

2020 年 1 月，第 79 期



第 1 页

ICP-MS 和 ICP-MS/MS 的全新方法、软件工具和消耗品

第 2-3 页

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定原油邻二甲苯稀释液中的氯化物

第 4-5 页

在 Agilent 7800 和 7900 ICP-MS 上采用半质量模式校正双电荷离子干扰

第 6 页

用于安捷伦 ICP-MS 的全新镀镍采样锥

第 7 页

Agilent ICP Go 软件将为更多安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 用户提供诸多优势

第 8 页

安捷伦在冬季等离子体光谱化学会议上的相关活动信息；最新安捷伦 ICP-MS 出版物

ICP-MS 和 ICP-MS/MS 的全新方法、软件工具和消耗品

在本期安捷伦 ICP-MS 期刊中，我们重点介绍了使用串联四极杆和传统 ICP-MS 解决质谱重叠干扰问题的两种方法。首先，我们介绍了一种采用 H₂ 池气体来解决 SH⁺ 和 O₂H⁺ 对 ³⁵Cl⁺ 的多原子重叠的 MS/MS 方法。使用该方法可以检测出原油样品中低 mg/kg 和亚 mg/kg 级的 Cl。第二篇文章介绍了通过在半质量数（例如，¹⁵⁵Gd²⁺ = 77.5）处测定双电荷离子，对 Zn、As 和 Se 的双电荷干扰进行校正的方法。

我们还介绍了用于简化常规工作流程的新版 ICP Go 软件界面，以及用于安捷伦 ICP-MS 系统的新型镀镍铂尖采样锥。镀镍可提高接口锥对强腐蚀性酸性基质的耐受性，延长锥的使用寿命并减少日常维护需求。



图 1. 运行 ICP Go 软件界面的 Agilent 7800 ICP-MS

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定原油邻二甲苯稀释液中的氯化物

Jenny Nelson, 美国加州大学戴维斯分校

原油中氯化物的影响

为避免蒸馏过程中发生腐蚀和污染, 石油生产商致力于将原油炼厂气流中的氯化物含量降低至 1 mg/L 以下^[1]。ICP-MS 技术因具有较低的检测限, 在石油行业中得到了越来越广泛的应用。ASTM D8110-17 指定用 ICP-MS 测定石油馏分制品中的 7 种元素^[2]。

采用传统单四极杆 ICP-MS 很难测定油类基质中的氯化物。原油及其衍生物中可能含有不同浓度的硫 (S)、氮 (N) 和氧 (O), 从而导致多种质谱干扰。³⁵Cl 同位素 (天然丰度 75.8%) 受到 ¹⁶O¹⁸O¹H⁺ 和 ³⁴S¹H⁺ 的多原子干扰。并且, Cl 的第一电离能高达 12.967 eV, 很难被电离, 因此分析灵敏度较低。

以氢气作为碰撞/反应池 (CRC) 气体的方法可成功控制 ICP-MS 中的许多常见多原子干扰。但是 He 模式无法有效减少 ³⁴S¹H⁺ 干扰, 因此也无法准确测定含有高浓度 S 的样品中的痕量 Cl^[1]。在本研究中, 我们使用 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS), 在 MS/MS 模式下消除对 ³⁵Cl 的干扰。

使用氢气质量转移模式测定 Cl

Cl⁺ 与 H₂ 池气体发生放热反应生成 ClH⁺, ClH⁺ 与 H₂ 进一步反应生成 ClH₂⁺^[3]。这样一来, 可以使用“质量转移”方法, 使分析物与池气体反应生成产物离子, 从而远离原位质量处的干扰物质。图 1 所示方法设定 Q1 质量数为 *m/z* 35, 仅允许 ³⁵Cl⁺ 离子进入 CRC, 排除所有 *m/z* 37 离子。³⁵Cl⁺ 离子与 H₂ 池气体反应生成 ³⁵Cl¹H₂⁺, 而多原子干扰离子 (¹⁶O¹⁸O¹H⁺ 和 ³⁴S¹H⁺) 不与 H₂ 反应。Q2 设定为 *m/z* 37, 使产物离子 ³⁵ClH₂⁺ 通过并到达检测器, 避免干扰。

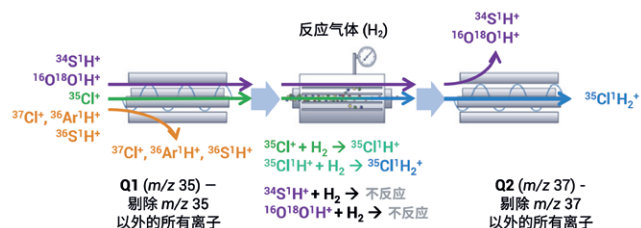


图 1. 使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下, 采用 H₂ 作为反应池气体, 以 ³⁵ClH₂⁺ 产物离子的形式测定 ³⁵Cl

实验部分

校准标样和原油样品前处理

称取一定量的 Cl 有机标准品 (Conostan, Quebec, Canada), 使用邻二甲苯 (Fisher Scientific, NJ, USA) 稀释得到校准标样。邻二甲苯稀释剂包含由 8% 矿物油 (Fisher Scientific) 制成的 10% 基体改性剂和 2% 分散剂 (Chevron Oronite)。加入的钪 (Sc) 和钇 (Y) 内标 (同样购自 Conostan) 浓度为 0.1 mg/kg。

直接稀释处理样品

本研究中使用的 12 个原油样品的组成情况为 C 84–89 wt.%, H 10–14 wt.%, S 0.3–2.5 wt.%, N 400–2500 mg/kg。使用邻二甲苯按 1:5 或 1:10 的比例稀释样品, 确保 Cl 浓度处于校准范围内。按 1:5 和 1:10 的比例稀释标准参比物质 (SRM) NIST 1634c — 燃油中的痕量元素 (NIST, Gaithersburg, MD, USA)。使用机械振荡器对所有样品振荡处理 2 小时。如果样品瓶壁上存在残留物, 使用涡旋振荡提高样品溶解度。

针对有机溶剂分析对 ICP-MS/MS 仪器进行了配置, 即安装带有 1 mm 内径中心管的炬管以及铂尖接口锥。

使用耐溶剂腐蚀泵管(内径 0.89 mm, Cole Parmer) 和安捷伦有机溶剂引入工具包。操作条件如表 1 所列。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

参数	值
RF 功率 (W)	1500
雾化器气体流速 (L/min)	0.4
采样深度 (mm)	8
雾化室温度 (°C)	-2
可选气体 (Ar 80%, O ₂ 20%) 流速 (L/min (MFC 设置))	0.35 (35%)
补偿气流速 (L/min)	0.1
雾化器泵速 (rps)	0.1
H ₂ 池气体流速 (mL/min)	4.6
八极杆偏置电压 (V)	-18
八极杆 RF (V)	180
动能歧视电压 (V)	0
积分时间 (s)	3

结果与讨论

以 $^{35}\text{Cl}^+\text{H}_2^+$ 的形式测定邻二甲苯稀释剂(邻二甲苯和基体改性剂)中的 ^{35}Cl , 校准曲线如图 2 所示。对基体改性的空白稀释剂进行 10 次重复测定, 得到 Cl 的 3σ 检测限 (DL)、定量限 (LOQ) 和背景等效浓度 (BEC)。结果如表 2 所示。

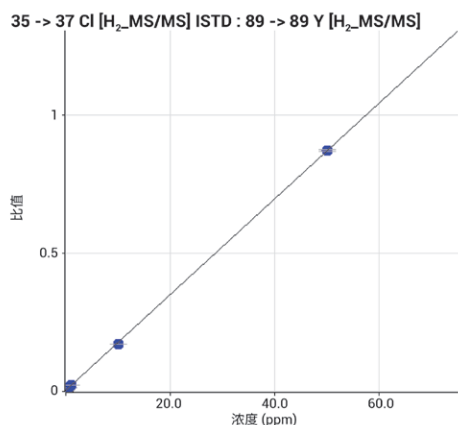


图 2. 邻二甲苯稀释剂中 Cl 的校准曲线。单位: mg/kg (ppm)

表 2. 使用 ICP-MS/MS 在 H₂ 质量转移模式下测得的空白邻二甲苯稀释剂中 Cl 的 DL、LOQ 和 BEC (n = 10)

	DL (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	BEC (mg/kg)
Cl	0.01	0.04	0.24

SRM 分析

使用 8900 ICP-MS/MS 在 H₂ 质量转移模式下测定 NIST SRM 1634c 燃油中的氯。使用邻二甲苯对 SRM 进行 5 倍和 10 倍稀释。除了碳和氢之外, 真实的石油样品中还含有杂原子、S、N 和 O, 以及 V 和 Ni 等金属。NIST 1634c 的硫含量约为 2 wt.%。因此, 该 SRM 是测试 ICP-MS/MS 方法能否消除 $^{34}\text{S}^+\text{H}^+$ 对 ^{35}Cl 的潜在干扰的有用样品。

NIST 1634c 未对 Cl 含量进行认证^[6], 但给出的参考(信息)值为 45 mg/kg。从表 3 的 ICP-MS/MS 结果可以看出, 在两种稀释倍数下 Cl 的回收率均处于 $\pm 10\%$ 范围内, 回收率非常优异。

表 3. 使用 ICP-MS/MS 测定 NIST 1634c SRM 邻二甲苯稀释液中的 Cl 浓度

	稀释 5 倍		稀释 10 倍	
	浓度 (mg/kg)	回收率 (%)*	浓度 (mg/kg)	回收率 (%)*
^{35}Cl	44.33±1.00	99	48.28±1.89	107

* NIST 1634c 的参考值为 Cl = 45 mg/kg, S = 2 wt%

原油样品定量分析

使用 ICP-MS/MS 通过上述方法对 12 个原油样品进行了分析, 完整结果参见参考文献 4。在所有 12 个原油样品中, 测得的氯化物含量均高于 1 mg/L。1 mg/L 限值为潜在腐蚀性的触发阈值, 表明由于形成 HCl, 石油精炼设施存在被腐蚀的风险。

参考文献

- Jenny Nelson, Laura Poirier, and Francisco Lopez-Linares, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 1433-1438
- ASTM D8110-17 Standard Test Method for Elemental Analysis of Distillate Products by ICP-MS. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org/Standards/D8110.htm
- Kazumi Nakano, 安捷伦出版物, 5991-6852CHCN
- Jenny Nelson, Laura Poirier 和 Francisco Lopez-Linares, 安捷伦出版物, 5994-1094EN
- NIST 1634c Certificate of Analysis, https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1634c

在 Agilent 7800 和 7900 ICP-MS 上采用半质量模式校正双电荷离子干扰

Naoki Sugiyama, Tetsuo Kubota 和 Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

ICP-MS 中的双电荷离子干扰

几种类型的质谱干扰可能会对 ICP-MS 测定造成影响。最广为人知、同时也最重要的是与目标分析物离子质量重叠的多原子离子或分子离子。其他干扰可能由同质异位素重叠引起, 即两种元素的同位素具有相同质量或丰度灵敏度, 造成“峰尾”重叠。最终, 双电荷离子可能会对某些分析物的正常单电荷离子造成质谱重叠。

四极杆质谱仪根据离子的质荷比 (m/z) 而非其真实原子质量来实现分离, 因此双电荷离子可能会对四极杆 ICP-MS 的测定造成影响。如果一个原子失去两个电子, 它将带两个正电荷 (M^{2+}) 而不是通常的一个正电荷 (M^+), 因此, 它将出现在其真实质量数的二分之一处。

在大多数 ICP-MS 应用中, 双电荷离子问题并不明显, 因为大多数元素生成的双电荷离子浓度较低 (远低于 3%)。同时, 与易受 M^{2+} 重叠影响的低质量数元素相比, 高质量数元素的丰度往往较低。然而, 当基质和分析物元素存在以下情况时, M^{2+} 重叠会给分析带来问题:

- 干扰性高质量数元素以相对较高的浓度存在
- 干扰元素的第二电离能较低, 即原子容易失去第二个电子
- 痕量分析物的同位素必须在干扰离子真实质量数的二分之一处进行测量, 例如 $Zn-66 = \frac{1}{2} Ba-132$

同时具备这些因素的情况不常见, 但在钡和稀土元素 (REE) 浓度相对较高的某些地质、环境和食品样品中则可能发生。这些元素的第二电离能较低, 其同位素的质量数是关键痕量分析物砷和硒, 以及镓、锆和锌的真实质量数的两倍。

启用半质量测量模式

使用串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 的反应池模式可用于消除大多数质谱干扰, 包括 M^{2+} 重叠。然而, 对于传统 (单) 四极杆 ICP-MS 系统的用户而言, 反应气体模式并不可靠, 尤其涉及到复杂多变的样品基质时。



图 1. 安捷伦 ICP-MS 系统的高性能双曲面四极杆

但是, Agilent 7800 和 7900 ICP-MS 系统的用户可以通过仪器配备的高性能、高频率双曲面四极杆质量分析器来避免干扰。

该四极杆可在更高的分辨率下保持高离子传输效率, 因此可以在小于 $0.5 u$ 的峰宽下获得质谱, 远远窄于 $0.75 u$ 的常规设置值。这样一来, 由奇数母离子生成的双电荷离子 (例如 m/z 67.5 处的 $^{135}Ba^{2+}$) 便可与相邻单电荷离子 (即 m/z 67 和 68) 分离。半质量数处的峰一定来源于双电荷离子, 因为所有单电荷离子均出现在完整质量数处。使用干扰元素的已知天然同位素丰度计算出现偶数同位素的 M^{2+} 离子的质量数处的信号。然后使用校正公式减去目标分析物质量数处 M^{2+} 离子的贡献。

表 1. 1 ppm Nd、Sm、Gd、Dy 中 1 ppb As/Se 加标样品的 BEC 和实测浓度。常规模式下不使用气体和校正公式。半质量模式下使用优化的池气体和校正公式

	常规模式		半质量模式	
	⁷⁵ As	⁷⁸ Se	⁷⁵ As	⁷⁸ Se
BEC (ppb)	6.13	33.76	0.08	0.04
1 ppb 回收率	7.49	37.41	1.07	0.93

测定 REE 基质中的 As 和 Se

ICP-MS MassHunter 的半质量校正功能针对双电荷离子重叠问题提供了一种易于设置的自动化解决方案。使用方法向导创建包含“REE²⁺ 校正”的新方法，该方法自动应用半质量测量模式和相关的校正公式。

图 2 中的半质量模式谱图显示了 REE Nd 和 Gd 对 As 和 Se 的影响程度。对 Nd (*m/z* 72.5 处的 ¹⁴⁵Nd²⁺) 和 Gd (*m/z* 77.5 处的 ¹⁵⁵Gd²⁺) 的奇数同位素的 M²⁺ 峰进行监测。预先定义的公式利用这些信号分别校正 ¹⁵⁰Nd²⁺ 和 ¹⁵⁶Gd²⁺ 对目标质量 As (75) 和 Se (78) 的影响。表 1 显示

了半质量模式结合最佳反应池条件，如何将 As 和 Se 的 BEC 降低了约 3 个数量级。含有 1 ppm REE Nd、Sm、Gd 和 Dy 的基质中加标的 1 ppb As 和 Se 也获得了准确的回收率。

结论

安捷伦 ICP-MS 系统中的高性能双曲面四极杆质量过滤器可在较高的分辨率下保持高离子传输效率，从而使仪器可以采用窄峰模式。该模式与校正公式结合使用，其中校正公式使用半质量数处的 M²⁺ 信号来校正双电荷离子对整体质量单位分析物离子的影响。

对于使用传统四极杆 ICP-MS（无 ICP-MS/MS 的 MS/MS 模式）的用户而言，半质量校正提供了一种简单的自动化方法，能够提高多种易受干扰的关键分析物的分析准确度。

更多信息

1. Tetsuo Kubota, 安捷伦出版物, 5994-1435EN

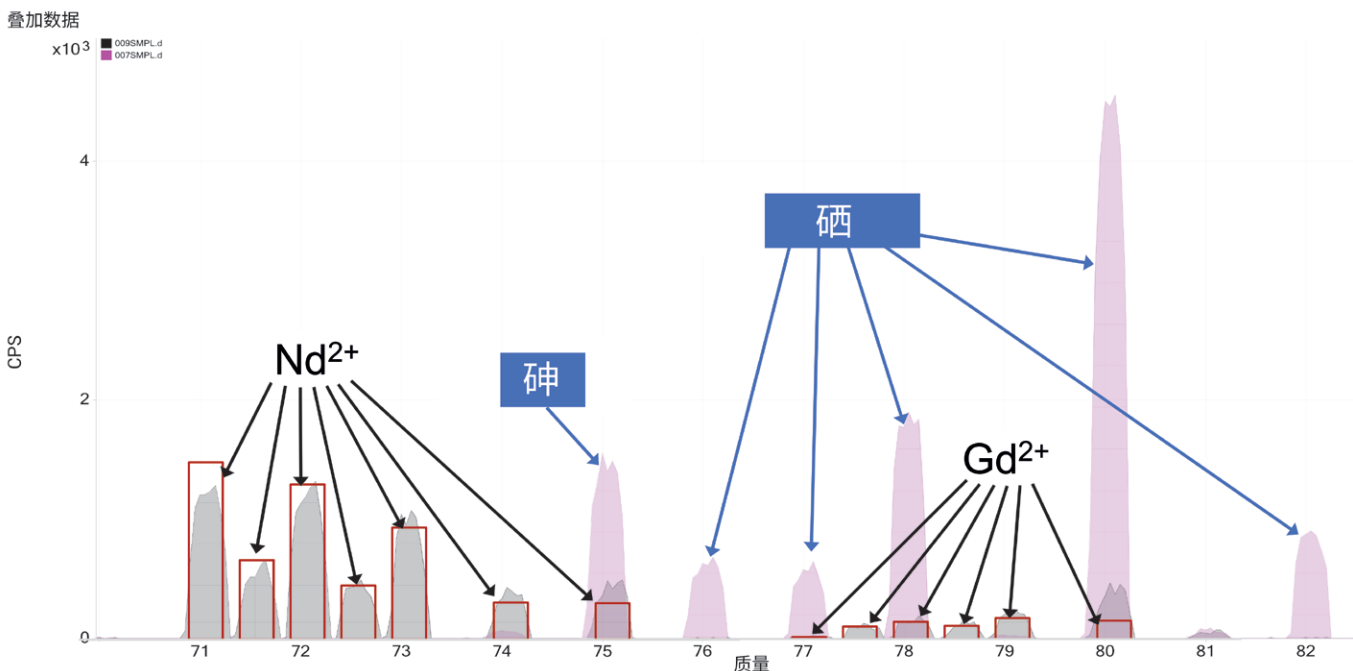


图 2. 10 ppb As 和 Se (粉红色) 和 1 ppm Nd 和 Gd (灰色) 的重叠窄峰谱图。值得注意的是，在 *m/z* 76 和 77 处明显不受干扰的 Se 同位素，将分别受到 ¹⁵²Sm 和 ¹⁵⁴Sm 的 M²⁺ 离子的重叠干扰。为清楚起见，此谱图中使用的 REE 基质仅包含 Nd 和 Gd

镀镍采样锥：更加耐用，更易清洁

Gareth Pearson, 安捷伦科技有限公司

镀镍可延长锥寿命

铜 (Cu) 具有出色的导热性和导电性，因而被用作安捷伦 ICP-MS 采样锥的基座材料。然而，在日常分析含有强酸（例如盐酸或王水）的样品溶液时，Cu 基座可能受到腐蚀。Cu 基座腐蚀会导致锥使用寿命缩短，维护频率增加，分析性能下降。与未镀镍的锥相比，镀镍后 Cu 基座具有更强的耐化学腐蚀性，同时保持了 Cu 基座材料优异的导电性和导热性。

镍采样锥和新型铂尖镀镍采样锥

安捷伦镀镍采样锥拥有镍尖（部件号 G3280-67061）和铂尖（新部件号 G3280-67142）两种款式。对于样品基质和强酸浓度较高的应用，镀镍锥可显著延长锥寿命并降低清洁频率。

对新型接口锥进行测试

带铂尖的 Cu 基座采样锥通常用于分析腐蚀性样品基质，例如高浓度的酸。为比较镀镍和不镀镍铂尖采样锥的性能，使用这两种锥对 10% 的王水进行了 1090 小时（连续分析约 45 天）的分析。

如图 1 所示，标准铂尖采样锥的 Cu 基座受到强酸影响。黑色层为氧化铜，锥尖端周围的 Cu 已被腐蚀。如图 2 所示，镀镍铂尖采样锥的正面和背面几乎没有发生腐蚀。从对比研究结果可以看出，镀镍铂尖采样锥具有以下优势：

- 分析 10% 王水基质时，使用寿命延长两倍以上
- 清洁频率降低为原来的三分之一
- 更易清洁：仅需用水超声即可，清洗更简单

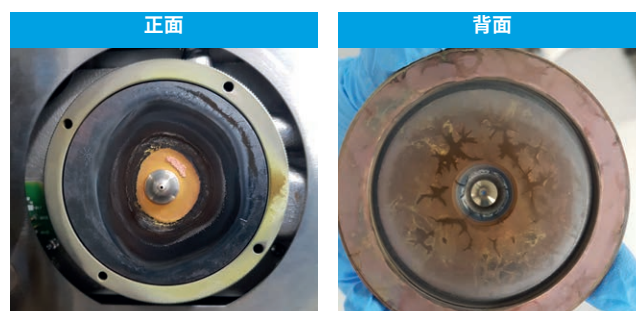


图 1. 使用 10% 王水运行约 1090 小时后的标准 Cu 基座铂尖采样锥

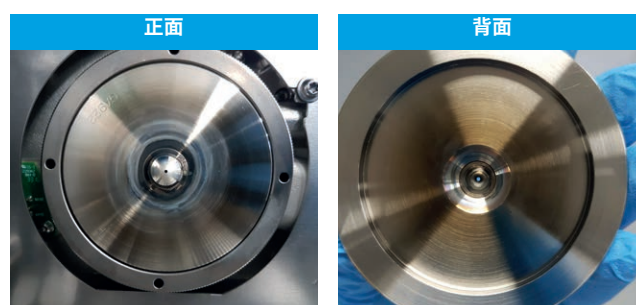


图 2. 使用 10% 王水运行约 1090 小时后的镀镍铂尖采样锥

兼容性：镀镍采样锥适用于所有 Agilent 7700/7800/7900 ICP-MS 和 8800/8900 串联四极杆 ICP-MS 仪器。还应安装适当的镍或铂尖截取锥和截取锥基座，以适应 ICP-MS 型号和透镜类型。

应用：镀镍锥适用于分析含有强酸基质的样品，典型应用包括一些环境、食品和地球化学样品。

订购详情

镀镍 ICP-MS 采样锥，G3280-67061

镀镍铂尖 ICP-MS 采样锥，G3280-67142

了解更多信息

www.agilent.com/en/promotions/nickel-plated-cones

Agilent ICP Go 软件将为更多安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 用户提供诸多优势

Glenn Woods, 安捷伦科技有限公司

快速简单的 ICP-MS 样品分析

为简化常规的样品分析工作流程，安捷伦开发了一款精简且易于学习的用户友好型软件界面 ICP Go，用于控制安捷伦 ICP-MS 系统^[1]。

ICP Go 基于浏览器，因此可在任何兼容的联网设备上运行，例如 PC、笔记本电脑、平板电脑或智能手机。不限设备的网络连接能够为需要远程监控仪器状态，或检查多个 ICP-MS 系统运行进程的用户或实验室管理人员带来诸多优势。

ICP Go 可引导用户使用之前确定的批处理模板执行整个样品分析过程。ICP Go 用于控制用户访问、运行仪器性能检测、确定样品列表，并分析和报告结果。

可用性和兼容性

现在，在全球范围内推出 ICP Go 1.2 版，此版本支持所有兼容的安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 仪器以及自动进样器：

- Agilent 7700、7800 和 7900 ICP-MS
- Agilent 8900 ICP-MS/MS
- Agilent SPS 4、ASX 520 和 I-AS 自动进样器
- Agilent ISIS 3 集成样品引入系统

安捷伦功能强大且全面的 ICP-MS 分析仪套装中也附带有 ICP Go：

- 安捷伦 EPA 200.8 和 ISO 17294 水质分析仪（仅在北美和西欧有售）
- 安捷伦大麻分析仪（仅在美国和加拿大有售*）

ICP Go 的本地语言支持现已包括中文和英文。

ICP Go 1.2 版需要 ICP-MS MassHunter 4.5 补丁 1，在 Microsoft Windows 10 专业版 64 位 1803 版（或更高版本）操作系统上运行。

ICP Go 1.2 版的新功能

ICP Go 已广泛用于 ICP-MS 实验室，新版本中增加了一些功能，能够进一步精简工作流程：

1. 更灵活的界面可对当前运行的批次进行编辑，例如添加一组紧急样品或改变待分析样品的顺序
2. 简单的备份/还原功能，在升级或重新安装时，可备份/还原用户配置文件和批处理模板
3. 快速访问内标 (ISTD) 稳定性曲线



图 1. ICP Go 屏幕显示了 ISTD 回收率曲线以及回收率上限值和下限值

ICP Go 安装在标准 ICP-MS MassHunter 工作站 PC 上，因此，可以根据需要灵活使用 ICP-MS MassHunter 软件套装的所有功能。

更多信息

1. Agilent ICP Go 软件，安捷伦出版物，[5994-0213ZHCN](#)

* 安捷伦 ICP-MS 大麻分析仪仅在美国和加拿大有售，旨在帮助实验室进行大麻质量控制和安全检测（在国家/地区法律允许的情况下使用）

2020 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry



冬季等离子体光谱化学会议已于 1 月 12 日至 18 日在美国亚利桑那州图森市举行。安捷伦主办了一系列受欢迎的科学和社交活动，并展示了原子光谱领域新方法和应用的相关信息。

如需获取关于会议中安捷伦展报和演讲的更多详细信息，请访问[安捷伦在 2020 年冬季等离子体光谱化学会议上的活动](#)

会议详情： http://icpinformation.org/Winter_Conference.html

备忘： 2021 年欧洲冬季等离子体光谱化学会议将于 2021 年 1 月 31 日至 2 月 5 日在斯洛文尼亚首都卢布尔雅那举行。

活动网站：www.ewcps2021.ki.si/

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **基础导论（已更新）：** Agilent 8800 和 8900 ICP-MS/MS 应用手册，[5991-2802ZHCN](#)
- **技术概述：** Simplifying Correction of Doubly Charged Ion Interferences with Agilent ICP-MS MassHunter.Fast, automated M^{2+} correction routine improves data accuracy for Zn, As, and Se（使用 Agilent ICP-MS MassHunter 简化双电荷离子干扰校正。使用快速自动化 M^{2+} 校正程序提高 Zn、As 和 Se 的数据准确性），[5994-1435EN](#)
- **应用简报：** Direct Analysis of Zirconium-93 in Nuclear Site Decommissioning Samples by ICP-QQQ.Using MS/MS mass-shift mode to resolve ^{93}Zr from ^{93}Nb without chemical separation（使用 ICP-MS/MS 直接分析核设施退役样品中的锆-93。采用 MS/MS 质量转移模式在不进行化学分离的情况下分离 ^{93}Nb 和 ^{93}Zr ），[5994-1532EN](#)
- **应用简报：** Analysis of TiO_2 Nanoparticles in Foods and Personal Care Products by Single Particle ICP-QQQ（使用单颗粒 ICP-MS/MS 分析食品和个人护理产品中的 TiO_2 纳米颗粒），[5994-1633EN](#)
- **应用简报：** **Fast** Determination of Inorganic Arsenic (iAs) in Food and Animal Feed by HPLC-ICP-MS（使用 HPLC-ICP-MS 快速测定食品和动物饲料中的无机砷 (iAs)），[5994-1642EN](#)
- **应用简报（已更新）：** 使用 ICP-MS 对大麻和火麻进行多元素分析。使用 Agilent 7800 分析多种大麻、火麻及其相关产品中的 25 种元素，[5991-8482ZHCN](#)

安捷伦产品和解决方案旨在帮助实验室进行大麻质量控制和安全检测（在国家/地区法律允许的情况下使用）。

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，2020
2020 年 1 月 28 日，中国出版
5994-1665ZHCN
DE.1549884259