



ICPMS技术在医药、食品、环境领域的热点应用分享

刘莉

li.liu@thermofisher.com

内容概括

- ICPMS技术应用概述
- 传统与现代医药中的元素分析
- 临床生物样品分析方法
- 食品元素分析之从质量到安全到科研
- 环境中水质和土壤分析方法



The background of the slide features a large, detailed image of the Earth (globe) in the lower right quadrant, set against a dark blue background filled with numerous smaller, glowing blue spheres of varying sizes, resembling particles or cells. The ThermoFisher Scientific logo is positioned in the upper left area of the white content band.

ThermoFisher
S C I E N T I F I C

1、ICPMS技术应用概述

ICPMS分析对象

H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	Ac																		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				



AA/ICP/ICP-MS



ICP/ICP-MS



ICP-MS



Not measurable

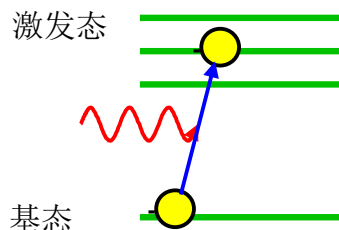


Unstable elements

原子吸收、原子发射、ICP-MS

原子吸收

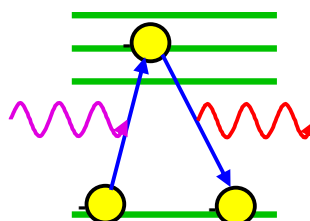
空心阴极灯 (HCL) 发射出特征波长的光



电子被激发到较高能级(激发态)时, 要吸收的特征波长的光
吸光强度与待测元素浓度成正比

原子发射

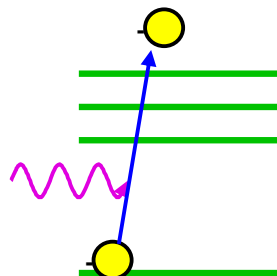
高能量源(火焰或等离子体)产生光能和热能



高能量源释放能量(光能和热能)将电子激发到较高能级(激发态), 电子从较高能级再返回到低能级时发射出特征波长的光
发光强度与待测元素浓度成正比

ICPMS

高能量源(等离子体)产生光能和热能



高能量源(光能和热能)激发电子, 使其脱离电子层(电离过程), 形成自由电子和带正电荷的离子
离子被提取出来并用质谱仪直接测量

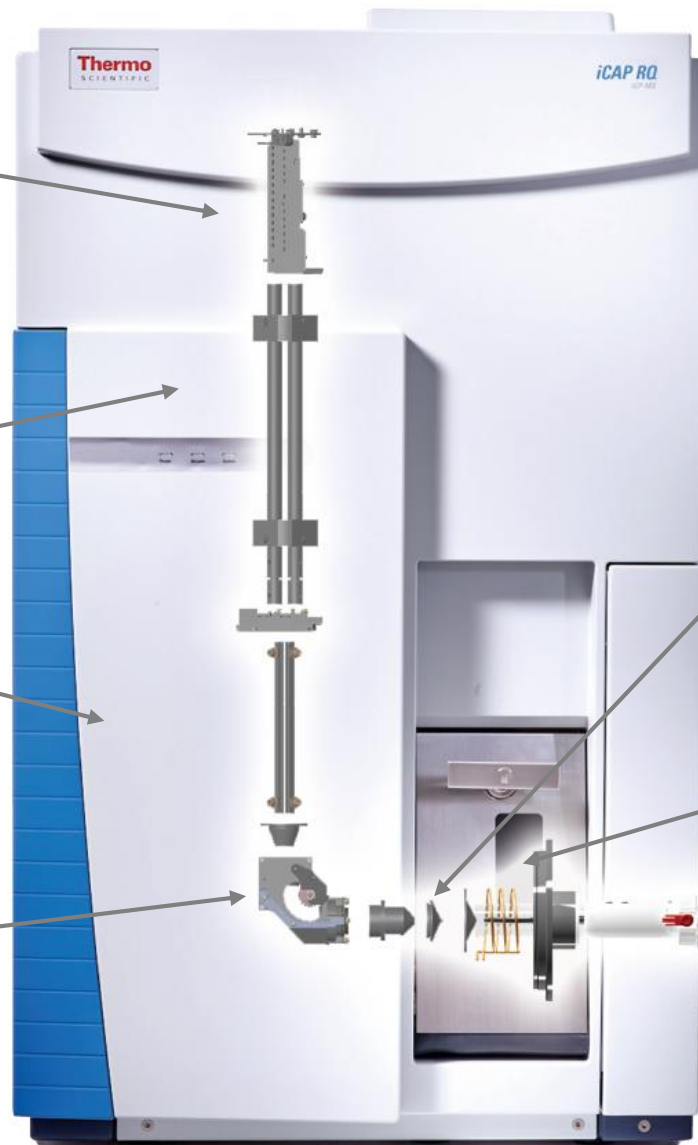
iCAP RQ ICP-MS 结构设计

SEM检测器延长使用寿命

改善接口真空系统，保障仪器获得更高的灵敏度提升

QCell四极杆碰撞反应池，通过质量筛选和碰撞/反应模式更好去除多原子离子干扰

RAPID直角偏转透镜有效去除中性粒子/光子，降低系统噪音



Qtegra ISDS v2.8
提供强大的操作支持

独特的接口结构设计，提升对样品基体的耐受性及维护的便利性

全新RF发生器设计，保证长时间样品分析的稳定性和可靠性

快速连接与自动准直的进样系统，令维护更加高效简单

ICPMS特点及应用领域

➤ ICPMS特点：

多元素同时分析（分析时间 $\leq 2\text{min}$ ）

线性范围广（12个数量级），主痕量元素可同时分析

灵敏度高（sub ppt）

质谱干扰较光谱少

可与多种仪器联用，如激光、HPLC、IC等

➤ 应用领域：

环境领域 Environmental

核能领域 Nuclear

地质领域 Geological

生物领域 Biological

半导体领域 Semiconductor

金属与材料领域 Metals and Materials



The background of the slide features a large, semi-transparent globe of the Earth in the lower right quadrant, set against a dark blue background filled with numerous smaller, glowing blue spheres of varying sizes, creating a bokeh effect. The ThermoFisher Scientific logo is positioned in the upper left area of the white banner.

ThermoFisher
S C I E N T I F I C

2、传统与现代医药中的元素分析

典型的中药生产和使用流程

生长



选材



搭配



传统
中药汤剂



现代
中成药

典型的西药药生产和使用流程

药物合成

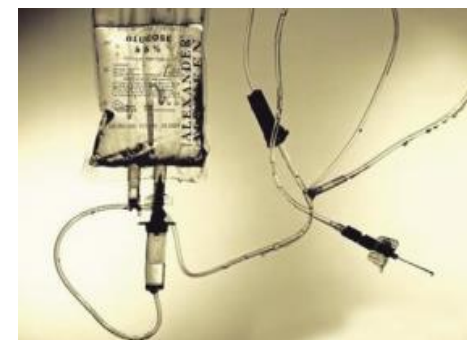
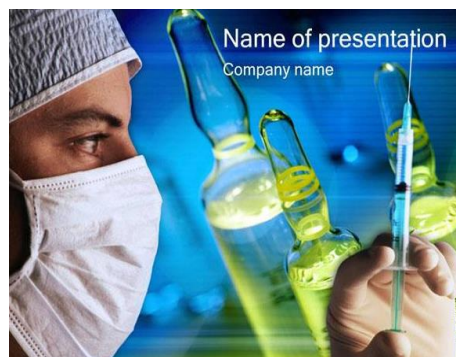
基础化工合成原料纯度

原料药生产

原料加工工艺 & 催化剂使用

成品药生产

原料、辅料纯度 & 制剂工艺



制药行业中金属元素的角色

有毒有害元素

As
Pb
Hg
Cd

催化剂元素

Pt
Pd
Rh
Ir
Os

营养添加元素

Zn
Se
Fe
Ca

特殊功效元素

朱砂
雄黄



当前国内外执行标准



目前中国、美国、欧洲及其它国家对药品中重金属分析的执行标准

2015版药典更新细节

- 中药材 Pb Cd As Hg Cu (mg/kg)

常规中药材 Pb 10 Cd 1 As 5 Hg 1 Cu 20 **16种类增加到27种**

矿物、动物、海洋类中药材: Pb 5 Cd 0.3 As 2 Hg 0.2 Cu 20

- 注射剂: 中药注射液 ($\mu\text{g}/\text{date}$)

Pb 12 Cd 3 As 6 Hg2 Cu 150

- 四部: 9304: Al、Fe、Cr、Ba **规定采用ICPMS法**

中药中Al、Fe、Cr、Ba元素测定 (除矿物药或含矿物药的制剂以外的中药)

- 汞砷的形态: 功能性矿物类药品

HPLC-ICPMS 超声波萃取

USP<232>、USP<233>杂质元素检测新通则

- New USP Chapters introduced to replace <231>
 - <232> Elemental Impurities – Limits
 - <233> Elemental Impurities – Procedure
 - <2232> Elemental Contaminants in Dietary Supplements
- Chapter 232 sets out the limits for elements
 - ‘Big Four’ arsenic, cadmium, lead and mercury – must test for these
 - Remainder are commonly used as catalysts – must test if thought to be present
- Chapter 233 describes two analytical procedures:
 - Procedure 1 – ICP-OES; Procedure 2 – ICP-MS



**Post Jan 1st, 2018 FDA will enforce
USP <232>, <233> and <2232>**

USP232规定元素种类及限度

Table 3. Permitted Concentrations of Elemental Impurities for Individual Component Option

Element	Class	Oral Concentration ($\mu\text{g/g}$)	Parenteral Concentration ($\mu\text{g/g}$)	Inhalation Concentration ($\mu\text{g/g}$)
Cadmium	1	0.5	0.2	0.2
Lead	1	0.5	0.5	0.5
Arsenic	1	1.5	1.5	0.2
Mercury	1	3	0.3	0.1
Cobalt	2A	5	0.5	0.3
Vanadium	2A	10	1	0.1
Nickel	2A	20	2	0.5
Thallium	2B	0.8	0.8	0.8
Gold	2B	10	10	0.1
Palladium	2B	10	1	0.1
Iridium	2B	10	1	0.1
Osmium	2B	10	1	0.1
Rhodium	2B	10	1	0.1
Ruthenium	2B	10	1	0.1
Selenium	2B	15	8	13
Silver	2B	15	1	0.7
Platinum	2B	10	1	0.1
Lithium	3	55	25	2.5
Antimony	3	120	9	2
Barium	3	140	70	30
Molybdenum	3	300	150	1
Copper	3	300	30	3
Tin	3	600	60	6
Chromium	3	1100	110	0.3

中药中金属测定的典型样品处理方法



取 0.3 - 0.5 g 样品

加入 6 mL HNO₃, 0.5 mL H₂O₂

微波消解

稀释定容

加入 ISTD Ge, Rh, Tl @ 50 ppb

AA, ICP-OES 或者 ICP-MS



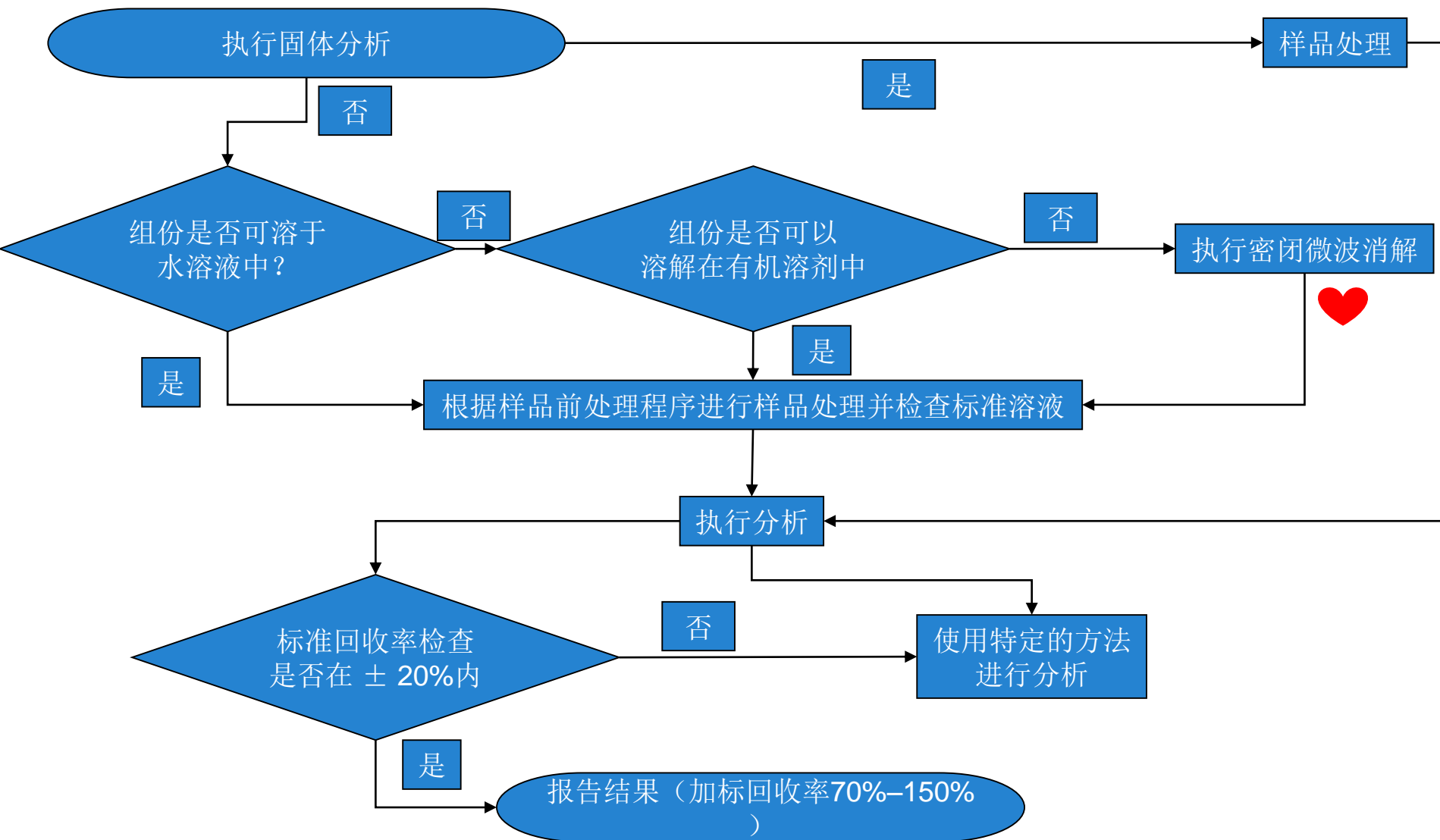
ICP-MS测定中药中的主量和微量元素

元素ppm	As	Pb	Cd	Cu	Cr	Ni	Hg	Mo
苍术(吉林)	0.44	0.42	0.15	6.91	0.79	2.19	0.18	0.05
蛇床子(浙江)	2.44	3.64	0.151	2.18	27.32	10.62	0.51	0.66
独活(河北)	0.34	1.02	0.20	11.71	8.95	6.66	<DL	0.12
三七粉(云南)	9.52	8.41	0.90	35.57	5.88	6.04	0.21	0.08
丹参 (SB8W2055)	0.340	0.934	0.050	12.29		13.64		
赤芍 (SB8W2056)	0.11	0.35	0.101	4.94		2.53		



iCAP RQ ICP-MS

西药中元素杂质分析一般流程



微波消解前处理

- 不莱梅当地选取四种非处方药
- 称取一定量样品到15 ml 微波消解罐
- 每个罐子加入3 ml的浓硝酸
- 装好罐子冲入N₂
- 微波消解程序:

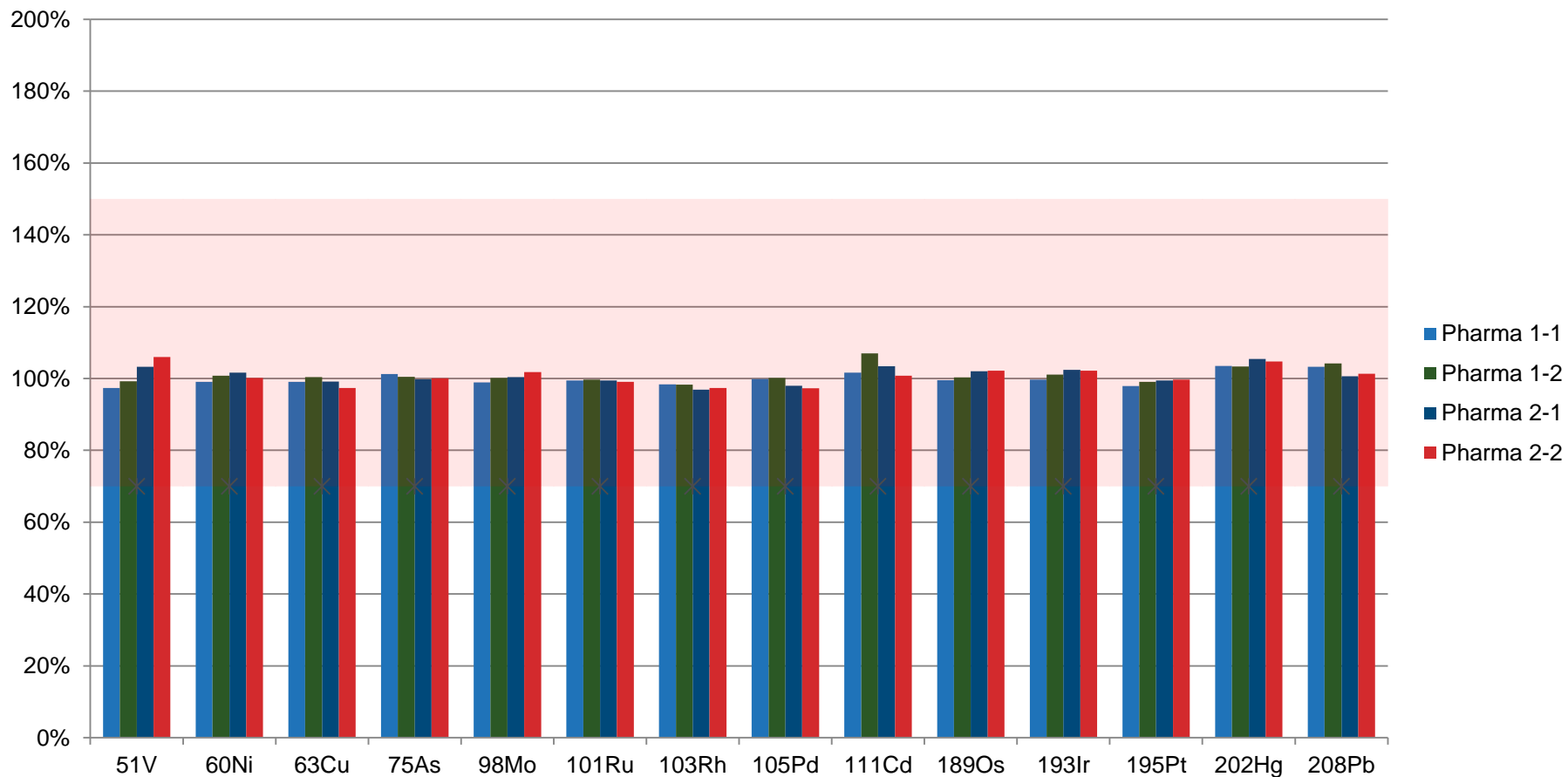
Step	Time (min)	Temperature (°C)	Power (kW)
1	15	200	1.5
2	10	200	1.5

- 罐子温度 <60 °C, 用 1% HCl 稀释定容到50 ml
- 样品还需要用2% HNO₃进一步稀释100倍 到1000倍之间

USP <232> 控制限量

Element	Oral Daily Dose PDE (µg/day)	Concentration Limit Max. Daily Dose of ≤10 g/day (µg/g)	Calibration Standard #1 (0.5 J) (ng/mL)	Calibration Standard #2 (1 J) (ng/mL)	Calibration Standard #3 (2 J) (ng/mL)
Cadmium	25	2.5	1.25	2.5	5
Lead	5	0.5	0.25	0.5	1
arsenic	1.5	0.15	0.075	0.15	0.3
mercury	15	1.5	0.75	1.5	3
Iridium	100	10	5	10	20
Osmium	100	10	5	10	20
Palladium	100	10	5	10	20
Platinum	100	10	5	10	20
Rhodium	100	10	5	10	20
Ruthenium	100	100	50	100	200
Molybdenum	100	10	5	10	20
Nickel	500	50	25	50	100
Vanadium	100	100	50	100	200
Copper	1000	100	50	100	200

0.5 J回收率



ICP-MS 检出限和最大摄入量

Element	Instrumental Detection Limit (ng/mL)	Method Detection Limit (µg/g)	Concentration Limit Max. Daily Dose of ≤10 g/day (µg/g)
Cadmium	0.0001	0.0001	2.5
Lead	0.0005	0.0005	0.5
arsenic	0.0005	0.0005	0.15
mercury	0.003	0.003	1.5
Iridium	0.002	0.002	10
Osmium	0.0006	0.0006	10
Palladium	0.0008	0.0008	10
Platinum	0.0005	0.0005	10
Rhodium	0.0007	0.0007	10
Ruthenium	0.001	0.001	100
Molybdenum	0.003	0.003	10
Nickel	0.003	0.003	50
Vanadium	0.006	0.006	100
Copper	0.009	0.009	100

元素的形态分析获得的信息

氧化还原形态

As(III)/As(V)

Se(IV)/Se(VI)

Cr(III)/Cr(VI)

金属有机物形态

Methyl-Hg

Butyl and Phenyl-Sn

Alkyl Pb

生物分子形态

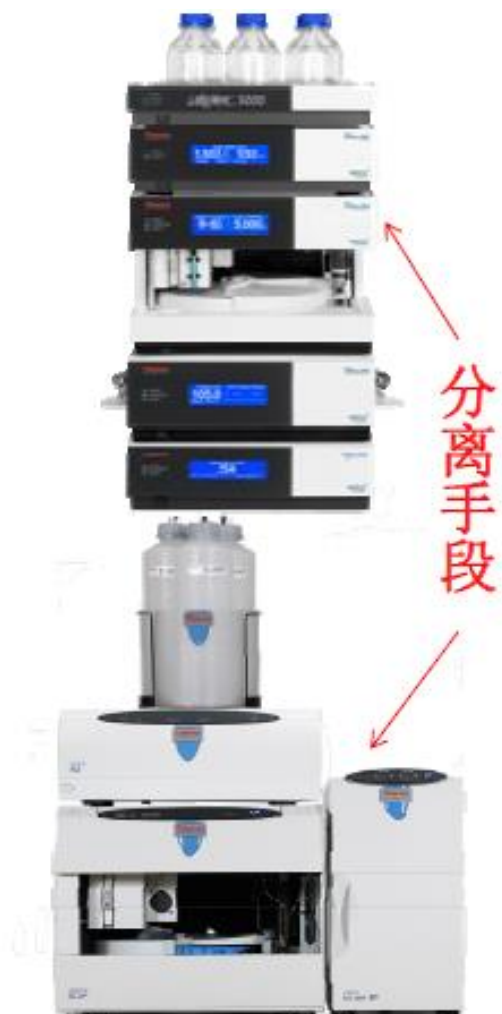
Se amino acids

Arsenosugars

Metalloproteins



IC/HPLC与ICPMS联用技术



联用技术在中药中的应用



安宫牛黄丸是我国传统药物中最负盛名的急症用药，它源于清代瘟病学家吴鞠通的《瘟病条辩》。是中医治疗高热症的“瘟病三宝”之一。全方由牛黄、郁金、犀角、麝香、珍珠、栀子、黄连、黄芩、朱砂、雄黄、冰片11味药组成。安宫牛黄丸具有清热解毒、镇惊开窍的功效。主治瘟病高热、神昏，中风、口眼歪斜、筋脉牵引、痰痼壅盛，该方疗效独特、确切。

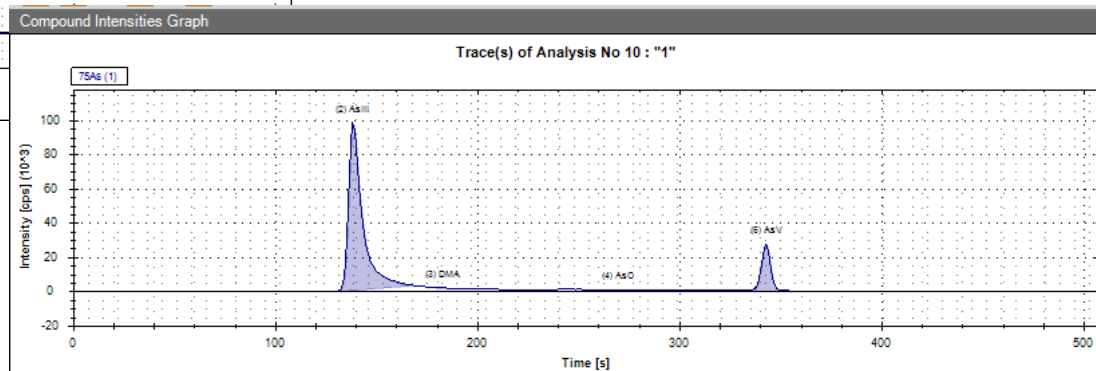
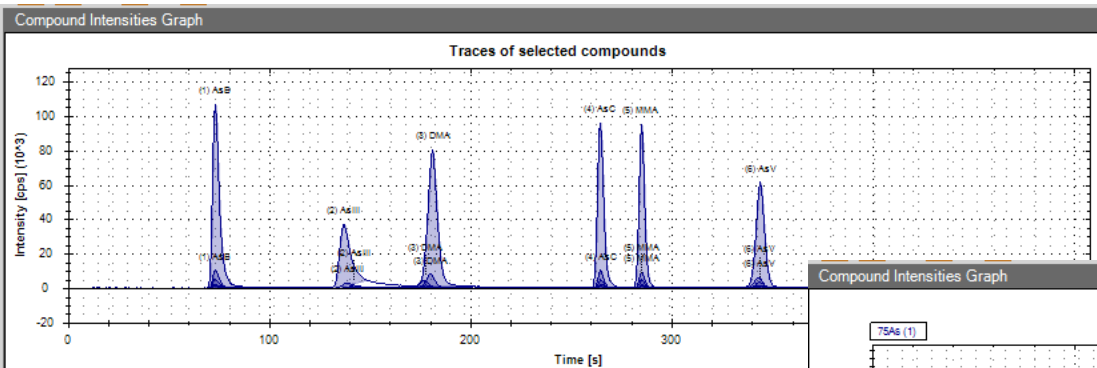
【处方】	牛黄 100g	水牛角浓缩粉 200g
	麝香或人工麝香 25g	珍珠 50g
	朱砂 100g	雄黄 100g
	黄连 100g	黄芩 100g
	栀子 100g	郁金 100g
	冰片 25g	

朱砂又称辰砂、丹砂、赤丹、汞沙，是硫化汞（化学品名称：HgS）

雄黄，是四硫化四砷（As₄S₄）的俗称，又称作石黄、黄金石、鸡冠石

砷形态

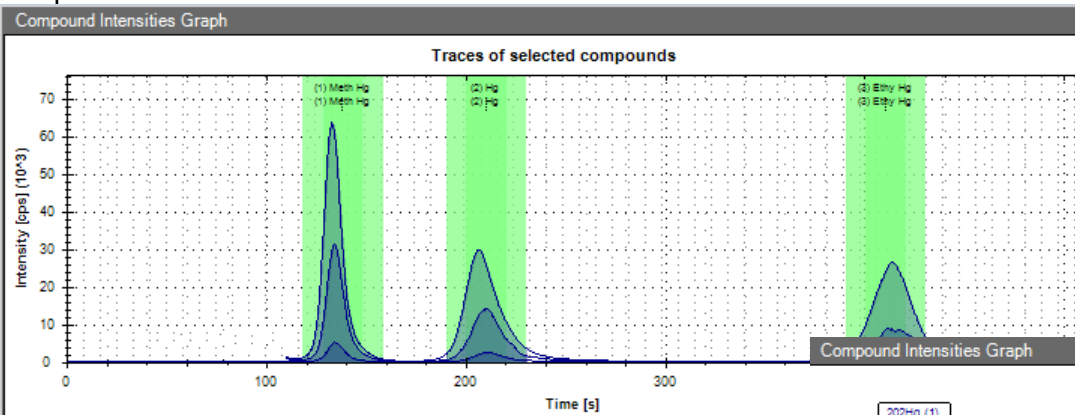
Parameter	Value
色谱柱	IonPac AS7(4×250mm)
流动相	A相5mmol 碳酸铵; B相100mmolL
洗脱方式	梯度
流速	1.0mL/min
进样方式和进样量	20μL自动进样



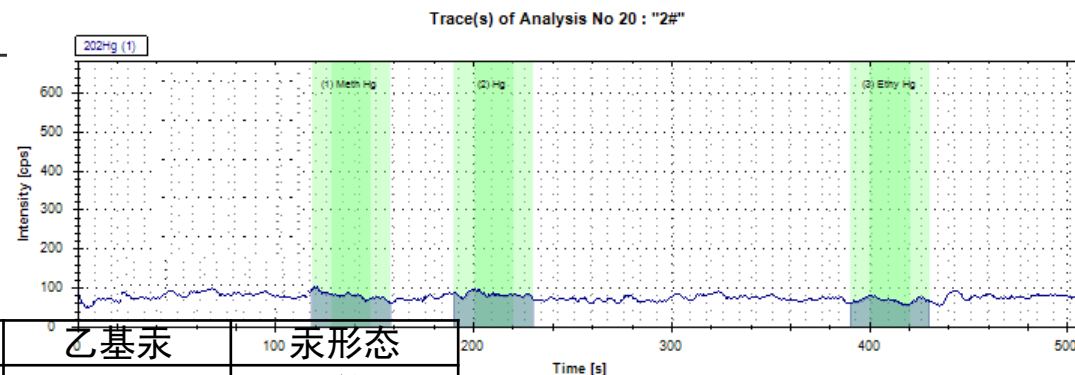
mg/kg	AsB	AsIII	DMA	AsC	MMA	AsV	total
20160611-1	ND	263.2	ND	ND	ND	34.8	298.0
20160611-2	ND	269.3	ND	ND	ND	36.3	305.6
20160705-1	ND	99.4	ND	ND	ND	10.8	110.2
20160705-2	ND	97.1	ND	ND	ND	10.1	107.2

汞形态

Parameter	Value
色谱柱	Acclaim C18 um, 2.1*50mm
流动相	60mM乙酸铵, 5%甲醇, 0.1%的2-巯基乙醇
洗脱方式	等度
流速	0.4mL/min
进样方式和进样量	20μL自动进样



Compound Intensities Graph



mg/kg	甲基汞	Hg ²⁺	乙基汞	汞形态
20160611-1	ND	ND	ND	<1
20160611-2	ND	ND	ND	<1
20160705-1	ND	ND	ND	<1
20160705-2	ND	ND	ND	<1



ThermoFisher
S C I E N T I F I C

3、临床生物样品分析方法

生物样品中的微痕量金属检测重要意义

- 人体必需元素：需要控制在一定浓度范围内，过少或过量均有害
 - K Na 负载在细胞间通过细胞膜运输物质
 - Fe Zn Se 参与体内各种酶的合成
 - Cr 胰岛素增强剂，影响糖、蛋白质、脂肪等代谢
 - I 甲状腺激素
- 有毒有害元素：从食物或环境中摄取，必需严格控制
 - As 无机砷剧毒（呕吐、昏迷、死亡）
 - Pb 认知功能损害
 - Cd 高度致癌物质
 - Hg 汞盐和有机汞剧毒

生物样本分析案例1——血液中多元素同时分析

- 样品前处理方法（将全血样品稀释后进行测定）
 - 方法一：准确移取200uL血样，加入1mL浓硝酸，**水浴加热2h**，待样品完全消解后，冷却定容至6mL待测定。
 - 方法二：准确移取200uL血样，加入1mL浓硝酸，**放置过夜**，待样品完全消解后，冷却定容至6mL待测定。
 - 方法三：准确移取200uL血样，采用0.05% HNO_3 + 0.05% 曲拉通，**稀释**至4mL，混匀后待测定。

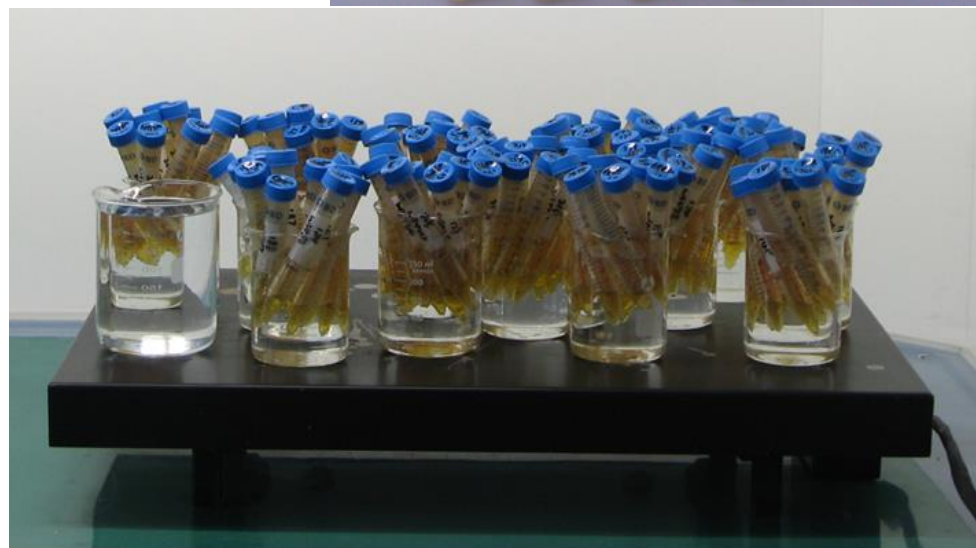
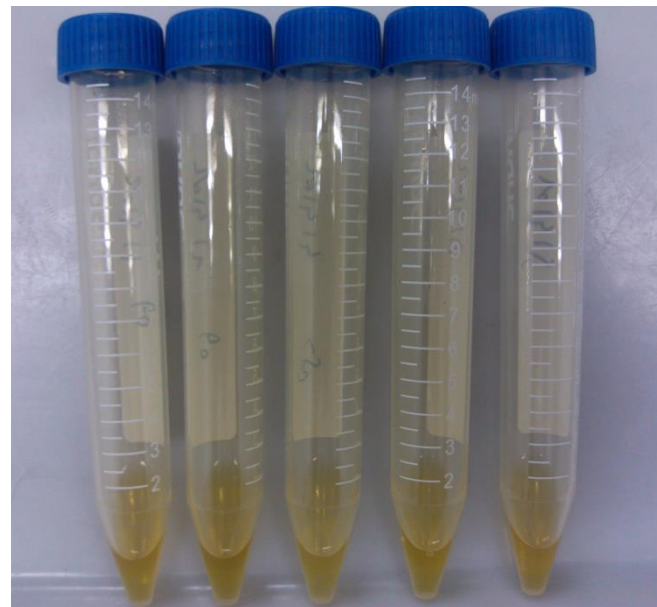


简单、快速、易操作

全血前处理方法一、二

- 硝酸消解的方法：

采用过量的硝酸，如200uL血样加入1mL浓硝酸，电热板水浴加热2h或加酸后静置过夜，可将血液中的有机物完全破坏，均可得到澄清溶液（如右图）。可采用外标法直接进行测定。



● 曲拉通直接稀释的方法：

- 稀释液配制（0.05%曲拉通+0.05%硝酸的稀释液）：在1L容量瓶中加入500mL超纯水，再加入0.5mL曲拉通和0.5mL浓硝酸，定容稀释至刻度。
- 内标溶液配制（20ug/L, Bi, Ge, In, Rh, Sc, Tb, Y）：在250mL容量瓶中加入0.5mL 10ug/L内标储备液，用稀释液定容至刻度，采用三通在线加内标。
- 样品稀释：将样品用稀释液稀释20倍。

采用直接稀释法同时测定全血样品中多种元素含量

$\mu\text{g/kg}$	Li	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
样品	1.8	40.1	6.0	20.5	0.93	1.49	829
样品+5 $\mu\text{g/kg}$ 回收率%	110	100	92	102	94	91	/
$\mu\text{g/kg}$	Zn	As	Se	Cd	Hg	Pb	
样品	5943	2.7	162	0.35	2.1	47.5	
样品+5 $\mu\text{g/kg}$ 回收率%	/	108	102	89	92	93	

/含量太高，加标浓度不合适，未给出结果

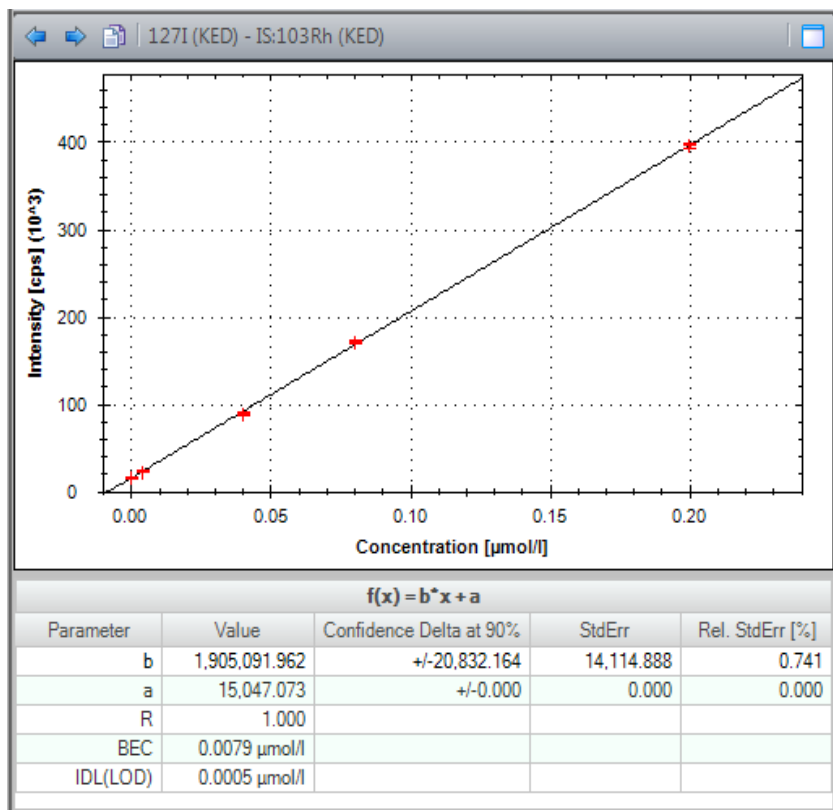
生物样本分析案例2——血液尿液中碘元素分析

- 样品和标准溶液处理

- 样品用含7 mM 氨水、1.5% 异丙醇的水溶液体积法稀释10倍，在线加内标（10 $\mu\text{g/L}$ Rh）直接上机测试
- 元素储备液：用含7 mM 氨水、1.5% 异丙醇的水溶液体积法稀释1 μM KI 标准溶液，配制成浓度分别为0.004，0.04，0.08，0.2 μM 的校准溶液，采用三通在线加入10 $\mu\text{g/L}$ Rh 内标液进行校正。



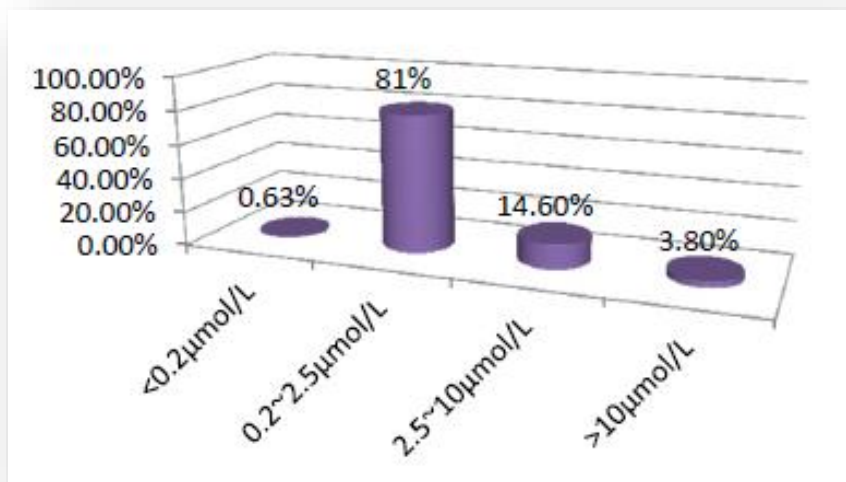
标准曲线与试剂样品测试结果



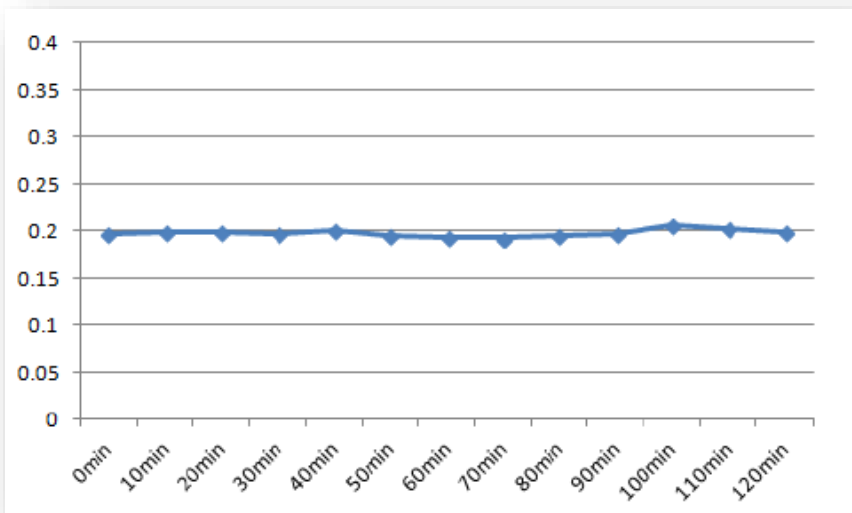
样品名称	测试结果 (μmol/L)
血样 1#	0.359
血样 2#	0.316
血样 3#	0.324
血样 4#	0.371
血样 5#	0.473
血样 6#	0.472
尿样 1#	2.512
尿样 2#	0.892
尿样 3#	0.535
尿样 4#	1.118

样品名称 (μmol/L)	测试结果	加标测试结果	回收率 (%)
某一血样	0.371	0.511	102.9
某一尿样	0.535	0.690	101.5

批量样品测试结果及稳定性考察



某医院158份血液和尿液样本测试结果，大部分样本（81%）碘含量在正常范围内



每隔10min回测0.2 $\mu\text{mol/L}$ 标准溶液，连续测定2h，考察方法稳定性



ThermoFisher
S C I E N T I F I C

4、食品元素分析之从质量到安全到科研

食品中无机物的检测

从常规检测到科学研究

常规检测

- 营养成分定量
- 微量元素定量
- 无机污染物定量

食品安全

- 大规模筛查和定量
- 毒性成分定性及定量

未知物检测

- 溯源分析
- 未知污染物（污染物鉴定）
- 解毒和代谢过程
- 相关毒性影响

常见的无机元素分类

营养元素
微量元素
痕量必需
浓度高有害

矿物质常量

有毒有害

潜在有毒有害

稀土元素

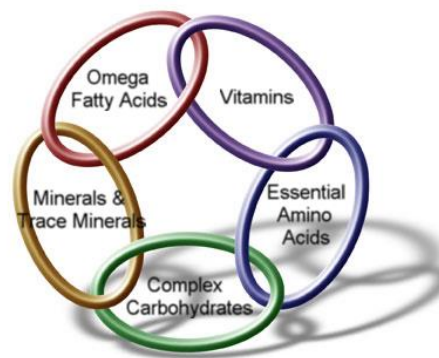
Na, K, Ca, Mg, Fe – 人体必需的元素
Cu, Cr, Co, Mn, Se, Mo, Zn – 人体酶必需的元素
Si, Ni, Sn, V – 人体必需的微量元素

K, Na,
Ca, Mg...

Pb, Cd,
Hg, As,
Tl...

Al, Ni, Sn,
Sb, Ba...

La, Ce, Pr,
Nd, Sm, Eu,
Gd, Tb, Dy,
Ho, Er, Tm,
Tb, Lu, Y



中国食品法规规定的重金属限量 GB 2762-2017-NEW

➤涉及谷物、肉禽类、蔬菜、水果、水产、乳品、酒类、茶叶、果汁、酱油、**特医食品、辅食、孕妇食品**等种类。

2017.9.17正式实施

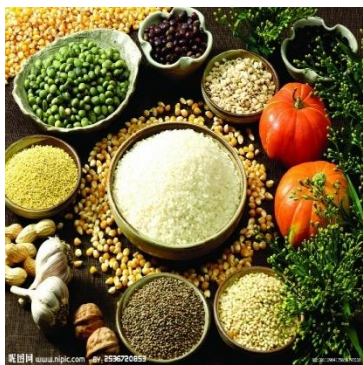
元素或化合物	最高浓度限量 (mg/kg)	原有国标推荐分析方法 GB/T 5009	新国标分析方法
Pb	0.05~5	石墨炉原子吸收光谱法/氢化物原子荧光光谱法/火焰原子吸收光谱法/二硫腈比色法/单扫描极谱法	GFAA/ICPMS/FAAS
Cd	0.05~1	石墨炉原子吸收法/萃取分离-火焰原子吸收法/比色法	无变化
Hg	0.01~1	原子荧光光谱法/冷原子吸收法	无变化
甲基汞	0.5~1.0	甲基汞测定的液相色谱-原子荧光光谱法	无变化
As	0.05~1.5	电感耦合等离子体质谱法/氢化物原子荧光光谱法	无变化
无机砷	0.1~0.5	液相色谱-氢化物原子荧光光谱法/液相色谱-电感耦合等离子体质谱法	加入了无机砷的限量
Sn	50-250	氢化物原子荧光光谱法/苯芴酮比色法	无变化
Cr	0.3~2	石墨炉原子吸收光谱法/示波极谱法	无变化
REE	0.5~2.0	电感耦合等离子体质谱法	删除
Ni	1	石墨炉原子吸收光谱法	GFAA

GB5009.268-2016-----NEW-2017.6.23实施

检测项目	旧标准	新标准	仪器
<p>硼、钠、镁、铝、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锶、钼、镉、锡、锑、钡、汞、铊、铉、铈、铀</p>	<p>GB 5413.21-2010《食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定》的第二法；GB/T 23545-2009《白酒中锰的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》；GB/T23374-2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》；GB/T18932.11-2002《蜂蜜中钾、磷、铁、钙、锌、铝、钠、镁、硼、锰、铜、钡、钛、钒、镍、钴、铬含量的测定方法 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法》；SN/T0856-2011《进出口罐头食品中锡的检测方法》的第二法；SN/T2208-2008《水产品中钠、镁、铝、钙、铬、铁、镍、铜、锌、砷、锶、钼、镉、铅、汞、硒的测定 微波消解-电感耦合等离子体-质谱法》；SN/T2056-2008《进出口茶叶中铅、砷、镉、铜、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》；SN/T2049-2008《进出口食品级磷酸中铜、镍、铅、锰、镉、钛的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》；SN/T 2207-2008《进出口食品添加剂DL-酒石酸中砷、钙、铅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》；NY/T1653-2008《蔬菜、水果及制品中矿质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》。</p>	<p>GB 5009.268-2016 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中多元素的测定”； 增加了电感耦合等离子体质谱法作为第一法； 修改电感耦合等离子体发射光谱法作为第二法； 修改了适用范围； 修改了试样制备部分内容； 修改了试样消解部分内容； 增加了方法检出限及定量限。</p>	<p>ICP-MS ICP-OES</p>

食品中元素分析的特点

- 痕量金属分析：Pb、Cd、Hg、As等重金属元素限量较低，至ppb级水平
- 分析效率要求高：多元素、常量元素(ppm级)与痕量元素(ppb及亚ppb级)同时分析
- 形态分析：食物中重金属的元素的毒性，生物可利用性及其迁移转化的能力常常与其存在的形态息息相关，例如As、Cr、Hg等元素的不同形态的物化性质差异较大，因此总量分析已不能满足需求，而元素的形态分析日益受到重视



样品前处理及仪器参数设置

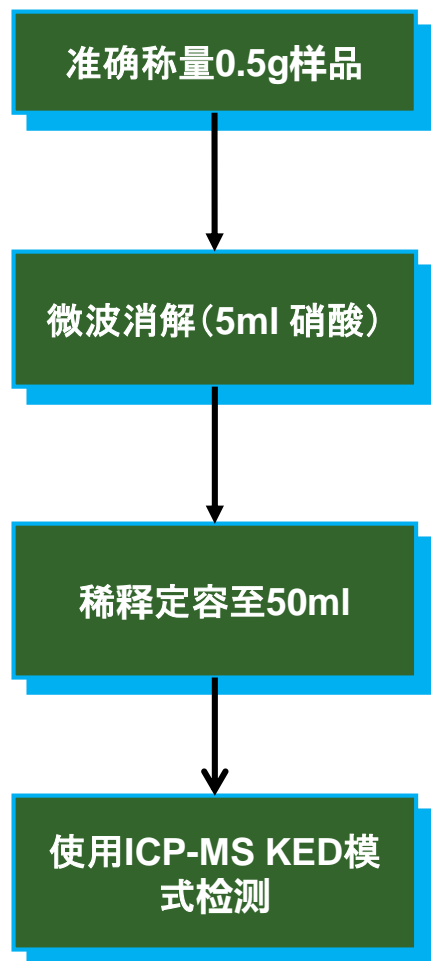


表 1. 仪器运行参数

参数	值
正向功率	1500W
雾化气流量	0.9L·min ⁻¹
辅助气流量	0.8L·min ⁻¹
冷却气体流量	14.0L·min ⁻¹
QCell 条件	He和3V KED 模式下, 4.5mL·min ⁻¹
样品提升/清洗时间	每个样品为 45s
驻留时间	根据分析物进行优化
点数/周	1
每周重复次数	3
采集时间合计	3min

表2. 微波消解升温程序

步骤	温度	升温时间	停留时间
1	120 °C	5 min	5 min
2	150 °C	5 min	10 min
3	190 °C	5 min	20 min

Application Note_43326

采用 Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS 对常规和科研实验室中的食品样品进行全元素分析

Tomoko Vincent¹, Simon Lofthouse², Daniel Kutscher¹ and Shona McSheehy Duocs¹
¹Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany, ²Thermo Fisher Scientific UK


关键词: 砷; 自动化; 食品安全; 氮 KED; 高基质; 高通量; iCAP RQ ICP-MS; 多元素; 质量控制; 大米; 形态分析

目标: 旨在演示如何利用 Thermo Scientific™ iCAP™ RQ ICP-MS 快速高效地对各食品样品中的目标元素进行同时测定。

引言

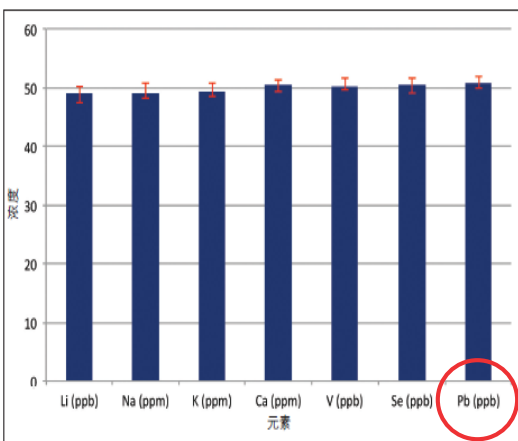
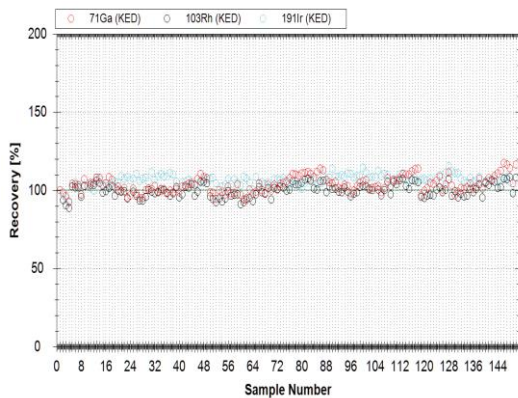
近年来, 对食品中有毒、必需和营养元素的检测已成为公众关注的话题。由联合国粮农组织和世界卫生组织赞助的各政府间机构主要负责制定食品样品分析的标准测试方法。

除法规依从的原因外, 对可能通过一系列途径 (如工业或环境污染) 进入食物链的有毒污染物进行监测亦至关重要。有毒元素一旦进入食物链, 就会对人类健康



iCAP RQ超强的Qcell抗干扰性能以及超高信背比, 保证了食品中主量及痕量元素的同时准确测定

测试结果：



八小时分析中内标物峰值强度变化(上)及持续校正确认品(CCV)测试结果

测试结果表明：

iCAP RQ ICP-MS：

- 灵敏度高，能够对低含量重金属污染物进行快速准确的分析
- 稳定性好，能够保证减少长时间分析引起的误差
- 拥有10个数量级以上的动态线性范围，因此可实现高浓度与低浓度元素的同时分析。
- 以上结果证明iCAP RQ ICP-MS是对粮食样品进行多元素测定的绝佳仪器。

表3. 方法检出限及大米参比物质分析结果

同位素	方法检出限 (MDL)	IRMM-804 大米		
		测得值	认证值	% RSD
⁷ Li	3	-	-	-
¹¹ B	10	-	-	-
²³ Na	0.3 (mg·L ⁻¹)	-	-	-
²⁵ Mg	0.01 (mg·L ⁻¹)	-	-	-
³¹ P	0.6 (mg·L ⁻¹)	-	-	-
³⁴ S	9 (mg·L ⁻¹)	-	-	-
³⁹ K	0.5 (mg·L ⁻¹)	-	-	-
⁴⁴ Ca	0.2 (mg·L ⁻¹)	-	-	-
⁵² Cr	0.2	-	-	-
⁵⁵ Mn	1	35800 ± 470	34200 ± 2300	0.5
⁵⁶ Fe	4	-	-	-
⁶⁰ Ni	2	-	-	-
⁶⁵ Cu	0.8	2650 ± 30	2740 ± 240	0.4
⁶⁶ Zn	2	23100 ± 270	23100 ± 1900	0.7
⁷⁵ As	0.2	52.3 ± 0.8	49 ± 4	1.4
⁷⁸ Se	1	35.1 ± 1.0	38 (Reference value)	1.3
⁸⁸ Sr	0.1	-	-	-
⁹⁸ Mo	1	-	-	-
¹¹¹ Cd	0.3	1620 ± 9	1610 ± 70	0.7
¹³⁸ Ba	0.3	-	-	-
¹⁴¹ Pr	0.02	-	-	-
²⁰⁸ Pb	0.1	460 ± 8	420 ± 70	0.8

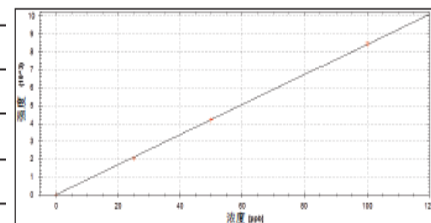


图1 在氦 KED 模式下，⁷Li 的校准曲线。

兽药砷残留测试

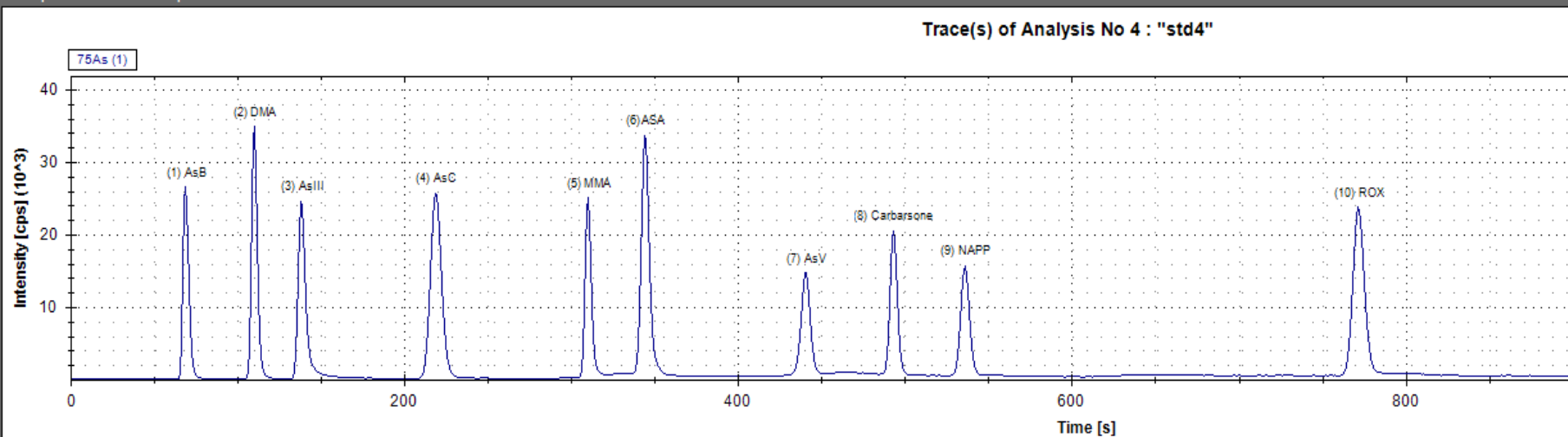


	HPLC
柱子	Dionex AG7(4.0*50mm)AS7 (4.0*250)
洗脱	梯度
流动相	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
流速	1.0mL/min
进样体积	20uL
持续时间	1000s

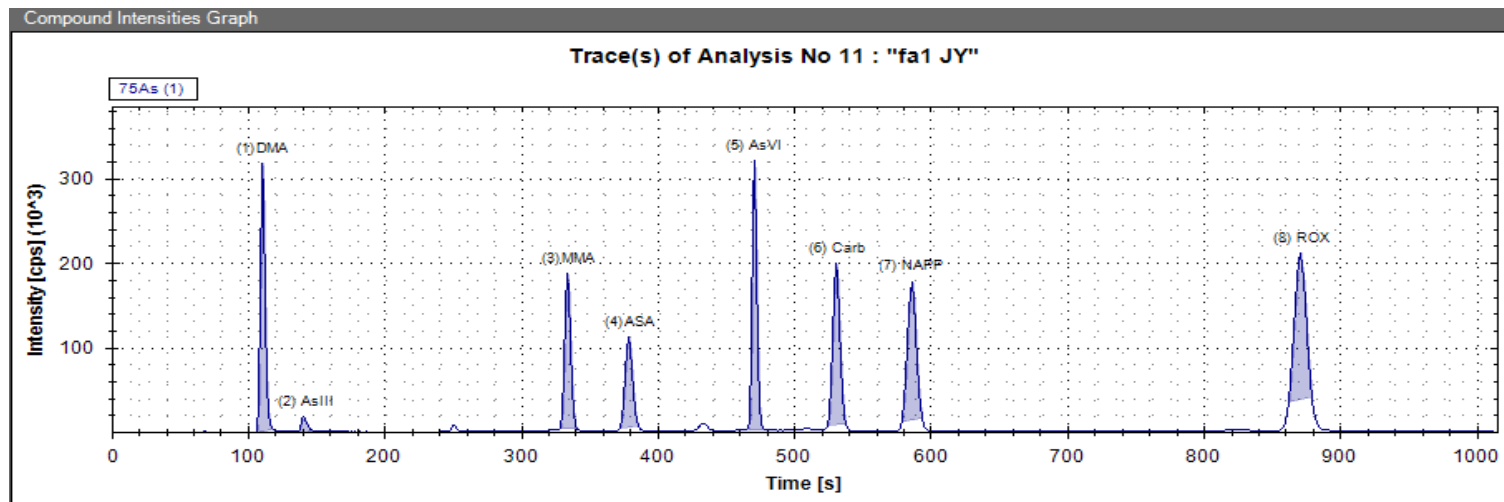
砷形态分析目标（出峰顺序）

名称	简写	出峰时间s
砷甜菜碱	AsB	70
二甲基砷	DMA	110
亚砷酸根	AsIII	140
砷胆碱	AsC	230
一甲基砷	MMA	310
阿散酸	ASA	340
砷酸根	AsV	440
卡巴肿	Carbarosone	490
硝苯砷酸	NAPP	540
洛克沙砷	ROX	750

Compound Intensities Graph



实际样品测试图



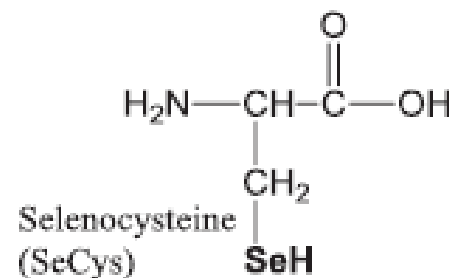
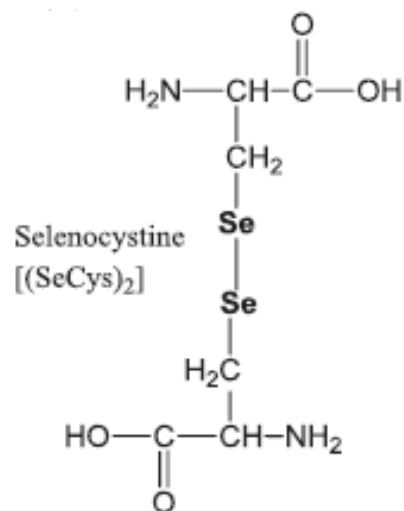
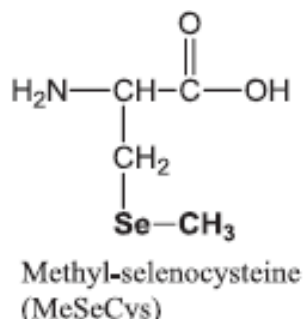
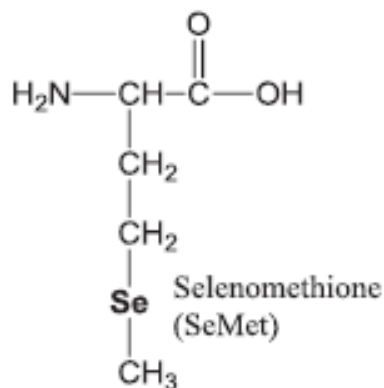
Sample List	DMA	AsIII	MMA	ASA	AsVI	Carb	NAPP	ROX
water	0.00	0.00	0.33	0.08	3.98	2.16	0.05	19.06
fa1	0.00	0.45	0.04	0.06	3.43	0.19	0.20	17.75
fa2	0.00	0.00	0.25	0.11	4.56	0.07	0.07	19.19
fa1 JY	658.74	72.64	649.81	366.08	311.71	617.19	643.91	556.47
fa2 JY	421.17	479.44	406.58	198.70	89.69	330.82	265.04	267.97

硒形态分类：

- a. 无机硒：硒酸盐(SeVI) 、亚硒酸盐(SeIV)
- b. 有机硒（有益）：SeMet, SeCys, MeSeCys, SeCys2, SeEt, SeUr等20多种，大多与蛋白结合

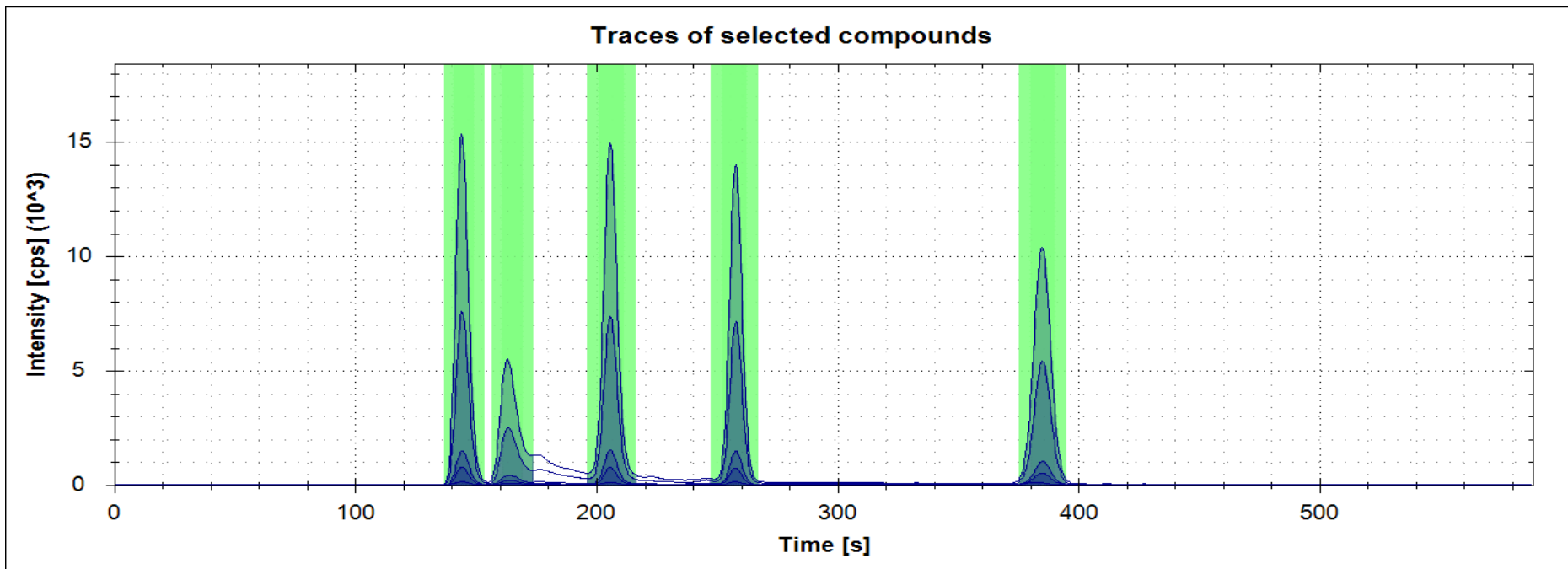
富硒蔬果

营养更健康



HPLC-ICPMS联用测Se形态

柱子	Hypersil Gold C8 (4.6*250mm, 5 μ m)
洗脱方式	等度洗脱
流动相	10mM NH ₄ Ac +0.1%七氟丁酸+2%甲醇
流速	0.9mL/min
进样体积	50 μ L
持续时间	420s



富硒酵母标准样品测试

样品提取（酶解法）：蛋白酶XIV和胰蛋白酶，漩涡混匀，置于50 °C恒温水浴中酶解48h

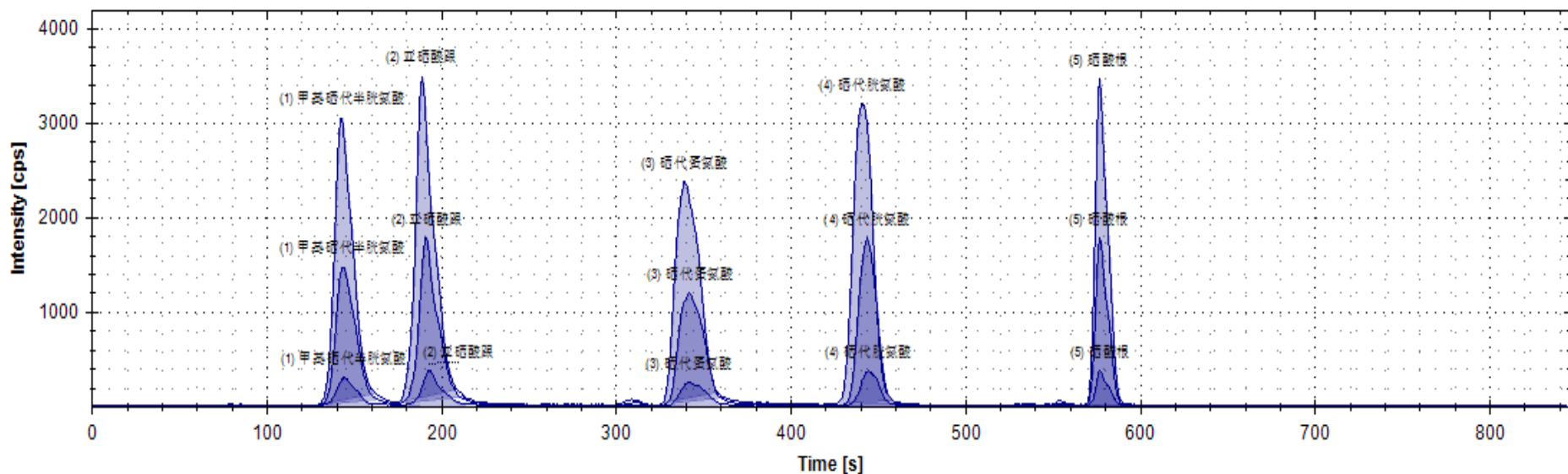
样品名称	证书标称含量	测定含量	回收率
SELM-1	SeMet 3389 ± 173 μg/g。	SeMet 3409 μg/g	SeMet 100.6%

IC-ICPMS联用测Se形态

柱子	Dinex IonPac As7 (4.6*250mm, 5μm)
洗脱方式	梯度洗脱
流动相	NH ₄ NO ₃
流速	1.0 mL/min
进样体积	100μL
持续时间	900s

流动相简单，检出限更低，
重复性好，更适用与离子型
化合物分析

Traces of selected compounds





ThermoFisher
S C I E N T I F I C

5、环境中水质和土壤分析方法

地表水环境质量标准(GB3838-2002)

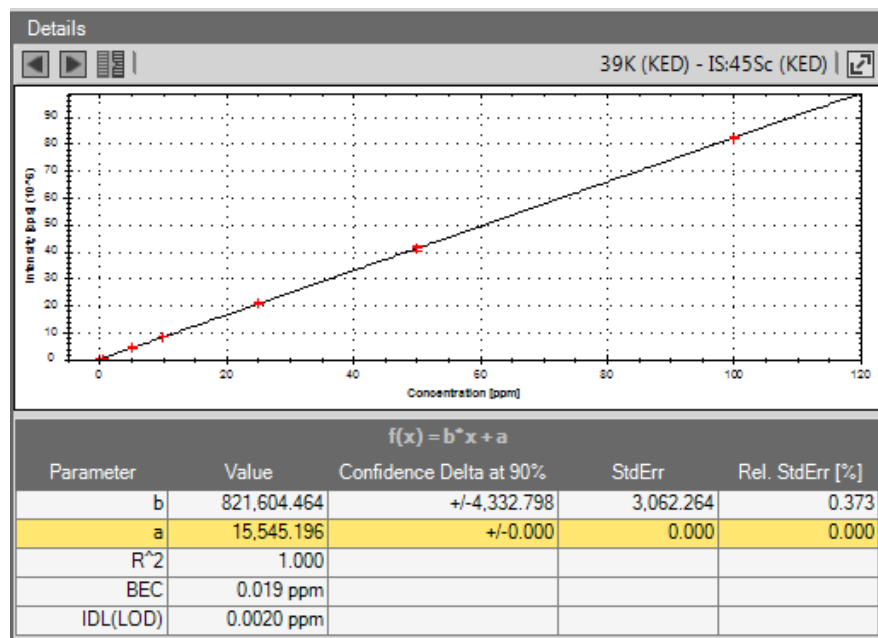
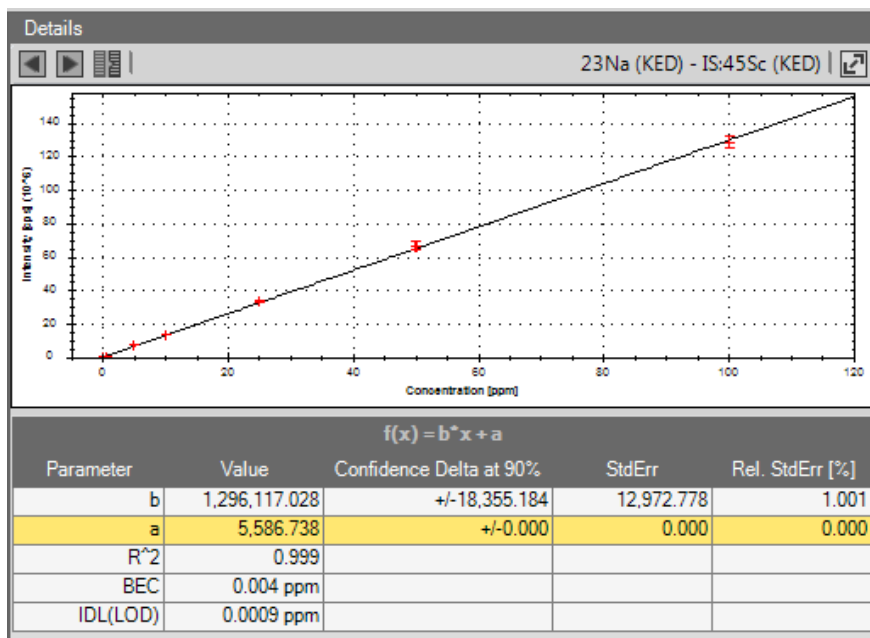
共设置109项指标，其中与无机元素相关的指标 23项 (单位:mg/L)

	元素	限量指标					常见分析方法	备注
		I类	II类	III类	IV类	V类		
基本项目	Cu	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0	FAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Zn	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0	FAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Se	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	AFS	ICP-MS
	As	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	分光光度法 / AFS	ICP-MS
	Hg	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001	AFS	ICP-MS
	Cd	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01	GFAAS / ICP-MS	ICP-MS
	Pb	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1	GFAAS / ICP-MS	ICP-MS
	磷酸盐/总磷 (湖、库0.01)	0.02 (湖、库0.01)	0.1 (湖、库0.025)	0.2 (湖、库0.05)	0.3 (湖、库0.1)	0.4 (湖、库0.02)	分光光度法	ICP-MS
	六价铬	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1	分光光度法 / IC法	LC/IC-ICPMS
补充项目	Fe	0.3					FAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Mn	0.1					FAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
特定项目	Mo	0.07					GFAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Co	1.0					FAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Ni	0.02					FAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Be	0.002					GFAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	B	0.5					分光光度法 / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Sb	0.005					AFS	ICP-MS
	Ba	0.7					GFAAS / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	V	0.05					ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Ti	0.1					分光光度法 / ICP-AES / ICP-MS	ICP-MS
	Tl	0.0001					GFAAS / ICP-MS	ICP-MS
	甲基汞	1.0×10 ⁻⁸					目视比色法 / GC-MS法	LC-ICPMS / GC-ICPMS
	四乙基铅	0.0001					GC法 / LC-AFS法	GC-ICPMS

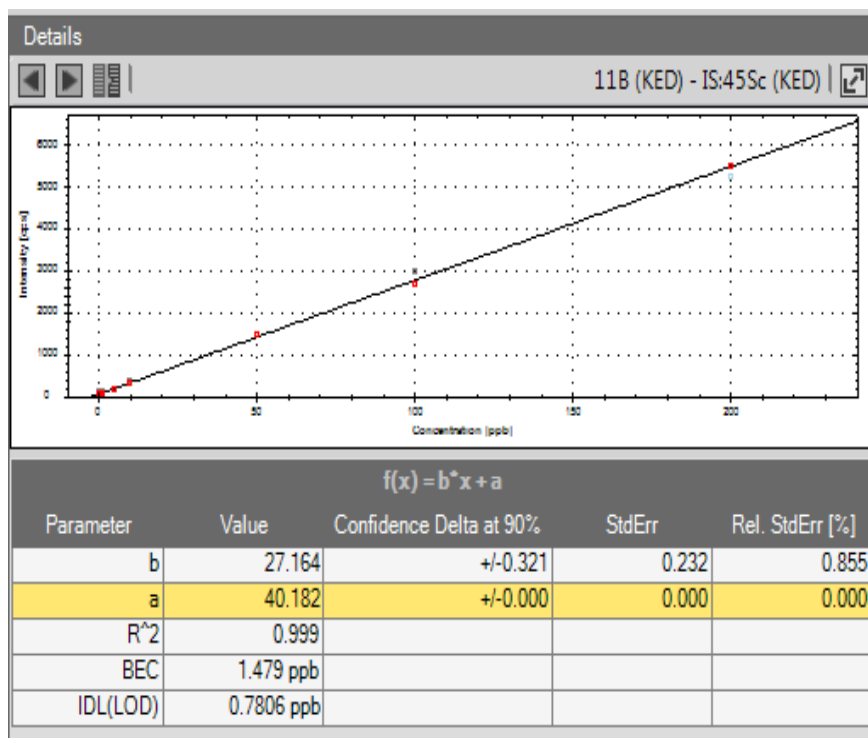
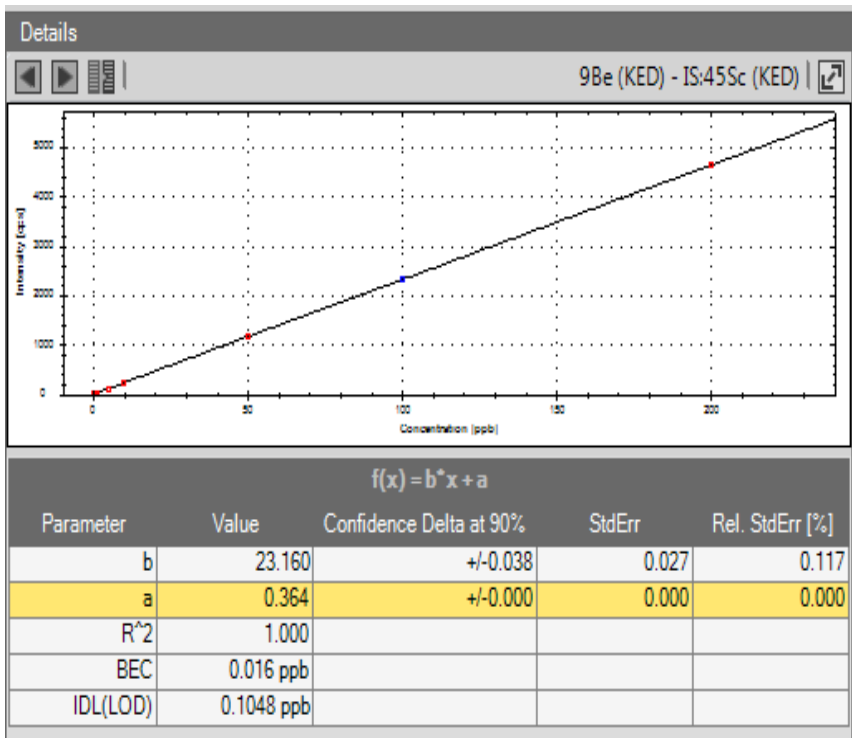
对于ICP-MS线性范围具有很高的挑战性

- 地表水中Na、K、Ca、Mg含量很高在ppm级别，Na/K在几十ppm
- 而其它元素都在ppb级别，甚至未检出
- 所有元素在同一条件测试，不进行模式切换

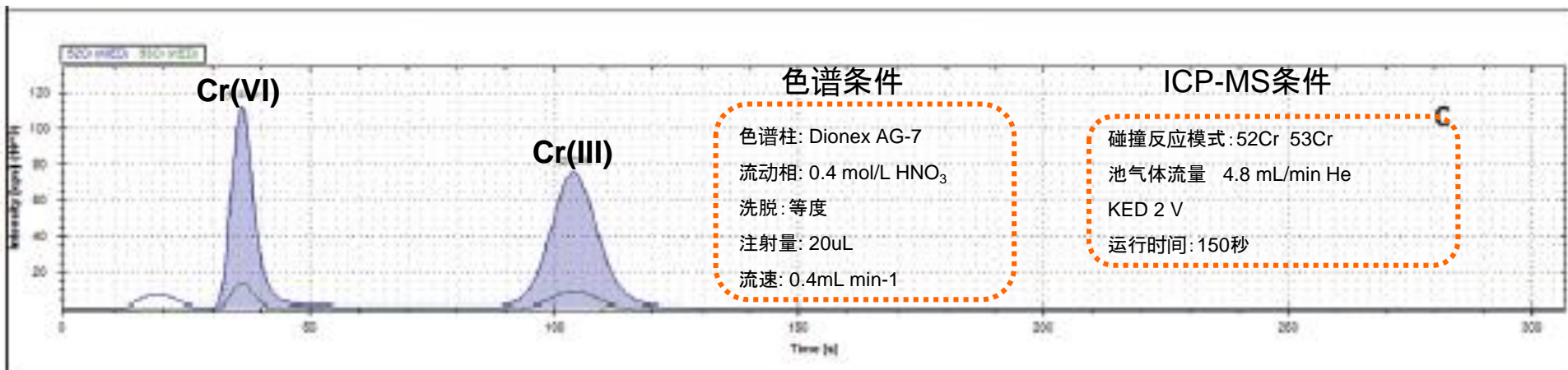
Na、K、Ca、Mg标准曲线点5、10、20、50、100mg/L



低质量数低含量元素



IC-ICPMS分析饮用水中Cr(III)和Cr(VI)



Conc. spiked [ng/g]	Cr (VI)		Cr (III)	
	Found (ng/g)	Recovery (%)	Found (ng/g)	Recovery (%)
2.34 of each	2.31 ± 0.01	99 ± 1	2.35 ± 0.02	100 ± 1
6.03 Cr (VI); 1.90 Cr (III)	6.01 ± 0.02	100 ± 1	2.00 ± 0.01	105 ± 1
1.87 Cr (VI); 6.20 Cr (III)	1.85 ± 0.01	99 ± 1	6.15 ± 0.03	99 ± 1

	Cr ^{VI} pg/g	Cr ^{III} pg/g
LOD(calculated from calibrations)	0.38	0.20

土壤中元素测定方法总结

标准	检测方法	检测项目	消解方法
全国土壤污染状况详查 环办土壤函[2017]1625号	ICPMS	Be Cd Co Cr Cu Mo Ni Pb Tl V Zn (固废标准 HJ766 2015)	微波消解: 0.1g+1HCl+4HNO ₃ +1HF+1H ₂ O ₂ , 175°C 20min 定容50mL 高压密闭消解: 0.1g+3HNO ₃ +1HF, 180°C 8h, 120°C加热后再加1毫升HClO ₄ ,170°C除硅, 2%稀硝酸定容至50mL
土壤和沉积物中12种元素检测-王水提取-电感耦合等离子体质谱 (HJ 803-2016)	ICPMS	Cd Co Cu Cr Mn Ni Pb Zn V As Mo Sb	电热板加热: 0.1g +6mL王水, 微沸回流2h, 定容至50mL 微波消解: 0.1g+6mL王水, 185°C 40min 定容至50mL
区域地球化学样品分析方法 3	ICPMS	Ba Be Bi Ce Co Cs Cu La Li Ni Pb Sb Sc Sr Th	0.1g+10mL硝酸+10mL氢氟酸+2mL高氯酸, 升温至250度至白烟冒尽, 取下再加上上述同样酸, 加热10min后防止过夜, 再次冒烟, 趁热加入8mL王水, 赶酸至2mL,定容至100mL
区域地球化学样品分析方法 4	ICPMS	Au	王水分解, 泡沫塑料富集
区域地球化学样品分析方法 5	ICPMS	Cd	0.1g+10mL硝酸+5mL氢氟酸+2mL高氯酸, 150°C盖盖加热1h, 升温至240度至白烟冒尽, 趁热加6mL硝酸冲洗杯壁, 微热溶解, 定容至50mL
区域地球化学样品分析方法 6	ICPMS	U	同上
区域地球化学样品分析方法 7	ICPMS	Mo	同上
区域地球化学样品分析方法 8	ICPMS	Tl	同上
区域地球化学样品分析方法 16	ICPMS	Ge	0.1g样品+3mL硝酸+3mL氢氟酸+2mL高氯酸+0.25mL磷酸 盖盖150°C加热, 1h后揭盖升温至白烟冒尽, 冷却后+0.5mL硝酸+5mL水温热浸提, 定容至25mL
区域地球化学样品分析方法 24	ICPMS	I	碳酸钠与氧化锌混合试剂烧结后用热水浸提, 再用交换树脂分离基体,
区域地球化学样品分析方法 31	ICPMS	Pt Pd	火试金法
区域地球化学样品分析方法 32	ICPMS	15中稀土元素	封闭消解,0.05g+1mL 氢氟酸+0.5mL硝酸 185°C密封消解24h, 电热板蒸发至干, 再加0.5mL硝酸蒸干, 再加1.5m硝酸和1.5mL水 130密封消解3h, 冷却转移, 定容至50mL

土壤中常规元素和稀土元素测定—聚四氟乙烯坩埚四酸湿法消解

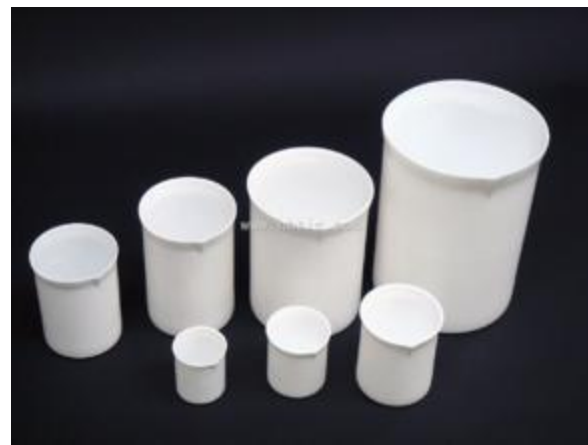
称取0.25g(准确至0.0001g)土壤样品于聚四氟乙烯消解管中，依次加入6mL硝酸，2mL高氯酸，10mL氢氟酸，电热板220° C冒烟完全后，再加入8mL王水提取，冷却后定容至25mL。（该方法适用于A类元素测定）

测定B类样品时，采用以上方法，将2mL高氯酸改成加入2mL硫酸即可。样品上机测定时再稀释10倍，上级测定。

分析元素

A: Li Be Sc V Cr Mn Co Ni Cu Zn Ga Rb Sr
Zr Nb Mo Ag Cd In Sn Sb Te Cs Ba Hf Ta W
Tl Pb Bi Th U;

B: Sc Y La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho
Er Tm Yb Lu Tl



4.5mm

A. 20次多元素测定结果平均值及RSD

GSD9	Mean($\mu\text{g/L}$):	RSD [%]:	GSD9	Mean($\mu\text{g/L}$):	RSD [%]:
7Li (KED)	28.96	2.90	111Cd (KED)	0.24	2.21
45Sc (KED)	13.92	1.18	115In (KED)	0.06	2.81
51V (KED)	94.80	1.65	118Sn (KED)	4.13	1.65
52Cr (KED)	82.91	1.24	121Sb (KED)	0.82	1.90
55Mn (KED)	605.53	1.22	125Te (KED)	0.05	12.58
59Co (KED)	13.70	0.99	126Te (KED)	0.04	9.41
60Ni (KED)	31.27	1.07	133Cs (KED)	5.04	1.47
63Cu (KED)	31.48	1.28	137Ba (KED)	429.97	1.50
66Zn (KED)	76.83	1.41	178Hf (KED)	9.78	1.40
71Ga (KED)	14.04	1.26	181Ta (KED)	1.31	1.59
85Rb (KED)	78.26	1.40	182W (KED)	1.80	1.66
88Sr (KED)	164.36	1.32	205Tl (KED)	0.51	1.53
90Zr (KED)	365.68	1.19	208Pb (KED)	23.22	1.08
93Nb (KED)	17.75	1.22	209Bi (KED)	0.42	1.42
95Mo (KED)	0.65	2.28	232Th (KED)	12.66	0.88
107Ag (KED)	0.47	2.64	238U (KED)	2.61	1.68

B. 12次稀土元素及ScYTI测定结果、平均值及RSD%

GSD9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Mean:	RSD [%]:
45Sc (KED)	11.10	11.07	10.99	10.91	10.95	11.13	11.13	11.31	11.61	11.34	11.25	11.29	11.2	1.8
89Y (KED)	26.55	26.55	26.18	26.75	26.31	26.52	26.31	26.56	26.45	26.59	26.41	26.22	26.5	0.6
139La (KED)	39.47	39.94	39.03	39.39	38.93	39.18	38.59	38.96	38.73	39.11	37.89	38.61	39	1.3
140Ce (KED)	76.20	77.31	74.74	76.47	74.57	76.38	74.42	76.67	75.10	75.69	73.43	73.89	75.4	1.6
141Pr (KED)	8.97	8.95	9.23	9.02	8.83	8.93	8.87	8.76	8.85	8.75	8.60	8.62	8.9	2
146Nd (KED)	33.00	33.60	32.62	32.71	33.11	32.88	32.36	32.26	32.48	32.22	32.30	31.64	32.6	1.6
147Sm (KED)	6.08	6.22	5.98	6.00	6.02	5.97	5.92	5.94	5.91	5.89	5.89	5.89	6	1.6
153Eu (KED)	1.31	1.32	1.31	1.27	1.28	1.27	1.26	1.26	1.27	1.27	1.25	1.24	1.3	1.9
157Gd (KED)	5.38	5.41	5.37	5.29	5.33	5.28	5.26	5.26	5.31	5.18	5.12	5.16	5.3	1.7
159Tb (KED)	0.84	0.85	0.84	0.84	0.84	0.83	0.83	0.82	0.84	0.81	0.80	0.80	0.8	2
163Dy (KED)	4.99	5.03	4.93	4.91	4.84	4.90	4.85	4.89	4.93	4.77	4.72	4.78	4.9	1.9
165Ho (KED)	0.95	0.94	0.93	0.94	0.93	0.93	0.91	0.94	0.93	0.90	0.88	0.91	0.9	2.1
166Er (KED)	2.77	2.75	2.69	2.73	2.69	2.70	2.63	2.68	2.69	2.65	2.55	2.59	2.7	2.3
169Tm (KED)	0.44	0.43	0.43	0.43	0.42	0.42	0.41	0.42	0.42	0.42	0.40	0.40	0.4	2.7
172Yb (KED)	2.76	2.78	2.69	2.72	2.67	2.65	2.57	2.66	2.67	2.61	2.58	2.57	2.7	2.6
175Lu (KED)	0.43	0.43	0.43	0.43	0.42	0.43	0.42	0.41	0.42	0.41	0.41	0.41	0.4	2.6
205Tl (KED)	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.47	0.46	0.5	2

A young girl with curly hair is blowing bubbles in a field. She is holding a blue bubble wand and looking up at the bubbles. The background is a lush green field with a bright sun in the distance, creating a warm, golden light.

我们帮助客户使世界更健康、更清洁、更安全。