

# 电感耦合等离子体质谱法联用技术应用研究进展

邵丹丹<sup>1</sup>, 王中媛<sup>2\*</sup>, 张宏康<sup>1</sup>, 李笑颜<sup>1</sup>

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广州 510225; 2. 国家海洋局南海环境监测中心, 广州 510300)

**摘要:** 本文归纳了近十年来电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)的最新联用技术进展, 主要阐述了 ICP-MS 与毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)、高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱(gas chromatography, GC)、离子色谱(ion chromatography, IC)、流动注射(flow injection, FI)、电热蒸发(electric heating evaporation, ETV)、激光烧蚀(laser ablation, LA)和氢化物发生(hydride, HG)的联用技术研究进展, 对各种联用技术的特点及应用进行了归纳, 最后对电感耦合等离子体质谱的联用发展前景进行了展望。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 联用技术; 进展

## Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry hyphenated techniques

SHAO Dan-Dan<sup>1</sup>, WANG Zhong-Yuan<sup>2\*</sup>, ZHANG Hong-Kang<sup>1</sup>, LI Xiao-Yan<sup>1</sup>

(1. College of Light Industry and Food, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. South China Sea Environmental Monitoring Center, State Oceanic Administration People's Republic of China, Guangzhou 510300, China)

**ABSTRACT:** The recent development of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) hyphenated techniques was reviewed in this paper. The hyphenated techniques such as ICP-MS with capillary electrophoresis (CE), high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography (GC), ion chromatography (IC), flow injection (FI), electric heating evaporation (ETV), laser ablation (LA) and hydride (HG) were summarized, and the characteristics and applications of these hyphenated techniques were summarized. The development prospects of ICP-MS hyphenated techniques were also discussed.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma mass spectrometry; hyphenated technique; progress

## 1 前言

电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)是20世纪80年代初由加拿大

的Sciex公司和英国VG公司先后推出的, 是一种新型元素和同位素分析技术, 这种分析检测技术结合了电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)离子源的高温(7000 K)电离特性与四极杆质谱仪快速灵敏的特点<sup>[1]</sup>。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41406093)、广东省科技计划项目(2016A02010138)、广东省农业厅国际合作项目(KB1710402)、仲恺农业工程学院大学生创新项目基金(2017A05)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (41406093), Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2016A02010138), International Cooperation Project of the Agriculture Department of Guangdong Province (KB1710402), and Innovation Project Fund for University Students of Zhongkai University of Agriculture and Engineering (2017A05)

\***通讯作者:** 王中媛, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为流动注射与高灵敏度仪器的联用。E-mail: zhongyuan764@126.com

\***Corresponding author:** WANG Zhong-Yuan, Ph.D, Senior Engineer, South China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, No.155, Xingang West Road, Haizhu, Guangzhou 510300, China. E-mail: zhongyuan764@126.com

ICP-MS 具有灵敏度高、干扰少、检出限低、线性范围宽、可进行同位素分析等优点,这是传统无机分析技术无法相比的,因此被广泛的应用于地质研究、环境监测、食品分析、冶金工业和生物医药等领域,在当今前沿分析技术中具有无以代之的地位<sup>[2-4]</sup>。ICP-MS 已在不同领域被广泛应用<sup>[4,5]</sup>,本文对 ICP-MS 与其他仪器最新联用技术的优缺点和适用范围进行综述,并对它的联用发展趋势进行展望。

## 2 ICP-MS 的最新联用技术

### 2.1 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法

毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)具有分离效率高、速度快、所需样品少、适用范围广的特点,可以分离从简单离子、非离子性化合物到生物大分子等,主要是用于分离各种有机分子及蛋白等,也可以用来分离各种金属离子和无机阴离子等<sup>[6]</sup>。它是一种液相微分析技术,其分离通道为毛细管柱、分离驱动力为高压直流电压,因此需要高灵敏度的检测器对样品进行检测分析。CE-ICP-MS(capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry)联用,可集中二者的优点,用于高效率的分离和元素选择性分析相结合,是一种很有潜力的分离检测方法。

何叶等<sup>[7]</sup>基于 CE-ICP-MS 联用技术建立了一种同时分析检测 6 价铬( $\text{Cr}^{6+}$ ), 3 价铬( $\text{Cr}^{3+}$ )和吡啶甲酸铬( $\text{CrPic}$ )的方法,同时建立了一种超声提取方法,可从保健食品中提取微量铬化合物。这种提取方法简单方便、环境无污染,在 20 min 内可有效从保健食品中提取所有形态铬化合物,并且不会改变它的形态。Olesik 等<sup>[8]</sup>指出 CE-ICP-MS 联用技术的关键在于 CE 与 ICP 的接口设计。郑进平等<sup>[9]</sup>为了避免毛细管中层流的产生,采用自制改进的辅助流接口,几乎可达到完全避免的效果,保证了毛细管所固有的高分离效率和分辨率,更高效地分析检测了不同形态硒、汞和砷化合物。陈发荣等<sup>[10]</sup>建立了 CE-ICP-MS 同时测定 6 种砷形态( $\text{AsC}$ 、 $\text{AsB}$ 、 $\text{As(III)}$ 、 $\text{DMA}$ 、 $\text{MMA}$ 、 $\text{As(V)}$ )的方法,采用此方法可成功测定市售蓝点马蛟,发现蓝点马蛟中砷主要形式存在是  $\text{AsB}$ 。这种方法样品消耗量少、简捷、高效,为海产品的质量控制在提供了可靠、科学的技术支撑。

### 2.2 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)具有分离效率高、分离速度快、流动相范围宽泛、能同时分离多种物质等优势。相较于气相色谱仪(gas chromatography, GC)而言, HPLC 虽较晚用于元素形态分析,但更具灵活性和广泛性。由于 HPLC 的流动相通常含有一定比例的有机溶剂和无机盐,会对 ICP-MS 进样系统、采样锥和截取锥造成堵塞,降低了分析的灵敏度和稳定性,这种情况在采用梯度洗脱时尤为严重。目前

HPLC-ICP-MS 联用技术最常用色谱柱为  $\text{C}_8$  和  $\text{C}_{18}$  来分析硒的形态,流动相 pH 在 2.0~2.5 范围内分离效果较好,但长期使用会缩短色谱柱的寿命。鉴于此,熊珺等<sup>[11]</sup>首次采用 Dionex Ion Pac ASII 色谱柱为分离柱,通过优化影响硒形态分离及提取因素建立了 HPLC-ICP-MS 同时测定食品中无机硒和硒氨基酸等 6 种硒形态的新方法,对客观评价食品的质量和进一步改进生产工艺、提高产品质量提供研究途径和科学依据。

溴离子的检测方法仅有矿泉水(GB/T 5009.167-2003),不能满足检测要求。戴骥等<sup>[12]</sup>将 HPLC 与 ICP-MS 联用,采用了微波萃取方式,用  $\text{C}_{18}$  固相萃取小柱净化和 0.45  $\mu\text{m}$  水相滤膜过滤,以 PA-100(250 mm $\times$ 4 mm)阴离子色谱柱分离溴形态,50 mmol/L 硝酸铵为流动相,流速 1.0 mL/min;进样体积 100  $\mu\text{L}$ ,在 2.0~50  $\mu\text{g/L}$  范围内呈现良好的线性关系,溴酸盐和溴离子检出限为 0.64、0.80  $\mu\text{g/L}$ ,方法回收率 89.0%~108%,精密度 0.87%~5.80%。结果表明,该方法快速、简便、灵敏度高、干扰少,尤其适用于基体复杂的膨化食品痕量的溴酸盐检测要求。建立的该方法为溴酸盐的监管提供了强有力的手段,同时还适用于小麦粉、面粉及其制品、饮用水和矿泉水中痕量溴酸盐的检测。

### 2.3 气相色谱-电感耦合等离子体质谱法

气相色谱(GC)适合于易挥发、热稳定的化合物分离,与 ICP-MS 联用时,可直接将气态样品导入 ICP-MS,不需要使用雾化器,样品的传输率接近 100%<sup>[13]</sup>;不需要去除溶剂效应,可获得极低的检出限和良好的回收率<sup>[14]</sup>,而且能有效地进行电离,减少干扰,明显减轻采样锥和截取锥的腐蚀情况。但 GC 和 ICP-MS 在线耦合的实际应用面会因气体状态的色谱流出物在接口处常需用通过加热的方式来防止 GC 流出物在接口处凝结而变窄。目前主要应用于环境样品中的有机铅、有机汞和有机锡化合物的分析。

目前我国乙烯工业迅猛发展,已成为仅次于美国的世界第二大乙烯生产国。因此,建立乙烯中痕量磷化氢的定量分析对于乙烯产品质量的控制具有重要意义<sup>[15]</sup>。宋阳等<sup>[16]</sup>采用直接进样,研究了气相色谱(GC)的载气流量、分流比和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的积分时间、载气流量、射频功率对磷化氢分析灵敏度或信噪比的影响,建立了定量分析乙烯中痕量磷化氢的 GC-ICP-MS 方法。结果表明,GC-ICP-MS 法能够有效避免乙烯和乙烷对磷化氢分析的干扰,具有高效、高准确度、高稳定性等优点。加标回收率为 94%~106%,磷化氢的检出限为 17  $\mu\text{L}/\text{m}^3$ 。

多溴二苯醚(polybrominateddiphenyl ethers, PBDEs)是一类全球性的有机污染物,由于其持久性、毒性和潜在的生物蓄积性而备受关注<sup>[17]</sup>,所以对我国环境的 PBDEs 进行监测具有重要意义。Novak 等<sup>[18]</sup>采用 GC-ICP-MS 联用的方法对环境水样中的 6 个 PBDEs 的测定方法进行了分析,

该方法适用于海水和河水样品的测定。

但由于 GC 仅适用于易挥发或中性样品的分离,对于难挥发性物质需要经过衍生化处理,所以与其他联用技术相比,GC-ICP-MS 的应用范围相对较窄。

## 2.4 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法

离子色谱(ion chromatography, IC)是一种主要用于离子性物质分离的液相色谱法,可以进行定量、微量分析,更可以与前处理、富集技术结合进行痕量分析。目前离子色谱分析方法可以实现常见的阴、阳离子甚至氨基酸、糖类生物分子的分离测定,并同时测定多组分和分析不同化合价态,易实现自动化,弥补了经典化学方法和其他仪器分析手段的不足<sup>[19]</sup>。与 ICP-MS 联用已经成为解决复杂基体中离子形态分析的有效手段。

砷元素广泛存在于自然界中,是一种毒性很强的物质,同时具有致癌性。人类主要通过饮用水和食物摄入砷化物,因此对饮用水中砷的存在形态进行分析具有重要意义。李林林等<sup>[20]</sup>建立了 IC-ICP-MS 联用技术测定水体中 4 种砷形态(3 价砷(As(III))、5 价砷(As(V))、一甲基砷(monomethylated arsenic, MMA)和二甲基砷(dimethylarsine, DMA))的方法,通过改变影响离子色谱分离的主要因素,总结出了对不同形态砷的分离和测定的最佳条件。陈光等<sup>[21]</sup>也采用了 IC-ICP-MS 分析了饮用水中的 Cr(III)和 Cr(VI),采用 EDTA 溶液作为淋洗液,克服了高酸度溶液给色谱柱带来的弊端,利用 IC 分离 2 种价态铬,ICP-MS 测定低浓度的铬,消除了氢-碳(A carbon hydrogen, ArC)和氯-氧-氢(Cl-O-H)干扰,更加准确地检测主同位素 <sup>52</sup>Cr,实现了饮用水中 3 价铬和 6 价铬的痕量分析。

另外,林立等<sup>[22,23]</sup>应用 IC-ICP-MS 联用技术,测定了乳粉中的硒形态,采用了乙酸沉淀蛋白、流动相提取的前处理方法实现了奶粉中无机硒和硒代氨基酸(SeMet)的准确检测;又采用多种复合酶将奶粉中的蛋白质、淀粉、脂肪进行解离去除,超声提取后用反相(reverse phase, RP)固相萃取柱除杂,对乳粉中的汞形态进行了分析,提高了检测的灵敏度。总之,IC-ICP-MS 为测定复杂机体中超痕量离子形态分析提供技术支持。

## 2.5 流动注射-电感耦合等离子体质谱法

流动注射(flow injection, FI)方法进样快速、高效、重现性好,在电感耦合等离子体质谱分析中被广泛应用。而且,FI 进样时样品在仪器中停留时间短,消耗的量少,减轻了 ICP-MS 测试中有机试剂或样品中某些元素产生的一系列基体干扰效应和记忆效应等。因此,能克服有机基体溶液引起的锥上的碳沉积及漂移现象和高酸溶液引起的锥腐蚀等一系列问题<sup>[24]</sup>。而且整个样品处理过程在密闭系统中进行,减少了对环境、试剂和器皿造成的污染<sup>[25]</sup>,极大地提高了分析方法的灵敏度、可靠性和分析速度。但 FI

的应用无法推广于生产中,只能在试验中使用。

王琛等<sup>[26]</sup>使用 <sup>233</sup>U 作为同位素稀释剂,建立了流动注射-电感耦合等离子体质谱联用法分离测量土壤样品中铀的方法。土壤样品先经微波消解,再以 UTEVA 树脂在线预富集铀,0.2 mol/L HCl 解吸铀后,直接将铀解吸液导入多接收电感耦合等离子体质谱仪测定同位素比,从而得出样品中铀的同位素比及铀的浓度。通过对土壤标准样品的分析,验证了方法的可行性,结果与标称值一致。该方法对 <sup>238</sup>U 和 <sup>235</sup>U 的检测限分别为  $5.4 \times 10^{-9}$  g 和  $5.7 \times 10^{-11}$  g。

郝丽等<sup>[27]</sup>研制了多采样体积微流控芯片,结合 FI 实现了 ICP-MS 亚微升级样品的进样。在此基础上,研究了进入 ICP 的白酒绝对量对 ICP 稳定性及有机溶剂裂解后碳干扰大小的影响,考察了进样体积与灵敏度的关系,优化了载流流速,建立了微 FI-ICP-MS 直接测定白酒中 Pb 和 Cd 的方法,为其他酒类及海水等复杂基体中的金属元素的分析检测提供了参照。

## 2.6 电热蒸发-电感耦合等离子体质谱法

电热蒸发(electrothermal evaporation, ETV)是一种微量的进样技术,兼有石墨炉原子吸收光谱(graphite furnace atomic absorption spectroscopy, GFAAS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)两者的优点,试样损耗少,传输效率高,检出限极低,可达到微升级,通过 ETV 的程序化,来消除和降低潜在干扰,或利用挥发温度的差异进行物质的形态分析<sup>[28]</sup>。但也存在局限性,不能有效地测定难溶金属元素(Zr、Nb、W、Mo、稀土等)或高温下在石墨管中形成的极难挥发碳化物的元素(如 B、Si)等。

张英<sup>[29]</sup>系统研究了 ETV-ICP-MS 的联用技术,通过优化设计串联接口及气路系统,采用双气路模式,实现了固体进样装置与 ICP-MS 的串联,并利用 ICP-MS 的多元素筛查能力,首次发现了钨丝在常温下可捕获和释放锌(Zn)和铬(Cd)元素的能力,建立了 ETV-SS-ICP-MS 同时检测农产品中锌(Zn)和铬(Cd)的方法,满足了农产品中重金属 Zn 和 Cd 快速检测的需求。

王樊等<sup>[30]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 TiO<sub>2</sub> 涂覆中空纤维膜,并对其进行了 X 射线衍射和扫描电镜表征。考察了其多种金属离子的吸附行为,最佳的萃取条件为试样的 pH 为 8.0,在搅拌速率 700 r/min 下萃取 30 min,使用 100 μL 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 进行解吸,在此基础上建立了二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)涂覆中空纤维膜微型化固相萃取 ETV-ICP-MS 联用测定环境水样中痕量重金属的新方法。

## 2.7 激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱法

激光烧蚀(laser ablation, LA)是 20 世纪 80 年代末 90 年代初形成的一种新型的固体分析技术,由载气将烧蚀下来的样品进入检测系统。主要是通过测定等离子体发射光

谱的波长和强度来进行元素定性、定量分析。不需要复杂烦琐的前处理,对样品破坏小,具有快速、实时、可远程监控等特点,但对于痕量元素的分析有所欠缺<sup>[31]</sup>。与 ICP-MS 联用,可以充分发挥 2 种技术的优势,提高灵敏、快速地同时检测多元素。

核材料的生产、加工和使用过程中都会向周围的环境中释放颗粒物,这些颗粒物包含核材料的化合物形态、同位素组成和杂质元素含量等信息。因此,颗粒物的分析就成为了核保障、核取证、核环境监测等领域重要的有效分析手段<sup>[32]</sup>。汪伟等<sup>[33]</sup>建立了铀颗粒物中铀全同位素比值的分析方法,采用双面胶带装载铀颗粒物样品,优化激光烧蚀多接收电感耦合等离子体质谱的运行参数,用标准样品交叉法校正质量分馏和探测器检测效率,测定了粒径几十微米的铀标准物质 CRM124-1、GBW04234 和 GBW04238 中铀全同位素比值,建立了 LA-MC-ICP-MS 测定铀颗粒物中 Pb 同位素(<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb 和 <sup>208</sup>Pb)比值的测量方法,为实际铀颗粒物样品分析提供了技术手段<sup>[34]</sup>。

生物体内的微量元素参与了多种生物化学反应,还与一些疾病的发生发展密切相关。如阿尔茨海默病(Alzheimer's disease, AD),研究发现 AD 患者大脑的沉积斑中有高浓度的铜、锌、铁离子<sup>[35]</sup>。因此现代生物医学的研究亟需在组织、细胞等不同水平上原位分析生物样品中微量元素的分析方法。张欣颖等<sup>[36]</sup>研究建立了 LA-ICP-MS 原位分析生物样品的方法,并应用于鼠脑切片和单个细胞的元素成像分析。杨红霞等<sup>[37]</sup>使用此技术分析了印度芥菜中的 Cd、P、S、K、Ca、Cu 和 Zn 7 种元素,获得了植物茎中的元素分布特征;冯流星等<sup>[38]</sup>建立了生物切片中 Fe 元素的原位定量分析方法,将同位素稀释法应用于 LA-ICP-MS 的定量分析。

## 2.8 氢化物发生-电感耦合等离子体质谱法

氢化物发生(hydride generation, HG)是一种化学气体发生法,是目前研究最为活跃的以气态引入试样的方法之一。此方法是利用某些元素在溶液中可被还原成气态氢化物的特性,来分离微量元素与大量基体物质。主要优点是仪器简单,能极大地改善测定精密度,同时实现自动化且易与多仪器联用<sup>[39]</sup>。与 ICP-MS 联用,能克服单一 ICP-MS 对电离能较高元素测定时干扰高、灵敏度不足的缺点,且检出限低,可用于复杂体系的痕量或超痕量级的样品分析<sup>[39]</sup>,但此联用技术受到商品化的氢化物发生系统的控制,最主要的难题是质谱干扰和非质谱干扰。主要用于测定 As、Sb、Bi、Sn、Se、Te、Pb 和 Ge 具有挥发性的氢化物,总体来说是一种很有发展前景的分析技术。

作为一种生物必需微量元素,Se(IV)极易通过食物链富集,浓度较高时就会产生毒性<sup>[40]</sup>。因此,通过测定生物 Se 的价态来研究硒的地球化学循环、迁移转化和生物毒性等具有重要意义。常燕等<sup>[41]</sup>建立了自制连续流动 HG 装置

与扇形磁场 ICP-MS 联用的方法来测定天然水中无机硒价态的分析方法,克服了干扰元素,解决了不同介质样品中 Se(VI)还原率保持 95%以上时间短的问题,可应用于准确测定海水、河口区半咸水、河水等天然水中的 Se(VI)和 Se(IV)浓度。此外,傅慧敏等<sup>[42]</sup>采用 HG-ICP-MS 联用,利用自制雾化器将环境样品经硝酸-过氧化氢-氢氟酸体系微波消解,测定其中的痕量硒。

## 3 展望

ICP-MS 其联用技术近年来已经成为了分析领域的研究热点<sup>[43-45]</sup>。这些联用进一步提高了分析精密度,降低了检出限,广泛应用于复杂基体元素超痕量分析、同位素比值及形态研究、环境领域中分析污染物成因(如 PM<sub>2.5</sub>)、迁移规律以及对人体影响机制方面进行研究;而未来 ICP-MS 联用技术整体研究领域将侧重于对生命科学中细胞内元素的形态及准确定量研究<sup>[46]</sup>。

目前,ICP-MS 与其他仪器联用技术的国家标准方法还很少。因此,检测行业出台相关的国家标准或行业法规是急需解决的问题。同时,这也是提升检测行业水平的一个机遇,是对各项检测水平综合能力的一个考验,更是未来发展不可跨越的瓶颈和挑战,需要研究者们共同努力<sup>[47]</sup>。

随着科学技术的不断发展,随着相关产业的发展和升级,ICP-MS 联用技术的发展必将沿着高效、低耗能和智能化的道路发展,同时,将会解决更加复杂的疑难杂症,在我国的各个检测领域得到更好的应用与发展。

## 参考文献

- [1] Adrian AA. Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS): a versatile tool [J]. *J Mass Spectrom*, 2007, 42(4): 419-427.
- [2] Grotto D, Batista BL, Carneiro MF, *et al.* Evaluation by ICP-MS of essential, nonessential and toxic elements in Brazilian fish and seafood samples [J]. *Food Nutr Sci*, 2012, 3(9): 1252-1260.
- [3] Reidy L, Bu K, Godfrey M, *et al.* Elemental fingerprinting of soils using ICP-MS and multivariate statistics: a study for and by forensic chemistry majors [J]. *Forensic Sci Int*, 2013, 233(1-3): 37-44.
- [4] 冯先进, 屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. *中国无机分析化学*, 2011, 1(1): 46-52.  
Feng XJ, Qu TY. Recent application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Inorg Anal Chem China*, 2011, 1(1): 46-52.
- [5] 贾双珠, 李长安, 解田, 等. ICP-MS 分析应用进展[J]. *分析试验室*, 2016(6): 731-735.  
Jia SZ, Li CA, Jie T, *et al.* Application progress of ICP-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2016(6): 731-735.
- [6] 杨凡, 孟庆雄, 彭珍华, 等. 电感耦合等离子体质谱联用技术应用进展[J]. *现代仪器与医疗*, 2012, 18(5): 1-6.  
Yang F, Meng QX, Peng ZH, *et al.* Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Mod Instrum Med*, 2012, 18(5): 1-6.

- [7] 何叶, 陈金发, 付富富. 基于 CE-ICP-MS 联用技术分析检测保健食品中不同形态铬化合物的研究[C]. 全国色谱学术报告会及仪器展览会, 2015.  
He Y, Chen JF, He FF, *et al.* Study on determination of chromium compounds in health food by CE-ICP-MS [C]. National Chromatographic Colloquium and Instrument Exhibition, 2015.
- [8] Olesik JW, Kinzer JA, Olesik SV. Capillary electrophoresis inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(1): 1–12.
- [9] 郑进平. 基于毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用技术分析检测不同形态硒、汞和砷化合物[D]. 福州: 福州大学, 2011.  
Zheng JP. Determination of selenium, mercury and arsenic compounds in different forms by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2011.
- [10] 陈发荣, 郑立, 王志广, 等. 毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱测定蓝点马鲛中砷化学形态[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(6): 1675–1678.  
Chen FR, Zheng Li, Wang ZG, *et al.* Determination of arsenic in landianmajiao by capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2014, 34(6): 1675–1678.
- [11] 熊琨, 覃毅磊, 龚亮, 等. HPLC-ICP-MS 在线联用分析食品中无机硒和硒氨基酸的形态[J]. *食品工业科技*, 2017(4): 68–72.  
Xiong J, Tan YL, Gong L, *et al.* Analysis of inorganic selenium and selenium amino acids in food by HPLC-ICP-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2017(4): 68–72.
- [12] 戴骥, 林晓娜, 邹学权, 等. 微波萃取-HPLC-ICPMS 联用技术在米米制品及膨化食品溴形态分析中的确证研究[J]. *食品科技*, 2014(5): 282–287.  
Dai X, Lin XN, Zou XQ, *et al.* Determination of bromine in rice products and expanded food by microwave extraction-HPLC-ICPMS [J]. *Food Sci Technol*, 2014(5): 282–287.
- [13] 王中瑗, 张宏康, 陈思敏, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析元素形态的研究进展[J]. *理化检验: 化学分册*, 2016, 52(11): 1359–1364.  
Wang ZY, Zhang HK, Chen SM, *et al.* Study on the analysis of element morphology by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2016, 52(11): 1359–1364.
- [14] 张海涛, 张利兴. 气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术在形态分析中的应用进展[J]. *理化检验: 化学分册*, 2009, 45(9): 1132–1137.  
Zhang HT, Zhang LX. Progress in application of gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry in morphological analysis [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2009, 45(9): 1132–1137.
- [15] 钱伯章. 我国乙烯工业发展现状及趋势[J]. *中国石油和化工经济分析*, 2013(9): 56–59.  
Qian BZ. The development status and trend of ethylene industry in China [J]. *China Petrol Chem Econ Anal*, 2013 (9): 56–59.
- [16] 宋阳, 张颖, 魏新宇, 等. 使用 GC-ICP-MS 法快速测定乙烯中的痕量磷化氢[J]. *石化技术与应用*, 2014, 32(4): 350–354.  
Song Y, Zhang Y, Wei XY, *et al.* Rapid determination of trace phosphine in ethylene by GC-ICP-MS [J]. *Pet Technol Appl*, 2014, 32(4): 350–354.
- [17] 郑伟颖. 气-质联用技术在植物花叶挥发性成分分析中的应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2016.  
Zheng WY. Application of gas-mass spectrometry in the analysis of volatile components in plant leaves [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2016.
- [18] Novak P, Zuliani T, Milačić R, *et al.* Development of an analytical procedure for the determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental water samples by GC-ICP-MS [J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 827(3): 64–73.
- [19] Licata P, Naccari F, Bella GD, *et al.* Inorganic anions in goat and ovine milk from Calabria (Italy) by suppressed ion chromatography [J]. *Food Addit Contam A*, 2013, 30(3): 458–465.
- [20] 李林林, 朱英存. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用(IC-ICP-MS)测定水体中的砷形态[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(2): 280–284.  
Li LL, Zhu YC. Determination of arsenic speciation in water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) [J]. *Acta Ecol Sin*, 2013, 8(2): 280–284.
- [21] 陈光, 林立, 钱聪, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定饮用水中的三价铬和六价铬[J]. *农业机械*, 2012(4): 127–130.  
Chen G, Lin L, Qian C, *et al.* Determination of trivalent chromium and hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Agric Mach*, 2012 (4): 127–130.
- [22] 林立, 孙海波, 孙继红, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定奶粉中的硒形态[J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(9): 1227–1231.  
Lin L, Sun HB, Sun JH, *et al.* Determination of selenium in milk powder by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2015, 51(9): 1227–1231.
- [23] 林立, 王琳琳, 孙海波, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定奶粉的汞形态[J]. *岩矿测试*, 2014(3): 390–396.  
Li L, Wang LL, Sun HB, *et al.* Determination of mercury in milk powder by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Rock Miner Anal*, 2014(3): 390–396.
- [24] 郝丽. 微流动注射-等离子体质谱直接测定酒中金属元素的研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2012.  
Hao Li. Micro-flow injection-plasma mass spectrometry for the direct determination of metal elements in wine [D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2012.
- [25] Lara R, Wuilloud R, Salonia J, *et al.* Determination of low cadmium concentrations in wine by on-line preconcentration in a knotted reactor coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer with ultrasonic nebulization [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2001, 371(7): 989–993.
- [26] 王琛, 赵永刚, 张继龙, 等. 流动注射-电感耦合等离子体质谱联用分析土壤样品中的铀[J]. *质谱学报*, 2010, 31(1): 34–38.  
Wang C, Zhao YG, Zhang JL, *et al.* Flow injection-inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of uranium in soil samples [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2010, 31 (1): 34–38.
- [27] 郝丽, 程和勇, 刘金华, 等. 微流动注射-等离子体质谱直接测定白酒中铅和镉[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(9): 1957–1963.  
Hao L, Cheng HY, Liu JH, *et al.* Determination of lead and cadmium in liquor by micro-flow injection- plasma mass spectrometry [J]. *Chem J Chin Univ*, 2012, 33(9): 1957–1963.
- [28] Beres S, Thomas R, Denoyer E. The benefits of electrothermal vaporization for minimizing interferences in ICP MS [J]. *Spectrosc*, 1994, 9(1): 20.
- [29] 张英. 电热蒸发钨丝捕获电感耦合等离子体质谱技术测定农产品中锌

- 和镉的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- Zhang Y. Determination of zinc and cadmium in agricultural products by electrothermal vaporization of tungsten coil inductively coupled plasma mass spectrometry [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [30] 王樊, 何蔓, 陈贝贝, 等. 二氧化钛涂覆中空纤维膜微萃取-电热蒸发-电感耦合等离子体质谱分析环境样品中痕量重金属[J]. 分析化学, 2015(9): 1313-1321.
- Wang F, He M, Chen BB, *et al.* Titanium dioxide coated hollow fiber membrane micro-extraction-electrothermal evaporation-inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of trace heavy metals in environmental samples [J]. *Anal Chem*, 2015 (9): 1313-1321.
- [31] 谭靖, 郭冬发, 张彦辉, 等. 激光烧蚀光谱-电感耦合等离子体质谱联用技术在地质分析中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 33(3): 212-218.
- Tan J, Guo DF, Zhang YH, *et al.* Application of laser ablation spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry in geological analysis [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2011, 33 (3): 212-218.
- [32] Balbuena A, Dávila JA, Reynoso E. Modification to the z-scan technique by widths measurements [J]. *J Phys*, 2011, 274(1): 12139-12145.
- [33] 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测定铀颗粒物中铀同位素比值[J]. 分析化学, 2015, 43(5): 703-708.
- Wang W, Li ZM, Xu J, *et al.* Determination of total uranium isotope ratio in uranium particles by laser ablation-multi-receiving inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2015, 43(5): 703-708.
- [34] 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): 1053-1058.
- Wang M, Li ZM, Xu J, *et al.* Determination of lead impurity in uranium particles by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2016, 44(7): 1053-1058.
- [35] Miller LM, Wang Q, Telivala TP, *et al.* Synchrotron-based infrared and X-ray imaging shows focalized accumulation of Cu and Zn co-localized with beta-amyloid deposits in Alzheimer's disease [J]. *J Struct Biol*, 2006, 155(1): 30-37
- [36] 张欣颖, 郑令娜, 王海龙, 等. 基于激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱技术的生物元素成像分析[J]. 分析化学, 2016, 44(11):1646-1651.
- Zhang XY, Zheng LN, Wang HL, *et al.* Biological element imaging analysis based on laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2016, 44(11): 1646-1651.
- [37] 杨红霞, 赵令浩, 高津旭, 等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法原位分析印度芥菜中 Cd、P、S、Cu 等 7 种元素[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 355-359.
- Yang HX, Zhao LH, Gao JX, *et al.* In situ analysis of seven elements of Cd, P, S, Cu in Indian mustard by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2014, 42(3): 355-359.
- [38] 冯流星, 王军. 同位素稀释-激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定生物组织样品中铁元素的含量[J]. 分析化学, 2014, 42(4):536-541.
- Feng LX, Wang J. Determination of iron in tissue samples by isotope dilution-laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2014, 42(4): 536-541.
- [39] 柳彬彬, 魏亮, 吕红, 等. 氢化物发生法与 ICP-MS 联用技术的进展[J]. 广东化工, 2012, 39(17): 83-84.
- Liu BB, Wei L, Lv H, *et al.* Progress in the hyphenated techniques of hydride generation and ICP-MS [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2012, 39(17): 83-84.
- [40] Hamilton SJ. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain [J]. *Sci Total Environ*, 2004, 326(1):1-31.
- [41] 常燕, 瞿建国, 张瑞峰, 等. 氢化物发生与扇形磁场电感耦合等离子体质谱联用测定天然水中无机硒的价态[J]. 分析化学, 2014(5): 753-758.
- Chang Y, Qu JG, Zhang RF, *et al.* Determination of inorganic selenium in natural water by hydride generation and sectorial magnetic field inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2014 (5): 753-758.
- [42] 傅慧敏, 周益奇, 王巧环. 氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定环境样品中痕量硒[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(2): 157-159.
- Fu HM, Zhou YQ, Wang QH, *et al.* Determination of trace selenium in environmental samples by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2015, 51(2): 157-159.
- [43] 李金英, 石磊, 鲁盛会, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)及其联用技术研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(2): 1-5.
- Li JY, Shi L, Lu SH, *et al.* Research progress of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and its hyphenated techniques [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2012, 2(2): 1-5.
- [44] 李金英, 徐书荣. ICP-MS 仪器的过去、现在和未来[J]. 现代科学仪器, 2011(5): 29-34.
- Li JY, Xu SR. The past, present and future of ICP-MS instrument [J]. *Mod Sci Instrum*, 2011(5): 29-34.
- [45] 祖文川, 汪雨, 李冰宁, 等. ICP-MS 相关联用技术在食品元素形态分析中的应用及进展[J]. 质谱学报, 2013, 34(4): 247-256.
- Zu WC, Wang Y, Li BN, *et al.* Application and progress of ICP-MS in the speciation analysis of food elements [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2013, 34(4): 247-256.
- [46] 张更宇, 崔世荣. ICP-MS 最新应用及未来发展[J]. 科技资讯, 2016, 14(10):1-4.
- Zhang GY, Cui SR. The latest application and future development of ICP-MS [J]. *Sci Technol Inf*, 2016, 14 (10): 1-4.
- [47] 张更宇, 吴超, 邓宇杰. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术的应用及展望[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(3): 19-26.
- Zhang GY, Wu C, Deng YJ, *et al.* Application and prospect of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2016, 6(3): 19-26.

(责任编辑: 武英华)

## 作者简介



邵丹丹, 研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。  
E-mail: 510561404@qq.com

王中媛, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为流动注射与高灵敏度仪器的联用。

E-mail: zhongyuan764@126.com