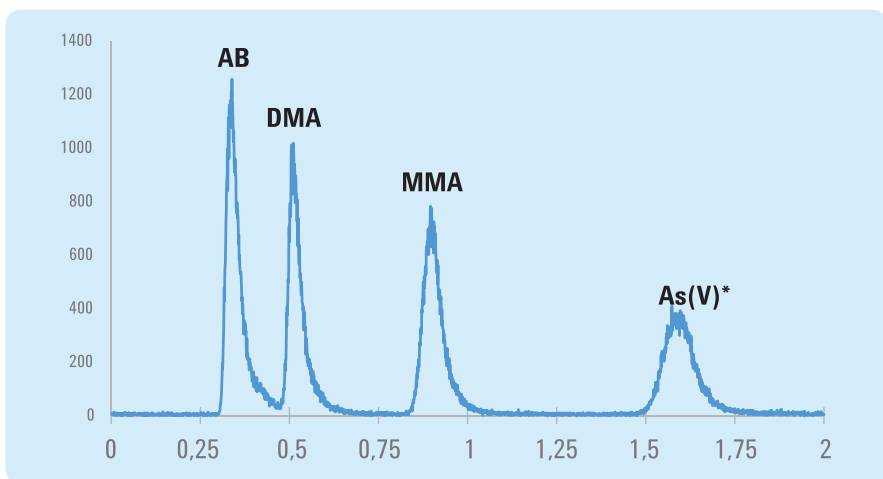


图 1. 等度分离四种 500 ng/L (ppt) 的砷形态。50 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，流速为 1.5 mL/min。柱温为 35 °C。As(V)\* 是 As(V) 和氧化后 As(III) 的总和

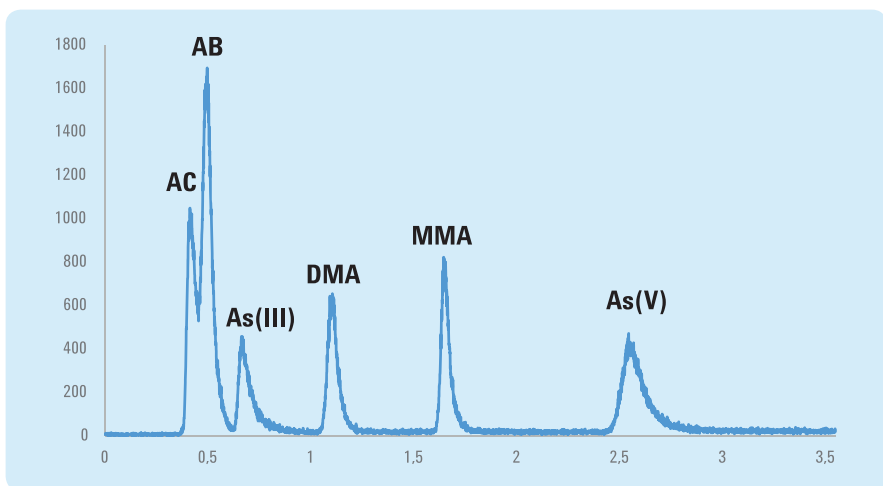


图 2. 使用表 3 中列出的梯度条件分离尿液中浓度为 400 ng/L (ppt) 的六种加标砷形态。柱温为 35 °C

表 3. 尿液样品的梯度洗脱条件

时间, min	洗脱液 A: 含有 50mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 的 3%	洗脱液 B: 3% 甲醇, %	流速, mL/min
0	20	80	1
1.45	20	80	1
0.46	100	0	2
2.5	100	0	2
2.51	20	80	1
3.5	20	80	1

我们采用 50 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (洗脱液 A) 和 1.5 mL/min 流速对 AsB、DMA、MMA 和 As(V)\* 进行等度分离，其中 As(V)\* 现代表总 iAs (图 1)。1.7 min 内完成了分离，AB、DMA、MMA 的仪器检测限约为 10 ng/L (ppt)，iAs 按 As(V) 计，检测限约为 50 ng/L。SRM 1568b (n=3) 中 DMA、MMA 和总 iAs 的回收率分别为 104%、106%、96%，每种形态的三次重复进样所得 CV 均小于 10%。

对于尿液中的砷形态分析，我们采用梯度分离 (表 3)，通过改变流速和洗脱液强度来分离 AC、AB、As(III)、DMA、MMA 和 As(V) (图 2)。

AB 与 AC 仅达到部分分离，但这些化合物随死体积洗脱，通常一起归为“未保留的有机砷”。

实际分析中，我们并没有对实验室中的任何尿液样品检测出 AC。升高温度可提高

As(III) 和 DMA 的分离度，但会增加 MMA 和 As(V) 的保留时间。As(V) 在 2.5 min 洗脱，随后需花费 1 min 的再平衡时间重新建立初始条件，所以总运行时间为 3.5 min，与运行时间为 17 min 的 CDC 方法相比用时更短。NIST 2669 标准溶液 I 和 II 的回收率均非常好 (表 4)，但在多个 SRM 样品中，我们观察到时间诱导的 As(III) 到 As(V) 的氧化，这是由于分析中样品不可避免会与空气中的氧气接触。我们实验室中的许多尿液样品都检测了 As(III)，并且 As(III) 的加标回收率约为 100%。这表明我们所用的方法不会引起氧化，更可能是出自 SRM 的问题，比如一些阶段的融化过程导致 As(III) 氧化为 As(V)。此外，我们将三甲基胍氧 (TMAO) 和 AC 加入到 NIST 标准溶液 II 中进行分析，在此 SRM 中，这两种物质只能与 AB 实现部分分离或没有分离。

表 4. NIST 2669 标准溶液 I 和 II 中 AB、DMA、MMA 和 As(V) 的回收率。AB 的回收率仅针对标准溶液 I (n = 14)，DMA、MMA、As(V) 的回收率为标准溶液 I 和 II 的平均值 (n = 31)

形态	回收率, %
AB	102 ± 10
DMA	103 ± 17
MMA	92 ± 9
As(V) (iAs 的总和)	110 ± 16

## 结论

本文中的方法与文献报道中的类似分离方法相比，分析速度加快了 4 到 7 倍，非常有助于提高砷形态分析的样品通量，从而有效应对法规变化和越来越严格的生物监测。

## 参考文献

1. C. P. Verdon, K. L. Caldwell, M. R. Fresquez and R. L. Jones, Determination of seven arsenic compounds in urine by HPLC-ICP-DRMS: A CDC population biomonitoring method. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 393(3), 939-947.
2. B.P. Jackson, Fast ion chromatography-ICP-QQQ for arsenic speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2015**, 30, (6), 1405-1407.

## 科学家体验日： 激励下一代

位于东京都八王子市的安捷伦东京分析部门 (TAD) 近期为 40 名对分析方法和技术怀有浓厚兴趣的高中生举办了一场科学日活动。

学生们首先冲泡了几种日本茶叶。然后安捷伦工程师为他们演示如何使用色谱和质谱鉴别特定茶叶。学生们还学习了如何使用 ICP-MS 测试土壤样品。

日本安捷伦公关经理 Hideki Seki 说道：“我们的 17 名员工志愿者设计了这次研讨会，为学生们展示法医科学家的真实工作。我们的课堂看起来就像是一个法医实验室。学生们在这次活动中度过了愉快的时光并受到了很大启发。”

## 通过 IUPAC 验证的四种新元素

随着原子序数为 113、115、117 和 118 的新化学元素的引入，元素周期表第七行终于被填满了。

俄罗斯杜布纳联合核研究所和美国加利福尼亚州劳伦斯利弗莫尔国家实验室的俄美科学家共同发现了 115、117 和 118 号元素。IUPAC 认可日本理化学研究所发现 113 号元素。

这些元素将在未来几个月内获得官方命名。IUPAC 已经邀请发现这些元素的团队为元素名称和符号提出建议。如需了解更多信息，请访问：<http://www.iupac.org/>

## 沙漠中的盛会！ 对 2016 年冬季等离子体光谱化学会议的思考



WPC 2016 年大会午餐研讨会：ICP-MS 技术创新

近 500 名与会人员参加了 1 月 10 日至 16 日在亚利桑那州图森举办的 2016 年冬季会议。生动热烈的技术研讨会、专题讨论会和社会会议等贯穿了整个大会。热点主题包括纳米颗粒分析、新型等离子体仪器、生物和临床应用以及形态分析。安捷伦举办了两场关于“ICP-OES 和 ICP-MS 技术创新”的午餐会，每场都有 100 多名与会人员参加。安捷伦还举办

了一场“ICP-MS/MS 研讨会和用户聚会”，以讨论最新的 MS/MS 技术应用和工作流程。在会议尾声，安捷伦为 140 多名客户举办了年度用户答谢宴。安捷伦团队沉痛悼念了已故的 Joe Caruso 博士，他曾为等离子体光谱化学团体带来了许多感动和贡献。

感谢每一位参会人员，我们期待 2017 年在奥地利圣安东再次与您相会！

[https://ewcps2017.boku.ac.at/ewcps2017/EWCPS\\_2107\\_Sankt\\_Anton.html](https://ewcps2017.boku.ac.at/ewcps2017/EWCPS_2107_Sankt_Anton.html)

## 大会、会议、研讨会

PDAC, 3 月 6 日至 9 日，加拿大安大略省多伦多市，<http://www.pdac.ca>

ACS 春季会议，3 月 13 日至 17 日，美国加州圣迭戈市，[www.acs.org](http://www.acs.org)

欧洲原子光谱学研讨会，3 月 31 日至 4 月 2 日，匈牙利埃格尔市，[www.esas2016.mke.org.hu](http://www.esas2016.mke.org.hu)

全国环境纳米技术及生物效应学术研讨会，4 月 8 日至 10 日，中国厦门，

<http://nsenn.xmu.edu.cn/index.asp>

德国慕尼黑国际仪器、实验室及生物技术分析展览会，5 月 10 日至 13 日，德国慕尼黑展览中心，

<http://www.analytica.de/index-2.html>

Spectr'Atom 2016, 5 月 24 日至 27 日，法国波城，<http://www.spectratom.com/>

第 13 届欧洲激光剥蚀研讨会，7 月 12 日至 15 日，斯洛文尼亚卢布尔雅那，

<http://ewla2016.ki.si/>

ASMS, 6 月 5 日至 9 日，美国德州圣安东尼奥，[www.asms.org/](http://www.asms.org/)

## 安捷伦 ICP-MS 出版物

如需查看并下载最新的 ICP-MS 文献资料，请访问 [www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms)

- 应用简报：使用配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 分析矿石参比物质中的超痕量金属，5991-6406EN
- 应用简报：对一氧化碳中的金属羰基化合物进行气相色谱分离并使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行检测，5991-6432EN
- 应用简报：采用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 进行常规土壤分析，5991-6409EN

安捷伦 ICP-MS 期刊编辑

安捷伦科技公司 Karen Morton 电子邮箱：  
[icpms@agilent.com](mailto:icpms@agilent.com)

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，2016  
2016 年 2 月 8 日，中国出版  
5991-6568CHCN



Agilent Technologies