



# 安捷伦 ICP-MS 期刊

2017 年 10 月 — 第 70 期

## 本期内容

- 2-3 MS/MS 在 ICP-MS 反应池气体方法中的优点
- 4-5 ASTM 发布用于分析石油馏分制品的 ICP-MS 方法
- 5 培训聚焦：ICP-MS 在研究神经退行性疾病中的作用
- 6-7 使用 LC-ICP-MS/MS 快速分析葡萄酒中的砷形态
- 7 自选网络研讨会：单颗粒模式还是 ICP-MS 联用技术？关于复杂基质中纳米颗粒分析的讨论
- 8 自选网络研讨会：日趋成熟的砷形态分析技术以及药品中新的元素杂质检测；邀请您在两次冬季等离子体光谱化学会议上参加安捷伦的活动；大会、会议、研讨会；安捷伦 ICP-MS 出版物



**Agilent Technologies**

# MS/MS 在 ICP-MS 反应池气体方法中的优点

Ed McCurdy

安捷伦科技（英国）有限公司

## 前言

四极杆 ICP-MS 已经有 30 多年的历史。在过去的多数时间内，商品化仪器采用单四极杆质量过滤器来选择进入检测器的离子的质量数。虽然单四极杆质谱操作简便且具有良好的性能，但它解决谱图重叠问题的能力不足。

1999 年开发的碰撞/反应池 (CRC) 预示着 ICP-MS 新时代的来临。CRC 使用惰性池气体（通常为氦气）和动能歧视 (KED) 或能够实现选择性离子/分子化学反应过程的反应池气体，能够解决棘手的干扰问题。

He 模式一跃成为了测量许多常见分析物的可靠手段，但化学反应过程的发展历程就曲折得多。尽管化学反应过程最初作为所有干扰的通用解决方案被提出，但是用户很快发现，许多理论上有用的化学反应过程在实际样品中并不能提供可靠的结果。这是由于在大多数实际样品中，除目标分析物以外，还有其他分析物和基质元素。其他这些离子也可以与反应池气体反应，形成可能与目标分析物或分析物产物离子具有相同质量数的新产物离子。反应池气体反应性越强，化学过程越复杂，形成重叠产物离子的可能性也就越高。

那该怎么办呢？显然，需要采取一些措施避免其他的非目标分析物和基质离子进入反应池中。安捷伦于 2012 年推出了 Agilent 8800，这一世界上首款串联四极杆 ICP-MS 提供了理想的解决方案。8800（以及更新的 8900）ICP-MS/MS 在 CRC 之前配置了额外的四极杆质量过滤器 (Q1)。由于 Q1 为真正的质量过滤器，因此能够选择进入反

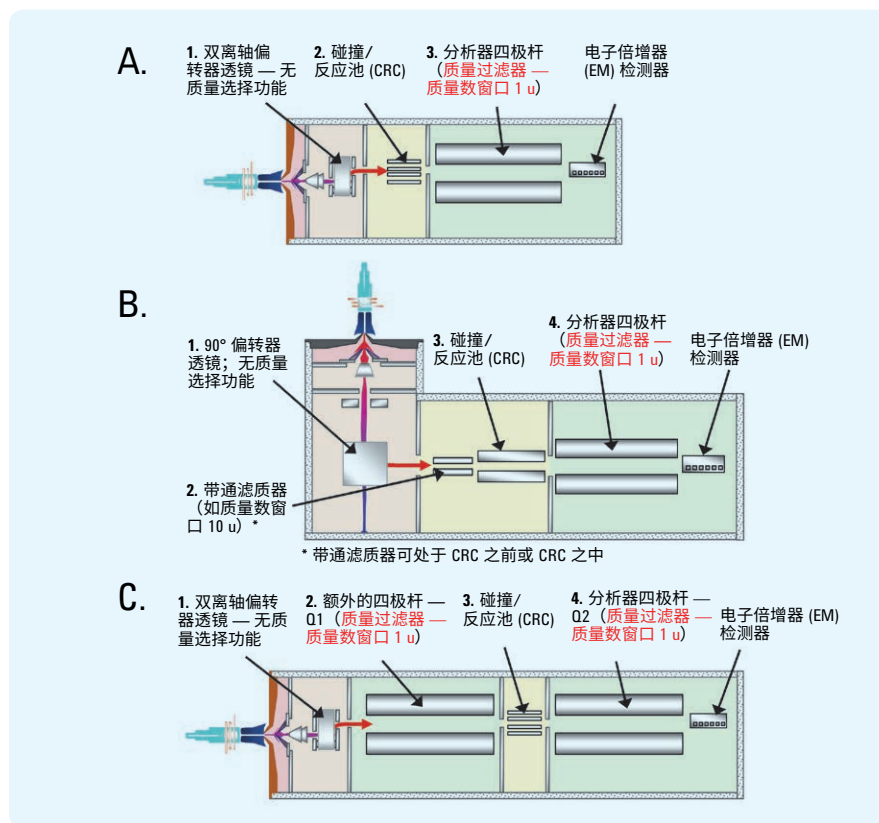


图 1. 四极杆 ICP-MS 的配置：A. 传统单四极杆；B. 配备带通滤质器的单四极杆；C. 串联四极杆 — 双重质量过滤器支持 MS/MS

应池的单个质量数 (MS/MS)；剔除所有其他质量数，由此排除所有其他元素。在 MS/MS 中，仅目标分析物离子及任何原位质量干扰物质能进入反应池。这一额外的质量选择步骤意味着化学反应是可预测而一致的。MS/MS 模式可提供更准确可靠的结果，即使样品组成（基质或其他分析物）复杂多变也是如此。

那么，为何并非所有 ICP-MS 仪器都采用串联四极杆配置？主要原因在于 MS/MS 仪器的成本要高得多。显然，MS/MS 需要一个额外的四极杆及相应的电源和控制电子元件。此外，Q1 必须置于低压真空中，以便实现真正的 1 u 质量过滤器操作和较高的离子传输效率。否则，MS/MS 将无法实现。工程方面的挑战在于，如何通过设计真空系统使两个四极杆真空室均可被抽真空至压力低于两者之间的 CRC 室。这一问题在安捷伦的美国专利 2013/0175442 A1 中得以解决。

## ICP-MS 配置

除传统的单四极杆和新型串联四极杆 ICP-MS 以外，还存在配备带通滤质器的单四极杆系统，其中带通滤质器在 CRC 之前或之中实现部分质量筛选。所有三种配置如图 1 所示。不同的真空要求由彩色阴影表示（绿色表示质量过滤器所需的最低压力真空区）。请注意，图中显示的带通滤质器系统具有直角偏转透镜，代表了当前商品化仪器中的可用配置。这种偏转透镜与其他系统中显示的离轴透镜执行相同的功能 — 将离子与光子和中性物质分离。

## 性能比较

传统单四极杆 ICP-MS 在氦气碰撞模式下的性能足以满足典型 ICP-MS 应用的需求。在大多数情况下，使用现代仪器（如 Agilent 7800 或 7900）可轻松实现达到分析物所需的检测限。单四极杆系统仍然是常规环境、制药、临床研究、石化和采矿应用中采用的主流技术。

然而，对于某些样品类型和应用，需要优于 He 模式的更高性能。这可能是因为相关行业需要更低的检测限，例如半导体工艺化学品和高性能材料领域。也可能需要分析“棘手”的元素，如 S、P 或 Si。还有一种情况是，特定样品产生的棘手干扰问题（如双电荷或同质异位素重叠）无法在 He 模式下解决。在这些情况下，化学反应方法可提供解决方案。但在使用反应池气体时，单四极杆或带通系统可能给出可变性较大的结果。如果不控制进入反应池的离子，反应过程将无法预测，生成的产物离子也会根据样品的组成而改变。

三重四极杆配置的额外四极杆质量过滤器支持 MS/MS 操作，能够提供可靠的化学反应过程所需的控制。MS/MS 通过阻止非目标母离子进入反应池，能够控制化学反应过程并避免非目标分析物或基质元素形成可能重叠的产物离子。

应用示例

在许多应用中，只有 MS/MS（CRC 之前配备 1 u 质量过滤器）才可提供成功完成分析所需的控制。表 1 中列出了一些示例。即使在使用化学反应相对简单的反应气体（例如 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等）时，也可能产生不必要的反应产物离子。例如氢化物产物离子重叠的形成以及由少量氧同位素形成的同位素间重叠。

然而，MS/MS 的优点在使用高反应性池气体（例如 NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>F）时愈发明显，因为形成重叠产物离子的可能性随池气体反应性的增强而提高。例如，在 NH<sub>3</sub> 反应模式下测量 Ti-48 时，典型的产物离子为

表 1. 在 ICP-MS 中用于干扰控制的反应模式示例。反应池前的带通滤质器对化学反应过程提供了一定程度的控制，但无法解决目标质量数附近非目标离子的产物离子重叠或同位素间重叠问题

干扰物质的类型	目标分析物				能否分辨质量数？	
	反应池气体	离子/产物离子	质量数	干扰离子	带通	MS/MS
分析物产物离子质量数处的现有离子*	O <sub>2</sub>	<sup>75</sup> As <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	91	<sup>91</sup> Zr <sup>+</sup>	能	能
与远处** 非目标离子重叠	NH <sub>3</sub>	<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup>	52	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	能	能
与附近** 非目标离子重叠	NH <sub>3</sub>	<sup>48</sup> TiNH(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	114	<sup>45</sup> ScNH <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	否	能
与相邻非目标离子重叠	H <sub>2</sub>	<sup>39</sup> K <sup>+</sup>	39	<sup>38</sup> ArH <sup>+</sup>	否	能
同位素间产物离子重叠	O <sub>2</sub>	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	50	<sup>32</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	否	能

\* 如果目标分析物母离子与产物离子（如氢化物产物离子）之间的质量数差异不够，则无法分离

\*\* 在带通系统中，可剔除远处的离子，但是附近的离子（处于 10 u 窗口内）将进入反应池中并进行反应

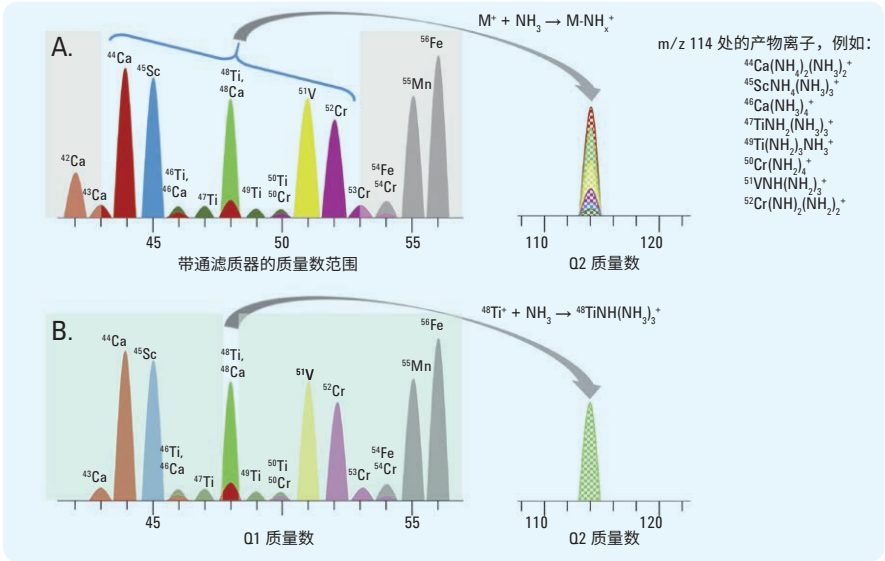


图 2. 用于在 NH<sub>3</sub> 反应模式下分析 Ti 的带通 (A) 和 MS/MS (B) 的比较。带通滤质器无法充分控制进入反应池的离子，因此可能形成非目标产物离子，并与目标分析物产物离子发生重叠

m/z 114 处的 <sup>48</sup>TiNH(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>。MS/MS 可从质谱图中去除 Cd-114，能够在无 Cd-114 重叠的情况下测量 Ti 产物离子。10 u 带通滤质器也可去除 Cd-114，因为其质量数与 Ti-48 母离子相差很远。

然而，带通滤质器无法剔除目标母离子质量数附近的其他离子。在该示例中，m/z 43 和 53 之间的所有离子也将进入反应池中，与 NH<sub>3</sub> 反应形成同样出现在 m/z 114 处的产物离子。一些示例如图 2 所示。

所形成的产物离子以及由此报告的 Ti 结果将随样品组成而改变。相比之下，采用 MS/MS 时，仅 Ti-48（及原位质量干扰物质）可进入反应池中，因此化学反应过程和产物离子保持一致。图 2 示出用于控制化学反应过程（以 NH<sub>3</sub> 作为反应池气体）的带通和 MS/MS 之间的差异。

结论

通常，仅在使用氦气模式无法成功实现的 ICP-MS 应用中才需要反应池气体。这些反应模式应用要求严苛，且需要极高的数据完整性。为提供可靠且一致的数据，MS/MS 对于控制能够进入 CRC 的离子至关重要。MS/MS 需要两个功能完善的质量过滤器（每个质量过滤器具有 1 u 的分辨率），以确保采用反应池气体获得准确可靠的结果。为了在 Q1 中实现 1 u 的质量分辨率，需要真正的质量过滤器和具有两个低压分析器室的专门的真空系统，在压力较高的 CRC 室两侧各有一个低压分析器室。

推荐阅读材料

L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano and F. Vanhaecke, *Anal Chim Acta*, 894, 2015, 7–19



# ASTM 发布用于分析石油馏分制品的 ICP-MS 方法

Jenny Nelson 和 Ed McCurdy

安捷伦科技（美国）有限公司和  
安捷伦科技（英国）有限公司

## 前言

ASTM International 开发并发布非强制性标准测试方法，以改善产品质量和消费者安全 [1]。

2017 年 7 月，ASTM 发布了第一份 ICP-MS 测试方法：**ASTM D8110-17 利用 ICP-MS 对馏分制品进行元素分析的标准测试方法**。该测试方法描述了使用 ICP-MS 测定轻质和中间石油馏分制品中痕量元素的流程。

预计该方法将深受业界的好评，因为许多实验室已经在使用 ICP-MS 开展大量的痕量分析工作。ICP-MS 提供的检测限显著低于其他元素技术（如 ICP-OES），因此能够检测石油产品中浓度更低的痕量元素。

痕量元素分析在石油行业中非常重要，因为一些元素会影响最终产品的性能和价值。其他元素对石油精炼工艺具有不利影响，例如某些元素可能造成催化剂失活或中毒。

考虑到行业需求以及仪器进步，预计 ASTM 还将发布用于原油元素分析的 ICP-MS 方法。

本文概述了经有机溶剂（邻二甲苯）简单稀释后测定不同类型原油样品中多种元素的 ICP-MS 方法。

本研究的目的在于开发适合在石油精炼行业中常规使用的方法，特别是在周转时间至关重要的高样品量机构中。

## 实验部分

采用配备 Agilent ASX-520 自动进样器的 Agilent 7900 ICP-MS。操作条件列于表 1 中。

表 1. 7900 ICP-MS 操作条件

参数	设置
RF 功率 (W)	1550
载气流速 (L/min)	0.45
辅助气 (L/min)	0.1
可选气体 (O <sub>2</sub> :Ar, 20:80) 流速 (%)	10
采样深度 (mm)	8
雾化室温度 (°C)	-2
蠕动泵速度 — 分析 (rps)	0.04
蠕动泵速度 — 清洗 (rps)	0.5
He 池气体流速 (mL/min)	3.4
H <sub>2</sub> 池气体流速 (mL/min)	5

## 干扰去除

7900 ICP-MS 采用第四代碰撞/反应池 (ORS<sup>4</sup>)，包括标准 He 池气体管线，用于去除大多数元素的常见多原子干扰。在本应用中，采用了可选的 H<sub>2</sub> 池气体管线，因为 H<sub>2</sub> 模式能够很好地去掉对于某些元素的等离子体或基质来源的高强度重叠干扰，特别是 Mg ( $m/z$  24 – C<sub>2</sub> 重叠)、Si ( $m/z$  28 – CO/N<sub>2</sub>)、Ca ( $m/z$  40 – Ar)、Fe ( $m/z$  56 – ArO) 和 Se ( $m/z$  78 & 80 – Ar<sub>2</sub>)。

## 标准参比物质

利用 SRM NIST 1634c 燃油中的痕量元素 (Gaithersburg, MD, USA) 验证用于认证元素 Ni 和 V 以及参比元素 As 和 Se 的分析方法。在分析之前，采用邻二甲苯以 1:60 左右的比例对 NIST 1634c 进行稀释。

## 样品

在本研究中，总共测量了 18 个原油样品 [2]。由于 Ca、Fe、Ni 和 V 是原油中丰度最高的金属，也是业界最常研究的元素，因此它们是本研究的重点。

## 结果与讨论

### 校准

所有元素均获得了线性校准结果，校准系数均大于 0.998。图 1 为浓度高达 1 mg/kg (ppm) 的 Ni 和 V 以及浓度高达 0.1 mg/kg 的 As 和 Se 的代表性校准曲线。获得的所有四种元素的检测限处于 0.01 至 0.1 µg/kg (ppb) 的范围内。

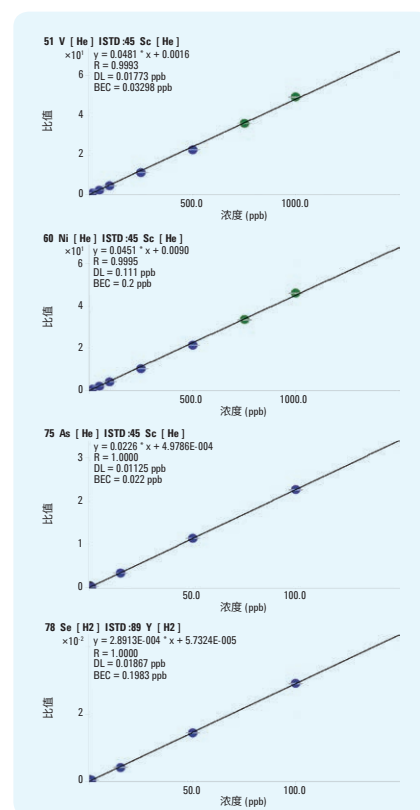


图 1. Ni、V、As 和 Se 的校准曲线

## 有证标准元素

### V 和 Ni 的回收率

NIST 1634c 具有 Ni 和 V 的标准值，这两种元素通常以高浓度存在，因此是原油分析中的重要元素。另外，V 化合物可能导致石墨炉中的耐火材料损坏 [1]。为了对 7900 ICP-MS 能否一致、准确地测定这些重要元素进行性能检查，总共对经过稀释的 NIST 1634c 标准品中的 Ni 和 V 测量 18 次，整个测量过程延续 6 天。

表 2 列出的结果表明两种元素获得了优异的回收率，测定结果均处于标准值的 10% 以内。从结果中还可以明显看出，分别使用不同同位素 <sup>60</sup>Ni 和 <sup>62</sup>Ni 计算得到的 Ni 结果之间表现出良好的一致性。这展示了 Agilent 7900 上氦池模式的关键优势之一，即采用一组池条件即可解决所有常见的多原子干扰问题，得到可用于确认使用主同位素测得结果的次要或定性同位素结果。

表 2. NIST SRM 1634c 中 V、Ni、As 和 Se 的回收率

元素	质量数	平均浓度和 SD (mg/kg)	标准值或 *参考值 (mg/kg)	回收率 (%)
V	51	<sup>a</sup> 30720 + 835	28190 + 400	109
Ni	60	<sup>a</sup> 18897 + 380	17540 + 210	108
Ni	62	<sup>a</sup> 17544 + 287	17540 + 210	100
As	75	<sup>b</sup> 128.1 + 5.3	142.6 + 6.4*	90
Se	78	<sup>b</sup> 106.8 + 5.8	102 + 3.8*	105

<sup>a</sup> 由 6 天内进行的 18 次单独测量计算得出

<sup>b</sup> 由 12 个月内进行的 147 次单独测量计算得出

## 定量结果

使用 Agilent 7900 ICP-MS 对 18 个原油样品进行测量。样品 S1 至 S9 均为金属含量较低的轻质原油，而其余样品涵盖各种原油类型。所有样品中 Ca、Fe、Ni 和 V 的定量结果列于表 3 中。结果显示，不同样品之间这些关键元素的浓度具有较大差异，V 的浓度差异最大，处于 0.07 mg/kg 至 301 mg/kg 的范围内。

## 结论

利用配备 ORS<sup>4</sup> 反应池的 Agilent 7900 ICP-MS 在原油样品经过邻二甲苯稀释后对其进行直接的多元素分析。Agilent 7900 高效的频率匹配射频 (RF) 发生器提供了耐用稳定的等离子体，有利于在较长的分析周期内可靠、准确地分析有机样品。

使用 He 或 H<sub>2</sub> 气体模式能够减少对所有分析物的干扰。ORS<sup>4</sup> 中的快速气体切换能够在单次采集中使用多种气体，对采集时间无显著影响。

Agilent 7900 ICP-MS 的高灵敏度与其低背景和有机基质中简单的谱图相结合，与传统技术（如 ICP-OES）相比，确保能够使更宽范围的元素获得显著更低的检测限。

在较长时段内（6 天）进行测量，结果表明 7900 ICP-MS 使 NIST 1634c 原油中痕量元素标样的分析获得了优异的有证和参比元素定量准确度。

表 3. 使用 ICP-MS 测得的 18 个原油样品中 Ca、Fe、Ni 和 V 的定量结果（所有数据均以 mg/kg 表示）。样品 S1 至 S9 为金属含量较低的轻质原油；其余样品涵盖各种原油类型

原油样品	Ca	Fe	Ni	V
S1	9.59	2.13	4.92	0.45
S2	5.12	2.46	4.83	4.83
S3	< LOQ	1.54	6.02	0.07
S4	< LOQ	0.96	0.99	0.85
S5	0.87	1.05	5.86	12.98
S6	0.86	1.10	3.33	7.64
S7	0.75	2.33	3.41	7.64
S8	1.24	1.13	2.81	6.75
S9	< LOQ	0.63	6.25	9.29
S10	41.21	8.39	67.82	194.44
S11	8.22	4.39	32.83	41.96
S12	8.23	2.21	43.82	234.03
S13	8.94	2.14	39.09	209.30
S14	< LOQ	0.26	49.42	301.09
S15	< LOQ	0.40	18.68	47.89
S16	< LOQ	1.22	9.67	25.29
S17	9.59	2.13	4.92	0.45
S18	0.52	1.23	0.21	0.42

定量限 (LOQ) 由空白溶液（包含基质改性剂和内标的稀释剂）测量 10 次计算得到

## 参考文献

1. ASTM International, [www.astm.org](http://www.astm.org)
2. J. Nelson, E. McCurdy, Multi-Element Analysis of Petroleum Crude Oils using an Agilent 7900 ICP-MS（使用 Agilent 7900 ICP-MS 对原油进行多元素分析），安捷伦应用简报，2017 年，**5991-7826EN**

# ICP-MS 在研究神经退行性疾病中的作用

弗洛里神经学和心理健康研究所是世界十大大脑研究中心之一。该机构位于澳大利亚墨尔本，致力于通过大脑研究改善生活质量。由 Blaine Roberts 博士领导的神经蛋白质组学和金属蛋白质组学临床研究实验室团队，使用蛋白质组学对神经退行性疾病进行临床研究。

Roberts 博士的实验室配备了一系列高效液相色谱仪 (HPLC) 和质谱仪，包括 Agilent 7700 ICP-MS 和 8800 ICP-MS/MS。各种仪器使他的研究组能够在同一实验室中进行金属分析和蛋白质分析，推动金属在蛋白质中作用的研究。

8800 ICP-MS/MS 通常与激光剥蚀 (LA) 系统结合用于元素生物成像，而 7700 ICP-MS 与 HPLC 联用。使用各种色谱流动相在天然条件下对蛋白质进行分级分离，并利用 ICP-MS 直接监测流出物中的 Cu、Fe 和 Zn。这种方法已被用于研究运动神经元疾病，此类疾病可能是由富含 Cu/Zn 蛋白质的突变引起的。Roberts 博士通过研究该蛋白质的金属状态，描述了蛋白质在疾病中的作用。认识到蛋白质未得到全套必需金属后，该研究组开发出一种提供和恢复全套 Cu 和 Zn 的方法。通过治疗，测试动物具有更多的突变蛋白，但是它们的寿命得到延长，因为蛋白质中含全套金属。现在，该治疗方法已经由当地的一家生物技术公司进行至临床试验阶段。

Roberts 研究组还使用蛋白质组学为阿尔茨海默病和帕金森病相关的临床研究活动提供支持。

## 了解更多信息

仅限研究使用。不可用于诊断目的。

# 使用 LC-ICP-MS/MS 快速分析葡萄酒中的砷形态

Courtney Tanabe<sup>1,2</sup>, Susan E.

Ebeler<sup>1,2</sup>, Jenny Nelson<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 美国加州大学戴维斯分校食品安全与测量机构

<sup>2</sup> 美国加州大学戴维斯分校葡萄栽培和酿酒系

<sup>3</sup> 安捷伦科技(美国)有限公司

## 前言

砷在食品和饮料中以多种形式存在, 每种形式的毒性各不相同。砷的无机形式 (iAs) 包括 As(III) (亚砷酸盐) 和 As(V) (砷酸盐), 这些形式的毒性最高, 被归类为 1 类致癌物质。相比之下, 砷甜菜碱 (AB) 是新鲜海鲜中含量最高 As 形式, 对人体基本上无毒。由于不同形态 As 毒性的极大差异以及 iAs 潜在的健康威胁, 因此很有必要测定食品中各种形态砷的含量, 而不仅仅是总 As 浓度。

美国食品药品监督管理局 (FDA) 对苹果汁中的 iAs 规定了 10 µg/kg (ppb) 的行动限值 [1], 但美国目前尚未颁布葡萄酒中 As 含量的控制法规。加拿大 (酒商质量联盟 (VQA), 安大略省) 和欧洲 (国际葡萄及葡萄酒组织 (OIV)) 分别将葡萄酒中总砷的最高可接受限值规定为 100 µg/L 和 200 µg/L (ppb) [2, 3]。

通常用 HPLC 分离 As 形态, 然后通过 ICP-MS 进行定量分析 [4]。本文所述的方法基于先前由 Jackson 开发的 As 形态分析方法, 该方法将 HPLC 与串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 联用 [5]。本研究还采用了 HPLC-ICP-MS/MS。然而, 与分别分析 iAs 形态不同, 在分析之前用过氧化氢将 As(III) 有意氧化为 As(V) [6, 7]。该方法通过转化 As(III) 并以 As(V) 的形式分析所有无机形态, 能够在 2 分钟内将一甲基胂酸 (MMA) 和二甲基胂酸 (DMA) 与 iAs (呈 As(V) 形态) 分离。分析速度比当前用于 As 形态分析的 FDA 方法快 10 倍 [8]。

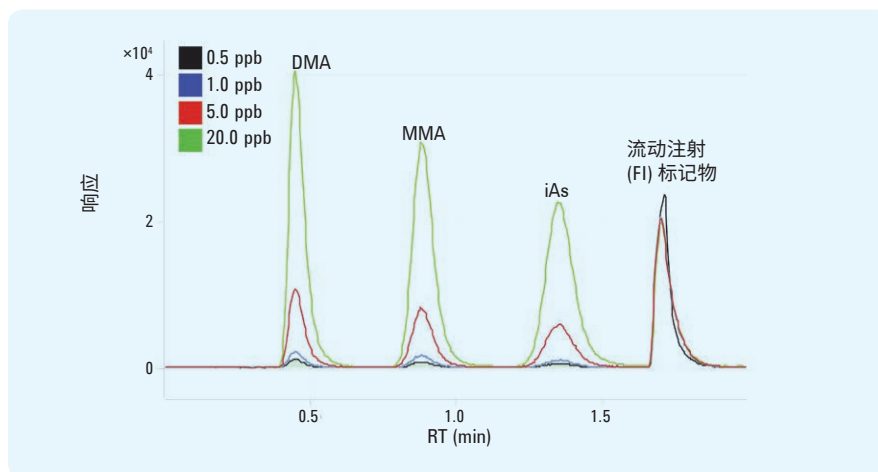


图 1. 0.5、1.0、5.0 和 20.0 µg/kg 校准标样的叠加图。通过外部切换阀在柱后加入 AB 内标 (流动注射标记物; 第四个峰)

## 实验部分

### 样品

在验证 (V) 研究中使用五种不同的加利福尼亚葡萄酒。每种葡萄酒分别代表五种主要形式的葡萄酒之一: 红葡萄酒、白葡萄酒、玫瑰红葡萄酒、起泡酒和餐后甜酒。在商品市场菜篮子 (MB) 研究中, 对另外五种加利福尼亚葡萄酒进行了分析。

### 样品前处理

以 1:1 的比例将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入所有样品中, 将 As(III) 氧化为 As(V)。用去离子水对每个样品进行进一步稀释, 使总稀释倍数达到 5 倍或 6 倍。然后使每个样品通过 0.45 µm 针头过滤器, 以除去所有颗粒物。

### 仪器

将配备 Hamilton PRP-X100 5 µm 50 × 2.1 mm 色谱柱的 Agilent 1260 HPLC 与 Agilent 8800 ICP-MS/MS 联用。流动相为 40 mM 碳酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 痕量金属级 99.999%, 购自 Sigma Aldrich), 其中含 3% v/v 甲醇 (Optima LC/MS 级, 购自 Fisher Chemical), 并用氢氧化铵 (Optima 级, Fisher Scientific) 将 pH 调节至 9.0。ICP-MS/MS 配备标准样品引入系统, 该系统包括带内径 2.5 mm 中心管的石英炬管、石英雾化室、玻璃同心雾化器和镍接口锥。按照 FDA EAM §4.10 和 4.11.15 进行峰积分 [8]。仪器操作条件汇总于表 1 中。

表 1. LC-ICP-MS/MS 操作条件

参数	设置
<b>ICP-MS/MS</b>	
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	8.0
雾化室温度 (°C)	2
载气流速 (L/min)	0.95
尾吹气 (L/min)	0.20
反应池气体 (O <sub>2</sub> ) 流速 (mL/min)	0.31
动能歧视电压 (V)	-7
<b>HPLC</b>	
流动相流速 (mL/min)	0.5
进样量 (µL)	5
样品温度 (°C)	4
内标 (ISTD) 进样量 (µL)	5

## 快速方法的开发

方法开发的重点在于缩短每个样品的分析时间。我们参照 Jackson 的方法, 使用较小的进样量、短离子交换色谱柱、氧气池气体和高流动相线速度 [5]。

图 1 示出 0.5、1.0、5.0 和 20 µg/kg 标准品的代表性校准组的重叠色谱图。所有 As 形态均在两分钟内得到清晰分离。只需将 As(III) 氧化为 As(V) 并以 As(V) 的形式分析所有 iAs, 即可相对当前的 FDA 法规方法显著缩短分析时间 [8]。

## 结果与讨论

### 定量结果

使用全新的 HPLC-ICP-MS/MS 方法对所有 10 种葡萄酒进行分析。表 5 列出



表 2. 对五种验证 (V) 葡萄酒和五种市场菜篮子 (MB) 葡萄酒的结果 (在两家不同实验室测得) 与 FDA EAM §4.10 扩展结果进行比较。将“实测值”除以“EAM §4.10”并将“形态总和”除以“总浓度”，计算得到 % 回收率 (在括号中给出)

样品	DMA (µg/kg)		iAs (µg/kg)		总砷 (µg/kg)	
	EAM §4.10	实测值	EAM §4.10	实测值	合计	形态总和
V-1	0.81 ± 0.1*	0.72 ± 0.04 (89%)	14.4 ± 1.0	16.0 ± 0.5 (111%)	16.5 ± 0.02	16.7 ± 0.5 (101%)
V-2	0.74 ± 0.04*	0.72 ± 0.06 (98%)	10.7 ± 0.2	11.4 ± 0.4 (107%)	12.6 ± 0.16	12.1 ± 0.3 (96%)
V-3	0.75 ± 0.1*	0.83 ± 0.04 (111%)	9.2 ± 0.4	9.5 ± 0.6 (103%)	10.4 ± 0.11	10.3 ± 0.5 (99%)
V-4	1.70 ± 0.1	1.86 ± 0.06 (109%)	2.1 ± 0.3	2.3 ± 0.4 (109%)	4.5 ± 0.01	4.1 ± 0.4 (92%)
V-5	0.45 ± 0.01*	0.47 ± 0.04 (105%)	1.5 ± 0.3	1.7 ± 0.3 (113%)	2.4 ± 0.03	2.2 ± 0.3 (90%)
MB-1	< LOD	< LOD	30.2 ± 1.3	32.9 ± 0.8 (109%)	34.4 ± 0.4	32.9 ± 0.8 (96%)
MB-2	0.33 ± 0.04*	< LOD	7.57 ± 0.49	9.1 ± 0.4 (120%)	9.1 ± 0.3	9.1 ± 0.4 (100%)
MB-3	0.71 ± 0.08*	1.1 ± 0.0 (155%)	24.64 ± 0.40	27.6 ± 0.7 (112%)	28.9 ± 0.9	28.6 ± 0.7 (99%)
MB-4	1.16 ± 0.09*	1.0 ± 0.1 (86%)	26.3 ± 0.89	27.5 ± 0.9 (105%)	27.9 ± 0.9	28.5 ± 0.9 (102%)
MB-5	< LOD	< LOD	3.5 ± 0.25	4.5 ± 0.1 (129%)	4.7 ± 0.1	4.5 ± 0.1 (96%)

平均值 ± 1σ, n = 3。\* 表示值介于 EAM §4.10 方法的 LOD (0.17 µg/kg) 和 LOQ (1.3 µg/kg) 之间。实测 LOD: DMA = 0.018 µg/kg, MMA = 0.026 µg/kg, iAs = 0.022 µg/kg。实测 LOQ: DMA = 1.1 µg/kg, MMA = 1.5 µg/kg, iAs = 1.3 µg/kg。

了 DMA 和 iAs 的实测浓度。所有 MMA 值均低于计算得到的 LOD (0.026 µg/kg) 且无法定量。将实测浓度与使用 FDA EAM §4.10 扩展方法 [9] 获得的值进行比较。测量结果之间的一致性大都处于 ±10% 以内。iAs 代表所有葡萄酒中的大部分 As，仅有一个葡萄酒样品 (MB-3) 中包含的 DMA 明显高于 1.1 µg/kg 的 LOQ。

总体来说，iAs 的浓度范围为 1.7 ± 0.3 至 32.9 ± 0.8 µg/kg (后者高于 FDA 规定的苹果汁中 iAs 的行动限值 10 µg/kg)。所有 As 形态的浓度之和 (表 2) 的范围从 2.2 ± 0.3 µg/kg 的最低值到 32.9 ± 0.8 µg/kg 的最高值，这个范围低于 100 µg/L 的加拿大限值和 200 µg/L 的 OIV 指导浓度限值。

## 结论

利用简单、稳定且快速的 HPLC-ICP-MS/MS 方法在两分钟内即可完成对毒性最高的无机 As 形态 (As(III) 和 As(V)) 以及两种有机 As 形态之和的测量。葡萄酒中存在的 iAs 浓度不尽相同。最高浓度高于苹果汁中 iAs 的 FDA 行动限值，但低于当前葡萄酒中总砷的法规浓度限值。

## 参考文献

1. U.S. FDA Guidance for Industry Arsenic in Apple Juice: Action Level (draft), 2013
2. Canada Ontario, V. Q. A., Wine Standards. 1999 Regulations/Standards
3. OIV—Compendium of International Methods of Analysis, 2011, Europe
4. B. Sadee et al, J. Anal. At. Spectrom., 2015, 30, 102–118
5. B. P. Jackson, J. Anal. At. Spectrom., 2015, 30, 1405–1407
6. S. Musil et al, Anal. Chem., 2014, 86 (2), 993–999
7. H. R. Hansen et al, J. Environ. Monit., 2011, 13, 32–34
8. K. M. Kubachka et al, accessed August 2017, <https://www.fda.gov/downloads/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/UCM479987.pdf>
9. C. K. Tanabe et al, J. Agric. Food Chem., 2017, 65 (20), 4193–4199

## 更多信息

Patrick J. Gray, Courtney K. Tanabe, Susan E. Ebeler, and Jenny Nelson, A fast and fit-for purpose arsenic speciation method for wine and rice, J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32, 1031–1034; DOI: 10.1039/C7JA00041C

安捷伦出版物 5991-8454EN

# 自选网络研讨会： 单颗粒模式还是 ICP-MS 联用技术？

## 关于复杂基质中纳米颗粒分析的讨论

多年来，无机纳米颗粒一直用作食品添加剂，用于增强颜色或风味、便于保存并促进生产过程。尽管纳米材料得到了广泛使用，但是它们可能不受控制地从产品中释放并可能对人体和环境造成影响，从而带来安全隐患。鉴于这些潜在风险，监管和科学评估需要了解商品中纳米颗粒的理化特性。ICP-MS 已经成为检测和表征溶液中纳米颗粒的首选技术。然而，仍然缺乏标准化风险评估方案以及用于表征复杂样品中相关纳米材料的经验验证方法。

在此次网络研讨会中，您将了解到 ICP-MS 在人造纳米材料表征方面的潜在用途。与其他技术相比，ICP-MS 的独特之处在于它能够在一次快速分析中提供有关纳米颗粒大小、粒度分布、元素组成以及数量浓度的信息。ICP-MS 可在两种不同模式下分析纳米颗粒：可在单颗粒模式下表征单个颗粒，也可以与场流分离或毛细管电泳等分离技术联用表征大批量样品。这两种技术各有优劣，但是配合使用时却能优势互补。

本次网络研讨会介绍了纳米颗粒分析理论，并展示了使用单颗粒分析和场流分离 ICP-MS 两种技术的实例。研讨会上讨论了这两种技术的优势和局限。

主讲人：Susana Cuervo Nuñez<sup>1</sup> 博士和 Steve Wilbur<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 英国 LGC 有限公司，<sup>2</sup> 安捷伦科技 (美国) 有限公司

光谱方法：注册参加自选网络研讨会并接收免费的网络研讨会摘要！

## 自选网络研讨会 日趋成熟的砷形态 分析技术：

验证用于各种食物基质的稳定高通量方法



关于砷形态分析方法的最新进展，重点介绍在食品安全应用中准确可靠地测定 As 形态的经验证方法。

主讲人：Susan Ebeler<sup>1</sup>、Courtney Tanabe<sup>1</sup> 和 Jenny Nelson<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 美国加州大学戴维斯分校

<sup>2</sup> 安捷伦科技（美国）有限公司

光谱解决方案：

注册参加自选网络研讨会

## 药品中的新元素杂质检测

您准备好了吗？



自 2018 年 1 月起，药品制造商必须符合 USP <232>/<233> 和 ICH Q3D 的要求。了解如何优化从样品分解到数据分析和报告的工作流程。

主讲人：Mark Kelinske  
安捷伦科技公司

C&EN：注册参加自选网络研讨会

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，2017  
2017 年 10 月 10 日，中国出版  
5991-8559ZHCN

## 在 APWC 2017 和 WCPS 2018 上庆祝安捷伦 ICP-MS 推出 30 多年

参加安捷伦在 2017 年 11 月 12 日至 17 日于日本松江市举办的第 7 届亚太冬季等离子体光谱化学会议 (APWC) 上的活动。诚邀世界各地的客户到访安捷伦展台并参加周三的午餐活动。

在 2018 年 1 月 8 日至 13 日于美国佛罗里达州阿米利亚岛举办的冬季等离子体光谱化学会议 (WCPS) 上与安捷伦团队会面。第 20 届 WCPS 将为表彰安捷伦在 ICP-MS 领域的特殊贡献举行盛大庆祝活动。期待您加入我们在 ICP-MS 领域技术创新和开发 30 多年的庆祝活动，其中包括科学研讨会、社交活动及其他惊喜！届时请到安捷伦展台，与我们的原子光谱专家团队会面，并完成您的安捷伦之旅。其他活动包括：

- 周日：安捷伦短期课程
- 周一：安捷伦研讨会
- 周二：安捷伦研讨会
- 周三：安捷伦社交活动
- 周四：安捷伦研讨会

## 大会、会议、研讨会

第 7 届亚太冬季等离子体光谱化学会议，2017 年 11 月 12 日至 17 日，日本松江，<http://www.apwc2017.org/>

2018 年冬季等离子体光谱化学会议，2018 年 1 月 8 日至 13 日，美国佛罗里达州阿米利亚岛，[http://icpinformation.org/Winter\\_Conference.html](http://icpinformation.org/Winter_Conference.html)

## 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](http://www.agilent.com/chem/icpms)

- **应用简报：** Accurate Determination of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Complex Matrices using the Agilent 8900 ICP-QQQ (使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 准确测定复杂基质中的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒)，[5991-8358EN](#)
- **应用简报：** Rapid Analysis of Radium-226 in Water Samples by ICP-QQQ (利用 ICP-MS/MS 快速分析水样中的镭-226)，[5991-8324EN](#)
- **应用简报：** Fast Analysis of Arsenic Species in Wines using LC-ICP-QQQ (使用 LC-ICP-MS/MS 快速分析葡萄酒中的砷形态)，[5991-8454EN](#)
- **应用简报：** Validating performance of an Agilent 7800 ICP MS for USP <232>/<233> and ICH Q3D/Q2(R1): Elemental Impurity Analysis in Pharmaceuticals (按照 USP <232>/<233> 和 ICH Q3D/Q2(R1) 验证 Agilent 7800 ICP-MS 的性能：药物中的元素杂质分析)，[5991-8335EN](#)

### 半导体分析相关最新应用简报：

- **Trace Elemental Analysis of Trichlorosilane by Agilent 7700s/7900 ICP-MS** (利用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 对三氯硅烷进行痕量元素分析)，[5990-8175EN](#)
- **Direct Measurement of Metallic Impurities in 20% Ammonium Hydroxide by Agilent 7700s/7900 ICP-MS** (利用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 直接测量 20% 氢氧化铵中的金属杂质)，[5990-7914EN](#)
- **Direct Analysis of Trace Metallic Impurities in High Purity Hydrochloric Acid by Agilent 7700s/7900 ICP-MS** (利用 Agilent 7700s/7900 ICP-MS 直接分析高纯度盐酸中的痕量金属杂质)，[5990-7354EN](#)

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)



Agilent Technologies