

2022 年 11 月，第 90 期



第 1 页

全新样品类型、新应用和最新版 ICP-MS 软件

第 2 页

根据 US FDA EAM 4.7 对替代蛋白中的重金属和其他痕量元素进行 ICP-MS 分析

第 3 页

Agilent ICP-MS MassHunter 软件 5.2 版的新功能和特点

第 4-5 页

半导体级 NMP 中溶解态和颗粒物污染的超痕量分析

第 6-7 页

ICP-MS MassHunter 中新的多次进样化合物无关校准曲线法以及求和至 100% 功能

第 8 页

欧洲冬季会议。最新 ICP-MS 出版物。

全新样品类型、新应用和最新版 ICP-MS 软件

安捷伦 ICP-MS 期刊第 90 期包括安捷伦最新网络研讨会综述，内容涉及替代蛋白行业以及为其提供支持的分析方法的要求。

我们还介绍了最新的 5.2 版 Agilent ICP-MS MassHunter 软件，并总结了新版本支持的新功能、兼容性和部分应用。

单纳米颗粒分析现在可以测量每个样品中几乎不限数量的纳米颗粒分析物。用于色谱分析的化合物无关校准曲线法现在支持多次进样校准。最后，还提供了一种新功能可将测得的信号归一化至 100%，这有助于提高基质匹配校准不可用的激光剥蚀应用的准确度。



图 1. Agilent 7900 ICP-MS 和显示最新版 Agilent ICP-MS MassHunter 软件的工作站

根据 US FDA EAM 4.7 对替代蛋白中的重金属和其他痕量元素进行 ICP-MS 分析

网络研讨会综述, Jenny Nelson 和 Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

对植物性蛋白质和其他非动物源性蛋白质的需求

人口的不断增长和经济的日益繁荣推动着许多国家/地区对肉类的需求。与此同时, 许多人越来越意识到减少肉类摄入对健康的好处, 并且越来越关注规模化畜禽养殖对环境的影响。这就导致了替代蛋白需求的增加, 包括植物和藻类、真菌、昆虫和培养(实验室培育)肉类。

食品行业正在通过开发新产品来应对这一需求, 其中许多产品采用了新的成分和工艺。与传统的食品生产一样, 必须对这些新型食品进行污染物监测, 包括重金属和其他痕量元素, 以确保消费者安全和营养品质。

替代蛋白食品的 ICP-MS 分析

虽然目前尚未建立针对替代蛋白的法规, 但现有的食品规章制度包含适用的方法。例如, 美国 FDA 元素分析手册 (EAM) 4.7(1) 规定了在微波消解后测定食品中的砷、镉、铬、铅、汞和其他元素的 ICP-MS 方法。EAM 4.7 可用于替代蛋白的多元素分析, 安捷伦专家 Tarun Anumol、Jenny Nelson 和 Peter Riles 在最近的一次网络研讨会中进行了相关介绍。可通过以下链接观看: [测量替代蛋白中的重金属和其他元素](#)

在该网络研讨会中, Tarun 介绍了替代蛋白市场的现状和预测增长, 并讨论了非动物性蛋白质的主要来源。Jenny 和 Peter 随后阐明了食品中营养成分和潜在毒性痕量元素的分析要求。接着, 他们详细介绍了可用于替代蛋白分析的 ICP-MS 方法。



Jenny 展示了 Agilent 7850 ICP-MS 方法对 EAM 4.7 的验证结果, 以及 48 小时的常规分析数据。此外, 她还展示了用于培养肉类的细胞培养基的结果 (2)。食品生产商监测细胞培养基中的营养元素水平和痕量元素浓度, 确保这一昂贵的资源得到充分利用。

Peter 展示了非肉类蛋白质产品的 ICP-MS 数据, 包括蟋蟀粉、灵芝菇、去皮杏仁粉和豆粉。目前还没有这些样品类型的有证标准物质, 但其他食品 CRMs 获得的加标回收率和准确结果已经证实了这种方法的性能。

结论

替代蛋白市场正在迅速增长, 生产商和监管机构需要经过验证的方法来确保产品质量和安全性。适用于痕量元素分析的方法包括 EAM 4.7 ICP-MS 法。

参考文献

1. Patrick J. Gray, William R. Mindak, John Cheng, US FDA Elemental Analysis Manual, 4.7, Final version 1.2 (February 2020), accessed September 2022, <https://www.fda.gov/media/87509/download>
2. Determination of Heavy Metals and Trace Elements in Alternative Meats Per EAM 4.7 Method for ICP-MS (根据 EAM 4.7 ICP-MS 方法测定肉类替代品中的重金属和痕量元素), 安捷伦出版物, [5994-5181EN](#)

Agilent ICP-MS MassHunter 软件 5.2 版的新功能和特点

Glenn Woods 和 Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

新版 ICP-MS MassHunter 软件

Agilent ICP-MS MassHunter 软件为安捷伦 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 系统提供仪器控制和数据分析 (DA)。最新的 5.2 版 ICP-MS MassHunter 于 2022 年 9 月发布。ICP-MS MassHunter 5.2 支持所有现有的 7850 和 7900 单四极杆 ICP-MS 以及 8900 ICP-MS/MS 系统，并且与 7700 和 7800 ICP-MS 以及 8800 ICP-MS/MS 仪器兼容。

新版 ICP-MS MassHunter 包括用于集成控制安捷伦 LC 和 GC 系统的更新版驱动程序。现在提供对 Agilent 7890 和 8890 气相色谱系统的直接控制。

ICP-MS MassHunter 5.2 还能够监测和控制 Agilent Durachill 水冷却器 (G8414A)。该软件提供冷却器状态 (离线、待机、运行)、设定温度的控制以及错误状态 (如冷却液液位低) 的实时读数。还支持由 ICP-MS 状态触发的冷却器自动开启和关闭。

5.2 版的新功能

ICP-MS MassHunter 5.2 版以 5.1 版中推出的最新简化用户界面为基础，具有一系列改进功能和新功能，包括：

支持用于色谱分析的多次进样化合物无关校准曲线法 (CIC)

在 ICP-MS 色谱方法中，可以使用化合物无关校准曲线法 (CIC) 对未知化合物进行校准，该方法通过测量几种不同化合物的元素响应生成校准曲线。

在 ICP-MS MassHunter 5.2 中，可以通过多种化合物创建 CIC 校准曲线，即使它们通过不同的样品进行测量也是如此。对未知峰进行查找和积分的可选功能也得到了改进。

进一步改进纳米颗粒 (NP) 分析

之前版本的 ICP-MS MassHunter 只能测量样品 NP 中的 16 种元素。而在 5.2 版软件中，分析人员可以设置单 NP (sNP) 方法来采集几乎不限数量的元素的信息。只需一次样品瓶进样即可依次进行元素的测量。

5.2 版本的其他改进功能包括：

- 使用新的用户界面定义分析物列表和校准信息。显示器可以在简单视图和详细视图之间切换
- 能够将测量数据校正为总和 100%，这对于激光剥蚀非常有用
- 改进数据安全性工作流程，使其符合 FDA 的安装要求
- 改进了对建立 LAN 连接的支持。

如需了解更多信息，请访问：[安捷伦 ICP-MS 软件 | 安捷伦](#)

ICP-MS MassHunter 5.2 兼容性

除了已经列出的 ICP-MS 主机外，ICP-MS MassHunter 5.2 版还兼容：

- Windows 10 Pro 或企业版 (64 位) v.21H2
- Microsoft Excel。虽然 ICP-MS MassHunter 不需要 Excel，但它与 32 位 Excel 2021 完全兼容。还支持 Excel 2019
- 安捷伦和第三方* 自动进样器和附件 (* 使用附件供应商提供的插件)
- Agilent 7890 和 8890 气相色谱系统以及 7693 自动进样器。需要可选的色谱软件模块
- 大多数 Agilent 1100 和 1200 系列 HPLC 模块和外围设备。需要可选的色谱软件模块
- 安捷伦法规认证软件、OpenLab Server 以及 ECM XT 2.6/2.7、ECM 3.5/3.6 和 SDA B.02.02

半导体级 NMP 中溶解态和颗粒物污染的超痕量分析

Yoshinori Shimamura, 安捷伦科技有限公司, 日本东京。样品分析由安捷伦与日本富士胶片和光纯药株式会社的 Kakeru Usuba、Naoki Katano 和 Takao Shibasaki 合作完成

半导体化学品的痕量分析

半导体制造商努力开发新型材料和工艺来提高微电子设备的性能, 同时减小设备尺寸、降低功耗并减少热量生成。这些进步需要不断提高生产过程中制程化学品的纯度。自 2012 年推出串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 以来, 其已被公认为监测半导体化学品中元素污染的标准技术。

在集成电路 (IC) 制造过程中, 需要经常监测溶解态元素的浓度水平。而半导体制造商和化学品供应商还必须控制颗粒物污染, 特别是可能导致电路缺陷和设备故障的金属颗粒, 包括纳米颗粒 (NPs)。NPs 可能来自于原料和工艺设备。

SEMI 制定并发布了支持半导体行业要求的规范和检测方法, 包括评估超纯水中颗粒物污染水平的方法 (1)。一些半导体制造商已经在使用激光颗粒计数器等技术定期监测颗粒物污染水平。但颗粒计数器无法鉴定 NPs 中包含哪些元素, 而这无疑是行业首先需要考虑的问题。

ICP-MS 可以使用单颗粒 (sp-)ICP-MS 技术测量 NPs 的数量、粒径和组成。NP 分析的关键要求是极高的灵敏度和快速采集。高灵敏度 (或者更准确地说, 高信噪比 (S/N)) 对于区分高于背景的单 NP 计数至关重要。快速数据采集能够在每个 NP 通过等离子体时发生分解而产生的短寿命信号脉冲期间采集多个测量数据。

溶解态和颗粒污染物分析

安捷伦 ICP-MS 系统提供快速、灵敏的 NP 分析以及溶解态元素定量, 为半导体实验室提供全面的分析解决方案。从 Agilent ICP-MS MassHunter 软件 5.2 版开始, 分析人员现在可以设置 spICP-MS 方法来监测每个样品的 NPs 中几乎不限数量的分析物, 如图 1 所示。在各自的理想条件下, 依次测量不同的 NP 元素。

Batch - nano3.b					
Select Elements Select RM Mass Tune Mode: <All>					
Tune Mode	#1: H2 Si	#2: H2 Fe	#3: No Ga...	#4: No Ga...	#
Stabilization Time [sec]	0	5	20	5	
Total Acq Time: 485.000 sec					
Mass	Element Name	Monitor	Monitor	Monitor	Monitor
27	Al	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
28	Si	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
47	Ti	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
55	Mn	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
56	Fe	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

图 1. Agilent ICP-MS MassHunter 5.2 的单颗粒采集设置

半导体制造方面的进步意味着新标准的制定速度往往无法跟上行业实践的步伐。例如, 现行的 SEMI C33-0213 3 级标准于 2013 年发布, 其中规定最高纯度的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的污染物浓度为 5 ppb 或更高 (2)。但在实际生产中, 化学品供应商和 IC 制造商已将 NMP 中的污染物浓度降至 20 ppt 以下, 比 3 级标准低几个数量级。

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测量日本富士胶片和光纯药株式会社提供的 EL (用于电子行业) 和 SP (Supreme Pure, 超纯) 级 NMP 样品中的溶解态污染物和 NPs (3)。使用标准加入法 (MSA) 定量分析 54 种溶解态元素的浓度, 其中包括 SEMI C33-0213 中列出的所有 22 种元素 (4)。

NMP 的多元素 NP 表征

在初步筛查采集以识别潜在的颗粒污染物后，建立多元素 NP 方法，使用 spICP-MS 测量两种级别的 NMP 中包含 14 种元素的颗粒。使用 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 进行分析。图 2 显示了在两种样品中测得的颗粒中检测到的元素的粒径分布。SP 级样品中的颗粒数量更少并且不包含大颗粒，证明这种高品质试剂具有更高的纯度。

结论

安捷伦 ICP-MS/MS 是用于监测半导体制造制程化学品中溶解态元素污染的标准技术。新的软件改进扩展了用于常规监测颗粒污染的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 的多元素 NP 分析能力。

8900 ICP-MS/MS 实现了超高灵敏度、超低背景、快速时间分辨数据采集以及出色的质谱干扰控制的独特组合。这些功能使 8900 成为监测先进半导体制造中使用的高纯度制程化学品中超低浓度污染物和 NPs 的理想工具。

参考文献

1. SEMI F104 - Test Method for Evaluation of Particle Contribution of Components Used in Ultrapure Water and Liquid Chemical Distribution Systems
2. SEMI C33-0213 - Specifications for n-Methyl-2-Pyrrolidone, accessed September 2022, <https://store-us.semi.org/products/c03300-semi-c33-specifications-for-n-methyl-2-pyrrolidone>
3. High-purity Solvent and Acid, FujiFilm Wako Pure Chemical Corporation, accessed October 2022, <https://labchem-wako.fujifilm.com/us/category/00282.html>
4. 使用 ICP-MS/MS 对 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 进行元素和颗粒分析，5994-5365ZHCN

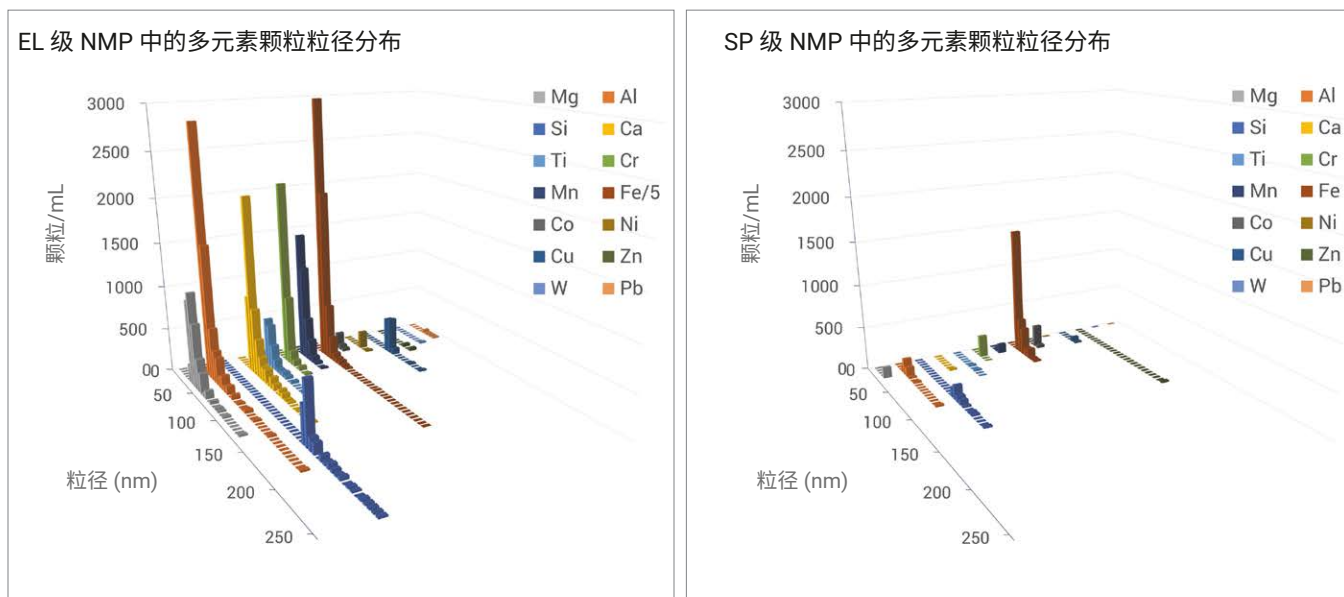


图 2. 两种级别的 NMP 中 14 种元素的金属颗粒粒径分布：EL（用于电子行业）和 SP（Supreme Pure，超纯）级。请注意，为了和其他元素采用相同刻度绘制，EL 级 NMP 中测得的 Fe 颗粒数量为除以 5 之后的结果

ICP-MS MassHunter 中新的多次进样化合物无关校准曲线法以及求和至 100% 功能

David Gemeinder, Matthias Steiner, Simon Treu, Christian Wolf 和 Peter Leonhard, 默克集团, 德国达姆施塔特; Naoki Sugiyama, Ed McCurdy 和 Glenn Woods, 安捷伦科技有限公司

5.2 版软件中的高级应用功能

Agilent ICP-MS MassHunter 软件的每一个新版本都增加了新的特征和功能, 并且通常还简化了工作流程并改进了附件和外围设备的集成。ICP-MS MassHunter 5.2 版涉及多项改进, 包括:

- 扩展了单纳米颗粒功能, 可以测量每个样品中几乎不限数量的分析物 (见另一篇文章)
- 增强的化合物无关校准曲线法功能, 可以使用在多次进样中测得的不同化合物数据
- 新的“归一化至 100%”功能, 可以对实测浓度进行校正, 从而得到相对于所有测量元素之和的整体结果

多次进样化合物无关校准曲线法

ICP-MS 被用作许多元素形态分析应用的检测器, 通常与 HPLC (LC-ICP-MS) 或气相色谱 (GC-ICP-MS) 联用。ICP-MS 具有许多优点, 包括超高的灵敏度、超低且均匀的背景、几乎覆盖所有元素以及宽动态范围。

此外, ICP-MS 作为色谱检测器的一个独特优势在于, ICP 等离子体离子源在非常高的温度下运行。这一高温条件意味着, 不管每种目标化合物的结构和化学性质如何, 等离子体都可以为其中包含的元素提供一致的电离。这意味着 ICP-MS 不会受到其他色谱检测器中常见的限制, 即每种目标化合物必须根据该化合物的特定标准品进行校准。非特异性或化合物无关校准曲线法 (CIC) 基于每种化合物中杂元素的 ICP-MS 信号。例如, 有机磷农药甲拌磷 ($C_7H_{17}O_2PS_3$) 同时含有 P 和 S。任何含有已知含量元素的化合物都可以用作标样, 用于校准其他含有相同元素的未知化合物或未校准化合物。

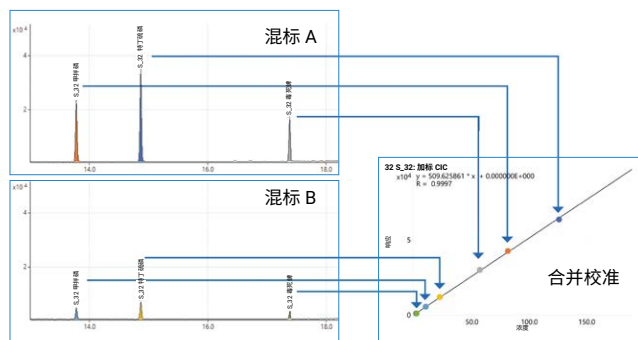


图 1. 多次进样 CIC 来自多次进样中测得的不同化合物的元素信号

CIC 的原理如图 1 所示, 含硫化合物 (在质量数 32 处测量) 的 ICP-MS MassHunter 设置界面如图 2 所示。

Le...	Level Co...	Data File Na...	Compound Name
1	10.32	003SMPL.d	S_32 Ethoprop
2	77.93	003SMPL.d	S_32 Phorate
3	126.73	003SMPL.d	S_32 Terbufos
4	51.95	003SMPL.d	S_32 Chlorpyrifos
5	13.2	004SMPL.d	S_32 Iodofenphos
6	2.06	004SMPL.d	S_32 Ethoprop
7	15.59	004SMPL.d	S_32 Phorate
8	25.35	004SMPL.d	S_32 Terbufos
9	10.32	004SMPL.d	S_32 Chlorpyrifos
10	2.64	004SMPL.d	S_32 Iodofenphos
11			

图 2. ICP-MS MassHunter 中质量数 32 (S) 的多次进样 CIC 设置表

可以结合来自不同标样的多个化合物数据, 从而提供 CIC “元素响应” 校准, 在本例中是基于 ^{32}S 信号。

CIC 可用于校准任何含硫化物, 如图 3 所示。

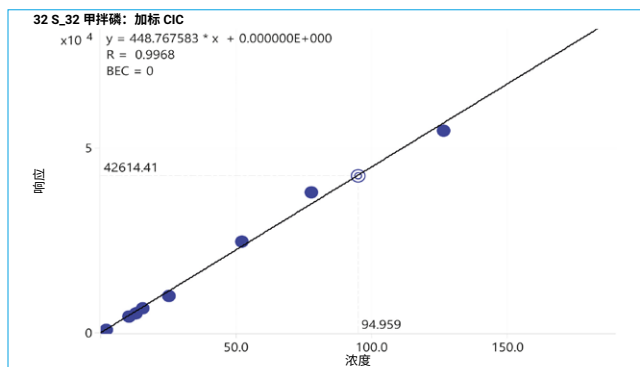


图 3. 十点多次进样 CIC, 根据两个标样中的硫响应 (每个标样中含有 5 种含硫化物) 对甲拌磷进行定量分析

用于激光剥蚀的归一化至 100% 功能

在激光剥蚀 (LA-)ICP-MS 应用中, 分析往往涉及所有元素, 包括基体元素。这使用户可以选择将所有实测浓度归一化至 100%, 与使用简单的内标校正法相比, 这可以对可变剥蚀率进行更准确的校正。

该校正使用加载项 (在数据分析 (DA) 工具菜单中激活) 来控制校正和设置校准, 如图 4 所示。

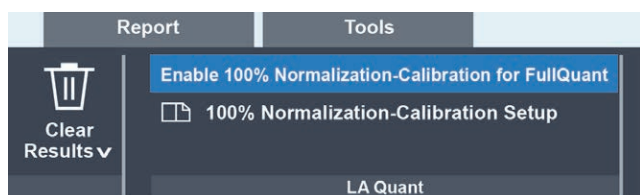


图 4. ICP-MS MassHunter 5.2 版中启用的 100% 归一化功能

ICP-MS 测量元素信号, 而样品中的元素通常不以其元素形式存在。例如, 玻璃中的硅以 SiO_2 的形式存在。Si 的原子量为 32.07, O 的原子量为 16, 因此 SiO_2 仅一半质量 (32/64) 为 Si 元素。为了提供 100% 准确校正, DA 计算必须能够将元素信号转换为化合物浓度, 反之亦然。在设置中, 只需要用户在校准表中输入实际的化合物, 便可在归一化过程中进行转换。

全新的 100% 归一化功能用于分析根据 NIST 612 玻璃标准化的有证标准物质 ERM-EB385 纯铜中的痕量元素。在 Cu CRM 中测得的浓度经过 100% 归一化后如表 1 所示, 同时还列出了相对于标准值的回收率。

表 1. 使用 100% 归一化获得的铜 CRM 结果 (ppm) 和回收率

元素	标准值	100% 归一化后	回收率 (%)
Cu		999543 (99.95%)	
Ag	28.6	28.24	98.7
Al	28.6	28.06	98.1
As	11.4	11.85	103.9
Bi	5.81	4.6	79.2
Cd	5.8	6.71	115.7
Co	6.93	5.89	85.0
Cr	9.81	8.14	83.0
Fe	45.4	40.53	89.3
Mg	29.1	24.59	84.5
Mn	10.1	8.24	81.6
Ni	11.9	11.17	93.9
P	12.9	13.48	104.5
Pb	11.3	10.28	91.0
S	31.3	27.25	87.1
Sb	19.1	20.75	108.6
Se	7.2	4.47	62.1
Sn	18	15.97	88.7
Te	10	11.74	117.4
Ti	3.83	3.41	89.0
Zn	58	66.4	114.5

表 1 中的结果表明, 对纯铜 CRM EB385 中的认证元素实现了准确的定量分析。在不使用基质匹配标样的情况下, 几乎所有回收率都在 80%–120% 之间。全新的 100% 归一化功能大大简化了 LA-ICP-MS 应用的校准策略。

结论

最新版 ICP-MS MassHunter 软件具有多种新功能, 可提高在常规应用中的功能性和实用性。此外, 新的单 NP 功能、多次进样 CIC 和 100% 归一化功能提高了 NP、色谱和 LA 应用的性能和灵活性。

欧洲冬季等离子体光谱化学会议，斯洛文尼亚卢布尔雅那， 2023 年 1 月 29 日至 2 月 3 日

安捷伦科技公司原子光谱团队将参加在卢布尔雅那举办的 2023 年度冬季等离子体光谱化学会议，期待您加入我们 <https://ewcps2023.si/>



安捷伦将展示一系列 ICP-MS 和 ICP-OES 应用的技术海报，包括：

- 可再生能源和锂离子电池技术
- 新型非动物源性替代蛋白来源及其安全性
- 测量高纯度化学品和材料中超低含量的溶解态和颗粒污染物

您还有机会通过午餐研讨会等社交活动与安捷伦技术和应用专家以及专业用户进行非正式讨论。在未来的交流中了解更多详细信息。

我们期待在 2023 年 1 月的会议中看到更多的安捷伦 ICP-MS 和 ICP-OES 用户！

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **Spectroscopy 精选文章：** Agilent 7900 for seawater analysis, Spectroscopy Supplement, September 1, 2022, 37, S9, 16–22, [ICP-MS Configuration and Optimization for Successful Routine Analysis of Undiluted Seawater](#)
- **应用简报：** 根据 EAM 4.7 ICP-MS 方法测定肉类替代品中的重金属和痕量元素，[5994-5181EN](#)
- **应用简报：** 利用 ICP-MS 对化学成分明确的细胞培养基进行元素分析，[5994-5355ZHNCN](#)
- **应用简报：** 使用单颗粒 (sp)ICP-MS 表征烃类基质中的合成铁纳米颗粒，[5994-5322EN](#)
- **应用简报：** 使用 ICP-MS 分析澳大利亚粮食出口货物中的含溴农药残留，[5994-5349EN](#)
- **应用简报：** 使用气体交换装置 (GED)-ICP-MS 分析特种半导体气体中的金属杂质，[5994-5321EN](#)
- **应用简报：** 锂离子电池电解液中元素杂质的准确 ICP-MS 分析，[5994-5363EN](#)
- **应用简报：** 使用 ICP-MS/MS 定量分析锂离子电池原材料中的金属杂质，[5994-5341EN](#)

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，2022
2022 年 10 月 20 日，中国出版
5994-5303ZHNCN
DE96475495

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn
免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com
在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

