

## 电感耦合等离子体质谱分析方法的重要进展(2005~2016年)

郭冬发<sup>1</sup>, 李金英<sup>2</sup>, 李伯平<sup>1</sup>, 谢胜凯<sup>1</sup>, 谭靖<sup>1</sup>, 张彦辉<sup>1</sup>, 刘瑞萍<sup>1</sup>

(1. 核工业北京地质研究院分析测试研究所, 北京 100029; 2. 中国核工业建设集团, 北京 100037)

**摘要:** 2005~2016 这十几年来, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪器的性能得到了大幅改善, 其灵敏度最高可达  $10^6$  cps/(1  $\mu$ g/L, In), 稳定性为 1%~2%。多接收 ICP-MS 精密度的提高尤其显著, 同位素测量精密度优于 0.01%。各类 ICP-MS 普遍采用高速数据采集技术与数据库技术, 使数据处理能力进一步加强。以三重四极杆和高分辨为代表的 ICP-MS 对基体干扰和多原子离子干扰消除能力进一步加强, 绿色节能环保型和智能型 ICP-MS 也得到了关注。一些电离能较高的贵金属、类金属和非金属元素分析技术得到重视。以激光烧蚀(LA)、高效液相色谱(HPLC)、气相色谱(GC)、离子色谱(IC)、毛细管电泳(CE)、电热蒸发(ETV)和化学气体发生(CVG)为代表的联用技术及形态分析发展快速。单颗粒(SP)和单细胞(SC)等技术与 ICP-MS 的联用产生了以功能定义的专用 ICP-MS, 大大扩展了 ICP-MS 的应用领域。ICP-MS 分析技术从传统的无机元素分析发展到有机生物及形态分析, 从传统的样品消解后溶液进样分析发展到固体样品在线进样分析, 从传统的元素含量分析发展到 2D-3D 成像分析和高精度同位素分析。ICP-MS 在能源、地质、材料、环保、生物医学、食品、国土安全等诸多领域的应用进一步扩展, 成熟的 ICP-MS 分析方法实现了标准化并得到推广和普及。本工作从 6 个方面总结回顾了 2005~2016 年间 ICP-MS 的重要进展, 并对其发展前景进行了展望。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 性能; 技术; 标准方法; 2005~2016 年; 进展

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2017)05-0599-12

doi: 10.7538/zpxb.2016.0095

## Major Advances in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (2005—2016)

GUO Dong-fa<sup>1</sup>, LI Jin-ying<sup>2</sup>, LI Bo-ping<sup>1</sup>, XIE Sheng-kai<sup>1</sup>, TAN Jing<sup>1</sup>,  
ZHANG Yan-hui<sup>1</sup>, LIU Rui-ping<sup>1</sup>

(1. Analytical Laboratory, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China;

2. China Nuclear Engineering Construction Corporation, Beijing 100037, China)

**Abstract:** In the last years(2005-2016), the performance of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been greatly improved, and its sensitivity was up to  $10^6$  cps/(1  $\mu$ g/L, In), and the stability to 1%-2%. The precision of MC-ICP-MS has been remarkably improved, and the precision of isotope measurement is better than

收稿日期: 2016-06-29; 修回日期: 2017-04-23

基金项目: 中核集团集中研发项目(LC1605)资助

作者简介: 郭冬发(1965—), 男(汉族), 江西宁都人, 研究员级高级工程师, 从事核质谱分析技术研究。E-mail: guodongfa@263.net

0.01%。High speed data acquisition technology and database technology have been widely used in all kinds of ICP-MS, so that the data processing ability has been further strengthened. The ability to eliminate the interference from matrix and polyatomic ions has been further improved by triple tandem quadrupole and high resolution techniques. Various green energy saving and environmental protection measures for ICP-MS get attention. Analysis techniques for some high ionization energy elements like precious metals, metalloid and non-metals have been significantly addressed. Hyphenated techniques and speciation analysis of ICP-MS based on laser ablation (LA), high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography (GC), ion chromatography (IC), capillary electrophoresis (CE), electrothermal vaporization (ETV) and chemical vapor generation (CVG) have been rapidly developed during this period. ICP-MS combined with single particle (SP) and single cell (SC) techniques led to the emergence of function defined ICP-MS and greatly expanded the applications of ICP-MS. Rapid development of ICP-MS technology has driven the ICP-MS applications from traditional inorganic elements analysis to organic biological and morphological analysis; from traditional solution sample introduction analysis to online solid sample introduction analysis; from traditional elements content analysis to 2D-3D imaging analysis and high precision isotope analysis. ICP-MS analysis technology in the field of energy, geology, materials, environmental protection, biomedicine, food, homeland security, and many other areas of application has been further expanded. The mature ICP-MS analysis methods have been standardized and widely applied to the routine analysis nationwide. This paper briefly summarized and reviewed the major advances of ICP-MS in the years of 2005-2016.

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); performance; techniques; standard methods; 2005-2016; advances

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)在过去的十几年中(2005~2016)得到了飞速发展。研究领域从早期的微量元素分析发展到后来的与激光烧蚀(LA)联用及其 2D-3D 成像分析,多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的高精密度同位素分析,与各类分离技术联用的形态分析、纳米颗粒分析、单细胞分析等诸多方面。ICP-MS 仪器本身的发展也非常快:从最初的四极杆 ICP-MS 发展到三重四极杆 ICP-MS,并且强调低消耗和功能性;强调检测速度的电感耦合等离子体飞行时间质谱(ICP-TOF-MS)及其成像型激光烧蚀-电感耦合等离子体飞行时间质谱(LA-ICP-TOF-MS)和全谱型 ICP-MS 都得到了迅速发展。在软件方面,新的算法、图像处理功能、数据处理功能以及节能待机和智能操控等方面得到了加强。在 ICP-MS 国产化方面,基本突破了其关键技术,并有商品化的四极杆电感耦合等离子体质谱

(Q-ICP-MS)仪器整机、核心部件和辅助设备得到应用。在学术交叉和应用方面,ICP-MS 渗透到宇宙、环境、物理、化学、生物、医药、医学、食品、材料、核科学与技术等诸多领域,很多成熟的方法已经发展成为标准化的方法。可以认为,ICP-MS 仍是目前多元素微量分析及同位素分析综合分析性能最优秀的技术之一,对此,已经有很多综述文献报道。然而,从读者角度来看,还缺少从全局角度反映过去十几年间 ICP-MS 取得重要进展的中文文献。为此,根据笔者多年的应用实践,结合国内外同行已经发表的代表性文献,回顾 2005~2016 年间 ICP-MS 在仪器性能与国产化,高精密度非传统同位素分析,贵金属、类金属和非金属元素分析,联用技术与形态分析,单颗粒和单细胞分析等方面取得的重要进展,并展望未来 ICP-MS 的发展方向。

## 1 ICP-MS 仪器性能改善与国产化

从进样系统到离子检测系统 ICP-MS 仪器性能在过去十几年间得到了显著改善。最为显著的是碰撞反应池(CRC)、三重四极杆(TQ)、飞行时间(TOF)、新型互补金属氧化物半导体电路离子检测器(CMOS)、微电子和微流控、数据处理算法及软件技术的发展,使得现代 ICP-MS 性能和性价比得到大幅提高。

### 1.1 Q<sup>n</sup>-ICP-MS

四极杆类 ICP-MS 仪器(Q<sup>n</sup>-ICP-MS,  $n = 1 \sim 3$ )普遍采用直角(90°)转弯提取 ICP 中的离子,避免了 ICP 中的光子和中性原子等对检测器的干扰;而碰撞反应池或动态反应池(DRC)技术则普遍用于消除多原子离子干扰。此外,安捷伦公司出品的 Agilent 8800 四极杆电感耦合等离子体质谱仪在碰撞反应池之前增加了一个四极杆用于选择离子分离,整机形成了三重四极杆系统,这有助于消除基质干扰<sup>[1]</sup>。例如,<sup>75</sup>As<sup>+</sup>可能受到<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>150</sup>Nd<sup>2+</sup>、<sup>150</sup>Sm<sup>2+</sup>、<sup>91</sup>Zr<sup>+</sup>干扰,如果只有1个碰撞池并使用惰性气体 He 为碰撞气体,只能消除多原子分子离子<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>的干扰,而<sup>150</sup>Nd<sup>2+</sup>、<sup>150</sup>Sm<sup>2+</sup>干扰仍然存在;如果只有1个反应池并使用活性气体 O<sub>2</sub> 为反应气,使<sup>75</sup>As<sup>+</sup>变成<sup>75</sup>As<sup>16</sup>O<sup>+</sup>,可消除多原子分子离子<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ca<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>150</sup>Nd<sup>2+</sup>和<sup>150</sup>Sm<sup>2+</sup>的干扰,但仍存在<sup>91</sup>Zr<sup>+</sup>的干扰;如果有3个四极杆,第1个四极杆先将<sup>75</sup>As<sup>+</sup>和<sup>91</sup>Zr<sup>+</sup>分开,第2个四极杆用 O<sub>2</sub> 为反应气,使<sup>75</sup>As<sup>+</sup>变成<sup>75</sup>As<sup>16</sup>O<sup>+</sup>,第3个四极杆将<sup>150</sup>Nd<sup>2+</sup>和<sup>150</sup>Sm<sup>2+</sup>除去,这样就可以彻底地消除这些离子对<sup>75</sup>As<sup>+</sup>的质谱干扰。很明显,Q<sup>3</sup>-ICP-MS 是过去十年间四极杆类 ICP-MS 仪器发展中取得的重要进展之一。此外,耶拿公司出品的 Plasma Quant MS<sup>[2]</sup>在氩气消耗上有所改进,冷却气用量可低至 7 L/min,对节能环保做出了贡献。最近,岛津公司出品的 ICP-MS-2030 采用 Mini 炬管,其耗气量约是标准炬管的 2/3(10 L/min),待机状态时,高频输出被切换到 Eco 模式(等离子气 5 L/min),启动样品分析后可立即切换到分析模式,并支持实验室网络化管理。珀金埃尔默公司出品的 NexION 350 ICP-MS 则强调在纳米颗粒分析(SP-ICP-MS)<sup>[3]</sup>方面的功能。采用 SP-ICP-MS 方法可以测定地表和饮用水中 Ti、Ag

和 Au 颗粒,检出限可达:Ti 为 0.75 μg/L,相当于 67~70 nm(TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒形式);Ag 为 0.10 μg/L,相当于 21~23 nm;Au 为 0.10 μg/L,相当于 27~30 nm。

### 1.2 HR-ICP-MS

扇形磁质量分析器类高分辨 ICP-MS 仪器(HR-ICP-MS)仍然以赛默飞公司的 ELEMENT XR 和英国 Nu 公司的 Attom ES 为主。HR-ICP-MS 采用静电分析器进行能量聚焦、层状磁铁分析器进行质量分辨,通过狭缝宽度控制分辨率。目前,此类仪器的最高分辨率可达 10 000,灵敏度最高可达 10<sup>6</sup> cps/(1 μg/L, In),噪声仅为 0.2 cps,离子流强度短期和长期稳定性分别可达 1%和 2%,质量稳定性不大于 0.002 5%/8 h,<sup>206</sup>Pb<sup>+</sup>/<sup>208</sup>Pb<sup>+</sup> 比值精密度不大于 0.02%。最值得一提的是,ELEMENT XR 通过增加法拉第杯检测器配置<sup>[4]</sup>,可使 ICP-MS 的动态线性范围得到大幅扩展,此类仪器不仅可以测定痕量元素,也使常量元素的测定成为可能。该仪器使用 1 个双模式二次电子倍增检测器(SEM)和 1 个法拉第杯检测器(FC)。SEM 模拟电路计数范围为 5 × 10<sup>4</sup> ~ >1 × 10<sup>9</sup> cps,FC 的计数范围为 5 × 10<sup>7</sup> ~ >1 × 10<sup>12</sup> cps,SEM 和 FC 间自动切换时间小于 1 ms。通过智能软件和硬件组合,可同时测定几 fg/g~1 000 μg/g 多元素浓度范围。此类仪器的商品化改变了过去 ICP-MS 仅能进行痕量和微量元素分析的状态,对于常量元素分析,也能提供可靠的分析结果。

### 1.3 MC-ICP-MS

多接收 ICP-MS 仪器(MC-ICP-MS)主要包括赛默飞(德国)公司的 NEPTUNE Plus、英国 Nu 公司的 Nu Plasma II、早期英国 GV Instrument 公司的六极杆碰撞池单聚焦 Iso-Probe 和英国热电元素公司的 AXIOM。MC-ICP-MS 的复杂性在于离子光学系统和多接收器的设计。目前,MC-ICP-MS 仪器普遍采用多种离子透镜和静电分析器,将 ICP 源的离子进行形状和能量调制,然后通过不同宽度的狭缝进入磁质量分析器,之后再次进行离子束流调制,分别进入以法拉第杯和离子计数器组合的多接收检测器进行检测。此类仪器可获得平顶峰,有利于提高测量精密度,这对自然界同位

素分馏较小的情况尤为有利。Nu Plasma II 测定低浓铀参考物质 50  $\mu\text{g/L}$  U NBS U-010 中  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  和  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  的典型结果分别达到  $0.000\ 054\ 65 \pm 0.035\%$  和  $0.000\ 068\ 66 \pm 0.037\%$ <sup>[5]</sup>。NEPTUNE Plus 测定低浓铀参考物质 NBS U-010 中  $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}$  的丰度相对标准偏差分别为  $0.07\%$ 、 $0.02\%$  和  $0.16\%$ <sup>[6]</sup>。

#### 1.4 ICP-TOF-MS

飞行时间 ICP-MS 仪器(ICP-TOF-MS)的典型代表是 GBC 公司的 Optimass 9500<sup>[7]</sup>,它具有快速全谱的特点,其分析速度大约是普通四极杆 ICP-MS 的 5 倍,可在 1 s 内完成 1~260 amu 的全质量扫描,使得这一技术在 3D 激光烧蚀 ICP-TOF-MS 成像分析方面大有可为<sup>[8]</sup>。例如,使用 193 nm ArF 准分子激光器,在激光束直径 5~10  $\mu\text{m}$ ,激光能量密度 12~15  $\text{J}/\text{cm}^2$ ,重复频率 20 Hz 条件下,以 200  $\mu\text{m}/\text{s}$  速度扫描 3D 尺寸为 200  $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m} \times 20$  层的 NIST 610 玻璃标准参考物质,以 100  $\mu\text{m}/\text{s}$  速度扫描 3D 尺寸为 500  $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m} \times 20$  层 NIST 612 玻璃标准参考物质,3 h 内可得到 3D 质谱成像结果,成像同位素包括  $^{23}\text{Na}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{139}\text{La}$ 、 $^{140}\text{Ce}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  和  $^{238}\text{U}$  等。值得注意的是,3D LA-ICP-TOF-MS 对数据采集、处理和评价均有较高要求。

#### 1.5 CMOS-ICP-MS

全谱型 ICP-MS 的代表性产品是斯派克(德国)公司的 SPECTRO MS<sup>[9]</sup>。这是一种基于 Mattauch-Herzog 设计的双聚焦扇形场质谱仪,它拥有全新的离子光学和独特的新型互补金属氧化物半导体电路离子检测器,能从  $^6\text{Li} \sim ^{238}\text{U}$  全质谱范围内同时测量永久保存全谱,可较好地补偿信号的漂移和波动,测量时间与所测定的元素数目无关。基于此,可节省样品进样量、减少试剂消耗,对瞬态信号的采集不受测量同位素数目的影响,特别适合与流动注射、激光烧蚀、液相色谱等技术联用。对  $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$  同位素比值测定,仅用 50 s 就能完成,耗费 0.5 mL 样品,精密度可达到  $0.07\%$ 。

#### 1.6 数据处理和软件技术

随着电子信息技术进步,各类 ICP-MS 数据处理能力大幅增强,软件使用更加方便灵活,用户体验得到改进。大部分 ICP-MS 软件能在

Windows N( $N=7 \sim 10$ )软件平台上集成仪器调试、数据采集和处理、网络远程控制和故障诊断、数据分享等功能;能兼容第三方设备(如激光、LC/GC/IC);内置色谱图解析软件便于形态分析应用;内置激光数据处理软件模块;仪器相关参数可自动调谐;具备完整的数据存储、解析和报告软件。同一公司的软件能与其元素分析产品(AA/ICP/ICPMS)共享同一控制软件平台。对于 LA-ICP-MS 3D 成像分析和单颗粒分析等需要复杂数据处理<sup>[10]</sup>的应用,还会配置专用数据处理软件<sup>[11-12]</sup>。

#### 1.7 国产 ICP-MS 商品化

2012 年 9 月,第一台国产商用 ICP-MS(江苏天瑞仪器公司生产的 ICP-MS-2000)上市。到 2015 年,除江苏天瑞仪器公司的 ICP-MS-2000E 外,聚光科技公司、钢研纳克公司、普析通用公司、复旦大学等均在 BCEIA 2015 展会期间展出了其 ICP-MS 产品。国产 ICP-MS 的商业化,对于打破国外主流 ICP-MS 的垄断起着重要作用。相比国外主流仪器,国产 ICP-MS 主要采用四极杆作为质量分析器,也有的应用动态反应池技术,但由于国产 ICP-MS 仪器商品化较晚,推广普及程度远不如国外主流 ICP-MS。到目前为止,还没有其他类型的国产 ICP-MS 出现。不过,随着我国国家重大科学仪器设备开发专项相关任务的完成和成果落地,基本突破了 Q-ICP-MS 的关键技术、整机制造和四极杆制造技术。此外,用于 ICP-MS 的辅助进样系统也在国内得到了发展。国产 ICP-MS 仪器及其应用<sup>[13]</sup>将会迎来新的发展机遇。

## 2 高精密度 MC-ICP-MS 测定非传统同位素技术的发展

如 1.3 节所述,MC-ICP-MS 固有的高精密度同位素测定能力为非传统同位素分析提供了可能。由于 MC-ICP-MS 采用磁质量分析器,并具有平顶峰,可获得高达  $0.001\%$  的精密度。到目前,化学元素周期表中 Li、B、Mg、Si、S、Cl、Ca、Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ge、Se、Br、Rb、Sr、Zr、Mo、Ru、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、I、Xe、Hf、W、Re、Os、Pt、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Yb、Hg、Tl、Pb、Th、Ra、U 和 Pu 等元素均可采用

MC-ICP-MS 进行同位素比值测定<sup>[14]</sup>。要获得高精度同位素测定结果,对样品进行基体分离和纯化、正确使用标准物质及采用合适的质量校正模型是技术的关键。采用 MC-ICP-MS 技术测定部分非传统同位素所用的样品分解、分离和纯化方法、标准物质、精密度及参考文献等信息列于表 1<sup>[15-23]</sup>。很明显,在过去的十几年间,MC-ICP-MS 在地质学研究中比较活跃,国内外实验

室使用的 MC-ICP-MS 仪器基本相同,大部分同位素的测定精密度达到了较高水平。此外,为支持非传统同位素研究工作,国内开展了非传统同位素标准物质研究<sup>[24]</sup>,并取得了一定成效。总体而言,非传统同位素标准物质数量不多,这制约了 MC-ICP-MS 高精度测定非传统同位素的发展。因此,研究开发此类标准物质是今后的发展方向之一。

表 1 MC-ICP-MS 测定部分非传统同位素信息

Table 1 Informations of the determination of non-conventional isotopes by MC-ICP-MS

序号 No.	基体 Matrix	同位素 Isotope	样品分解 Sample decomposition	分离和纯化 Separation and purification	标准物质 Reference materials	精密度 Precision (2SD)/‰	仪器 Instrument	文献 Ref.
1	岩石	$\delta^{26}\text{Mg}$	高纯 HF-HNO <sub>3</sub> 消解	阳离子交换树脂分 离法	DSM-3(Metal) GBW07105(Rock)	0.05	Nu Plasma	15
2	水样	$^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$	氢氧化镁共沉淀	阳离子交换树脂分 离法	NBS28	0.04	Neptune plus	16
3	碳酸钙	$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	盐酸消解	较纯物质,可直接 测定	NIST SRM915a (CaCO <sub>3</sub> )	0.026	AXIOM	17
4	硅酸盐岩 石	$\delta^{53/52}\text{Cr}$	高纯 HF-HNO <sub>3</sub> 消解	阴离子交换分离法	NIST SRM979	0.016	Nu Plasma	18
5	硅酸盐岩 石	$\delta^{57/56}\text{Fe}$	高纯 HF-HNO <sub>3</sub> 消解	阴离子交换分离法	IRMM-014, GBW07105, GBW07111	0.05	Nu Plasma	19
6	硅酸盐岩 石、沉积物 等	$\delta^{98/95}\text{Mo}$	高纯 HF-HNO <sub>3</sub> 消解	阴离子交换分离法	JMC, 99.993% Mo 棒溶解液	0.06	Nu Plasma	20
7	锆石	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	激光烧蚀(40~ 65 $\mu\text{m}$ 束斑)	不分离,直接进样	TEMORA, GJ1, FM02	0.089~ 0.23	Neptune	21
8	辉钼矿	$^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$	Carius 密闭溶样 法	阴离子交换树脂分 离或丙酮萃取分离 Re, 蒸馏法分离 Os	GBW04435, GBW04436	0.13~ 0.2	IsoProbe	22
9	稻田土	$\delta^{202}\text{Hg}$	王水消解	SnCl <sub>2</sub> 还原,蒸汽 发生分离 Hg	NIST3133	0.06	Nu Plasma	23

### 3 贵金属、类金属和非金属 ICP-MS 分析受到重视

贵金属元素(Au、Ag、Os、Ir、Pt、Ru、Rh、Pd),类金属元素(B、Si、Ge、Se、Te、Sb、As、Hg)和非金属元素(P、S、Cl、Br、I)的第一电离能都较高,其中,Cl 的第一电离能为 12.968 eV,是这些元素中最高

的。采用 ICP-MS 测定这些元素的灵敏度远低于测定镧系和钪系元素的灵敏度,但由于这些元素的测定在众多领域具有重要的科学和实践意义,使用 ICP-MS 测定这些元素的研究和应用在过去的十几年中格外受到重视。值得注意的是,Hg 虽然不属于类金属元素,但在很多情况下,Hg 与类

金属元素能形成化合物,并且形态较多,因此也列入此类讨论。总体来看,ICP-MS测定此类元素的

技术进步主要体现在样品前处理、进样和干扰控制等方面<sup>[25-33]</sup>,详细信息列于表2。

表2 ICP-MS测定不同基体中贵金属、类金属和非金属元素含量信息

Table 2 Informations of determination of precious metal, metalloid and non metal elements in different matrixes by ICP-MS

序号 No.	基体 Matrix	被测元素 Element measured	样品前处理 Sample preparation	干扰及控制方法 Interference and control measures	检出限 Limit of detection	文献 Ref.
1	地质标准样品	Au	HCl+HF+HNO <sub>3</sub> 消解	CH <sub>4</sub> 为改进剂,O <sub>2</sub> 为反应气,通过动态反应池消除 <sup>181</sup> Ta <sup>16</sup> O <sup>+</sup> 和 <sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> OH <sup>+</sup> 等干扰,并提高灵敏度。	1 ng/g	25
2	化探样品	Au	化探样品经650℃高温灼烧、王水分解	在铁盐作用下,用经过酸处理后的聚氨酯泡沫塑料振荡吸附样品溶液中痕量金,以硫脲溶液解吸。	0.03 ng/g	26
3	化探样品	Ag	Cl+HF+HNO <sub>3</sub> 消解 封闭分解样品	氨水沉淀Zr <sup>4+</sup> ,Ag <sup>+</sup> 与氨水形成银氨络合物而保留在溶液中实现分离。	4.1 ng/g	27
4	黑色页岩	Os、Ir、Pt、 Ru、Rh、Pd	锡试金熔融,王水消解。用轻质氧化镁-高纯碳化硅(2:1)作覆盖剂;20g样品称样量,可防止块金效应	锡试金分离富集,20μg/L Lu作为内标校正;覆盖剂存在下可防止Os和Ru的挥发损失,因而无需使用昂贵的同位素稀释剂。	0.018~ 0.20 ng/g	28
5	硅酸盐岩石	B	浓缩 <sup>10</sup> B为稀释剂,高纯HF消解	同位素稀释法测定,对2.81μg/g样品,测定准确度优于1.5%。	0.5 ng/g	29
6	MnZn铁氧体	Si	微波消解(HCl+HNO <sub>3</sub> )	He碰撞反应池,Y为内标。	9.1 μg/g	30
7	地质样品	Ge、Se、Te	HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 混酸消解,50%HNO <sub>3</sub> 提取,3%乙醇定容	3%乙醇提高了ICP-MS测定Se和Te的灵敏度。	20 ng/g(Ge)、 7.5 ng/g(Se)、 11 ng/g(Te)	31
8	润滑油(脂)	Sb、As、Hg	微波消解(HNO <sub>3</sub> )	Ge、In、Bi作为内标元素,数学校正方程扣除干扰。	1~7 ng/g	32
9	酪蛋白	P、S	直接进样	采用动态反应池将P和S氧化为更大质量数的PO <sup>+</sup> 和SO <sup>+</sup> 分子离子进行测定。	0.06 μg/L(P)、 0.2 μg/L(S)	33
10	大豆及制品	Cl、Br、I	微波诱导燃烧	采用NH <sub>3</sub> 为动态反应气体消除分子离子对Cl的干扰。	1.2 μg/g(Cl)、 0.03 μg/g(Br)、 0.002 μg/g(I)	34

#### 4 联用技术及形态分析快速发展

最近十几年,在美国分析化学类主要期刊上发表的有关ICP-MS的文献大多涉及各种具有一定功能(进样或进样分离)的联用技术。可以认为,所有能将样品形成气溶胶的技术都在ICP-MS中得到了应用。只具有进样技术的主要有激光烧蚀(laser ablation, LA)、电热蒸发

(electric thermal vapor, ETV)、化学气体发生(chemical vapor generation, CVG)等技术;具有进样和分离功能的技术主要有气相色谱(gas chromatography, GC)、离子色谱(ion chromatography, IC)、高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)和亲水性相互作用色谱(hydrophilic interac-

tion chromatography, HILIC)、毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)。进样分离技术的快速发展使得 ICP-MS 从传统的无机元素分析发展到有机生物及形态分析,从传统的样

品消解后溶液进样分析发展到固体样品在线进样分析,从传统的元素含量分析发展到 3D 成像分析和高精度同位素分析。代表性联用新技术及形态分析情况列于表 3<sup>[35-53]</sup>。

表 3 ICP-MS 代表性联用技术及形态分析情况  
Table 3 Hyphenated techniques and speciation analysis of ICP-MS

序号 No.	联用技术 Hyphenated techniques	主要技术特点及测定对象 Main technical feature and object measured	应用领域 Application field	文献 Ref.
1	LA	193 nm 准分子激光器, 257 nm 飞秒激光器, 晶质铀矿 U-Pb 定年。	地质科学	35
2		213 nm 激光器, 真核细胞中金、银纳米颗粒的定量成像分析。	生物学	36
3		213 nm 激光器, MC-ICP-MS 铀颗粒中铅杂质的同位素比值。	核法证学	37
4	HPLC	As 的形态包括 As(III)(亚砷酸盐)、As(V)(砷酸盐)、MMA(甲基砷酸)、DMA(二甲基砷酸)、AsC(砷胆碱)和 AsB(砷酸甜菜碱)。检出限在 0.006~0.015 $\mu\text{g/L}$ 范围内。稻米、食用海藻、植物金鱼藻等。	食品与环境 科学	38
5		Sb 的形态包括 Sb(III/V)、N-甲基葡萄糖胺(NMG)-Sb 等。注射药物、人巨噬细胞系中还原 Sb(V) 等。	药学	39
6		Se 的形态包括硒代蛋氨酸。富硒马铃薯等。	食品与农业	40
7		Hg 的形态包括甲基汞。最低检出限达 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。鱼样品。	食品	41
8		Br 的形态包括同位素稀释质谱法测定含溴药物形态。含溴药物。	药学	42
9		I 和 Br 的形态分别包括 $\text{I}^-$ 和 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{BO}_3^-$ 。阴离子分析柱, NaOH 为流动相, 检测限可达 5~9 $\text{pg/g}$ 。南极冰样品。	环境	43
10	GC	Hg 的形态包括无机汞、甲基汞和乙基汞。固相微萃取分离, 三同位素稀释, 检出限为 0.27、0.12、0.16 $\mu\text{g/L}$ 。人血样品。	生物医学	44
11		P、S 和 Cl 形态。GC-Q <sup>3</sup> -ICP-MS 仪器, 检出限分别为有机磷 0.0005 $\mu\text{g/g}$ 、有机硫 0.675 $\mu\text{g/g}$ 和有机氯 0.144 $\mu\text{g/kg}$ 。食品中农药残留。	食品与农业	45
12	IC	I 的形态包括 $\text{I}^-$ 和 $\text{IO}_3^-$ 。Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 和 NaHCO <sub>3</sub> 为流动相, 检出限为 0.1~1 $\mu\text{g/L}$ 。环境样品。	环境	46
13		痕量 Se 及其形态。在线阴离子交换预富集结合离子色谱, Se <sup>IV</sup> 和 Se <sup>VI</sup> 测定的绝对定量下限可达 7.3 和 8.3 $\text{pg}$ 。火山灰样品。	地质环境	47
14	CE	Au, 熔融石英毛细管(内径 50 $\mu\text{m}$ , 长 50 cm)。研究金基药物与血浆蛋白相互作用的机理, Au 的检出限为 5.2 $\mu\text{g/L}$ 。药物与血浆蛋白样品。	生物医药	48
15		Pt, 熔融石英毛细管(内径 50 $\mu\text{m}$ , 长 50 cm), Pt 的检出限为 5.2 $\mu\text{g/L}$ 。奥沙利铂脂质体药物制剂。	生物医药	49
16	ETV	稀土元素(REEs), 固体石墨样品(0.5~2.5 mg) 直接电热蒸发进样 ICP-MS 测定。采用氟利昂(R-12)作为改进剂, 可降低电热蒸发温度, 提高灵敏度。检出限在 $\text{ng/g}$ 水平。石墨样品。	材料科学	50
17		Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn、Pd 为 ETV 改进剂, CH <sub>4</sub> 为 ICP-MS 动态反应气体。Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 的检出限分别为 0.01、0.006、0.007、0.004、0.006 $\mu\text{g/g}$ 。茶叶和箭鱼生物样品。	食品与生物	51
18	CVG	Cd、Hg、Pb 和 Se, 在王水介质中, 通过流动注射在线 KBH <sub>4</sub> 还原产生化学蒸汽, 浓缩 <sup>111</sup> Cd、 <sup>198</sup> Hg、 <sup>206</sup> Pb 和 <sup>77</sup> Se 为稀释剂, ICP-MS 测定沉积物。Cd、Hg、Pb、Se 检出限分别为 0.15、0.09、6.0、0.03 $\mu\text{g/g}$ 。	地质环境	52
19		光化学气体发生(PVG), 采用光化学反应, 使溴变成甲基溴进样, 用 ICP-TOF MS 测定。溴的测定下限为 0.14 $\mu\text{g/L}$ 。地下水、米粉、烟煤等样品。	资源环境	53

## 5 单颗粒和单细胞 ICP-MS 分析技术的发展

ICP-MS 用于单颗粒 (single particle, SP) 分析是近十年来该技术的重要进展。单颗粒分析是将单颗粒分散在溶液中,通过毛细管进样将溶液中的颗粒逐个送入 ICP-MS 进行测定,获得特定质量数条件下离子信号强度与时间的关系曲线,利用专门的校准方法和信号处理与评价方法获得溶液中单颗粒的粒径分布。需要说明的是,利用显微镜观测-激光烧蚀 ICP-MS 分析以及通过扫描电镜 (SEM) 识别单颗粒,然后通过微粒转移方法将单颗粒样品通过 ICP-MS 进行分析也能得到颗粒的组成信息,但不属于此处所述的单颗粒-ICP-MS 检测。

2011 年, Bendall 等<sup>[54]</sup> 采用金属元素标记物标记或识别细胞表面和内部的信号分子,然后用流式细胞原理分离单个细胞 (single cell, SC),再用 ICP-TOF-MS 观察单个细胞的原子质量谱,最后将原子质量谱的数据转换为细胞表面和内部的信号分子数据,并通过专业分析软件对获得的数据进行分析,从而实现了对细胞表型和信号网络的精细观察。采用同位素标记抗体,结合质谱分析的方法实现了对细胞表面多达一百种标记物的同时检测。基于 SC-ICP-MS 原理,产生了专门的质谱流式细胞仪,并用于细胞循环测量。单颗粒 ICP-MS 分析应用实例最多的为 Au 和 Ag 纳米颗粒的检测<sup>[55-60]</sup>,而单细胞分析实例包括真核细胞中单颗粒 Au 和 Ag 成像分析<sup>[61]</sup>和使用时间分辨 Q-ICP-MS 测定小球藻和幽门螺杆菌中的 17 种金属元素<sup>[62]</sup>。

## 6 ICP-MS 标准方法

近十年来,基于 ICP-MS 技术的各种标准方法相继颁布实施,检测对象涉及核材料、石油、煤炭、钢铁、有色金属、岩石矿物、地球化学、建筑材料、半导体工业、动植物、化工产品、农业、电子电器、环境空气、尿样、粪便、颗粒物、土壤、水、化妆品、烟草、食品等多个领域。目前,包括中国药典在内的 ICP-MS 标准方法已超过 116 个。

## 7 ICP-MS 发展展望

近十年来,主流 ICP-MS 在仪器灵敏度、稳定性、精密度、干扰控制、采集速度、数据处理和软件等方面的性能都得到大幅改善,性价比不断提高。我国相继研发并实现了 ICP-MS 仪器商品化,与国外主流 ICP-MS 形成了一定的竞争态势,使 ICP-MS 从早期的科研推广普及到基层日常应用。展望未来,ICP-MS 相关技术将在以下几方面大有可为:1) 提高 ICP-MS 仪器对基体的耐受性、对分子离子的抗干扰性能、灵敏度和稳定性是 ICP-MS 仪器性能发展的核心要素。此外,提高仪器的采集速度、改善数据处理能力和软件的操控性、实现智能化管理也是重要的发展方向;2) 面向应用对象并以功能定义的专用联用 ICP-MS 仪器和方法一体化技术研发,如以 LA-TOF-ICP-MS 为代表的 3D 成像分析技术;3) 研发在线或离线自动化学分离技术与装置对涉及核材料和核废物的 ICP-MS 测定,如燃烧、钚同位素、反应堆混凝土、核燃料氙气包裹体、核固体材料、核法证铀同位素、铀钍钚同位素、核电厂废物等分析。

### 参考文献:

- [1] BALCAEN L, BOLEAFERNANDEZ E, RESANO M, et al. Inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): a powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra) trace elements—a tutorial review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 894: 7-19.
- [2] LIM F J. PlasmaQuant® MS-Eco plasma sets a new benchmark in ICP-MS[J]. *International Labmate*, 2015, 40(3): 25.
- [3] DONOVAN A R, ADAMS C D, MA Y, et al. Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 148-153.
- [4] Thermo Scientific ELEMENT XR: Extended dynamic range high resolution ICP-MS[R]. Application note 30064, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany.
- [5] Precise and accurate determination of uranium isotopes[EB/OL]. <http://nu-ins.com/wp-content/uploads/2016/02/AN35-NPII-Uranium.pdf>.

- [6] LLOYD N S, SCIENTIFIC T F, BREMEN, et al. Uranium isotopic analysis for the nuclear industry using the thermo scientific NEPTUNE plus MC-ICP-MS[R]. Application note 30238, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany.
- [7] OptiMass 9500 ICP-TOF MS[EB/OL]. [http://www.gbesci.com/products/icp\\_tof/optimass.asp](http://www.gbesci.com/products/icp_tof/optimass.asp).
- [8] BURGER M, GUNDLACH-GRAHAM A, ALLNER S, et al. High-speed, high-resolution, multielemental LA-ICP-TOF MS imaging; part II. critical evaluation of quantitative three-dimensional imaging of major, minor, and trace elements in geological samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(16): 8 259-8 267.
- [9] 符廷发. 新一代电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)全谱同时测定技术[J]. *中国无机分析化学*, 2011, 1(2): 70-73.  
FU Tingfa. A newly developed inductively coupled plasma mass spectrometry technology for simultaneous measurement of a complete mass spectrum[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2011, 1(2): 70-73 (in Chinese).
- [10] TUORINIEMI J, CORNELIS G, HASSELLÖV M. New Peak recognition algorithm for detection of ultra small nano particles with single particle ICP-MS using rapid time resolved data acquisition on a sector-field mass spectrometer[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(8): 1 723-1 729.
- [11] HELLSTROM J C, PATON C, WOODHEAD J D, et al. Iolite: software for spatially resolved LA-(quad and MC) ICP-MS analysis[J]. 2008, 40(40): 343-348.
- [12] DUNKL I, MIKES T. Data handling, outlier rejection and calculation of isotope concentrations from laser ICP-MS analyses by PEPITA software [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(15): A243.
- [13] 谢胜凯, 郭冬发, 谭靖, 等. 国产电感耦合等离子体质谱仪测定地球化学样品中稀土和铀钍元素的含量[J]. *分析仪器*, 2013, (5): 27-31.  
XIE Shengkai, GUO Dongfa, TAN Jing, et al. Determination of rare earth elements, U and Th in geological samples by inductively coupled plasma[J]. *Analytical Instrumentation*, 2013, (5): 27-31(in Chinese).
- [14] LU Y. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS; a review[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2009, 28(6): 990-1 011.
- [15] 何学贤, 朱祥坤, 李世珍, 等. 多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定 Mg 同位素方法研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(5): 441-448.  
HE Xuexian, ZHU Xiangkun, LI Shizhen, et al. High-precision measurement of magnesium isotopes using MC-ICP-MS[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(5): 441-448 (in Chinese).
- [16] 张安余, 张经, 张瑞峰, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱仪测定稳定硅同位素[J]. *分析化学*, 2015, 43(9): 1 353-1 359.  
ZHANG Anyu, ZHANG Jing, ZHANG Ruifeng, et al. Determination of stable silicon isotopes using multi-collector inductive coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(9): 1 353-1 359 (in Chinese).
- [17] FIETZKE J, EISENHAEUER A, GUSSONE N, et al. Direct measurement of  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  ratios by MC-ICP-MS using the cool plasma technique[J]. *Chemical Geology*, 2009, 10(6): 22 143-22 175.
- [18] SCHOENBERG R, ZINK S, STAUBWASSER M, et al. The stable Cr isotope inventory of solid earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(3/4): 294-306.
- [19] 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 等. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 263-272.  
ZHU Xiangkun, LI Zhihong, ZHAO Xinmiao, et al. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 263-272(in Chinese).
- [20] 朱建明, 朱祥坤, 黄方. 钼的稳定同位素体系及其地质应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 353-360.  
ZHU Jianming, ZHU Xiangkun, HUANG Fang. The systematics of molybdenum stable isotope and its application to earth science[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 353-360(in Chinese).

- [21] 侯可军,李延河,邹天人,等. LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素的分析方法及地质应用[J]. 岩石学报,2007,23(10):2 595-2 604.  
HOU Kejun, LI Yanhe, ZOU Tianren, et al. Laser ablation-MC-ICP-MS technique for Hf isotope microanalysis of zircon and its geological applications[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(10): 2 595-2 604(in Chinese).
- [22] 杜安道,屈文俊,李超,等. 铼-钌同位素定年方法及分析测试技术的进展[J]. 岩矿测试,2009,28(3):288-304.  
DU Andao, QU Wenjun, LI Chao, et al. A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(3): 288-304(in Chinese).
- [23] 尹润生,冯新斌,DELPHINE F,等. 多接收电感耦合等离子体质谱法高精密度测定汞同位素组成[J]. 分析化学,2010,38(7):929-934.  
YIN Runsheng, FENG Xinbin, DELPHINE F, et al. High precision determination of mercury isotope ratios using on line mercury vapor generation system coupled with multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(7): 929-934(in Chinese).
- [24] 王军,逯海,周涛,等. 非传统同位素体系标准物质研发进展[J]. 质谱学报,2010,31(4):193-201.  
WANG Jun, LU Hai, ZHOU Tao, et al. Advance in development of non-traditional isotope certified reference materials[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(4): 193-201(in Chinese).
- [25] GUO W, XIE W, JIN L, et al. Determination of sub-ng · g<sup>-1</sup> Au in geological samples by ion molecule reaction ICP-MS and CH<sub>4</sub> plasma modifier[J]. Rsc Advances, 2015, 5(125): 103 189-103 194.
- [26] 陆海川,黄艳波,杨旭. GFAAS 和 ICP-MS 测定化探样品中的痕量金[J]. 黄金,2016,37(6):83-86.  
LU Haichuan, HUANG Yanbo, YANG Xu. Determination of trace gold in geochemical samples by GFAAS and ICP-MS[J]. Gold, 2016, 37(6): 83-86(in Chinese).
- [27] 孙朝阳,戴雪峰,代小吕,等. 氨水分离-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中的银[J]. 岩矿测试,2015,34(3):292-296.  
SUN Chaoyang, DAI Xuefeng, DAI Xiaolv. Determination of silver in samples for geochemical exploration by inductively coupled plasma-mass spectrometry after ammonia complexation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3): 292-296(in Chinese).
- [28] 王君玉,孙自军,袁润蕾,等. 锡试金富集-电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中的铂族元素[J]. 理化检验:化学分册,2013,49(8):972-975.  
WANG Junyu, SUN Zijun, YUAN Runlei, et al. ICP-MS determination of platinum metals in black shale enriched by tin fire assay[J]. PTCA (Part B Chem Anal), 2013, 49(8): 972-975(in Chinese).
- [29] MENARD G, VLASTÉLÍČ I, IONOV D A, et al. Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by direct isotope dilution ICP-MS: insights into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems[J]. Chemical Geology, 2013, 354(5): 139-149.
- [30] 张萍,符靓,聂西度. ICP-MS 法测定 MnZn 铁氧化物中 Si 和 P[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(3):808-811.  
ZHANG Ping, FU Liang, NIE Xidu. Determination of Si and P in MnZn ferrites by inductively coupled mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(3): 808-811(in Chinese).
- [31] 陈波,刘洪青,邢应香. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中锗硒碲[J]. 岩矿测试,2014,33(2):192-196.  
CHEN Bo, LIU Hongqing, XING Yingxiang. Simultaneous determination of Ge, Se and Te in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 192-196(in Chinese).
- [32] 王文青,张丽媛,魏宇锋,等. 微波消解/ICP-MS 法测定食品级润滑油(脂)中的锑、砷、镉、铅、汞、硒[J]. 分析实验室,2014,33(12):1 430-1 433.  
WANG Wenqing, ZHANG Liyuan, WEI Yufeng, et al. ICP-MS determination of harmful elements of As, Se, Cd, Sb, Hg, Pb in food-grade lubricating oils and greases with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(12): 1 430-1 433(in Chinese).
- [33] BANDURA D R, BARANOV V I, TANNER S

- D. Detection of ultratrace phosphorus and sulfur by quadrupole ICP-MS with dynamic reaction cell [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(7): 1 497-1 502.
- [34] BARBOSA J T P, SANTOS C M M. Bromine, chlorine, and iodine determination in soybean and its products by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion[J]. *Food Analytical Methods*, 2013, 6(4): 1 065-1 070.
- [35] ZONG K Q, CHEN J Y, HU Z C, et al. In-situ U-Pb dating of uraninite by fs-LA-ICP-MS[J]. *Science China Earth Sciences*, 2015, 58(10): 1-10.
- [36] DRESCHER D, GIESEN C, TRAUB H, et al. Quantitative imaging of gold and silver nanoparticles in single eukaryotic cells by laser ablation ICP-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(22): 9 684-9 688.
- [37] 汪伟,李志明,徐江,等. 激光烧蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定铀颗粒物中铅杂质的同位素比值[J]. *分析化学*, 2016, 44(7): 1 053-1 058.  
WANG Wei, LI Zhiming, XU Jiang, et al. Isotopic abundance analysis of lead in uranium particles by laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(7): 1 053-1 058(in Chinese).
- [38] KIM J Y, KIM W I, KUNHIKRISHNAN A, et al. Determination of arsenic species in rice grains using HPLC-ICP-MS [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2013, 22(6): 1 509-1 513.
- [39] SÉBY F, GLEYZES C, GROSSO O, et al. Speciation of antimony in injectable drugs used for leishmaniasis treatment (Glucantime®) by HPLC-ICP-MS and DPP [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 404(10): 2 939-2 948.
- [40] INFANTE H G, BORREGO A A, PEACHEY E, et al. Study of the effect of sample preparation and cooking on the selenium speciation of selenized potatoes by HPLC with ICP-MS and electrospray ionization MS/MS [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(1): 38-45.
- [41] ONG K, LIM L, GHANTHIMATHI S, et al. Speciation; determination of methylmercury in fish samples with HPLC-ICP-MS [J]. *From Sources to Solution*, 2014, 32(3): 375-378.
- [42] CUYCKENS F, BALCAEN L I, DE W K, et al. Use of the bromine isotope ratio in HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS analysis of a new drug in development [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390(7): 1 717-1 729.
- [43] SPOLAOR A, VALLELONGA P, GABRIELI J, et al. Speciation analysis of iodine and bromine at picogram-per-gram levels in polar ice [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 405(2/3): 647-654.
- [44] SOMMER Y L, VERDON C P, FRESQUEZ M R, et al. Measurement of mercury species in human blood using triple spike isotope dilution with SPME-GC-ICP-DRC-MS [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(20): 5 039-5 047.
- [45] NELSON J, HOPFER H, SILVA F, et al. Evaluation of GC-ICP-MS/MS as a new strategy for specific heteroatom detection of phosphorus, sulfur, and chlorine determination in foods [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2015, 63(18): 4 478-4 483.
- [46] YOSHIDA S, MURAMATSU Y, KATOU S. Determination of the chemical forms of iodine with IC-ICP-MS and its application to environmental samples [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 273(1): 211-214.
- [47] LENZ M, FLOOR G H, WINKEL L H, et al. Online preconcentration-IC-ICP-MS for selenium quantification and speciation at ultratrace [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 46(21): 11 988-11 994.
- [48] NGUYEN T T, ØSTERGAARD J, GAMMELGAARD B. A method for studies on interactions between a gold-based drug and plasma proteins based on capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry detection [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(28): 1-7.
- [49] NGUYEN T T, ØSTERGAARD J, STÜRUP S, et al. Investigation of a liposomal oxaliplatin drug formulation by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS) [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(6): 2 131-

- 2 139.
- [50] MELLO P A, PEDROTTI M F, CRUZ S M, et al. Determination of rare earth elements in graphite by solid sampling electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(10): 2 048-2 055.
- [51] TSENG Y J, TSAI Y D, JIANG S J. Electrothermal vaporization dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in biological samples[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(8): 2 849-2 855.
- [52] VIEIRA M A, RIBEIRO A S, DIAS L F, et al. Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal vaporizer treated with iridium[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(5): 643-652.
- [53] STURGEON R E. Detection of bromine by ICP-OA-TOF-MS following photochemical vapor generation[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(5): 3 072-3 079.
- [54] BENDALL S C, SIMONDS E F, PENG Q, et al. Single-cell mass cytometry of differential immune and drug responses across a human hematopoietic continuum[J]. *Science*, 2011, 332 (6 030): 687-696.
- [55] PETERS R, HERRERARIVERA Z, UNDA S A, et al. Single particle ICP-MS combined with a data evaluation tool as a routine technique for the analysis of nanoparticles in complex matrices[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(6): 275-297.
- [56] MEERMANN B, LABORDA F. Analysis of nanomaterials by field-flow fractionation and single particle ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30 (6): 1 226-1 228.
- [57] FRANZE B, ENGELHARD C. Fast separation, characterization, and speciation of gold and silver nanoparticles and their ionic counterparts with micellar electrokinetic chromatography coupled to ICP-MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86 (12): 5 713-5 720.
- [58] LEE S, BI X Y, REED R B, et al. Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10 291-10 300.
- [59] VERLEYSSEN E, DOREN E V, WAEGENEERS N, et al. TEM and SP-ICP-MS analysis of the release of silver nanoparticles from decoration of pastry[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2015, 63(13): 3 570-3 578.
- [60] MUDALIGE T K, QU H, LINDER S W. Asymmetric flow field flow fractionation hyphenated ICP-MS as an alternative to cloud point extraction for quantification of silver nanoparticles and silver speciation: application for nanoparticles with protein corona[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(14): 7 395-7 401.
- [61] DRESCHER D, GIESEN C, TRAUB H, et al. Quantitative imaging of gold and silver nanoparticles in single eukaryotic cells by laser ablation ICP-MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84 (22): 9 684-9 688.
- [62] HO K S. Single-cell analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry[D]. Hong Kong: The University of Hong Kong (Pokfulam, Hong Kong), 2012.