

2020 年 7 月，第 81 期



## 第 1 页

安捷伦 ICP-MS 在不断变化的世界中的新应用

## 第 2-3 页

串联激光剥蚀和激光诱导击穿光谱扩展了 LA-ICP-MS 的功能

## 第 4-5 页

使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下测定河水中的新型污染物

## 第 6-7 页

了解等离子体稳定性及其对 ICP-MS 分析性能的重要性

## 第 8 页

最近更新：安捷伦 ICP-MS/MS 参考文献；最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

# 安捷伦 ICP-MS 在不断变化的世界中的新应用

安捷伦 ICP-MS 用户和商业合作伙伴一直在不断开发有趣且创新的新研究和常规应用。在本期安捷伦 ICP-MS 期刊中，我们提出了一种将激光剥蚀 ICP-MS 与激光诱导击穿光谱 (LIBS) 相结合，直接进行固体分析的新方法。

还介绍了一种监测天然水中痕量稀土元素 (REE) 的新方法。REEs 属于现代科技关键元素 (TCEs)，在创新产品和工业生产过程中的应用越来越广泛。随着这些元素的不断使用和环境排放，需要采用新技术来监测环境样品中这些极低含量元素的浓度。

最后，我们从基本原理层面解释了 ICP-MS 等离子体稳定性对性能的影响。



图 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS，其 ICP-MS MassHunter 显示器中展示了来自 Applied Spectra Inc. 的激光图像

# 串联激光剥蚀和激光诱导击穿光谱扩展了 LA-ICP-MS 的功能

Alan Koenig, Applied Spectra Inc., 美国加利福尼亚州西萨克拉门托

## 固体直接采样技术的最新进展

激光剥蚀 (LA)-ICP-MS 广泛应用于固体样品元素组成的直接分析与定量，无需溶解样品。LA-ICP-MS 是一种高灵敏度多元素分析技术，在固体分析中具有从 ppt 到 ppm 级的宽动态范围。将 LA 与 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 结合使用，可进一步提高性能。与单四极杆 ICP-MS 相比，ICP-MS/MS 灵敏度更高、背景更低，且 MS/MS 模式能够更有效地控制干扰。因此，基于 Agilent 8900 的 LA-ICP-MS/MS 推动了工业材料和地质样品分析以及生命科学应用的发展。

激光采样技术的创新进一步扩展了 LA-ICP-MS 和 LA-ICP-MS/MS 的功能。Applied Spectra Inc 将激光剥蚀和激光诱导击穿光谱 (LIBS) 结合到单个分析仪中，即 J200 串联激光剥蚀系统。该系统可以与任何安捷伦单四极杆或串联四极杆 ICP-MS 系统联用。

激光剥蚀通过样品材料与脉冲高能聚焦激光束的相互作用，从样品表面移取或“剥蚀”材料。激光脉冲的高能量密度使样品表面上方的气体（通常为氦气）电离，形成等离子体。该等离子体从样品表面剥蚀颗粒，并使元素蒸发和电离。随着等离子体的膨胀和冷却，剥蚀的材料发生凝结，产生的颗粒和蒸气随后被输送至 ICP-MS 进行分析。

此外还利用样品表面形成的等离子体生成发射光谱数据。激光诱导的等离子体包含样品中存在的所有元素（包括常量元素和难以通过 ICP-MS 进行分析的非金属元素）的信

息。在传统的激光剥蚀系统中，这些光谱信息往往被浪费，但是 LA-LIBS-ICP-MS 将 LA-ICP-MS 与 LIBS 的分析功能相结合，可以测量样品中更多的元素。

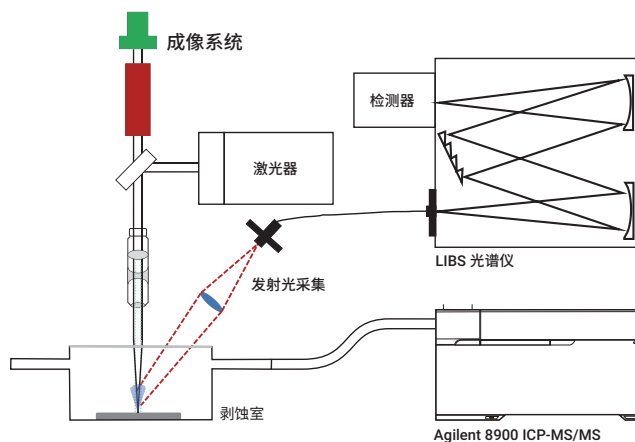


图 1. J200 LA-LIBS 系统连接至 Agilent 8900 ICP-MS/MS 的示意图

LIBS 使用专门设计的采集光学元件和光度计时间控制装置，可以测量单个激光脉冲的发射光谱，同时采集 ICP-MS 质谱图。由于激光诱导的等离子体的电离能高于 ICP，因此可以利用 LIBS 分析 F 等元素，并能分析无法使用 ICP-MS 进行测量的 C、H、O 和 N。

图 1 中的 LA-LIBS 系统示意图显示了从剥蚀位点采集 LIBS 光谱以及将颗粒传输至 ICP-MS。

## 串联 LA 的灵活操作模式

J200 串联 LA 系统在串联 (LA 和 LIBS) 模式下可以仅用于 LA 分析，并且在使用 ICP-MS 的情况下可以仅用作 LIBS 分析仪。

图 2 显示了仅使用 LIBS 光谱信息采集的陨石样品的 3D 图。深度方向上的每一层代表单个激光脉冲的光谱信息。LIBS 能够从每个脉冲中采集信息而不存在传输效应，特别适合测量容易蒸发的元素（例如 C 或甚至 Na）。LIBS 分析可提供更多元素的结果，实现确证测量，甚至可以校正 ICP-MS 数据。

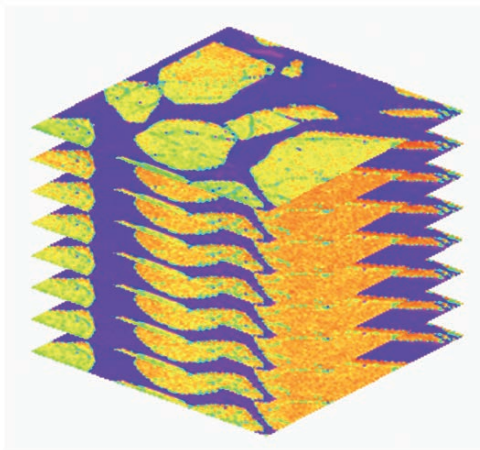


图 2. 橄榄陨铁（一种铁镍和橄榄石（富含 Mg 的硅酸盐矿物）材料）的 3D LIBS 镁数据

### LA-LIBS-ICP-MS/MS 的应用

我们使用位于西萨克拉门托的 Applied Spectra 应用与示范实验室中安装的 8900 ICP-MS/MS，开始研究 LA-LIBS-ICP-MS/MS 的功能。受益于这一组合的早期应用包括：

- Ni 合金中低浓度 P 的测量。使用 8900 系统在 MS/MS 模式下消除  $^{62}\text{Ni}^{++}$  对  $^{31}\text{P}^+$  的干扰
- Zr 基质中 Sc 的测定。使用 8900 系统在 MS/MS 模式下消除  $^{90}\text{Zr}^{++}$  对  $^{45}\text{Sc}^+$  的干扰
- 同时分析矿物磷灰石（构成牙齿、骨骼和天然矿物的磷酸钙矿物）中的 F（利用 LIBS）和微量元素（利用 ICP-MS）

即将发布更多有关这些应用的详细信息。

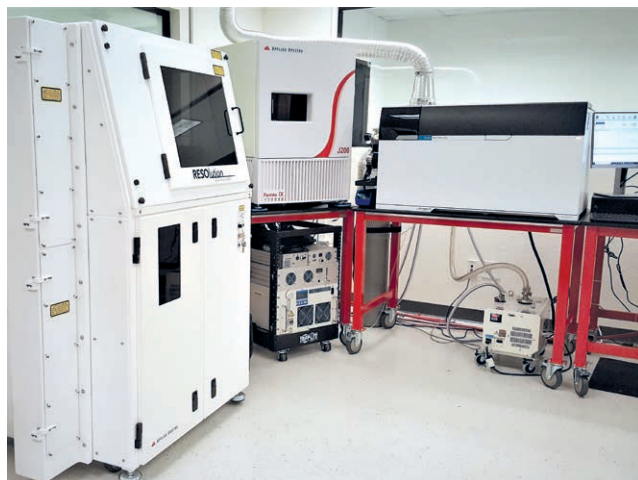


图 3. Applied Spectra 应用实验室，从左至右依次为 RESOLUTION SE 193 nm LA 系统、J200 iX 飞秒串联 LA-LIBS 系统和 Agilent 8900 ICP-MS/MS

### 全套 LA 系统

除串联 LA-LIBS 系统以外，Applied Spectra 提供的 LA 仪器系列还包括 193–1064 nm 纳秒激光器以及飞秒激光器（多种波长）。所有 LA 系统均可兼容 LIBS，并且均可连接至安捷伦 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 系统。LIBS 与 LA-ICP-MS 的组合提供了对整个元素周期表元素的互补检测，包括通常不采用 ICP-MS 进行测量的元素，例如 C、H、O、N、F 和 Cl。

LA-LIBS 与 ICP-MS/MS 结合使用，比传统的单四极杆 ICP-MS 具有更高的灵敏度和更低的检测限。这一组合已成功用于分析各种生物、地质和工业材料。在所有这些应用中，LIBS 扩展了 LA-ICP-MS 的元素覆盖范围，提供了宝贵且独特的数据集。

### 更多信息

<https://appliedspectra.com/>

# 使用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 质量转移模式下测定河水中的新型污染物

Naoki Sugiyama, 安捷伦科技有限公司

## 评估工业应用对环境中稀土元素含量的影响

稀土元素 (REEs) 也称为镧系元素, 以超低浓度天然存在于地表水中。但是, REEs 越来越多地用于工业生产过程和高级材料 (例如催化剂、磁铁、电视和智能手机屏)。随着其应用的不断增加, 人们日渐关注人类排放的 REEs 对环境的影响。需要更多的证据来了解 REEs 对环境的影响, 并可能出台法规以限制其排放到水道中。

采用传统的单四极杆 ICP-MS 测定废水和天然水中的 REEs 具有挑战性。稀土元素的自然背景浓度通常低于 ICP-QMS 的检测限。另外, 分析可能受到质谱干扰 (例如  $BaO^+$  对  $Eu^+$  的干扰、 $BaH^+$  对  $La^+$  的干扰) 以及低质量数 REE-氧化物离子与高质量数 REEs 重叠的影响。

可使用螯合树脂对 REEs 进行预浓缩并使其与高浓度的 Ba 分离。但是这种方法必须针对每个样品基质进行优化, 需要投入额外的时间、技术与资源, 可能不适用于常规实验室。

在本研究中, 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 直接分析河水中的超痕量 REEs。

## 实验部分

### 使用 ICP-MS/MS 通过 O 原子加成进行 REE 分析

Agilent 8900 串联质谱仪 (MS/MS) 使用 Q1 (位于反应池之前) 控制进入反应池进行反应的离子。这样可以确保即使基质元素具有相邻的质量数, 仪器也能明确地鉴定各种分析物形成的产物离子。

使用  $O_2$  或  $N_2O$  反应气体, 通过 O 原子转移实现 MS/MS 质量转移可以解决 Ba 基氧化物和轻 REE-氧化物对 REEs 的干扰。对于所有 REEs,  $REE^+$  与  $N_2O$  的反应 ( $REE^+ +$

$N_2O \rightarrow REEO^+ + N_2$ ) 均为放热反应。采用  $N_2O$  得到的灵敏度与采用  $O_2$  得到的灵敏度相当或更出色<sup>[1]</sup>, 因此本研究使用  $N_2O$  作为反应气体。

## 仪器

在本研究中, 采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (高级应用型 #100)。该仪器配有标准石英双通道雾化室、带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管和 Ni 接口锥。通过蠕动泵和可选的低死体积 PFA 微流雾化器 (G3139-65100) 进行样品输送。

样品为洁净的天然水, 因此在 Agilent ICP-MS MassHunter 软件中选择“低基质”预设等离子体条件。预设的等离子体设置针对总溶解态固体含量低于 0.1% 的样品的常规分析自动优化等离子体条件。主要操作条件见表 1。

表 1. ICP-MS/MS 操作条件

参数	值
RF 功率 (W)	1500
采样深度 (mm)	8.0
雾化器气体流速 (L/min)	1.05
补偿气流速 (L/min)	0.0
$N_2O$ 池气体流速 (满量程的百分比)	20
轴向加速电压 (V)	1.0

## 方法检测限 (MDLs)

根据低浓度标样 (各种 REE 的浓度为 0.3 ppt, 溶剂为 1%  $HNO_3$ ) 9 次重复测量得到的标准偏差的三倍计算 REEs 的 MDLs。结果汇总于表 2 中。

所有 MDLs 均为亚 ppt 级, 表明 8900 ICP-MS/MS 方法适用于测定自然环境水体中背景水平的 REEs。

表 2. 由 0.3 ppt 标样的 3 倍 SD 计算出的 REE MDLs (n = 9)

元素	Q1/Q2	MDL (ppt)	元素	Q1/Q2	MDL (ppt)
Sc	45/61	0.127	Gd	157/173	0.078
Y	89/105	0.053	Tb	159/175	0.059
La	139/155	0.062	Dy	163/179	0.073
Ce	140/156	0.061	Ho	165/181	0.100
Pr	141/157	0.057	Er	166/182	0.092
Nd	146/162	0.066	Tm	169/185	0.079
Sm	147/163	0.096	Yb	172/188	0.096
Eu	153/169	0.082	Lu	175/191	0.052

### 结果与讨论

河水样品采集自日本多摩川 (Tama River) 的四个地点。其中两个采样点位于污水处理厂 (WWTP) 排放点。从每个采样点采集三个样品, 然后通过 0.45 μm 过滤器过滤, 并酸化至 1% HNO<sub>3</sub>。

使用 8900 ICP-MS/MS 对每个水样重复分析三次, 每个采样点的平均 REE 浓度如图 1 (上图) 所示。REEs 是一组化学性质相似的元素, 因此倾向于一致的表现。但是, 在大多数天然材料中, REEs 在高浓度和低浓度之间交替变化, 呈现锯齿状特征, 使得难以发现异常。因此, 地球化学家通常将样品中测得的各种 REE 的浓度除以标准物质中相应元素的浓度值, 对 REE 数据进行归一化。在本例中, 所用的标准物质为澳大利亚后太古宙页岩 (PAAS)<sup>[2]</sup>, 如图 1 (下图) 所示。

除钆 (Gd) 之外, 其他稀土元素尽管浓度较低, 但是从河流不同位置采集的水样的归一化 REE 结果仍表现出一致、平滑的特征。Gd 与在上游位置 (Mitake) 采集的河水中的其他 REEs 一致。但是, 其他三个位置采集的样品中 Gd 浓度却出现峰值。结果表明, 河水受到 Gd 化合物污染, WWTP 并未去除 Cd, 将其排入了河流中。一种可能的污染源是广泛使用的基于 Gd 的磁共振成像 (MRI) 造影剂。

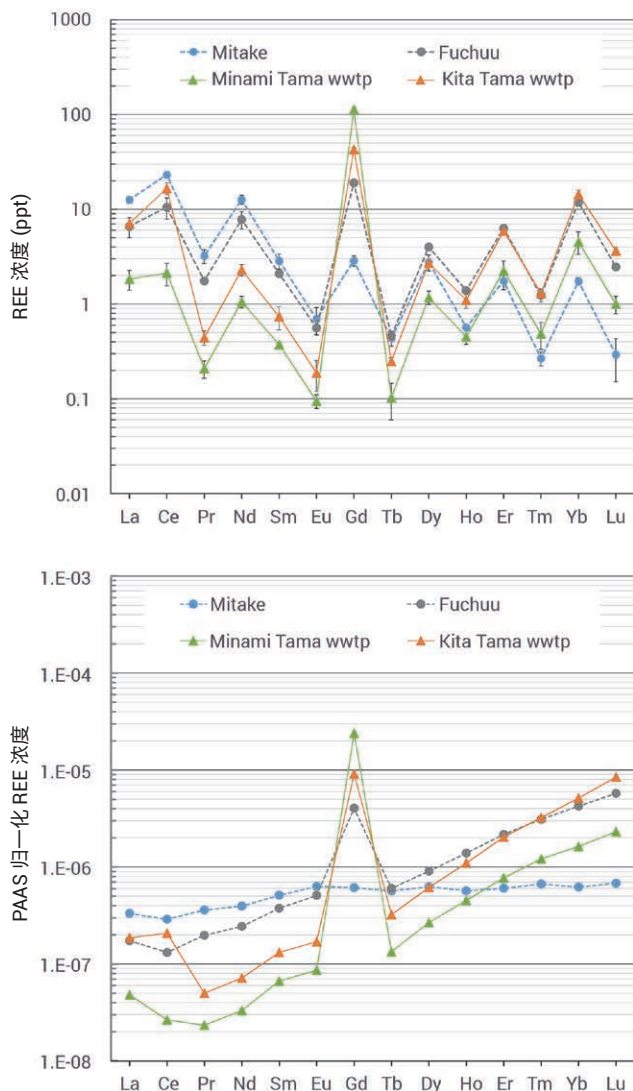


图 1. 利用 ICP-MS/MS 测得的多摩川水样中的 REEs 浓度。上图: 每个采样点三个样品的平均值, 误差线为两倍 SD。下图: 采用 PAAS 值进行归一化的相同 REE 结果

### 参考文献

1. Naoki Sugiyama, 安捷伦出版物, 5994-1785EN
2. W.B Nance and S.R Taylor, Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40, issue 12, 1976, 1539-1551

# 了解等离子体稳定性及其对 ICP-MS 分析性能的重要性

Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

## 等离子体稳定性及其重要性

对于大多数典型的 ICP-MS 应用，关键性能特征可以总结为：

1. 仪器能否处理我的样品？
2. 能否实现我需要的检测限？
3. 能否解决任何质谱干扰？

这三个相互关联的方面可以称为“成功实施 ICP-MS 分析的三大支柱”。

其中的第一个支柱是 ICP-MS 处理典型样品类型的能力，主要取决于等离子体对样品基质的分解程度。这一指标通常被称为等离子体“稳定性”，通常利用 CeO/Ce 比进行监测。氧化物比显示等离子体分解强结合的 Ce-O 分子（代表分解样品基质及其他分子离子）的能力。

安捷伦 ICP-MS 系统运行的典型氧化物比约为 1.0%，而其他 ICP-MS 系统运行的 CeO/Ce 比可能为 2% 或甚至 3%。但是许多用户并未意识到氧化物比的微小变化会对分析性能产生很大的影响。本文详细介绍了许多 ICP-MS 实验室如何能够获益于优化的等离子体稳定性（低 CeO/Ce）。

## ICP 离子源 — 任何 ICP-MS 的重要组成部分

ICP-MS 的等离子体发挥着重要作用。来自雾化室的携带气溶胶液滴的气体流速设置为大约 1 L/min，因此液滴在几毫秒内即可通过等离子体。这段时间内，等离子体必须使样品干燥、分解、解离、原子化和离子化，如图 1 所示。

商用 ICP-MS 系统中所用的炬管中心管的内径 (ID) 通常在 1.5–2.5 mm 之间。中心管内径引起的通过中心通道的载气线速度的差异汇总于表 1 中。

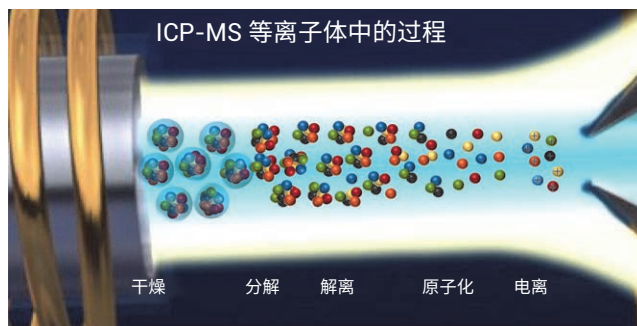


图 1. ICP-MS 等离子体中的过程示意图

炬管中心管的截面积随内径平方的增加而增加，因此，中心管直径的细微变化会对气体速度产生较大的影响。例如，炬管内径从 2.5 mm 减小为 2.0 mm 时（减小 20%），气体速度将从 3.4 m/s 提高至 5.3 m/s，即提高 55% 以上。

表 1. 在不同的 ICP 炬管中心管直径和载气流速下得到的气体线速度。不包括用于挥发性有机溶剂或单纳米颗粒分析等应用的专用炬管

载气流速 (L/min)	炬管中心管内径 (mm)	气体线速度 (m/s)
1	2.5	3.395
1	2	5.305
1	1.8	6.550
1	1.5	9.431
0.9	2.5	3.056
1.1	2.5	3.735

当载气从炬管的中心管喷出后，将穿过等离子体的中心。较低的载气速度可以减小等离子体背面的冷却区，从而增加液滴在等离子体中温度最高部分所行进的距离（和时间）。这可以提高有效等离子体温度，实现更出色的基质分解、更低含量的残留分子（多原子）离子和更高的电离度。电离度越高，灵敏度越高。

除减小等离子体背面的冷却以外, 更宽的炬管中心管还降低了气溶胶的密度。使用低流量雾化器和双通道雾化室可以进一步降低气溶胶密度, 从而去除更多的大气溶胶液滴。

气溶胶密度对于 ICP-MS 性能至关重要, 因为每个气溶胶液滴在蒸发时都会吸收能量, 从而冷却其周围的区域。如果液滴彼此靠近, 它们将彼此冷却, 从而影响图 1 所示的过程。

### 将 ICP-MS 基质耐受性扩展至百分级水平

安捷伦 ICP-MS 系统通常在大约 1% 的 CeO/Ce 比下运行, 仅为典型非安捷伦 ICP-MS 系统的 1/2 或 1/3。这样确保大多数常规样品类型都能够轻松实现长期的常规分析。但是, 某些应用需要分析总溶解态固体 (TDS) 含量高得多 (最高可达百分级) 的样品。

安捷伦 ICP-MS 系统可使用高基质进样 (HMI/uHMI) 技术, 对含有百分级 TDS 的样品进行常规分析。HMI 增加了全面校准的自动化气溶胶稀释功能, 使用附加的氦气流在气溶胶到达炬管之前将其稀释。HMI 可进一步提高等离子体稳定性, 最大程度减小基质抑制, 并使难电离元素获得始终如一的高电离度。图 2 展示了各种盐基质中的 Cd 回收率。

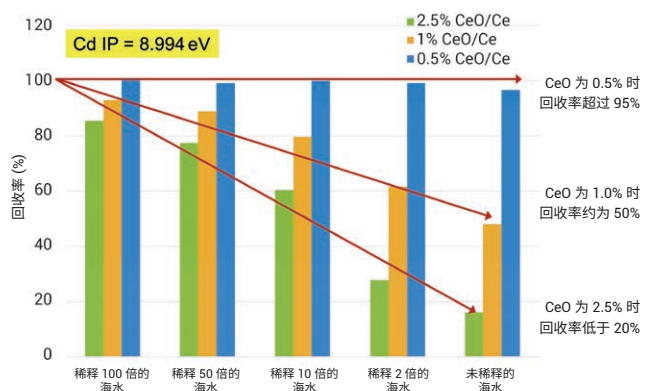


图 2. 不同 CeO/Ce 比下, 各种海水基质样品中 Cd 的回收率比较。安捷伦 HMI (0.5% CeO/Ce) 消除了抑制作用, 在所有基质含量条件下实现了一致的 Cd 回收率

稳定的低 CeO/Ce 比等离子体不仅可以减小基质抑制作用, 还可以提高分析物的电离度 (相当于提高灵敏度)。

### ICP-MS 等离子体中的电离效率

等离子体温度对关键痕量元素电离的影响如图 3 和图 4 所示。

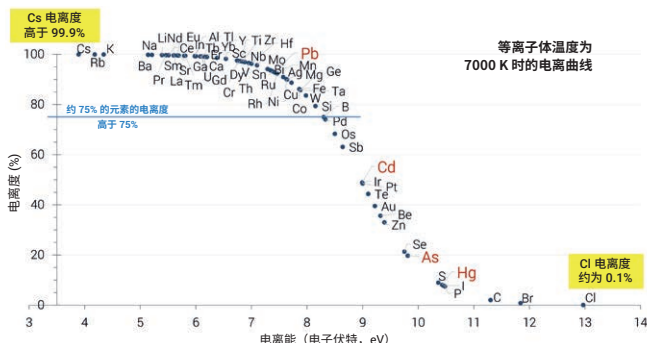


图 3. 所有元素的电离度与第一电离能 (单位为电子伏特 (eV)) 的关系图。突出显示了 As、Cd、Hg 和 Pb

图 3 展示了所有元素的电离度相对于第一电离能 (或电离势, IP) 绘制的关系图。第一电离势是指中性原子失去第一个电子成为离子所需的能量。

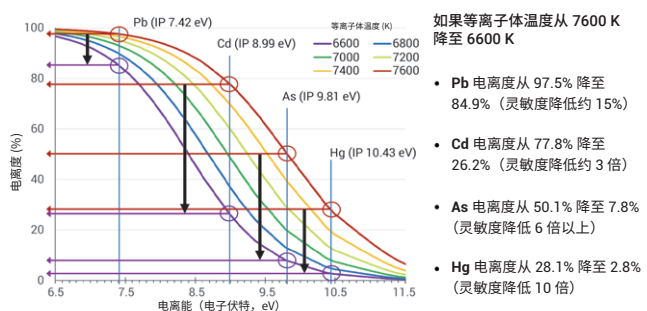


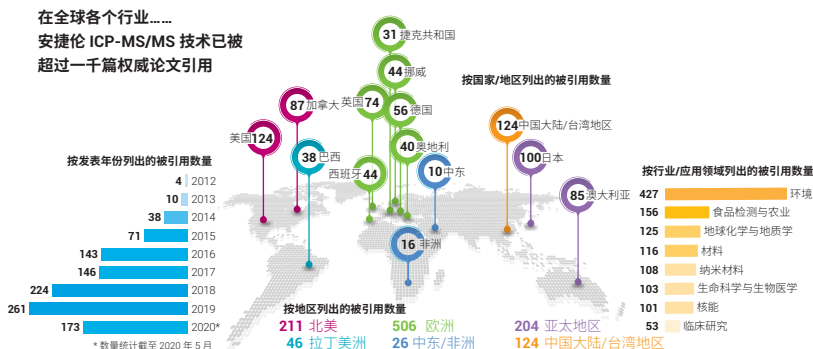
图 4. 等离子体温度的细微变化对 As、Cd、Hg 和 Pb 电离及其灵敏度的影响

图 4 展示了图 3 曲线的中间部分 (从 6.5 eV 到 11.5 eV), 以简单的直线绘制了 6600-7600 K 之间的等离子体温度。显示了等离子体温度对四种关键 ICP-MS 分析物 As、Cd、Hg 和 Pb (第一电离能介于 7.43 eV 和 10.43 eV 之间) 的电离度的影响。黑色箭头表明所有四种元素的电离度在较低的等离子体温度下均有所下降。

一致的高效电离对于成功实施 ICP-MS 分析至关重要。稳定的等离子体可确保获得最高的灵敏度, 同时最大程度减小基质抑制。

## 最近更新：安捷伦 ICP-MS/MS 参考文献

Agilent 8800 是世界上首款串联四极杆 ICP-MS，于 2012 年推出。从那时起，我们一直在维护使用安捷伦 ICP-MS/MS 仪器的期刊论文和出版物的交互式在线参考文献。现在推出最新的安捷伦 ICP-MS/MS 参考文献，其中包括自上次更新（2018 年 5 月）以来的 500 多篇新出版物。最近两年发表的文章比过去六年还要多，说明安捷伦 ICP-MS/MS 仪器的应用日益增加。



参考文献页面 [安捷伦 ICP-MS/MS 参考文献](#) 列出了每篇出版物的引用出处、标题、作者、机构和国家/地区以及摘要或全文链接（如有在线链接）。论文按行业领域或应用领域进行划分，从第一作者的地址可以看出，安捷伦 ICP-MS/MS 仪器正在帮助世界各地实验室中的科学家解决问题。

## 最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **产品样本 (更新)**：Agilent 7900 ICP-MS：新一代 ICP-MS 将提升您的期望值，[5991-3719ZHCN](#)
- **产品样本 (更新)**：Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS：MS/MS 功能助您扫清一切干扰，[5991-6900ZHCN](#)
- **应用简报**：Measurement of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Isotope Ratios in Rocks by ICP-QQQ in Mass-Shift Mode: The direct Agilent 8900 ICP-MS/MS method removes need for chromatographic separation of  $^{87}\text{Sr}$  and  $^{87}\text{Rb}$  (利用 ICP-MS/MS 在质量转移模式下测量岩石中的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位素比：直接 Agilent 8900 ICP-MS/MS 方法无需对  $^{87}\text{Sr}$  和  $^{87}\text{Rb}$  进行色谱分离)，[5994-2019EN](#)
- **应用简报 (更新)**：配备 UHMI 的 Agilent 7900 ICP-MS 的高盐基质分析性能：将 ICP-MS 的基质耐受性扩展至百分含量水平的总溶解态固体，[5991-4257CHCN](#)
- **应用简报**：Analysis of Trace Elements in Palm Oil using ICP-MS: Future proof the quality control of vegetable oils with an Agilent 7800 ICP-MS (使用 ICP-MS 分析棕榈油中的痕量元素：面向未来 — 使用 Agilent 7800 ICP-MS 对植物油进行质量控制)，[5994-1953EN](#)
- **宣传单页**：Agilent ICP-MS IntelliQuant Software: For greater sample insight and confidence in results (Agilent ICP-MS IntelliQuant 软件：更深入地了解样品并提高结果可信度)，[5994-1677EN](#)
- **宣传单页 (更新)**：使用安捷伦有证标准物质套装简化药物中元素杂质的测试：ICH Q3D/USP <233> 元素杂质套装，[5991-8177ZHCN](#)

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。