

doi: 10. 20236/j. CJIAC. 2025. 03. 007

冯先进, 郑国经. 电感耦合等离子体发射光谱与质谱分析技术和应用研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 353-362.

FENG Xianjin, ZHENG Guojing. Progress in Analysis Technology and Application of ICP-OES and ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(3): 353-362.

电感耦合等离子体发射光谱与质谱分析技术和应用研究进展

冯先进¹ 郑国经^{2*}

(1. 北矿检测技术股份有限公司, 北京 102628;

2. 北京首钢冶金研究院, 北京 100085)

摘要 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术都是以ICP为激发源或离子源的无机元素分析技术,在仪器操作、标准物质的配制及进样方式上均有相似之处,成为无机元素测定的得力工具,其溶液进样方式具有溯源性而被各个领域的标准分析方法所采纳,ICP-OES/MS分析方法在标准化方面得到了较快发展。对近年来ICP-OES仪器的现状、分析功能的发展及其应用上的进展进行综述,对ICP-MS分析技术的发展、四极杆电感耦合等离子体质谱分析(ICP-QMS)仪器的进展以及在纳米颗粒分析、生物化学、形态分析、地质年代学等领域中应用的进展进行评述。ICP-OES/MS作为无机元素分析强有力的实用工具,必将在材料研制、工业检测、食品安全、环境监测、医疗卫生防控、石油化工、新能源等行业中,成为无机元素分析测定的主要手段。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱;电感耦合等离子体质谱;微型化;智能化;串联四极杆质谱

要点

- 1) ICP-OES/MS分析仪器及技术现状。
- 2) ICP-OES/MS分析仪器进展情况。
- 3) ICP-OES/MS分析技术的应用进展情况。

中图分类号: O657.31 O657.63 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2025)03-0353-10

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析技术虽然两者分别属于光谱及质谱分析技术,但都是以ICP为激发源或离子源的无机元素分析技术,在仪器操作、标准物质的配制及进样方式上均有相似之处,且均已经具有优良分析性能的商品仪器,是无机元素测定的有力工具。两者均具有高效、快捷、适应性强的分析特性,ICP-OES分析常用于常量至低含量、微量元素成分的测定,而ICP-MS分析则因具有更高的灵敏度,常用于痕量、超痕量分析以及同位素分析,已成各分析检测实验室必备的分析手段。两者既具有共

性又各有长处和短板,极具互补性,成为无机元素全分析的一种可供选择和相互结合的测定手段。由于这两种方法通常均采用溶液进样方式,具有可溯源性而被各个领域的标准分析方法所采纳。因而,ICP光谱与质谱(ICP-OES/MS)分析技术不仅得到推广应用,而且其应用领域不断得到扩展。

1 ICP-OES分析技术的研究进展

ICP-OES分析技术一直是原子光谱发展的热点,是最具实用价值的原子光谱分析仪器之一。它的发展集中体现了原子发射光谱的诸多创新技术。

收稿日期: 2024-12-23 修回日期: 2024-12-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903105)

作者简介: 冯先进,男,正高级工程师,主要从事原子光谱及ICP质谱仪器技术研究、应用及标准化研究。E-mail: fxj0018@126.com

*通信作者: 郑国经,男,教授级高工,主要从事原子光谱分析的研究。E-mail: zhengji39@163.com

进入21世纪以来,高性能ICP光谱仪器、小型“全谱直读”型仪器占据主要市场,已处于技术成熟的高端仪器发展阶段,仪器的灵敏度及分辨率以达到极致,新型的仪器已不再单纯强调检测灵敏度、分辨率等基础参数,而是注重于仪器的高效精密结构,紧凑的光路布局,台式及小型现场实用机型,降低使用成本,向智能化软件、数据库,自动诊断功能等智能化系统发展。随着商品仪器的日益成熟和普及,ICP-OES分析技术已经在涉及科学研究、生产控制、生活环境监控、食品安全保护等领域得到广泛的应用。

1.1 ICP-OES分析仪器的现状

以电感耦合等离子体为激发光源的ICP-OES仪器,可以说是发展得最为完善的发射光谱分析仪器^[1]。在20世纪90年代便发展了以高刻线密度平面全息光栅分光的扫描型及同时型仪器,以及中阶梯光栅-棱镜双色散分光的多道型仪器。后者由于可以对多条谱线进行同时测定,被称为“全谱型”仪器。进入21世纪以来,由于高亮度高刻线衍射光栅、中阶梯光栅及固体检测器等关键元器件的引用,“全谱型”ICP-OES仪器得到了快速发展,成为商品仪器的主流产品。仪器不仅从结构和体积上发生很大变化,而且在仪器自动化、数字化及智能化程度上不断创新。高端ICP-OES仪器的分辨率在紫外可见光区已达到pm级(接近原子发射光谱谱线热变宽的自然宽度),固态检测器的读出性能,检测像素集成度上均达到很高的程度,高配置计算机及高效软件功能的出现,使ICP“全谱直读”仪器性能不断提升,仪器性价比越显优势,已发展成为

各分析实验室的常规仪器^[2]。

当前ICP-OES仪器的技术特点主要体现在:等离子体的高频电源采用全固态数字式RF发生器,仪器结构紧凑、运行稳定;ICP炬管采用垂直放置,双向观测或双向同时观测,轴向观测方式提高了测定灵敏度,径向观测增强了基体的耐受性,拓展了元素的测定范围;固体检测器性能不断提高,新一代的CCD、CID及CMOS具有高灵敏度、高量子化效率和更高的集成度,更好的像素分辨率和超宽的波长接收能力,一次读取可采集全部谱线信息,对于高、低浓度的测定均可获取准确结果;仪器的计算机控制性能及软件功能的开发不断强化,使每次测量可同时采集多条谱线及背景信息,一次测定可记录并存储所有元素分析谱线的测量数据,可在测量后对元素干扰及结果数据进行再处理,仪器的测定可以达到快速、低消耗,低成本的效果。软件也具有多谱线拟合扣除光谱干扰的功能,多波长分析数据自动判别,出现了“全谱全读”的分析模式和高通量快速检测技术。现在的ICP-OES仪器性能优势表现在:分析灵敏度大多元素可在0.01~5 ng/g(ppb级)水平;仪器分辨率达到pm级,如表1所列,中阶梯型仪器的光学分辨率在200 nm处可达到0.003 nm;采用凹面光栅-罗兰圆架构的全谱型仪器的光学分辨率也达到3 pm,并在全波长范围保持色散均匀;仪器波长应用范围可拓宽至130 nm到1 100 nm,从远紫外光区到近红外区的谱线;仪器的短期稳定性可在 $\leq 0.5\%$,长期稳定性 $\leq 1.0\%$,能很好地适用于各种含量水平的测定要求。

表1 当前ICP-OES商品仪器的分辨率

Table 1 Resolution of the current ICP-AES commercial instrument

Grating line density/(gr·mm ⁻¹)	2 400	3 600	4 320	4 960	Echelle grating density(50-79 gr/mm)	Resolution in 200 nm
Applicable spectral range/nm	160-800	160-510	160-420	160-372	Optical resolution/nm	0.003
Actual resolution/nm	≈0.010	≈0.008	≈0.006	≈0.005	Pixel resolution/nm	0.002

由于ICP-OES仪器具有溶液进样的稳定性,又具有多元素同时测定的优点,已经在很多领域得到广泛应用,并具有可溯源性,而被采纳为分析标准方法。通过氢化物发生以气态氢化物形式进样,可进一步提高测定灵敏度;激光剥蚀进样装置已实现商品化,逐步成为可选的标准配件,形成用于固体直接进样的LA-ICP-OES法。从而使ICP-OES仪器成为可分析溶液、气体和固体的多元素、宽含量范围的理想分析手段。

1.2 ICP-OES分析仪器的进展

历经两个多世纪的发展,原子发射光谱仪器虽

然已经处于高端制造水平,但现代发射光谱分析仪器在宽光谱、高分辨、高速获取光谱等方面的技术追求仍在向更高层次发展^[3]。通过对仪器核心部件的不断创新,拓宽光谱分析波长的覆盖范围,分光系统构架的改进提高了光谱分辨率和光能利用率,研究快速光谱信息获取的新原理和新器件,研究新型激发光源、新的进样技术以达到高通量分析要求等方面,不断有新技术的出现,对于光谱仪器分析功能的完善和分析潜力的发掘仍在深入研究并推出创新技术。

1.2.1 ICP光谱仪器的光学系统及其元部件

优化光栅设计技术及光学部件,以提高光谱质

量及光谱定量精度,是近年来ICP-OES仪器新品的发展趋势。

例如在ICP仪器上采用新型自由曲面准直镜技术,可以在极大程度上消除了整体光路系统的像差,有效改善检测器的边缘效应。准直镜采用特殊的磁流变加工工艺,其特殊的表面曲率,完美地匹配了波长的范围,使得每一波段都可均匀准直并准确聚焦,消除了像散和聚焦的边缘效应,实现了更加紧凑、形状更优异的元素信号光斑,得以高通量高灵敏度地进入检测器,配合新型固体检测器,提高光谱图像检测和处理能力。如安捷伦的Agilent 5800 ICP-OES垂直双向观测(VDV和RV)仪器,赛默飞的新型iCAP PRO ICP-OES新品仪器,均推出新型自由曲面光学准直镜,消除光学系统中的像差及场曲问题。既可以减小光学系统体积、有效改善检测器的边缘效应和像差,提升光谱图像质量,从而提高测量精度。

德国斯派克SpecroGreen的ICP-AES仪器,推出径向同时双面观测技术,在垂直炬管的两侧设置两个观测窗同时测定,以提高径向观测的测定灵敏度;HORIBA Ultima Expert高性能ICP-AES扫描型仪器,保有全波段高分辨率的优点;P.E公司ICP-OES Avio 500+LPC 500,将ICP光谱仪与油品系统联用,实现一次进样分析、完成粒径/颗粒计数和金属分析两种测试。

国产ICP-OES仪器如北京纳克ICP-OES新品Plasma 3000 ICP-OES仪,杭州谱育科技发展有限公司的EXPEC 6500 ICP-OES等产品,均具有新一代垂直矩管双向观测技术,可实现复杂基体下同时测量高低含量相差较大的元素分析能力,具有深紫外采集模式和高分辨工作模式,达到国际高端仪器先进水平^[4]。

1.2.2 二维多光栅技术

高灵敏度二维CCD(或CMOS)面阵探测成像技术的研发,根据二维折叠光谱分析的原理和方法,利用多光栅技术,突破传统单光栅和棱镜等色散元件有限色散角和光谱效率的限制,以实现宽光谱、高分辨率和快速的光谱测量^[5]。

1.2.3 微激发源

发射光谱仪器的激发光源的微型化,已成为发射光谱仪微型化的制约因素。随着微电子技术、微机电系统(MEMS)技术固态光检测阵列及其相关技术的发展,光谱仪器小型化与微型化已成为发展趋势。已经有几种微型电感耦合等离子体激发源(M-ICPS)出现,采用微加工技术制作成一种微型ICP激发源,

有基于MEMS工艺的微型ICP激发源,有基于PCB工艺的ICP激发源、平面微带螺旋天线ICP源等形式,其体积、氩气消耗量、驱动功率均为常规ICP源的数百分之一^[6]。随着研究的深入,微型等离子体激发源可能会成为光谱仪、质谱仪等分析检测仪器的一种新型激发源,用于微型化分析测试仪器中。

1.2.4 仪器的自动化、智能化发展

现代仪器只有在计算机技术的帮助下,通过计算机将光谱分析过程文件管理、数据采集、数据处理等功能以软件形式实现光谱信号的采集、处理、标定、设置等,即在物理层(PHL)和处理层(PL)上达到完善的地步,显示出分析仪器的优越功能^[7]。

ICP-OES仪器通过计算机软件,已经可实现自动化故障排除,包括拟合背景校正(FBC)、快速自动曲线拟合技术(FACT)、元素间校正(IEC)、智能定量(IntelliQuant)和智能冲洗。仪器内置功能强大的传感处理器,形成智能化监控体系,结合智能算法和诊断功能,能够实现自动光谱干扰鉴别、样品元素组分类,可智能识别样品类型,提供有效的QC,最大程度上减少用户在样品测试上所花费的时间。通过传感器和计数器可进行智能仪器状态追踪,仪器功能可持续监测雾化器,并在雾化器需要清洁或发生泄漏时进行提醒,避免浪费时间。能够实现自我诊断和故障排除、主动维护,在系统需要维护时为用户提供指导,有效缩短停机时间、降低维护成本,显示了仪器向智能化发展的态势。

1.2.5 快速高通量分析的发展

ICP仪器通过流动注射系统(SI-LOY)的进样阀,顺序、快速自动进样,通过编制的软件程序可以实现自动控制进样量和进样频率,可以实现高通量分析,每小时可采集到超过300个样品的分析参数。在仪器上同时获取大数据量的分析技术,对于组学研究以及食品安全检测、医学诊断、药物筛选、环境监测等领域将是新的需求。

LOV(Lab-on-valve)属于微型化设计的SIA系统,为第三代流动注射分析技术。“阀上实验室(LOV)”可以有效地进行微升级液流的流控,由一系列工作管道和微型流通池等部件集成在一个多通道选择阀上,集成块上包含中心控制管道、不同用途的工作管道以及微型流通池等。形成集成程度和自动化程度最高的SIA系统。如有报道将介质阻挡放电(DBD)微等离子体激发光源引入阀上实验室(LOV),建立了一种微型化的发射光谱(OES)系统,可应用于痕量镉的测定^[8]。

作为一种新的样品引入方式和多功能的在线样品处理手段,通过“阀技术”在分析仪器上集成各种高通量分析芯片,利用“阀技术”以满足对于食品安全、环境检测、药物筛查、临床诊断等领域大样本量分析测试的需要,已在溶液进样的光谱分析仪器系统中得到重视和应用^[9]。随着基因组学、蛋白组学、代谢组学及生物大数据等研究的兴起和深入,海量数据获取对分析仪器提出了新的要求,与传统分析方法相比,仪器进样及测量要具有高通量、并行性、微量化、自动化等特点^[10]。

1.3 ICP-OES技术的应用进展

ICP-OES分析应用范围不断得到扩展,在不断强化主体仪器综合性能的基础上,在仪器设计上采用有针对性的进样部件以适应某一行业分析的需要,同时进一步强化方法标准化进程,进一步推广其实际应用。如赛默飞的ICP仪器推出采用超低温雾化室,专为挥发性有机液相样品分析,对于进样接口只能使用甲醇、乙腈等挥发性有机溶剂的流动相,通过Peltier半导体温度控制技术,快速提高样品降温速度,可有效降低有机溶剂对等离子体的影响,提升系统分析的灵敏度和稳定性,符合国标GB/T 33465—2016以及GB/T 33647—2017《电感耦合等离子体光谱法测定汽油中硅》中对有机进样装置的要求。又如在实际工作中,HG-ICP-OES推广应用受限的最大问题是缺乏国家标准、行业标准和地方标准等,标准的缺失使HG-ICP-OES多处于实验室的研究应用,大多未能为日常分析所采用,因此HG-ICP-OES相关标准编制是拓宽其应用的方向^[11]。

随着应用范围的推广,加强仪器的流程化分析,降低成本,提高高通量分析水平,更好地满足在药物、工艺、生化、环保、食品等各个分析领域的应用,达到低成本检测的规范化和标准化分析的要求,加强对光谱仪器数据的多功能应用,提升原子光谱分析仪器向综合应用发展。降低仪器运行成本,极力降低其使用的水、电、气及试剂的消耗,减少对环境的污染,做到节能降耗、环境友好,小型化微型化以利于实现现场、实时分析需要,对于处于技术成熟的AES高端仪器,已经成为商品仪器全新的设计理念。

2 ICP-MS分析技术的进展

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是以电感耦合等离子体为离子源,以质谱计按离子的质荷比进行检测的无机多元素和同位素分析技术。该技术的特点是灵敏度高、检出限低、线性范围宽、可多元素同

时测定,并可进行同位素分析,是最强的痕量超痕量无机元素分析技术之一。ICP-MS技术经过40多年的发展,目前其仍活跃在各分析领域的前沿^[12],在某些热点领域如金属组学和纳米颗粒分析方面发挥独特的作用^[13]。对电感耦合等离子体质谱技术的发展、在线分析技术和碰撞/反应池技术的研究现状、样品前处理方法的完善、痕量/超痕量稀土定量分析方法的优化,对ICP-MS在稀土组分、原位与形态分析领域的应用都有明显的发展。研发更加完善的ICP-MS定量分析和联用技术^[14],是实现各种复杂基质中痕量/超痕量稀土的快速高效、精确分析的重点发展方向。当前在四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-QMS)仪器及分析技术方面,消除质谱干扰和质谱测定精度的提高仍是热门话题。

2.1 ICP-MS仪器现状

根据质量分离器的不同,ICP-MS主要分为以下几种:四极杆电感耦合离子体质谱(Q-ICP-MS、Q-ICP-MS/MS):这是目前应用最广泛的ICP-MS类型,占据市场的主流,根据仪器结构的不同,又分为单四极杆电感耦合离子体质谱仪和电感耦合离子体串联质谱仪。此类仪器是通过四极杆质量分析器来分离离子,单四极杆质谱仪具有较高的灵敏度和一定的分辨率,适用于多种元素的分析,串联四极杆质谱仪除具有较高的灵敏度外,还具有较高的分辨率。扇形场电感耦合离子体质谱仪(ICP-SF-MS):该类仪器通过磁场和电场分离离子,具有较高的分辨率和较大的质量范围,适用于高精度分析,多接收器的电感耦合离子体质谱(MC-ICP-MS),主要用于高精度的同位素比值分析,由于价格较贵,市场普及率较低。电感耦合离子体飞行时间质谱仪(ICP-TOF-MS):通过测量离子飞行时间来分离离子,适用于同位素分析和复杂样品分析。样品的分析速度快,全谱获取时间短;激光烧蚀、流动注射和电热蒸发等瞬时信号的测量精度高,分辨率高,不限制内标的数量,由于同时采样而大大提高了同位素丰度比值测量的精密度。

目前市售四极杆电感耦合离子体质谱仪器高频发生器均为固态发生器,频率一般为27.12 MHz,也有34 MHz的,功率范围大多在500~1 600 W;进样系统都配备制冷系统,低温在-5℃或-10℃;采样锥锥口直径在0.9~1.1 mm,截取锥口径各家相差较大,最小的0.35 mm,最大的0.9 mm;离子透镜多采用双离轴偏转或90°双离轴偏转及90°反射的方式;仪器标配碰撞反应池;检测器动态线性范围

大于或等于9个数量级;四极杆质量分析器频率为2或3 MHz,质量范围在2~260 amu,扫描速度大于3 000 amu/s。

2.2 ICP-QMS 分析仪器进展

由于四极杆质谱仪较磁扇场和飞行时间质谱仪分辨率低,因此,ICP-QMS质谱干扰问题比较突出,很多新技术的产生都是为了解决实际应用中碰到的质谱干扰难题。

2.2.1 冷等离子体和屏蔽矩技术

为解决半导体中痕量Fe、K、Ca的ICP-MS测定问题,1988年提出了冷等离子体技术,即主要采取降低高频发生器的功率,降低Ar产生的多原子离子干扰,抑制 ^{56}ArO 、 ^{39}ArH 、 ^{40}Ar 干扰可实现ppt级(ng/kg级,下同)的 ^{56}Fe 、 ^{39}K 、 ^{40}Ca 的测定。该技术的最大缺陷是等离子体温度低,其他元素无法充分电离,不能同时测定其他元素,且仅适用于总固溶物很低的简单基体。为尽可能维持较高的高频发生器功率,较好地降低背景噪音,1992年发展了屏蔽矩技术。在等离子体工作线圈和矩管之间,增加一个薄的屏蔽圈,该屏蔽圈有效地消除了二次放电,减少了 ^{56}ArO 、 ^{39}ArH 、 ^{40}Ar 的干扰,使K、Ca、Fe等元素的检出限至亚ppt级。但该技术同样存在等离子体温度偏低,其他元素无法充分电离的问题。

2.2.2 碰撞反应池技术

冷等离子体技术或屏蔽矩技术都是在ICP离子源部分减少多原子离子干扰的产生,在复杂样品分析时干扰消除仍然存在较大困难。为解决复杂基体中痕量元素的分析,1997年Micromass公司的Platform型ICP-MS仪器第一次使用碰撞反应池技术。该技术是在离子镜之后,四极杆质量分析器之前增加一个碰撞反应池,在不降低离子源功率的情况下,在碰撞/反应池中通入特定的气体来消除这些干扰离子。碰撞反应池(简称CRC)技术的应用,虽然不可能彻底消除质谱干扰,但却可有效地去除大部分测试过程中遇到的质谱干扰^[15];其低廉的成本也成为实验室一个经济实惠的选择,也是串联质谱技术的发展基础。将碰撞反应池技术(CRC)应用于单颗粒ICP-质谱法(SP-ICP-MS)、光谱法的研究中,可以显著提高单颗粒纳米粒子质谱信号的峰值宽度,克服谱线重叠干扰的应用效果^[16]。配备碰撞反应技术的ICP-QMS,使仪器消除干扰的性能得到很大的提高。

2.2.3 串联四极杆技术

为了解决传统的单四极杆模式不能有效去除同量异位素干扰及多原子离子的干扰问题,在传统单

四极杆ICP-QMS的基础上发展起了电感耦合等离子体串联质谱技术(ICP-MS/MS)。其仪器结构是在传统单级质谱反应池之前加入一个四极杆,具有精确的池前单位质量数筛选能力,可以进一步改善碰撞反应池的消干扰能力。串联四极杆模式,既保留了反应池技术的优点,又新增离子选择功能,可以有效去除同量异位素干扰和多原子离子干扰,被业内的科学家们誉为“化学高分辨”型质谱仪^[17],在质谱干扰消除技术上有极大改进。利用这一技术在材料、地质矿产、环境、食品、医药卫生等领域痕量元素分析方面的最新应用均取得进展。

在ICP-MS/MS系统中,第一个四极杆用于离子筛选,让目标元素则进入CRC系统。在CRC系统中,通过质量转移模式生成加和离子再被第二个四极杆滤质器通过离子扫描的方式鉴别出目标离子,从而获得目标元素的准确分析结果。可以说ICP-MS/MS开创了分析仪器的一个崭新门类,它打破了单级质谱进入池组份过多的枷锁,可以在无干扰的条件下分析,迎来了反应池性能的突破。

ICP串联质谱技术除了具有ICP-QMS的优点如多元素同时分析能力强,元素定性、定量分析范围广,灵敏度高,检出限低,元素分析的动态线性范围宽,同位素谱线简单,可进行同位素分析等优点之外,还具有卓越的反应模式,能够有效控制池中的反应,杜绝副反应发生,彻底消除干扰。其出色的丰度灵敏度性能,可消除强基体元素引起的拖尾效应,子离子扫描和母离子筛选功能可以对反应精确控制,使反应前体及产物清晰可见,打破了反应池黑箱,实现了元素精准分析。其过程是将样品中全部离子用第1级四极杆(Q1)筛选出某一质荷比(m/z)的母离子进入反应池,在池中与活性气体反应后由第2级四极杆(Q2)扫描反应产物,确定待测元素的哪种加合离子产率更高,从而选出分析的最佳离子对(图1)。消除干扰原理主要有原位质量模式和质量转移模式。

原位(On mass)模式:分析物按其原始质量进行定量,也就是说两个四级杆设置的质量数完全一致。这种模式使用的前提是干扰离子更容易和活性气体发生某种化学反应,待测离子较难或者不能发生化学变化。

质量转移(Mass-shift)模式:分析物或干扰物通过与反应性气体反应而增加其质量。分析物,如果是反应性的,可以在增加的质量下进行定量。两个杆选择不同质量数进行分析。

第一台ICP-MS/MS商品仪器于2012年由安捷

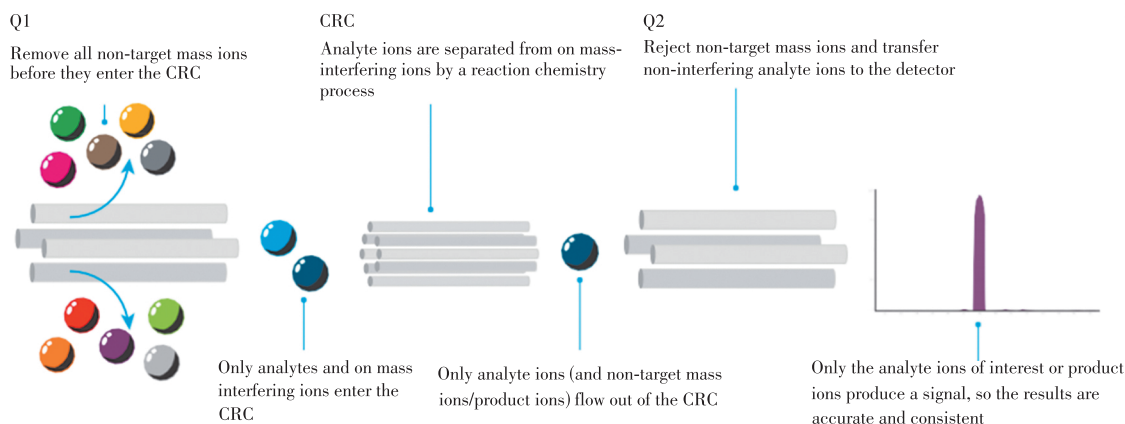


图1 消除干扰原理示意图

Figure 1 Schematic diagram of the interference elimination principle.

伦科技公司推出, 2016年又推出改进型, 此后, 赛默飞世尔、珀金艾尔默、杭州谱育、北京莱伯泰科等公司相继推出自己的ICP串联质谱仪, 随着串联质谱仪的应用, 其相应的分析技术也开始被国家标准所采用, GB/T 18115.4—2021方法3采用ICP-MS/MS法, 以内标元素校正, 在MS/MS氧气质量转移模式下, 测定了金属钽及氧化钽中镧、铈、镨、钆、钷、铽、铈、镱、镱、镱、镱和钇, 氧气质量原位模式测定铈, 氨气质量转移模式测定铈。在元素分析、同位素分析、形态分析中也得到应用, 并开始在高纯金属、金属氧化物、合金、冶金物料、环境、食品、植物、中药、化学工业、半导体等分析领域中得到推广应用。

2.3 ICP-MS技术的应用进展

ICP-MS技术除解决传统领域的样品检测之外, 随着仪器技术的发展导致许多新研究应用领域的出现^[18-19]。如在纳米颗粒分析、金属组学、形态分析、新材料、年代学等领域中的应用。

2.3.1 纳米颗粒分析

有许多合适的技术测量纳米粒子粒径, 但在测量尺寸和组分(包括识别包覆颗粒)上, ICP-MS有其独特的能力, 这点即使是在复杂的基体当中也是一样。随着纳米技术和纳米材料的大规模应用, 导致大量的金属纳米颗粒(MNPs)释放并积累到环境中。由于其独特的物理化学特性及生物毒性, 环境中的MNPs严重威胁到生态环境及人类健康。基于ICP-MS技术的单颗粒 ICP-MS法(SP-ICP-MS)纳米材料分析技术, 可同时获取金属纳米颗粒的粒径大小及分布、颗粒数量、颗粒质量浓度、元素组成等数据, 已逐渐应用于各类复杂基质样品中金属纳米颗粒(MNPs)的鉴别和表征^[20]。目前 SP-ICP-MS法采用的检测模块主要包括

基于四极杆质量分析器的电感耦合等离子体四极杆质谱仪(ICP-QMS)^[21]、基于飞行时间质量分析器的电感耦合等离子体飞行时间质谱仪(ICP-TOF-MS)^[22]、基于单聚焦和双聚焦质量分析器的电感耦合等离子体扇形场质谱仪(ICP-SF-MS)等。

2.3.2 金属组学

金属组学是另一个从ICP-MS技术当中获益良多的领域。单细胞ICP-MS(SC-ICP-MS)法被广泛应用于单细胞元素定量分析, 激光剥蚀ICP-MS(LA-ICP-MS)被应用于细胞内金属元素分布示踪, 通过金属元素的标记, ICP-MS可以实现如蛋白质、核酸, 甚至小的有机分子的测量^[23]。

2.3.3 地质年代学

地质年代学是另一项得益于ICP-MS技术发展的学科。在很长一段时间里面, 地质年代学推动着同位素比值测定朝着更加准确和精确的方向改进。反之, 这些改进又促使地质年代学进一步拓展和系统化。这种相互促进始终存在。这些进步是由MC-ICP-MS(多接收电感耦合等离子体质谱)^[24]的引入所导致的。这种仪器相较于TIMS(热电离质谱)具有更高的元素电离效率, 具有巨大的优势。MC-ICP-MS的应用, 彻底改变了地球化学和宇宙化学^[25]。

2.3.4 生物化学分析

ICP-MS在生物化学样品的分析应用, 在单细胞分析及金属蛋白质的分析应用得到体现。例如基于时间分辨分析-电感耦合等离子体质谱(TRA-ICP-MS)的方法具有计数和定量评估的潜力。它已被用于评估细胞间元素含量的差异, 细胞对含金属药物和纳米颗粒的摄取。TRA-ICP-MS的单细胞分析方法, 将细胞导入系统和质谱仪, 通过微流控平台对单细胞

进行分析,对TRA-ICP-MS在单细胞分析中的应用很有发展前景^[26]。随着电感耦合等离子体质谱技术的发展和同位素富集标准的制备方法日益成熟,使得通过同位素稀释质谱法能够对金属蛋白进行高精度的测量。当前该技术现在已经达到了成熟的水平,特别是临床和生物医学测量的准确度、精密度和可追溯性的逐步变化已是可以实现^[27]。

2.3.5 联用技术与形态分析

ICP-MS可以作为高灵敏度检测器与其他分离技术联用实现痕量元素的形态分析仪器。其中与色谱技术联用进行形态分析的技术应用最多,有的还转化为国家或行业标准。如液相色谱(LC)和ICP-MS联用对食品、土壤、香辛料等样品中砷、硒、锡、汞等的形态分析^[28-32],对水及纺织品中三价铬和六价铬的分析^[33-35]。标准方面既有ISO国际标准,还有我国进出口标准都采用LC-ICP-MS联用技术进行样品分析的标准分析方法。如ISO 24384—2024 水质分析 三价铬和六价铬的测定 LC-ICP-MS法;SN/T 4585—2016 出口食品中甲基砷酸、二甲次砷酸残留量的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法;SN/T 3334.2—2013 小型家用电器中三苯基锡、三丁基锡的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法等。此外,ICP-MS还可与气相色谱(GC)、离子色谱(IC)等联用进行痕量或超痕量元素形态分析。高效微纳液相分离技术如纳流液相色谱、毛细管电泳、微芯片电泳/电泳等与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测技术联用,既具有前端分离技术高选择性、高灵敏度、快速、低样品消耗的特点,又结合了后端ICP-MS检测分辨率高、动态范围宽、可绝对定量等优势,正在发展成为一种重要的高内涵联用分析手段^[14]。

2.3.6 应用发展

目前的ICP-MS仪器在气体稀释的作用下已可用于高固溶物样品的分析。ICP串联四极杆质谱仪器的推出,使元素分析中多原子离子干扰得到十分有效的消除,为复杂基体中单四极杆ICP-MS难以测定的痕量元素,如金属钴中痕量砷的测定、金属钨中痕量钼的测定、高纯稀土中易受轻稀土氧化物干扰的痕量稀土元素的测定可以在不分离基体的情况下直接进行测定。随着国产ICP-MS仪器的推出,近些年ICP-MS仪器的性价比越来越高,ICP-MS仪器得到了较大的推广和普及。

3 结语

电感耦合等离子体光谱/质谱(ICP-OES/MS)

分析技术,为目前常量至低含量、微量元素成分的测定方法,特别是ICP-MS分析法的极高灵敏度,更适合于痕量、超痕量分析以及同位素分析,已经成为超低含量的测定技术。由于这两种方法通常均采用溶液进样方式,均具有可溯源性而被各个领域的标准分析方法所采纳。因而,ICP-OES/MS分析方法的标准化必将得到发展。

ICP-MS强有力的技术能力使之在纳米粒子、单细胞分析及金属蛋白质的分析中得到应用,ICP-MS的创新,必将成为生命科学、元素形态分析、新材料研究、地球环境科学、生物科学研究、新能源等领域中有力的辅助工具。

随着ICP-OES/MS商业化仪器的普及,其分析功能具有多元素同时测定、分析范围宽、分析效率高、分析速度快、适应性强等特性,作为无机元素分析强有力的实用工具,必将在材料研制、工业检测、食品安全、环境监测、医疗卫生防控、石油化工、新能源等行业中,成为无机元素分析测定的主要手段。

ICP-OES/MS仪器制造及分析技术仍在不断发展,未来理想的ICP-OES/MS仪器是具有全元素谱图同时记录及同时检测能力,且具有超宽的线性范围。相信在不远的将来,性能更好、操作更简便、使用更理想的新型仪器会不断推出,其应用领域也会不断扩大。

参考文献

- [1] KHAN S R, SHARMA. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis[J]. *Food Analytical Methods*, 2021, 15(3): 1-23.
- [2] 郑国经. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展[J]. *冶金分析*, 2014, 34(11): 1-10.
ZHENG Guojing. New advances in inductively coupled plasma atomic emission spectrometric instruments and methods[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(11): 1-10.
- [3] 沈亚芳. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展[J]. *科技视界*, 2021(21): 119-120.
SHEN Yafang. New progress in instruments and methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometer[J]. *Technology Vision*, 2021(21): 119-120.
- [4] 中国分析测试协会. 分析测试仪器评议-从BCEIA'2019仪器展看分析技术的进展[M]. 北京: 中国质量标准出版社, 2021: 22-28.
China Association for Analysis and Testing. Review of analytical and testing instruments: progress of analytical technology from BCEIA'2019 instrument exhibition[M]. Beijing: China Quality Standards Publishing House, 2021:

- 22-28.
- [5] 郑国经. AES光谱仪器的发展现状与技术动态[J]. 现代科学仪器, 2017(4): 23-36, 41.
ZHENG Guojing. Development status and technical dynamics of AES spectroscopic instruments[J]. Modern Scientific Instruments, 2017(4): 23-36, 41
- [6] 王永清, 王占友, 周颖昌, 等. 微型等离子体光谱仪激发源的研究与进展[J]. 冶金分析, 2010, 30(1): 17-23.
WANG Yongqing, WANG Zhanyou, ZHOU Yingchang, et al. Investigation on the excitation source of micro plasma optical spectrometer and its progress[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(1): 17-23.
- [7] 曾仲大, 陈爱明, 梁逸曾, 等. 智慧型复杂科学仪器数据处理软件系统 ChemDataSolution 的开发与应用[J]. 计算机与应用化学, 2017, 34(1): 35-39.
ZENG Zhongda, CHEN Aiming, LIANG Yizeng, et al. Development and application of intelligent data processing software ChemDataSolution for modeling of multivariate data obtained from scientific instruments[J]. Computers and Applied Chemistry, 2017, 34(1): 35-39.
- [8] 张雅洁, 蔡忆, 千永亮, 等. 网上实验室-微型发射光谱系统高灵敏检测痕量镉[C]//中国化学会第30届学术年会摘要集, 北京, 2016.
ZHANG Yajie, CAI Yi, QIAN Yongliang, et al. Highly sensitive detection of trace cadmium by on-valve laboratory-micro emission spectrometry system[C]// Abstract of the 30th Annual Academic Conference of Chinese Chemical Society, Beijing, 2016.
- [9] 张唯, 张天伟, 李瑞瑞, 等. 基千微顺序注射-网上实验室药物浓度实时监测软件系统的开发与应用[J]. 分析仪器, 2017(2): 14-19.
ZHANG Wei, ZHANG Tianwei, LI Ruirui, et al. Development of drug concentration real-time monitoring software system based on fiber sensing combined with SIA-LOV[J]. Analytical Instrumentation, 2017(2): 14-19.
- [10] 翟绪昭, 王广彬, 赵亮涛, 等. 高通量生物分析及应用研究进展[J]. 生物技术通报, 2016, 32(6): 38-46.
ZHAI Xuzhao, WANG Guangbin, ZHAO Liangtao, et al. An overview of high throughput biological screening methods and its application[J]. Biotechnology Bulletin, 2016, 32(6): 38-46.
- [11] 贺攀红, 王玮屏, 杨珍. 氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术的研究进展[J]. 理化检验-化学分册. 2022, 58(8): 973-981.
HE Panhong, WANG Weiping, YANG Zhen. Research progress of analysis technology of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(8): 973-981.
- [12] 曾涛, 沈倩. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)应用进展及展望[J]. 广东化工, 2018, 45(18): 116, 119.
ZENG Tao, SHEN Qian. The application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(18): 116, 119.
- [13] 马冲先, 刘洁, 刘巍. 电感耦合等离子体质谱分析应用的新进展[J]. 分析试验室, 2019, 38(6): 732-760.
MA Chongxian, LIU jie, LIU Wei. Recent advances and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry analysis[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(6): 732-760.
- [14] 丁芳芳, 朱珏, 郭睿, 等. 纳流液相分离与电感耦合等离子体质谱联用技术研究新进展[J]. 色谱, 2019, 37(2): 132-142.
DING Fangfang, ZHU Jue, GUO Rui, et al. Recent advances in hyphenation of nanoflow liquid phase separation with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(2): 132-142.
- [15] 魏亚雄. 碰撞反应池MC-ICP-MS高精度铜、锌同位素测试技术分析[J]. 山西化工, 2023, 43(7): 39-40, 56.
WEI Yaxiong. Analysis of high-precision copper and zinc isotope measurement technology in collision reaction cell MC-ICP-MS[J]. Shanxi Chemical Industry, 2023, 43(7): 39-40, 56.
- [16] EDUARDO B F, DIEGO L, ANA R I, et al. On the effect of using collision/reaction cell (CRC) technology in single-particle ICP-mass spectrometry (SP-ICP-MS)[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1077: 95-106.
- [17] 冯先进, 杨斐. 电感耦合等离子体串联质谱技术特点及国内应用现状[J]. 冶金分析, 2023, 43(9): 1-13.
FENG Xianjin, YANG Fei. Technical characteristics of inductively coupled plasma tandem mass spectrometry and its application status in China[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(9): 1-13.
- [18] 黄宝菊. ICP-MS技术在食品检验中的应用综述[J]. 食品安全导刊, 2021(31): 142-144.
HUANG Baoju. Summary of the application of ICP-MS technology in food inspection[J]. China Food Safety Magazine, 2021(31): 142-144.
- [19] 王音, 沈勇猛, 张健. ICP-MS在土壤元素分析中的应用进展[J]. 广州化工, 2022, 50(6): 41-42.
WANG Yin, SHEN Yongmeng, ZHANG Jian. Research progress on application of ICP-MS in soil elemental analysis[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(6): 41-42.
- [20] 淳杰, 张凯, 张婷, 等. 复杂基质样品中金属纳米颗粒的SP-ICP-MS分析方法及应用研究进展[J]. 分析测试学报, 2024, 43(8): 1144-153.

- CHUN Jie, ZHANG Kai, ZHANG Ting, et al. Research progress on SP-ICP-MS analysis method and application of metal nanoparticles in complex matrix samples[J]. *Journal of Instrument Analysis*, 2024, 43(8): 1144-1153.
- [21] 林贤, 颜能, 杨艳, 等. 单颗粒-电感耦合等离子体质谱(SP-ICP-MS)法数据处理算法的技术发展现状[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(7): 896-910.
- LIN Xian, YAN Neng, YANG Yan, et al. The current state of technological development in data processing algorithms for single particle-inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(7): 896-910.
- [22] 冀家越, 杭乐, 徐周毅, 等. 高纯金属的快速分析-强激光溅射电离飞行时间质谱法[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 109-114.
- JI Jiayue, HANG Le, XU Zhouyi, et al. Rapid analysis of high purity metal-high irradiance laser ablation and ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(4): 109-114.
- [23] OOMEN P E, AREF M A, KAYA I, et al. Chemical analysis of single cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(1): 588-621.
- [24] 赵寿骞, 孙亚莉, 管秋云, 等. TODGA树脂小柱分离-多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)法测定岩石样品中Nd同位素比值[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(1): 25-30.
- ZHAO Shouqian, SUN Yali, GUAN Qiuyun, et al. Determination of Nd isotope ratios rock samples by multicollector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS) with a mini-column containing TODGA resin for separation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(1): 25-30.
- [25] 罗涛, 胡兆初. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱副矿物U-Th-Pb定年新进展[J]. *地球科学*, 2022, 47(11): 4122-4144.
- LUO Tao, HU Zhaochu. Recent advances in U-Th-Pb dating of accessory minerals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Earth Science*, 2022, 47(11): 4122-4144.
- [26] YU X X, HE M, CHEN B B, et al. Recent advances in single-cell analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1137: 191-207.
- [27] COVERDALE JAMES P C, HARRINGTON C F, NIKOLAY S. Review: advances in the accuracy and traceability of metalloprotein measurements using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2023(10): 11-18.
- [28] 苏莹, 林津, 冯灏, 等. LC-ICP-MS法同时测定富硒大米中有机硒和无机砷[J]. *湖北农业科学*, 2024, 63(9): 191-195.
- SU Ying, LIN Jin, FENG Hao, et al. Simultaneous determination of organic selenium and inorganic arsenic in selenium rich rice by LC-ICP-MS method[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2024, 63(9): 191-195.
- [29] 林建杰. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定常见食用海藻中多种形态砷的含量[J]. *福建分析测试*, 2021, 30(3): 1-6.
- LIN Jianjie. Determination of As in common edible seaweeds by LC-ICP-MS[J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2021, 30(3): 1-6.
- [30] 张浩, 任硕, 霍忆慧, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析天然矿泉水中溴形态[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(11): 1492-1497.
- ZHANG Hao, REN Shuo, HUO Yihui, et al. Analysis of bromine speciation in natural mineral water by inductively coupled plasma mass spectrometry with high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(11): 1492-1497.
- [31] 丘红梅, 刘桂华, 于振花, 等. LC-ICP-MS联用测定海产品中有机锡[J]. *实用预防医学*, 2008(5): 1342-1344.
- QIU Hongmei, LIU Guihua, YU Zhenhua, et al. Analysis of TPT in seafood by liquid chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2008(5): 1342-1344.
- [32] 曹璨, 吴志刚. 超声辅助热酸提取液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定香辛料中6种砷形态[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(6): 11-16.
- CAO Can, WU Zhigang. Determination of 6 kinds of arsenic speciation in spices by LC-ICP-MS assisted with ultrasound hot-acid extraction[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2023, 32(6): 11-16.
- [33] 袁鹏, 杨瑞春, 张利锋, 等. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中三价铬和六价铬含量的方法学验证与评价[J]. *现代疾病预防控制*, 2023, 34(11): 811-865, 869.
- YUAN Peng, YANG Ruichun, ZHANG Lifeng, et al. Validation of LC-ICP-MS method for the detection of trivalent and hexavalent chromium in drinking water[J]. *Modern Disease Control and Prevention*, 2023, 34(11): 811-865, 869.
- [34] 刘静晶, 邹春苗, 马可佳, 等. LC-ICP-MS测定饮用水中铬形态[J]. *环境卫生学杂志*, 2022, 12(1): 70-74.
- LIU Jingjing, ZOU Chunmiao, MA Kejia, et al. Speciation analysis of chromium in drinking water by

- LC-ICP-MS[J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2022, 12(1): 70-74.
- [35] 高欢, 卫碧文, 倪彬彬. LC-ICP-MS法测定婴幼儿及儿童纺织产品中可迁移Cr(Ⅲ)、Cr(VI)含量的不确定度评定[J]. *中国标准化*, 2020(1): 141-145, 163.
- GAO Huan, WEI Biwen, NI Binbin. Evaluation of uncertainty in measurement of the migration of chromium (Ⅲ) and chromium (Ⅵ) from infants and children textile products by LC-ICP-MS technique[J]. *China Standardization*, 2020(1): 141-145, 163.

Progress in Analysis Technology and Application of ICP-OES and ICP-MS

FENG Xianjin¹, ZHENG Guojing^{2*}

(1. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Shougang Iron and Steel Research Institute, Beijing 100085, China)

Abstract Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are both inorganic element analysis techniques with ICP as the excitation source or ion source. They have similarities in instrument operation, preparation of standard solution and injection method, and are powerful tools for the determination of inorganic elements. The solution injection method is adopted by the standard analysis methods in various fields, and the ICP-OES and ICP-MS analysis methods have been rapidly developed in the standardization aspect. The current status of ICP-OES instruments, the development of analytical functions and the progress in their application were described. The development of ICP-MS analysis technology, the progress of quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-QMS) instrument, and the application of nanoparticle analysis, biochemistry, morphological analysis, geochronology and other fields, etc., were reviewed. As a powerful practical tool for inorganic element analysis, ICP-OES/MS will surely become the main means for the analysis and determination of inorganic elements in materials development, industrial testing, food safety, environmental monitoring, medical and health prevention and control, petrochemical industry, new energy and other industries.

Keywords inductively coupled plasma emission spectrometry; inductively coupled plasma mass spectrometry; miniaturization; intelligent; tandem quadrupole mass spectrometry

HIGHLIGHTS

- 1) ICP-OES/MS analytical instruments and technical current status.
- 2) Progress of ICP-OES/MS analytical instruments.
- 3) Application progress of ICP-OES/MS analysis technology.