

2023 年 5 月，第 92 期



第 1 页

针对常规和高级应用优化 ICP-MS 方法

第 2-3 页

确保 ICP-MS 应用中元素稳定性和改善冲洗的窍门及技巧

第 4-5 页

安捷伦 ICP-MS 系统在激光剥蚀 (LA) ICP-MS 应用中的适用性

第 6-7 页

2023 年欧洲冬季等离子体光谱化学会议要点

第 8 页

EWCP23 安捷伦科学海报和研讨会。最新 ICP-MS 出版物。

针对常规和高级应用优化 ICP-MS

ICP-MS 是一种非常强大的技术，可用于常规、高通量合同分析实验室以及研究极不寻常的复杂应用的研究机构。然而，在这一系列不同的检测中，几乎总是有某些参数在优化后可以对分析的成功做出关键贡献。

安捷伦 ICP-MS 期刊第 92 期提供了一些窍门，为用户展示了如何提高某些难分析化合物的化学稳定性，并优化典型酸化样品分析的冲洗过程。此外，还通过一篇文章介绍了安捷伦 ICP-MS 系统在激光剥蚀 (LA) ICP-MS 应用中取得巨大成功的一些关键因素。

最近，欧洲冬季等离子体光谱化学会议的一份报告进一步说明了 ICP-MS 的应用范围在不断扩大。会议上介绍的应用突出了安捷伦 ICP-MS 和 ICP-QQQ (MS/MS) 仪器在世界前沿研究机构中的一些新用途。



图 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS 提供 MS/MS 选择性，能够满足高要求 ICP-MS 应用的需求

在 ICP-MS 应用中提高元素稳定性和确保有效冲洗的窍门及技巧

Glenn Woods 和 Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

多元素分析要求

ICP-MS 是一种多元素分析技术, 常用于痕量元素的测定。这可能带来一些挑战, 因为用户必须确保不相容的元素在同一溶液中的化学稳定性, 同时避免样品和标样的痕量污染。

长期以来, ICP-MS 用户都被建议只使用 HNO_3 来稳定样品, 以避免使用其他酸 (如 HCl 、 HClO_4 或 H_2SO_4) 带来的多原子干扰导致结果出错的风险。然而, 部分元素, 如砷 (As)、硒 (Se)、钼 (Mo)、锡 (Sn)、锑 (Sb)、汞 (Hg) 和铊 (Tl), 在硝酸溶液中可能不稳定或溶解不完全。这会导致几个分析问题, 如土壤提取物中 Se 的回收率低, Mo 和 Tl 的稳定性差, 以及汞的冲洗效果差 (交叉污染) 和稳定时间相对较长, 如图 1 所示。能够在氦气 (He) 模式下有效运行的碰撞/反应池 (CRC) 克服了对使用的酸类型的限制, 因为 He 模式提供了一种简单可靠的方法来处理包括氯和硫相关干扰在内的多原子离子重叠^[1]。因此, ICP-MS 用户可以自由地使用最合适的酸来进行样品消解和稳定分析物。

使用盐酸稳定样品

由于 He 模式能够解决 Cl 干扰, ICP-MS 用户现在可以在常规分析中添加盐酸和硝酸来稳定样品, 解决许多长期存在的问题, 比如汞的不稳定性。盐酸和汞形成 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, 从而有效控制背景, 如图 2 中 ppt 级校准所示。Hg 作为一种关键元素, 现在可以使用 ICP-MS 同时测定低浓度的汞以及其他受监管分析物。这使实验室能够简化和优化常规分析工作流程, 例如无需再使用单独的单元素技术来分析汞。

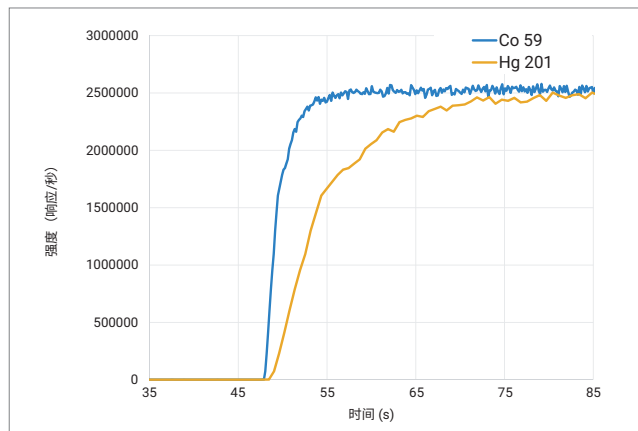


图 1. Co 和 Hg 的进样信号, 由于 Hg 的化学不稳定性和在样品提升管上的吸附, 信号稳定比较缓慢

在所有溶液 (样品、校准空白和标样、QCs 等) 中加入浓度约为 0.5% 的盐酸, 可以确保解决最常见的元素稳定性问题。这样可以提升回收率, 提高校准线性的可靠性, 此外由于进样和冲洗时间缩短, 样品通量也得到提高。

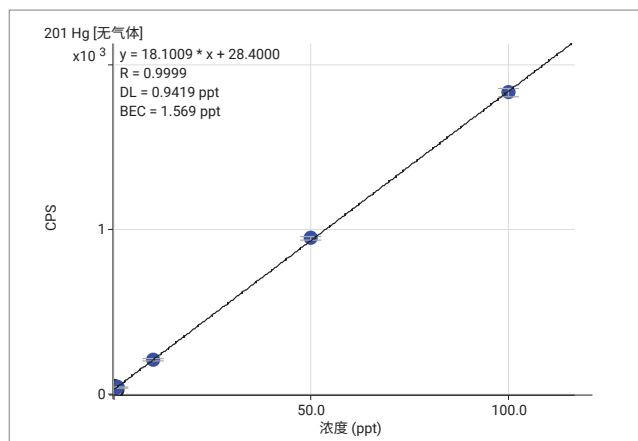


图 2. 汞的校准显示, 通过 HCl 进行稳定, 可以获得低背景 (BEC 1.6 ppt) 和出色的检测限 (0.9 ppt)

通常认为, 在样品溶液中加入盐酸会导致某些分析物的化学不稳定性; Ag 常被认为是氯化物的不相容元素。虽然痕量的 Cl 确实会使 Ag 生成不溶性 AgCl 沉淀, 但过量的 Cl 有助于形成可溶性阴离子络合物, 通式为 $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ 。0.5% 的 HCl (加上 1%–2% 的 HNO_3) 足以稳定浓度高达数 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 的 Ag。然而, 络合物的溶解度取决于 Ag^+ 和 Cl 的相对含量, 因此, Ag 浓度越高需要的 HCl 浓度也越高。图 3 的非线性校准显示了 HCl 不足对高浓度 Ag 标样稳定性的影响。

优化冲洗溶液和程序

在分析序列中, 化学溶解度也是优化样品之间的冲洗或清洗过程的重要考虑因素。刚接触 ICP-MS 的用户通常会认为, 只需用去离子水或稀释的 HNO_3 冲洗就足以避免上一个样品的信号干扰下一个样品。但是, 有些元素会吸附到提升管和进样系统的内表面, 导致背景信号升高和信号不稳定。图 4 显示了一个多步骤冲洗程序, 交替使用强酸性和强碱性冲洗溶液, 可以大幅改善对许多元素的冲洗效果。泵冲洗站中的“针头清洗”可以去除任何可能残留在自动进样器针头外部的样品溶液。

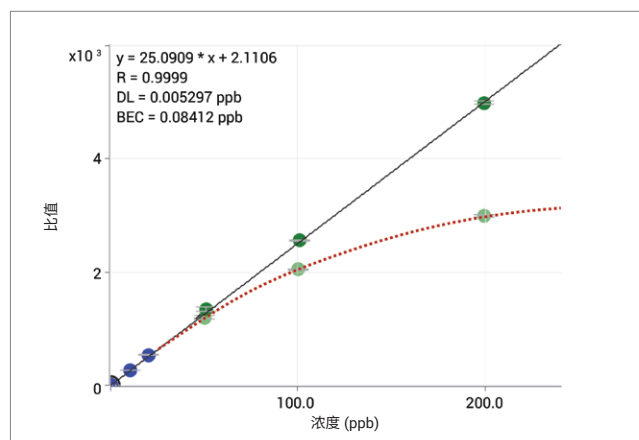


图 3. 银的校准图。红色虚线表示由于盐酸不足以稳定较高浓度标样而导致出现非线性。黑色实线表明采用高浓度 HCl, Ag 获得了出色的线性

这一步骤避免了污染后续的冲洗溶液。添加乙醇和甘露醇 (用于冲洗硼) 以及 Au(III)Cl (用于冲洗汞) 可以进一步改善这些特定分析物的去除效果。最后的冲洗步骤采用与样品相同的酸混合物来调节进样系统, 确保在引入下一个样品时快速实现平衡。

参考文献

1. McCurdy, E., and Woods, G., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **2004**, 19, 607–615

泵冲洗口 (针头清洗)

在弱碱性水溶液中浸泡几秒钟
(氢氧化铵稀溶液)

清洗瓶 1

氨、EDTA、表面活性剂 (如 Nereid)。
可选痕量乙醇和甘露醇 (用于冲洗硼)

清洗瓶 2

5% HNO_3 和 5% HCl — 也可以加入
0.2 ppm Au(III)Cl (用于冲洗汞)

清洗瓶 3

与样品的酸性混合物相匹配 —
例如 1% HNO_3 和 0.5% HCl

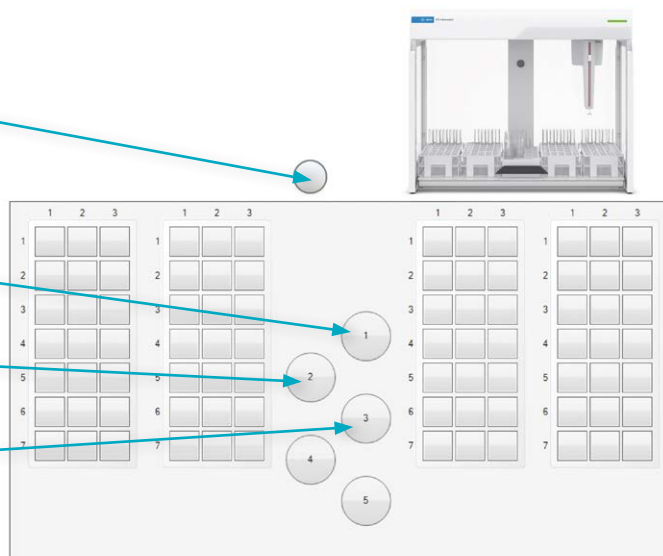


图 4. 优化的酸性和碱性冲洗溶液的交替冲洗顺序, 提升了难冲洗的“粘性”元素的清洗效果。最后的冲洗溶液是一种与样品组成非常接近的酸混合物, 以确保雾化室达到平衡状态, 以备下一个样品分析。图中显示了 Agilent SPS 4 自动进样器的清洗瓶布局。类似的冲洗程序可以应用于其他兼容的自动进样器

安捷伦 ICP-MS 系统在激光剥蚀 (LA) ICP-MS 应用中的适用性

Fred Fryer, Bastian Georg 和 Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

激光剥蚀 ICP-MS

ICP-MS 主要用于分析液体样品, 但搭配合适的附件时也可以直接分析固体和气体。对于固体样品分析, 最常用的方法是激光剥蚀 (LA), 这是一种自 ICP-MS 问世早期就一直在使用的方法。在 LA-ICP-MS 分析中, 高强度的光脉冲 (通常是紫外线) 聚焦在封闭样品室中的样品上。高质量的光学元件可以让激光束聚焦成直径小至几微米 (μm) 的光斑, 如图 1 所示。脉冲光束的能量在样品表面上方的氦气载气中产生微等离子体。这些等离子体“剥蚀”样品, 剥蚀下来的样品进入 ICP, 然后与液体样品的液滴一样分解、原子化和离子化。

影响激光与样品表面相互作用的关键参数包括激光波长、能量密度 (称为光通量)、脉冲持续时间和重复率, 以及样品组成和表面形貌。由于这些因素的影响, 不同的样品类型可能需要不同的激光, 因此最合适的激光系统将取决于具体应用。

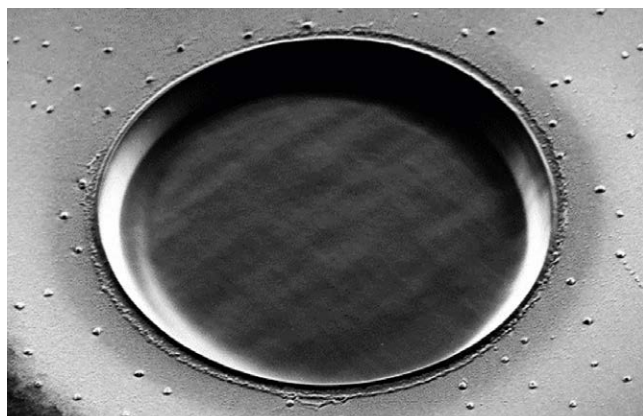


图 1. 分析物激发准分子激光剥蚀形成的凹坑 (直径为 $50\ \mu\text{m}$)。图片由 Teledyne Photon Machines 提供

LA-ICP-MS 优化与采集

在优化的条件下, 激光剥蚀将从样品中产生一致且具有代表性的蒸气云和细颗粒。颗粒的粒径必须小于约 $100\ \text{nm}$ 才能在等离子体中得到有效处理。

更高的激光能量或光通量 (J/cm^2) 会剥蚀更多的样品, 从而增强信号。但更高的光通量也会剥蚀形成更大的颗粒, 这些颗粒在等离子体中不能完全分解, 导致氧化物含量高、稳定性差和元素分馏。更高的光通量也会对样品造成更大的破坏, 因此不太适合成像等小斑点应用。

成功的 LA-ICP-MS 分析需要具有高灵敏度、低背景、良好的基质耐受性、有效干扰控制、快速采集速度和宽线性动态范围的 ICP-MS — 这些性能对于液体样品分析同样至关重要。

安捷伦 ICP-MS 系统可在“干”等离子体 (无液体气溶胶) 条件下提供非常高的信噪比 (S/N), 非常适合激光剥蚀应用。高信噪比有两大优势:

1. 可以根据样品类型和分析目标对剥蚀条件进行优化。无需为了增强分析信号而在光斑尺寸、光通量或重复率上做出妥协
2. 还可以针对应用优化 ICP-MS 条件。用户不必为了提高信号而牺牲稳定性, 也不必为了分析痕量分析物而使用更长的积分时间

安捷伦 LA ICP-MS 用户通常会对激光条件进行优化, 使光通量在大约 $0.2\text{--}2.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ 之间, 以尽可能减小对样品的损坏, 并确保对同一部位的多次照射可以获得一致的信号。相比之下, 非安捷伦 LA-ICP-MS 系统的用户可能需要 100 倍高的光通量 ($20\ \text{J}/\text{cm}^2$) 才能获得足够的灵敏度。

同样, 安捷伦用户通常会优化 ICP-MS, 以获得稳定的等离子体条件, 氧化物比 (ThO^+/Th^+) 约为 0.001(0.1%) 或更低。非安捷伦 ICP-MS 系统的用户可能不得不在稳定性仅为安捷伦系统 1/5 的条件下运行仪器 (ThO/Th 为 0.5%), 以获得足够高的痕量分析灵敏度。

整体分析 vs 小“特征”区域和成像

LA-ICP-MS 可用于整体分析, 在每次采集期间会对较大的样品区域进行剥蚀, 以确定样品的整体组成。整个样品的 LA-ICP-MS 分析会产生类似于液体分析的稳态信号, 如图 2 所示。如果有经过准确测量的固体标样, 则可以通过重复测量和外部校准来定量从常量到痕量水平 (ppm 及以下) 的各个元素。

LA-ICP-MS 还可用于微观分析 (单独剥蚀小“特征”区域/包裹体) 以及深度剖面分析和成像 (在样品剥蚀时采集时间分辨率分析 (TRA) 数据)。对于这些基于时间的测量, 采集速率是一个重要因素。然而, 更快的采集速率使用的驻留时间更短, 导致每个分析物的计数也更少。因此, 对于短寿命 TRA 信号的多元素分析, 高 ICP-MS 灵敏度尤为重要。如图 3 所示, 比较了 ASTM 标准方法 E2927-16E1 中规

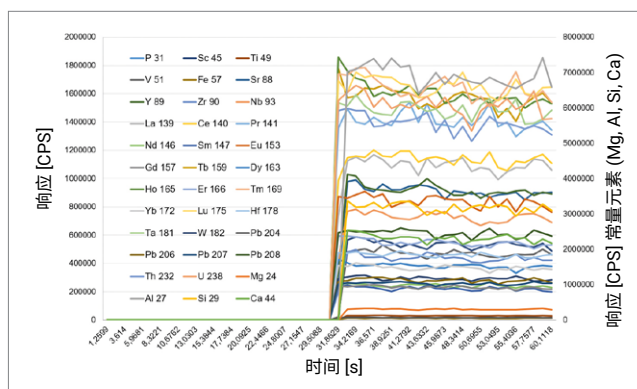


图 2. Agilent 7900 从 NIST 610 的线剥蚀中测得的 36 种元素的信号: 30 秒气体空白, 然后 30 秒剥蚀。193 nm 准分子激光; 40 μm 光斑, 5 Hz, 2 J/cm^2 。数据由澳大利亚塔斯马尼亚大学 CODES 分析实验室提供

定的元素的信号 (来自总共测得的 40 个元素质量), 使用的驻留时间为 5 ms 和 0.1 ms^[1]。更长的驻留时间可以获得更低的检测限 (DLs) 和更平滑的信号, 而更短的驻留时间可以获得更好的时间分辨率, 但信号更低, 检测限更高。安捷伦 ICP-MS 系统即便在较短的积分时间下也可以测量痕量分析物 (例如 Au, 如图 3 右侧插图所示)。

参考文献

1. ASTM Standard E2927, 2022, DOI: 10.1520/E2927-16E01, <http://www.astm.org>

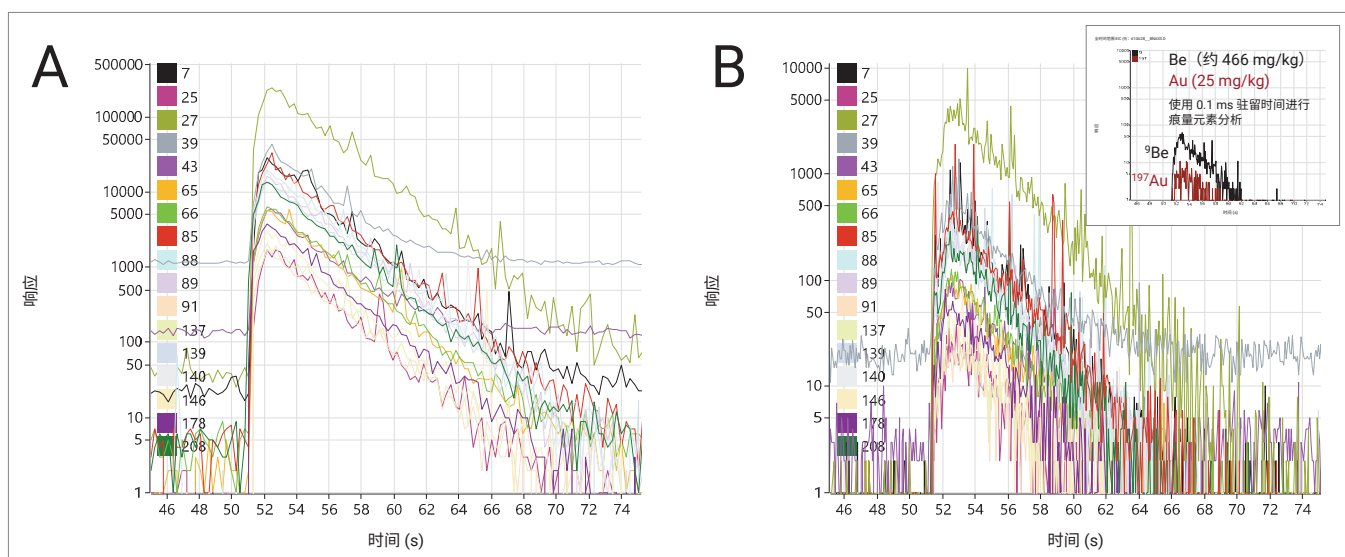


图 3. 在 NIST 610 的 1 s 剥蚀期间测得的 ASTM E2927-16E1 元素; 总共 40 个元素质量。(A): 每个质量 5 ms 的驻留时间, 获得了出色的信噪比和低检测限。(B): 每个质量 0.1 ms 的驻留时间, 获得了更好的时间分辨率, 但检测限较差。插图: 非常高的灵敏度和良好的质量偏差控制意味着, 即使驻留时间为 0.1 ms, 安捷伦 ICP-MS 也可以测量痕量水平 (Au) 和低质量 (Be) 分析物

2023 年欧洲冬季等离子体光谱化学会议要点

Sébastien Sannac, Uwe Noetzel, Fred Fryer, Alain Desprez, Matthias Balski 和 Ed McCurdy,
安捷伦科技有限公司

EWCPs 2023, 斯洛文尼亚卢布尔雅那

2023 年 1 月底, 近 550 名与会者齐聚美丽的斯洛文尼亚首都卢布尔雅那, 参加第 19 届欧洲冬季等离子体光谱化学会议 (EWCPs)。



图 1. 卢布尔雅那的景色, 俯瞰雄伟的城堡

欧洲冬季会议始于 1985 年, 至今仍是交流与等离子体光谱化学有关的新仪器和应用信息的主要论坛。近年来, 线下活动大幅减少或取消, 能在这样一个温馨友好的地方再次相聚, 分享领先的科学贡献, 参与充满活力的社交活动, 让人倍感期待。

今年会议的主题主要包括在疾病研究中的应用, ICP-MS 在监测和管理新型污染物 (包括纳米材料) 方面的应用, 以及使用激光剥蚀 (LA) ICP-MS 进行高分辨率成像。涉及同位素分析的应用也占有较大比例, 稳定同位素比分析在临床研究中的应用越来越广泛, 并且在地球化学、地质年代学和核科学中也有成熟的应用。

虽然多收集器 ICP-MS 和热电离质谱 (TIMS) 是高精度同位素分析的金标准, 但四极杆 ICP-MS 仍然是许多应用的重要技术, 尤其是在 MS/MS 能够解决谱图重叠问题的情况下。

安捷伦赞助的研究奖项

自 2003 年以来, 安捷伦一直非常荣幸能够通过赞助欧洲冬季会议的科学奖项来表彰和支持等离子体光谱化学领域杰出研究人员的工作。

在今年的会议上, 来自英国 LGC 公司的 Heidi Goenaga-Infante 获得了欧洲等离子体光谱化学奖, 来自比利时根特大学的 Thibaut Van Acker 获得了欧洲新星奖。安捷伦向两位获奖者表示热烈祝贺。

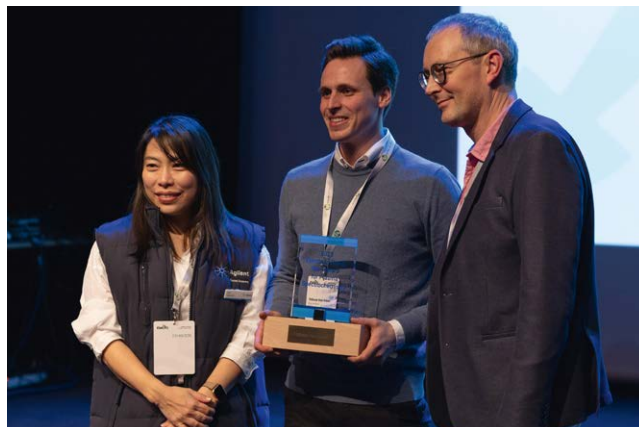
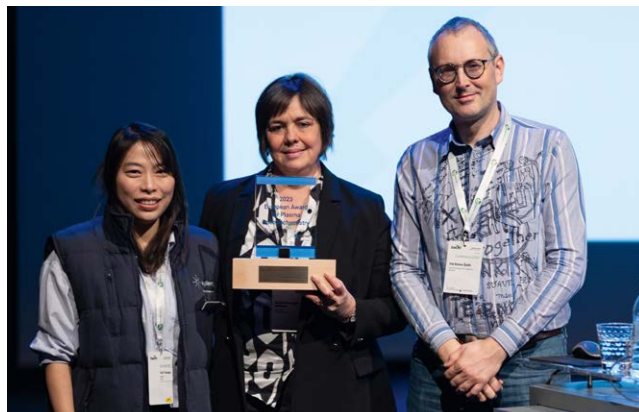


图 2. Heidi Goenaga-Infante (上图) 和 Thibaut Van Acker (下图) 从安捷伦 Yuri Tanaka (左) 和 EWCPs 2023 会议主席 Vid Simon Šelih (右) 手中接过了奖项。图片由 Time Lisjak 提供, EWCPs 2023

安捷伦科学海报和午餐研讨会

安捷伦展示了关于各种 ICP-MS 新应用的海报，包括测量替代蛋白中的潜在毒性痕量元素以及使用 ICP-MS 对锂离子电池制造的原材料进行质量控制等。如需了解更多信息，请参见第 8 页。

安捷伦还举办了一场午餐研讨会，重点讨论了 ICP-MS/MS 实现的新应用。这次研讨会标志着，自 2012 年安捷伦推出第一款 ICP-MS/MS (Agilent 8800) 以来，已经超过十年了。

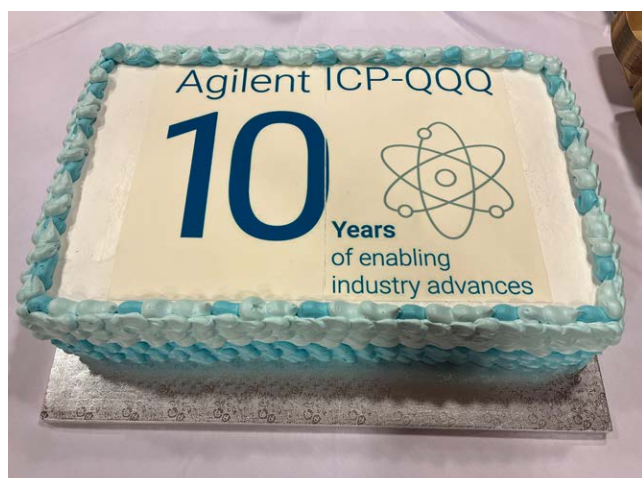


图 3. 午餐研讨会蛋糕，庆祝安捷伦第一台串联四极杆 ICP-MS 推出超过十年

本次研讨会吸引了众多人员出席，涵盖关于各种 ICP-MS/MS 主题的演讲：

- 串联四极杆 ICP-MS 第一个十年回顾：利用 ICP-MS/MS 应对具有挑战性的应用，主讲人：Ed McCurdy，安捷伦科技公司，英国
- 非金属和类金属的 ICP-MS/MS 形态分析，主讲人：Simone Braeuer 博士，奥地利格拉茨大学
- MS/MS 模式实现 ICP-MS 的核科学应用，主讲人：Ben Russell 博士，英国国家物理实验室

特别感谢我们的演讲嘉宾 Simone 和 Ben，非常感谢 Ben 在原定演讲嘉宾无法参加会议的情况下挺身而出。

与之前的会议一样，我们统计了不同仪器供应商的 ICP-MS 系统用户提交的海报数量。统计结果（图 4）表明，安捷伦 ICP-MS 是研究中使用最广泛的系统，并且以在常规分析中的重要地位而闻名。半数以上涉及四极杆 ICP-MS 和 MS/MS 仪器的应用海报使用的都是安捷伦系统。

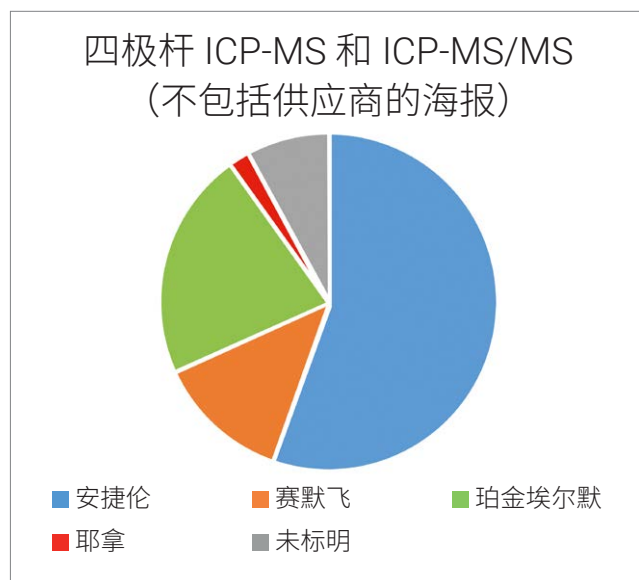
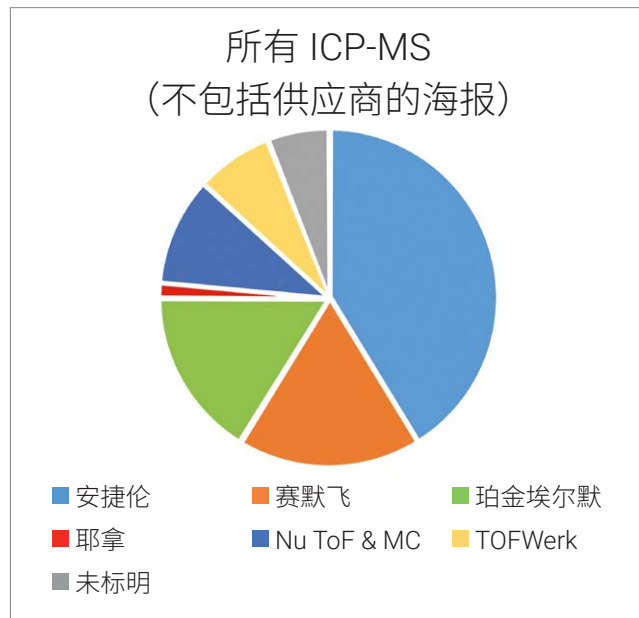


图 4. EWCPs 2023 海报数量，针对所有 ICP-MS 海报（上图）和仅针对四极杆 ICP-MS（单四极杆和 MS/MS，下图）。统计数字不包括仪器供应商提供的海报

EWCPs 23 安捷伦科学海报和午餐研讨会

安捷伦参加 2023 年
冬季等离子体会议



在最近的欧洲冬季等离子体光谱化学会议 (EWCPs) 上, 安捷伦科学家展示了一系列新应用的海报。现在可以通过 Agilent.com 的[会议资源](#)页面获取这些 ICP-MS 海报的 PDF 版本。资源页面还提供了安捷伦 ICP-MS/MS 午餐研讨会的视频链接, 该研讨会在活动期间进行了直播。

Agilent 8900 ICP-MS/MS 精选海报:

- 使用单颗粒 ICP-MS/MS 研究模拟紫外降解过程中微塑料粒径和数量的变化
- 使用单细胞和整体 ICP-MS 分析研究铂类药物在顺铂敏感和耐药细胞模型中的积累模式
- 使用单颗粒 (sp)ICP-MS/MS 方法对两种高纯度 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 进行颗粒分析
- 采用 100% 归一化方法, 以 NIST 612 玻璃 SRM 作为校准标样, 通过新型振镜 fs-LA-ICP-MS 直接分析金属

Agilent 7850 ICP-MS 精选海报:

- 利用高准确度标准加入法对锂离子电池电解液中的元素杂质进行 ICP-MS 分析
- 使用 ICP-MS 测定替代蛋白食品中的重金属和营养元素
- 使用 ICP-MS 和 Agilent Mass Profiler Professional 化学计量学软件鉴定印度东北地区茶叶的原产地

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **应用简报:** 利用 spICP-MS/MS 分析半导体制程化学品中的 50 nm 二氧化硅纳米颗粒, [5994-5866ZHCN](#)
- **应用简报:** 利用飞秒激光剥蚀 (LA-)ICP-MS 对纯金属和合金进行元素分析, [5994-5540ZHCN](#)
- **技术宣传单页:** ICP-MS MassHunter 软件: Intelligent Sequence quality control module (智能序列质量控制模块), [5994-5865EN](#)
- **技术宣传单页 (更新):** Nanoparticle Analysis by ICP-MS (利用 ICP-MS 分析纳米颗粒), [5991-8828EN](#)

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, 2023
2023 年 4 月 11 日, 中国出版
5994-5934ZHCN
DE69585854

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

