

2021 年 5 月，第 84 期



第 1 页

在一系列 ICP-MS 应用中优化性能

第 2-3 页

研磨和冲洗对干燥食品样品中痕量元素污染的影响

第 4-5 页

HDIP LA-ICP-MS 采集和分析平台提供了传统软件插件的替代方案

第 6-7 页

氦气池气体与动能歧视在 ICP-MS/MS 中的应用

第 8 页

最新安捷伦电子书和 ICP-MS 出版物

在一系列 ICP-MS 应用中优化性能

在过去的一年里，我们大多数人的生活和工作方式都发生了许多变化。尽管某些地区和行业仍然受到限制，但其他地区和行业正在恢复常态，并且许多提供关键服务的实验室从未停止工作。安捷伦 ICP-MS 团队感谢您在困难时期提供的支持。

在本期安捷伦 ICP-MS 期刊中，我们探讨了不同样品前处理方法对食品中痕量元素的影响。我们还介绍了一种新的软件界面，可以改善与 ICP-MS MassHunter 集成的激光剥蚀附件的运行控制和数据分析。最后，我们解释了氦气池气体如何有助于串联四极杆 ICP-MS 实现高性能，这项技术通常与反应池气体方法紧密相关。

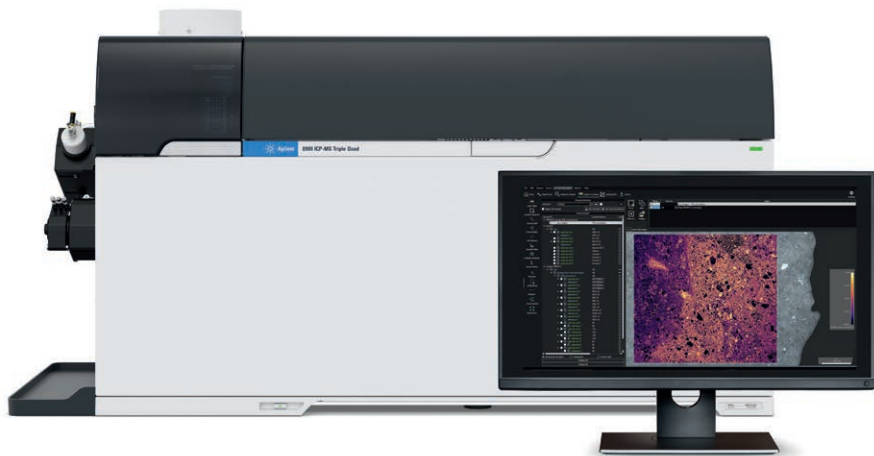


图 1. Agilent 8900 和 HDIP LA-ICP-MS 主界面 — 参见第 4 页的文章

研磨和冲洗对干燥食品样品中痕量元素污染的影响

Shuofei Dong, 安捷伦科技有限公司

食品前处理和均质化流程

分析人员深刻地认识到, 无论使用何种分析技术, 良好的样品前处理对于成功的分析至关重要。必须选择适当的样品量, 并可能需要彻底均质化, 才能确保分析能够代表原始样品。分析人员还必须注意避免样品前处理过程中分析物的损失或污染。当使用高灵敏技术 (例如 ICP-MS) 检测痕量水平的分析物时, 污染的控制尤其困难。

通常将食品样品研磨成细小粉末, 或混合成糊状, 以实现更好的均质化效果和更快消解。在处理谷物、豆类、坚果和整块香料等干燥食品时, 分析人员还经常会用去离子水 (DIW) 冲洗样品, 以除去表面污染物和灰尘, 然后再进行研磨和消解。但是, 由于样品与试剂、实验室器皿或样品前处理设备之间的相互作用, 每个样品处理步骤都可能引入 (或损失) 痕量元素。

比较样品前处理策略

使用有机技术 (例如 LC/MS 或 GC/MS) 的食品分析实验室通常不需要考虑样品前处理过程中痕量元素污染的可能性。因此, 在萃取之前, 分析人员可能通常会使用具有不锈钢转子或叶片的设备对食品样品进行研磨和均质化处理。将分析范围扩展到包括痕量元素的实验室或许不会考虑金属污染的可能性, 尤其是在处理相对柔软的材料 (例如大米和其他谷物) 时。

美国食品药品监督管理局 (FDA) 在食品及相关产品的元素分析手册 (EAM) 中发布了有关食品前处理和均质化流程的一些通用指南^[1]。



图 1. 干燥的食品在消解之前通常会研磨成粉末

具体而言, 对于 ICP-MS, EAM 4.7 指出 “目标元素 (如 Cr、Ni、Mo、Co 和 Fe) 可能会从不锈钢中浸出并污染食品, 在食品呈酸性或难以研磨时尤其如此。” 建议分析人员用钛或碳化钨代替不锈钢研磨组件。

本研究使用 Agilent 7900 ICP-MS 对米粒样品中的 24 种元素进行了测量。在微波炉中酸消解之前, 采用三种不同的方法对样品进行了前处理:

1. 消解之前, 在带有不锈钢叶片的转子研磨机中研磨样品, 一式三份
2. 第二组样品在消解之前用 DIW 清洗 3 次
3. 最后一组样品直接进行消解, 不进行任何预处理

仪器操作参数、微波炉程序和其他方法详细信息将在后续的应用简报中进行说明。

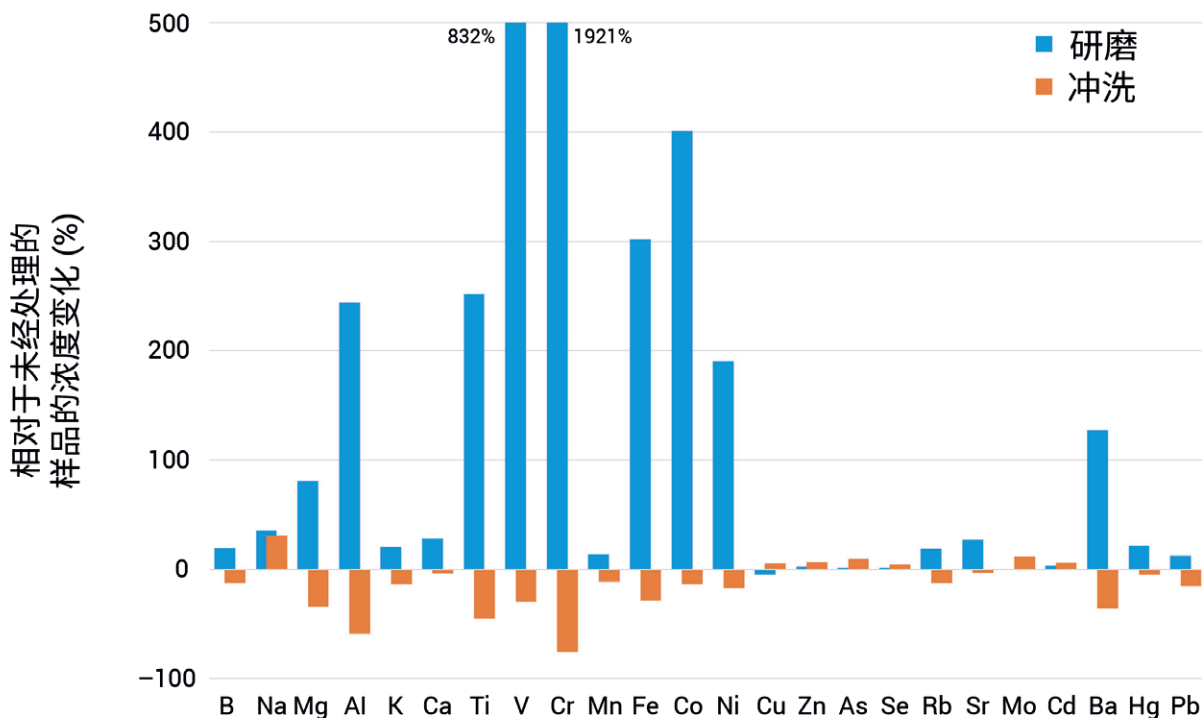


图 2. 样品消解前经过研磨或冲洗处理的大米样品中 24 种元素浓度的相对百分比变化。相较于消解前未经处理的样品的相对浓度变化 (n = 3)

图 2 显示了与未经处理的样品（第 3 组，用 $y = 0$ 表示）相比，样品组 1（研磨）和样品组 2（冲洗）中所有元素浓度的相对百分比变化。研磨导致除 Cu 以外的所有元素浓度增加，其中一些元素的浓度发生了显著变化。研磨对 Cr 的影响最大，相对于未经处理的样品，其浓度增大至 20 倍。研磨后，Al、Ti、V、Fe、Co、Ni 和 Ba 的浓度也增加了一倍以上。这些元素中的大多数都与不锈钢有关。

与研磨样品相比，冲洗引起的元素浓度变化不算太大。冲洗会导致大多数元素的浓度略微降低，而其他元素的浓度则略微增大。观察到的相对变化最大的是 Al 和 Cr，浓度分别降低了约 60% 和 75%。这些元素很可能以痕量污染物的形式存在于米粒表面。在食品生产中，大米的正常加工过程中使用的金属研磨设备可能会造成表面污染。

根据这些结果，建议在消解用于 ICP-MS 分析的大米样品之前，不要对其进行冲洗或研磨。食品安全评估需要知道准确的痕量元素组成，包括正常食品加工过程中引入的任何污染物。全面的 ICP-MS 痕量元素数据信息还可以提供用于验证食品（例如大米）原产地的元素特征（指纹）。

参考文献

1. US FDA, Elemental Analysis Manual (EAM) for Food and Related Products, accessed April 2021, <https://www.fda.gov/food/laboratory-methods-food/elemental-analysis-manual-eam-food-and-related-products>

HDIP LA-ICP-MS 采集和数据分析平台提供了传统软件插件的替代方案

Ciprian Stremtan、Stijn Van Malderen 和 Damon Green, Teledyne CETAC Technologies, 美国内布拉斯加州奥马哈

激光剥蚀 ICP-MS 的进展

近年来, 激光剥蚀 (LA) ICP-MS 取得了长足的进步。激光硬件 (尤其是样品室) 在速度^[1]、灵活性和可靠性方面得到了改善。样品转移、数据采集和校准方面的并行发展使 LA-ICP-MS 成为分析人员最有价值的技术之一。

直到最近, 数据采集和分析软件的集成还落后于这些发展。随着实验室利用最新硬件来提高样品通量, 即使在传统的整体性分析应用中, 更多的样品数量和更大的数据量也已成为常态。成像应用会产生海量的数据。

允许操作人员优化和简化其方法设置、数据采集和数据处理的集成软件解决方案, 已成为 LA-ICP-MS 工作流程的重要组成部分。除了简化数据集的可视化和解析外, 这种软件平台还有助于分析人员及时生成有意义的报告。

由 Frank Vanhaecke 教授领导的根特大学原子与质谱 (A&MS) 研究中心在 LA-ICP-MS 领域拥有数十年的经验。HDIP (基于 HDF 的图像处理) 最初是 A&MS 团队内部的数据提取软件, 但随着不断的发展, 它已成为供其他 Teledyne Cetac LA-ICP-MS 用户* 使用的强大软件平台。

从设计和优化采集条件到执行先进的统计分析, HDIP (图 1) 可以在分析过程的每个阶段为操作人员提供帮助。可以提供影响数据质量的每一个参数, 并且操作人员可对其进行手动调整。此外, 设置、采集和分析可以实现完全自动化, 从而提高通量。

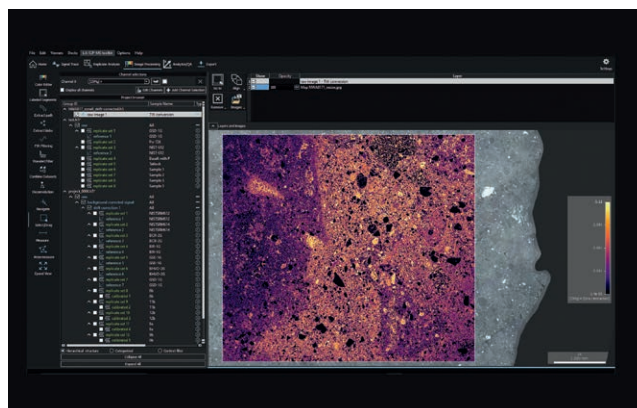


图 1. HDIP 采集与成像主界面

传统 LA-ICP-MS 插件的替代方案

软件插件广泛应用于将附件连接到 ICP-MS 系统。在激光剥蚀中, 插件通常是将激光扫描信息传输到 ICP-MS, 以及协调采集单个或多个样品扫描的唯一选择。

HDIP 为 LA 与 ICP-MS 集成提供了出色的解决方案, 并具有比传统软件插件更先进的功能。最新一代的激光剥蚀系统可以在 1 kHz 的发射频率下运行, 产生基线分离的单个剥蚀峰, 持续时间短至 1 ms。这大幅提高了样品通量, 以前需要耗费数小时的运行现在仅需数分钟即可完成。

通量提高和数据量增加的趋势推动了对传统激光剥蚀插件无法实现的更快、更好的集成工作流程的需求。使用 HDIP, 可以在采集期间或采集之后将 ICP-MS 数据与剥蚀位点进行匹配。即使不使用逐个样品触发, 也可以从 TRA 文件中提取单个剥蚀位点/发射的数据, 并使用保存在激光日志文件中的元数据自动将其与剥蚀位点匹配。

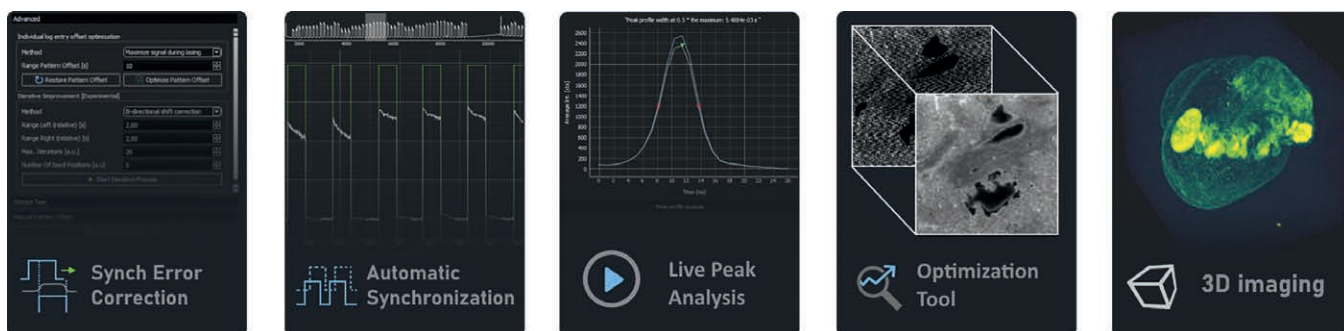


图 2. 软件图像, 显示了各种 HDIP 界面功能

HDIP 使用高级算法确定激光发射和 ICP-MS 数据之间的时间差, 可实现激光和 ICP-MS 信号的自动同步 (图 2)。这一高度准确的方法可节省费用、提高通量并降低运行成本。有效避免由于激光与插件之间通讯中断而导致的数据传输错误, 并提高分析的可靠性。

更高效的数据分析工作流程

过去, 许多 LA-ICP-MS 实验室认为数据处理非常缓慢且费力, 因为其中涉及很多手动步骤。通常, ICP-MS 数据文件需要在特定的电子表格布局中格式化, 才能导出到单独的软件包中进行处理。HDIP 提供了手动设置或全自动同步、数据处理、可视化和报告功能, 可实现灵活且更高效的数据分析和解析工作流程。

HDIP 可以访问 ICP-MS MassHunter 方法, 提取每个质量数的驻留时间等信息, 并将其用于数据分析计算。可以完全自动进行背景扣除、信号漂移校正, 甚至外部校准, 还可以创建用于批处理运行的定制工作流程。

优化方法设置

由于激光剥蚀的微创特性, 很难对完全相同的区域进行两次分析。这意味着对于珍贵样品, 在首次运行期间尽可能多地收集可用数据至关重要。即使是经验丰富的操作人员, 正确配置测量参数也并不容易。分析人员可能会因激光剥蚀的潜在复杂性以及需要优化的各种相互依赖的激光参数而感到困扰。HDIP 可以根据简短的测试来计算激光剥蚀研究的最佳条件, 从而避免耗时的手动优化步骤。

该优化工具基于斯洛文尼亚国家化学研究所进行的研究^[2, 3], 无论使用何种样品类型, 均可以获得所需的元素图像分辨率和对比度。通过消除分析中的不确定性, 操作人员可以在分析大量样品时快速获得一致的性能。

HDIP 与 Agilent ICP-MS MassHunter 软件的直接集成, 意味着 HDIP 可以流式传输并处理安捷伦 ICP-MS 系统产生的实时多通道信号。实时反馈可用于实时调整仪器性能, 因为可以分析每个单独的激光发射的信号响应。HDIP 既是现有软件插件的自然演化, 也是一种备受瞩目的新方法, 预示着未来集成式 LA-ICP-MS 可能具备的性能。

参考文献

1. S. J. M. Van Malderen, T. Van Acker, F. Vanhaecke, *Anal. Chem.* **2020**, 92, 8, 5756-5764
2. J. T. van Elteren, V. S. Šelih, M. Šala, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 1919-1931
3. S. J. M. Van Malderen et al., 2017, *Spectrochim Acta Part B: At. Spect.* **2018**, 140, 29-34

更多信息

* HDIP 与运行 Chromium 操作软件的 Teledyne Cetac 激光器兼容。如需了解更多信息, 请访问 <https://la-icpms.com/>

氦气池气体与动能歧视在 ICP-MS/MS 中的应用

Ed McCurdy、Yan Cheung 和 Kazuo Yamanaka, 安捷伦科技有限公司

ICP-MS 中的干扰

在大多数 ICP-MS 应用中, 多原子离子引起的谱图重叠是主要的误差来源。串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 可成功解决高强度的多原子离子重叠问题, 从而准确测量其他低浓度分析物。ICP-MS/MS 能帮助用户解决同质异位素、双电荷离子和峰尾重叠问题。

ICP-MS/MS 的研究和方法开发重点主要在于扩大 ICP-MS 的应用范围。为实现这一目的, 许多新型 ICP-MS/MS 方法使用反应池气体, 并通过串联质谱仪配置 (MS/MS) 控制池内的化学反应。

然而, 氦气 (He) 碰撞模式仍然是 ICP-MS 分析人员的关键工具。He 模式使用动能歧视 (KED) 功能对常见的多原子干扰实现了普遍衰减。KED 机制之所以有效, 是因为在相同质量数下, 多原子离子比分析物离子大。与被重叠的分析物离子相比, 多原子离子与池气体发生碰撞的频率更高, 因此损失更多的动能。到达池出口处时, 二者剩余能量的差值使得可以使用偏压剔除多原子离子。

扩展 He KED 的范围

通常认为 He 碰撞模式对多原子和原子 (分析物) 离子的区分能力有限。在某些 ICP-MS 系统上, He 模式只能消除相对强度较低的干扰, 对于高强度干扰则需要使用反应模式。然而, He 模式的性能高度依赖于 ICP-MS 的设计和碰撞/反应池 (CRC) 的操作条件。关键因素在于控制进入池内的离子的能量, 以及在有效 KED 所需的高池气压下能够提供高离子传输效率的池设计。

Agilent 8900 ICP-MS/MS 采用优化的 He 模式, 可将高强度多原子干扰 (例如有机溶剂中 ArC^+ 对 $^{52}\text{Cr}^+$ 的干扰) 降低多达 6 或 7 个数量级。

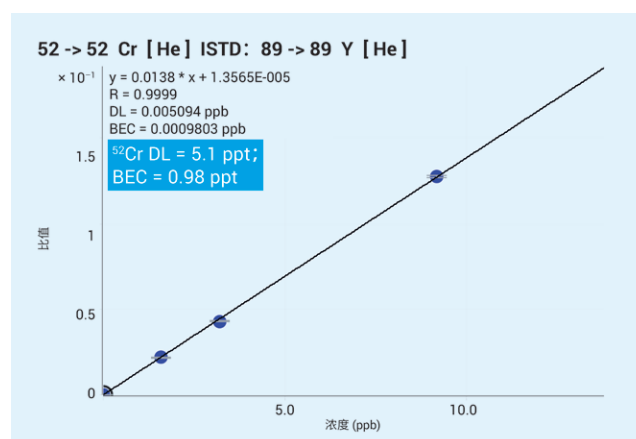


图 1. 100% 二甲苯中 ^{52}Cr 的校准, 显示使用 He 池气体有效去除了 ArC^+ 多原子。BEC 为 0.98 ppt; DL 为 5.1 ppt

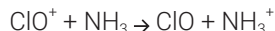
图 1 显示了 100% 高纯度二甲苯中 ^{52}Cr 的 He 模式校准, 其中检测限 (DL) 为 5 ng/kg (ppt), 背景等效浓度 (BEC) $< 1 \text{ ng/kg}$ 。通过使用高于正常 He 池气体的流速, 成功消除了高强度 ArC^+ 背景信号。

反应气体方法中的 He 缓冲气体

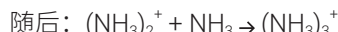
在安捷伦 ICP-MS/MS 仪器上, 氦气池气体也可以在反应气体方法中发挥重要作用。当使用高反应活性池气体 (例如氨气 (NH_3)) 时, 池内可能形成反应产物离子。甚至在 ICP-MS/MS 方法中, 当第一个质量过滤器 Q1 (位于池之前) 剔除了除目标分析物质量数以外的所有离子时, 也可能出现这种情况。

例如, 在分析高纯 HCl 中的钒 (V) 时, 将 Q1 设置为 m/z 51, 因此 $^{51}\text{V}^+$ 离子将进入池中。在 m/z 51 处发生重叠的 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 多原子离子也将通过 Q1 进入反应池。在从 V^+ 分

离 ClO^+ 的反应过程中, ClO^+ 与 NH_3 池气体反应, 而 V^+ 不反应 (或反应速度更慢)。而 ClO^+ 与 NH_3 的反应为电荷转移反应, 如下所示:



如果不加以控制, NH_3^+ 产物离子可以进一步与 NH_3 池气体反应, 从而有可能在 m/z 51 处生成新的 $(\text{NH}_3)_3^+$ 簇离子, 如下所示。



这些连续反应可能发生在 8900 反应池中, 因此必须通过选择操作条件, 防止 $(\text{NH}_3)_3^+$ 产物离子对质量数 51 处的信号产生干扰。同样, He 池气体可解决这一问题。

在使用高反应性池气体 (例如 NH_3) 时, 添加 He 缓冲气体可通过两种机制控制更高质量数产物离子的形成。首先, 簇离子的结合较弱, 因此在与 He 缓冲气体碰撞时通常会解离。其次, 更重要的是, 反应池中形成的 NH_3^+ 产物离子动能较低, 因为它们由池气体形成, 而池气体在高压反应池中基本上不流动。因此, NH_3^+ 产物离子仅具有从反应性碰撞中获得的能量, 这不足以使它们迁移通过 He 缓冲气体到达池出口。图 2 中使用 NH_3 池气体从 V^+ 分离 ClO^+ 的示例解释了这一原理。

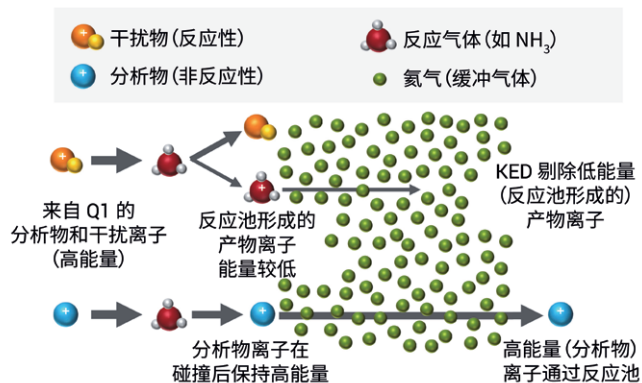


图 2. He KED 剔除反应池形成的 (低能量) NH_3^+ 产物离子, 防止形成可能造成重叠的更高质量数的产物离子 (例如在 m/z 51 处与 V^+ 重叠的 $(\text{NH}_3)_3^+$)

在 NH_3 模式下, He 缓冲气体通过动能歧视阻止反应池形成的 (低能量) 反应产物离子的传输。该过程类似于在常规 He 碰撞模式下通过 KED 去除能量降低的多原子离子。

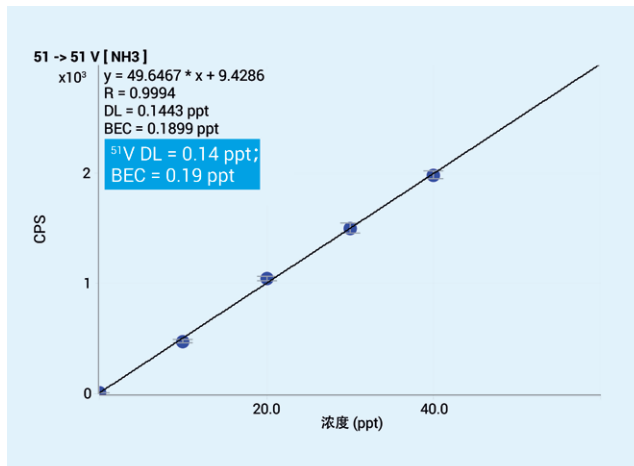


图 3. 20% HCl 中 ^{51}V 的校准, 显示了使用 NH_3/He 池气体有效去除 ClO^+ 重叠。BEC 为 0.19 ppt; DL 为 0.14 ppt

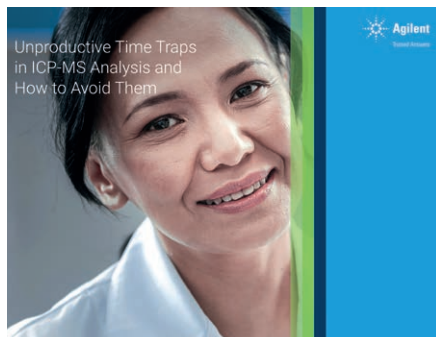
如图 3 所示, 使用 He 缓冲气体控制反应池形成的产物离子非常有效。该图显示了对高纯度 20% HCl 中 V 的低浓度校准。消除原来的 ClO^+ 多原子重叠并防止 $(\text{NH}_3)_3^+$ 产物离子的形成, 可使 $^{51}\text{V}^+$ 实现亚 ppt 级 DL 和 BEC。

结论

ICP-MS/MS 适用于许多具有挑战性的应用, 大大扩展了单四极杆 ICP-MS 的分析能力范围。其明显的优势在于, 串联质谱 (MS/MS) 能够控制反应化学过程, 并且能够分析过去难以分析的低浓度分析物。

Agilent 8900 ICP-MS/MS ORS 池在 He 碰撞模式下还可实现独特的性能水平, 能够解决高强度的多原子重叠, 如 100% 有机溶剂中 ArC 对 Cr 的重叠。在反应气体方法中, He 缓冲气体还可用于控制反应池中形成的产物离子。这种控制可确保痕量元素的 DL 能够满足高纯度半导体制程化学品极高的行业要求。

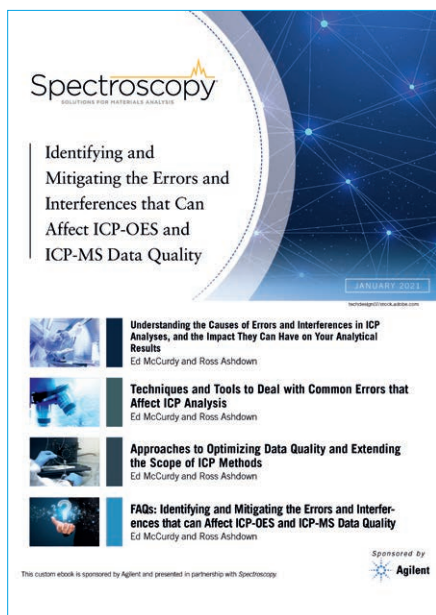
不断学习，保持进步！免费下载两本 ICP-MS 电子书



标题：ICP-MS 分析中的低效时间陷阱及避免方法

这本全新电子书包含实用技巧和技术，对于运行 ICP-MS 仪器的所有实验室都非常有用。从控制样品污染到避免结果超出范围，本电子书涵盖了拥有、操作和维护 ICP-MS 的每个步骤。

下载：<https://explore.agilent.com/icp-ms-ebook>



标题：发现并减少可能影响 ICP-OES 和 ICP-MS 数据质量的错误和干扰

出版方：Spectroscopy

安捷伦专家在 2020 年举办了三场系列网络研讨会，探讨了 ICP-OES 或 ICP-MS 分析中可能影响数据质量的因素。本电子书基于每场网络研讨会之后的问答环节。

本电子书总结了一些实用的方法，可以帮助用户识别、了解和减少这两种技术中常见的错误来源。您还可以通过电子书中的链接自行访问网络研讨会的录像。

下载电子书：[https://www.spectroscopyonline.com/view/](https://www.spectroscopyonline.com/view/identifying-and-mitigating-the-errors-and-interferences-that-can-affect-icp-oes-and-icp-ms-data-quality)

[identifying-and-mitigating-the-errors-and-interferences-that-can-affect-icp-oes-and-icp-ms-data-quality](https://www.spectroscopyonline.com/view/identifying-and-mitigating-the-errors-and-interferences-that-can-affect-icp-oes-and-icp-ms-data-quality)

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **应用简报：**(最新)：使用单四极杆 ICP-MS 对强化食品进行常规分析，[5994-0842ZHCN](#)
- **消耗品指南：**推荐用于保持实验室高效和竞争力的 ICP-MS 消耗品，[5994-3084ZHCN](#)

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，2021
2021 年 4 月 8 日，中国出版
5994-3239ZHCN
DE44292.2107638889

