

2019 年 11 月，第 78 期



## 第 1 页

挑战 ICP-MS 的检测极限

## 第 2-3 页

加标河水样品中全氟烷基化合物 (PFAS) 的鉴定

## 第 4-5 页

使用 ICP-MS/MS 对有机溶剂中的磷进行无干扰分析

## 第 6 页

安捷伦日本欢迎 100 位代表参加第五届 ICP-MS/MS 半导体行业用户大会

## 第 7 页

学者们齐聚波兰，讨论金属组学的发展

## 第 8 页

参加安捷伦在 2020 冬季等离子体光谱化学会议 (WPC) 上的活动；最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

## 挑战 ICP-MS 的检测极限

Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

某些低浓度元素（包括 As、Se、Fe、K 和 Ca）比其他元素更难通过 ICP-MS 进行测量。此类分析物可能受到严重质谱干扰的影响，或电离效率低，导致灵敏度较低。冷等离子体和碰撞反应池等仪器的发展改善了性能，但在串联四极杆 ICP-MS 出现之前，某些元素（Si、P、S 和 Cl）仍然“难以分析”。MS/MS 方法革新了对这些棘手元素的分析，促成新应用的快速发展。

氟对于 ICP-MS 分析更具挑战性，因为 F 的电离能很高（第一电离势为 17.423 eV），意味着几乎不会形成正离子。而即使是 F，也可使用阿伯丁大学研究人员报道的间接方法，通过 ICP-MS/MS 进行测定。



图 1. Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS 的独特配置

# 加标河水样品中全氟烷基化合物 (PFAS) 的鉴定

T. N. Nxumalo, A. Akhdhar, A. Raab, E. M. Krupp, J. Feldmann, TESLA, 阿伯丁大学, 英国苏格兰

## 前言

多氟/全氟烷基化合物 (PFAS) 是用于消费品、泡沫灭火剂和某些工业生产过程的合成化学品。PFAS 用于不粘涂料、织物保护剂和食品包装中。与其他卤化有机化合物 (如 PCB 和 PBDE) 一样, PFAS 的寿命很长, 并可能在环境和生物系统中累积。因此, 食品和饮用水等样品中的 PFAS 浓度令人关注。

在通过 ICP-MS 进行分析的所有元素中, 氟最难以分析, 因为其电离势为 17.423 eV, 高于 Ar (15.76 eV)。而在 ICP 等离子体中利用化学反应, 可以生成金属氟阳离子, 从而间接检测氟<sup>[1]</sup>。F<sup>-</sup> 与 Ba<sup>2+</sup> 在等离子体中结合形成的 BaF<sup>+</sup> 是能够形成的最强阳离子<sup>[2]</sup>。

利用配备 O<sub>2</sub> 反应池气体的 ICP-MS/MS 解决 Ba(<sup>18</sup>OH)<sup>+</sup> 的干扰, 这种干扰离子也形成于等离子体中, 且质量数与 BaF<sup>+</sup> 相同。使用 Agilent 8800 ICP-MS/MS 作为 RP-HPLC 的氟特异性检测器, 获得的氟检测限为约 0.05 mg/L。该方法可分离和定量分析淡水中低至 ppb 级的 PFAS<sup>[3]</sup>。

## 实验部分

### 工作流程

- 在 250 mL 重复河水样品中加入四种不同浓度的 500 μL 五种全氟酸混合甲醇 (MeOH) 溶液。研究的五种酸为全氟己酸 (PFHxA); 全氟辛酸 (PFOA); 全氟己烷磺酸 (PFHxS); 全氟癸酸 (PFDA); 以及全氟辛烷磺酸 (PFOS)

- 使用 Taniyasu 及其同事开发的方法, 用弱阴离子交换 (WAX) 柱对样品进行萃取<sup>[4]</sup>
- 在 40 °C 下用 N<sub>2</sub> 干燥提取物, 并复溶于 500 μL 甲醇中
- 分析前对样品进行离心

### 仪器

利用配备 ACE Excel 1.7 C18-Amide 色谱柱的 Agilent 1290 液相色谱系统对分析物进行分离 (参见表 1)。分离后, 使用在负离子模式下运行的 Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS/MS 和 Thermo 电喷雾电离质谱仪 (ESI-MS) 同时检测分析物。将来自 HPLC 的洗脱液分流, 使其以 0.4 mL/min 的流速进入 ICP-MS/MS, 并以 0.1 mL/min 的流速进入 ESI-MS。

表 1. 用于分离 PFAS 的 RP-HPLC 参数

缓冲液 A	2 mmol/L 乙酸钠的 H <sub>2</sub> O/乙腈 (90:10 v/v) 溶液, 含 0.1% 甲酸
缓冲液 B	2 mmol/L 乙酸钠的 H <sub>2</sub> O/乙腈 (10:90 v/v) 溶液, 含 0.1% 甲酸
流速	0.5 mL/min
体积	20 μL
温度	40 °C
梯度	0–0.5 min: 25% B, 0.5–5 min: 50% B, 5–10 min: 70% B, 10–27 min: 70% B

为促进 BaF<sup>+</sup> 的形成, 通过 T 型接头将标准品或样品与 50 ppm Ba 以 1:1.5 的混合比在线混合。使用 8800 ICP-MS/MS 检测呈 BaF<sup>+</sup> 形式的氟, 通过调谐在 *m/z* 157 (<sup>138</sup>Ba<sup>19</sup>F<sup>+</sup>) 下获得最高灵敏度。还监测了质量数 48, 以测定硫 (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup>)。

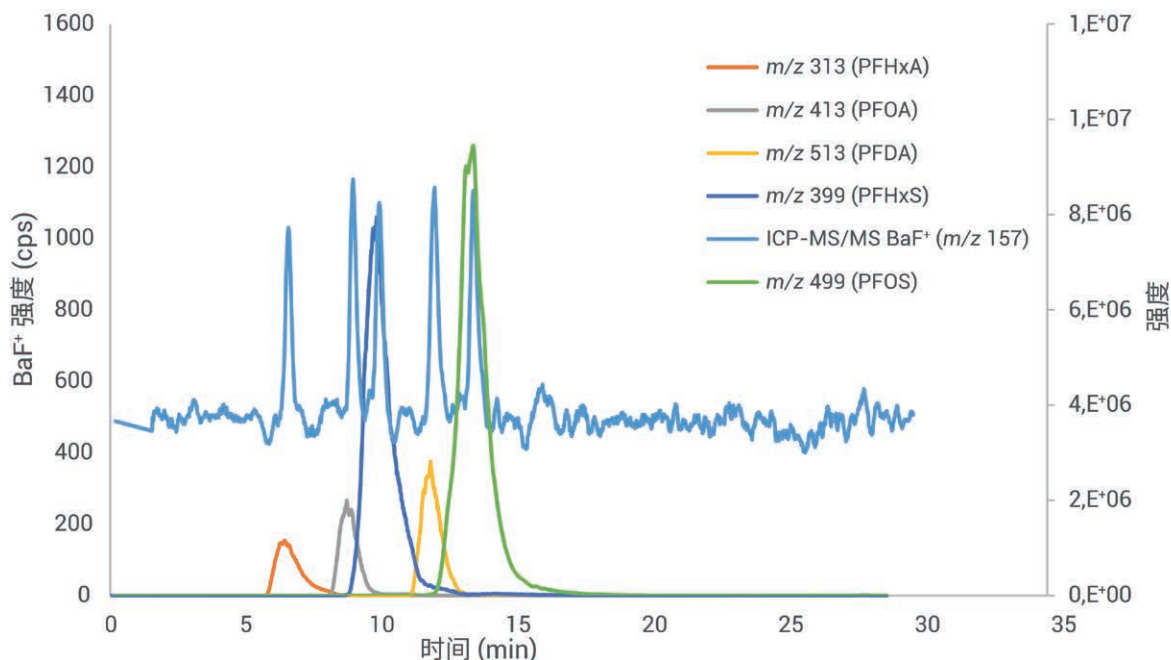


图 1. 全氟酸的提取 ESI-MS 单离子色谱图与  $\text{BaF}^+$  ( $m/z$  157) 的 ICP-MS/MS 色谱图

## 结果与讨论

加标浓度约为 7 mg/L (萃取前) 的  $\text{BaF}^+$  的 ICP-MS/MS 色谱图显示了所分离 PFAS 的保留时间 (RT) (图 1)。与 ESI-MS 数据中每种 PFAS 单一同位素质量数的提取离子色谱图进行比较, 通过 RT 匹配来鉴定各种 PFAS。利用 ESI-MS 确定分子式, 质量数准确度 < 5 ppm。利用 ICP-MS/MS 监测  $\text{SO}^+$ , 证实了对碘化全氟化合物 PFHxS 和 PFOS 的鉴定结果 (图 2)。

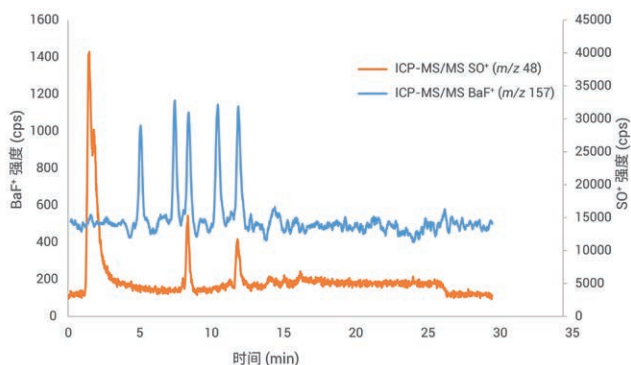


图 2.  $\text{BaF}^+$  ( $m/z$  157) 与  $\text{SO}^+$  ( $m/z$  48) 的 ICP-MS/MS 叠加色谱图

## 参考文献

1. N.L.A. Jamari, J.F. Dohmann, A. Raab, E.M. Krupp, J. Feldmann, Novel non-target analysis of fluorine compounds using ICPMS/MS and HPLC-ICPMS/MS, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2017**, 32, 942–950
2. N.L.A. Jamari, A. Behrens, A. Raab, E.M. Krupp, J. Feldmann, Plasma processes to detect fluorine with ICP-MS as  $\text{M-F}^+$ : an argument for building a negative mode ICPMS/MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2018**, 33, 1304-1309
3. N.L.A. Jamari, J.F. Dohmann, A. Raab, E.M. Krupp, J. Feldmann, Novel non-targeted analysis of perfluorinated compounds using fluorine-specific detection regardless of their ionisability (HPLC-ICPMS/MS-ESI-MS). *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1053, 22–31
4. S. Taniyasu *et al.*, Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota, *J. Chromatog. A*, **2005**, 1093, 89–97

## 了解更多信息

参见安捷伦案例研究 — 阿伯丁大学痕量元素形态分析实验室: Tracing the Effects of Trace Elements (追踪微量元素的影响), [5994-0979EN](#)

# 使用 ICP-MS/MS 对有机溶剂中的磷进行无干扰分析

Katsuo Mizobuchi 和 Kazuhiro Sakai, 安捷伦科技有限公司

## 前言

磷 ( $^{31}\text{P}$ ) 是利用常规四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 进行低浓度元素分析时最难以分析的元素之一。这是由于  $m/z$  31 处存在  $\text{NO}^+$  ( $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$ ) 和  $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$  等多原子离子的质谱干扰。在碳含量高的样品 (例如有机溶剂) 中, 可能形成其他碳基多原子离子。这些干扰物质包括在  $m/z$  31 处与  $\text{P}^+$  重叠的  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$  和  $\text{COH}^+$  ( $^{12}\text{C}^{18}\text{OH}^+$ 、 $^{13}\text{C}^{17}\text{OH}^+$ )。

磷是各种样品类型和应用中的重要元素, 包括半导体化学、太阳能、制药、石化、生命科学和高级研究项目。

在本研究中, 利用在 MS/MS 模式下运行的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 探讨了降低异丙醇 (IPA) 中 P 背景等效浓度 (BEC) 的机制。研究了两种不同的反应模式:

- 氧气质量转移模式, 其中在  $m/z$  47 处测量氧化物产物离子  $\text{PO}^+$
- 氢气模式, 其中氢化物产物离子 (主要为  $m/z$  34 和 35 处的  $\text{PH}_3^+$  和  $\text{PH}_4^+$ ) 通过与  $\text{H}_2$  池气体反应得到

## 实验部分

**试剂与样品:** 利用电子级 IPA 和 SPEX 水相磷质量保证标准品 (PLP9-3Y)。

### 仪器

采用配备 1.5 mm 内径石英炬管、石英喷雾室和 PFA 雾化器 (MFN 100) 的 Agilent 8900 (#200 半导体配置) ICP-MS/MS。在 0.17 mL/min 的流速下自动吸取样品。

所用操作条件见表 1。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

参数	值
RF 功率 (W)	1500
采样深度 (mm)	18
载气流速 (L/min)	0.7
补偿气流速 (L/min)	0.55
可选气体 (含 20% $\text{O}_2$ 的 Ar) 流速 (L/min)	0.25

## 结果与讨论

首先, 研究了不同池条件下的氧气反应池气体。测量 P 的 BEC, 将其作为八极杆偏置电压与各种反应池气体流速的函数, 以找出最佳反应池条件。

首选产生低碰撞能量的条件, 因为预期较低的碰撞能量会抑制反应池中的反应。例如, 反应  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^+ + \text{O}$  将形成在  $m/z$  47 处与  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$  重叠的干扰离子。

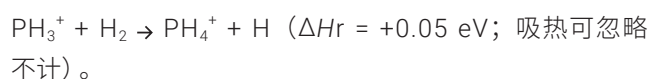
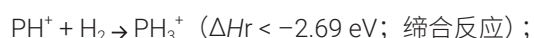
为获得较低的碰撞能量, 采用 -5 V 的相对较高 (较小负值) 的偏置电压, 以及包含 0.075 mL/min 氧气和 12 mL/min 氮气的混合气体。

在 He 和  $\text{O}_2$  的这些相对流速 (12/0.075) 下, 反应池中氦原子的密度是氧气分子的 160 倍。结果, 进入反应池的大多数离子与氧气碰撞之前, 首先与氦原子发生碰撞。因此, 氮气可作为缓冲气体, 在离子与  $\text{O}_2$  池气体反应之前降低离子的动能。在这些优化的  $\text{O}_2/\text{He}$  池模式条件下, P 的最小 BEC 为 0.027 ppb (27 ppt), 如表 2 所示<sup>[1]</sup>。

表 2. 利用在不同反应池气体条件下运行的 8900 ICP-MS/MS 获得的 IPA 中  $^{31}\text{P}$  的 BEC 和灵敏度

	Q1→Q2 (m/z)	O <sub>2</sub> (mL/min)	He (mL/min)	H <sub>2</sub> (mL/min)	八极杆 偏置电压 (V)	轴向 加速电压 (V)	BEC (ppb)	DL (ppb)	灵敏度 (cps/ppb)
O <sub>2</sub>	31→47	0.45	0	0	0	0	0.082	0.009	9150
O <sub>2</sub> + He	31→47	0.075	12	0	-5	+1.5	0.027	0.006	6660
H <sub>2</sub>	31→34	0	0	10	-30	0	0.038	0.017	1220
H <sub>2</sub>	31→35	0	0	10	-30	0	0.008	0.007	1150
He	31→31	0	5	0	-18	0	800	11.339	56

其次, 研究了氢气模式 (P 以  $\text{PH}_3^+$  和  $\text{PH}_4^+$  的形式进行检测)。基于反应焓  $\Delta H_r$ , 产生  $\text{PH}_3^+$  和  $\text{PH}_4^+$  的可能的系列反应为<sup>[2]</sup>:



为促进这些反应中的第一个吸热反应, 使用 -30 V 的八极杆偏置电压, 提供碰撞能量较高的池条件。

在 H<sub>2</sub> 反应池气体中, 获得的 IPA 中  $^{31}\text{P}$  的最低 BEC 低于使用 O<sub>2</sub>/He 反应池气体获得的值, 如表 2 所示。如图 1 所示, 在 H<sub>2</sub> 模式 ( $\text{P}^+ \rightarrow \text{PH}_4^+$ ) 下获得的 P 的 BEC 为 0.008 ppb (7.7 ppt)。该 BEC 仅为使用 O<sub>2</sub>/He 模式 ( $\text{P}^+ \rightarrow \text{PO}^+$ ) 获得的值 0.027 ppb (27 ppt) 的大约 1/3。但是, 使用 O<sub>2</sub>/He 模式获得的灵敏度比 H<sub>2</sub> 模式下的值高出约 6 倍。

使用优化的 8900 ICP-MS/MS H<sub>2</sub> 反应方法获得的磷 BEC 比在 He 碰撞模式下获得的 BEC 低五个数量级。H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>/He 池气体模式下的分析灵敏度 (cps/ppb) 也远高于 He 模式下观察到的灵敏度。

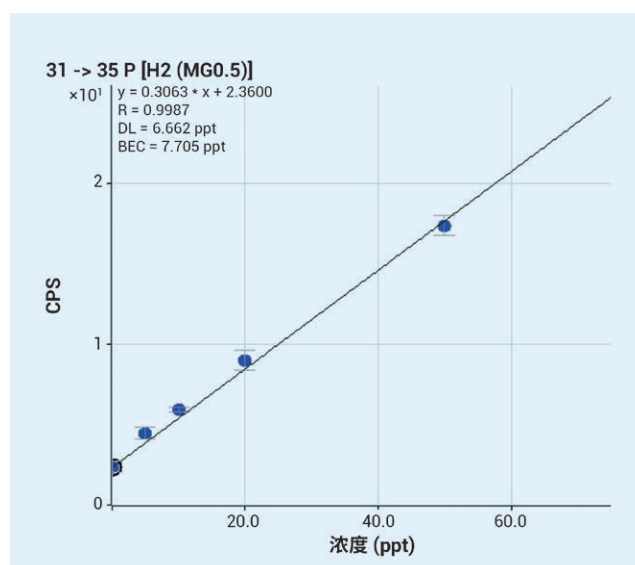


图 1. 在 8900 ICP-MS/MS 上使用 H<sub>2</sub> 反应池气体校准 IPA 中的 P, 示出 BEC 为 7.7 ppt

## 参考文献

1. K. Mizobuchi, N. Yamada and M. Yukinari, The Japan Society for Analytical Chemistry, 2017 66<sup>th</sup> Nenkai, G4002
2. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol 17, 1988 Supplement No.1, Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry

# 安捷伦日本欢迎 100 位代表参加第五届 ICP-MS/MS 半导体行业用户大会

Masahiko Endo, 安捷伦科技有限公司

## 前言

几十年来, 安捷伦日本的 ICP-MS 团队与半导体行业建立了密切的关系。通过紧密合作, 双方都获益于 ICP-MS 仪器、软件和应用程序的许多进展<sup>[1]</sup>。半导体行业中要求的极低的检测限是开发首款串联四极杆 ICP-MS 的关键驱动因素之一。2012 年推出了 Agilent 8800, 随后于 2016 年推出了 Agilent 8900。

与传统的单四极杆 ICP-MS 相比, 安捷伦 ICP-MS/MS 具有更高的灵敏度、更低的背景和更出色的干扰物质控制。ICP-MS/MS 改善了许多半导体相关应用的性能, 使用户能够实现准确的超低浓度分析。因此, 许多半导体制造商和化学品供应商已经投资这项技术。为支持行业内不断增长的用户社区, 安捷伦最近举办了第五届面向半导体用户的 ICP-MS/MS 会议。

## 第五届 ICP-MS/MS 用户活动的完整计划



当天的活动包括行业特邀嘉宾和安捷伦应用化学家的演讲

最新的 ICP-MS/MS 活动于 2019 年 7 月 24 日在位于日本东京八王子市的安捷伦分公司举行。由于场地有限, 仅限 100 名客户参加。



巴斯夫台湾公司无机业务部质量控制部门助理经理 Jones Hsu 做了特邀报告。他的演讲题目是“台湾半导体分析的趋势: 在更低浓度下获得更稳定数据的新时代”。他解释了现在行业内为何需要“ppq”级分析。他介绍了他和他的团队如何使用配备 SPS 4 自动进样器的 8900 ICP-MS/MS 分析样品中的 ppq 级污染物, 如硫酸。他的实验室还使用 8900 系统快速扫描硅片的颗粒污染。

Hsu 博士的分析机构通过在专用 ICP-MS/MS 仪器上分析每种化学品, 以最低 BEC 和优异的稳定性获得了最佳数据。

安捷伦 ICP-MS 应用化学家 Katsuo Mizobuchi 解释了如何优化 ICP-MS/MS 以测量有机基质中的 <sup>31</sup>P。安捷伦的 Yoshinori Shimamura 谈到半导体应用中的单颗粒分析, 许多代表都认为这是一个重要的话题。一位与会者的反馈是: “我坚信, 高纯度溶剂中的单颗粒分析非常重要, 我们需要准备进行这样的分析。”

## 参考文献

1. 测量半导体制造中的无机杂质, [5991-9495ZHCN](#)

# 学者们齐聚波兰, 讨论金属组学的发展

Sayuri Otaki 和 Yolande Abdelnour, 安捷伦科技有限公司

2019年6月30日至7月3日, 大约275名代表齐聚波兰华沙, 在第七届国际金属组学研讨会上讨论金属组学的发展。自从2007年在日本名古屋举行第一届会议以来, 每两年召开一次的金属组学研讨会不断吸引世界各地领先的学术研究小组的代表参加。每届会议的目的都是为了进一步了解金属离子及其化学结构在生物系统中的作用和相互作用<sup>[1]</sup>。在今天的活动中, 金属药物的开发仍然是一个重要的研究领域, 其中介绍了采用各种测量设备和分析方法开展的一系列研究。

## 海报展示分析

在三个海报展览环节中展示的157份海报中, 64份海报(40%)使用了ICP-MS。24份(38%) ICP-MS海报引用了安捷伦 ICP-MS 仪器, 其中单四极 ICP-MS 和串联四极杆 ICP-MS/MS 各占一半。

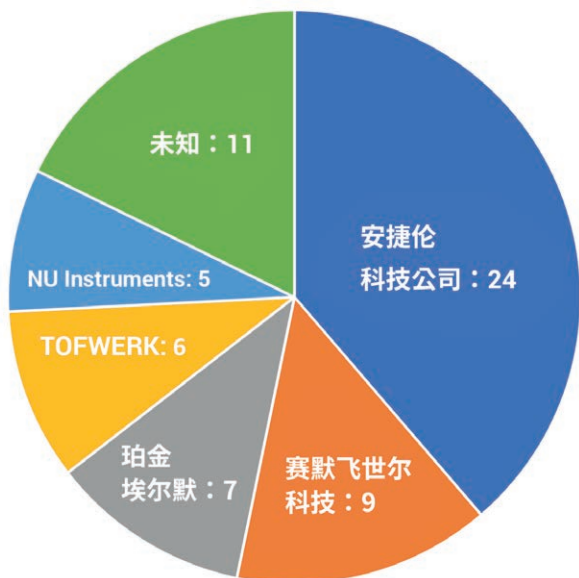


图 1. 64 份金属组学海报中引用的 ICP-MS 仪器的制造商

多份海报讨论了使用激光剥蚀 (LA)-ICP-MS 进行生物成像的方法。ICP-MS 海报中还广泛涉及其他联用技术, 例如 LC-ICP-MS。新兴的研究领域包括单细胞 ICP-MS 和单颗粒 ICP-MS 分析。

## 多元素单细胞分析

安捷伦 ICP-MS 产品专员 Yolande Abdelnour 提交了一篇题为“利用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定单细胞群体中的多种元素”的论文。在文中介绍的研究中, 8900 系统配备具有 1.0 mm 内径中心管的石英炬管以及标准镍锥。利用 ICP-MS 单细胞样品引入系统 (Glass Expansion) 将完整细胞引入 ICP-MS 中。利用 MVX-7100 微量工作站 (Teledyne Cetac) 控制流向 ICP-MS 的低样品流速。

Agilent ICP-MS MassHunter 软件为单细胞应用提供了所有相关的信息, 并且“快速多元素纳米颗粒分析”选项能够在同一批次中测量最多 16 种元素。

使用 scICP-MS/MS 方法测量酵母细胞中的多种元素 (包括 Mg、Zn、P、S 和 Fe), 如图 2 所示。

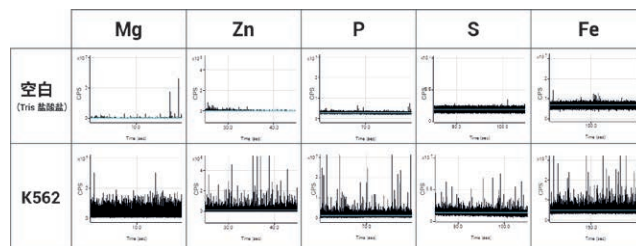


图 2. 示出酵母细胞中多种元素的时间扫描数据

## 参考文献

1. 会议网站: <http://metallomics2019.pl/>

仅限研究使用。不可用于诊断目的。

## 您有机会在 WPC 2020 上与安捷伦会面

您是否会参加 2020 年 1 月 12 日至 18 日在美国亚利桑那州图森市举办的 2020 年冬季等离子体光谱化学会议？

在会议期间举行的一项或多项活动中与安捷伦团队会面：

- 短期课程：软件训练营，2020 年 1 月 12 日，星期日
- 午餐研讨会：ICP-OES 的进展，2020 年 1 月 13 日，周一
- 午餐研讨会：理解 ICP-MS/MS 中的所有 Q，2020 年 1 月 14 日，周二
- 午餐研讨会：SQ-ICP-MS 最新进展，2020 年 1 月 15 日，周三
- 客户晚会：2020 年 1 月 15 日，周三
- 面向当前安捷伦串联四极杆 ICP-MS 用户的午餐时间 ICP-MS/MS 用户会议，2020 年 1 月 16 日，周四

请注意安捷伦在邻近会议前发送的更多邮件，了解有关如何预订安捷伦活动席位的详细信息。

会议网站详细信息：[http://icpinformation.org/Winter\\_Conference.html](http://icpinformation.org/Winter_Conference.html)

## 最新 ICP-MS/MS 网络研讨会摘要



**标题：**ICP-MS/MS 如何在日常分析挑战以及新型污染物检测中提高数据质量

**出版人：**Spectroscopy。 [单击此处下载](#)

**自选网络研讨会：** [单击此处注册](#)

## 最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **应用简报：** 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 解决双电荷离子干扰， [5994-1155EN](#)
- **应用简报：** 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对膳食补充剂进行常规元素分析， [5994-1156EN](#)
- **应用简报：** 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下分析有机试剂中的纳米颗粒， [5994-1306EN](#)
- **产品样本（更新）：** Agilent 7800 电感耦合等离子体质谱仪：可即刻运行的 ICP-MS 助您快速提高元素分析效率， [5991-5874ZHCN](#)
- **宣传单页：** 安捷伦 ICP Go 软件元素分析化繁为简， [5994-0213ZHCN](#)
- **案例研究：** 追踪微量元素的影响：安捷伦助力研究环境过程， [5994-0979EN](#)

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，2019  
2019 年 10 月 17 日，中国出版  
5994-1490ZHCN

