

2022 年 5 月, 第 88 期



## 第 1 页

MS/MS 十年；学习资源；激光调谐技巧

## 第 2 页

优化激光剥蚀 ICP-MS 的调谐条件

## 第 3 页

安捷伦庆祝 ICP-MS/MS 技术问世 10 周年

## 第 4-5 页

使用 ICP-MS/MS 执行 MS/MS 操作：自 2012 年以来重新定义 ICP-MS 反应模式性能

## 第 6 页

安捷伦培训中心的安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 在线学习路径

## 第 7 页

Agilent Cool Clear：保护您的 ICP-MS 冷却回路

## 第 8 页

关于如何简化 ICP-MS 的网络研讨会；最新的 ICP-MS 出版物

# 十年来的串联四极杆 ICP-MS、学习资源和激光调谐技巧

本期安捷伦 ICP-MS 期刊精选了专家用户优化激光剥蚀 ICP-MS 的调谐技巧，并介绍了可通过安捷伦培训中心在线学习路径获取的安捷伦 ICP-MS 学习资源。

我们还在亚利桑那州图森举行的 2012 年冬季会议上，介绍与世界上首款串联四极杆 ICP-MS，即 Agilent 8800 推出 10 周年相关的一些近期活动和资源。数十篇应用简报和数百篇同行评审的期刊文章重点介绍了从 ICP-MS/MS 性能改进中受益的广泛应用和多个行业。

另一篇文章说明了串联质谱 (MS/MS) 模式的操作原理，使用这些模式可以通过 ICP-MS/MS 处理要求苛刻的应用。



图 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS 的串联质谱 (MS/MS) 配置

# 优化激光剥蚀 ICP-MS (LA-ICP-MS) 调谐条件的相关窍门与技巧

资料来自力拓 Bundoora 研究中心、塔斯马尼亚大学 (CODES)、阿德莱德大学阿德莱德显微镜组、昆士兰科技大学和澳大利亚麦考瑞大学

## 优化 LA-ICP-MS 的性能

ICP-MS 系统通常针对高灵敏度和良好基质耐受性之间的平衡进行优化。对于液体样品分析，使用调谐溶液中的几种元素监测灵敏度，并使用等离子体稳定性 ( $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ ) 比测量基质耐受性。使用 Ce 进行此检查，因为它具有很强的金属氧化物键。低  $\text{CeO}/\text{Ce}$  比率表明等离子体具有解离  $\text{CeO}$  所需的高能量。

灵敏度和等离子体稳定性对于 LA-ICP-MS 也很重要，即便由于没有任何溶剂，等离子体的温度应该更高。LA-ICP-MS 优化通常会使用玻璃标准参比物质 (SRM) 中的 NIST “61x” 痕量元素。SRM 由一系列掺杂 61 种元素的玻璃珠组成，其浓度对于 NIST 610 约为 450 ppm，对于 NIST 612 约为 40 ppm，对于 NIST 616 则低至亚 ppm 水平。NIST 610 和 612 通常用于 LA-ICP-MS 实验室的调谐和校准。

NIST 610 和 612 包含许多适合灵敏度优化的元素，而 SRM 包括所有稀土元素 (REE)。因此，用于监测溶液模式下氧化物比的  $\text{CeO}$  离子 (质量数 156) 不能用于 LA-ICP-MS，因为与  $^{156}\text{Gd}$  (和  $^{156}\text{Dy}$ ) 重叠。对于 LA-ICP-MS， $\text{ThO}^+/\text{Th}^+$



图 1. NIST 612 玻璃中的 LA 调谐线。图片由澳大利亚塔斯马尼亚大学 CODES 分析实验室的 Maxwell Morrisette 提供

比率通常用于监测等离子体稳定性。系统保持放空一段时间后，空气会在系统的气体管路中积聚，因此当系统首次启动时， $\text{ThO}^+/\text{Th}^+$  比率通常很高。通过系统清除气体可以减少这种效应。

LA-ICP-MS 用户还可以检查  $\text{U}/\text{Th}$  的比率，因为它是等离子体操作的有用指标。NIST 玻璃含有几乎相同浓度的 Th 和 U，例如，NIST 612 的 Th 标准值为  $37.79 \pm 0.08 \text{ mg/kg}$  (ppm)，U 为  $37.38 \pm 0.08 \text{ mg/kg}$ 。这两种元素其主要同位素丰度几乎为 100% ( $\text{Th-232}$  (100%) 和  $\text{U-238}$  (99.27%))，并且都具有较低的第一电离势 (IP)，因此几乎 100% 电离。因此， $\text{U}/\text{Th}$  信号的比率应为 1。

表 1. 钨和铀的性质

元素	质量数	第一 IP	熔点 (°C)	氧化物键解离能 (eV)
钨	232	6.31	1750	9
铀	238	6.19	1132	7.8

如果 LA-ICP-MS 测量的 NIST 61x 中的  $\text{U}/\text{Th}$  比明显偏离 1，则通常表明通过炬管的气流未得到充分优化。载气流速包括通过剥蚀室的氦气流速加上在剥蚀室之后添加的氩气补偿流速。如果这些流速的总和太高，则 U 和 Th 之间的电离和氧化物键解离能的差异将导致  $\text{U}/\text{Th}$  比  $> 1$ 。较高的气体流速会降低等离子体的有效温度，因此 Th 相对于 U 的电离程度较低，并且 Th 有更多仍保留为未解离的氧化物离子。通过减少载气流量进行调整，使  $\text{U}/\text{Th}$  比为 1。

注：U 比 Th 更容易挥发，因此 U 和 Th 的相对信号将受到激光条件和等离子体条件的影响。

# 回顾过去 10 年的串联四极杆 ICP-MS：技术的变革，性能的飞跃

Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

## ICP-MS/MS 开发背景

单四极杆 ICP-MS 是一种非常强大的技术，可进行快速的多元素分析，具有低检测限和宽动态范围。到 2010 年，已基本克服该技术在常规应用中的重大局限性：基质耐受性和谱图重叠。那时，可以使用气溶胶稀释技术对溶解态固体含量在百分级的样品进行常规分析，而氦 (He) 模式碰撞/反应池 (CRC) 可消除常见的多原子离子，提高准确性。

但是，即使使用高效的 He 池模式，一些谱图干扰也会影响某些苛刻的应用的性能。这些棘手的干扰问题包括来自多原子离子的高强度背景、同质异位素重叠、双电荷离子干扰和峰尾重叠。

从理论上讲，可以使用单四极杆 ICP-MS 的 CRC 中的反应池气体来消除其中一些干扰。但这类仪器无法完全控制反应化学过程。为充分发挥 CRC 方法使用反应池气体的全部潜能，需要采用新的 ICP-MS 配置。

## 2012 年安捷伦 ICP-MS/MS 发布的影响

2012 年在亚利桑那州图森举行的冬季等离子体光谱学会议上，Agilent 8800 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 发布。8800 广受好评，荣获多个高含金量的行业奖项。其中包括：IBO 2012 展会精选产品；2012 年度 ACCSI 优秀新型科学仪器产品；SelectScience 2012 年度最佳新型光谱产品；R&D 2013 年度百大分析仪器奖。

新仪器在苛刻应用中提高性能的潜力迅速显现，还引起了 ICP-MS 用户和分析界更大范围内的极大兴趣。紧接着发布了方法，2013 年出版了第一版安捷伦 [ICP-MS/MS 应用手册](#)。之后定期更新，2022 年下半年将发布第 5 版。



图 1. ICP-MS/MS 应用手册，第 5 版，将于 2022 年出版

用户出版物也很快开始出现，自 2017 年以来，安捷伦一直在维护使用 Agilent 8800 或 8900 ICP-MS/MS 的出版物的[在线参考书目](#)。

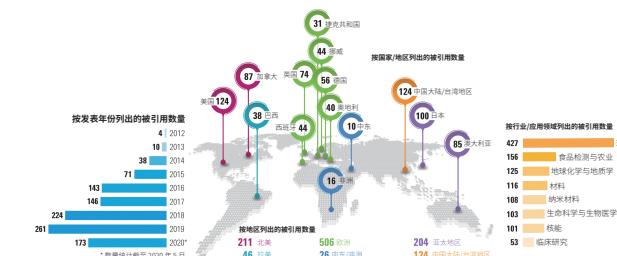


图 2. 交互式在线安捷伦 ICP-MS/MS 参考书目

这些出版物的范围非常广泛，涵盖了多种行业和样品类型。许多论文侧重于“困难级”分析物（如 Si、P 和 S）在生命科学、临床研究和制药等研究领域的应用。ICP-MS/MS 也用于半导体、材料、地球化学、核能、食品和环境分析等。更新的 ICP-MS/MS 参考书目目前包含 1700 多篇引文，并将在 2022 年发布。

# 使用 ICP-MS/MS 执行 MS/MS 操作：自 2012 年以来重新定义 ICP-MS 反应模式性能

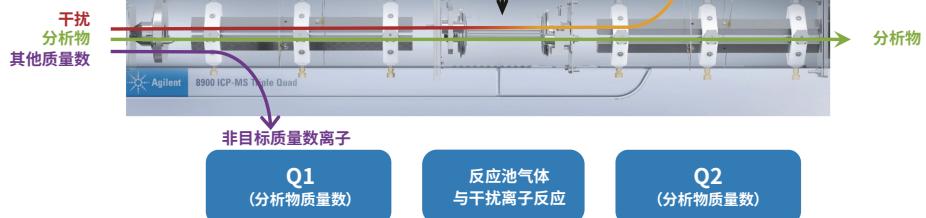
Ed McCurdy 和 Glenn Woods, 安捷伦科技有限公司

## 串联质谱的原理

串联质谱 (MS/MS) 是有机质谱中众所周知且广泛使用的技术, 用于研究有机分子的结构。MS/MS 配置多种多样, 其中串联四极杆 MS (MS/MS 或 TQ) 与 ICP-MS 相关度最高。在有机 MS/MS 质谱中, 第一个质量分析器四极杆 Q1 会选择目标母离子的质量数。所选离子通过碰撞池进行碎裂。然后, 通过第二个质量分析器 Q2 (如果碰撞池也使用四极杆, 则为 Q3) 选择生成的碎片离子并传递给检测器。

ICP-MS 测量元素离子, 因此分析物离子不会碎裂。相反, ICP-MS/MS 的反应池通常充满反应性气体, 分析的目的是将母离子与其他所有谱图重叠分开。

### MS/MS 原位质量测量可消除干扰。



### MS/MS 质量转移测量可避开干扰。



图 1. ICP-MS/MS 操作模式。上图: 原位质量测量。分析物不具有反应性, 并保持其原始质量数。干扰离子发生反应并被电中和或转移至不同的质量数。Q2 设为原始分析物质量数, 因此干扰子离子被剔除。下图: 质量转移测量。分析物离子可参与反应, 并形成不同质量数的反应子离子, 避免与原位质量重叠

ICP-MS/MS 的原理是基于母 (分析物) 离子和所有原位质量干扰离子的反应性差异, 因此不同的应用会使用不同的反应气体。

## ICP-MS/MS 操作模式

图 1 显示了 ICP-MS/MS 的操作模式:

- 原位质量测量:** 分析物母离子不与反应池气体反应, 因此保持其原始质量数。与分析物质量数重叠的干扰离子会发生反应, 因此被电中和或转移至不同的质量数
- 质量转移测量:** 分析物母离子会发生反应, 因此转移至新的子离子质量数。干扰离子不发生反应, 因此保持其原始质量数。Q2 设为分析物子离子质量数, 因此避免了原位质量重叠

反应池气体可与单四极杆或带通 ICP-MS 结合使用。但是, 如果没有 Q1 质量过滤器, 非目标质量数离子会进入反应池, 导致不可预测的化学反应, 可能会产生新的子离子重叠。ICP-MS/MS 使用双重质量选择来控制反应池过程, 即使对于复杂、多样化的样品也能得到可靠一致的反应模式结果。

任何 ICP-MS 都需要良好的基础性能 — 等离子体稳定, 在整个质量数范围内具有高灵敏度, 以及通过氦碰撞模式对多原子干扰实现出色控制。但 MS/MS 使分析人员能够可靠地使用反应池气体, 这为 ICP-MS 开辟了新的前景。MS/MS 反应气体方法可以消除高强度多原子干扰, 提高许多分析物的检测限, 包括以前 ICP-MS 难以分析的 Si、P 和 S 等元素。ICP-MS/MS 还可以处理其他类型的谱图重叠, 例如同质异位素重叠、双电荷离子重叠和峰尾重叠, 所有这些都难以使用传统的 ICP-MS 处理。

## ICP-MS/MS 性能图示

MS/MS 原位质量测量的示例如图 2 所示。该方法使用 NH<sub>3</sub> 反应气体来分离 Hg-204 在 Pb-204 上的同质异位素重叠, 从而可以在不受重叠干扰的情况下测量 Pb 次要同位素。地质年代学中某些 Pb 同位素比值测量需要测量 Pb-204 同位素。分离同质异位素重叠对于 ICP-MS 用户非常有用, 在地球化学、核科学和环境监测中实现了许多创新应用。

图 3 显示了 MS/MS 质量转移方法, 使用 O<sub>2</sub> 反应池气体在低浓度下测量硫。O<sub>2</sub> 反应气体将 S<sup>+</sup> 分析物离子转化为 SO<sup>+</sup> 子离子 ( $^{32}\text{S}^+ \rightarrow ^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ), 因此在 m/z 48 处测量 S 的主要同位素。使用 MS/MS, Q1 会剔除质量数 48 处的现有离子 ( $^{48}\text{Ca}^+$ 、 $^{48}\text{Ti}^+$ 、 $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  等), 因此不会与 SO<sup>+</sup> 子离子重叠。

## 结论

10 年前串联四极杆 ICP-MS 的开发极大地扩展了 ICP-MS 的能力。安捷伦 ICP-MS/MS 方法为 ICP-MS 用户带来了许多激动人心的新应用前景。

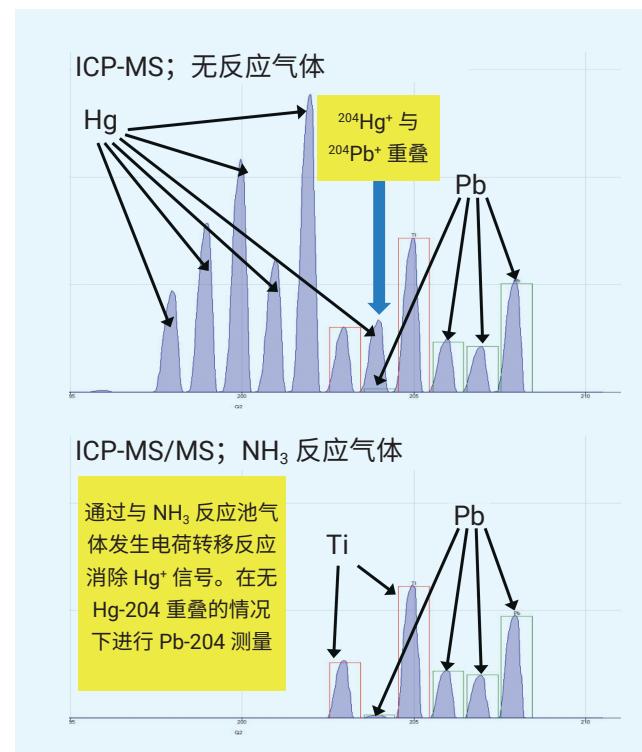


图 2. 上图：单四极杆 ICP-MS。Pb-204 与 Hg-204 重叠。下图：ICP-MS/MS。通过与 NH<sub>3</sub> 反应池气体发生电荷转移反应中和 Hg 信号。Pb-204 在原位质量模式下测得

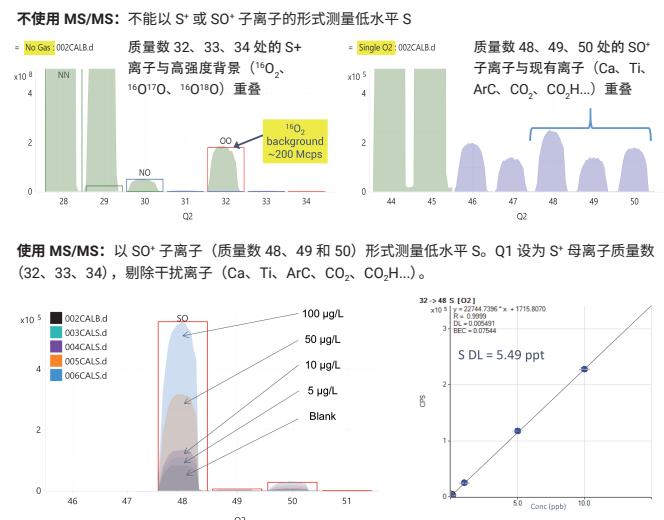


图 3. 上图：单四极杆 ICP-MS。由于存在高强度背景, S 分析很困难。O<sub>2</sub> 反应模式由于 SO<sup>+</sup> 子离子质量数处存在离子而不能得到良好的结果。下图：ICP-MS/MS。O<sub>2</sub> 反应气体成功用于低水平 S 分析

## 更多信息

Agilent 8800 和 8900 ICP-MS/MS 应用手册, 安捷伦出版物, 5991-2802EN

# 安捷伦培训中心的安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 在线学习路径

Alan Lynch 和 Jandee Kahl, 安捷伦科技有限公司

## 安捷伦 ICP-MS 的自定进度在线学习

您是否希望了解如何充分利用安捷伦 ICP-MS 系统的强大功能？了解安捷伦培训中心针对单四极杆（7800、7850、7900）和串联四极杆（8800、8900）仪器，完整的自定进度安捷伦 ICP-MS 系统在线学习路径。课程内容适合使用 ICP-MS MassHunter 4.6 及之前版本、或更新版本 5.1 的初学者到中级水平分析人员。

单四极杆和串联四极杆 ICP-MS 系统的学习路径精心组织了您的在线学习，以合理、有序的步骤呈现关键信息。模块包括对 ICP-MS 基本原理的介绍、对仪器每个部分功能的说明，以及典型软件操作的应用实例。

了解批处理创建、优化、数据处理和审查，以及维护和故障排除。您可以坐在仪器前观看自定进度的课程，尽可能提高学习效率。通过掌握分析软件并使用高级功能来提高样品通量，从而提高实验室分析效率。

对于所有想要更好地控制学习环境的人来说，自定进度的在线课程提供了更为灵活便捷的培训选项。完成单个在线学习模块的平均时间为 20 min，大多数课程都包含知识测验，帮您确认自己的理解程度。购买后可立即查看每门课程的全部内容，也可以按自己的时间计划在一段时间内学完一门课程。可考虑与您的经理合作，设计符合您实验室未来需求的学习课程，同时表明您拓展 ICP-MS 知识、精进职业生涯的意愿。

The screenshot shows the Agilent University homepage with a navigation bar at the top. Below the navigation, there's a main content area with several course modules listed. The first module is titled 'Agilent 7800/7850/7900 ICP-MS with MassHunter'.

- 1) ICP-MS Techniques:** This introductory course helps users understand the basics of ICP-MS.
- 2) ICP-MS Operator:** Designed for beginners and intermediate operators to learn about hazards and safety.
- 3) ICP-MS Instrumentation:** Provides a detailed tour of Agilent 7800 and 7900 ICP-MS systems.
- ICPMS-02EN-1010e - Agilent ICP-MS with MassHunter: An Introduction to ICP-MS**
- ICPMS-02EN-1030e - Agilent ICP-MS with MassHunter: Analysis Considerations**
- ICPMS-02EN-1020e - Agilent 7800/7900 ICP-MS with MassHunter: ICP-MS Hazards and Safety Practices**
- ICPMS-7900-1000e - Agilent 7800/7900 ICP-MS with MassHunter: System Overview**
- ICPMS-MULTI-2130e - Agilent ICP-MS with MassHunter: Integrated Sample Introduction System (ISIS)**

图 1. 安捷伦培训中心的单四极杆 ICP-MS 自定进度学习模块

## 注册安捷伦培训中心以访问课程

大多数课程需要用户购买[培训信用值](#)才能访问。您可以单独购买课程信用值，也可以使用安捷伦培训中心 ePass 节省费用。使用 ePass 可以无限次访问所有产品线的内容。安捷伦培训中心 ePass 提供 3 个月（600 个培训信用值）和 1 年（1200 个培训信用值）选项。使用[培训信用值转换工具](#)根据您的位置估算信用值成本。最好在笔记本电脑、台式机或平板电脑屏幕上查看学习模块。不建议使用移动设备。查看[自定进度学习参与指南](#)，获取有关注册和查看课程的帮助。

注：即使您已经拥有 Agilent.com 账户，也需要在安捷伦培训中心创建一个单独的账户来注册培训课程。

通过以下链接访问和注册安捷伦 ICP-MS 学习路径：

[配备 MassHunter 的 Agilent 7800/7850/7900 ICP-MS](#)

[配备 MassHunter 的 Agilent 8800/8900 串联四极杆 ICP-MS](#)

# Agilent Cool Clear：使用专门配制的冷却液保护您的 ICP-MS 冷却回路

Gareth Pearson, 安捷伦科技有限公司

## 在质谱仪的冷却回路中使用合适冷却液的重要性

为确保得到理想的仪器性能并避免计划外停机，应在质谱仪的冷却器或热交换器中使用专用的混合冷却液。市售冷却液、自来水、去离子水不包含实现理想冷却回路性能所需的缓蚀剂和其他化学物质。如果没有含量适当、混合恰当的缓蚀剂化学物质，冷却水回路会发生腐蚀，并积聚沉积物。沉积物会降低冷却效率，甚至导致堵塞，引发意外停机。



图 1. Agilent Cool Clear 冷却液，部件号 5799-0037。该包装内包括 2 加仑冷却液，含有缓蚀剂，结合高纯度水和澄清剂，以保护质谱仪的冷却回路

## 冷却液比较

比较 Agilent Cool Clear 与不含任何缓蚀剂的未经批准的冷却液。图 2 (左) 为使用非安捷伦冷却液两个月后，安捷伦 ICP-MS 的冷却水歧管。在冷却水中鉴定出 Cu 和 Zn 腐蚀产物，并在歧管的内表面观察到沉积物。图 2 (右) 显示了与 Agilent Cool Clear 结合使用 3.5 个月后的歧管。冷却水歧管内表面没有可见的腐蚀迹象，证实 Cool Clear 可提供出色的保护作用。

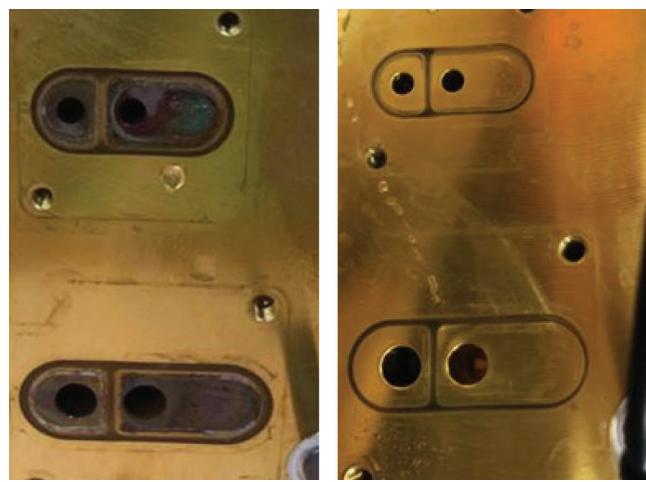


图 2. ICP-MS 冷却水歧管运行数月后，其中冷却回路使用了不同类型的流体。左图：使用未经批准的冷却液运行两个月后。右图：使用 Agilent Cool Clear 运行 3.5 个月后

建议每年更换一次 ICP-MS 冷却液。安捷伦服务工程师会在仪器预防性维护服务过程中进行冷却液更换。

了解更多信息：安捷伦技术简报，[5994-4576ZHCN](#)

您是否充分发挥了 ICP-MS 的潜力？观看此自选网络研讨会，了解安捷伦 ICP-MS 专家提供的一些实用窍门与技巧



## 了解如何简化 ICP-MS

在正确的时间获得正确的信息可以帮助您提高实验室的工作效率。根据用户反馈，安捷伦开发了直观且功能强大的软件、一系列易安装设备和完整分析工作流程，可简化安捷伦 ICP-MS 的运行。

在 1 小时的网络研讨会期间，安捷伦专家将分享相关信息，使您的 ICP-MS 应用运行和仪器维护更简单。

- 了解安捷伦易安装设备如何简化您的工作流程
- 了解可针对样品类型帮助您优化 ICP-MS 配置的选择工具
- 更好地了解 ICP-MS MassHunter 软件功能
- 了解可简化 ICP-MS 工作流程的软件工具和省时技巧

**主讲人：**Gareth Pearson，ICP-MS 备件产品经理；Glenn Woods，ICP-MS MassHunter 产品经理；James Dellis，备件产品开发的研发应用化学家

链接至由 SeparationScience 主办的网络研讨会录制视频：

[了解如何简化 ICP-MS \(sepscience.com\)](#)

## 最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **应用简报：**ICP-MS Analysis of Trace and Major Elements in Drinking Water According to US EPA Method 200.8（根据美国 EPA 方法 200.8 对饮用水中的痕量和主要元素进行 ICP-MS 分析），[5994-4744EN](#)
- **应用简报：**使用 ICP-MS 和 Agilent Mass Profiler Professional 软件判别茶叶的原产地，[5994-4583ZHCN](#)
- **应用简报：**Analysis of Undiluted Seawater using ICP-MS with Ultra High Matrix Introduction (UHMI) and Discrete Sampling (DS)（使用具有超高基质进样 (UHMI) 和不连续进样 (DS) 功能的 ICP-MS 分析未稀释海水），[5994-4467EN](#)
- **应用简报：**Evaluation of the Elemental Content of a Single Cell using Fast Time-Resolved Analysis (TRA) ICP-MS（使用快速时间分辨分析 (TRA) ICP-MS 进行单细胞元素含量评估），[5994-4460EN](#)
- **应用简报：**Analysis of Platinum Group Elements (PGEs), Silver, and Gold in Roadside Dust using Triple Quadrupole ICP-MS（使用串联四极杆 ICP-MS 分析路边粉尘中的铂族元素 (PGE)、银和金），[5991-6768EN](#)
- **技术简介：**The ICP-MS Vacuum Interface（ICP-MS 真空接口），[5994-4695EN](#)
- **技术简介（最新）：**安捷伦 I-AS Clean 自动进样器，[5988-2992ZHCN](#)

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。