

2019 年无机及同位素质谱学术会议 报告及论文摘要集

贵阳.贵州

2019/9/20-9/22

目录

大会报告	1
Q-LIT 法测定血清中 25-羟基维生素 D3 曾伟杰, 方向等.....	2
Q-LIT 串联质谱法测定干血片中肌酸 安育廷, 方向等.....	3
高分辨二次离子质谱技术 40 年 刘敦一.....	4
ICPMS-2030 分析单颗粒和单细胞的解决方案 樊昌俊等.....	5
稀土矿样的直接质谱分析 李发亮, 陈焕文等.....	6
无机质谱的矿物直接分析方法 杭纬.....	7
CE-ICPMS 用于细胞中镉形态分析方法探讨 门雪, 王建华等.....	8
生物标志物分子和细胞的同位素稀释质谱定量分析 王秋泉.....	9
ICP-MS 分析: 样品前处理、进样技术和同时测定 侯贤灯等.....	10
激光剥蚀等离子体质谱分会	11
激光剥蚀等离子体质谱在地质样品分析中的新进展 胡兆初等.....	12
激光剥蚀电感耦合等离子体质谱在陶瓷材料中的分析研究 汪正.....	13
质谱仪器研发分会	14
颗粒质谱与成像 聂宗秀.....	15
大数据在质谱研发中的应用研究 熊行创, 方向.....	16
亚微米空间分辨、高质谱分辨率质谱成像新装置研制进展 刘峰, 莫宇翔等.....	17
蛋白三维结构解析离子迁移电泳-质谱方法学研究 张文静, 徐伟等.....	18
基于金属团簇的单细胞及病理组织分析 高学云, 高靓.....	19
准确定量生物无机质谱探索 王超群, 刘睿等.....	20
质谱在环境食品领域的应用分会	21
国产离子色谱-电感耦合等离子体质谱 (IC-ICP-MS) 联用	

胡锐, 屈华阳等.....	22
热挥发电离-高分辨有机质谱分子表征致霾无机盐	
梁汉东.....	23
高效微萃取与敞开式离子化质谱联用检测技术研究	
马强.....	24
青年论坛分会	25
ICP-MS 快速测定地质样品中氯、溴和碘	
何焘, 胡兆初.....	26
TODGA 萃淋树脂单柱 Sr-Nd-Hf 分离纯化方法的建立	
管秋云, 孙亚莉等.....	27
于鞣酸和 Ti(IV)离子的自组装金属-酚网络结构在磷酸化肽段富集中的应用	
张恺娜, 谢孟峡.....	28
基于无机质谱的 DNA 分子机器用于准确定量生物分析	
王超群, 刘睿等.....	29
生命科学与医学分会.....	30
无机质谱单细胞进样装置的研制及红细胞中铜的测定	
邓必阳.....	31
电感耦合等离子体质谱法测定尿中痕量元素	
刘召贵, 余成等.....	32
基于无机质谱检测的生物分析方法	
刘睿, 吕弋等.....	33
人体类固醇代谢物的质谱研究及在 CAH 中的临床应用	
刘琪, 王献等.....	34
涠洲岛珊瑚骨骼中钡含量测定	
詹宪钰, 管永精等.....	35
同位素质谱分会	36
无机同位素指纹: 颗粒污染物的 ID 信息	
刘倩, 陆达伟等.....	37
核材料质谱分析技术研究进展	
吴昊曦, 张凌等.....	38
高放射性矿物原位定年技术: 原理及应用	
高剑峰, 李超等.....	39
裂变产物 Ru 同位素组成与能耗的关系研究	
常志远.....	40
稳定裂变产物的质谱测量方法	
徐江, 汪伟等.....	41
基于 ICP-MS/MS 的 O ₂ 反应模式分析非 Sr 纯化的岩石样品的 ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr 比值	
董硕飞.....	42
仪器研发及应用分会.....	43
基于小型单极加速器质谱的 ¹⁴ C 高灵敏测量技术研究	
庞义俊, 何明等.....	44

天津大学加速器质谱仪进展报告	
董克君等	45
磁质量分析器离子光学系统理论计算与软件模拟	
魏兴俭等	46
基于等离子体技术的质谱仪器研发与应用研究	
赵忠俊, 段忆翔等	47
电喷雾离子化机理的修正及应用	
朱一心等	48
高性能单颗粒气溶胶质谱仪的技术研发与应用	
李磊, 周振等	49
同位素质谱的基础研究及新技术、新进展专题	50
硅酸锆铀铅材料的制备及其在 SIMS 铀铅测定中的应用	
李伯平, 郭冬发等	51
超痕量钪的 MC-ICP-MS 分析方法研究	
汪伟, 李志明等	52
An improved mathematical equation for accurate calculation of isotopic δ value by LA-MC-ICP-MS	
Xijuan Tan, Ting Liang	53
顺序提取伊犁盆地铀矿砂岩的铀同位素特征	
颜妍等	54
基于同位素质谱的自由基中心诱导 α 断裂反应的丰度稳定性研究	
鲁鑫, 王倩倩等	55
一个潜在的锡石 U-Pb 同位素微区分析工作标样	
刘瑞萍, 郭冬发等	56
多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定镁同位素研究	
曾远, 崔建勇	57
稳定同位素质谱在硝酸铵炸药来源推断上的应用	
胡灿, 梅宏成等	58
应用 MC-ICP-MS 研究介质阻挡放电蒸气发生过程中 Hg 的分馏行为	
黄玉晴, 朱振利	59
无机质谱的基础研究及新技术、新进展专题	60
Investigation of Detection and Mechanism of Heavy Metal Elements in Water Using Microwave Plasma Torch Mass Spectrometry	
Tao Jiang, Lei Li et al.	61
Novel Endohedral Fullerene Ions Observed in a FT ICR MS	
Xianglei Kong et al.	62
氧化石墨烯在激光共振电离质谱分析中应用	
沈小攀, 李志明等	63
液相色谱-电感耦合等离子体串联质谱法虾中多种砷形态的测定	
赵发, 刘艳明	64
液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定小麦粉中溴酸盐	
董瑞, 刘艳明	65
高分辨电感耦合等离子体质谱法测量放射性废液中 Pu-239 与 Pu-240	

苏冬萍, 梁帮宏等.....	66
可燃毒物铈的辐照及其同位素热电离质谱法测定	
梁帮宏, 苏冬萍等.....	67
激光解吸激光后电离技术对高电离能元素的检测	
孟一凡, 杭纬.....	68
水铁矿表面不同形态的砷锑的直接质谱分析	
吴德波, 陈焕文等.....	69
ICPMS-2030 测定皮革及纺织品中可萃取重金属元素的含量	
刘子辉, 黄涛宏等.....	70
质谱及相关技术在生命、材料、能源、环境科学等学科的应用研究专题.....	71
海产品中砷元素的形态分析: 样品前处理和 IC-ICP-MS 联用技术	
付凤富等.....	72
单细胞水平膜蛋白定量分析	
高靛, 高学云.....	73
Next Generation Paternò-Büchi Reagents for Lipid Analysis by Mass Spectrometry	
Jing Zhao, Yu Xia et al.....	74
Comprehensive Analysis of Phospholipid Isomers in Extracellular Vesicles by Mass Spectrometry	
Wenpeng Zhang, Yu Xia et al.....	75
An LC-MS/MS Method for Sphingomyelin Analysis with Information of Chain Composition and Double Bond Location	
Xue Zhao, Yu Xia et al.....	76
Analysis of Cholesteryl Esters by Coupling the Paternò-Büchi Reaction and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry	
Xiaobo Xie, Yu Xia et al.....	77
中药板蓝根中金属元素指纹图谱的电感耦合等离子体质谱研究	
闫峻, 曾远等.....	78
磷灰石二次离子质谱 U-Th-Pb 同位素测试	
何升, 郭冬发等.....	79
ICP-MS 测定铈粉中 15 种金属元素	
刘召贵, 游小燕等.....	80
In situ U-Th-Pb dating and Sr-Nd isotope analysis of bastnäsite by LA-(MC)-ICP-MS	
Yue-Heng Yang et al.....	81
HPLC-ICP-MS 法测定黄芪中的五种形态砷含量	
付睿峰等.....	82
基于 SIMS 1280-HR 晶质铀矿 U-Pb 定年方法研究	
武勇, 郭冬发等.....	83
二次离子质谱技术在月球年代学研究中的应用	
龙涛等.....	84
二次离子质谱 U-Pb 定年技术对内太阳系撞击历史的约束	
车晓超等.....	85
激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法直接分析熔盐中杂质元素	
李晓云, 王建强等.....	86

砂岩型铀矿 U-Pb 同位素测年方法研究	
肖志斌等	87
无机有机及生命混杂样品的直接质谱分析	
徐加泉等	88
自组装金属-酚网络聚合物的制备及其在磷酸化肽段富集中的应用	
张恺娜, 谢孟峡	89
As ₂ O ₃ 治疗的急性早幼粒细胞白血病患者血中砷形态检测及临床应用	
郭美华, 海鑫	90
Non-destructive Tissue Lipids Profiling and Imaging Using Tip-Contact Sampling/Ionization Mass Spectrometry	
XIAOMING CHEN, JIANMIN WU	91
A Graphene Oxide-based FRET Sensor for the SelK Antibody Detection and Imaging in a SelK Monoclonal Antibody Producing Hybridoma Cells	
Liqing Duan, Zhi Huang et al	92
基于 DNA 四面体材料的肿瘤标志物 HSP90 α 富集分离新方法研究	
余利星, 方向等	93
HPLC-ICP-MS 法测定尿液中的形态砷	
刘洁等	94
HPLC-ICPMS 测定水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞	
周裕敏等	95
质谱相关技术的研究进展专题	96
激光共振电离质谱技术研究进展	
王文亮, 李志明等	97
电热蒸发钨丝捕获固体进样-常压辉光放电微等离子体发射光谱测定大米中镉	
邓绮思, 朱振利等	98
熔盐氟化锂的多光子电离质谱分析	
唐圆圆, 刘洪涛	99
质谱仪器新原理、新方法及关键技术专题	100
激光解吸/激光后电离质谱对醌类同分异构体的鉴别	
冷宜昕, 杭纬	101
顶空-气相色谱/质谱联用法测定烟标印刷胶印油墨中 3 类 VOCs 残留控制物	
李莹, 路萍等	102
常压离子化技术在化学反应研究中的应用	
那娜	103
一种基于多电荷态离子源的 MS 和 AMS	
姜山	104
Pseudo MRM Mode on the “Brick” Mass Spectrometer Using the Grid-SWIFT Waveform	
Ting Jiang, Wei Xu et al	105
A New Faraday Tray Charge Detector for Ion Trap Mass Spectrometer	
Yang Tang, Wei Xu et al	106
热表面电离质谱仪离子源离子传输透镜设计	
袁祥龙, 李志明等	107
微秒脉冲辉光放电与气体辅助激光电离双源飞行时间质谱用于固体样品直接分析	

马思媛, 杭纬等.....	108
基于准分子激光器的气溶胶质谱仪研制	
杜绪兵, 李磊等.....	109
Effect of dodecapole electric field on the performance of linear ion trap mass analyzer	
Fuxing Xu, Liang Wang et al.....	110
常压质谱在药物-蛋白质相互作用机理研究中的应用	
陈苏, 欧阳津等.....	111
T-HgII-T 及 TdT 介导的碱性磷酸酶的检测新方法	
邢曦雯, 王静茹等.....	112
用于低质荷比离子传输的射频四极杆导向装置的研制	
贺飞耀, 段忆翔等.....	113

大会报告

Q-LIT 法测定血清中 25-羟基维生素 D₃

曾伟杰^{1,2,3}, 谢洁^{1,2*}, 楚士颖^{1,2}, 龚晓云^{1,2}, 翟睿^{1,2}, 安育庭^{1,2}, 刘梅英^{1,2}, 黄泽建^{1,2}, 江游^{1,2}, 戴新华^{1,2}, 时国庆³, 方向^{1,2*}

- (1. 国家质量监督检验检疫总局, 质谱仪器工程技术研究中心, 北京, 100029; 2. 中国计量科学研究院, 前沿计量科学中心, 北京, 100029; 3. 北京科技大学, 化学与生物工程学院, 北京, 100083; fangxiang@nim.ac.cn)

维生素 D (Vitamin D, VD) 是人体内一种重要的调节因子, 医学上应用其来治疗儿童佝偻病已有 90 年的历史^[1], 在过去的 20 年有超过 50 种的 VD 代谢物被报道^[2]。其中 25-羟基维生素 D₃ (25-hydroxy vitamin D, 25(OH) D₃) 性质稳定 (半衰期 2 周)^[3], 是人体血清中含量最高的 VD 代谢物, 临床上普遍用于评价人体 VD 状况。世界卫生组织 (WHO) 将维生素 D 不足定义为血清 25(OH) D 低于 50 nmol/L^[4], 对其检测一直是临床上热点。本研究采用自主研发的四极杆-线性离子阱串联质谱仪 (NIM Q-LIT V2), 建立了血清中 25(OH) D₃ 的体外定量方法。前处理中利用甲醇沉淀 VD 结合蛋白, 释放 25(OH) D₃, 随后用正己烷萃取目标物, 离心取上清液氮吹后用流动相复溶。ESI 正离子 SRM 监测模式, 定量离子对 401.4→383.3, 定性离子对 401.4→365.3。该方法通过在流动相中添加甲酸和乙酸铵含量的优化获得良好响应值, 避免了复杂的衍生化处理。在全血浓度 8.9~106.65 nmol/L 时具有良好的线性关系。25(OH) D₃ 添加回收率在 86.0%~105.9% 之间, RSD≤4.4%, 检测限 (LOD) 为 0.03 nmol/L 优于 Saenger AK^[5] 等人开发的方法 (0.12 nmol/L)。综上所述, 新型 LC-Q-LIT 高准确测量 25(OH) D₃ 方法, 具有更高灵敏度, 适用于评估人体内的 VD 状态, 在临床精准诊断和精准药物治疗方面具有重要意义。

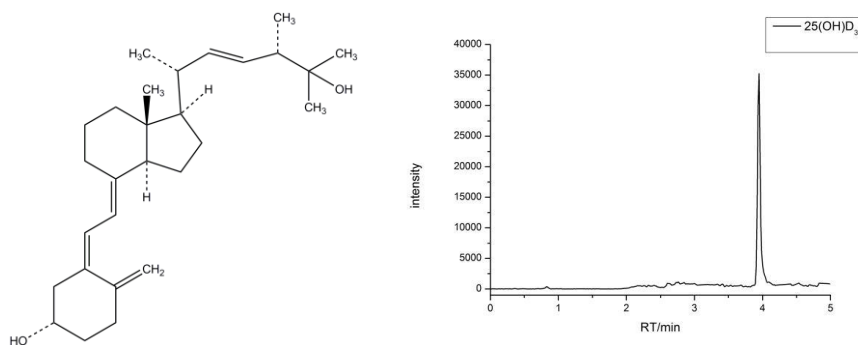


图1. 25(OH) D₃ 的化学结构式 (左图) 及提取离子色谱图 (右图)

关键词: 25-羟基维生素 D₃; 四极杆-线性离子阱串联质谱; 血清

参考文献

1. 同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱技术分析婴儿配方奶粉中的维生素 D[J]. 质谱学报. 2012, 33(4): 232-236.
2. Zerwekh J E. Blood biomarkers of vitamin D status.[J]. American Journal of Clinical Nutrition. 2008, 87(4): 1087S.
3. Bertonejohnson E R. Vitamin D and the occurrence of depression: causal association or circumstantial evidence?[J]. Nutrition Reviews. 2010, 67(8): 481-492.
4. Dayong L, Garrett T J, Goldberger B A, et al. Quantitation of 25-hydroxyvitamin D2 and D3 in serum and plasma by LCMS/MS[J]. Bioanalysis. 2015, 7(2): 167-178.

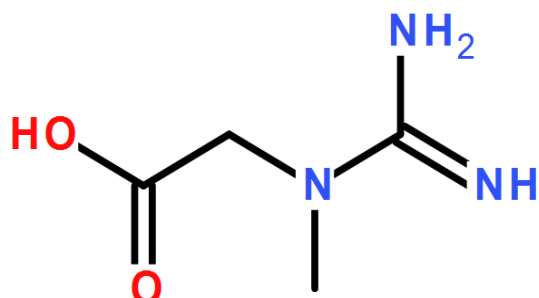
Q-LIT 串联质谱法测定干血片中肌酸

安育廷^{1,2,3}, 谢洁^{1,2*}, 楚士颖^{1,2}, 龚晓云^{1,2}, 翟睿^{1,2}, 曾伟杰^{1,2}, 刘梅英^{1,2}, 黄泽建^{1,2},
江游^{1,2}, 戴新华^{1,2}, 田地³, 方向^{1,2*}

(1.国家质量监督检验检疫总局, 质谱仪器工程技术研究中心, 北京, 100029; 2.中国计量科学研究院, 前沿计量科学中心, 北京, 100029; 3.吉林大学仪器科学与电气工程学院, 长春, 130061; fangxiang@nim.ac.cn)

肌酸缺乏综合征是一种影响人体肌酸合成和转运的先天性遗传代谢性疾病, 长期肌酸缺乏容易引发新生儿智能发育迟滞、语言障碍、癫痫等症状[1-5]。故开发针对新生儿血液中肌酸的快速定性定量技术研究尤为重要。本工作建立了四极杆-线性离子阱串联质谱 (Quadrupole-Linear Ion Trap Tandem Mass Spectrometry, Q-LIT) 快速测定干血片中肌酸的高准确方法。首先, 将待测滤纸干血片样本打孔、甲醇萃取后, 萃取液直接用 Q-LIT 测定目标物。该方法不需要复杂的衍生化步骤, 并且不经过色谱分离, 流动注射法直接进样, 节省了大量的色谱分离时间, 单样品检测时间仅需 1.5 min, 适用于医院等场所的大量临床样品的确证筛查。结果显示肌酸浓度在 3.5-57 $\mu\text{mol/L}$ 时线性度良好, R^2 大于 0.99, 回收率在 114.6%-119.9%之间, $\text{RSD} \leq 12.2\%$ 。综上所述, 自主研发 NIM Q-LIT 串联质谱仪, 不仅具有四极杆质谱的特征离子提取功能, 而且具有线性离子阱的离子捕获、富集等功能, 可以大大提高复杂基质中的检测选择性和灵敏度, 广泛适用于复杂样本基质中小分子化合物的快速高通量分析。

表 1. 测定肌酸的 Q-LIT 质谱参数



目标物	离子源 (ESI)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	QRF (V_{P-P})	IT1-AC (V_{P-P})
肌酸	M+H	132.0	90.2	429.6	15
d3-肌酸	M+H	135.0	93.2	440.0	11

图 1. 肌酸的化学结构式

关键词: Q-LIT, 质谱, 干血片, 肌酸

参考文献:

1. C.Tran, M.Yazdanpanah, L.Kyriakopoulou, V. Levandovskiy, H. Zahid, A.Naufer, D.Isbrandt, A.Schulze. *Clinica Chimica Acta*.**2014**, 436(10):160-168.
2. A.L.Saenger, T.J.Laha, D.E.Bremner. *American Journal of Clinical Pathology*.**2006**, 125(6):914-920.
3. R.S.Carling1, S.L.Hogg1, T.C.Wood, J.Calvin. *Annals of Clinical Biochemistry*.**2008**, 45(6):575-584.
4. S.Stockler, P.W.Schutz, G.S.Salomons. *Sub-cellular biochemistry*.**2007**, 46:149-166.
5. F.Nasrallah, M.Feki, N.Kaabachi. *Pediatric Neurology*.**2010**, 42(3):0-171.

高分辨二次离子质谱技术 40 年

刘敦一^{1,*}

1. 中国地质科学院地质研究所, 北京离子探针中心

高分辨二次离子质谱 (HR-SIMS) 的提法是为了区别常规二次离子质谱而提出的, 双聚焦系统将仪器的质量分辨率提高到 5000 (在峰高的 1% 处测量), 从而解决了 HfO_2 对 ^{208}Pb 的质量干扰, 为矿物微区原位 U-Pb 定年提供了新技术。这台仪器称为 SHRIMP (高灵敏高分辨率二次离子质谱探针), 地球科学界评价: SHRIMP 应用是地球科学发展的一个里程碑。40 年来, 它在地质年代学、矿床成因学、古气候、核探测、宇宙化学、月球与行星科学和考古学等方面的应用取得了众多突破性进展。

地球经历了 45.6 亿年的漫长复杂的演化过程, 早期地球表面物质早已被改造的面目全非。地质学界把地球形成时至 38 亿年这一大段历史称之为“冥古宙”, 因为对其知之甚少, 普遍承认地球表面全是炙热的岩浆, 没有陆壳。SHRIMP 问世后接连测定了 41 亿、43 亿、44 亿年的锆石年龄, 和 38 亿年、40 亿年的岩石年龄, 证明了早在 44 亿年前地球上已有陆壳出现, 而我国早在 38.5 亿年前便有陆壳存在, 这些成果重写了地球早期演化历史。在地质领域众多的被长期使用的构造模型、地层时序等都被 SHRIMP 给出的正确年龄结果推翻、重造或修订。SHRIMP 借助其微区、原位、高灵敏度的特性, 可以对化石和矿物等进行高精度的氧、硫等同位素分析, 为生物大灭绝、矿床成因等科学问题提供了关键的同位素证据。

地外物质十分珍惜, 微区原位分析是对地外物质研究的最佳测试手段。月球形成演化的研究在很大程度上依靠年代学结果, 即对月球样品的定年和定年结果的解释, SHRIMP 技术起到了核心的作用, 在月球撞击通量和月球岩浆演化这两个重大的研究课题上做出了重要的贡献。北京离子探针中心和美国以及澳大利亚专家合作, 应用 SHRIMP 技术厘定了月球雨海纪的撞击事件的年龄并发现了更古老的撞击事件, 同时也对月球岩浆演化进行着年代学研究。

微区原位分析技术极有前景。

关键词: 高分辨率二次离子质谱; 微区原位分析; 月球研究

liudunyi@bjshrimp.cn, 18910105070

国家自然科学基金, 41842045, 月球撞击通量演化曲线研究-嫦娥计划月岩年代学研究的技术储备

ICPMS-2030 分析单颗粒和单细胞的解决方案

樊昌俊^{1,*}, 胡立刚², 李晓东¹, 端裕树¹, 滨田尚树¹

1. 岛津企业管理(中国)有限公司, 中国质谱中心
北京市朝阳区朝外大街 16 号, 100020
2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室
北京市海淀区双清路 18 号, 100085

随着纳米科学和技术的不断发展, 工程纳米颗粒 (ENP) 已经被广泛应用于各种消费品中, 包括食品添加剂, 化妆品, 消毒剂, 纺织品、涂料等。纳米粒子在环境中的广泛分布可能对人类的健康和生态环境构成极大的影响。为了更好地了解纳米颗粒的毒性、环境行为和转化过程, 科学家们开发了许多纳米颗粒表征分析工具。在众多纳米分析技术中, 单粒子电感耦合等离子体质谱 (SP-ICP-MS) 被认为是一种最具潜力的定量分析纳米颗粒的技术[1]。岛津最新型号的 ICP-MS (model ICPMS-2030) 具有极高的灵敏度, 能够准确地进行 ppt 级甚至 ppq 级元素含量的分析, 对于分析环境和生物样品中低浓度的元素具有极大的优势。本研究利用岛津 SP-ICP-MS 对于金纳米颗粒和银纳米颗粒进行了定量表征。在时间分辨测量模式(TRM)下, 对不同粒径的标准纳米颗粒悬浮液和混有不同基质的溶液进行了分析。研究结果显示纳米颗粒的粒径分布结果与透射电镜(TEM)成像结果吻合。同时岛津 SP-ICP-MS 可以获得金属总浓度、不同粒径纳米粒子的浓度分布, 和溶解金属浓度的准确信息。本研究进一步利用 SP-ICP-MS 技术对于单细胞分析提出了解决方案。岛津搭配有高效进样系统的单细胞电感耦合等离子体质谱 (SC-ICP-MS) 技术可以准确的提供单个细胞中的元素含量, 并且能够直观的给出生物组织中目标元素的分布情况。在本实验中大鼠被静脉注射金纳米颗粒 24 小时后, 利用岛津 SC-ICP-MS 技术对大鼠肝脏细胞, 肺细胞和脾脏细胞进行了分析。实验表明通过血液循环大鼠不同器官细胞中都检测出了金纳米颗粒, 但含量分布情况并不相同。不同器官细胞对纳米颗粒的摄取机理需要进一步实验研究。本研究表明 SC-ICP-MS 技术对于金属在生物体内的健康毒理研究可以提供强大支持。

关键词: 纳米颗粒, 单细胞, SP-ICP-MS, SC-ICP-MS.

spkfcj@shimadzu.com.cn

参考文献

1. Pace, H. E. et al. Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem. 2011, 83 (24), 9361–9369.

稀土矿样的直接质谱分析

李发亮, 朱腾高, 吴德波, 徐加泉, 陈焕文*

江西省质谱科学与仪器重点实验室, 东华理工大学, 南昌, 330013

稀土是现代工业体系中的一种重要的战略资源^[1], 稀土样品的快速分析对稀土资源的开采、提取与冶炼有着重要的意义。由于稀土样品中的稀土元素种类多、含量低、分离难度大, 现有方法(如国标法、Tessier法)常需复杂的样品预处理, 导致分析耗时长、分析能耗高、产生废液多^[2,3]。

本课题将混杂样品顺次电离源与质谱进行耦合, 建立了一种针对复杂稀土矿样的直接质谱分析方法。通过采用不同物化性质(极性、酸度、氧化还原性等)的试剂, 对稀土矿样中不同形态(可交换态、可还原态、可氧化态、结晶态、残渣态)的稀土元素进行顺次萃取, 然后经 ICP 电离后, 进入单四级杆质谱进行分析。实验结果显示, 以赣州离子型稀土矿为分析对象, 采用该方法可在 1 小时内完成 15 种稀土元素 5 种不同形态的顺次分析, 获得各种元素不同形态含量信息。如图 1 所示, 各稀土元素以交换态、可还原态和可氧化态为主, 三种形态占提取稀土的 70%以上(Ce 为异常元素, 其结晶态占比达 70%)。与传统分析方法^[3,4]相比, 该方法不仅可以得到各稀土的总量及配分结果, 而且具有分析速度快(1 h vs 60 h)、样品消耗少(1 mg vs 10 g)、产生废液少(20 mL vs 200 mL)、实验数据丰富以及分析能耗少等优点。此外, 在获得稀土元素信息的同时, 该方法还可获得稀土矿中其他重要元素的含量信息(如 Cu、Pb、Sn 等), 这对于研究稀土矿的成矿机理具有重要意义。

本课题开发的该类顺次分析方法将有望实现复杂样品中不同元素的结构及空间分布的快速分析, 掌握其在特定环境中的化学行为和动力学过程等信息, 为材料科学、能源科学、地球科学、环境科学、生命科学等领域中的重要科学与技术问题的深入研究提供前所未有的丰富信息。

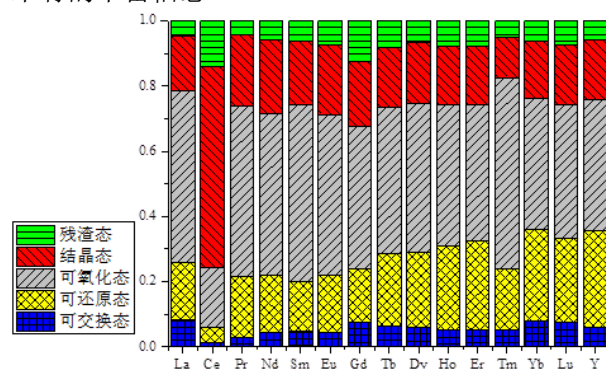


图 1 15 种稀土元素 5 种不同形态的直接质谱分析结果

关键词: 稀土矿样, 直接质谱, 形态分析, 顺次分析

参考文献

1. 吴白芦, 徐光宪, 高小霞, 杜挺, 杨应昌, 李光, *中国软科学*, **1996**, 4, 82-89.
2. A. Tessier, P. R. C. Campbell, M. Bisson, *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 844-851.
3. A. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau and B. Griepink, *EUR Report EN 14472*, European Commision, Brussels, **1992**.
4. GB/T 18882.1-2008 离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定
5. D. A. Yuan, X. Q. Shan, Q. Huai, B. Wen, X. R. Zhu, *Chemosphere*, **2001**, 43, 327-337.

无机质谱的矿物直接分析方法

杭纬*

厦门大学化学化工学院, 谱学分析与仪器教育部重点实验室
福建省, 厦门市, 邮编 361005

在现有的无机质谱技术中, 辉光放电、火花放电、激光溅射电感耦合等离子体、激光溅射/电离、二次离子质谱技术可用于固体的直接分析。辉光放电和火花放电离子源质谱技术通常要对样品进行预处理。例如, 直流辉光放电无法分析非导体, 需要通过样品粉碎掺杂等处理过程, 也可使用二次阴极技术将直流辉光放电用于非导体的溅射; 射频辉光放电可直接对非导体进行溅射, 但溅射量较小, 且对样品平整度要求较高。火花放电源也通常要求样品粉碎掺杂等处理。二次离子源具有最高的横向分辨率, 但谱图较为复杂, 基体效应严重, 对定量分析造成较大的困难; 此外, 由于电荷积累效应, 对信号的稳定性有一定的影响。

相对而言, 基于激光的溅射最适合于矿物的直接分析。只要所分析的矿物样品能对吸收一定的激光能量, 即可产生溅射。激光溅射电感耦合等离子体质谱法是目前最为常用的矿物直接分析质谱方法, 很大程度上得益于电感耦合等离子体质谱的流行。但电感耦合等离子体在大气压氛围中进行, 空气成分对谱图干扰严重, 定量分析需要使用标准样品进行校正。激光溅射/电离通常在真空或低真空氛围中进行, 空气成分对谱图相对较小; 但高真空中的激光溅射/电离会产生多价离子的干扰, 且大范围的离子动能分布对严重降低谱图分辨率。而惰性气体辅助低真空氛围中进行的激光溅射/电离能通过三体碰撞有效抑制多价离子的干扰, 离子源中频繁的弹性碰撞可有效减小离子动能分布, 可达到较为理想的分析性能; 但由于使用低真空源, 仪器结构较为复杂。本报告将对上述的一些技术进行比较, 并汇报本实验室在矿物直接分析领域的最新进展。

关键词: 矿物直接分析、激光溅射/电离、二次离子溅射/电离

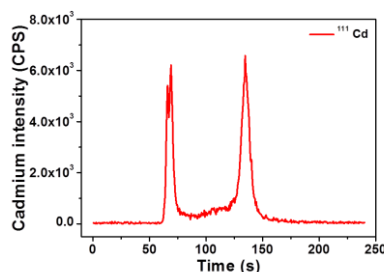
通讯作者联系方式, weihang@xmu.edu.cn, 电话: 0592-2184618
支持项目名称及编号: 国家自然科学基金委, 21427813

CE-ICPMS 用于细胞中镉形态分析方法探讨

门雪, 魏星, 张璇, 陈明丽*, 王建华*

东北大学理学院化学系

高灵敏度的电感耦合等离子体质谱 (ICPMS) 是元素分析的一大法宝, 可以与多种分离手段联用, 比如高效液相色谱、尺寸排阻色谱和毛细管电泳等, 来实现元素的形态分析^[1]。毛细管电泳 (CE) 是一种非常适合细胞样品分析的高效分离手段, 具有快速和用样量少等优点^[2]。金属元素在生命体系中的形态分析非常重要, 因为金属元素在生命系统中的迁移、转化, 可能预示着某种疾病的发生。镉是一种有毒过渡金属, 环境中的镉对人类健康有很大的影响^[3]。因此, 本研究探讨了细胞中的镉形态分析方法, 通过 CE-ICPMS 对金属硫蛋白和镉混合物进行分离检测。清洗和调节毛细管的装置是自制的, 通过用注射泵在不同的清洗小瓶 (甲醇, 0.5 M HCl, 0.5 M NaOH, 超纯水和运行缓冲溶液) 中施压来实现对毛细管的初次清洗和每次运行前的调节。CE 和 ICPMS 用传统的十字接口连接, 10 $\mu\text{g/L}$ 钪标液具有双重作用, 作为鞘流液检测系统的稳定性; 作为内标液来校正仪器的信号漂移。本实验优化了缓冲溶液的组分、浓度和 pH, 分离电压和进样时间等条件, 在 3 min 内实现了金属硫蛋白和镉的快速分离, 并发现在缓冲溶液中加入阴离子表面活性剂 SDS 后, 镉的峰强度提高了 5.3 倍, 同时也提高了分析速度。金属硫蛋白和镉的线性范围分别为 0.5-50 mg/L 和 0.1-10 mg/L, 并且线性相关系数均大于 0.999, 迁移时间精密度分别为 1.3% 和 2.0%。在 HepG2 细胞和 MCF-7 细胞中成功检测到这两种形态。这种方法不仅可以为分析细胞中金属的形态提供有效手段, 还可以为研究金属与蛋白质的相互作用开辟新途径。



CE-ICPMS 分离检测金属硫蛋白和镉标准混合物的电泳图

关键词: 毛细管电泳; 电感耦合等离子体质谱; 形态; 毒性; 生物累积

chenml@mail.neu.edu.cn; jianhua.jrz@mail.neu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 21675019, No. 21727811 和 No. 21874014)和中央高校基本科研业务费 (No. N170504017)

参考文献

1. Zhao Y Q, Zheng J P, Yang M W, et al, *Talanta*, **2011**, 84(3): 983-988.
2. Dickinson A J, Armistead P M, Allbritton N L, *Analytical chemistry*, **2013**, 85, 4797-4804
3. Kamil P, Claudia G, Robertina G, et al, *Chemosphere*, **2018**, 211, 855-860.

生物标志物分子和细胞的同位素稀释质谱定量分析

王秋泉

厦门大学谱学分析与仪器教育部重点实验室, 厦门 361005

随着化学选择性和生物专一性元素标记技术的不断发展, 无机质谱特别是电感耦合等离子体质谱(ICPMS)已经成为生物标志物分子和细胞、细菌、病毒分析的强有力工具之一。我将谈一谈近几年来我们课题组在利用 ICPMS 进行同位素稀释生物分析时 1) 如何针对性地发展元素标记策略和 2) 如何发展质谱信号放大策略进行超痕量生物标志物分子和病变细胞的定量分析等问题, 向与会同行专家学习并讨论 ICPMS 生物分析的发展趋势。

ICP-MS 分析：样品前处理、进样技术和同时测定

侯贤灯^{1,2*}, 蒋小明¹, 胡静¹, 邓宇佳²

1. 四川大学分析测试中心, 成都, 610064

2. 四川大学化学学院, 成都, 610064

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是目前痕量元素分析最为成熟有力的工具之一, 具有灵敏、高效等优势。样品的前处理、进样和离子化/检测是 ICP-MS 分析的几个最重要的环节, 对分析结果的准确性和可靠性起着决定性的作用。针对不同样品及分析检测需求, 开发合适的前处理方法, 如固相微萃取 (SPE) 等; 探索新型的样品引入方法, 提高进样效率和分析方法性能, 如化学蒸气发生进样 (CVG); 以及对 ICP-MS 检测中普遍存在的基质和谱线干扰进行校正或消除, 都是 ICP-MS 分析中的重要研究课题。本次汇报的内容主要包括: (1) 基于纳米材料选择性固相萃取、色谱分离和 ICP-MS 检测的元素含量及形态分析方法; (2) 基于化学蒸气发生进样 (氢化物发生、光化学蒸气发生等) 的新方法; 以及 (3) 基于同一 ICP 源的 MS/OES 同时检测系统, 用于质谱和光谱干扰的相互校正以及更宽线性范围组合校准曲线的建立。

关键词: ICP-MS, 样品前处理, 进样技术, 同时测定

E-mail: houxu@scu.edu.cn

感谢国家自然科学基金 (No. 21427810) 对本研究项目的支持

参考文献

1. Deng, D. Y.; Zhang, S.; Chen, H.; Yang, L.; Yin, H.; Hou, X. D.; Zheng, C. B. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30, 882-887.
2. Yu, H. M., Du, H., Wu, L., Li, R. L., Sun, Q., Hou, X. D. *Microchem. J.* **2018**, 141, 176-180.
3. Xu, F. J., Zou, Z. R., He, J., Li, M. T., Xu, K. L., Hou, X. D. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (38), 4874-4877.
4. Hu, J.; Chen, H. J.; Hou, X. D.; Jiang, X. M. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 5938-5944.
5. Deng, Y. J., Wu, X., Tian, Y. F., Zou, Z. R., Hou, X. D., Jiang, X. M. *Microchem. J.* **2017**, 132, 401-405.

激光剥蚀等离子体质谱分会

激光剥蚀等离子体质谱在地质样品分析中的新进展

胡兆初*, 张文, 罗涛, 廖秀红, 张晨西, 何焘

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室

激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS), 可进行固体微区原位微量元素和同位素准确精细分析, 研究化学组成在微米尺度上的分布和分配规律, 完成以往整体分析难以完成的工作, 而被认为是地球化学和无机分析科学最重要的研究方法之一。本报告将主要汇报我们小组在2019年激光分析4个方面的工作: (1) 一种面向 ICP-MS 的采用激光剥蚀引入溶液样品的进样方法, 可克服在传统的溶液雾化法进样分析中的与溶剂有关的多原子离子干扰及样品基体效应的问题。该方法简单、有效且环保, 为 ICP-MS 分析溶液样品的进样方式提供了一种新的思路。(2) 黑钨矿激光剥蚀等离子体质谱 U-Pb 定年方法。在水蒸汽辅助激光剥蚀的条件下, 采用 193 nm ns-LA-ICP-MS, 以锆石 91500 为外标可以准确的分析黑钨矿 U-Pb 年龄。这种简单有效的水蒸汽辅助非基体匹配 U-Pb 定年方法将会进一步促进黑钨矿 U-Pb 年代学在矿床学及其它地质研究中的广泛应用。同时, 本研究报道的两个采自法国 La Bosse 和 Les Montmins 区域的黑钨矿样品(MTM, LB)也有作为黑钨矿 U-Pb 年代学分析标准样品的潜力。(3) 介绍我们团队在国际上率先建立的激光剥蚀等离子体质谱测定锆石中锆同位素的新方法。 $\delta^{94/92}\text{Zr}_{\text{GJ-1}}$ 的长期分析测试精密度(2SD)可达 0.10‰。建立的 LA-MC-ICP-MS 锆石 Zr 稳定同位素分析技术可以准确精细地识别单个锆石颗粒中 Zr 同位素组成变化, 为未来锆石 Zr 稳定同位素的应用提供重要的技术支持。(4) 利用高能红外激光器直接熔融地质样品的前处理技术, 建立了一种适用于全岩地质样品硅同位素分析的新方法。这是目前世界上已知建立的最快捷的地质样品硅同位素分析方法。该技术简单高效、绿色环保, 每个样品的熔融过程仅需要几十个毫秒。

关键词: LA-ICP-MS; Zr 同位素; U-Pb 定年; Si 同位素

Email: zchu@vip.sina.com tel: 027-67883456.
国家自然科学基金(41573015; 41873029)

参考文献

1. T. Luo, X.D. Deng, J.W. Li, Z.C. Hu, W. Zhang, Y.S. Liu and J.F. Zhang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 1439-1446.
2. X.H. Liao, Z.C. Hu, T. Luo, W. Zhang, Y.S. Liu, K.Q. Zong, L. Zhou and J.F. Zhang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 1126 - 1134.
3. W. Zhang, Z.C. Wang, F. Moynier, E. Inglis, S.Y. Tian, M. Li, Y.S. Liu and Z.C. Hu, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, DOI: 10.1039/C9JA00192A.
4. C.X. Zhang, Z.C. Hu, W. Zhang, Y.S. Liu, K.Q. Zong, M. Li, H.H. Chen and S.H. Hu, *Anal. Chem.*, **2016**, 88, 10088-10094.

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱在陶瓷材料中的分析研究

汪正*

中国科学院上海硅酸盐研究所

先进陶瓷脱胎于传统陶瓷工艺,被广泛应用于工程技术领域,如碳化硅基复合材料可应用于航空航天领域,钇铝石榴子石晶体可用作激光源。但是陶瓷样品中掺杂元素、杂质元素以及痕量元素的含量均会影响材料的性能,准确定量元素的含量对于陶瓷样品的制作以及应用具有较大的意义。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱不仅避免溶液进样时样品消解繁琐且易被污染的缺点,同时具有灵敏度高、微损分析等特点。针对基体效应以及分馏效应对 LA-ICP-MS 定量分析结果的影响,本课题组开展了多种定量分析的方法。以 NIST 玻璃标样为校准物质, ^{29}Si 为内标,作标准曲线,采用相对灵敏度因子校正碳化硅基体效应,该方式可准确定量 SiC 粉末和块体中痕量元素^[1]。借助膜去溶技术建立水溶液校准定量固体样品中痕量元素,并选取已知浓度的内标元素,采用内标元素的浓度比与强度比绘制工作曲线,膜去溶-LA-ICP-MS 方法的定量分析结果与样品消解后采取溶液进样的 ICP-MS 定量结果具有较好的一致性^[2]。采取在待测样品表面直接滴加标准溶液,以液滴干燥后的干液滴区域为剥蚀区域,通过标准加入法定量元素的含量;并通过优化表面活性剂的加入量以及干燥温度的方式,抑制液滴干燥过程中“咖啡环”效应,该方法已应用于钇铝石榴子石晶体以及 NIST 玻璃样品的定量分析中,其定量分析结果具有较好的准确性。在成像分析研究上,LA-ICP-MS 提供的元素分布图像,为研究 Cr:ZnSe 晶体中掺杂元素 Cr 的扩散特性和扩散路径提供帮助^[3]。通过高纯 PbO 粉体制备与 PbF₂ 晶体基体匹配的固体标样,通过该方法不仅可以准确的定量样品中元素的含量,还可对失透 PbF₂ 晶体进行微区元素的分布研究,从而根据元素的二维分布图并结合晶体的透过率得到材料性能与元素含量的关系^[4]。

关键词: 陶瓷, 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱, 定量, 成像.

wangzheng@mail.sic.ac.cn 021-69906550

支持项目名称及编号 Development and Innovation of Instrument Functions, CAS (No. Y27YQ3120G), the Key Program of Creative Funding of SICCAS (No. Y37ZC4140G) and Shanghai technical platform for testing and characterization on inorganic materials (No.14DZ2292900)

参考文献

1. Hui Zhou, Zheng Wang* et al. *Spectrochimica Acta Part B*, **2013**, 90, 55–60
2. Guoxia Zhang, Zheng Wang* et al. *Spectrochimica Acta Part B*, **2018**, 145, 51-57
3. Yan Zhu, Zheng Wang* et al. *Atomic Spectroscopy*, **2019**, 40, 49–54
4. Guoxia Zhang, Zheng Wang* et al. *Talanta*, **2016**, 154, 486-91

质谱仪器研发分会

颗粒质谱与成像

聂宗秀*

中国科学院化学研究所

包括细菌、病毒和细胞在内的生物颗粒在物质循环、生物进化和环境保护中扮演着重要的角色。因此,测量起源各异、个体微小的生物粒子的质量及其在特定群体中的分布和变异情况,对于了解它们的结构和特性非常有帮助。理论上可以采取类似分子质谱的方法,通过精确测定某一个生物颗粒的质量,推断其生物属性。因此,发展精确测量完整生物颗粒质量的质谱技术更具有重大的学术意义和应用价值。然而,生物颗粒的质量已远远超出现代质谱仪的测量范围,使用质谱技术测量病毒、细菌、细胞等生物颗粒是一个巨大的挑战。

针对现代质谱存在的关键科学与技术问题,在质谱理论、仪器构建及新方法应用方面开展了系列探索性研究。我们首先研究了非线性离子阱质谱理论,为高性能质谱仪器研发奠定了基础。同时,为破解商用质谱仪无法测量完整颗粒质量的难题,研制了离子阱颗粒质谱装置,便携式颗粒质谱装置为现场检测提供了设备。此外,通用、免标记纳米颗粒在生物组织中的质谱成像及药物原位释放新方法也在成功建立。

关键字: 生物颗粒; 非线性离子阱质谱理论; 离子阱颗粒质谱; 便携式颗粒质谱

参考文献:

1. X. Huang, J.L. Jiang, Y.M. Zhang, L.P. Zhang, C.Z. Liu, C.Q. Xiong, and **Z.X. Nie***, A miniature particle mass spectrometer, *Anal. Chem.*, Revision.
2. J.J. Xue, H.H. Liu, S.M. Chen*, C.Q. Xiong*, L.P. Zhan, J. Sun, and **Z.X. Nie***, *Science Advances*, 2018, 4, eaat9039.
3. N. Zhang, K. Zhu, C.Q. Xiong, Y.R. Jiang, H.-C. Cheng, and **Z.X. Nie***, *Anal. Chem.* 2016, **88**, 5958-5962.
4. C.Q. Xiong, X.Y. Zhou, Q. He, X. Huang, J.Y. Wang, W.-P. Peng, H.-C. Cheng, and **Z.X. Nie***, *Anal. Chem.* 2016, **88**, 11913-11918.
5. S.M. Chen, C.Q. Xiong, H.H. Liu, Q.Q. Wan, J. Hou, Q. He, A. Badu-Tawiah, and **Z.X. Nie***, *Nature Nanotech.* 2015, **10**, 176.

大数据在质谱研发中的应用研究

熊行创¹, 方向¹

1. 中国计量科学研究院

质谱是极少数能直接获取物质成分量信息的测量技术, 拥有的确证性检测能力。数据科学是在理论科学、实验科学和计算科学之后科学的第四范式。以数据科学为基础的大数据革命意蕴丰富, 正在影响到各行各业的方方面面, 质谱研发也不例外。在数字经济时代, 把质谱作为大数据洪流中产生物质检测高质量数据的单元看待, 用大数据思维、技术和资源研究质谱的系统设计、仪器调试、数据处理、自动化与网络化, 可能会有新的思路和成果。本实验室在质谱模拟、远程控制、数据挖掘与机器学习等方面进行探索, 取得初步进展。展望未来, 大数据在质谱研发中将大有可为。

关键词: 大数据、数据科学、质谱、信息论、不确定性.

参考文献

1. <https://bigdatawg.nist.gov/BigDataWorkshop.php>.

亚微米空间分辨、高质谱分辨率质谱成像新装置研制进展

刘峰¹, 王佳¹, 莫宇翔^{1*}, 潘建斌², 陈洪渊²

(¹清华大学物理, 南京大学化学系²)

同时具有亚微米空间分辨和高质量分辨的成像质谱仪器, 是质谱成像装置研制中的一个热点。现在具有亚微米空间分辨的二次离子质谱成像装置 (TOF-SIMS), 在进行亚微米成像时, 由于所用脉冲离子束的脉宽需要延长, 导致质谱分辨率降低。如: 空间分辨率 1 微米时, 质谱分辨率 $m/z < 1000$ 。在前两次会议上, 我们报道了一套真空紫外激光脱附/电离质谱成像 (VUVDI-MSI) 新装置【1-3】, 这套仪器的空间分辨率好于 500 nm; 但由于其采用直线时间飞渡质谱, 质谱分辨率在 100 到 300 之间。最近我们在这套仪器上, 加装了一套反射式质谱; 其质谱分辨率已经好于 3000, 质谱装置简单介绍如下:

利用两台 Nd-YAG 激光器泵浦三台染料激光产生的三束准直激光通过恒温的汞蒸气池, 四波混频产生波长为 125.4 nm 的高强度 VUV 激光 (约为 100 微焦耳/脉冲)。通过设计分光 and 聚焦光路, 将 VUV 光聚焦在石英片上, 溅射孔的直径可小于 1 微米。利用该仪器, 我们测试了很多样品的质谱和质谱成像, 如: 染料分子 Nile red (m/z 318)、肽段 FGB (m/z 1570) 和一些生物组织、细胞的质谱成像。通过这些测试发现: 灵敏度比 SIMS 方法高, 碎片率比 SIMS 方法少。通过测量 He-La 细胞的质谱成像, 证明该台装置的空间分辨率已优于 1 微米。

关键词: VUV 光; 质谱成像; 反射式质谱

E-mail: yimo@mail.tsinghua.edu.cn

本研究系国家自然科学基金资助项目 (批准号: 21327902)

参考文献

1. J. Wang, F. Liu, Y. Mo, Z. Wang, S. Zhang, and X. Zhang, A new instrument of VUV laser desorption/ionization mass spectrometry imaging with micrometer spatial resolution and low level of molecular fragmentation, *Rev. Sci. Instrum.* 88, 114102 (2017).
2. J. Wang, Z. Wang, F. Liu, Y. Mo, L. Cai, C. Sun, S. Zhang, R. Zhang, Z. Abliz, and X. Zhang, Mass spectrometry imaging of intact cholesterol in a mouse esophagus tissue section and mouse zygotes using VUV laser desorption/ionization method, *Int. J. Mass. Spectrometry*, 432, 9 (2018).
3. J. Wang, Z. Zhang, F. Liu, L. Cai, J. P-B.i, S. Zhang, H-Y.Cheng, X. Zhang, and Y. Mo, Vacuum ultraviolet laser desorption/ionization mass spectrometry imaging of single cells with submicron craters, *Anal. Chem.* 90, 10009 (2018).

蛋白三维结构解析离子迁移电泳-质谱方法学研究

张文静, 吴海媚, 洪杰, 徐伟*

(北京理工大学, 北京, 100081)

分子的结构决定了其功能, 分子的结构解析是生物学、化学、医学中的重要课题。质谱技术可以实现痕量样品在复杂机制中的快速分析, 但是相比于 x 射线、核磁共振和光谱等技术, 结构解析尤其是分子三维结构解析一直是质谱技术的短板。基于气相离子反应的二级质谱技术是当前主要的分子结构分析手段之一。例如, 传统的离子碰撞碎裂技术

(CID) 与近些年来开发的电子转移碎裂 (ETD) 等技术已被广泛应用于糖、蛋白质等生物分子的结构分析中。二级质谱分析可以得到分子的序列信息, 但对分子的三维结构缺乏较强的解析能力。在实际应用中, 研究人员通常需要结合色谱、迁移谱、光谱、核磁共振谱、x 射线等技术的联用进行准确的分子构象解析。即便如此, 面对复杂且庞大的生物分子体系, 当前的技术手段依然显得力不从心。

为了提高质谱结构解析能力, 得到更全面的分子三维构象信息, 本文讨论离子迁移电泳与 Native 质谱联用的方法用于测定溶液条件下球形蛋白质的三维形状、尺寸和带电量的初步尝试。离子迁移电泳通过利用 Laminar flow 取代电渗流实现了精准可控的离子迁移, 通过引入 Taylor 扩散原理实现了离子体积和等效半径的测定, 通过分离电场实现了离子分离和蛋白溶液条件下等效带电量的测定。结合 Native 质谱方法以后, 可以用来研究蛋白三维形状和构相变化等。

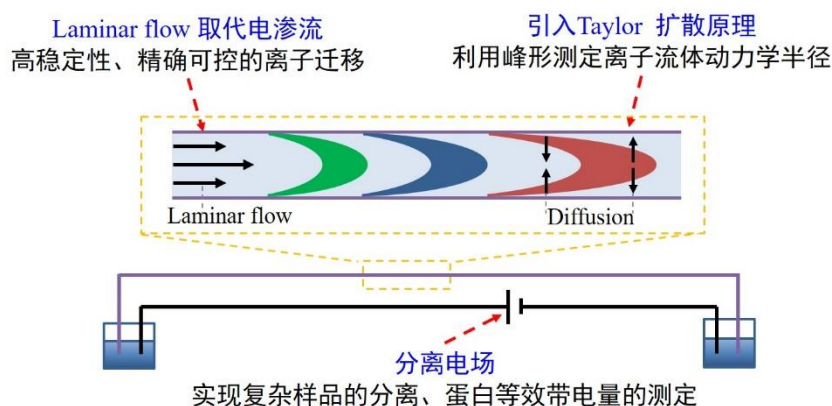


图1. 离子迁移电泳示意图

关键词: 分子三维结构; 迁移电泳; 质谱;

E-mail: weixu@bit.edu.cn

本研究系国家自然科学基金资助项目 (批准号: 61635003)

基于金属团簇的单细胞及病理组织分析

高学云^{1,*}, 高靓¹

1. 北京工业大学, 北京市朝阳区平乐园 100 号

对具有生物标志物属性的肿瘤膜蛋白进行高灵敏度和高准确性的定量分析, 并阐明它们的表达量及时空分布与细胞行为变化和生理病理状态的内在关联性, 对于肿瘤的早期诊断和高效治疗具有重要意义。同时在临床上, 发展针对稀少细胞或单细胞的膜蛋白定量分析方法有利于提高细胞异质性对疾病进程和药物反应的认知。基于此, 本课题组近年来基于金属团簇具有精确分子组成这一特性, 开展了单细胞及病理组织膜蛋白定量方法学的研究。通过设计具有精确组成的多种贵金属团簇, 使其特异性地标记与肿瘤发生发展相关的肿瘤细胞膜蛋白, 并借助激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术, 首先实现了单个红白血病细胞上整合素 $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$ 的精准定量分析。随后, 基于相同的方法, 实现了单细胞水平上三种肿瘤细胞系上同一膜蛋白表皮生长因子受体(EGFR)的定量分析, 采用该方法能灵敏地区分肿瘤细胞系间蛋白表达水平的差异。接下来, 原位、快速地实现了肺腺癌裸鼠移植瘤模型病理组织切片中 MT1 金属基质蛋白(MT1-MMP)的二维质谱定量分析, 该方法所得结论与经典临床病理评估方法结果、以及临床影像学 CT、MRI 对临床病人的侵袭、转移的判断保持一致, 初步实现了对临床肺腺癌侵袭、转移风险的定量评估。上述单细胞及病理组织水平的可靠、灵敏和精确的膜蛋白定量方法研究可为临床疾病诊断、发生发展及预后评价提供新的研究思路。

关键词: 金属团簇, 膜蛋白, 单细胞分析, 组织病理分析, 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱技术。

参考文献

1. X. Zhang, R. Liu, Q. Yuan, J. Li, Ya. Zhang, Y. Zhao, Z. Chai, L. Gao* and X. Gao*. *ACS Nano*, **2018**, 12, 11139-11151.
2. X. Zhang, R. Liu, Q. Shu, Q. Yuan, G. Xing and X. Gao*. *Small*, **2018**, 14, 1703684.
3. J. Zhai, L. Zhao, L. Zheng, F. Gao, L. Gao, R. Liu, Y. Wang and X. Gao*, *ACS Omega*, **2017**, 2, 276-282.
4. J. Zhai, Y. Wang, C. Xu, L. Zheng, M. Wang, W. Feng, L. Gao, L. Zhao, R. Liu, F. Gao, Y. Zhao, Z. Chai and X. Gao*, *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 2546-2549.
5. Q. Yuan, Y. Wang, L. Zhao, R. Liu, Gao, F. Gao, L. Gao* and X. Gao*. *Nanoscale*, **2016**, 8, 12095-12104.

准确定量生物无机质谱探索

王超群 1, 刘睿 1*, 吕弋 2

1. 四川大学化学学院, 成都 610064; 2. 四川大学分析测试中心, 成都 610064

Email: liur@scu.edu.cn

无机质谱已经成为重要的高灵敏稳定同位素分析仪器, 可用于绝大多数金属和部分非金属同位素的测定。ICPMS 作为稳定同位素检测器, 具有检出限低、基体效应小、线性范围广、同位素谱线分辨率高等优点, 因此适用于基于稳定同位素标记的生物大分子检测。自从清华大学张新荣教授在 2001 年首次提出以来 1-2, 基于稳定同位素标记和无机质谱检测的生物分析方法已经成功的应用于生物分子包括小分子化合物、蛋白质、核酸乃至单个细胞的定量分析中 3-6。

由于无机质谱仪具有多同位素同时准确定量能力, 基于稳定同位素标记和 ICPMS 检测的生物分析方法具有强的准确定量潜力。因此, 我们开发了基于无机质谱的比率分析体系。体系结合了色谱分离、DNA 分子机器和适体识别等分离分析方法, 用金属同位素信号进行定量分析。我们通过记录目标分子依赖的元素同位素和与目标分子无关的内标同位素产生的相对信号, 实现了对目标物准确可靠的定量分析 7-10。方法具有较高的稳定性和准确度, 有望在生物样品分析中发挥重要作用。

关键词: 无机质谱; 稳定同位素; 准确定量; 比率; DNA 分子机器。

致 谢: 感谢国家自然科学基金委和四川省科技厅支持

参考文献

1. C. Zhang, F.B. Wu, Y.Y. Zhang, X. Wang, X.R. Zhang, J. Anal. At. Spectrom. 16(12) (2001) 1393-1396.
2. R. Liu, S. Zhang, C. Wei, Z. Xing, S. C. Zhang, X. R. Zhang, Acc. Chem. Res. 49 (2016), 775-783.
3. X. Yan, Y. Luo, Z. Zhang, Z. Li, Q. Luo, L. Yang, B. Zhang, H. Chen, P. Bai, Q. Wang, Angew. Chem.-Int. Edit. 51 (2012), 3358-3363.
4. Y. Zhang, B. Chen, M. He, B. Yang, J. Zhang, B. Hu, Anal. Chem. 86 (2014), 8082-8089.
5. D.R. Bandura, V.I. Baranov, O.I. Ornatsky, A. Antonov, R. Kinach, X.D. Lou, S. Pavlov, S. Vorobiev, J.E. Dick, S.D. Tanner, Anal. Chem. 81 (2009) 6813-6822.
6. G. Sun, B. Huang, Y. Zhang, Z. Xing, S. Zhang, X. Zhang, Chem. Commun. 53 (2017), 13075-13078.
7. R. Liu, Y. Lv, X.D. Hou, L. Yang, Z. Mester, Anal. Chem. 84(6) (2012) 2769-2775.
8. R. Liu, X.D. Hou, Y. Lv, M. McCooey, L. Yang, Z. Mester, Anal. Chem. 85(8) (2013) 4087-4093.
9. C. Wang, R. Liu, J. Hu and Y. Lv, Chem.-Eur. J., 2019, DOI: 10.1002/chem.201903034.
10. C. Wang, X. Zhao, R. Liu, Z. Zhong, J. Hu and Y. Lv, Chem. Commun., 2019, DOI: 10.1039/C9CC04988F.

质谱在环境食品领域应用分会

国产离子色谱-电感耦合等离子体质谱 (IC-ICP-MS) 联用

同时测定玩具中可迁移 Cr(III) 与 Cr(VI)

胡锐¹, 宁鹏², 赵桂茂², 李曼¹, 张习志², 于兆斌¹, 屈华阳^{*1}

(1. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京, 100081; 2. 青岛盛瀚色谱技术有限公司, 山东青岛, 266101)

本文采用国产盛瀚 CIC-D120 色谱仪与国产钢研纳克 PlasmaMS300 电感耦合等离子体质谱仪联用, 依据欧盟 EN71-3: 2019 标准, 可以实现对玩具中 Cr(III)与 Cr(VI)的分离和检测, 测试时间在 120 秒以内, 线性关系良好, Cr(III)与 Cr(VI)混合溶液进样的条件下, 检出限分别为 5 ng/L 和 6 ng/L, 检出限低于标准检测限值要求, 满足玩具中可迁移元素同时分析与六价铬形态分析需求。

关键词: 电感耦合等离子体质谱, 离子色谱, 联用, 玩具, 六价铬

热挥发电离-高分辨有机质谱分子表征致霾无机盐

梁汉东

煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 中国矿业大学(北京), 北京 100083

大气雾霾形成的关键致霾因子是呈细颗粒(PM_{2.5})的硫酸盐、硝酸盐和铵盐(SNA), 分析表征这类无机盐对认识雾霾成因机制和探索其可能的非单一来源至关重要, 但常规或多通道高分辨 ICP/MS 等无机质谱仪不适用于分析 SNA。离子色谱(IC)不得不用 SNA 等定量分析但定性上仅限于分别获知阴离子与阳离子形式; 近年发展的气溶胶(飞行时间)质谱(ATOFMS)能够解决包括 SNA 等的曾经分析难题, 其非软电离方式等决定了 ATOFMS 能够提供关于 SNA 的阴离子和阳离子信息, 却很难反映 SNA 的实际存在分子形式。本文采用 Waters 公司新近推出的手术刀式-热挥发电离(iKnife-REIMS)结合高分辨有机质谱仪, 首次在分子层面表征 SNA。该电离技术此前开始用于农产品如肉类或食品或鱼类等中的目标有机物分析。

地下煤层自燃或煤矸石自燃引起的煤火是全球尤其我国的环境问题, 也是作者课题组八年来研究的重点, 其分散但持续无控制排放诸污染物包括烟霾。本工作首先以作为煤火烟霾捕集器的煤矿地表土凸起物亦即煤火海绵体(CFS)为实验样本, 在 REIMS 与 Q-TOF 型高分辨有机质谱仪正常运行条件下, 用手术刀(iKnife)匀速划过未经任何处理的 CFS, 获得了精确质量的正负离子谱, 显示 CFS 含分子硫酸氢铵((NH₄)HSO₄), 暗示煤火排放致霾关键物质气溶胶形式的(NH₄)HSO₄。细节上这种电离方式下分子(NH₄)HSO₄ 呈现以 NH₄⁺荷电的正离子准分子离子团簇系列([(NH₄)HSO₄]_nNH₄⁺); 以 HSO₄⁻荷电的负离子团簇系列([(NH₄)HSO₄]_nHSO₄⁻)。

本工作揭示的(NH₄)HSO₄ 赋存于 CFS 这一新事实在进一步工作中得到了离子色谱(IC)分析的定量验证; 还得到运用飞行时间二次离子质谱分析核孔膜采集的矿区大气烟霾颗粒物的离子成像结果的佐证。本报告还将讨论 iKnife-REIMS 电离的可能机制; 探讨此电离方式与高分辨有机质谱仪配合可能在分析复杂基质中无机盐, 以及在环境研究中的应用潜力。总之, 选用适当电离方式运用有机质谱仪解决无机质谱法难点分析问题不仅有趣而且重要, 值得不断尝试。

Email: HDL6688@vip.sina.com

致谢: 国家自然科学基金项目(No.41772157;41371449)资助; 美国布莱蒙环境基金项目资助; Waters 公司提供了帮助

高效微萃取与敞开式离子化质谱联用检测技术研究

马强*

中国检验检疫科学研究院, 北京 100176

质谱技术是现代众多分析测试技术中同时兼备灵敏度高、特异性好、响应速度快等优点的普适性技术和化学分析的“金标准”。在质谱检测中,从待测物离子产生到质谱获取离子响应信号仅仅需要毫秒级的时间。然而传统质谱分析方法需要经过繁琐费时的样品前处理过程以及色谱分离后,才能进行后续的质谱检测,无法在较短时间内完成对样品的质谱分析。敞开式离子化是近年来发展迅猛的离子化技术,该技术无需或极大简化了样品前处理步骤,且仅需要少量样品即可完成原位质谱分析,具有分析速度快、简便高效、绿色环保等优势。

本研究将微萃取与敞开式离子化质谱紧密融合,充分兼容发挥微萃取技术溶剂用量少、萃取时间短、萃取效率高以及敞开式离子化质谱技术简便高效、绿色环保、分析速度快的优势,实现目标分析物的原位采样、萃取、富集、电离和检测,免除繁琐耗时的样品前处理和色谱分离过程,实现样品快速高效、实时原位和灵敏特异的分析检测。

关键词: 固相微萃取; 液相微萃取; 敞开式离子化质谱

maqiang@caiq.org.cn, 010-53897463, 13671053105

资助项目: 国家重点研发计划(2016YFF0203704)

参考文献

1. Ma, Q., *Analytical Chemistry*, **2019**, 91: 6661-6668.
2. Ma, Q., *Talanta*, **2018**, 180: 182-192.
3. Ma, Q., *Analytica Chimica Acta* **2016**, 912, 65-73.

青年论坛分会报告

ICP-MS 快速测定地质样品中氯、溴和碘

何焘¹, 胡兆初^{1*}

1. 中国地质大学(武汉), 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 430074;

由于卤素自身在熔/流体中特殊的不相容性, 卤素成为地球化学过程中重要的示踪元素。但是繁琐的传统分析测试方法已经不能满足现今地质分析的需求, 尤其是针对低含量的溴和碘, 准确可靠的卤素数据少有报道^{1,2}。如何高效分析地质样品中卤素含量已经成为卤素地球化学发展的瓶颈。

本课题组主要开发了基于密闭酸消解法与氟化氢铵/氟化铵消解法^{3,4}, 采用 5% v/v NH₄OH 提取消解产物中氯、溴和碘, 之后采用 SF-ICPMS 测定其含量。本方法相对与其他方法, 大大地提高了分析效率。在 140℃ 条件下, 针对土壤和沉积物中溴和碘, 只需酸消解 15 分钟即可达到 90-110% 回收率。在 220℃ 条件下采用氟化氢铵消解 2 个小时, 即可完全消解岩石样品中的难熔矿物, 并实现氯、溴和碘的完全回收。在此过程中, 氟化氢铵分解产生的氨气形成的碱性氛围可以有效地防止卤素的丢失。之后采用高灵敏度的高分辨磁质谱仪可以有效地分析样品中的氯、溴和碘。对于大多数样品两种方法的测定值与推荐值较为吻合。因此, 我们认为两种方法具有简单、快速、高效且经济的特点, 在卤素地球化学研究中具有巨大的应用前景。

关键词: 地质样品, 氯, 溴, 碘, ICP-MS

E-mail: zchu@vip.sina.com.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: No. 41873029, No.4150315)

参考文献

1. M.A. Kendrick, J. Andres, P. Holden, T. Ireland, *Geostand. Geoanal. Res.*, **2018**, 42(4): 499-511.
2. A. Aiuppa, *Chem. Geo.*, **2009**, 263, 99-109.
3. T. He, J.Y. Xie, Z.C. Hu, T. Liu, W. Zhang, H.H. Chen, Y.S. Liu, K.Q. Zong, M. Li, *Geostand. Geoanal. Res.*, **2018**, 42, 309-318.
4. T. He, Z.C. Hu, W. Zhang, H.H. Chen, Y.S. Liu, Z.C. Wang, S.H. Hu, *Anal. Chem.* **2019**, 91, 8109-8114.

TODGA 萃淋树脂单柱 Sr-Nd-Hf 分离纯化方法的建立

管秋云^{1,2}, 孙亚莉^{1*}, 岳雅慧¹, 刘晓明¹, 赵寿骞¹

1. 中国科学院青藏高原研究所 北京市朝阳区林萃路 16 号院 3 号楼 100101;

1. 中国科学院大学 北京市石景山区玉泉路 19 号 100049;

Sr、Nd、Hf 同位素示踪是研究地质演化过程最重要的地球化学手段, 因此获得地质样品高质量 Sr、Nd、Hf 同位素数据至关重要, 但由于基体元素和同质异位素干扰的存在, 所以其同位素分析前必须进行目标元素的化学分离纯化。目前, Sr、Nd、Hf 目标元素的分离主要采用萃淋树脂, 如 SR 树脂、LN 树脂、TODGA 树脂等, 尤其是这些树脂组合, 大大地提高了 Sr、Nd、Hf 目标元素的分离效率^{1,2}。比较 Sr、Nd、Hf 在这些树脂上的分配系数, 发现他们在 TODGA 树脂上的分配系数都比较高, 这预示着 TODGA 树脂具有同时吸附 Sr、Nd、Hf 的特性。根据 Pourmand and Dauphas (2010)³ 的研究, 在 3 M HNO₃ 溶液中, TODGA 树脂能完全吸附 Sr、Nd、Hf, 而不吸附 Fe、Al、Ti、Mg、Rb 等, 这说明 TODGA 树脂可应用于地质样品 Sr、Nd、Hf 与基体元素和干扰元素的分离⁴。本研究以分离 Sr、Nd、Hf 为目标, 系统研究了 TODGA 萃淋树脂对其的吸附洗脱实验, 发现了目标元素与基体元素和干扰元素的分离条件: 6 M HNO₃ 淋洗 Sr; 1.2 M HCl 淋洗 Nd; 1 M HNO₃-1.6 M HF 混合溶液淋洗 Hf。Sr、Nd、Hf 全流程回收率大于 97%。同时以岩石标样 BCR-2、BHVO-2 和 AGV-2 进行验证, 多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 测试样品 Sr、Nd、Hf 分离纯化溶液, 所得 ^{87/86}Sr, ^{143/144}Nd 和 ^{176/177}Hf 同位素比值与推荐值和文献值一致。实验数据说明采用 TODGA 萃淋树脂单柱分离, 可实现地质样品 Sr、Nd、Hf 的有效纯化, 该方法简单易操作, 在地质样品 Sr、Nd、Hf 同位素分析中具有广阔的应用前景。

关键词: Sr, Nd, Hf 同位素, TODGA 萃淋树脂, 单柱分离, MC-ICP-MS, 地质样品

Tel.: +86 10 84097061. E-mail: yalisun@itpcas.ac.cn

支持项目名称及编号: 简捷非传统 Fe-Ca 同位素联合传统 Sr-Nd-Hf 同位素分析方法的研发及其在缅甸高分花岗岩中的应用 41873019

参考文献:

1. C.F. Li, X.C. Wang, J.H. Guo, Z.Y. Chu, L.J. Feng, Rapid separation scheme of Sr, Nd, Pb, and Hf from a single rock digest using a tandem chromatography column prior to isotope ratio measurements by mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31, 1150-1159.
2. C.F. Li, J.H. Guo, Y.H. Yang, Z.Y. Chu, X.C. Wang, Single-step separation scheme and high-precision isotopic ratios analysis of Sr-Nd-Hf in silicate materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2014**, 29, 1467-1476.
3. A. Pourmand, N. Dauphas, Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry, *Talanta.*, **2010**, 81, 741-753.
4. Y.Q. Wang, X.X. Huang, Y.L. Sun, S.Q. Zhao, Y.H. Yue, A new method for the separation of LREEs in geological materials using a single TODGA resin column and its application to the determination of Nd isotope compositions by MC-ICPMS, *Anal. Methods.*, **2017**, 9, 3531-3540.

于鞣酸和 Ti(IV)离子的自组装金属-酚网络结构在磷酸化肽段富集中的应用

张恺娜, 谢孟峡*

(北京师范大学分析测试中心, 北京, 100875; E-Mail: xiemx@bnu.edu.cn)

蛋白质的磷酸化是一种重要的蛋白质翻译后修饰, 调节着包括细胞的增殖、分化、信号传导、翻译、蛋白降解、细胞动态平衡等生命活动[1]。异常的磷酸化调节会导致许多严重的人类疾病, 如癌症、糖尿病、心脏病、老年痴呆症等[2]。然而, 由于复杂生物样本中磷酸化肽段的丰度和离子化效率均很低, 且存在大量非磷酸肽段干扰, 使得磷酸化蛋白质组学的规模化鉴定存在一定困难。因此, 发展快速高效的磷酸肽段分离富集方法有着重要的意义。本研究制备了一种基于鞣酸(TA)和 Ti(IV)离子的自组装金属-酚网络结构, 通过植酸(PA)进行改性, 成功将材料应用于复杂生物样品中磷酸化肽段的选择性富集; 在材料中包埋磁纳米粒子(Fe_3O_4), 方便了分离和富集过程。首先在室温下将 TA、PA 和 Fe_3O_4 充分混合, 然后逐滴加入 Ti(IV)离子, 在鞣酸和 Ti(IV)离子的配位作用驱使下形成超分子聚合物(TA-Ti-PA@ Fe_3O_4), 植酸的加入使得材料能够固定更多的 Ti(IV)离子, 从而改善了材料对磷酸化肽段的选择性; 在一定的溶剂条件下, 材料中的 Ti(IV)元素能够选择性的结合磷酸化肽段, 经过洗涤和洗脱步骤, 将样品中的磷酸化肽段分离富集出来。材料的合成和富集过程见图 1。优化后的 TA-Ti-PA@ Fe_3O_4 对磷酸化肽段具有良好的选择性和灵敏度, 该材料能够从 4 fmol 的 β -casein 酶解液中富集出磷酸化肽段; 加入非磷酸化肽段的干扰, 该材料能够将磷酸化肽段从 1:1000 的 β -casein/BSA 混合酶解液(β -casein:BSA, 摩尔比)中富集出来。该材料对磷酸化肽段的吸附容量达到 $35.2 \mu\text{g mg}^{-1}$ 。对于复杂的真实样本, 该材料能够从 500 μg 大鼠肝脏蛋白酶解液中富集到 3408 条磷酸化肽段, 优于商业化的 TiO_2 小柱(2730 条)和 Fe^{3+} -IMAC 小柱(1217 条)的富集效果。综上所述, TA-Ti-PA@ Fe_3O_4 合成过程简单方便, 对磷酸化肽段具有更高的选择性和灵敏度, 能够用于复杂样品中磷酸化肽段的分离富集, 为磷酸化蛋白质组学的研究提供了一种高效的富集策略。

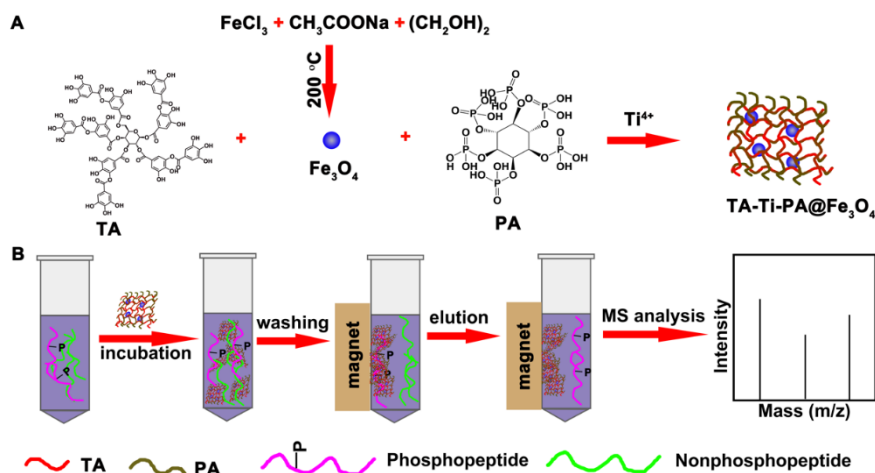


图 1. TA-Ti-PA@ Fe_3O_4 材料的制备(A) 及其对磷酸化肽段的富集过程(B)

关键词: 磷酸化肽段富集, 金属酚网络聚合物, 鞣酸, 植酸, 磁纳米粒子, IMAC

参考文献:

1. T. Hunter, Cell, 2000, 100, 113-127.
2. P. Cohen, Nat. Cell. Biol., 2002, 4, 127-130.

基于无机质谱的 DNA 分子机器用于准确定量生物分析

王超群¹, 刘睿^{1,*}, 吕弋^{2*}

1. 四川大学化学学院, 成都 610064;

2. 四川大学分析测试中心, 成都 610064

DNA 分子机器开辟了审视微观世界的新途径, 并在过去几年取得了巨大的成功。其中, DNA 步行者作为一类独特的 DNA 分子机器可以沿着各种轨道自动移动, 在生物传感器应用中具有巨大的潜力。¹ 对于复杂的生物样本, 体系的基质往往会对信号的检测产生干扰。

因此, 我们开发了一种基于无机质谱的比率型 DNA 步行者。该方法结合了 DNA 分子机器的高灵敏度及比率无机质谱测定的高准确性等优点。在该项工作中, 目标分子触发的 DNA 步行者通过“燃桥”机理²将生物信号转换并放大成质谱信号比值 ($^{197}\text{Au}/^{115}\text{In}$), 实现对目标物准确可靠的量化(原理如图 1)。³ 该 DNA 步行者获得了对目标分子分析的 fM 水平检出限, 并被成功的应用于人血清样品中目标物的检测。该方法的建立为生物样品中多分子同时准确分析方法的发展提供了思路。

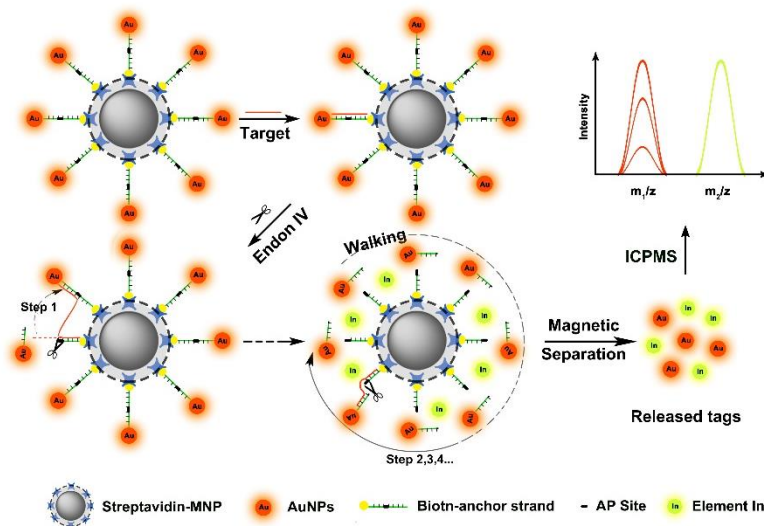


图 1, DNA 分子机器用于定量分析的简要原理

关键词: DNA 分子机器; 比率; 无机质谱; 准确定量。

(Y.L.) Tel/Fax: +86-28-8541-2798. E-mail: lvy@scu.edu.cn.

(R.L.) Tel/Fax: +86-28-8541-2398. E-mail: liur@scu.edu.cn.

致谢: 感谢国家自然科学基金委支持

参考文献

1. S. D. Mason, Y. Tang, Y. Li, X. Xie and F. Li, *Trac-Trends Anal. Chem.*, **2018**, 107, 212-221.
2. X. Qu, D. Zhu, G. Yao, S. Su, J. Chao, H. Liu, X. Zuo, L. Wang, J. Shi, L. Wang, W. Huang, H. Pei and C. Fan, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2017**, 56, 1855-1858.
3. C. Wang, R. Liu, J. Hu and Y. Lv, *Chem. – Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201903034.

生命科学与医学分会

无机质谱单细胞进样装置的研制及红细胞中铜的测定

邓必阳

广西师范大学化学与药学学院 药用资源化学与药物分子工程国家重点实验室, 广西桂林,
541004

细胞中的金属元素含量是通过测定一定数目的细胞金属元素总量得到,但是这并不能说明金属元素在细胞中的分布情况。由于细胞之间存在差异,研究细胞群体往往会掩盖这种差异。单细胞分析可以获得细胞在微环境中准确的个体信息,对于研究细胞的信号传导、生理病理和重大疾病的早期诊断具有十分重要的意义¹。单细胞中元素含量的测定仍面临着巨大的难题,原因在于细胞中金属元素的含量很低。ICP-MS是一种痕量元素分析技术,具有极低的检出限,从而可以使直接检测单细胞中金属含量成为可能。近年来,利用电感耦合等离子体光谱/质谱对单细胞元素分析,在生物化学和金属组学领域产生较大的兴趣²。当细胞直接被引入到等离子体中时,被分散成离子云,里面含有大量的粒子,这个离子云团进入到四极杆检测器后,会产生相应的脉冲峰,脉冲峰代表进入的每一个细胞。对于单细胞-ICP-MS (Single cell-inductively coupled plasma mass spectrometer, SC-ICP-MS) 分析,脉冲信号强度与细胞中分析离子浓度相关,脉冲信号频率与细胞数相关³。

本实验自主研制了一个低成本、操作简单、高效的单细胞引入装置,细胞引入效率几乎达100%。该单细胞进样装置通过注射泵将细胞悬浮液和鞘液引入到流动池,利用显微镜观察细胞在毛细管中流动情况,待单个细胞在毛细管中通过时采集数据。实验中优化了毛细管内径,细胞密度和驻留时间,得到最佳的实验条件。将该单细胞引入装置连接到ICP-MS,使用甲烷作反应气、采用DRC模式消除了对Cu的多原子离子干扰。成功用于测定单个人红细胞中Cu含量。该方法也可用于单细胞中其他元素的检测。

关键词: 人红细胞; 单细胞分析; 进样装置; ICP-MS; 铜

Email: dengby16@163.com

本文得到国家自然科学基金(No.21765004)及药用资源化学与药物分子工程国家重点实验室(CMEMR2017-A5)资助, 特致感谢。

参考文献

1. S. Ishida, P. Andreux, C. Poitry-Yamate, J. Auwerx and D. Hanahan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2013**, 110, 19507-19512.
2. Z. Liu, X. Li, G. Xiao, B. Chen, M. He and B. Hu, *Trends Anal. Chem.*, **2017**, 93, 78-101.
3. Y. Cao, L. Tang, J. Feng, C. Yu and B. Deng, *Talanta*, **2019**, DOI:10.1016/j.talanta.2019.120174.

电感耦合等离子体质谱法测定尿中痕量元素

刘召贵, 游小燕, 韩花玲, 余成, 艾明, 郑建明, 应刚, 周立
江苏天瑞仪器股份有限公司, 昆山, 215347

尿中痕量金属元素, 如钒、镉、铅等, 是职业卫生检测中常见的项目之一; 碘, 可作为评价区域碘营养状况的指标。本文分别测定了尿中痕量金属元素及总碘含量。针对痕量金属元素, 采用稀硝酸直接稀释后, 以钪、铟、铊为内标元素, 测定尿中钒、铬、钴、镉、铊、铅的含量, 其中钒及铬受样品基体多原子离子 ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 对 ^{51}V , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr) 干扰, 采用碰撞反应池技术消除基体多原子离子干扰。测定 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1 $\mu\text{g/L}$ 各元素标准溶液, 绘制标准曲线, 所得各元素标准曲线线性相关度均大于 0.999; 连续测定样品空白 10 次, 用三倍标准偏差除以曲线斜率所对应的浓度为检出限, 计算得到各元素的检出限在 0.47~14.30 ng/L ; 对稀释后的样品溶液加标 0.1 $\mu\text{g/L}$ 平行测定 7 次 (其中 V 元素为加标 0.05 $\mu\text{g/L}$), 计算其精密度, 并计算其加标回收率, 精密度在 1.93%~7.26% 之间, 加标回收率在 95.2%~118.8% 之间。尿中碘的测定以 TMAH 和曲拉通混合溶液作为稀释剂, 直接稀释尿液样品, 并以碲作为内标元素, 采用电感耦合等离子体质谱仪测定尿液中总碘含量。测定 0、1、2、5、10、30、60 及 150 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液, 绘制标准曲线, 所得标准曲线线性相关度为 1.000; 采取稀释剂平行测定 11 次, 计算 11 次测试结果的标准偏差, 以三倍标准偏差对应的值为检出限, 计算得到检出限为 0.32 $\mu\text{g/L}$; 对尿液样品连续测定 11 次, 计算 11 次测试结果的结果的 RSD, 以此得到精密度为 0.70%; 2 小时内连续进样, 间隔 6min 采集一个数据, 计算此 2 小时内采集数据的相对标准偏差, 表示长期稳定性, 计算得到长期稳定性为 0.77%; 同时对样品加入 30 $\mu\text{g/L}$ 碘标准溶液, 通过本底值及加标后测量值计算加标回收率, 得到加标回收率分别为 95.27% 和 91.20%。

关键词: 电感耦合等离子体质谱, 尿, 总碘, 痕量金属元素

15151656592, zhouli@skyray-instrument.com

参考文献

1. 张颖, 李俞莹, 姚旋, 应浩, *生命科学*, **2012**, 24, 901-908.
2. 张慧敏, 黎雪慧, 刘桂华, 黄铁军, *中国卫生检验杂志*, **2014**, 24, 493-495.
3. 禹松林, 程倩, 韩建华, 周伟燕, 程歆琦, 侯立安, 高冉, 苏薇, 李志, 邱玲, *中华检验医学杂志*, **2016**, 39, 917-921.
4. 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, YS/T 107.2-2016 尿中碘的测定 第 2 部分: 电感耦合等离子体质谱法, **2016**.
5. 中华人民共和国国家卫生健康委员会, GBZ/T 308-2018 尿中多种金属同时测定 电感耦合等离子体质谱法, **2018**.

基于无机质谱检测的生物分析方法

刘睿¹, 胡建煜¹, 吕弋^{2*}

¹ 四川大学化学学院, 成都 610064, ² 四川大学分析测试中心, 成都 610064

作为一个准确灵敏的无机元素检测工具, 电感耦合等离子体质谱(ICPMS)具有很多独特的优点, 包括多元素同时检测、灵敏度高、线性范围宽、基体效应小, 并且能够很好的与色谱、电泳、微流控芯片等分离技术联用。然而, 由于低的离子化效率和多原子谱线干扰, 生物分子如蛋白和核酸中大部分天然杂原子在 ICPMS 中都不够灵敏, 无法检测低浓度生物分子。金属元素同位素标记技术为解决上面提出的问题提供了一个新的途径, 近年来被提出并被用于生物分子的检测中^[1-5]。无机质谱检测可以高灵敏的检测金属稳定同位素, 无需产生其他特殊检测属性来测定生物分子。

我们课题组也开展了基于无机质谱检测的生物分析相关研究, 建立了一系列标记和无标记生物分析方法^[6-10]。稀硝酸溶解后的纳米材料的金属稳定同位素信号可以用于间接测定生物分子含量。我们成功的将其应用于 DNA、核酸酶、蛋白质以及小分子的检测中。方法简便可行、重现性好、灵敏度高, 有望在生物样品分析中发挥重要作用。

关键词: 生物分析; 金属稳定同位素; 无机质谱

Email: lvv@scu.edu.cn

感谢国家自然科学基金委和四川省科技厅支持

参考文献:

1. G. Sun, B. Huang, Y. Zhang, Z. Xing, S. Zhang, X. Zhang, *Chem. Commun.* 53 (2017), 13075-13078.
2. R. Liu, S. Zhang, C. Wei, Z. Xing, S. C. Zhang, X. R. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016), 775-783.
3. X. Yan, Y. Luo, Z. Zhang, Z. Li, Q. Luo, L. Yang, B. Zhang, H. Chen, P. Bai, Q. Wang, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 51 (2012), 3358-3363.
4. Y. Zhang, B. Chen, M. He, B. Yang, J. Zhang, B. Hu, *Anal. Chem.* 86 (2014), 8082-8089.
5. D.R. Bandura, V.I. Baranov, O.I. Ornatsky, A. Antonov, R. Kinach, X.D. Lou, S. Pavlov, S. Vorobiev, J.E. Dick, S.D. Tanner, *Anal. Chem.* 81 (2009) 6813-6822.
6. R. Liu, C. Wang, Y. Xu, J. Hu, D. Deng, Y. Lv, *Anal. Chem.* 89 (2017), 13269-13274.
7. J. Hu, C. Wang, R. Liu, Y. Su, Y. Lv, *Anal. Chem.* 90 (2018), 14469-14474.
8. Y. Liu, Y. Ding, Y. Gao, R. Liu, X. Hu, Y. Lv, *Chem. Comm.* 54 (2018) 13782-13785.
9. R. Liu, J. Hu, Y. Chen, M. Jiang, Y. Lv, *Anal. Chem.* 91 (2019) 8691-8696.
10. J. Hu, M. Jiang, R. Liu, Y. Lv, *Anal. Chem.* (2019), 10.1021/acs.analchem.9b02641.

人体类固醇代谢物的质谱研究及在 CAH 中的临床应用

刘琪,田慧东,王献*

中南民族大学,化学与材料科学学院,分析化学国家民委重点实验室, 武汉, 430074

类固醇激素又称甾体激素,是一类脂溶性小分子激素,由胆固醇经一系列酶催化代谢产生,通过内分泌系统调节人体新陈代谢,对生长、发育、生殖及维持人体内环境稳定等方面起着重要的调节作用。类固醇激素在人体内的含量很低,一般在 nmol/L 和 pmol/L 数量级,多种类固醇激素的分离和定量检测较困难^[1]。高效液相-串联质谱法相比常规的激素临床方法,如化学发光免疫法、放射免疫法,具有高通量、准确、灵敏的优势,目前受到临床的广泛应用^[2-3]。类固醇激素的异常主要可导致肾上腺疾病和性腺疾病。先天性肾上腺皮质增生症(congenital adrenal hyperplasia, CAH)是一组由肾上腺皮质类固醇合成通路各阶段各类催化酶的缺陷,引起以皮质类固醇合成障碍为主的常染色体隐性遗传性疾病,通常会导致 17 α -羟孕酮、孕酮、雄烯二酮和脱氢异雄酮的浓度升高,而醛固酮、皮质酮和皮质醇的浓度降低。准确检测 CAH 疾病相关类固醇激素的体内浓度及研究其代谢通路,是 CAH 的临床诊断和治疗监测的重要基础。

本文采用超高压液相色谱-电喷雾电离-三重四极杆质谱(UPLC-ESI-QQQ)法,实现了人体血清中 18 种,及人体尿液中 21 种类固醇激素的快速定量检测。采用同位素稀释和 ESI-QQQ 多反应监测(MRM)分析方法,提高了定量的准确度。在确保较高灵敏度的前提下(最低检测定量限 7pg/mL),整个前处理时间控制在 10 min 以内,仪器检测时间在 6min 以内。方法在检测激素数量和灵敏度上优于现有的文献报道。方法学验证参数,日内日间精密密度,基质效应,准确性,稳定性等均达到美国 FDA 生物样本检测指南的要求,同时也完成了 580 多例临床样本的检测,患者样本的类固醇含量与先天性肾上腺皮质增生患者临床表型一致。

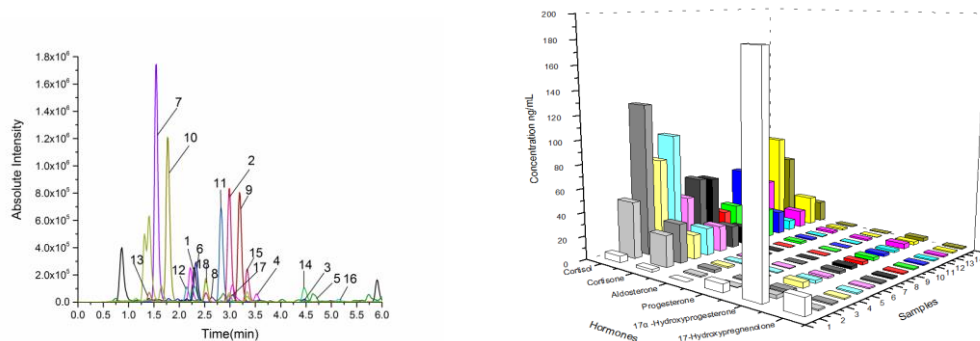


图 1 (左): 18 种激素 MRM 图(浓度 10 ng/mL): 1.皮质酮 2.11-脱氧皮质酮 3.17-羟孕烯醇酮 4.去氢表雄酮 5. 雄酮 6. 11-脱氧皮质醇 7. 可的松 8. 二氢睾酮 9.睾酮 10. 皮质醇 11.4-雄烯二酮 12. 21-脱氧皮质醇 13. 醛固酮 14. 孕酮 15. 17 α -羟孕酮 16. 孕烯醇酮 17. 雌酮 18. 11 α -羟孕酮

图 1 (右): 实际患者样本检测结果

关键词: 内源性类固醇激素, 超高压液相色谱-电喷雾电离-三重四极杆质谱法(UPLC-ESI-QQQ),血清, 肾上腺皮质增生症(CAH)

参考文献:

[1] S Matysik, G Liebisch. Quantification of steroid hormones in human serum by liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2017, 1526, 112-118.

涠洲岛珊瑚骨骼中钷含量测定

詹宪钰¹, 麦景宇¹, 王慧娟¹, 赵庆章², 何明², 管永精^{1,*}

1. 广西南宁市广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004;

2. 北京市 275 信箱 50 分箱, 北京 102413

为了测定珊瑚骨骼样品中钷同位素含量, 本工作在广西北部湾涠洲岛附近采集了不同种类的珊瑚, 使用高纯锗 γ 谱仪测定了珊瑚骨骼样品中 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{210}Pb 和 ^{40}K 等核素的比活度。然后使用 AG 1-X8 树脂和 AG-MP-1M 树脂对钷元素进行分离和提取。分别使用电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry 简称 ICP-MS) 和加速器质谱 (Accelerator Mass Spectrometry 简称 AMS) 对样品中的 Pu 进行了测定。测量结果表明:

1) 北部湾涠洲岛附近珊瑚骨骼样本中 ^{238}U 比活度的范围是 18.72-64.63 Bq/kg, ^{232}Th 比活度的范围是 0-20.80 Bq/kg, ^{226}Ra 比活度的范围是 3.48-61.97 Bq/kg, ^{210}Pb 和 ^{40}K 比活度大部分都低于高纯锗 γ 谱仪检测限。

2) 北部湾涠洲岛附近珊瑚骨骼样本中 ^{239}Pu 比活度的范围是 1.56-24.92 mBq/kg, $^{240+239}\text{Pu}$ 比活度的范围是 1.87-29.90 mBq/kg。

3) 北部湾涠洲岛附近珊瑚骨骼样本中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 范围是 0.173-0.226, 估计出该地区珊瑚骨骼总体 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 平均值的置信区间为 0.200-0.208, 这一结果表明 Pu 主要来源于大气沉降。

4) 利用 ICP-MS 和 AMS 的测量结果大部分比较相符, 本工作测量得到的 $^{240+239}\text{Pu}$ 比活度和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 与国外相关的研究结果相吻合。

关键词: 涠洲岛 珊瑚骨骼 ^{239}Pu $^{240+239}\text{Pu}$ $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ICP-MS AMS

email: yjguan@gxu.edu.cn, 电话: 0771-3232666

国家自然科学基金支持项目 (编号 41166002 和 11665006)

参考文献

1. P. Lindahl, M. Keith-Roach, P. Worsfold P, et al. *Analytica Chimica Acta*, **2010**, 71(1-2): 61-69.
2. P. Lindahl P, M. B. Andersen, M. Keith-Roach et al. *Environment International*, **2012**, 40: 1-201.
3. M. B. Froehlich, S. G. Tims, S. J. Fallon, et al., *Journal of Environmental Radioactivity*, **2017**, 178-179:349-353.
4. 管永精, M. DeCesare, F. Quinto, et al., *同位素*, **2011**, 24(04): 219-224.

同位素质谱分会

无机同位素指纹：颗粒污染物的 ID 信息

刘倩*, 陆达伟, 杨学志, 江桂斌

中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085

Email: qianliu@rcees.ac.cn

颗粒态污染物(包括大气细颗粒物、人工纳米材料等)是一类对人体健康具有显著危害的环境污染物,如大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)与呼吸系统、循环系统等疾病发生密切相关。环境中颗粒物的来源解析对其正确的健康风险评价及污染控制都至关重要。稳定同位素指纹在污染物的溯源中具有巨大的应用潜力,但是针对纳米材料的溯源,之前的文献报道都认为无法通过同位素指纹实现人造和天然纳米材料的区分。我们首次发现了纳米银在自然转化过程中的银同位素分馏现象,利用这一现象可以揭示纳米银的环境行为。此外,我们首次将 Si 稳定同位素指纹应用于大气 $\text{PM}_{2.5}$ 及超细颗粒物(纳米颗粒物)的来源甄别。发现 $\text{PM}_{2.5}$ 不同污染源具有显著不同的 Si 同位素指纹信息。此外,我们还发现通过一次颗粒物和实际 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Si 丰度的差异可以快速估算 $\text{PM}_{2.5}$ 中二次颗粒物的贡献,从而提供了一种评价气溶胶中二次颗粒物贡献的新途径。我们还将 Si 同位素指纹应用于 SiO_2 纳米颗粒物的来源甄别,发现不同来源的纳米 SiO_2 具有显著不同的 Si-O 二维同位素指纹,因此利用 Si-O 二维同位素指纹可以实现纳米 SiO_2 的来源追溯。结合机器学习方法,我们建立了来源甄别的数学模型,可以给出未知样品中 SiO_2 纳米颗粒的不同来源的定量概率值。进一步研究发现,利用 Si-O 二维同位素指纹甚至可以在一定程度上甄别人造 SiO_2 纳米材料的合成方法及生产厂商。这一发现突破了纳米颗粒同位素溯源的传统观念,对于纳米风险评估及纳米产品分析都具有非常重要的价值。

关键词: 同位素指纹, MC-ICP-MS, 纳米颗粒物, $\text{PM}_{2.5}$, 溯源

通讯作者: 刘倩, Tel: +86-10-62849124, Email: qianliu@rcees.ac.cn

支持项目: 国家自然科学基金(21825403, 91843301)

参考文献

1. Lu, D.; Liu, Q.*; Zhang, T.; Cai, Y.; Yin, Y.; Jiang, G.*, Nat. Nanotechnol. 2016, 11 (8), 682-686.
2. Zhang, T.; Lu, D.; Zeng, L.; Yin, Y.; He, Y.; Liu, Q.*; Jiang, G., Environ. Sci. Technol. 2017, 51 (24), 14164-14172.
3. Lu, D.; Liu, Q.*; Yu, M.; Yang, X.; Fu, Q.; Zhang, X.; Mu, Y.; Jiang, G.*, Environ. Sci. Technol. 2018, 52 (3), 1088-1095.
4. Lu, D.; Tan, J.; Yang, X.; Sun, X.; Liu, Q.*; Jiang, G., Atmos. Chem. Phys. 2019, 19, 2861-2870.
5. Yang, X. Z.; Liu, X.; Zhang, A. Q.; Lu, D. W.; Li, G.; Zhang, Q. H.; Liu, Q.*; Jiang, G. B.*, Nat. Commun. 2019, 10, 1620.

核材料质谱分析技术研究进展

吴昊曦[†], 张凌, 许杰, 陈禄敏, 张海路, 魏兴俭, 秦震, 廖俊生

(中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621900; E-mail: hxwu@caep.cn)

本工作重点介绍课题组利用二次离子质谱 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) 和热电离质谱 (thermal ionization mass spectrometry, TIMS) 在核材料分析领域取得的研究进展。

SIMS是一种强有力的表面&界面表征手段, 与传统的表面分析技术相比, 具有很高的横向和深度分辨率及超高灵敏度, 能区分同位素, 可以检测低原子序数的元素离子($Z < 11$ 的元素) 与分子碎片离子等。因此, SIMS作为一种研究固体样品表面/界面元素及同位素成分分布的有力分析手段, 通过二次电子与离子成像, 可直观观察和分析样品形貌及化学成分。课题组利用SIMS研究了铀及铀合金的偏析行为、夹杂物的表征、氢化/氧化腐蚀行为、单粒子检测, 以及合金组织结构成分分析等^[1-3], 相关结果的取得为进一步认识核用关键材料的理化性质提供了新的研究手段和技术途径。

铀的同位素丰度分析在核燃料循环、环境分析、核取证等领域中至关重要, TIMS是铀同位素测量最准确的方法之一。常规的TIMS法对铀的测量通常最多只能达到0.05%的电离效率, 对于 μg 以下的痕量铀样品, 无法满足灵敏度和精密度的需求。课题组发展了一种以氧化石墨烯作为电离增强剂的热电离质谱制样技术^[4], 阐述了其电离效率增强机理, 并显著提升了传统TIMS测量的灵敏度和精密度, 可应用于痕量铀的同位素的精确分析, 将为核材料年龄测定、核取证分析等方面提供可靠的技术支撑。

关键词: 二次离子质谱, 热电离质谱, 偏析, 夹杂, 灵敏度

参考文献

1. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 739, 1-16
2. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 744, 512-524
3. *Npj Materials Degradation*, 2019, 3, 1-8
4. *Analytical Chemistry*, 2019, 91, 7215-7225

高放射性矿物原位定年技术：原理及应用

高剑峰¹, 李超², 陈佑纬¹

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室 贵阳 550081

2. 中国地质科学院国家地质实验测试中心 北京 100037

高放射性矿物（如锆石、辉钼矿等）因为具有很高的放射性母/子体比，能够被质谱仪精确测定子体同位素比值，因此被广泛用于地质年代学研究中。这些高放射性矿物包含的放射性衰变有 α 衰变和 β 衰变。在以前的原位矿物定年中，只能对 α 衰变或者 $\alpha+\beta$ 衰变体系的矿物进行。 β 衰变体系的母/子体同位素因为具有相近的质量，需要非常高的质量分辨率才能将其分开。现有的无机同位素质谱最高只有 10000 的质量分辨率，无法被直接分开。因此，这样的放射性衰变体系的子体同位素比值无法在不通过化学分离的条件下进行微区原位准确测定。这限制了这类体系在微区原位分析中的应用。

很多天然矿物具有非常高的母子体比，以 Rb-Sr 体系为例，有些云母中 Rb/Sr 高于 5000 甚至高达 100000 以上。在这种条件下，初始子体同位素比值所占比例可以忽略。因此，针对这种高放射性成因矿物，我们提出可以通过测定放射性母体同位素组成的方法实现同位素定年。

以 Rb-Sr 体系为例：

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_i + ^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1)$$

在高 Rb/Sr 样品(Rb/Sr>5000)中， $^{87}\text{Sr}_i$ 的量可以忽略不记，因此上述公式可以转化为：

$$\frac{M87}{M85} = \frac{^{87}\text{Rb} + ^{87}\text{Sr}}{^{85}\text{Rb}} = \frac{^{87}\text{Rb}}{^{85}\text{Rb}} \times e^{\lambda t} = R$$

通过精确测定质量 87 和 85 的比值 R，采用公式 $t = \ln(R \times 2.593) / 1.42 \times 10^{-11}$ ，可以计算出矿物同位素体系封闭的形成年龄（矿物形成年龄）。

由于 Rb-Sr, Re-Os 和 Lu-Hf 体系具有相近的半衰期，在现有的 MC-ICP-MS 的分析精度条件 ($<0.00005, 1\sigma$)，单个测试点的误差可以低至 $<5\text{Ma}$ 。因此，该方法对很多高放射性矿物原位年代学分析体现出巨大的潜力。

裂变产物 Ru 同位素组成与燃耗的关系研究

常志远

中国原子能科学研究院

乏燃料的燃耗测定对于燃料元件性能评价、乏燃料储存、后处理、核保障及军控核查都具有十分重要的意义。传统的燃耗测定采用测定裂变生成的 ^{148}Nd 的方法,准确但过程复杂。同位素关联技术由于简单、快速,在燃耗的测定中得到广泛应用。Ru 作为易挥发、易迁移的裂变产物之一,研究其同位素组成与燃耗的关系,有可能将其作为燃耗估算的监测体,用于后处理活动有关的核保障核查样品的燃耗估算。

从采用 ORIGEN2 对各种堆型、不同起始 ^{235}U 丰度的燃料之裂变产物 Ru 同位素比随燃耗变化的计算结果看, Ru 的稳定同位素 $^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 的比值与燃耗、堆型有较好的关联。可以利用裂变产物 Ru 的同位素组成分析估计燃耗及堆型的信息;

建立了 MC-ICP-MS 测量 Ru 同位素比值的方法;对于 100ppb 的天然 Ru 溶液,各同位素测量的不确定度均小于 0.1%;

建立了辐照及高放废液样品中 Ru 的分离纯化方法。对于季铵盐萃取法,分离后的 Ru 组分中,对 Sr、Zr、Pd 等的去污系数在 10^3 以上,对 Mo 的去污较差;在 Ru 组分中,放射性杂质如 Eu、Ce、Sb、Cs 等基本没有残留, ^{137}Cs 的去污系数达到 10^5 以上; Ru 的收率在 50% 左右。对于氧化- CCl_4 萃取法,对 Mo 的去污系数达到 10^4 以上, Ru 的收率在 80% 以上, ^{137}Cs 的去污系数为 10^3 量级。两分离方法均可以得到供质谱分析的 Ru 组分。

辐照靶件中 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 的实验值与利用 ORIGEN2 计算得到的相应值的偏差在 6% 以内。

关键词: 钚 裂变产物 燃耗

稳定裂变产物的质谱测量方法

徐江, 汪伟, 方随, 李志明*

(西北核技术研究所, 西安 710024)

核材料裂变反应产物质量链后端多是稳定核素, 与放射性 γ 能谱测定短寿命裂变产物相对应, 质谱方法测量稳定裂变产物在裂变燃耗测定、裂变产额测定等工作中具有重要作用。本文基于多接收电感耦合等离子体质谱进行了 Mo、Sm、Cd、Pd 等稳定裂变产物的高精度质谱分析方法研究, 包括质量歧视校正方法、干扰核素影响和大量天然本底扣除技术等, 实现了数十 ppb~ppm 量级天然本底干扰条件下多个稳定裂变产物的准确定量, 测量不确定度在 2%~5% 左右。

关键词: 稳定裂变产物, 高精度, 同位素质谱

参考文献:

略。

基于 ICP-MS/MS 的 O₂ 反应模式分析非 Sr 纯化的岩石样品的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值

董硕飞^{1*}

1. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102

自然界中的锶同位素比值有明显的分异, 使得其被用作源解析和定年方面的研究。近些年, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值主要采用 TIMS 或 MC-ICP-MS 进行准确测定, 其精度可达 0.001%。然而, 在用这个方法分析之前, ⁸⁷Sr 须和 ⁸⁷Rb 分离开来, 以避免仪器测试的质量干扰。这样就需要较高的实验条件, 并且减慢了样品的分析时间。自从三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS/MS) 开发应用以来, 已有多项研究表明, 利用 CH₃F、N₂O 和 SF₆ 作为反应气体, 在“mass-shift”模式下, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比的分析精度可达 0.05% 以上, 可以满足一些研究需求。然而, 这些气体在常规实验室中并不常见。因此, 在本这研究中, 我们开发并评估了的应用 ICP-MS/MS 在用 O₂ 作为反应气时, 并且不进行 Sr 纯化时, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值的分析准确性和精度, 旨在开发一种可以应用于大样本量的准确 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素比值测定。

研究表明, 采用该 ICP-MS/MS 法对 BCR-2 和 BHVO-2 的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值进行分析, 是否进行 Sr 纯化, 对结果无显著影响, 测定结果在文献报道的范围内, 精度在 0.0003 - 0.0005 (2SD, n=7) 或 0.02% - 0.04% RSD (n=7) 之间。当上机测试溶液的 Sr 浓度在 60 - 350 ng/ml 范围内时, 测定量的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值没有显著区别。采用 ICP-MS/MS 方法和 MC-ICP-MS 方法对 23 个不同岩石类型的样品进行分析, 结果表明, ICP-MS/MS 法和 MC-ICP-MS 法测得的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值无显著差异, 两种方法之间的差异为 0.001% - 0.215%。但 ICP-MS/MS 法测定的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值的精度在 0.0001 - 0.0019 之间 (2SD, n=3)。低于 MC-ICP-MS 方法的精度, 但足以识别一些不同的岩石类型。这些结果表明, 应用 ICP-MS/MS 方法分析 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值, 可能被应用在源解析、示踪等方面的相关研究。

关键词: 锶同位素, ICP-MS/MS, 岩石, Sr 纯化, O₂ 反应模式

shuo-fei.dong@agilent.com, +86 010-64397684

仪器研发及应用分会

基于小型单极加速器质谱的 ^{14}C 高灵敏测量技术研究

庞义俊, 何明*, 赵庆章, 姜山

中国原子能科学研究院 核物理所 北京 102413

加速器质谱小型化有助于相关应用研究工作的开展与推进。基于原子能院研发的 ^{14}C 小型单极加速器质谱仪, 通过对样品前处理方法的优化、粒子加速电压的确定、剥离气压的选择及分子本底的排除等方面的探究, 确定该仪器实现 ^{14}C 高灵敏测量的条件。结果表明, 靶样中C-H粒子的含量对其实现 ^{14}C 高灵敏测量有显著影响, 采用Zn-Fe还原法处理样品可有效降低分子本底干扰; 利用高能端分子碎片的监测数据可有效处理因粒子散射对测量造成的干扰; 在此基础上, 加速电压170 kV、 1.66×10^{-2} Pa的氦气剥离、选择+1电荷态测试等条件可实现 ^{14}C 的高灵敏测量, 测试精度好于0.5 % ~ 0.8 %, 丰度灵敏度约 7×10^{-15} 。

关键词: 加速器质谱 ^{14}C 单极型

天津大学加速器质谱仪进展报告

董克君*, 郎赟超, 徐胜
天津大学表层地球系统科学研究院

天津大学表层地球系统科学研究院 (ISESS) 成立于 2015 年 4 月, 主要针对全球和区域生态与环境变化开展基础性、前瞻性和战略性研究, 建立地表层圈相互作用及其生态和环境效应研究领域的多学科综合理论体系, 并为可持续发展提供科学决策基础。为了满足不同学科对 ^{14}C 、 ^{10}Be 和 ^{26}Al 样品分析不断增长的需求, 学院 2015 年从美国国家电气公司 (NEC) 购置了一台由紧凑型 ^{14}C 加速器质谱扩展的可用于 ^{10}Be 、 ^{26}Al 测量的 XCAMS (the Compact ^{14}C AMS system eXtended for ^{10}Be and ^{26}Al) 系统, 此设备为中国第一台、国际上第三台[1, 2]。2017 年 10 月, XCAMS 系统安装调试完成交付使用。经过近 2 年的运行, 系统参数被逐级优化, ^{14}C 、 ^{10}Be 和 ^{26}Al 几种核素的探测限从产品验收时的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} < 4.4 \times 10^{-16}$ 、 $^{10}\text{Be}/^9\text{B} < 3.8 \times 10^{-15}$ 和 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} < 6.9 \times 10^{-15}$ [3] 分别降低至 4.0×10^{-16} 、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 2.2×10^{-15} 。同时, 超过 1000 个 ^{14}C 、 ^{10}Be 和 ^{26}Al 样品已经被成功测量和分析。本次报告将对 XCAMS 系统运行状况、进展以及将要开展的工作做简单介绍。

关键词: XCAMS, ^{14}C , ^{10}Be , ^{26}Al

E-mail: kejun.dong@tju.edu.cn; Tel: +86-10-8737-1071, +86-138-1177-3012

国家自然科学基金: 深海铁锰结壳中 Al-26、Be-10 的加速器质谱测量及应用研究, 11775157

参考文献

1. A. Zondervan, T.M. Hauser, J. Kaiser, R.L. Kitchen, J.C. Turnbull, J.G. West, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. **2015**, B 361, 25-33.
2. P. Kumar, S. Chopra, J. K. Pattanaik, S. Ojha, S. Gargari, R. Joshi, D. Kanjilal, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. **2015**, B 361, 115-119.
3. K.J. Dong, Y.C. Lang, N. Hu, J. Zhong, S. Xu, T.M. Hauser, R. Gan, Radiation Detection Technology and Methods. **2018**, 2(1), 30-.

磁质量分析器离子光学系统理论计算与软件模拟

魏兴俭[†], 熊鹏辉, 廖俊生

(中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621900; E-mail: aweixj@163.com)

由于具有高灵敏度及高精度等特点, 磁质谱分析技术被广泛应于同位素丰度分析、元素含量检测等方面。近年来, 随着离子光学理论的发展^[1], 以及模拟仿真软件的出现^[2], 使得磁质谱的设计方法有了突飞猛进的发展。设计者首先利用离子光学理论进行计算, 而后使用仿真软件进行模拟验证^[3], 大大降低了质谱研发成本。

本工作探讨了单聚焦质量分析器离子光学系统的理论计算和软件模拟方法。应用离子光学理论计算并比较了本工作提出的高分辨 2:1 离子光学系统和其它几种单聚焦质量分析器^[4]离子光学系统的设计参数、一级聚焦参数、二级像差因子及分辨力的差异。利用 SIMION 软件模拟了低分辨聚焦系统和本工作提出的离子光学系统设计方案。结果表明, 低分辨离子光学系统的理论计算和软件模拟结果具有良好的一致性。但是, 由于受到软件模拟网格划分精度的限制, 高分辨离子光学系统的模拟结果与理论计算值有一定差异。

计算了应用于同位素测量的固定多接收器系统的双四级杆可变量质量色散系统的二级像差因子随质量色散因子的变化。得出随着质量色散因子的增大, 二级像差也增大; 反之, 质量色散因子减小, 则相应的二级像差也减小。应用 SIMION 软件模拟了双四级杆可变量质量色散系统, 模拟结果与计算结果完全一致。进一步模拟了各种形变四级杆的变质量色散的效果差异。

综上所述, 理论计算和软件模拟相结合, 是进行质谱仪质量分析器离子光学系统设计的理想方法。一般情况下, Simion 软件的模拟结果与理论计算结果具有良好的一致性, 但是软件模拟的精度受到软件解微分方程时网格划分精度的限制。圆杆、平板、多电极等双重四极杆静电透镜组均可实现可变量质量色散, 其模拟效果基本相同。

关键词: 质量分析器, 离子光学系统, 单聚焦, 理论计算, 软件模拟

参考文献

1. 唐天同, 刘纯亮. 电子束与离子束物理[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
2. Simion Manual[M]. U. S. A.: Scientific Instrument Services, Inc., 2008.
3. CHEN Y, ZHAI L, DENG H, YUAN X, LI Z, ZHANG Q. The design of electrostatic quadrupole zoom lens for fixed multi-collector system at mass spectrometer[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2016, 408: 1-8.
4. 季欧. 质谱分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1980.

基于等离子体技术的质谱仪器研发与应用研究

赵忠俊¹, 蒲娟², 贺飞耀³, 段忆翔^{4,*}

1. 四川大学化学工程学院, 610064;

2. 四川大学化学学院, 610064;

3. 四川大学生命科学学院, 610064;

4. 四川大学机械工程学院, 610064;

等离子体技术在质谱中的创新应用近年来是质谱领域研究的热点。课题组基于其多年来在微波等离子体、直流等离子体方面的研究积累, 开发了多项基于等离子体的新型质谱技术, 并对其工作原理进行了深入探讨。

质子转移反应质谱技术因其对气态 VOCs 的高通量全组分、实时在线、无标定量分析能力, 突破了传统 VOCs 检测仪在分析速度, 操作难度, 分析准确度上的瓶颈, 逐步被广泛应用于石油化工、环境监测、食品药品、过程监测、质量控制、生物医学研究等领域。运用课题组在微波等离子体技术上的独有优势, 我们将微波等离子体技术与质子转移反应质谱技术进行了创新性地结合。利用水对 2.45 GHz 微波高效吸收的特质, 大幅度提高了质子转移反应质谱试剂离子, 即水合离子的产量, 通过提高试剂离子的浓度提高仪器性能。研制的微波等离子体质子转移反应质谱对挥发性有机物的检出限可达 30 pptv。基于课题组对质谱仪多年的技术积累, 我们已经成功研制 PTR-QMS, PTR-TOFMS, VUV-TOFMS 系列质谱仪器。

常压解吸质谱技术突破了传统离子源对样品状态的限制, 可以直接分析未经前处理的气态、液态和固态的各类样品, 是质谱离子源研究近年来的研究重点。这类离子源沿用了传统的大气压离子传输接口, 不需要对现有质谱仪的大气压界面进行任何改进, 可以与现存的常压电离源交替使用, 对现有电喷雾离子源是一种很好的补充技术。课题组研制了基于微波等离子体技术与直流等离子体技术, 研发了多种常压解吸离子源, 包括微波诱导等离子体解吸电离质谱离子源 (MIPDI), 微等离子体常压解吸质谱离子源 (MFGDP), 多用途等离子体探针 (MPPI), 并将这些离子源成功运用于化妆品中防腐剂的检测筛查, 果蔬中农残的检测, 烟用香精的分类等应用。为了明确等离子体常压解吸质谱离子源的离子化机理, 我们以微波等离子体与直流等离子体为研究对象, 探究了等离子体常压解吸质谱离子源的试剂离子形成过程、分析了其电离微步骤、及其空间电离过程, 并取得了一定的研究结果。多项研究以发表于 *Analytical Chemistry*, *TALANTA* 等杂志。

关键词: 等离子体技术; 常压解析离子源; 质子转移反应质谱。

*E-mail: yduan@scu.edu.cn, 13880373768

参考文献

1. C. Monnereau, P. Ramos, A. Deutman, J. Elemans, R. Nolte and A. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1529-1531.
2. M. Kaczorowska and H. Cooper, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2010**, 21, 1398-1403.
3. K. K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, B. W. Smith and J. D. Winefordner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2009**, 24, 413-425.
4. Zhao, Z.; Pu, J.; Dai, J.; He, F.; Ren, B.; Zhang, C.; Duan, Y., *Talanta*, 2019, 205, 120090.
5. Zhan, X.; Zhao, Z.; Yuan, X.; Wang, Q.; Li, D.; Xie, H.; Li, X.; Zhou, M.; Duan, Y., *Anal. Chem.* **2013**, 85, 4512-4519.

电喷雾离子化机理的修正及应用

朱一心^{1*}, 王融², 唐凯¹, 张玉奎³

1. 浙江好创生物技术有限公司, 杭州; 2. 华大基因, 深圳; 3 中国科学院大连化学物理研究所, 大连。

1) 需要解决的科学问题

当前, 蛋白质组学研究中最大的技术瓶颈之一就是生物质谱的离子源技术, 因为现有离子源对离子的利用效率极低。事实上, 自从 80 年代中期 John B. Fenn 将电喷雾离子源应用于大分子质谱分析以来, 全世界成千上万的科学家涌入了这一研究领域。30 多年过去了, 对于电喷雾离子源机理, 还是停留在两个模式: Ion Evaporation Model (IEM) 离子蒸发, 与 Charged Residue Model (CRM) 电荷残留机理。这两个模式所描述的都是带电液滴离开泰勒锥以后的单分子气相电荷的形成过程, 至今也无法解释以下两个问题: 1) 为什么电喷雾离子源中存在多电荷离子? 2) 为什么电喷雾离子源存在离子抑制现象?

电喷雾离子化(ESI)是液相色谱-质谱联用中最常用的离子化方式。对于电喷雾离子化机理, 目前的离子蒸发(IEM)与电荷残留(CRM)两种理论, 仅能描述带电液滴离开 Taylor Cone 后的气相单分子电荷的形成过程, 并不能解释电喷雾离子化过程中多电荷离子的质子来源。

溶液中质子化离子和蛋白质结构的荷电状态, 人们通常认为电喷雾离子化中的质子来源于溶液, 但至今没有试验结果直接证实该观点。

2) 研究的方法以及实验方案

本工作对此问题进行了探讨, 通过一款新型 CEESI(Coanda Effect ESI Source)全封闭气泵可调电喷雾离子源进行实验分析。

实验样品为咖啡因进行质谱分析, 研究其质子化离子形成机理。用乙腈溶解咖啡因, 在离子源离子化室为空气状态下, 可以得到咖啡因分子离子峰, 一当离子化室内充满氮气时, 咖啡因分子离子峰信号消失, 替换回空气时信号恢复。因此我们可以推断咖啡因分子离子中的质子并非来自于溶液(流动相), 而是泰勒锥外气氛中的水分子。

为了进一步验证上述推论, 我们以咖啡因为样品, 分别用水蒸气和氘水蒸气作为辅助气来调节离子化室气氛。当辅助气为水蒸气时, 不管是用水溶解的咖啡因还是用氘水溶解的咖啡因, 质谱中检测到的主峰都是 $(M+H)^+=195.2$ 。当辅助气为氘水蒸气时, 用水或氘水溶解咖啡因的质谱图中的主峰则都是 $(M+D)^+=196.2$ 。咖啡因没有 OH 键, 所以无法产生氢氘交换。观察咖啡因在两种不同条件下得到的不同谱图, 可以判断质子(H^+ 或者 D^+)来源于离子化室气氛。为了更科学的证明上述结论, 用不同比例的氢氘混合水作为辅助液, 不同比例的混合液, 得到与混合水比例相同的氢氘离子峰。

上述结果表明电喷雾离子化过程中分子带电的过程其实是水分子在强电场的作用下, 使得水分子氢氧键异裂后, 产生质子氢 H^+ , 极性分子在高电场中被极化, 形成偶极子状分子, 其偶极子的负端与质子产生静电吸附, 从而形成多电荷分子离子。

3) 获得的主要实验结果

实验证明了, 电喷雾离子源产生的分子离子中的质子 H^+ 不是来自于分子的溶剂, 也不是来自于流动相中的缓冲液, 如甲酸、乙酸等有机酸, 而是来自于泰勒锥以外的气相分子。流动相中的酸, 只是起到提高泰勒锥电场强度的作用。

4) 研究工作的主要结果

综上, 本工作提出并证明: 电喷雾离子质子来自于泰勒锥外的气氛, 离子化室的氛围是影响电喷雾离子化过程的重要因素, 通过有效控制离子化室的氛围, 可以大大提高样品分子离子化强度, 同时这一新理论的提出, 将为质谱分析带来更多崭新的应用。

高性能单颗粒气溶胶质谱仪的技术研发与应用

李磊¹, 陈颖¹, 杜绪兵², 吕金诺², 汪晶晶², 侯志辉², 黄福桂², 黄正旭¹, 高伟¹, 李梅¹, 周振^{1,*}

1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632

2. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530

单颗粒气溶胶质谱仪能够从单个颗粒层面识别颗粒物的粒径及化学组成, 与离线分析技术以及总成分分析技术相比具有独特的技术优势。随着我国自主研发的商品化单颗粒质谱仪器 (SPAMS) 在国内的应用普及^[1], SPAMS 已在大气环境研究、污染物来源解析等方面发挥了重要作用。随着应用领域的不断扩展, 现有的 SPAMS 在低浓度下的检测能力、粒径范围、检测速度和质谱分辨率、动态范围等方面均不能完全满足应用需求, 制约了其在相关领域的应用能力。本论文针对研究需要, 开发了新一代单颗粒气溶胶质谱仪 (HP-SPAMS)。与原有的 SPAMS 相比, HP-SPAMS 采用了新型的宽范围空气动力学透镜, 独特的颗粒浓缩进样装置能够实现 6-10 倍的进样效率提升。极限测试表明对于粒径在 300-1000 nm 的球形颗粒, 环境浓度低至 0.18 个/cm³ 的条件下, HP-SPAMS 仍能获得 1 个/秒的检测速度。HP-SPAMS 采用了新型的 405 nm 测径激光和高达 100 Hz 的电离激光, 测径计数达到 500 个/秒, 质谱检测达到 100 个/秒。HP-SPAMS 采用专利性的双指数脉冲延迟引出技术^[2], 能够在整个质量范围上大幅度提升质谱的质量分辨率, 正负离子质谱分辨率均可达到 2000 以上, 远远超过现有的同类型质谱仪器, 极大地提高了谱图解析的精度^[3]。此外, 延迟引出技术的使用解决了颗粒物带电导致的打击率下降的问题, 极大地提高了仪器的整体打击率。高动态范围的数据采集系统实现了对大小信号的同检测^[4], 避免了超量程信号以及峰碎裂等的影响, 提高了质谱定性能力以及谱图解析准确率。初步实验测试表明, 新一代的 HP-SPAMS 能够对 125-4000 nm 的颗粒物进行高效率检测, 即使在超低浓度下也能获得极高的检测时间分辨率。HP-SPAMS 在各方面性能的大幅度提升必定会加深研究人员对于单颗粒气溶胶化学组成、混合状态的认识, 对于进一步深入了解气溶胶来源、大气化学过程等具有重要的推动作用。

关键词: 宽范围空气动力学透镜; 颗粒物浓缩; 延迟引出; 气溶胶质谱

lileishdx@163.com, 通讯作者: 周振 zhouzhen@gig.ac.cn

项目支持: 本项目受广东省科技厅应用型科技研发专项资金项目支持 (2015B020236003)

参考文献

1. Li L, Huang Z, Dong J, et al. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles[J]. Int J Mass Spectrum, 2011, 303(2-3):118-124..
2. Li L, Liu L, Xu L, et al. Improvement in the Mass Resolution of Single Particle Mass Spectrometry Using Delayed Ion Extraction[J]. J Am Soc Mass Spectrum, 2018, 29(10):2105-2109..
3. Chudinov A, Li L, Zhou Z, et al. Improvement of peaks identification and dynamic range for bi-polar Single Particle Mass Spectrometer[J]. Int J Mass Spectrum, 2019, 436:7-17..
4. 沈伟, 代新, 黄正旭, 等. 单颗粒质谱数据采集系统动态范围的扩大[J]. 质谱学报, 2018, 39(3):6.

同位素质谱的基础研究及 新技术、新进展专题

硅酸锆铀铅材料的制备及其在 SIMS 铀铅测定中的应用

李伯平¹, 郭冬发^{1*}, 崔建勇¹, 何升¹, 刘瑞萍¹, 李婷¹, 于阿朋¹

1.核工业北京地质研究院, 北京市朝阳区安外小关东里 10 号, 100029

基于二次离子质谱具有极高的微区空间分辨能力和灵敏度, SIMS 锆石铀铅定年法成为矿物定年的重要方法之一。除 SIMS 仪器测试参数以及铀、铅自身的电离能差异之外, 不同锆石中微量元素组成的差异以及晶体结构差异等也同样可引起铀、铅二次离子强度比值与其在样品中含量比值的差异, 这导致即使采用了标样比对法, 也可能因为基体效应而影响年龄测试结果。因此, 针对基体效应问题, 本文通过制备不同组成的硅酸锆铀铅材料, 从元素组成、含量等方面探讨了基体效应对 SIMS 铀铅同位素二次离子强度的影响。

采用高温熔融工艺和溶胶-凝胶工艺制备了两种类型的硅酸锆铀铅材料: 硼酸盐-硅酸锆熔融铀铅材料和溶胶-凝胶硅酸锆铀铅材料。1) 高温熔融法的最佳工艺条件是硅酸锆:硼酸盐助熔剂=3:7 (m/m)、1050 °C~1100 °C 搅拌熔融 30 min。通过 LA-ICP-MS 的测试结果表明, 高温熔融材料中铀铅的均一性优于 0.5%, 铅同位素比值均一性优于 0.2%; 2) 溶胶-凝胶法制备系列硅酸锆铀铅材料时, 温度对硅酸锆合成速率的影响占主要因素。通过掺杂适量稀土元素钇, 在 1350°C 合成条件下, 铅的回收率在 90~95% 范围内。同时, LA-ICP-MS 的测试结果表明, 溶胶-凝胶硅酸锆材料中铀铅元素均一性均优于 5%, 铅同位素均一性优于 0.6%。

文章采用 α 值反映样品中铀铅二次离子强度比值与铀铅含量比值间差异程度, 即

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} = \alpha \frac{{}^{206}\text{Pb}^+}{{}^{238}\text{U}^+}$$

。通过对系列铀浓度的硼酸盐-硅酸锆熔融材料和溶胶-凝胶硅酸锆材料 (U: 1000~10000 $\mu\text{g/g}$ 、Pb: 250~2500 $\mu\text{g/g}$) 的研究, 图 1, 发现相同基体以及测试条件下, 系列材料中 α 值为某一恒定值, 不随铀铅含量的变化而变化, 为判断高铀锆石铀铅年龄的准确度提供了理论依据; 通过对硼酸盐-硅酸锆熔融铀铅材料以及溶胶-凝胶硅酸锆铀铅材料研究表明, α 值受基体组分的影响较大, 受基体结构的影响次之。在一定范围内溶胶-凝胶硅酸锆铀铅材料的制备温度及掺杂元素含量与其 α 值正相关, 为进一步制备 α 值与天然锆石接近的人工硅酸锆材料提供依据, 同时也为提高 SIMS 锆石铀铅定年的准确性及锆石标样的选择提供更合理的参考依据。

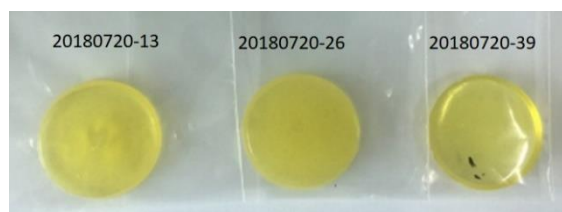


图1 硼酸-硅酸锆铀铅材料实物照片

关键词: 硅酸锆, 基体效应, 铀-铅同位素测定, 参考物质, 二次离子质谱

通讯作者联系方式, guodongfa@263.net, 15810624079

参考文献

1. K. P. Jochum and U. Nohl. Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database[J]. Chemical Geology, 2008, 253(1): 50-53.
2. Burakov, B. E. Hanchar, J. M. Zamoryanskaya, M. V. Garbuzov, V. M. Zirlin, and A. V. Synthesis and investigation of Pu-doped single crystal zircon, (Zr, Pu)SiO₄[J]. Radiochimica Acta, 2002, 90(2): 95-97.

超痕量钚的 MC-ICP-MS 分析方法研究

汪伟¹, 徐江², 沈小攀, 粟永阳, 袁祥龙, 方随, 李志明^{1,*}

西北核技术研究所, 西安, 710024

环境样品中钚含量和钚同位素分析是核保障监督、核环境监测和核取证等领域中的重要分析技术。环境中的钚同位素主要有 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu 和 ^{242}Pu 等, 其中, 丰度最高的 ^{239}Pu 通常用于指示钚含量, 主同位素 ^{240}Pu 和 ^{239}Pu 的比值与钚材料的来源、生产过程和应用目的等敏感信息相关。在钚含量分析方法中, 采用同位素稀释质谱法, 在样品中加入 ^{242}Pu 稀释剂, 准确测量 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 可获得可靠的钚定量结果。相比于其他质谱仪器, 多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 分析速度快, 干法进样的灵敏度可达 10^7cps/ppb 以上, 0.5mL 溶液即可获得准确的测量结果, 是测量超痕量钚的同位素比值的理想仪器。

样品基体中的残留有机物、盐分、铀强峰拖尾、氢符合离子 (溶液)、氦符合离子 (氦等离子体)、氯符合离子等可能对超痕量钚的分析造成干扰。项目研究表明, 有机物经高温的 ICP 碳化, 会在采样锥表面形成积碳, 使锥孔变小, 产生放电现象, 导致系统灵敏度降低, 伴随稳定性变差, 甚至导致同位素比值测量精密度降 1 个量级。MC-ICP-MS 通常要求目标同位素“套峰”良好, 但高盐溶液将严重影响目标核素的峰形, 使各同位素信号强度-磁场位置曲线的峰中心不在同一位置, 甚至不能形成平顶峰、无法“同时接收”。

为评估 H 符合离子的影响, 进样天然铀标样和 ^{242}Pu 稀释剂的测量结果表明, 干法进样的 MC-ICP-MS 中 ($^{238}\text{U}^1\text{H}+^{238}\text{U}$ 拖尾) / ^{238}U 和 ($^{242}\text{Pu}^1\text{H}+^{242}\text{Pu}$ 拖尾) / ^{242}Pu 可小于 6×10^{-6} , 因此, 可忽略 $^{239}\text{Pu}^1\text{H}$ 和 ^{239}Pu 拖尾对环境样品中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (通常大于 0.01) 测量的影响, 通常要求环境 ^{239}Pu 定量样品中 $^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}<10^3$, 并在测量过程中监测 ^{238}U 的信号强度。

基体中 Pb、Hg 和 Tl 与 Ar 和 Cl 的符合离子会干扰钚的测量。为评估 PbAr 和 PbCl 符合离子对钚同位素测量的影响, 采用干洁的进样系统, 在湿法进样模式下依次进样 2% HNO_3 、2% HNO_3 基体的 ppm 量级铅、2% HNO_3 +1%HCl 基体的 ppm 量级铅溶液, 测量质量数 239 至 247 处的信号强度, 根据符合离子类型、元素同位素组成、质量数 247 和 245 处的信号强度, 计算的 PbAr 和 PbCl 符合概率分别约 6×10^{-6} 和 1×10^{-7} 。因实验室中游离 Cl 的存在通常难以避免, 根据 2% HNO_3 +1%HCl 基体中 ppm 量级铅在质量数 242 处产生约 110cps 的干扰, 要求环境级钚定量样品和钚丰度样品中 Pb 的含量分别低于 9ppb 和 0.2ppb。

MC-ICP-MS 中的质量分馏效应主要与质量数相关, 为降低记忆效应对超痕量钚测量的影响, 采用铀同位素标准物质外标校正钚的质量分馏效应。测量方法是优化参数后, 采用离子计数器 IC3 和 IC0 分别接收 ^{235}U 和 ^{238}U 、 ^{239}Pu 和 ^{242}Pu 的离子流, 完成套峰后, 连续测量铀同位素标准物质中的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (EC-NRM199 中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=1.00015\pm 0.00010$) 至三次测量值之间的相对变化小于 0.2%, 采用标准样品交叉法, 按“铀标样、钚定量样品、铀标样”的顺序依次测量, 完成所有样品测量后, 进样与定量样品中 ^{239}Pu 信号强度相当的钚标样 IRMM-290/F1 ($^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}=10.0574\pm 0.0011$, 1986 年 7 月 1 日), 进行质量控制。

本文研究了基体效应对 MC-ICP-MS 分析超痕量钚的影响, 明确 U 和 Pb 的含量下限, 并建立超痕量钚同位素比值分析方法, 可为核保障监督和核环境监测等提供技术支持。

关键词: 环境样品, 钚定量, 钚同位素比值, 基体效应, MC-ICP-MS 分析方法.

参考文献

1. WANG Wei, LI Zhi-Ming, XU Jiang, etc. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45 (11): 1719-1726.

An improved mathematical equation for accurate calculation of isotopic δ value by LA-MC-ICP-MS

Xijuan Tan¹, Ting Liang^{1,*}

1. Laboratory of Mineralization and Dynamics, Chang'an University, 126 Yanta Road, Xi'an 710054, China;

ABSTRACT: Laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) has become a widely used technology for *in situ* isotope analysis particularly in geochemical science [1]. Usually, the measured isotope ratios are expressed using δ -notation relative to the National Institute of Standards and Technology (NIST) reference materials (Eq. 1, E: element; ^mE and ^nE : isotopes of the studied element, ref: the NIST reference material).

$$\delta^m\text{E}_{\text{sample}} = \left(\frac{\left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{ref}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Eq. 1}$$

For *in situ* isotope analysis, a secondary standard, with its isotope ratio and δ value well known, is commonly utilized when the NIST reference materials aren't available. According to literature, the following equation (Eq. 2, $\delta^m\text{E}_{\text{std-ref}}$ is δ value of the secondary standard to reference material) is frequently used to calculate isotopic δ value [2, 3].

$$\delta^m\text{E}_{\text{sample}} = \left(\frac{\left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 + \delta^m\text{E}_{\text{std-ref}} \quad \text{Eq. 2}$$

However, we have found that this mathematical formula shows bias for calculated δ value, especially when a non-matrix matched secondary standard is utilized for bracketing calibration. Here, we carefully deduced the Eq. 1 in the condition of a secondary standard used. For the first step, we calibrate the sample isotope ratio using the secondary standard. In brief, the measured $(^m\text{E}/^n\text{E})_{\text{sample}}$ times the ratio of $(^m\text{E}/^n\text{E})_{\text{std-ref}}$ to measured $(^m\text{E}/^n\text{E})_{\text{std}}$. And then apply the calibrated sample isotope ratio in Eq. 1. Finally, the isotopic δ value can be expressed as Eq. 3.

$$\delta^m\text{E}_{\text{sample}} = \left(\frac{\left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{std-ref}} \times \left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{ref}} \times \left(\frac{^m\text{E}}{^n\text{E}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Eq. 3}$$

Using Eq. 2 and Eq. 3, we compared Li isotopic δ values in a series of geological samples with NIST 610 as calibration standard. Results show the δ value derived from Eq. 1 is higher than that from Eq. 3 when Li isotope ratio of sample is larger than that of NIST 610. Hence, this improved mathematical equation is of great value in accurate investigation of geological processes.

KEY WORDS: Isotopic δ value; mathematical equation, accurate calculation; LA-MC-ICP-MS.

REFERENCES

1. J. Fietzke, V. Liebetrau, D. Günther, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2008**, 22, 955-961.
2. L.K. Steinmann, M. Oeser, I. Horn, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 1447-1458.
3. J. Lin, Y.S. Liu, Z.C. Hu, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34, 1145-1153.

顺序提取伊犁盆地铀矿砂岩的锶同位素特征

颜妍*, 曾远, 刘春红, 王莹, 张赛楠

核工业北京地质研究院, 北京市朝阳区安外小关东里 10 号

传统的砂岩锶同位素比值的测定方法在对样品进行化学处理时, 采用氢氟酸+硝酸溶样, 将砂岩全部溶解, 所得锶同位素是碳酸盐、硅酸盐等多种矿物混杂的结果。针对伊犁盆地铀矿砂岩样品, 采用 XRD 研究其矿物组成, 采用水 (H_2O) 作为溶剂溶解表面吸附的可溶性钾盐、钠盐, 之后采用乙酸 (HAc) 溶解样品中大多数碳酸盐矿物 (主要为方解石等), 然后采用盐酸 (HCl) 溶解剩余碳酸盐矿物 (主要为白云石等) 和少部分粘土矿物, 最后采用硝酸 (HNO_3) + 氢氟酸 (HF) 溶解残余的硅酸盐矿物。对不同形态中锶同位素进行 TIMS 分析, 探索各形态中各主量元素及锶同位素比值分布规律。

锶同位素主要分布于硝酸+氢氟酸提取态和乙酸提取态。乙酸提取态溶解样品中的碳酸盐组分, 提取了 23%~74% 的钙元素和 13%~43% 的锶元素。硝酸+氢氟酸提取态溶解砂岩中的硅酸盐矿物, 包括石英、钾长石和大部分粘土矿物, 这些硅酸盐矿物占砂岩组成的 90% 以上, 51%~78% 的锶元素在这一阶段被提取。采用不同溶剂顺序提取时锶同位素比值呈现以下规律 (图 1):

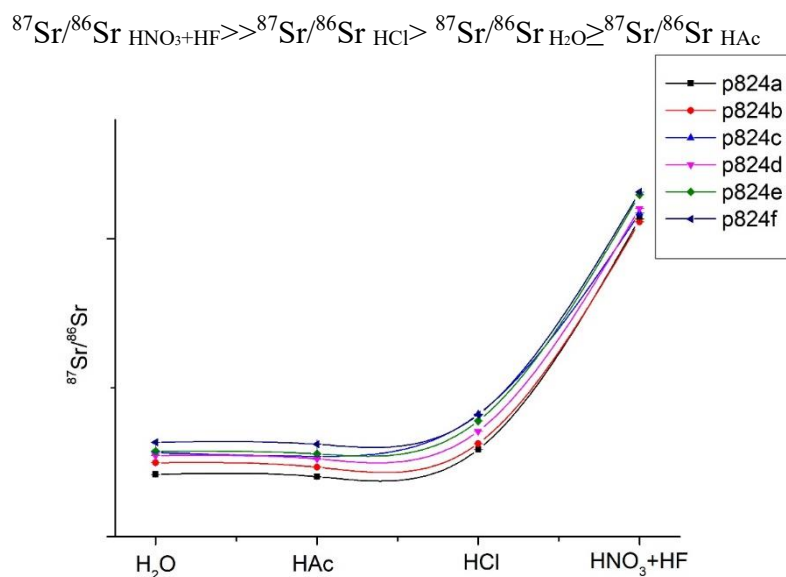


图1 顺序提取过程中的锶同位素比值测定结果

Fig.1. The determination results of Sr isotopes by sequential extractions

不同溶解能力的溶剂提取锶的比例及锶同位素比值大相径庭, 合理选用不同溶剂顺序提取砂岩中不同形态的锶元素, 可以消除其他矿物的干扰, 准确得到砂岩成因信息。

关键词: 铀矿砂岩 锶同位素 顺序提取。

参考文献

1. Bailey T R, McArthur J M, Prince H, et al. *J. Chemical Geology*, **2000**, 167(3): 313-319.
2. Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. *J. Analytica Chimica Acta*, **1979**, 51(7):844-851.
3. 张志军, 尹观, 张其春, *J. 地球与环境*, **2002**, 30(4):80-84.
4. 邹亮, 韦刚健. *J. 海洋地质与第四纪地质*, **2007**, 27 (2): 133~140.
- 宋照亮, 刘丛强, 彭渤, 杨成. *J. 地球与环境*, **2004**(02):70-77.

基于同位素质谱的自由基中心诱导 α 断裂反应的丰度稳定性研究

鲁鑫¹, 白海娇¹, 王倩倩^{2,*}

1. 天津市药品检验研究院;

2. 南开大学药物化学与生物学国家重点实验室

目的 研究质谱碰撞能诱发 σ 键均裂形成的自由基中心诱导的 α 断裂反应的丰度稳定性, 讨论氘混杂丢失子离子的定量重现性。质谱碎裂过程通常先由母离子在碰撞能的作用下发生 σ 键均裂, 形成内能较高或共振不稳定的自由基中心¹, 进而表现出强烈的与邻近 α 原子的成键倾向, 诱导 α 原子的某个 σ 键的断裂。² 在离子化条件、碰撞能一定时, 不同内能的母离子断裂不同的化学键, 形成确定丰度的子离子, σ 键均裂的丰度稳定性是串联质谱定量的理论基础。³ 然而, 由于自由基中心诱发不同的 α 断裂反应通常发生在键能相似甚至相同的化学键(例如, 同为 C-H 键), 发生不同的 α 断裂反应仍然产生质核比相同的子离子, 在后期多反应监测 (MRM) 研究中被视为“唯一子离子”, 无法定量分析不同的 α 断裂反应丰度。⁴ **方法** 常规 C-H 键的 α 断裂均产生相同质荷比的子离子, 无法区分不同的 α 断裂反应, 本文选取 D₆-鸟氨酸内酰胺作为分析物, 其 σ 键均裂后产生的自由基中心发生多元化的 α 断裂反应, 其中包括氘混杂丢失, 利用氘原子与氢原子质量数的差异区分了不同的 α 断裂方式。本文详细探讨了 D₆-鸟氨酸内酰胺三种质核比不同的子离子 (分别为 $m/z=74.1$, $m/z=75.1$, $m/z=76.1$) 质谱断裂机制。采用串联四级杆质谱分析 D₆-鸟氨酸内酰胺的子离子丰度, 考察自由基中心不同成键方式的丰度稳定性。比较了涉及氘混杂丢失的子离子 ($m/z=75.1$) 和不涉及氘混杂丢失的子离子 ($m/z=103.0$) 的定量稳定性。**结果** 16 eV 的碰撞能诱发 D₆-鸟氨酸内酰胺的两处 σ 键发生均裂, 产生的两个自由基中心, 进一步诱导三种 α 断裂反应, 产生三种质核比不同的子离子 (分别为 $m/z=74.1$, $m/z=75.1$, $m/z=76.1$), 选取丰度最高的 121.1 $\rightarrow$ 75.1 作为定量离子对, 其多次重复试验的结果的 RSD=0.9%。8eV 的碰撞能直接诱导母离子发生水分子中性丢失, 不涉及氘混杂丢失, 选取 121.1 $\rightarrow$ 103.0 作为定量离子对, 其多次重复试验的结果的 RSD=0.3%。**结论** 根据重复试验结果, 不涉及氘混杂丢失的离子对 (121.1 $\rightarrow$ 103.0) 定量稳定性优于涉及氘混杂丢失的子离子 (121.1 $\rightarrow$ 75.1)。考虑在碰撞池内的 α 断裂反应发生于气态自由基, 其反应不可逆, 无法通过平衡移动实现符合自由基能级分布的恒定比例, 因此可能对子离子的丰度稳定性产生一定影响。但无论是否涉及氘混杂丢失, 其重现性均能满足质谱定量要求 (RSD $\leq$ 2.0%), 本试验也为氘代试剂作为质谱定量内标提供了理论依据。

关键词: 同位素质谱; 自由基中心; σ 键均裂; α 断裂; 丰度稳定性

E-mail: lx_wangqianqian@163.com, Tel: 15302169513
天津市市场和质量监督管理委员会科技计划项目 2017-W06

参考文献

1. RG Cooks, I Howe and DH Williams, *Organic Mass Spectrometry*, **1960**, 2, 137-156.
2. CH Sohn, J Gao, DA Thomas and TY Kim, *Royal Society of Chemistry*, **2015**, 6, 4550-4560.
3. THOMAS RYLL and ROLAND WAGNER, *Journal of Chromatography*, **1991**, 570, 77-88.
4. JB Plomley, PW Crozier and VY Taguchi, *Journal of Chromatography A*, **1999**, 854, 245-257.

一个潜在的锡石 U-Pb 同位素微区分析工作标样

刘瑞萍¹, 郭冬发¹, 谢胜凯¹, 崔建勇¹, 曾远¹, 修群业¹

1. 核工业北京地质研究院, 北京 100029

锡石作为锡多金属矿床最主要的矿石矿物, 其形成年龄直接代表了矿床的成矿年代, 对锡石进行准确的同位素年龄测定具有十分重要的意义, 有助于阐明成矿作用过程, 从而进一步指导找矿勘查工作。锡石 (SnO_2) 具有非常强的矿物稳定性, 不容易受后期热液蚀变作用的影响, 适合对其进行 U-Pb 和 Pb-Pb 同位素分析 (Jiang 等, 2004; 张东亮等, 2011)。近年来, LA-(MC)-ICP-MS 微区原位分析技术发展迅速, 在含 U 矿物 (如锆石、斜锆石、磷灰石、独居石、榍石等) U-Pb 同位素定年中发挥了巨大的作用。与之相比锡石因缺少合适的标准物质, 其微区 U-Pb 同位素定年技术发展较为缓慢。本文报道了一个潜在的锡石微区 U-Pb 同位素分析工作标样 AR, 希望可以促进锡石微区定年技术的发展。

将锡石样品 AR 制成环氧树脂靶, 并对其进行了阴极发光 (CL) 拍照, CL 图像显示该锡石样品环带发育良好 (图 1a)。该锡石样品的 U-Pb 同位素定年在核工业北京地质研究院, 采用相干公司的 Geolas 193 nm 型准分子激光器和 Nu 公司的 Nu Plasma II 型 MC-ICP-MS 联合测试完成。测试结果显示锡石 AR 在微米尺度上具有均一的 U-Pb 年龄, 获得的 U-Pb 年龄为 643 ± 16 Ma (图 1b)。以锡石 AR 为外部标准物质, 对另外三个锡石样品进行了 LA-MC-ICP-MS U-Pb 同位素定年, 测试结果与 TIMS 结果在误差范围内一致。综上所述, 锡石 AR 具有均一的 U-Pb 年龄, 是一个新的潜在的 U-Pb 微区分析工作标样。

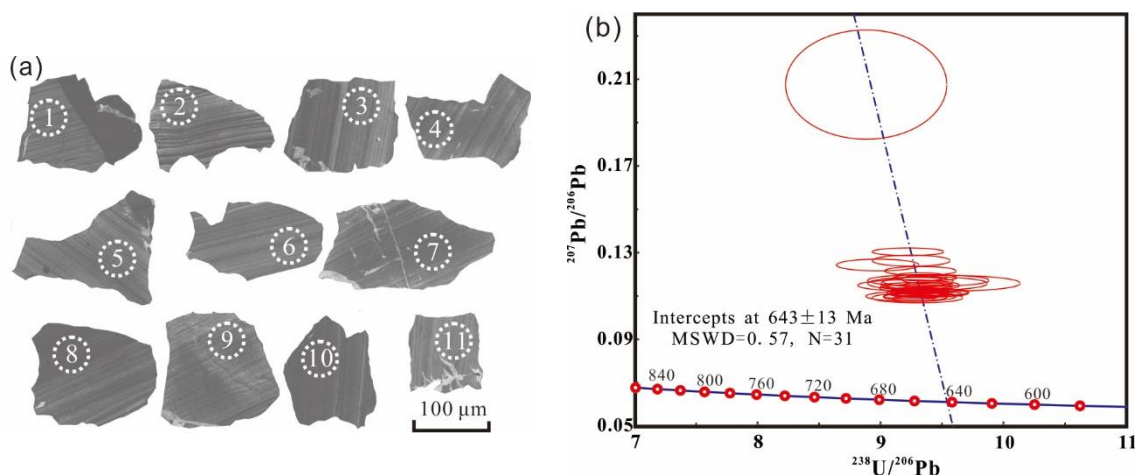


图 1. 锡石 AR 部分阴极发光照片 (a) 和 U-Pb 等时线图 (b)

关键词: 锡石, U-Pb 定年, 微区分析

Email: guodongfa@263.net, 电话: 010-64966039

基金项目: 中国核工业地质局项目 (201590); 中核集团集中研发项目 (测 LTC1605); 核工业北京地质研究院院长青年科技创新基金项目 (测 QJ1601)

参考文献

1. Jiang S Y, Yu J M, Lu J J. Chemical Geology, **2004**, 209(3):193-213.
2. 张东亮, 彭建堂, 胡瑞忠, 袁顺达, 郑德顺. 地质论评, **2011**, 57(4): 549-554.

多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定镁同位素研究

曾远*, 崔建勇

核工业北京地质研究院分析测试研究中心 北京 100029

镁(Mg)是地球上地幔、地壳和海水中含量最多的元素之一。地球中绝大多数(>99%)的Mg存在于地幔中^[1]。在太阳系中Mg是一种非气相元素,具有中等难溶的性质,Mg也是一种流体活动性元素,在流体-岩石反应、水圈和生物圈体系中都起着重要的作用^[2]。Mg有3个稳定同位素,分别是²⁴Mg、²⁵Mg和²⁶Mg,相对丰度分别为78.99%、10.00%和11.01%。²⁴Mg和²⁶Mg之间较大的相对质量差能够使得很多地质过程中,例如沉积碳酸盐的镁同位素组成被广泛用于研究该元素在海水中的地球化学循环^[3]。

对于Mg同位素测试分析,样品中的基质元素通常会干扰其测试结果,一般要求其他的杂质元素(主要有Na、K、Ca、Ti、Fe等)含量与Mg含量比小于0.05,由此其对Mg同位素的测定干扰才可以忽略^[4]。本研究采用AG50W-X8阳离子交换树脂对地质样品中Mg与其他干扰元素进行分离,在调研文献的基础上,本研究采用内径约为8 mm,高度约15cm的石英柱填充AG50W-X8阳离子交换树脂,采用1 mol/L HNO₃进行淋滤,一次过柱即可以将Mg与其他元素实现分离见下图1,通过该方法分离Mg的回收率大于99.99%。样品经转化介质为2% HNO₃后,采用MC-ICP-MS (Nu Plasma II) 进行Mg同位素测试研究。MC-ICP-MS对Mg同位素的测定采用膜去溶干法进样;测定Mg同位素标准样品,结果如下图2所示,RSD达0.045‰(n=28),运用SSB法可将其应用于岩石、地表水、卤水等其他类型地质样品中Mg同位素分析的研究。

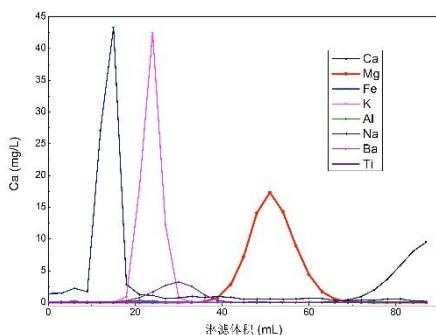


图1 阳离子交换树脂分离Mg及其他元素淋滤曲线

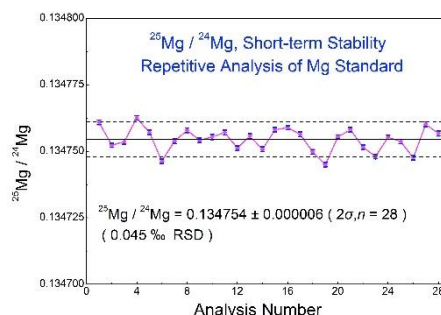


图2 MC-ICP-MS测定Mg同位素

关键词: 镁同位素 元素分离 地质样品 多接收器电感耦合等离子体质谱

zzengyuan@126.com

支持项目名称及编号: 院长青年科技创新基金, QJ1802

参考文献

1. S. Ke, F.-Z. Teng, S.-G. Li, T. Gao, S.-A. Liu, Y. He and X. J. C. G. Mo, **2016**, 437, 109-119.
2. 安亚军, 高精度Mg同位素分析方法及石榴橄榄岩的Mg-Fe同位素地球化学, Vol. **2015**.
3. J. Schott, V. Mavromatis, T. Fujii, C. R. Pearce and E. H. J. C. G. Oelkers, **2016**, 445, 120-134.
4. Y. He, S. Ke, F. Z. Teng, T. Wang, H. Wu, Y. Lu, S. J. G. Li and G. Research, **2015**, 39, 341-356.

稳定同位素质谱在硝酸铵炸药来源推断上的应用

胡灿, 梅宏成, 朱军, 郭洪玲

(公安部物证鉴定中心, 北京, 100038; E-mail: hucanjiayou@126.com)

硝酸铵因其制备原料廉价易得, 且自身稳定性较好等因素, 成为制备炸药的主要原料之一, 常被用于制造铵油炸药等。其在爆炸案件中频繁出现, 如造成 168 人死亡的奥克拉荷马市爆炸就是硝酸铵炸药引起的。硝酸铵的来源推断对于案件侦查、打击犯罪、维护公共安全有重要意义。稳定同位素质谱 (stable isotope ratio mass spectrometers, IRMS) 仪可以测定 C、H、O、N 和 S 等稳定同位素的比值, 广泛应用于地质、食品等领域的溯源。硝酸铵由硝酸及氨反应制备, 氨由大气中的氢气和氮气反应产生, 硝酸由氨氧化形成。因此, 硝酸铵中的氮、氧均来自于大气。不同地区大气中氮、氧稳定同位素比值不同, 因此可通过稳定同位素质谱对硝酸铵的来源进行推断。本文对硝酸铵样品的前处理、储存、分析条件等参数进行了考察, 建立了硝酸铵氮、氧稳定同位素分析方法, 对 8 个不同城市生产的硝酸铵氮、氧稳定同位素的比值进行了测定, 取得了较好的区分效果。

应用 MC-ICP-MS 研究介质阻挡放电蒸气发生过程中 Hg 的分馏行为

黄玉晴, 朱振利*

生物地质与环境地质国家重点实验室, 中国地质大学(武汉), 430074

汞(Hg)是一种具有较高毒性的元素,能以零价气态汞形式在大气中存在约一年,由于其高挥发性和大气迁移性,可以快速地运输到世界各地,对偏远地区生态系统产生影响,造成全球性污染。汞不但具有常见的质量分馏,还有奇数汞同位素和偶数汞同位素的非质量分馏,汞同位素非质量分馏对识别某些特殊地球化学过程(如光还原作用、挥发作用等)具有重要指示意义。本实验应用 MC-ICP-MS 研究了汞在介质阻挡放电(DBD)蒸气发生过程中的分馏行为,发现汞在介质阻挡放电过程中存在明显的奇数汞同位素的非质量分馏。

本实验采用化学蒸气发生法(CVG)通过 SnCl_2 在线还原 Hg^{2+} ,生成的 Hg^0 与利用雾化器-雾化室将 Tl 外标溶液转化成的湿气溶胶混合后,被引入等离子源,使用 Nu PlsmaII 型 MC-ICP-MS 进行同位素测量,采用 SSB 法和内标法校正质量偏差。Hg 同位素测定的长期重现性优于 0.1‰ (2SD),GBW07404 (GSS-4) 与 NIST SRM 1944 标准物质的汞同位素测试结果与之前报道的结果一致,说明建立的方法准确、可靠。

通过介质阻挡放电蒸气发生法,将样品中的 Hg 离子在放电条件下迅速还原为 Hg 原子蒸气而不需要添加任何还原剂($\text{KBH}_4/\text{SnCl}_2$),在放电气体 Ar 的吹扫下通过气液分离器实现 Hg^0 与废液分离,用 40% $2\text{HNO}_3/\text{HCl}$ 捕集溶液捕集 Hg^0 ,用 MC-ICP-MS 分别测量捕集液与废液,捕集液中显示出明显的负 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和负 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值,废液中显示出明显的正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和正 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值,且捕集液与废液中均显示出斜率为 1.1~1.2 的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 。

本文介绍了用 MC-ICP-MS 测量收集的经过介质阻挡放电后的气态汞与废液中的剩余汞,发现在气态汞和剩余汞中均存在明显的奇数非质量分馏,说明汞在介质阻挡放电过程中发生了奇数汞同位素的非质量分馏,可能对识别自然环境中的放电过程具有指示意义。

关键词: 汞; 汞同位素; 同位素质量分馏; 同位素非质量分馏; 介质阻挡放电

参考文献

1. Selin N E. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review[J]. Annual Review of Environment & Resources, 2010, 34(1):43-63.
2. Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, et al. A Synthesis of Progress and Uncertainties in Attributing the Sources of Mercury in Deposition[J]. Ambio, 2007, 36(1):19-32.
3. Yin R S, Feng X B, Foucher D, et al. High Precision Determination of Mercury Isotope Ratios Using Online Mercury Vapor Generation System Coupled with Multicollector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(7):929-934.

无机质谱的基础研究及新技术、 新进展专题

Investigation of Detection and Mechanism of Heavy Metal Elements in Water Using Microwave Plasma Torch Mass Spectrometry

Tao Jiang^{1,4}, Shuiping Yang², Wei Gao^{1,4}, Zhengxu Huang^{1,4}, Zhen Zhou¹, Zhiqiang Zhu^{3*}, Lei Li^{1,4*}

1. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China;
2. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Jiangxi 334001, China.
4. Guangzhou Hexin Instrument Co., Ltd, Guangzhou 510530, China;

ABSTRACT: A rapid and sensitive mass spectrometric analysis method based on the microwave plasma technique is development for the fast study of heavy metal in the environment at the trace level. Without complicated sample pretreatment conditions, ambient solution flowed across the plasma flame through the central cube of the MPT. Iron, Cobalt and Nickel in water were analyzed by the plasma flame produced from microwave plasma torch with the argon under atmospheric air, and MPT used as ambient ion source combined negative ion mode of a linear ion trap mass spectrometry. The generated complex ions in plasma were detected and further characterized in collision induced dissociated experiments. These experimental data demonstrated that the three metallic elements of Iron, Cobalt and Nickel quantified by the characteristic peak of tandem mass spectrometry. On the other hand, For the negative composite ions of Iron, Cobalt and Nickel, the general forms of target ion is $[M+(NO_x)_y+O_z]^-$. For a given element such as Iron, Cobalt and Nickel, under the optimized conditions, limits of detection were evaluated to be $0.09\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.03\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.33\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with determination coefficient (R^2) better than 0.99, and the linear range of $0.5\text{-}20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.1\text{-}10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.1\text{-}20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Moreover, MPT-MS could also be applied in on-site analysis of metal ions involving several fields, such as environment controlling¹, food safety² and living-body, and can be used as the supplement of ICP-MS.

KEY WORDS: Microwave plasma torch; Mass spectrometry; Heavy metal element; Negative ion mode; Ionization mechanism

First author: jt1990jt@163.com, Corresponding author: zhiqiangz@iccas.ac.cn

Providing the financial support: The Chinese National Science Foundation (No. 21565003) .

REFERENCES

1. X. H. Xiong, G. S. Chen, M. L. Zhu, Y. Li, C. S. Yang, K. C. Xie, Z. Q. Zhu. *Anal. Methods*, **2018**, 10, 1346-1352.
2. X. C. Wang, M. L. Yang, Z. Y. Wang, H. Zhang, G. F. Wang, M. Deng, H. W. Chen, L. P. Luo. *J. Agric. Food Chem.*, **2017**, 65, 2488-2494.
3. F. Krcma, I. Tsonev, K. Smejkalova, D. Truchla, Z. Kozakova, M. Zhekova, P. Marinova, T. Bogdanov, E. Benova. *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **2018**, 51, 15.

Novel Endohedral Fullerene Ions Observed in a FT ICR MS

Xianglei Kong,* Xingting Fan, Yingying Shi, Yiyun Wang, Lei Mu, Xiaodi Bao

State Key Laboratory and Institute of Elemento-Organic Chemistry, Collaborative Innovation

Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Nankai University

Tianjin 300071, China)

kongxianglei@nankai.edu.cn, Tel 86-22-23509564

ABSTRACT: For many years, encapsulating different atoms or molecules inside fullerenes is a very interesting and challenging task for chemists. Besides the curiosity of scientists, the unique properties and application potentials of these novel materials are also great motives for such studies. By now, efforts have been greatly devoted to encaging metallic clusters and some small molecules including H₂O into fullerenes to form different endohedral fullerenes. These species have provided us a valuable model to understand how the nanoscale confinement influences the properties of the enclosed species. Using the method of laser ablation mass spectrometry with a FT ICR MS, we recently have observed some novel endohedral fullerene ions. For example, mass spectrometric proofs of fullerenes encaging ionic bonds were observed for LuCl@C₉₀ and LaCl@C₉₀. DFT calculations were also performed for these species, and their interesting properties and the cage effects on the ionic bonds are also discussed.

KEY WORDS: endohedral fullerenes, laser ablation mass spectrometry, ionic bonds, FT ICR MS

REFERENCES

1. L. Mu, S. Yang, R. Feng, X. Kong, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6035-6038.
2. Y. Wang, Y. Shi, X. Fan, J. Ren, X. Kong, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 3601-3605.

氧化石墨烯在激光共振电离质谱分析中应用

沈小攀, 王文亮, 徐江, 李志明*
(西北核技术研究所, 西安 710024)

激光共振电离质谱 (Resonance Ionization Mass Spectrometry, RIMS) 作为一种新型的质谱分析技术^[1], 结合了共振电离技术和质谱技术, 同时具有高元素选择性和高灵敏度的特点, 能有效避免热表面电离质谱和电感耦合等离子体质谱等在进行样品分析时固有的同量异位素干扰以及复合离子干扰^[2]。RIMS 分析的基本过程是: 样品通过某种方式原子化后, 被激光选择性共振激发与电离, 产生的离子被拉出送入质量分析器进行质谱分析。因此, 样品中待分析核素的原子化效率是 RIMS 探测灵敏度的重要影响因素^[3]。

为提高 RIMS 分析镧系、锕系元素的探测灵敏度, 作者通过将氧化石墨烯溶液与样品混合滴样, 实验研究了氧化石墨烯对电热原子化效率的影响。实验结果表明, 相对于直接滴样制源, 该制样方法能有效提高样品的原子化效率; 在分析铀、钚、钆、钷样品时, 总探测效率比直接滴样方法分别提高了 1~2 量级, 而且平行样品之间十分一致。

关键词: 激光共振电离质谱, 原子化, 氧化石墨烯

Email: lizhiming@nint.ac.cn

本文受国家重大科学仪器设备开发项目 (2012YQ250003) 支持。

参考文献

1. Beekman D.W., Callcott T.A., Kramer S.D., et al. International Journal of Mass Spectrometry & Ion Physics, 1980, 34(1/2): 89-97.
2. Schönberg P., Mokry C., Runke J., et al. Analytical Chemistry, 2017, 89(17): 9077-9082.
3. Eichler B., Hübener S., Erdmann N., et al. Radiochimica Acta, 1997, 79:221-233.

液相色谱-电感耦合等离子体串联质谱法虾中多种砷形态的测定

赵发 1, 刘艳明 1,*

1. 山东省食品药品检验研究院; (山东省济南市历下区天泺路 99 号)

元素污染是众多污染中的一种, 其中砷污染是元素污染中的一种, 砷有很多种形态, 可以分为无机砷和有机砷 1,2, 无机砷主要是三价砷和五价砷, 有机砷有很多种如: 砷甜菜碱、二甲基砷、砷胆碱、一甲基砷、阿散酸、卡巴砷、硝苯砷酸、4-羟基苯砷酸、洛克沙砷等 1-4。

在最近的几十年里, 元素的形态分析已经成为毒理学研究最重要的研究之一, 目前人们对多种元素的形态进行分析例如: As、Se、Cr、Br 等元素。这是因为它们的毒性、生物学作用和它们在人体内的转化机制取决于它们的形态。目前, 高效液相色谱 (HPLC) 联用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 已经成为元素形态分析最为准确、快捷、有效和常用的方法, 液相色谱可以有效的对元素形态进行分离, 同时 ICP-MS 可以快速而准确的对元素的无机和有机形态进行定量检测, 与传统的原子光谱相比具有较低的检出限 3-5。

采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱 (HPLC-ICP-MS) 技术对十一种砷形态在 17 min 内进行分离、测定, 采用阴离子交换色谱柱进行梯度洗脱, 以碳酸铵溶液为流动相进行分离, 采用动能歧视模式 (KED) 消除离子干扰。在五个浓度水平上对样品进行加标回收实验, 回收率为 91%~106%。采用验证的方法对虾类的实际样品进行了初步分析, 有机砷尤其是砷甜菜碱是分析样品中主要的砷形态, 仅检测到微量的无机砷。

利用 HPLC-ICP-MS 快速、准确的在较宽的线性范围内对多种砷形态进行分离检测, 目前, 对于砷形态检测方法还没有应用同一分析方法同时检测 11 种砷形态的高通量检测, 进行如此高通量的分析要优化很多的条件, 因此我们建议以后将本分析方法应用到分析实验室中, 对人类摄入样品砷形态的风险评估提供技术支持。

关键词: 无机砷; 有机砷; 虾; 电感耦合等离子体质谱

参考文献

1. N. Molamohyeddin, H. Ghafourian, S.M. Sadatipour, Contamination assessment of mercury, lead, cadmium and arsenic in surface sediments of Chabahar Bay, Marine pollution bulletin, 124 (2017) 521-525.
2. A. Moreda-Pineiro, J. Moreda-Pineiro, P. Herbello-Hermelo, P. Bermejo-Barrera, S. Muniategui-Lorenzo, P. Lopez-Mahia, D. Prada-Rodriguez, Application of fast ultrasound water-bath assisted enzymatic hydrolysis--high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry procedures for arsenic speciation in seafood materials, Journal of chromatography. A, 1218 (2011) 6970-6980.
3. T. Narukawa, K. Chiba, S. Sinaviwat, J. Feldmann, A rapid monitoring method for inorganic arsenic in rice flour using reversed phase-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, Journal of chromatography. A, 1479 (2017) 129-136.
4. Z. Yang, H. Peng, X. Lu, Q. Liu, R. Huang, B. Hu, G. Kachanoski, M.J. Zuidhof, X.C. Le, Arsenic Metabolites, Including N-Acetyl-4-hydroxy-m-arsanilic Acid, in Chicken Litter from a Roxarsone-Feeding Study Involving 1600 Chickens, Environmental science & technology, 50 (2016) 6737-6743.
5. J.L. Todolí, M. Grotti, Fast determination of arsenosugars in algal extracts by narrow bore high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 7428-7433.

液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定小麦粉中溴酸盐

董瑞¹, 刘艳明^{1,*}

1. 山东省食品药品检验研究院; (山东省济南市历下区天冻路 99 号)

msymliu@163.com

溴酸钾添加到小麦粉中可以起到增筋等效果, 明显提高小麦粉的应用品质。但近年来的研究表明溴酸钾有致癌性和致畸性^[1], 2005 年我国将溴酸钾列为食品禁用物质。

目前溴酸盐的检测主要有液相色谱法^[2]、离子色谱法^[1]等, 但这些方法灵敏度不高, 操作较为复杂, 选择性差, 容易出现假阳性。

本文将 2g 小麦粉加入 20mL 超纯水, 超声波提取 30min 后, 5000r/min 离心 5min。使用注射器吸取上清液, 经过 0.22 μ m 水相滤膜过滤后采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术进行检测。液相色谱分离采用离子交换柱, 洗脱液为 20mM 的碳酸铵, 进样量 20 μ L。

本方法用于小麦粉实际样品检测的检出限可达 10 μ g/kg, 回收率 91%-95%, 对同一样品称取 5 个平行进行检测, 连续测定 5 天, 根据检测结果计算日内精密密度为 2.81%, 日间精密密度为 3.52%。

本方法操作简便、检测快速、选择性强、重现性好, 灵敏度远超现有方法和标准, 特别适合小麦粉中溴酸盐的测定。

关键词: 小麦粉; 溴酸盐; 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术;

参考文献

1. 沈明浩, 王月娇, 李嘉, 等. 溴酸钾的毒理学研究, J. 食品科学, 2008, 29 (8): 591-593.
2. 王骏, 张卉, 祝建华. 反相离子对液相色谱法测定小麦粉中的溴酸钾, J. 食品科学, 2007, 28(1): 270-27.
3. GB/T 20188—2006, 小麦粉中溴酸盐的测定 离子色谱法 S, 北京: 中国标准出版社, 2007.

高分辨电感耦合等离子体质谱法测量放射性废液中 Pu-239 与 Pu-

240

苏冬萍, 梁帮宏, 罗婷, 张劲松, 陈云明, 李顺涛

(中国核动力研究设计院第一研究所, 四川 成都 610005)

^{239}Pu 、 ^{240}Pu 含量对分析放射性废液来源、选择后续处理工艺十分关键, 其快速、准确测定具有重要意义。本研究应用高分辨电感耦合等离子体质谱法 (HR-ICP-MS) 直接测定放射性废液中的 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 含量, 并将质谱法与液闪法测量结果进行比对。含钚放射性废液中一般伴随较高浓度的铀, ^{238}U 与 ^1H 结合产生的铀氢复合离子必然会对 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 的测量造成同量异位素干扰, 本文通过对铀氢复合离子产率的测量和验证进行质谱干扰修正。测量不同浓度铀标准溶液, 得到铀氢复合离子产率平均值分别为: $^{238}\text{U}^1\text{H}^+/^{238}\text{U} = 4.85 \times 10^{-5}$, $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+/^{238}\text{U} = 2.99 \times 10^{-6}$ 。测量不同铀基体干扰下的 $0.1 \mu\text{g/L}$ 钚标准溶液, 使用已获得的铀氢复合离子产率扣除 $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$ 、 $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+$ 干扰后钚标准溶液计数率值趋于一致, 表明产率测量值准确。测量 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 系列浓度标准, 扣除铀氢复合离子干扰后分别绘制 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 质量浓度-计数率标准曲线。测量放射性废液样品, 先利用铀氢复合离子产率修正 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的同量异位素干扰, 再将样品计数率值代入标准曲线方程, 计算得到放射性废液样品中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 质量浓度, 最后计算得到样品中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的活度浓度。质谱法测量结果与液闪法所测结果偏差 $< 4\%$, 方法相对扩展不确定度 4.6% ($k=2$)。方法制样简单, 适合于辐射水平高、铀基体含量大的放射性废液中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的快速测量。

关键词: 高分辨电感耦合等离子体质谱; 放射性废液; 铀; 钚; 同量异位素

可燃毒物铈的辐照及其同位素热电离质谱法测定

梁帮宏, 苏冬萍, 罗婷, 张劲松, 陈云明, 李顺涛
中国核动力研究设计院第一研究所, 四川 成都 610005

摘要: 铈 (Er) 是一种适用于轻水堆 (LWR) 的长效可燃毒物, Er_2O_3 的堆内辐照是研究中子毒物 Er 辐照性能的基本手段。 Er_2O_3 在高通量工程试验堆 (HFETR) 中子注量率约为 $2 \times 10^{14} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 的辐照孔道中辐照 91.3 h。采用热电离质谱法 (TIMS) 测定辐照前、后样品中 Er 同位素丰度, 跳峰模式测定 6 个 Er 同位素, 低丰度 ^{162}Er 由法拉第杯检测。测定时准确控制升温测量电流, 将蒸发带和电离带电流控制在 1400mA、5500mA 以下, 可减小 ^{168}Yb 、 ^{170}Yb 对 ^{168}Er 、 ^{170}Er 的同量异位素影响。结果表明, 经中子辐照后 ^{166}Er 、 ^{167}Er 、 ^{168}Er 同位素丰度变化较大, 丰度变化与中子吸收截面大小密切相关。

关键词: 可燃毒物; 铈同位素; 中子辐照; 热电离质谱

Irradiation of Burnable Poison-Erbium and Its Isotopic Determination by TIMS

Liang Bang-hong, Su Dong-ping, Luo Ting, Zhang Jing-song, Chen Yun-ming, Li Shun-tao

The First Sub-institute of Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China

Abstract: Erbium (Er) is a kind of long-term burnable poison which is suitable for light-water reactor (LWR). The irradiation of Er_2O_3 is a basic means to study the performance of burnable absorber Er in the reactor. Er_2O_3 samples were irradiated in the irradiation channel (neutron fluence rate is about $2 \times 10^{14} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$) of high flux engineering test reactor (HFETR) for 91.3 h. The Er isotopic abundances of irradiated samples were measured by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). The peak jumping mode was applied to determine the 6 isotopes of Er, and the low abundance ^{162}Er was detected by the Faraday cup. Isobaric interferences can be reduced by accurate control of heating current. Experiment shows that the isobaric interferences of ^{168}Yb , ^{170}Yb were reduced when the evaporation filament current was below 1400 mA and ionization filament current was below 5500 mA. The measurement results showed that the ^{166}Er , ^{167}Er and ^{168}Er isotopic abundance changes greatly after neutron irradiation, and the variation of abundance is closely related to the neutron absorption cross section.

Key words: burnable poison; erbium isotopes; neutron irradiation; thermal ionization mass spectrometry (TIMS)

激光解吸激光后电离技术对高电离能元素的检测

孟一凡¹, 杭纬^{1,*}

1. 厦门大学化学系, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 福建, 厦门, 361005;

激光解吸电离飞行时间质谱 (LDI-TOF-MS) 由于近些年来激光技术的发展成为了一种重要的质谱检测方法, 由于其不需要复杂的样品前处理, 检测过程可大大地缩减消耗的时间。对于元素的检测一直是分析化学所重点关注的对象。激光解吸电离质谱可以运用在元素的检测中, 聚焦在样品表面的高功率密度激光对样品剥蚀并电离, 所得到的离子直接进入飞行时间质量分析器, 大大降低了传输所产生的离子损耗。但是, 在对大电离能元素的检测时, 往往需要较大的激光功率密度, 此时会产生过热且较浓厚的等离子体, 各个元素间的动能分散很大, 导致谱图分辨率的严重下降¹; 反之, 若减小激光能量, 则难以对元素进行电离。在这里, 我们使用两台激光器, 一台作为解吸激光, 只需要将能量加至解吸阈值, 将物质以中性原子的形式从样品表面脱附下来, 另一台激光作为电离激光, 平行地聚焦至样品表面的位置, 对中性原子进行电离。这样就大大降低了第一束激光所导致的动能分散大的问题, 得到了较高的谱图分辨率 (图 1)。在只有单束激光作用时, 谱图几乎得不到元素的峰, 但是第二束激光电离的作用下, 各个元素的同位素和氯化物都被检测到。

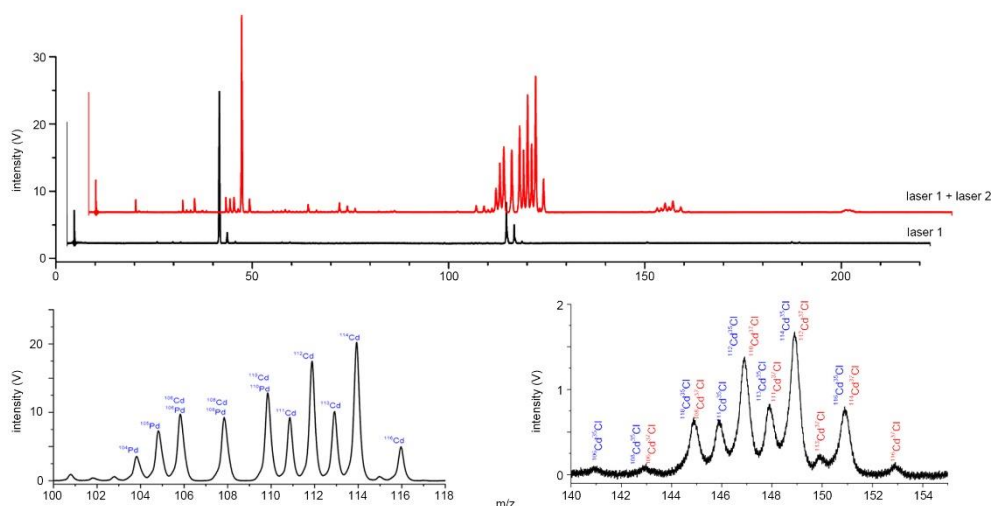


图 1. 激光解吸电离和激光解吸后电离质谱对两种大电离能元素 Cd 和 Pd 的检测。第一束激光能量相同。

关键词: 飞行时间质谱, 激光解吸后电离, 动能分散

E-mail: weihang@xmu.edu.cn

国家自然科学基金委重大科研仪器研制资助项目 (21427813)

参考文献

1. Yin, Z., Xu, Z., Liu, R., Hang, W. & Huang, B. *Anal. Chem.* **89**, 7455-7461,

水铁矿表面不同形态的砷锑的直接质谱分析

吴德波, 李发亮, 徐加泉, 朱腾高, 杨水平, 陈焕文*

江西省质谱科学与仪器重点实验室, 东华理工大学, 南昌, 330013

砷和锑是自然界中普遍存在的毒性元素, 具有强烈致癌性。在影响其各种环境化学行为的众多因素中, 铁矿物由于具有分布广泛、吸附性强等特点对这些元素的迁移与转化起着关键性作用。另一方面, 砷、锑在铁矿物表面具有多种形态, 其毒性和流动性也各不相同。因此针对铁矿物表面砷、锑等元素的形态分析对环境风险评估具有重要意义。目前常见的针对固体样品表面元素形态分布的表征手段有 X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线近边吸收谱 (XANES) 等。然而, 这些技术在对待测物准确定量方面仍存在不足。基于此, 该研究搭建了顺次电离耦合 ICP-MS 的装置对铁矿物表面砷、锑的形态分布情况进行系统研究。

首先以合成的水铁矿作为吸附剂, 分别对单一体系和共存体系中的砷、锑进行吸附。然后将吸附后的沉淀收集、干燥, 作为待测样品。依次利用去离子水、硝酸铵、磷酸二氢钠、草酸铵、氢氟酸+硝酸作为洗脱溶剂^[1]对水溶态、非特异性吸附态 (non-specific adsorption, 属表层吸附, 可通过离子交换进入溶液)、特异性吸附态 (specific adsorption, 形成内层络合物, 无法离子交换)、铁氧化物结合态以及残渣态^[2]的砷、锑进行在线洗脱、分析。然后通过分析各种形态的含量以及配分来揭示其在水铁矿表面的吸附以及结合情况。

初步实验结果显示, 所建立的方法能够依次对水铁矿表面不同形态的砷、锑进行有效分析。图 1 为砷 (III) 的顺次洗脱情况。首先, 去离子水和硝酸铵几乎无法将砷 (III) 洗脱下来, 说明水铁矿表面水溶态和非特异性吸附态仅占极少比例。其次, 在磷酸二氢钠和草酸铵作用下分别有 15% 和 80% 左右的砷 (III) 被洗脱下来 (图 2)。说明砷 (III) 主要以铁氧化物结合态为主, 其次为特异性吸附态。另外, 在氢氟酸和硝酸作用下也有少量砷 (III) 溶出 (5%), 同时水铁矿在氢氟酸作用下逐渐变少并最终完全溶解。该方法不仅可以得到砷、锑在水铁矿表面的含量及配分情况, 而且具有样品消耗少 (仅 1 mg 左右)、无需样品前处理等优势。该研究有望建立一种能够针对各种固体样品进行形态分析的直接质谱分析方法。同时对研究固体材料的空间结构及不同组分的空间分布也具有重要意义。

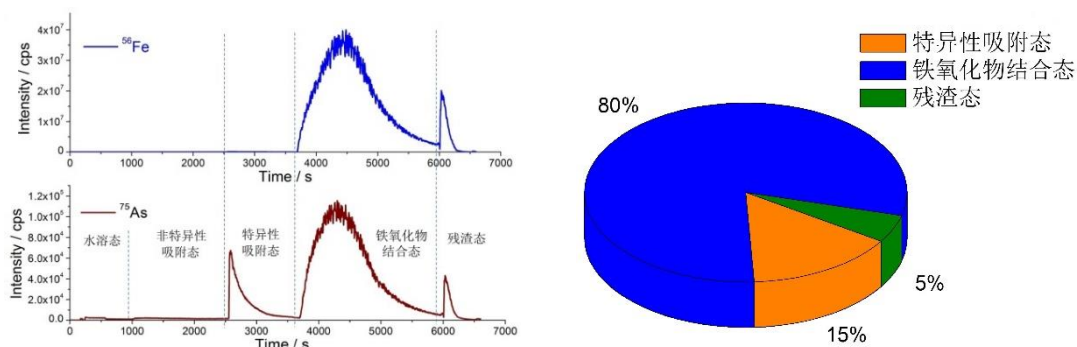


图 1 水铁矿所吸附的砷(III)的顺次洗脱情况 图 2 水铁矿表面不同形态的砷(III)的含量分布。

关键词: 砷锑, 固体样品, 直接质谱, 形态分析, 顺次

E-mail: chw8868@gmail.com, 0791-83896370。感谢国家自然科学基金项目 (NO. 21705016, 21727812) 对本课题的资助

参考文献

1. J. H. Huang, K. Ruben, *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 5534-5540.
2. 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 巩文雯, *农业环境科学学报*, **2018**, 37(12), 2629-2638.

ICPMS-2030测定皮革及纺织品中可萃取重金属元素的含量

刘子辉¹, 王利华¹, 钟跃汉¹, 李青龙¹, 孙友宝², 钟启升¹, 黄涛宏^{2,*}

1. 广东省广州市天河区高唐路 230 号 (510656)
2. 上海市徐汇区宜州路 180 号华鑫慧享城 B2 栋

皮革与纺织品中的重金属主要来源于印染过程中重金属络合染料和化学助剂的使用,以及生产过程中的交叉污染。经过与人体直接接触后,重金属元素转移至人体皮肤表面,随后被吸收。适量的某些重金属是有益于人体健康的。但过量的重金属在被人体吸收后,容易在人体中积累,对身体造成危害。本文参考国标《纺织品重金属的测定》(GB/T 17593.2-2007)方法,建立了使用人造酸性汗液对皮革及纺织品进行萃取,岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定纺织品及皮革中可萃取的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb 和 Hg 等 9 种重金属元素含量的方法。该方法灵敏度高、定量准确、精密度好,可满足皮革及纺织品中可萃取重金属元素分析的需求。

关键词: 纺织品 皮革 可萃取重金属 ICPMS-2030

质谱及相关技术在生命、材料、 能源、环境科学等学科的应用研 究专题

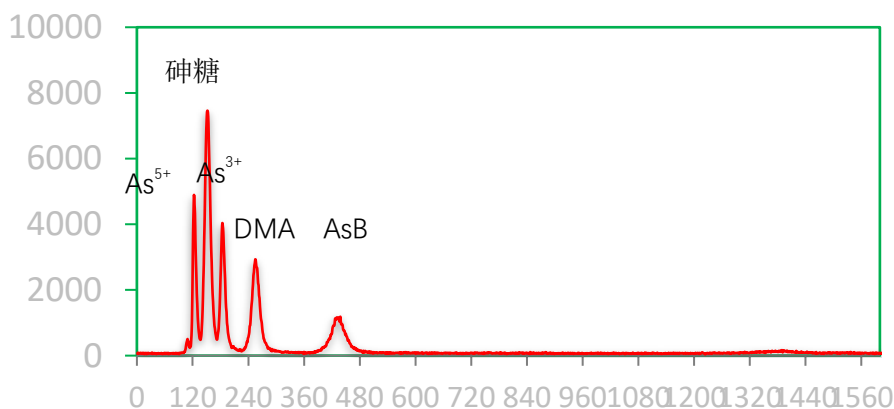
海产品中砷元素的形态分析：样品前处理和 IC-ICP-MS 联用技术

付凤富*, 王绪盛, 陈连

福州大学化学学院, 福州大学食品安全和生物分析教育部重点实验室

海洋生物比如海藻等极易富集海洋环境中的砷, 并在体内产生形态转化。所以, 海产品中含有多种形态的砷化合物, 且不同海产品中所含有的砷的形态特征大不相同[1]。海产品中砷的存在形态不同, 不但其毒性大不相同, 且不同形态砷化合物的生物可及性和生物利用率也大不相同。所以, 开展海产品中砷的形态分析对于科学、客观评价海产品中砷的毒性具有重要意义。开展海产品中砷的形态分析, 首先必须解决的问题就是如何把不同种类海产品中不同形态砷化合物完全提取出来, 且不改变其形态; 其次必须建立一种抗干扰能力强、灵敏度高、可满足不同海产品中不同形态砷化合物分离分析需要的简便方法。

在本研究中, 我们利用微波辅助提取方法, 采用不同提取溶剂, 建立了可适用于不同种类海产品包括藻类、鱼类和贝类样品中所有形态砷化合物的提取方法。所建立的砷形态提取方法可完全提取不同种类海产品中所有形态砷化合物, 提取率>95%, 且不改变砷形态, 且提取液也直接同于砷形态的离子色谱-ICP-MS (IC-ICP-MS) 分析测定, 解决了海产品砷形态分析中砷的提取难题。同时, 利用 IC-ICP-MS 联用技术, 建立了不同形态砷化合物的分析方法。所建立的 IC-ICP-MS 分析方法, 只需要一根阳离子柱、对不同种类海产品包括藻类、鱼类和贝类中全形态砷化合物可实现基线分离、分析时间短、灵敏度高。利用所建立的微波辅助提取方法和 IC-ICP-MS 分析方法, 我们成功测定了不同种类海产品包括藻类、鱼类和贝类中不同形态砷化合物的含量, 样品加标回收率大于 95%, 5 次重复分析检测的相对标准偏差小于 8%。本研究的成功, 为更加科学、客观评价海产品中砷的毒性、修订海产品中砷的限量标准提供了技术支撑。



图：海木耳中不同形态砷化合物 IC-ICP-MS 分析图

关键词：砷；海产品；形态分析，海藻，鱼

Email: fengfu@fzu.edu.cn

国家自然科学基金 (21677034) 和福建省科技厅 (2019Y0002)

参考文献

1. G. D. Yang, J. P. Zheng, L. Chen, Q. Lin, Y. Q. Zhao, Y. N. Wu and F. F. Fu, *Food Chemistry*, **2012**, 132: 1480-1485.

单细胞水平膜蛋白定量分析

高靓¹, 高学云^{1,*}

1. 北京工业大学, 北京市朝阳区平乐园 100 号

对具有生物标志物属性的肿瘤膜蛋白进行高灵敏度和高准确性的定量分析, 并阐明它们的表达量及时空分布与细胞行为变化和生理病理状态的内在关联性, 对于肿瘤的早期诊断和高效治疗具有重要意义。同时在临床上, 发展针对稀少细胞或单细胞的膜蛋白定量分析方法有利于提高细胞异质性对疾病进程和药物反应的认知。基于此, 本课题组近年来基于金属团簇具有精确分子组成这一特性, 开展了单细胞膜蛋白定量方法学的研究。通过设计具有精确组成的多种贵金属团簇, 使其特异性地标记与肿瘤发生发展相关的肿瘤细胞膜蛋白, 并借助激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术, 首先实现了单个红白血病细胞上整合素 $\alpha_{\text{IIb}}\beta_3$ 的精准定量分析。随后, 基于相同的方法, 实现了单细胞水平上三种肿瘤细胞系上同一膜蛋白表皮生长因子受体(EGFR)的定量分析, 采用该方法能灵敏地区分肿瘤细胞系间蛋白表达水平的差异。上述单细胞水平的可靠、灵敏和精确的膜蛋白定量方法研究可为临床疾病诊断、发生发展及预后评价提供新的研究思路。

关键词: 金属团簇, 膜蛋白, 单细胞分析, 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱技术。

参考文献

1. X. Zhang, R. Liu, Q. Yuan, J. Li, Ya. Zhang, Y. Zhao, Z. Chai, L. Gao* and X. Gao*. *ACS Nano*, **2018**, 12, 11139-11151.
2. X. Zhang, R. Liu, Q. Shu, Q. Yuan, G. Xing and X. Gao*. *Small*, **2018**, 14, 1703684.
3. J. Zhai, L. Zhao, L. Zheng, F. Gao, L. Gao, R. Liu, Y. Wang and X. Gao*, *ACS Omega*, **2017**, 2, 276-282.
4. J. Zhai, Y. Wang, C. Xu, L. Zheng, M. Wang, W. Feng, L. Gao, L. Zhao, R. Liu, F. Gao, Y. Zhao, Z. Chai and X. Gao*, *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 2546-2549.
5. Q. Yuan, Y. Wang, L. Zhao, R. Liu, Gao, F. Gao, L. Gao* and X. Gao*. *Nanoscale*, **2016**, 8, 12095-12104.

Next Generation Paternò-Büchi Reagents for Lipid Analysis by Mass Spectrometry

Jing Zhao¹, Xiaobo Xie¹, Yu Xia^{1,*}

1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P.R. China

ABSTRACT: As lipidomics advances it calls for new MS methods that are capable of detailed structural analysis of complex lipids in a sensitive and high throughput fashion.¹ Our group and others have paired the Paternò-Büchi (PB) reaction with tandem mass spectrometry (PB-MS/MS), allowing determination of C=C locations in unsaturated lipids.^{2,3} In this study, we aimed to characterize the key chemical factors for PB reagents that would make them most suitable for lipid analysis. Acetone has been extensively used as the PB reagent; it has advantages of high solubility for different classes of lipids and is compatible with direct infusion electrospray ionization (ESI) and liquid chromatography (LC).^{2,3} However, acetone PB reaction products often overlap with unreacted lipids at higher molecular mass in shotgun lipid analysis workflow, resulting in increased chemical interferences. Besides, side reaction products arising from Norrish Type I cleavage of acetone can be competitive. An ideal PB reagent should possess the following three features: 1) relatively large molecular mass (>100 Da), 2) high yield for the PB reaction, and 3) minimum side reactions. We choose to investigate acetophenone derivatives because they have molecular weight larger than 100 Da and high UV absorption efficiency. We found that electro-withdrawing groups (e.g., -F, -CF₃, -CN) on the benzene ring improved reaction conversion efficiency than acetophenone or those containing electron-donating groups. This is consistent with the PB reaction mechanism that electron-withdrawing groups facilitate the PB reactions of electron-rich C=Cs. Ortho-substitution with small steric hindrance was preferred for the PB reaction, while the effect was less obvious for para-substitution. Further analysis of the reaction products via LC-MS/MS revealed that there were two major side-reaction channels that produced products isomeric to the PB products. These two side-reaction products contributed at lower degree for -F or -CF₃ substituted acetophenone. Trifluoro-acetophenone (TFAP) was determined as the best PB reagent among all reagents investigated. Limit of identification of PC 16:0/18:1(9Z) at sub-nmol/L was achieved via PB-MS/MS. Analytical performance of TFAP was further demonstrated for shotgun and LC-MS/MS lipid analysis workflows.

KEY WORDS: lipidomics, the Paternò-Büchi reaction, unsaturated lipids, tandem mass spectrometry

xiayu@tsinghua.edu.cn, 18610145403

REFERENCES

1. Y. H. Rustam, G. E. Reid, *Anal. Chem.*, **2018**, 90, 374
2. X. Ma, L. Chong, R. Tian, R. Shi, T. Y. Hu, Z. Ouyang, Y. Xia, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **2016**, 113, 2573.
3. W. Zhang, D. Zhang, Q. Chen, J. Wu, Z. Ouyang, Y. Xia, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 79

Comprehensive Analysis of Phospholipid Isomers in Extracellular Vesicles by Mass Spectrometry

Wenpeng Zhang^{1,3}, Bing Shang¹, Jiaqi Liang¹, Ying Zhang², Hang Yin², Yu Xia^{1,3*}

1. Department of Chemistry, 2. School of Pharmaceutical Sciences, Tsinghua University, Beijing 100084, P.R. China

3. Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, USA

xiayu@mail.tsinghua.edu.cn, Tel. 010-62799232

ABSTRACT: Extracellular vesicles (EVs) are small particles budding off from cell plasma membrane, carrying selected groups of proteins, nucleic acids, lipids, and metabolites that are important for intercellular communication. EVs are shown to be enriched in certain classes of lipids compared to their parent cells. However, obtaining structure information of EV lipids with fatty acyl composition and C=C location is difficult for existing methods. Our group has incorporated the Paternò-Büchi (PB) reaction onto liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), allowing high-throughput identification of phospholipids at C=C location of biological samples. Herein, by optimizing the whole workflow including EV separation, lipid extraction, and the PB flow microreactor, we demonstrate that a large number of unsaturated phospholipids of EVs can be identified.

EVs separated from normal THP-1 cells (10⁸) were subjected to lipid extraction and phospholipid profiling on a LC-PB-MS/MS platform at C=C location level. More than 100 phospholipid species on subclass level were detected, including PE, PC, PG, PI, PS, and SM. In comparison with those from THP-1 cells, phospholipids with total acyl carbon numbers larger than 36 were found to be enriched in the EV samples. Significant alternations of acyl chain compositions were also observed. Relative abundance of PCs was found to decrease in EVs, while SMs were found to be enriched in EVs. For phospholipids containing C18:1, they were all found to be a mixture of C18:1 $\Delta 9$ and $\Delta 11$ C=C location isomers. In comparison with the parent cell, changes of the intensity ratio of C18:1 $\Delta 9$ and $\Delta 11$ of some major phospholipid species were observed in EVs. C16:1($\Delta 6$) and C18:1($\Delta 8$) were found in THP-1 cells, while their abundances were found to be decrease significantly in EVs. We further performed lipid profiling of THP-1 cells and their EVs under immune stress by addition of lipopolysaccharide (LPS). Preliminary results showed that the fatty acyl chain isomer ratios of some PEs (e.g. PE 16:0_18:2 to 16:1_18:1, and PE 18:0_18:2 to 18:1_18:1) and C=C isomer ratios of some PCs (e.g. PC 16:0_16:1($\Delta 6$)) have significant difference between normal EVs and EVs from LPS-simulated cells.

KEY WORDS: Phospholipid isomers; C=C locations; extracellular vesicles; immune responses.

REFERENCES

1. W. Zhang, D. Zhang, Q. Chen, J. Wu, Z. Ouyang and Y. Xia, *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 79.
2. W. Zhang, S. Chiang, Z. Li, Q. Chen, Y. Xia and Z. Ouyang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 6064-6069.
3. X. Ma, L. Chong, R. Tian, R. Shi, T. Y. Hu, Z. Ouyang and Y. Xia, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, 113, 2573-2578.

An LC-MS/MS Method for Sphingomyelin Analysis with Information of Chain Composition and Double Bond Location

Xue Zhao¹, Wenpeng Zhang^{1,2}, Yu Xia^{1*}

¹Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P.R. China

²Weldon School of Biomedical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907, USA

ABSTRACT: Sphingomyelin (SM) is the most abundant sphingolipid in mammalian cells, accounting for 2%-15% of phospholipid mass.¹ SM is assembled from two main structural building blocks: a phosphorylcholine head group and a ceramide. The latter in turn is made up of a sphingosine backbone and a fatty acyl chain. Regarding structural characterization of SM, the chain composition can be determined by collision-induced dissociation (CID) of alkaline metal adduct in positive ion mode or pseudo MS³ CID of anion adduct (formate or acetate) in negative ion mode.² However, these methods are accompanied by relatively low sensitivity. Furthermore, information of double bond location typically cannot be obtained.

We have recently discovered that CID of bicarbonate anion adduct of phosphatidylcholine (PC) can induce radical-directed fragmentation due to strong binding between bicarbonate and the phosphocholine group. This unique fragmentation allows distinction and quantitation of *sn*-isomers of PC without a prior separation. Considering that SM also has phosphocholine head group, we were interested to explore if the radical fragmentation channel could provide new capabilities in structural characterization of SM. Indeed, beam-type CID of the bicarbonate anion adduct of SM led to a new fragmentation channel specific to fatty acyl chains and its sensitivity was about 4-folds higher than traditional methods. Furthermore, the acetone Paternò-Büchi (PB) reaction³ could be incorporated to realize the determination of double bond position within fatty acyl chains. Due to limited reactivity of the C4 double bond on the sphingosine backbone in the PB reaction, this double bond cannot be uniquely identified. The bicarbonate chemistry was adopted on an LC-MS/MS workflow for structural analysis of SM in complex mixtures. Taking porcine brain polar lipid extract as an example, 50 unique SM molecular species were identified at chain compositional isomer level and double bond positional isomer level, while many of them contained isomers. We are currently applying this workflow for discovery of lipid biomarkers in clinical samples.

KEY WORDS: sphingomyelin, identification, lipidomics, the Paternò-Büchi reaction, double bond location

REFERENCE:

1. G. van Meer and A. I. P. M. de Kroon, *J Cell Sci.*, **2011**, 124, 5-8.
2. R. L. Shaner, J. C. Allegood, H. Park, E. Wang, S. Kelly, C. A. Haynes, M. C. Sullards and A. H. Merrill, *J. Lipid. Res.*, **2009**, 50, 1692-1707.
3. X. Ma and Y. Xia, *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2014**, 53, 2592-2596.

Analysis of Cholesteryl Esters by Coupling the Paternò-Büchi Reaction and Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

Xiaobo Xie¹, Jing Zhao¹, Yu Xia^{1,*}

1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

xiayu@mail.tsinghua.edu.cn, 010-62799232.

ABSTRACT: Cholesteryl esters (CEs) play important roles in regulating cholesterol levels in cells.¹ CE profiling, has been speculated to have utility as predictors for diseases. While electrospray ionization tandem mass spectrometry (ESI-MS/MS) is routinely applied to quantify CE species as adduct ions (e.g., NH_4^+ , Li^+ , and Na^+)², it has a major limitation of not being able to provide carbon-carbon double bond (C=C) location information within fatty acyls. Recently, our group has demonstrated that the Paternò-Büchi (PB) reaction, a photochemical reaction involving the addition of electronically excited acetone to a C=C, can be coupled with shotgun analysis. This allows for determination and quantitation of unsaturated CEs, including C=C location isomers.³ Recently, Esch and Heiles reported that charged PB reagent, e.g., acetylpyridine has the advantage of enhancing the ionization efficiency for neutral lipids besides providing C=C location information in a shotgun approach.⁴ Herein, we have paired offline charged PB reaction (acetylpyridine) and reversed phase liquid chromatography tandem mass spectrometry (RPLC-MS/MS) for improving LC separation and expanding the capability of PB-MS/MS in CE analyses.

The PB reaction of CEs were optimized to achieve ~30% conversion using CE standards as model compounds. The PB-derivatized CEs and underivatized CEs can be well separated by RPLC according to their chain length and the number of C=Cs, and then detected as $[\text{CE}+\text{NH}_4]^+$ and $[\text{PBCE}+\text{H}]^+$, respectively. More importantly, PB-MS/MS of CEs can generate a pair of pyridine-containing olefin fragments for C=C determination with the identification of limit as low as sub nmol/L. Based on the relative abundances of diagnostic ions, absolute and relative quantification of CE isomers can also be achieved. PB-RPLC-MS/MS strategy allowed identification of 14 unsaturated CE species in human plasma, among which four C=C positional isomers were identified. The absolute concentrations of each isomer in CE 18:1 ($\Delta 9$ vs. $\Delta 11$) and CE 18:3 ($\Delta 6,9,12$ vs. $\Delta 9,12,15$) were quantified.

KEY WORDS: Paternò-Büchi Reaction, C=C Location, Cholesteryl Esters, Liquid Chromatography, Acetylpyridine

REFERENCES

1. Hancock, S. E.; Maccarone, A. T.; Poad, B. L. J.; Trevitt, A. J.; Mitchell, T. W.; Blanksby, S. J. *Chem. Phys. Lipids*, **2018**.
2. Bowden, J. A.; Shao, F.; Albert, C. J.; Lally, J. W.; Brown, R. J.; Procknow, J. D.; Stephenson, A. H.; Ford, D. A. *Lipids*, **2011**, *46*, 1169-1179.
3. Ren, J.; Franklin, E. T.; Xia, Y. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2017**, *28*, 1432-1441.
4. Esch, P.; Heiles, S. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2018**, *29*, 1971-1980.

中药板蓝根中金属元素指纹图谱的电感耦合等离子体质谱研究

闫峻^{1,2}, 曾远¹, 谢胜凯¹, 刘瑞萍¹, 周良慧¹, 崔建勇¹, 郭冬发¹

1. 核工业北京地质研究院, 北京, 100029

2. 国家标准物质资源共享平台, 北京, 100029

中药中有许多有机成分, 且有机成分中包含有大量的有效成分。但是, 中药中的无机元素在中药生长和使用的过程中也有着十分重要的作用。中药中的无机元素不仅对中药药效起着协同作用, 还对次生代谢途径中各种酶的活性起着关键的调节作用。因此, 中药中无机元素分析对于其物质特征的挖掘和药性剖析有着极为重要的作用^[1]。

板蓝根是十字花科植物菘蓝的干燥根, 为临床常用中药, 具有清热解毒、凉血利咽之功效, 常用于治疗温毒发斑、舌绛紫暗、痄腮、喉痹、烂喉丹痧、大头瘟疫、丹毒、臃肿等症。课题组经过多年的研究发现中药板蓝根中含有大量的有机类成分, 包括生物碱类化合物、有机酸类化合物、黄酮类化合物、糖类化合物等^[2]。在对有机类成分研究的基础上, 课题组针对不同产地板蓝根的金属元素进行了研究。

中药中无机元素的种类和含量受中药品种和特定生长环境的影响, 来源于不同产地的中药在无机元素的含量上存在一定的差异, 因此无机元素的含量可作为区分中药品质功效的重要指标^[3]。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是近年发展较快的元素分析技术, 以快速、准确、多元素同时测定等优点而得到广泛的应用^[4], 可以实现矿物、水质、天然产物等样品中数十种元素的同時分析。

本研究采用电感耦合等离子体质谱法, 以 15 个不同产地来源的板蓝根药材为研究对象, 对 Li、Be、Cr、Co、Ni、Cd、Ce 等 26 中金属元素的含量进行了测定。结果表明, 不同产地的板蓝根药材中 26 种金属元素的含量差异较大, 该特征可作为中药板蓝根的“自然指纹”图谱, 对中药板蓝根的来源和特征进行鉴定。

关键词: 板蓝根; 金属元素; 电感耦合等离子体质谱法; 指纹图谱

E-mail: cnneyanjun@163.com, 电话: 010-64893038。

国家自然科学基金项目(81703640)资助

参考文献

1. 言丽娜, 陈波, 姚守拙. 亚泰传统医药, **2008**, 4(1), 26-29.
2. 闫峻, 赵春芳, 李伯平, 刘志强, 郭冬发, 郑重. 质谱学报, **2017**, 38(2), 248-255.
3. 申明金, 陈丽, 曹洪斌. 化学分析计量, **2013**, 22(6), 32-35.
4. 赵一懿, 陈炼明, 郭洪祝, 陈有根, 付欣彤. 中国新药杂志, **2019**, 28(1), 54-59.

磷灰石二次离子质谱 U-Th-Pb 同位素测试

何升¹, 郭冬发^{1*}, 范增伟¹, 崔建勇¹, 刘桂方¹

1. 核工业北京地质研究院分析测试研究中心, 北京市朝阳区安外小关东里 10 号院

磷灰石广泛存在于各种地质体中, 研究磷灰石铀钍铅同位素组成具有广泛的适用性, 特别在基性-超基性岩石及热液脉体中有着优于其他副矿物的独特作用。ID-TIMS 已经运用于磷灰石定年, 但原位微区方法研究尚且薄弱。本文基于二次离子质谱开发原位微区磷灰石 U-Th-Pb 同位素测试, 取得一定的进展。

样品靶上同时粘上 U/Th-He 定年标准样品 Durango 及采集于东天山的磷灰石样品, 样品靶表面镀上大约 20 纳米高纯金以获得低电阻。采用 $^{31}\text{P}_4^{16}\text{O}_5$ 峰作为磷灰石基体峰, 同时作为二次离子束校正峰、能量及质量校正峰以及 ^{204}Pb 校正峰, 特别是对于 Durango 这种 ^{204}Pb 含量较低的磷灰石样品。测试采用场光阑 5000 μm 、放大倍数 40 微米及能量狭缝 60eV 以便于获得高传输。质量分辨率~9000 (50%峰高) 以区分 $^{40}\text{Ca}_2^{31}\text{P}_4$ 、 $^{31}\text{P}_4^{16}\text{O}_5$ 及其他质量峰。电子倍增器单接受杯跳峰模式分别采集 $^{204}\text{Pb}^+$, $^{206}\text{Pb}^+$, $^{207}\text{Pb}^+$, $^{208}\text{Pb}^+$, $^{232}\text{Th}^+$, $^{238}\text{U}^+$, $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$, $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ 及 $^{31}\text{P}_4^{16}\text{O}_5$, 与之相对应的采集时间分别为 6.08s, 4.00s, 6.00s, 4.00s, 2.00s, 2.00s, 2.00s, 2.00s, 2.00s。每次测试包含 10 个循环, 总的分析时间约为 14 分钟, 其中包括 2 分钟的预剥蚀时间。

磷灰石通常含有较高的普通铅含量, 但是 Durango 磷灰石样品 ^{204}Pb 的计数很低, 但由于年龄年轻因而积累的放射性成因铅含量较低, 所以 f_{206} 仍然较高, 不适合作为磷灰石 U-Th-Pb 定年的标样。测试发现采集于东天山的磷灰石样品均具有较高的 ^{204}Pb 含量, 同时 f_{206} 均较高, 但是 YJZ-1 和 YJZ-4 磷灰石样品的 $\ln(\text{UO}_2/\text{U})$ 和 $\ln(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ 具有明显的相关性, 这表明 f_{206} 是相对稳定的, 因而需要进一步的工作以确定 YJZ-1 和 YJZ-4 的普通铅组成以确定这两个样品是否可以作为实验室工作标样。

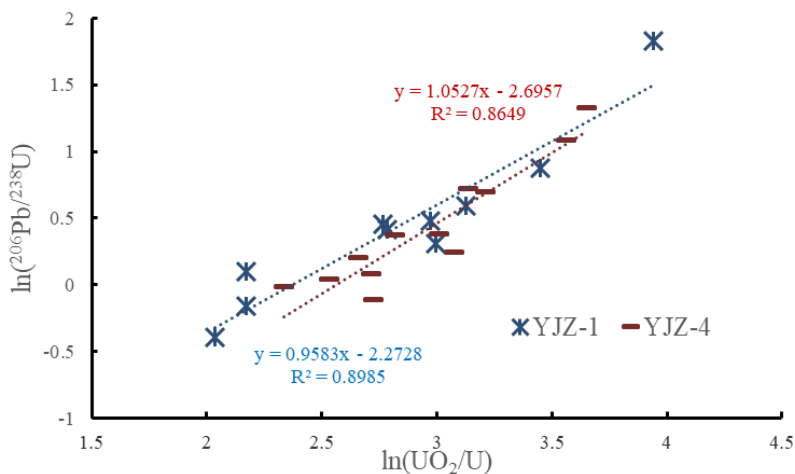


图1 磷灰石 $\ln(\text{UO}_2/\text{U})$ - $\ln(\text{total } ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ 校正曲线

关键词: 磷灰石; 铀钍铅同位素; 普通铅; SIMS

参考文献

1. F.W. McDowell, W.C McIntosh, K.A. Farley, *Chemical Geology.*, **2005**, 214, 249-263.
2. Q.L Li, X.H. Li, F.Y. Wu, Q.Z. Yin, H.M. Ye, Y. Liu, G.Q. Tang, C.L. Zhang, *Gondwana Research.*, **2012**, 21, 745-756.

ICP-MS 测定铈粉中 15 种金属元素

刘召贵, 游小燕, 韩花玲, 余成, 艾明, 郑建明, 应刚, 周立

引言: 含铈系列合金及铈化合物大多以纯铈为原料, 其中铈的纯度会影响产品加工工艺及最终性能, 因此对纯铈中杂质要求很高。采用电感耦合等离子质谱法, 通过选择合适的工作条件, 实现对高纯铈粉中杂质的测定。

仪器及试剂: 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 2000E, 江苏天瑞仪器股份有限公司); 微波消解仪(WX-8000, 上海屹尧); HCl (A.R., Scharlau); H₂O₂ (G.R., 国药集团)。

实验: 称取 0.1g 样品(精确至 0.1mg)至聚四氟乙烯微波消解罐中, 加入 10mL 盐酸溶液, 3mL 过氧化氢, 密封后进行微波消解, 并在 210℃下保持约 3h, 将试样完全溶解。待反应完成, 降至室温, 取出。将溶液定量转移至 100mL 容量瓶中, 定容。同时做样品空白。实验采取内标法进行测试 (以 10μg/L Sc、Y、In 及 Re 为内标元素)。用 5%盐酸配制 0, 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/L 待测元素标准溶液系列, 绘制标准曲线。

结果与讨论: 实验对检出限、精密度及加标回收率进行考察。基体干扰采用内标法进行校正。测得各元素含量见表 1, 各元素检出限在 0.008~0.197μg/L 之间, 加标回收率在 81.1%~114.1%之间, 精密度在 1.06%~7.46%之间。

表 1. 检出限、回收率及精密度数据

同位素	检出限 /μg/L	本底值 /μg/L	加标量 /μg/L	加标测量值 /μg/L	回收率 /%	精密度 /%
²⁴ Mg	0.173	3.82	5	7.89	81.1	6.02
²⁷ Al	0.151	6.99	5	11.14	82.8	7.46
⁵⁵ Mn	0.035	0.32	0.5	0.76	87.6	5.30
⁵⁶ Fe	0.087	19.56	5	24.31	97.4	4.98
⁶⁰ Ni	0.014	4.01	5	8.62	92.2	4.43
⁶³ Cu	0.053	0.61	0.5	1.06	90.2	4.09
⁶⁶ Zn	0.052	1.91	5	6.88	94.4	4.24
¹⁰¹ Ru	0.010	5.43	5	10.36	98.6	2.55
¹⁰⁷ Ag	0.012	0.25	0.5	0.80	109.9	5.15
¹⁰⁶ Pd	0.010	0.24	0.5	0.78	108.4	1.06
¹¹⁸ Sn	0.197	4.31	5	9.01	93.8	2.03
¹⁹¹ Ir	0.008	6.87	5	11.54	93.4	2.08
¹⁹⁵ Pt	0.010	8.40	5	13.10	93.9	1.42
¹⁹⁷ Au	0.058	0.20	0.5	0.77	114.1	1.71
²⁰⁸ Pb	0.026	1.90	5	6.48	91.6	2.09

结论: 通过使用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 2000E, 对检出限、精密度、加标回收率进行考量, 获得了较好的定性和定量实验结果, 可以为测定铈粉中金属杂质提供准确的数据支持。

参考文献

1. GB/T 36592-2018 铈粉化学分析方法 铂、钨、钼、金、银、铜、铁、镍、铝、铅、锰、镁、锡、锌、硅的测定 电感耦合等离子体质谱法

***In situ* U-Th-Pb dating and Sr-Nd isotope analysis of bastnäsite by LA-(MC)-ICP-MS**

Yue-Heng Yang (1, 2)*, Fu-Yuan Wu (1, 2), Qiu-Li Li (1, 2), Yamirka Rojas-Agramonte (3, 4), Jin-Hui Yang (1, 2), Yang Li (1, 2, 5), Qian Ma (1, 2, 6), Lie-Wen Xie (1, 2), Chao Huang (1, 2), Hong-Rui Fan (1, 2), Zi-Fu Zhao (7) and Cheng Xu (8)

(1) State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, P. B. 9825, Beijing, 100029, P. R. China

(2) Institutions of Earth Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, P. R. China

(3) Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität, Becherweg 21, 55099 Mainz, Germany

(4) Universidad de los Andes, Cra 1 No 18A – 70, M1-307, Bogotá, Colombia

(5) Faculty of Geography and Resources Sciences, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, P. R. China

(6) State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, and School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083, P. R. China

(7) CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, P. R. China

(8) Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing, 100871, P. R. China

E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

Abstract: Bastnäsite is the end member of a large group of carbonate-fluoride minerals with the common formula $(\text{REE})\text{CO}_3\text{F} \cdot \text{CaCO}_3$. This group is generally widespread although it never occur in large quantities and represents the major economic light rare earth element (LREE) mineral in deposit related to carbonatite and alkaline intrusions. Since bastnäsite is easily altered and commonly contain inclusions of earlier-crystallized minerals, *in situ* analysis is considered as the most suitable method to measure the U-Th-Pb and Sr-Nd isotopic compositions. Electron microprobe and laser ablation (multi-collector) inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-(MC)-ICP-MS) analyses of forty seven bastnäsite samples from LREE deposits in China, Pakistan, Sweden, Mongolia, USA, Malawi and Madagascar indicate that this mineral typically has high Th and light rare earth element and moderate U and Sr contents. Analysis of an in house bastnäsite reference material (K-9, [Sal'Nikova et al., 2010](#)) demonstrates that precise and accurate U-Th-Pb ages can be obtained after common Pb correction. Moreover, the Th-Pb age with high precision is preferable to the U-Pb age since most of bastnäsites have relatively high Th than U contents. These results will have significant implications for understanding the genesis of endogenous ore deposits and formation processes related to metallogenic geochronology research.

Keywords Bastnäsite, U-Th-Pb ages, Sr-Nd isotope, Laser ablation, LREE deposit, Carbonatite

HPLC-ICP-MS 法测定黄芪中的五种形态砷含量

付睿峰^{1,*}, 盖荣银¹, 刘洁¹, 孙友宝¹, 黄涛宏¹

1. 岛津企业管理(中国)有限公司 上海分析中心

砷是自然界中常见的有毒致癌性元素之一, 砷的生物毒性不仅与其含量有关, 更大程度上还与其存在形态有关。不同形态的砷化合物性质往往不同, 毒性差异很大。常见的砷化合物有: 亚砷酸(As(III))、砷酸(As(V))、一甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)和砷甜菜碱(AsB)等。其中, 无机砷的毒性大于有机砷, 砷与有机基团结合越多, 毒性越小。它们的毒性排序为: As(III) > As(V) > MMA > DMA, 而砷甜菜碱普遍认为是无毒的。由于砷的毒性、致癌性、迁移性质和生物效应均取决于它的化学形态, 并且各砷形态随着所处环境的不同处于动态互变之中, 所以测定总砷含量无法准确表示出砷的暴露水平。因此, 对砷的各种存在形态分别进行分析测定十分必要。

本文参考 2015 版中国药典《2322 汞和砷元素形态及其价态测定法》, 采用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用对中药材黄芪进行砷形态分析。

样品前处理: 精确称取剪成碎块后的黄芪样品 0.1g, 加入 10 mL 0.1%硝酸水溶液, 置 37°C 水浴中超声 1h, 将萃取液经 0.45μm 微孔滤膜过滤, 待测。同法制备空白溶液。

结果与讨论: 使用 2%甲醇水和 50mmol/L 碳酸铵水溶液对测试样品进行梯度洗脱, 考察五种形态砷的分离度, 以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出, 见表 1。样品测试结果和样品加标回收率分别见表 1 和表 2。

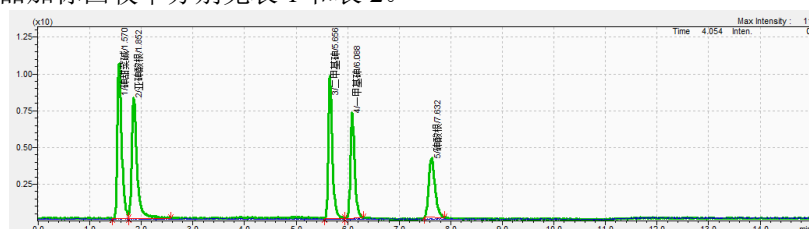


表 1 检出限考察结果

名称	测定结果 (ng/mL)	加标浓度 (ng/mL)	加标测定结果 (ng/mL)	回收率 (%)
砷甜菜碱	ND	0.50	0.481	96.2
亚砷酸根	ND	0.50	0.469	93.8
二甲基砷	ND	0.50	0.494	98.8
一甲基砷	ND	0.50	0.506	101.2
砷酸根	ND	0.50	0.517	103.4

表 3. 黄芪测试结果及回收率(%)

名称	仪器检出限 (ng/mL)	方法检出限 (ng/g)
砷甜菜碱	0.015	1.5
亚砷酸根	0.019	1.9
二甲基砷	0.016	1.6
一甲基砷	0.021	2.1
砷酸根	0.044	4.4

参考 2015 版中国药典《2322 汞和砷元素形态及其价态测定法》, 建立中药材黄芪中五种形态砷的高效液相色谱电感耦合等离子体质谱联用法(HPLC-ICP-MS)。该方法灵敏度高, 方法检出限为 0.015-0.044 ng/mL, 适用于中药材黄芪中不同形态砷的分析。

关键词: HPLC-ICP-MS 形态砷 黄芪

参考文献

1. 2015 版中国药典《2322 汞和砷元素形态及其价态测定法》

基于 SIMS 1280-HR 晶质铀矿 U-Pb 定年方法研究

武勇^{1,2}, 郭冬发^{1,*} 秦明宽¹, 郭国林², 范增伟¹, 刘桂芳¹, 何升¹

1. 核工业北京地质研究院, 中核集团铀资源勘查实验室, 北京, 100029

2. 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌, 330013

二次离子质谱 (SIMS) 是一种重要的表面元素及同位素分析技术, 近年来被广泛应用于不同的学科领域^[1]。传统的铀矿物定年方法存在一定的局限性, SIMS 技术可在微小区域 ($\sim \mu\text{m}$) 获取精细空间变化的重要地质信息, 提供了宏观尺度上无法获得的地质信息, 在研究铀矿床成矿年代学方面发挥着重要的作用^[2,3]。托核工业北京地质研究院引进 CAMECA IMS 1280-HR 大型离子探针质谱仪, 在国内首次开展对晶质铀矿原位微区 U-Pb 定年方法研究, 通过该方法的构建, 填补我国在该项技术的空白, 服务于铀矿找矿领域。

样品采自陕西光石沟伟晶岩型铀矿床, 获得晶质铀矿单矿样品之后, 然后对其开展铀矿物制靶, 满足 SIMS 测试要求。通过本次研究, 优选出测试条件: 一次离子源为 O^- , 一次离子束强度: $0.70 \sim 2.28 \text{ nA}$ 、一次离子束采用高斯聚焦模式、束斑直径 $\sim 15 \mu\text{m}$, 样品高压 $\sim 13 \text{ kV}$ 、样品补偿电压 $\sim 15 \sim 22 \text{ V}$, 能量窗口为 30 eV 、分辨率 ~ 5300 、单点积分时间 $\sim 12 \text{ min}$; 测试二次目标离子为: 203.5 、 203.6 为背景信号, ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 等采用电子倍增器接收 (EM) 信号, $^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}_2$ 、 ^{232}Th 、 ^{238}U 、 $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}$ 、 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$ 、 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$, 采用法拉第杯接 (FC) 收离子信号。

通过对样品开展 37 个点的测试, 获得该晶质铀矿 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 加权平均年龄为 $402 \pm 6.6 \text{ Ma}$ (MSWD=12) (图 1)。该结果与前人 TIMS 及 LA-ICP-MS 测试结果一致 ($406 \pm 5.6 \text{ Ma}$ 、 $405 \pm 3 \text{ Ma}$)^[4], 也与加拿大曼尼托巴大学 SIMS 实验室测试结果 ($403 \pm 10 \text{ Ma}$, 未发表) 一致。由此, 本方法获得 SIMS U-Pb 原位微区测试结果与前人不同方法获得年龄相符合, 证明了该方法是可靠的、合理的。

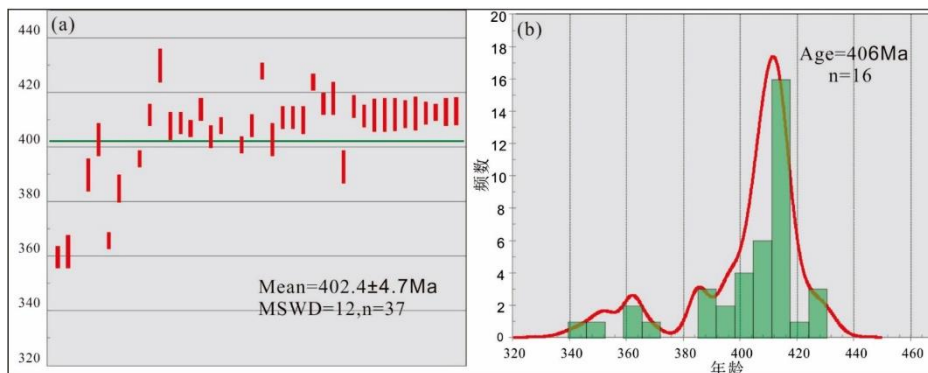


图 1. SIMS 铀矿物测试结果

关键词: SIMS 晶质铀矿 U-Pb 定年 原位微区

参考文献

1. Li XianHua, Li QiuLi. Sci.Bull,2006,61(23):1785-1787.
2. Lindsay Krall, Lena Z.Evins, Ellen Kooijman, Martin Whitehouse, Eva-Lena Tullborg. CHEMICAL GEOLOGY, 2018:doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.013
3. Mostafa Fayek,T.Mark Harrison,Rodney C.Ewing et al.,CHEMICAL GEOLOGY,2002, 185,205-225.
4. WU Yong,QIN Mingkuan,GUO Dongfa et al., ACTA GEOLOGICA SINICA, 2018,92(6), 2445-2447.

二次离子质谱技术在月球年代学研究中的应用

龙涛^{1*}, Alexander Nemchin², 车晓超¹, 刘敦一¹

1. 中国地质科学院地质研究所, 北京, 中国;

2. Curtin University, Perth, Australia

月球(月岩和月壤)样品的准确定年是研究月球撞击历史和月球岩浆演化的关键。月岩、月壤定年的诸多方法中, Ar-Ar 和 Rb-Sr 等体系封闭温度较低、在高 P-T 条件下易受改造, 且通常需要消耗较多样品, 因此存在得到不同成分、不同阶段混合年龄的风险。U-Pb 体系相对稳定, 月球样品中包含不同种类的含铀矿物(如锆石、磷灰石等副矿物以及长石、辉石等造岩矿物)和玻璃球粒, 对上述矿物开发微区原位 U-Pb 和 Pb-Pb 定年分析方法, 为月球撞击历史和岩浆演化两个关键问题提供新的认识^[1-4]。

本文采用多接收高灵敏高分辨离子探针(SHRIMP IIe MC)建立了月岩样品小束斑和动态多接收分析技术, 实现了对月球样品中含铀矿物和玻璃球粒的准确定年, 提高了²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 定年精度。通过该方法对多个阿波罗月球样品中含钾长石碎屑、玻璃球粒、含铀矿物进行了准确定年, 限定了月球雨海纪的年龄, 并获得了多组月球晚期撞击事件和岩浆演化年龄。该方法为月球年代学研究提供了新的分析手段, 同时为嫦娥及后续采样计划提供年代学研究基础和技术储备。

关键词: 二次离子质谱; 月球年代学; 月壤; 月岩

longtao@bjshrmp.cn, 010-56833578

本研究由自然科学基金项目(41842045, 41603056)资助

参考文献

1. A. A. Nemchin, R. T. Pidgeon, M. J. Whitehouse, J. P. Vaughan, C. Meyer, SIMS U-Pb study of zircon from Apollo 14 and 17 breccias: Implications for the evolution of lunar KREEP [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (2): 668-689.
2. A. A. Nemchin, H. Jeon, J. J. Bellucci, N. E. Timms, J. F. Snape, M. R. Kilburn, M. J. Whitehouse, Pb-Pb ages of feldspathic clasts in two Apollo 14 breccia samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 217 (Supplement C): 441-461.
3. J. F. Snape, A. A. Nemchin, J. J. Bellucci, M. J. Whitehouse, R. Tartèse, J. J. Barnes, M. Anand, I. A. Crawford, K. H. Joy, Lunar basalt chronology, mantle differentiation and implications for determining the age of the Moon [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 451 (Supplement C): 149-158.
4. D. Liu, B. L. Jolliff, R. A. Zeigler, R. L. Korotev, Y. Wan, H. Xie, Y. Zhang, C. Dong, W. Wang, Comparative zircon U-Pb geochronology of impact melt breccias from Apollo 12 and lunar meteorite SaU 169, and implications for the age of the Imbrium impact [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 319-320: 277-286.

二次离子质谱 U-Pb 定年技术对内太阳系撞击历史的约束

车晓超^{1*}, Alexander Nemchin², 龙涛¹, 刘敦一¹

1. 中国地质科学院地质研究所, 北京, 中国;

2. Curtin University, Perth, Australia

内太阳系(inner-solar system)遭受小行星、彗星的撞击历史是行星科学领域最为关键的科学问题之一(Space Studies Board, 2007)。太阳系形成演化的过程中, 行星与卫星均经历甚至起源于大型撞击事件(Liu et al., 2019), 在前 10 亿年内太阳系形成撞击陨石坑的几率远远大于后 35 亿年, 但撞击通量的演化与规模问题尚未解决, 尤其是后期重轰炸(LHB)事件-月球以及其他类地天体上最大的撞击盆地均形成于 39 亿年左右的一个很短的时间间隔内(Fassett and Minton, 2013)。Gomes et al (2005)提出太阳系的四颗巨行星(木星、土星、天王星、海王星)起初形成于星云盘较窄的范围内, 在星云盘的气体耗散后, 木星和土星发生 1: 2 的平均运动共振(MMR), 激发轨道偏心率突然增大, 使得行星系统发生不稳定, 从而引起 LHB。明确后期重轰炸的持续时间和强度, 对理解太阳系的演化动力学、类地行星表面的早期演化史, 甚至地球生命、水、板块运动起源有着重要的意义(Tashiro et al., 2017; Kranendonk, 2018)。月球上没有大气圈(极少)、水圈、生物圈, 月球的演化历史基本只与岩浆作用和撞击作用有关, 因此月岩样品可以保存古老的撞击信息, 是研究太阳系撞击历史的重要载体。

二次离子质谱 U-Pb 定年技术在理解月球演化过程中起了决定性的作用(Compston et al., 1984; Nemchin et al., 2008; Liu et al., 2012)。近年来, 最新发展的基于二次离子质谱多接收器的 U-Pb、Pb-Pb 最新方法极大提升了月球样品的定年精度(5-10Ma) (Nemchin et al., 2009; Norman and Nemchin 2014; Snape et al., 2016), 新的测试方法将为内太阳系撞击历史提供新的认识。

参考文献:

- [1] Compston W. et al. (1984). *Journal of Geophysical Research* 89:B525–B534. [2] Fassett, C.I., Minton, D.A. (2013). *Nature Geoscience* 6, 520–524. [3] Gomes, R. (2005). *Nature* 435, 466–469.
- [4] Kranendonk, M.J.V., 2018. *Earth's Oldest Rocks*. [5] Liu, S. F. et al. (2019) *Nature* 572, 355–357. [6] Liu, D.(2012). *Earth and Planetary Science Letters* 319–320, 277–286. [7] Nemchin A. A. et al. (2008). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:668–689. [8] Nemchin, A.A. et al. (2009). *Meteoritics & Planetary Science* 44, 1717–1734. [9] Norman, M.D., Nemchin, A.A. (2014). *Earth and Planetary Science Letters* 388, 387–398. [10] Snape, J.F. et al. (2016). *Earth and Planetary Science Letters* 451, 149–158.

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法直接分析熔盐中杂质元素

李晓云¹, 张林娟¹, 刘洪涛¹, 王建强^{1*}

1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海市嘉罗公路 2019 号, 201800

硝酸熔盐是一种无机化合物熔盐, 具有导热性能好、电导率低、黏度小、腐蚀性弱和价格便宜等优点, 广泛应用于熔盐传热蓄热、反应介质、熔盐电解液、高温燃料电池和合金制造等方面。由于熔盐介质需要在 500℃ 以上的熔融状态下在管道等设备里流动使用, 所以对熔盐的纯度要求非常高。熔盐中的杂质会显著影响熔盐的性能、腐蚀管道、缩短设备使用寿命、降低传热效率等。因此, 熔盐中的杂质含量决定了其性能及其与结构材料之间的相容性。建立快速可靠的熔盐杂质分析方法是质控的关键之一。

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱联用分析技术 (LA-ICP-MS) 是迅速发展的原位、微区、微量元素分析技术, 其主要应用于地质、环境、生物、冶金、材料、工业产品检测等领域, 该分析技术无需前处理, 具有原位、实时、快速分析、多元素同时测定等优点。

本研究以 Solar Salt 熔盐为研究对象, 自制熔盐固体实验室标准样品, 使用基于 LA-ICP-MS, 建立了熔盐固体样品直接快速分析方法。探讨了自制实验室标准样品的均匀性及准确性, 以熔盐固体标准样品建立标准曲线检测的结果与 ICP-OES 分析结果相吻合。研究表明, 该联用分析技术能用于熔盐固体的直接快速分析。

关键词: LA-ICP-MS, 熔盐, 直接分析, 快速分析

wangjianqiang@sinap.ac.cn; 021-39194051

支持项目: 国家自然科学基金委项目 (21876183)

参考文献

1. 王敏, 李锦丽, 赵有璟, 等. 基于盐湖资源的硝酸熔盐储热材料性能研究. 盐湖研究, 2018, 26(8), 1-8.
2. D. Alamelu, A K Choudhary, S K Aggarwal. Determination of impurities in thoria (ThO₂) using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). Journal of Nuclear Materials, 2010, 406, 356-359.

砂岩型铀矿 U-Pb 同位素测年方法研究

肖志斌^{1,2*}, 涂家润^{1,2}, 耿建珍^{1,2} 涂周红英^{1,2}

1. 中国地质调查局天津地质调查中心;
2. 中国地质调查局铀矿地质重点实验室

本文对砂岩型铀矿尝试了微区原位 U-Pb 同位素测年的两种方法: 电子探针+激光剥蚀多接收等离子体质谱法 (EPMA+ LA-MC-ICPMS) 和飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱法 (fsLA-MC-ICPMS); 旨在解决铀矿测年中的无基体配备问题。首先优化了建立的 EPMA+LA-MC-ICPMS 微区原位 U-Pb 同位素测年的实验技术方法后, 对秦岭陈家庄花岗岩型铀矿进行了测试, 获得与 ID-TIMS 法一致的年龄结果, 验证了方法的有效性; 并对鄂尔多斯盆地红庆河和塔然高勒两个钻孔砂岩型铀矿样品进行了测试。其次, 建立了采用飞秒激光器线扫描的方式进行微区原位 U-Pb 同位素测年的方法, 并对红庆河和宁夏宁东砂岩型铀矿样品进行了测试, 获得砂岩型铀矿微区原位 U-Pb 同位素信息。

关键词: 砂岩型铀矿, 铀铅测年, 飞秒激光, 微区原位, 无基体匹配.

Email: Zhibin_Xiao@163.com

国家重点研发计划深部矿产资源勘查增储应用示范重点专项项目 (2018YFC0604200); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (2015CB453000); 中国地质调查局项目 (12120115013501, DD20190121-13)

参考文献

1. 肖志斌, 李惠民, 耿建珍, 周红英, 刘文刚, 涂家润, 李国占, 叶丽娟, 张健, 许雅雯, 崔玉荣和郝爽, *地质学报*, **2015**, 89, 215-216.
2. 周红英, 涂家润, 李国占, 肖志斌, 耿建珍, 郭虎, 叶丽娟, 许雅雯, 张健和李惠民, *地学前缘*, **2018**, 25, 290-295.
3. Jia-Run Tu, Zhi-Bin Xiao, Hong-Ying Zhou, Shu-Qing An, Guo-Zhan Li, Yu-Rong Cui, Wen-Gang Liu and Hui-Min Li, *Ore Geology Reviews*, **2019**, 109, 407-412.
4. 叶丽娟, 肖志斌, 涂家润, 耿建珍, 张健, 许雅雯, 郭虎, 崔玉荣和张永清, *地球学报*, **2019**, 40, 479-482.

无机有机及生命混杂样品的直接质谱分析

徐加泉*, 宋丽丽, 钟达财, Konstantin Chingin, 陈焕文

东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌, 330013

混杂样品常由多种属性不同含量各异的组分通过强弱不一的物理和/或化学作用混杂交互叠加而形成, 广泛存在于日常生活、工业生产和科学研究等领域。混杂样品中各组分的快速质谱分析对理解样品的理化性质、形成机理、构效关系具有重要意义。

本课题在前期工作基础上^[1-2], 通过调控电能的耦合方式, 发展了一种混杂样品直接质谱分析技术, 对生活生产中几种常见混杂样品(合金材料、金属器件以及细胞)中的无机有机及生命物质进行了直接质谱分析^[3-5]。实验结果显示, 在无需样品预处理的条件下, 通过调控电解电压大小及电解液成分, 可以实现复杂程度不一的混杂样品如合金材料和金属制品表面无机物(如金属单质、金属氧化物以及金属盐)及有机物(如氨基酸、染料)的顺次提取, 并经电喷雾电离后进行质谱分析。方法具有分析速度快(2 min/样)、检测灵敏度高(0.1 ppb)、样品消耗量小(1 mg)、空间分辨高(5 μm)等优点, 已成功应用于金属材料及器件的质量及安全评价。更重要的是, 在单细胞分析中, 通过调控电压极性, 成功实现了单细胞中不同荷电性质代谢物的高灵敏直接质谱分析, 并将此方法用于研究 γ 射线对细胞的影响。结果显示, 经 γ 射线辐照后, 细胞中脂肪酸种类及含量明显增加。该方法未来将有望进一步应用于金属材料相关的研发、加工等方面, 以及细胞中金属组分分析、纳米材料分析等领域。

关键词: 电化学-质谱技术, 顺次电离分析, 金属材料分析, 单细胞分析

jiaquan_xu@foxmail.com, 0791-83896370

感谢国家自然科学基金(NO. 21864001, 201705016), 江西省科技计划项目(NO. 20171ACB21046)对本课题的支持

参考文献

1. J. Q. Xu, Y. L. Liu, Q. Wang, H. H. Duo, X. W. Zhang, Y. T. Li and W. H. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 14402-14406.
2. J. Q. Xu, H. H. Duo, Y. G. Zhang, X. W. Zhang, W. Fang, Y. L. Liu, A. G. Shen, J. M. Hu and W. H. Huang, *Anal. Chem.*, **2016**, 88, 3789-3795.
3. J. Q. Xu, S. R. Xu, Y. P. Xiao, K. Chingin, H. Y. Lu, R. H. Yan and H. W. Chen, *Anal. Chem.*, **2017**, 89, 11252-11258.
4. J. Q. Xu, T. G. Zhu, K. Chingin, Y. H. Liu, H. Zhang and H. W. Chen, *Anal. Chem.*, **2018**, 90, 13832-13836.
5. J. Q. Xu, D. C. Zhong, K. Chingin, L. L. Song and H. W. Chen, *Anal. Chem.*, **2019**, 91, 8304-8309.

自组装金属-酚网络聚合物的制备及其在磷酸化肽段富集中的应用

张恺娜, 谢孟峡*

(北京师范大学分析测试中心, 北京, 100875)

蛋白质的磷酸化是一种重要的蛋白质翻译后修饰, 调节着包括细胞的增殖、分化、信号传导、翻译、蛋白降解、细胞动态平衡等生命活动[1]。异常的磷酸化调节会导致许多严重的人类疾病, 如癌症、糖尿病、心脏病、老年痴呆症等[2]。然而, 由于复杂生物样本中磷酸化肽段的丰度和离子化效率均很低, 且存在大量非磷酸化肽段干扰, 使得磷酸化蛋白质组学的规模化鉴定存在一定困难。因此, 发展快速高效的磷酸肽段分离富集方法有着重要的意义。本研究制备了一种基于鞣酸(TA)和 Ti(IV)离子的自组装金属-酚网络结构, 通过植酸(PA)进行改性, 成功将材料应用于复杂生物样品中磷酸化肽段的选择性富集; 在材料中包埋磁纳米粒子(Fe_3O_4), 方便了分离和富集过程。首先在室温下将 TA、PA 和 Fe_3O_4 充分混合, 然后逐滴加入 Ti(IV)离子, 在鞣酸和 Ti(IV)离子的配位作用驱使下形成超分子聚合物(TA-Ti-PA@ Fe_3O_4), 植酸的加入使得材料能够固定更多的 Ti(IV)离子, 从而改善了材料对磷酸化肽段的选择性; 在一定的溶剂条件下, 材料中的 Ti(IV)元素能够选择性的结合磷酸化肽段, 经过洗涤和洗脱步骤, 将样品中的磷酸化肽段分离富集出来。材料的合成和富集过程见图 1。优化后的 TA-Ti-PA@ Fe_3O_4 对磷酸化肽段具有良好的选择性和灵敏度, 该材料能够从 4 fmol 的 β -casein 酶解液中富集出磷酸化肽段; 加入非磷酸化肽段的干扰, 该材料能够将磷酸化肽段从 1:1000 的 β -casein/BSA 混合酶解液(β -casein:BSA, 摩尔比)中富集出来。该材料对磷酸化肽段的吸附容量达到 $35.2 \mu\text{g mg}^{-1}$ 。对于复杂的真实样本, 该材料能够从 500 μg 大鼠肝脏蛋白酶解液中富集到 3408 条磷酸化肽段, 优于商业化的 TiO_2 小柱(2730 条)和 Fe^{3+} -IMAC 小柱(1217 条)的富集效果。综上所述, TA-Ti-PA@ Fe_3O_4 合成过程简单方便, 对磷酸化肽段具有更高的选择性和灵敏度, 能够用于复杂样品中磷酸化肽段的分离富集, 为磷酸化蛋白质组学的研究提供了一种高效的富集策略。

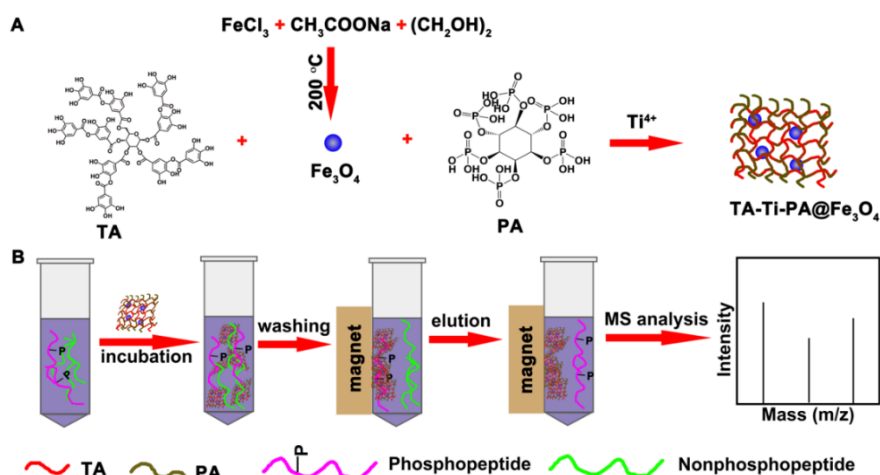


图 1. TA-Ti-PA@ Fe_3O_4 材料的制备(A)及其对磷酸化肽段的富集过程(B)

关键词: 磷酸化肽段富集, 金属酚网络聚合物, 鞣酸, 植酸, 磁纳米粒子, IMAC

参考文献:

1. T. Hunter, Cell, 2000, 100, 113-127.
2. P. Cohen, Nat. Cell. Biol., 2002, 4, 127-130.

As₂O₃ 治疗的急性早幼粒细胞白血病患者血中砷形态检测及临床应用

郭美华, 海鑫* 哈尔滨医科大学附属第一医院药学部 (哈尔滨市南岗区邮政街 23 号 150001)

急性早幼粒细胞白血病 (APL) 是白血病中最凶险的一型。1971 年, 本院研究团队首先发明并应用亚砷酸 (As₂O₃, 溶于水为亚砷酸) 注射液并成功应用于 APL 的治疗, 现已成为国际公认对 APL 疗效显著的一线治疗药物, 使 APL 成为唯一可治愈的一种白血病, 是我国传统医学大放异彩的典范。首先, 亚砷酸注射液来源于剧毒物质砒霜, 毒性较大, 临床应用中须进行药物浓度监测, 而且, 在临床使用中, 本品一直为统一剂量给药, 造成部分患者未能达到预期疗效、严重毒副反应及严重并发症甚至死亡等不良后果。如何改善 As₂O₃ 疗效、降低毒副作用, 降低死亡率, 实现个体化治疗是亟待解决的问题。

As₂O₃ 进入体内后, 可代谢生成亚砷酸盐 (AsIII)、砷酸盐 (AsV)、一甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA) 等砷化物 (砷形态) [1]。这些不同的砷形态, 其毒性不同[2]。As₂O₃ 的疗效及毒副作用与其在体内的含量水平及存在形式 (砷形态) 密切相关。因此, 在用药过程中, 监测体内的各砷形态的含量, 以用药后各砷形态含量为依据: ①调整 As₂O₃ 用药方案; ②评估 As₂O₃ 临床应用的安全性及有效性; ③预防毒副作用。从而实现 As₂O₃ 个体化治疗目的, 具有改善疗效, 降低毒副作用、提高治愈率的重要临床价值。

利用高效液相电感耦合等离子体质谱联用 (HPLC-ICP-MS) 技术, 结合阴离子交换色谱技术建立了亚砷酸及其代谢产物: AsIII、AsV、MMA 及 DMA 检测平台; 收集临床应用 As₂O₃ 治疗的 APL 患者的血浆、血细胞等样本, 应用已建立的方法测定样本中砷及其代谢产物水平, 探究应用 As₂O₃ 后砷及其代谢产物在 APL 患者血浆及血细胞中的累积、分布规律及浓度特征等; 评估 As₂O₃ 不同给药方式药代动力学(PK)特征和安全性; 根据测定结果, 对临床上疗效不佳、肝肾功能障碍、严重毒副反应等患者初步实施 As₂O₃ 个体化用药方案的制定。

建立了 HPLC-ICP-MS 法检测临床样本砷及其代谢产物水平, 方法简便、灵敏、快速, 并应用于临床检测: 红细胞总砷是血浆的 4-10 倍; 血浆砷形态(n=117): DMA>MMA>iAs (P<0.0001), 白细胞、红细胞砷形态 (n=68): iAs>MMA>DMA (P<0.0001), 总砷浓度: 白细胞>红细胞>血浆; 慢点法 (18-20 h) 给药, 砷及其代谢产物浓度波动较小, 可避免高浓度产生的毒性作用。与传统的 2 h 静点给药相比, 慢点法时无机砷的系统清除率更低, 可在不产生毒性作用的同时维持疗效; 初步实施了 As₂O₃ 个体化用药的方案制定, 并取得满意效果。

治疗的 APL 患者白细胞、红细胞中砷形态浓度及比例与血浆中的均存在很大差异, 有必要进一步深入研究; 砷代谢产物: 血浆中 DMA 含量高, 而红细胞与白细胞中 MMA 占比高。砷代谢产物中 MMA 容易与血红蛋白结合, 进而储存在红细胞中。砷在 APL 患者红细胞中累积, 可能与毒副作用有关; APL 患者血浆及血细胞中砷形态浓度个体间差异大, 砷浓度检测非常有意义。

与传统的 2 h 静点给药相比, 慢点法疗效更佳, 毒副反应小, 可作为临床替代给药方式。

在 As₂O₃ 用药过程中, 监测体内的各砷形态的含量, 开展 As₂O₃ 的治疗药物监测, 调整 As₂O₃ 用药方案, 可实现 As₂O₃ 个体化治疗目的, 具有重要临床价值。

关键词: As₂O₃; HPLC-ICP-MS; 砷形态; 代谢; 临床应用

Non-destructive Tissue Lipids Profiling and Imaging Using Tip-Contact Sampling/Ionization Mass Spectrometry

XIAOMING CHEN¹, JIANMIN WU^{1,2}

¹The institution of analytical chemistry, Department of chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310058, China

Ex-vivo and *in-vivo* monitoring the dysregulation of lipid molecules on tissue sample has become an emerging approach in tumorigenesis and metastasis study. Mass spectrometry (MS) is important platform for lipid profiling and imaging on clinical tissue samples. However, most of MS technologies for tissue analysis involve tedious sample pretreatment or need frozen tissue sections. Intraoperative MS for nondestructive tissue analysis and imaging remain a big challenge. Herein, we present a non-destructive MS method named as tip-contact sampling/ionization (TCSI)-MS technology which can quickly and sensitively acquire lipid patterns of solid tissue owing to the tip-enhanced effects of SiNW@graphene. With this novel tool, the clinical primary hepatocellular cancer (HCC) tissues can be discriminated from the non-tumor parts and intrahepatic cholangiocarcinoma (ICC).

The SiNW@graphene chip was fabricated by loading graphene oxide (GO) onto metal-assisted chemical etched SiNWs followed by the reduction of GO into graphene. The chip facing to a tissue sample was fixed at the bottom of the mechanical arm controlled by a program built in an automated dip coater. After the chip was in contact with the tissue sample for an optimized time at suitable pressure, it was detached from the mechanical arm and washed with pure water thoroughly to get rid of salts and water-soluble molecules. Subsequently, the SiNW@graphene chips were stuck onto the custom-made plate compatible with a MALDI-TOF MS instrument (Bruker Inc.) and the mass spectra of lipids were acquired in negative or positive ion mode.

To evaluate whether the TCSI-MS technology can discriminate HCC from non-cancerous parts and ICC tumor, 20 clinical human HCC tissues (*T*) along with adjacent para-tumor (*PT*, distance from the cancer tissues = 2 cm), normal liver tissues at the cutting margin in the surgery (*N*, distance from the cancer tissues > 2 cm) and 3 clinical ICC tissue were tested. The MS intensity of each molecule was normalized within each lipid class after MS/MS identification. In another data treatment method, the ratio values calculated from neighboring two peaks were considered as the elements for statistical analysis, because the neighboring fatty acid or lipid peaks with only mono-unsaturation degree difference can be regarded as internal standards for each other. Finally, based on the two methods for data treatment, 114 peaks assigned for the above lipid class or 90 ratio values were selected. Through two-sample t test among *T*, *PT* and *N* groups, 25 peaks and 22 ratios with significant difference ($p < 0.01$) between *T* and *PT* were selected out. Although single-peak dataset can be applied to distinguish tumor, the change of adjacent “dual-peaks” ratio was much easier to be perceived in the mass profiles for sensitively detecting molecular dysregulation on tumor tissues. The characteristic ratio values can predict the cancerous HCC sample with overall accuracy exceeding 97.8% using an artificial neural network (ANN) model. The area under the ROC curve (AUC) equals 0.9883~0.9910, indicating excellent performance of the model for HCC tumor diagnosis. Compared with single-peak MS imaging, the ratiometric MS imaging based on “dual-peaks” biomarkers significantly enhanced the contrast between cancer and normal tissue. In addition, HCC and ICC can be easily classified by PCA. Compared with HCC, ICC is more abundant in ST and ST(OH) species but has less PE and PI molecules.

We established a non-destructive TCSI-MS tool which can quickly and accurately discriminate HCC tumor from normal tissue and ICC tumor.

A Graphene Oxide-based FRET Sensor for the SelK Antibody

Detection and Imaging in a SelK Monoclonal Antibody Producing Hybridoma Cells

Liqing Duan, Xiwen Xing, Qinjie Ling, Zhi Huang*

Department of Biotechnology, Jinan University, Guangzhou, 510632

ABSTRACT: Graphene oxide (GO) is a graphene-derived monoatomic thickness two-dimensional nanomaterial with high fluorescence quenching efficiency, large specific surface area, high water solubility and high biocompatibility. Using the quenching properties of GO, a series of fluorescent biosensors have been designed for detection of DNA, proteins, and enzyme activities. Because of the single but expensive methods for screening of monoclonal antibody (mAb) producing hybridoma cells, it is necessary to develop a new screening methods for mAb producing hybridoma cells with low cost and high sensitivity. In the present work, we designed a fluorescent biosensor using GO and fluorescein isothiocyanate (FITC)-labeled peptide included the C-terminal portion of selenoprotein K (SelK, FITC-SelK peptide). Interestingly, GO exhibits high adsorption affinity and fluorescence quenching efficiency to FITC-SelK peptide. While the specific antibody against SelK competitively binds to FITC-Peptide, which results in the releases of FITC-Peptide from the GO surface and the fluorescence recovery. Moreover, fluorescence recovery efficiency was linearly relative to the SelK antibody potency in the range of 0.25–20 . Furthermore, the GO/FITC-Peptide biosensor is succeed in visualizing and screening the hybridoma cells expressed SelK antibody in a mixed cell group.

KEY WORDS: Graphene oxide (GO), fluorescent biosensor, FITC-Peptide, SelK antibody

email::thsh@jnu.edu.cn ;Tel:13678988403

This work was supported by National Natural Science Foundation of China (81570397, 81870323), the Project of Science and Technology of Guangdong (2018A050506041), the Major Project of Science and Technology of Guangzhou (201604020142).

REFERENCES

1. B.Y. Feng, L.J. Guo, L.H. Wang, F. Li, J.X. Lu, J.M. Gao, et al., *Anal. Chem.* **2013**, 85, 7732-773.
2. Y. He, Y. Lin, H.W. Tang, D.W. Pang, *Nanoscale*. **2012**, 4, 2054-2059.
3. E.Q. Song, D. Cheng, Y. Song, M.D. Jiang, J.F. Yu, Y.Y. Wang, *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 47, 445-450.
4. H.B. Wang, Q. Zhang, X. Chu, T.T. Chen, J. Ge, R.Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7065-7069.

基于 DNA 四面体材料的肿瘤标志物 HSP90 α 富集分离新方法研究

余利星^{1,2}, 翟睿¹, 楚占营^{1,3}, 龚晓云¹, 谢洁¹, 刘梅英¹,

黄泽建¹, 江游¹, 戴新华¹, 俞晓平², 方向^{1*}

1. 中国计量科学研究院, 前沿计量科学研究中心, 质谱仪器工程技术研究中心, 北京, 100029
2. 中国计量大学生命科学学院, 浙江省生物计量及检验检疫技术重点实验室, 杭州, 310018
3. 华东理工大学, 化学与分子工程学院, 上海, 200237

恶性肿瘤已成为严重影响人类健康的高发病率和死亡率疾病^[1]。肿瘤标志物检测是癌症早期诊疗、提高癌症患者生存率的关键。因此, 发展高灵敏、高准确的肿瘤标志物分析方法十分重要。最近, 热休克蛋白 90 α (Heat shock protein 90 α , HSP90 α) 被证明是一种全新的肿瘤标志物^[2], 其在血液含量与肿瘤的恶性程度呈正相关^[3]。然而, 由于 HSP90 α 在血液含量极低 (ng/mL), 且存在大量高丰度蛋白的信号干扰, 对其直接质谱分析十分困难。因此, 在质谱分析前, 发展一种 HSP90 α 富集分离新方法十分必要。本研究发展了一种基于 DNA 四面体 (DNA TET) 的新型免疫亲和材料, MoS₂@Fe₃O₄@AuNPs@DNA TET@Ab, 用于肿瘤标志物 HSP90 α 的富集与分离。首先, 在二硫化钼材料上修饰磁性纳米颗粒。经 SEM、TEM 表征, MoS₂ 粒径为 7.5~8 μ m, 内部呈片层结构, 片层厚度为 0.02 μ m, 其表面分布了直径约 0.08 μ m 的磁球 (图 1.A), 说明 MoS₂@Fe₃O₄ 合成成功。然后, 将材料表面依次修饰金纳米颗粒和 DNA 四面体。经 XPS 表征, 材料含有 Mo、S、Fe、O、Au 元素 (图 1.B), 说明 MoS₂@Fe₃O₄@AuNPs 合成成功。此外, 材料经紫外吸收光谱分析, 在 259 nm 处呈现较强吸收峰 (图 1.C), 与 DNA 紫外吸收值 260 nm 一致, 表明 DNA 成功负载到复合材料上。最后, 负载 HSP90 α 抗体前, 选择牛血清蛋白作为模式蛋白考察材料负载量 (123.3 μ g/g)。综上所述, MoS₂@Fe₃O₄@AuNPs@DNA TET@Ab 制备成功, 将进一步用于复杂基质中 HSP90 α 的分离富集及质谱分析。

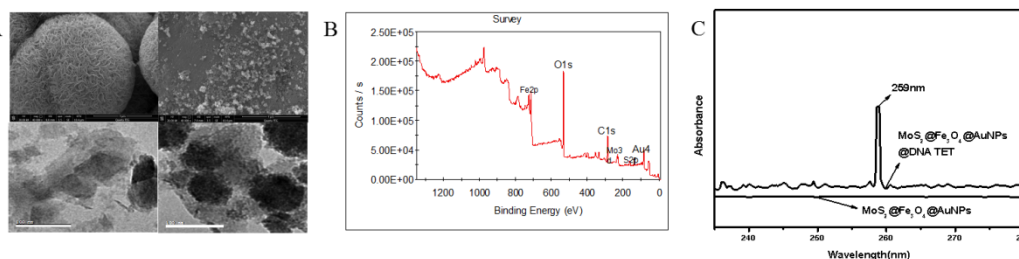


图 1. (A) MoS₂、MoS₂@Fe₃O₄ 的 SEM、TEM 表征图; (B) MoS₂@Fe₃O₄@AuNPs 的 XPS 表征图谱; (C) MoS₂@Fe₃O₄@AuNPs、MoS₂@Fe₃O₄@AuNPs@DNA TET 的紫外吸收光谱图

关键词: 肿瘤; 热休克蛋白 90 α ; DNA 四面体材料; 富集

参考文献

1. Chen W, Zheng R, Baade P D, Zhang S, Zeng H, Bray F, Jemal A, Yu X Q and He J. *CA. Cancer J. Clin.*, **2016**, 66(2): 115–132.
2. C. C. Cortes-Gonzalez, V. Ramirez-Gonzalez, A. C. Ariza and N. A. Bobadilla, *Rev. Invest. Clin.*, **2008**, 60(4): 311-320.
3. 营巧玲, 李前文, 杜云翔, *现代肿瘤医学*, **2015**, 23(12): 1750-1752.

HPLC-ICP-MS 法测定尿液中的形态砷

刘洁^{1*}, 孙友宝¹, 盖荣银¹, 付睿峰¹, 黄涛宏¹

1. 岛津企业管理(中国)有限公司, 上海市徐汇区宜州路 180 号, 200233

砷是致癌物质, 长期低剂量接触会引起皮肤癌、膀胱癌和肺癌, 同时引发神经系统和心血管系统疾病。砷的毒性与其存在形态密切相关, 在常见砷的化合物中, 亚砷酸盐(As(III))和砷酸盐(As(V))毒性较大, 一甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)毒性较小, 砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)和砷糖等基本没有毒性。

砷在生物体内会发生代谢、转化、使得砷的形态变得复杂。大量的研究表明, 人体经砷暴露后, 无机砷(As(III)和 As(V))在体内经过甲基化和还原过程, 产生多种甲基化代谢产物, 随后经尿液排出。尿液是易获得的检材, 且尿砷是一种较理想的反映近期砷暴露的生物学标志。然而砷化合物的毒性各不相同, 总砷含量常常不能正确反映人体经暴露后的代谢情况, 所以对不同形态、价态的砷化物进行测定显得尤为重要。

本文建立了 HPLC-ICP-MS 测定尿液中六种形态砷的分析方法。尿液直接离心过滤, 使用 0.015 mol/L EDTA 溶液稀释, 以 2% 甲醇和 50 mmol/L (NH₄)₂CO₃ (pH=8) 作为流动相, 采用高效液相色谱 LC-20Ai 对砷胆碱(AsC)、砷甜菜碱(AsB)、As(III)、二甲基砷(DMA)、一甲基砷(MMA)和 As(V) 六种形态砷进行分离, 电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 检测进行定量分析。在优化的测试条件下, 六种形态砷在 0.1~10 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.9996, 加标回收率在 92%~104% 之间, 浓度和保留时间精密度 (n=6) 分别小于 3% 和 0.1%。该方法可应用于正常人尿液、接受砷剂治疗的患者尿液和其他砷中毒患者尿液中砷形态的分析。

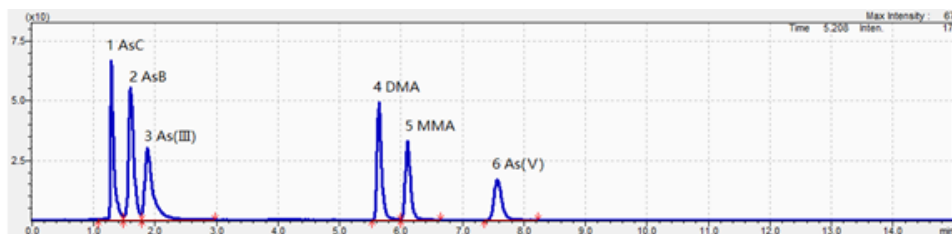


图 1. 砷元素形态及价态测定图谱

1. 砷胆碱(AsC); 2. 砷甜菜碱(AsB); 3. 亚砷酸根(As(III));
4. 二甲基砷(DMA); 5. 一甲基砷(MMA); 6. 砷酸根(As(V))

关键词: HPLC-ICP-MS, 尿液, 形态砷

sshliuj@shimadzu.com.cn, 电话: 18801730216

HPLC-ICPMS 测定水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞

周裕敏*, 黄小艳, 宋晓红, 李月琪

(岛津企业管理(中国)有限公司北京分析中心, 北京, 100020)

建立了超声辅助提取、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICPMS)联用测定水产品中无机二价汞、甲基汞、乙基汞等3种汞形态的分析方法。该方法采用5 mol/L 盐酸溶液和0.1% L-半胱氨酸体系超声萃取60 min, 以3%甲醇水溶液(含0.04 mol/L 乙酸铵+0.1% L-半胱氨酸)为流动相, C18 反向色谱柱分离, 使用 ICP-MS 时间分辨模式同时检测水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞。无机汞、甲基汞、乙基汞检出限分别为0.10~0.14 $\mu\text{g/L}$, 在1~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性回归系数大于0.999, 方法检出限为1.9~2.8 $\mu\text{g/kg}$, 加标回收率为91.0%~95.6%, 形态汞测定值与总汞结果一致。该方法操作方便, 灵敏度高, 适用于水产品及其制品中形态汞的分析。

关键词: HPLC-ICPMS; 无机汞; 甲基汞; 乙基汞; 水产品

spkzym@shimadzu.com.cn; 13811849669

参考文献

1. 陈岩, 刘永涛, 赵晓丽, 等. HPLC-ICP-MS 联用技术测定水产品中的汞形态[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(23): 129-133.
2. 曾云想, 梁婷婷, 汤明河, 等. 液相色谱-原子荧光光谱法测定水产品中汞形态的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(10): 1226-1228.

质谱相关技术的研究进展专题

激光共振电离质谱技术研究进展

王文亮, 沈小攀, 翟利华, 袁祥龙, 徐江, 邓虎, 李志明¹

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

激光共振电离质谱(LRIMS)结合了共振电离光谱技术和质谱技术,同时具有高元素选择性和高灵敏度的特点,能有效克服热表面电离质谱(TIMMS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等固有的同量异位素、复合离子干扰难题。除了应用于研究原子能级结构、锕系元素第一电离能以及同位素分离等方面外,LRIMS技术已经被证明是复杂基体干扰下的超痕量或超低丰度核素分析的一种有效方法,并被广泛应用于核科学、材料科学、环境科学、生命医药科学、地球和天体科学等诸多领域。本文首先介绍了LRIMS的技术原理和基本结构组成,并描述了我们实验室自制的LRIMS系统结构与关键技术;然后综述了国际知名科研机构在LRIMS装置研制和技术应用方面的进展情况;最后介绍了作者所在课题组在LRIMS装置研制以及部分长寿命裂变产物分析方面开展的工作,展示了该装置在强基体干扰下超痕量核素测量方面的优势。虽然RIMS有着突出的优点,但由于RIMS技术自身的复杂性,且对可调谐激光器性能有较高的要求,到目前为止,RIMS尚未有商业化产品推出。未来,我们一方面将依据特殊应用需求,建设具有一定特色的RIMS装置;另一方面进一步加强在可调谐激光器、原子化源、共振电离路径数据库以及高性能质量分析器等方面的研究,提高仪器的稳定性,降低仪器操作和维护的复杂性。

关键词: 激光共振电离质谱; 元素选择性; 高灵敏度; 超痕量; 超低丰度

通讯作者邮箱: lizhiming@nint.ac.cn

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ250003)资助

参考文献

1. Letokhov V S. Laser Photoionization Spectroscopy [M]. London: ACADEMIC PRESS INC, 1987.
2. Trautmann N, Passler G, Wendt K D A. Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS) [J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 378: 348-355
3. 王文亮, 李志明, 沈小攀, et al. 用于原子能级结构研究的激光共振电离光谱系统[J]. 光谱学与光谱分析. 2017, 37(12): 3653-3657.
4. Wendt K, Trautmann N. Recent developments in isotope ratio measurements by resonance ionization mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry. 2005, 242(2): 161-168.
5. Schönberg P, Mokry C, Runke J, et al. Application of Resonance Ionization Mass Spectrometry for Ultra-trace Analysis of Technetium[J]. Analytical Chemistry. 2017, 89(17): 9077-9082.

电热蒸发钨丝捕获固体进样-常压辉光放电微等离子体发射光谱 测定大米中镉

邓绮思¹, 杨春¹, 朱振利^{1,*}

¹ 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

重金属镉(Cd)因其致癌性、遗传毒性和暴露评估被列为最毒的金属元素之一。近年来,我国农业环境镉污染情况日益严重,“镉大米”事件层出不穷。而在中国至少有5亿人每天以大米为主食,因此对大米中镉含量进行检测监控十分重要。目前,传统的Cd检测分析方法以液体进样的光谱方法为主,但这些方法不仅所用仪器体积大、消耗大、成本高,而且方法样品前处理耗时、费力。因此,发展一种快速可靠的大米中Cd检测分析方法对大米产地准出、市场准入等环节监控具有重要的意义。

微等离子体作为激发源在原子光谱分析领域得到越来越多的关注,其中常压辉光放电(APGD)激发光源因其体积小、功耗低、灵敏度高、易于加工等特点在便携式微型仪器的发展中具有一定的优势。另一方面,电热蒸发进样(ETV)因其样品引进效率高、进样量少、可实现基质分离和固体样品直接进样等优势成为原子光谱分析领域中一种良好的进样方式。另外,钨丝原子阱技术的应用可以进一步减小固体进样的基体干扰。

本文将电热蒸发钨丝捕获固体进样与常压辉光放电微等离子体发射光谱技术联用,建立了直接固体进样检测大米中Cd的方法。实验探讨了灰化时间、蒸发功率、放电电流等条件的影响;考察了常见共存离子及有机基体对镉测定的干扰。该方法对大米中Cd的检出限为0.26 µg/kg,平行实验的相对标准偏差为11.7% (n=5),可满足国家标准(GB2762-2017)对大米粮食中Cd限量(0.2 mg/kg)的检测要求。通过对实际大米样和国家标准物质的检测,发现本研究方法与微波消解ICP-MS方法检测结果及标定值无显著差异,证实了建立方法的可靠性。

本研究无需消解和基体改进剂及其他试剂,绿色环保,分析时间短(< 3min),体积小,功耗低,成本低,灵敏度高,提供了一种新型的用于重金属检测的微等离子体激发源便携式发射光谱仪器的技术方案。

关键词: 常压辉光放电; 电热蒸发; 固体直接进样; 镉

Email: zlzhu@cug.edu.cn

真诚地感谢国家自然科学基金(21822405、41673014、41521001)、国家科技部重点研发计划(2017YFD0801202)和湖北省杰出青年基金项目(2016CFA038)对我们的支持

参考文献

1. Q. S. Deng, C. Yang, H. T. Zheng, J. X. Liu, X. F. Mao, S. H. Hu and Z. L. Zhu, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2019**, 34(9): 1786-1793.
2. C. Yang, D. He, Z. L. Zhu, H. Peng, Z. F. Liu, G. J. Wen, J. H. Bai, H. T. Zheng, S. H. Hu and Y. X. Wang, *Anal. Chem.*, **2017**, 89(6): 3694-3701.
3. Y. Zhang, X. F. Mao, J. X. Liu, M. Wang, Y. Z. Qian, C. L. Gao and Y. H. Qi, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2016**, 118: 119-126.

熔盐氟化锂的多光子电离质谱分析

唐圆圆, 刘洪涛

中国科学院上海应用物理研究所

目前,随着世界对新能源的需求,核能的发展引起世界各国的广泛关注,当今选进核能技术已经成为国际核能科学与技术研究的热点。2002 年国际核能界遴选出六种第四代选进核能系统的候选堆型,其中钍基熔盐采用氟化熔盐作为核燃料载体,高温熔盐作为冷却剂,具有高固有安全性、核废料少、经济性好等特点,是唯一的“液态燃料+高温+常压”堆型。针对我国富钍贫铀的特点,于 2011 年初,“未来先进核裂变能-钍基熔盐堆核能系统(TMSR)”作为首批中国科学院战略性科技先导专项(A类)启动实施。而氟化物熔盐如氟化锂、氟化钙等作为钍基熔盐堆的原料盐,其质量的严格控制十分必要。目前,国内国际上对于氟化物熔盐的主量元素及杂质的检测分析并没有统一的标准。因此,氟化物熔盐的检测分析,尤其是在线的监测分析是一钍基熔盐堆成功与否的关键。针对氟化物熔盐这些问题,本课题组主要致力于在线熔盐分析检测质谱仪的开发。

质谱仪器新原理、新方法及 关键技术专题

激光解吸/激光后电离质谱对醌类同分异构体的鉴别

冷宜昕, 杭纬*

厦门大学化学化工学院 谱学分析与仪器教育部重点实验室 福建厦门 361005

同分异构体的鉴别与分离一直是有机化合物分析的难题,使用色谱、离子迁移谱与光谱、质谱联用的手段对同分异构体进行区分在科学研究中较为普及^{1,2},然而使用色谱等手段对样品进行分离的方法常常需要进行样品前处理,降低了检测效率,使用质谱技术对同分异构体进行直接分析鉴别逐渐成为趋势。

激光解吸/激光后电离质谱 (laser desorption/laser postionization time-of-flight mass spectrometry, LDPI-TOFMS)作为快速分析的质谱手段,可以对多种固体样品进行快速分析,灵敏度高、取样量少、谱图清晰简洁,通过调节两束激光的能量与后电离激光的波长可以控制同分异构体谱峰信号的结果以达到区分鉴别的目的³。

本文以对 9,10-蒽醌与 9,10-菲二酮两种醌类同分异构体的分析为例,使用激光解吸/激光后电离质谱对同分异构体进行检测,实验获得的谱图清晰简洁,样品分子离子峰与特征峰较为明显,对两种同分异构体的质谱图进行谱图解析,在同一能量条件下获得了差异明显的谱图信息。作为对照,使用电子轰击源质谱 (electron impact mass spectrometry, EI-MS)、电喷雾质谱 (electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)、常压耦合化学电离源质谱 (atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, APCI-MS)对两种样品进行分析,在质谱图中无法区分两种同分异构体或者获得分子离子信号,体现了激光解吸/激光后电离质谱对醌类同分异构体检测的优越性。

关键词: 激光; 质谱; 醌类; 同分异构体

参考文献

1. J. V. Headley, K. M. Peru, M. P. Barrow. Mass Spectrometry Reviews, 2009, 28(1):121.
2. C. Laphorn, F. Pullen, B. Z. Chowdhry. Mass Spectrometry Reviews, 2013, 32(1):43-71.
3. S. M. Stow, T. M. Onifer, J. G. Forsythe, H. Nefzger, N. W. Kwiecien, J. C. May, J. A. McLean, D. M. Hercules. Analytical Chemistry, 2015, 87(12):6288-96.

顶空-气相色谱/质谱联用法测定烟标印刷胶印油墨中 3 类

VOCs 残留控制物

李莹¹, 王玉¹, 李海山², 路萍^{1,*}

1.昆明理工大学, 云南 昆明 650504;

2.昆明瑞丰印刷有限公司, 云南 昆明 650217

目的 基于顶空-气相色谱/质谱联用(HS-GC-MS)法建立了同时测定烟标印刷胶印油墨中 3 类 VOCs 残留控制物的方法。**方法** 选取烟标中所使用的 5 种胶印油墨, 经胶版、凹版两种对比优化打样方式后取平衡时间 80℃、平衡时间 45min 静态顶空样品萃取处理, 被测组分经 GC-MS 全扫描模式采集, 以保留时间和选择离子定性分析, 外标法定量分析。结果表明: 优化条件下, 3 类 VOCs 共有 26 种组分, 所有组分在 41min 内实现分离, 且分离度明显。26 种 VOCs 呈现良好的线性关系, 相关系数(R^2) ≥ 0.9965 ; 检出限(LODs, S/N=3)范围为 0.001~0.210 mg/m², 定量限(LOQ, S/N=10)范围为 0.003~0.680 mg/m²; 低、中、高 3 个加标水平下回收率在 82.0%~119.7%之间, 相对标准偏差(RSD) $< 5.7\%$ (n=5)。结论 该方法快速高效, 灵敏度高, 线性范围广, 准确耐用, 适用于实际烟标印刷中印品溶剂残留控制物的监测, 有望为卷烟企业的限量标准提供可靠依据。

关键词: 顶空-气相色谱/质谱联用法; 烟标印刷; 胶印油墨; VOCs 残留控制物;

参考文献

1. J.Li, L.Sun and M.N.Jin, J.Chromatography, **2019**, 37, 177-182.
2. N.Zhao, J.C. Liang and L.Y.Shi, J.Chromatography, **2019**, 37, 313-318.
3. P.P.Li, J.Cheng and Y.Le, J.Instrumental Analysis, **2015**, 34, 421-427.
4. Y.Tang, J. West China Journal of Pharmacy, **2019**, 34, 62-66.

常压离子化技术在化学反应研究中的应用

那娜*

北京师范大学, 化学学院, 北京, 100875

化学反应广泛涉及人类生产生活、环境、工业能源等各个领域, 对其进行较为深入研究将对人类发展、科技进步、能源工业改善、环境保护等都具有重要意义。然而化学反应种类繁多, 设计多种复杂机理, 并且重要中间体较难捕捉分析, 一直是人们对于机理研究的重要障碍。目前, 多种基于常规光谱、质谱、色谱技术对于化学反应研究方法, 一般都需要样品前处理, 或通过特征信息间接表征反应过程,^[1-3] 很难直接快速地获取反应过程中的实时变化信息, 更难发现重要反应中间体, 对于复杂反应机理研究并不是一个有效的手段。近年来, 常压离子化技术发展迅速, 逐渐成为一种非常有效的样品直接快速离子化/检测平台, 因而在化学反应实时监测研究中将体现出其独特的势。基于该类技术, 针对气相、液相、固相不同存在状态的样品及相关化学反应体系, 我们课题组先后构建了不同解吸附、离子化性能和构型的常压离子化装置, 并将其用于对应化学反应过程的监测和研究。在研究中, 我们不仅发现和监测了反应物和中间体随反应进行而产生的分子结构和含量的变化信息, 还发现并记录了反应过程中某些重要的中间体的结构变化信息。^[4,5] 进而, 在相应离子的含量和结构变化研究的基础上, 借助在线监测手段, 记录了各种物质随反应进行而展示的动力学变化过程。此外, 还结合紫外光谱、荧光光谱等多种表征手段及计算化学方法, 对以催化反应为例的反应进行了较为详细的研究, 进而合理解释了反应机理过程。该部分工作, 为复杂反应体系的研究提供了直接获取分子变化信息和动力学过程信息的有效手段, 并将对于化学生成、能源工业、环境生命过程等领域的研究法发展起到推动作用。

关键词: 常压离子化, 电喷雾, 反应监测, 机理研究, 动力学过程

参考文献

1. X. Shen, Y. Wang, Y. Zhang, J. Ouyang, N. Na*, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28, 1803286.
2. X. Shen, Y. Zhang, J. Sun, H. Lu, J. Ouyang, N. Na*, *Chem. Sci.*, 2019, 10, 6113-6119.
3. H. Ren, Z. Long, M. Cui, K. Shao, K. Zhou, J. Ouyang, N. Na*, *Small*, 2016, 12, 3920-3924.
4. Y. Wang, M. Sun, J. Qiao, J. Ouyang, N. Na*. *Chem. Sci.*, 2018, 9, 594-599.
5. Y. Wang, J. Sun, J. Qiao, J. Ouyang, N. Na*. *Anal. Chem.*, 2018, 90, 14095-14099.

一种基于多电荷态离子源的 MS 和 AMS

姜山^{1, 2*}

1、中国原子能科学研究院

2、启先核科技有限公司

由于地质、环境、材料、生命和考古等学科发展的，对无机和同位素质谱（MS），对加速器质谱（AMS）在测量灵敏度、测量精度、快速和小型化等方面需求不断增加。目前，无机 MS 的最低检测线为 10^{-12}g/g ，同位素 MS 的丰度灵敏度 10^{-8} 和 AMS 的丰度灵敏度 10^{-15} 都不能够满足应用研究的需求。

本工作是在分析了影响 MS/AMS 测量灵敏度、测量精度的基础上，在多电荷态离子源的发展和应用的的前提下，首次提出了：基于多电荷态离子源（MCI）的无机/同位素 MS（MCI-MS）和 基于 MCI 的 AMS（MCI-AMS）。理论分析和初步的实验数据表明：MCI 第一、无分子本底干扰，第二、具有压低同量异位素本底的能力，第三、离子能量高有利于鉴别和排除多种本底，第四、质量与电荷态比值小（质核比 M/q ）有利于仪器小型化等优点。对于无机和同位素的 MCI-MS 分别可以达到 10^{-17}g/g 的最低检测限和 10^{-14} 的丰度灵敏度。对于 MCI-AMS 的丰度灵敏度可以达到 10^{-16} - 10^{-17} 范围。

本报告内容包括：

- 1、影响 MS/AMS 灵敏度的主要因素；
- 2、MCI-MS/AMS 的原理；
- 3、MCI-MS/AMS 装置的结构设计；
- 4、MCI-MS/AMS 的性能和设计指标。

关键词： 多电荷态离子源；测量灵敏度；测量精度。

Pseudo MRM Mode on the “Brick” Mass Spectrometer Using the Grid-SWIFT Waveform

Ting Jiang¹, Zuqiang Xu¹, Wei Xu^{1,*}

2. School of Life Science, Beijing Institute of Technology, Beijing Post 100081, China

weixu@bit.edu.cn, 13426308123.

ABSTRACT: Besides portability and increasingly improved performances, the ability of screening target analyte from complex compounds is a crucial function of miniature mass spectrometers, especially for in-situ analysis. Selected reaction monitoring (SRM) and multiple reaction monitoring (MRM) operation modes are the most widely used MS operation methods for target analyte quantitation. As a continuous effort to improve the analytical performances of the “brick” mass spectrometer built in house, pseudo SRM and MRM modes were realized on the linear ion trap mass analyzer in the device. A broadband excitation waveform in both time and frequency domains, namely the Grid-SWIFT waveform, was constructed and compared with the conventional SWIFT waveform. By isolating target ions during the ion introduction period using the Grid-SWIFT waveform, target ions could be efficiently accumulated inside the ion trap without experiencing space charge effects and interferences from non-target ions in the samples. As a result, not only the detection sensitivity of the target analyte could be increased, but also the quantitation accuracy over a relatively wide concentration range could be improved.

KEY WORDS: Miniature Mass Spectrometer, Grid-SWIFT waveform, Pseudo MRM mode, Target Analyte quantitation

REFERENCES

1. Jiang, T.; Zhang, H.; Tang, Y.; Zhai, Y.; Xu, W.; Xu, H.; Zhao, X.; Li, D.; Xu, W. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 5578-5584.
2. Zhai, Y.; Feng, Y.; Wei, Y.; Wang, Y.; Xu, W. *Analyst* **2015**, *140*, 3406-3414.
3. McLuckey, S. A.; Goeringer, D. E.; Glish, G. L. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1455-1460.
4. Goeringer, D. E.; Asano, K. G.; McLuckey, S. A.; Hoekman, D.; Stiller, S. W. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 313-318.
5. Guan, S.; McIver Jr, R. T. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5841-5846.

A New Faraday Tray Charge Detector for Ion Trap Mass Spectrometer

Yang Tang^{1§}, Qian Xu^{1§}, Wei Xu^{1,*}

1. Department of Biomedical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

ABSTRACT: An ion trap mass spectrometer is conventionally featured with electron multiplier as its detector. However, the electron multiplier can only work in pressures below 10^{-2} torr with a high voltage supply¹, which is hard to use and cost high compared to faraday device. Charge detectors were used to detect large biomolecular ions, whose electronic noise level equivalent to ~ 100 electrons with a cooling on the detector electronics^{2,3}. But the circuit limit the bandwidth of ~ 100 Hz, which is narrow for high speed small ions. In this work, we provide a new design faraday tray charge detector with a gain of 10^{10} and bandwidth of 4.6kHz, whose noise level is ~ 100 electrons. And also, we measure MRFA, PEG and Cytochrome C ions using the detector, which is 50 times less sensitive than that of electron multipliers, under the same circumstance.

KEY WORDS: electron multiplier, faraday tray charge detector, gain, bandwidth, noise level.

REFERENCES

1. Jiang, T.; Zhang, H.; Tang, Y.; Zhai, Y.; Xu, W.; Xu, H.; Zhao, X.; Li, D.; Xu, W., A “Brick Mass Spectrometer” Driven by a Sinusoidal Frequency Scanning Technique. *Analytical Chemistry* **2017**, 89 (10), 5578-5584.
2. Peng, W.-P.; Lin, H.-C.; Chu, M.-L.; Chang, H.-C.; Lin, H.-H.; Yu, A. L.; Chen, C.-H., Charge Monitoring Cell Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2008**, 80 (7), 2524-2530.
3. Chen, C.-H.; Lin, J.-L.; Chu, M.-L.; Chen, C.-H., MALDI Ion Trap Mass Spectrometer with Charge Detector for Large Biomolecule Detection. *Analytical Chemistry* **2010**, 82 (24), 10125-10128.

热表面电离质谱仪离子源离子传输透镜设计

袁祥龙, 翟利华, 李志明*, 沈小攀, 徐江
(西北核技术研究所, 西安 710024)

热表面电离质谱仪 (TIMS, Thermal ionization Mass Spectrometry) 因其具有较好的测量准确度和精密度而被广泛的应用于核科学、地质学等领域多种同位素比值的测量^[1-4]。离子传输透镜是热表面电离质谱仪的关键部件之一, 其作用是将离子源区产生的离子加速至数 KeV 并聚焦至源狭缝位置。因为热表面电离质谱仪源狭缝后端的传输效率接近 100%, 所以离子传输透镜的传输效率高低直接决定了仪器的探测灵敏度高低^[5]。同时由于离子传输透镜直接决定了源狭缝位置离子束的相空间分布, 因此也就会影响到离子束在仪器聚焦平面处的象差大小, 亦即会间接影响到仪器的分辨率、丰度灵敏度等关键指标。

热表面电离质谱仪离子源可分为单带、双带或三带的结构。双带离子源离子化效率要比单带和三带离子源高, 但由于其离子在热表面的发射方向与离子传输透镜主轴不重合导致其离子光学设计要比单带、三带更复杂。一般而言, 能够应用于双带的离子传输透镜往往可以兼容于单带和三带。因此, 本文针对双带离子源结构进行了离子传输透镜的设计。

基于离子光学原理和 SIMION8.1 仿真, 设计的离子传输透镜主要由拉出电极、聚焦电极、偏转电极等结构组成。统计结果表明, 对于宽 0.2 mm 的源狭缝, 该离子传输透镜可以实现约 74% 的传输效率, 同时通过源狭缝的离子束相空间比较集中, 其水平发散角度在 1 度以内。

关键词: 热表面电离质谱仪, 离子传输透镜, 传输效率

Email: lizhiming@nint.ac.cn

参考文献

1. M. Touboul, R. J. Walker. International Journal of Mass Spectrometry. **2012**, 309, 109-117.
2. Yoko Saito-Kokubu, D. Suzuki, Chi-Gyu Lee, et al. International Journal of Mass Spectrometry. **2012**, 310, 52-56.
3. M. Paul, L. Bridgestock, et al. Analytica Chimica Acta, **2015**, 863, 59-69.
4. K.R. Bermingham, R.J. Walker, E.A. Worsham. International Journal of Mass Spectrometry. **2016**, 403, 15-26.
5. A. Basak, R. K. Bhatia, V. K. Yadav, et al. International Journal of Mass Spectrometry. **2017**, 423, 33-38.

微秒脉冲辉光放电与气体辅助激光电离双源飞行时间质谱用于固体 样品直接分析

马思媛, 杭乐, 徐周毅, 杭纬*

(厦门大学化学系, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 福建, 厦门, 361005)

固体样品分析在地质、冶金、电子、环境、空间探索和半导体工业等领域具有极其重要的地位, 现阶段针对固体样品的质谱分析法主要有溶液分析法和固体直接分析法。溶液分析操作繁琐、耗时, 又容易引入污染。而固体直接分析法通过电离技术直接将样品离子化, 再经由质量分析器进行分析, 具有无需样品前处理、样品消耗量小、分析速度快等优势。在利用质谱法对固体样品直接分析时, 辉光放电源与激光电离源各具优势: 辉光放电源可实现固体样品的总成分分析及纳米级薄层分析, 激光电离源可实现样品的微区分析和三维成像分析。基于两者优势, 本研究研制了一台微秒脉冲辉光放电与气体辅助激光电离双源飞行时间质谱用于固体样品中元素的直接分析, 仪器装置如图 1(a) 所示。本研究通过采用脉冲电源替代传统辉光放电中的直流电源、引入低压氦气作为激光电离源的辅助气体等方式, 有效解决了传统辉光放电电离质谱与高功率激光电离质谱背景干扰大的问题¹。此外, 借助这两种离子源对大多数元素的灵敏度相当的优势^{2,3}, 将该质谱仪用于固体样品的无标半定量分析, 通过将两种离子源的结果进行比较可获得准确的无标半定量分析结果。将该质谱仪用于铁基标样和铜基标样中元素的分析结果如图 1(b)(c) 所示, 结果显示测定浓度与标准浓度成正比关系, 说明了该仪器在固体样品无标半定量分析中的可靠性。

基于准分子激光器的气溶胶质谱仪研制

杜绪兵¹, 陈颖¹, 吕金诺², 汪晶晶², 侯志辉², 黄正旭¹, 高伟¹, 周振¹, 李磊^{1*}

1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632

2. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530

lileishdx@163.com

单颗粒质谱仪(Single Particle Mass Spectrometry, SPMS)作为气溶胶实时在线检测工具之一, 近十年来逐渐被作为气溶胶理化特性研究的重要手段。SPMS 是对单个颗粒的层面上进行粒径和成分分析, 因此 SPMS 常采用激光解析电离源, 在颗粒经过离子源中心瞬间, 脉冲激光器发射高能量密度的激光对颗粒进行解析电离。为了获得高能量密度的激光和减少离子形成的初始位置分散, 激光必须聚焦形成微小光斑。由于进样系统的发散性, 造成传输的距离越远, 颗粒束发散越大, 颗粒被光斑击中的几率越低, 进而导致了气溶胶颗粒分析效率低[1-2]。

本课题组长期致力于单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)的开发与应用, 为了进一步提高颗粒分析效率, 开发了超短的颗粒束传输系统。基于准分子激光器的快速响应特性, 通过改进真空结构设计、测径系统的以及新结构双极性脉冲延时引出飞行时间质谱的研制, 开发出了高检测效率的单颗粒气溶胶质谱仪系统(如图1)。该套系统能够扩大仪器的进样粒径范围, 提高样品的进样流量和测径速率, 实现了 150nm-5400nm 的气溶胶颗粒探测, 并适用于极低气溶胶浓度(PM2.5 浓度 $>0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$)环境下的颗粒物检测分析。本仪器颗粒物粒径检测速率最快可高达 500 个/s, 谱图解析速度最大可达到 200 谱/s, 打击效率高达 90%, 如图 2 所示。此外, 通过采用准分子激光器, 能够有效的解析传统 266nm 固体激光器难解析的某些颗粒物(如氯化钠、硝酸钠等), 可进一步扩展气溶胶质谱仪在成分分析方面的应用。

基于准分子激光器研制的气溶胶质谱仪具有:(1)传输检测效率高(2)时间分辨率高(3)质谱分辨率高(4)能够电离某些化学组成等优点, 对于特殊环境中(如工业工艺生产过程、核工业生产过程等)气溶胶监测与分析具有十分重要的应用和意义。

关键词: 气溶胶质谱; 准分子激光器; 传输效率; 高分辨

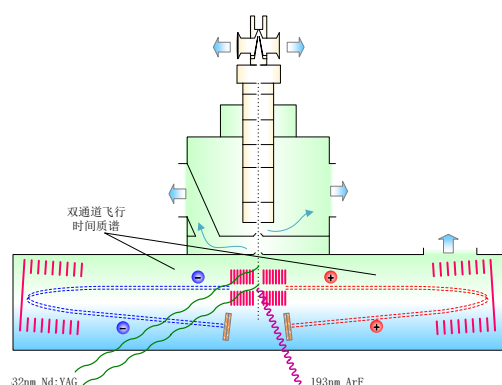


图1 快速检测单颗粒气溶胶质谱仪示意图

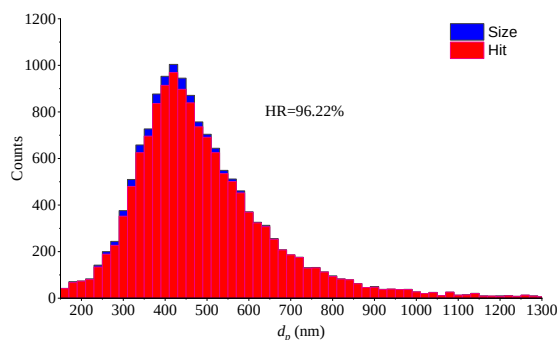


图2 空气打击率检测结果

参考文献

1. L. Li, M. Li, Z. -X. Huang, et al. *Atmos. Environ.*, **2014**, 94, 323-31.
2. N. -M. Donahue, J. -H. Kroll, S. -N. Pandis, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, **2012**, 12(2):24883-24931.

Effect of dodecapole electric field on the performance of linear ion trap mass analyzer

Fuxing Xu, Liang Wang, Mingfei Zhou, Chuan-Fan Ding
Institute of Mass Spectrometry, Ningbo University, 315211, Zhejiang, China

Abstract: The performance of semi-circular rod electrode linear ion traps with different dodecapole electric field components were investigated by both theoretical simulations and experiments. Different amplitude dodecapole field (A_6) components were added to the quadrupole field (A_2) by changing the ratio between the circular electrode radii and the electric field radii. The mass resolution gradually improved to a maximum of 1029 (full-width at half-maximum = 0.17) at $m/z = 175$ Da as A_6 decreased from $A_6/A_2 = 1.91\%$ to 0.03% , but when A_6/A_2 was negative, the mass resolution was seriously degraded. The experimental results coincide with those of the theoretical calculation. The collision-induced dissociation (CID) efficiency was also affected by the amount of A_6 , with $A_6/A_2 = 0.03\%$ giving the highest CID efficiency.

Keywords Linear ion trap, dodecapole electric field, mass resolution, collision induced dissociation, higher-order field

Acknowledgments: This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (21803013, 21773035) and China Postdoctoral Science Foundation (2018M632002).

References:

1. Douglas DJ, Frank AJ and Mao D. Linear ion traps in mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* 2005; 24:1–29.
2. Tallapragada PK, Mohanty AK, Chatterjee A, et al. Geometry optimization of axially symmetric ion traps. *Int. J. Mass Spectrom.* 2007; 264:38-52.
3. Wang YZ, Huang ZJ, Jiang Y, et al. The coupling effects of hexapole and octopole fields in quadrupole ion traps: a theoretical study. *J. Mass Spectrom.* 2013; 48:937-944.
4. Dang QK, Xu FX, Huang XH, et al. Linear ion trap with added octopole field component: the property and method. *J. Mass Spectrom.* 2015; 50:1400-1408.

常压质谱在药物-蛋白质相互作用机理研究中的应用

陈苏^{1,2}, 何兰², 欧阳津^{1*}

¹ 北京师范大学化学学院, 北京, 100875

² 中国食品药品检定研究院, 北京, 102629

药物和蛋白质相互作用的研究对于深入理解药物体内生物活性机制, 推动临床药物研发和指导精准合理用药意义重大, 是生命科学、药学和医学研究的重要课题。质谱作为一种快速、免标记和结构鉴定的强大工具, 在药物-生物大分子作用研究中日益收到人们的青睐。其中常压质谱技术是质谱领域近年来的重要突破, 由于装置简单、无须样品前处理, 特别是高通量的优势, 发展前景广阔。

我们课题组将解析电喷雾质谱 (DESI-MS) 结合超滤技术, 开发了一套高通量筛选药物-蛋白作用的平台, 只需在 2.3min 内即可从 15*3 个样本中筛选出与 AGP 蛋白高亲和力的配体^[1]。在此基础上我们将 DESI-MS 与蛋白质芯片技术结合, 成功实现了更高通量的快速筛选^[2]。我们还构建了一套比 DESI 电离方式更软, 装置更简单的文丘里常压超声喷雾质谱 (V-EASI-MS), 并借助液滴切割技术, 使其同时具备了可在线监测和高通量的属性。不仅可用于药物和蛋白质结合反应的实时定性检测, 评估亲和力大小^[3], 而且 2min 内便可完成 96 个血管紧张素转化酶抑制剂样品的高通量筛选工作^[4]。

上述方法在高通量筛选候选配体方面优势突出, 但不能直接获得非共价复合物的精确分子信息, 在作用机制研究和真实表征这种弱相互作用方面存在一定局限。最近我们又采用离子化条件更温和的冷喷雾质谱 (CSI-MS), 在低温条件下可更好的保存不稳定的分子间弱相互作用, 并成功获得了溶液状态下聚集诱导荧光自组装体系的完整分子结构信息, 为机理的研究提供了有效工具^[5]。基此平台我们深入探索了人参皂苷与 A β 蛋白非共价作用机制, 发现人参皂苷 6 位或 20 位的糖配基通过氢键与 A β 蛋白结合, 并得到了相对亲和力顺序: Rg1 $\approx$ Re > Rd $\approx$ Rg2 > Rh2, 原人参三醇。我们还将 CSI-MS 与多种光谱技术和理论计算相结合, 探索了气相和液相条件下酚酸类药物与溶菌酶的作用机制。不仅直接获取了复合物的化学计量比、亲和力、活性基团、结合位点和结合常数等关键信息, 而且评估了其分子结构组成、气相稳定性和蛋白质构象变化, 得到的结合信息更加丰富全面, 为药物-蛋白质作用机制的研究开拓了新思路。

关键词: 常压质谱; 药物分子; 蛋白质; 高通量分析; 机理研究

E-mail: jinoyang@bnu.edu.cn; Tel: +86-10-58802850

致谢: 本研究系国家自然科学基金 (21675014, 21974010) 资助支持

参考文献

1. X. Lu, B.M. Ning, D.C. He, L.Y. Huang, X.J. Yue, Q.M. Zhang, H.W. Huang, Y. Liu, L. He*, J. Ouyang*. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2014**, 25, 454-463
2. C.X. Yao, T. Wang, B.Q. Zhang, D.C. He, N. Na, J. Ouyang*. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2015**, 26, 1950-1958
3. N. Liu, X. Lu, Y.H. Yang, C.X. Yao, B.M. Ning, D.C. He, L. He*, J. Ouyang*. *Talanta*, **2015**, 143, 240-244.
4. N. Liu, Y. Liu, Y.H. Yang, L. He*, J. Ouyang*. *Anal. Chim. Acta*, **2016**, 913, 86-93
5. X.Y. Xu, J.P. Qiao, X.B. Deng, N. Na, J. Ouyang*. *J. Mass Spectrom.*, **2013**, 48, 961-968

T-Hg²⁺-T 及 TdT 介导的碱性磷酸酶的检测新方法

邢曦雯, 王静茹, 吴纯

生命科学技术学院, 广州市病毒学重点实验室, 暨南大学, 广州

碱性磷酸酶(ALP)是磷酸酶家族中最重要的一种水解酶, 其催化蛋白质, 核酸和其他小分子中的磷酸酯基团的水解。同时, 在临床中发现 ALP 表达异常与许多疾病的发生和发展有关。因此, 探讨检测 ALP 的通用性方法对于相关疾病的基础研究以及临床检验有着重要的意义。迄今为止, 已有多种方法用于 ALP 活性的监测, 包括荧光法、色谱分析法、比色法、表面增强拉曼散射、电化学和电化学发光等。末端脱氧核苷酸转移酶(TdT)是许多领域中广泛使用的工具酶, 其以无模板的方式在 ssDNA 的 3'-OH 末端随机添加脱氧核糖核苷三磷酸(dNTP)。在这项工作中, 我们基于 ALP, TdT 和胸腺嘧啶-Hg²⁺-胸腺嘧啶(T-Hg²⁺-T)结构的特征, 设计了一种多功能, 方便, 无标记, 高灵敏度的荧光增强检测方法, 用于 ALP 的活性检测。在 ALP 存在下, ssDNA-p 的 3'-磷酸基末端水解成羟基, 然后在含有 TdT 和 dTTPs 的混合溶液中的 3'末端羟基上加入 poly-T 尾。然后, 具有 poly-T 尾的 DNA 可以与 Hg²⁺相互作用形成稳定的 T-Hg²⁺-T 介导的金属 DNA 双链体, 这增强了 SG 的荧光强度。在最佳条件下, 该系统用于定量监测 ALP 活性, 动态范围为 0-2500mU mL⁻¹, 实际检测限可低至 0.025mU mL⁻¹。并且人血清样品和 MCF-7 细胞裂解物中 ALP 活性的测定表现出良好的传感性能, 表明其在生化研究和临床诊断中的潜在应用。同时, 该系统也可以应用于 TdT 和 Hg²⁺检测。

关键词: 碱性磷酸酶, 末端脱氧核苷酸转移酶, T-Hg²⁺-T 结构, 荧光增强

email: Xingxiwen@jnu.edu.cn; Tel: 15972110799

参考文献

1. J.E.Coleman. Structure and mechanism of alkaline phosphatase. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **1992**, 21(1), 441-483
2. Y.Liu, E.Xiong, X.Li, J.Li, X.Zhang, J.Chen. Sensitive electrochemical assay of alkaline phosphatase activity based on TdT-mediated hemin/G-quadruplex DNAzyme nanowires for signal amplification. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 87, 970-975
3. S.J.Li, C.Y.Li, Y.F.Li, J.Fei, P.Wu, B.Yang, J.Ou-Yang, S.X.Nie. Facile and sensitive near-infrared fluorescence probe for the detection of endogenous alkaline phosphatase activity in vivo. *Anal. Chem.* **2017**, 89(12), 6854-6860

用于低质荷比离子传输的射频四极杆导向装置的研制

贺飞耀¹, 赵忠俊², 段忆翔^{3,*}

1. 四川大学生命科学学院, 610064;

2. 四川大学化学工程学院, 610064;

3. 四川大学机械工程学院, 610064;

离子导向装置的主要作用是将带电离子高效率地传输到质量分析器, 是质谱系统的重要组成部分^[1]。质子转移反应质谱仪 (Proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS) 是用于在线监测痕量挥发性有机化合物 (VOCs) 的仪器^[2], 由于待测样品相对分子质量小, 因此针对该系统进行离子传输优化非常重要。四极离子导向结构简单, 传输效率高, 被广泛应用于具有大气压离子源的质谱仪中, 由于其对低质荷比离子存在歧视效应, 目前为止在 PTR-MS 中的应用并不常见^[3]。本工作采用软件仿真和实验测试相结合的方法对射频四极杆的传输特性进行系统探究。研究利用 SIMION 8.1 离子光学模拟平台^[4]对装置的运行环境进行仿真, 之后在自行搭建的测试平台上对装置的工作条件, 如气压、频率和电压幅值进行测试。结果表明, 仿真和测试具有较好的一致性, 装置有较宽的工作气压范围, 在 0.2~0.3 Pa 时最佳, 当频率为 3~4 MHz, 电压幅值 (V_{p-p}) 为 500 V 左右时, 装置对丙酮、甲苯等低质荷比 VOCs ($<100\text{ m/z}$) 的传输效率接近 76%, 且离子束直径 $\leq 0.7\text{ mm}$ 。

关键词: 离子传输; 射频四极杆; 质子转移反应质谱仪; SIMION

E-mail: yduan@scu.edu.cn Telephone: 028-85418180

中央高校基本科研经费(SCU2015c003)、 国家自然科学基金青年基金(21605107)

参考文献

1. 王健, 朱治祥, 邓柳林, 刘成园, 潘洋, 质谱仪离子导向装置的原理, 应用和进展, 质谱学报 33(3) (2012) 139-148.
2. W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research, International Journal of Mass Spectrometry 173(3) (1998) 191-241.
3. P. Sulzer, E. Hartungen, G. Hanel, S. Feil, K. Winkler, P. Mutschlechner, S. Haidacher, R. Schottkowsky, D. Gansch, H. Seehauser, M. Striednig, S. Jürschik, K. Breiev, M. Lanza, J. Herbig, L. Märk, T.D. Märk, A. Jordan, A Proton Transfer Reaction-Quadrupole interface Time-Of-Flight Mass Spectrometer (PTR-QiTOF): High speed due to extreme sensitivity, International Journal of Mass Spectrometry 368 (2014) 1-5.
4. D.J. Manura, D.A. Dahl, SIMION 8.0/8.1 User Manual: Covering SIMION Version 8.1. 0.31, Scientific Instrument Services, Incorporated 2011.