

2023 年 2 月，第 91 期



第 1 页

在氦气模式下使用安捷伦 ICP-MS 进行多种样品类型和多元素筛查

第 2-3 页

ICP-MS 用于锂离子电池制造材料中污染物的痕量分析

第 4-5 页

氦气模式 ICP-MS 结合 IntelliQuant 表征替代蛋白中的元素含量

第 6-7 页

使用 ICP-MS 痕量元素指纹图谱分析技术和 MPP 软件确认高价值印度茶叶的原产地

第 8 页

电池峰会：电池样品的前处理和分
析；全新 ICP-MS 出版物

在氦气模式下使用安捷伦 ICP-MS 进行多种样品类型和多元素筛查

安捷伦 ICP-MS 系统可用于分析难以想象的各种样品类型。在第 91 期安捷伦 ICP-MS 期刊中，我们介绍了 ICP-MS 在锂离子电池制造以及替代（非动物性）蛋白来源开发中的应用。

在这两种应用中，监测各种痕量和高浓度元素的含量对于了解污染物的来源及其对最终产品性能和安全性的影响至关重要。由于样品基质复杂多变，加上许多污染物元素含量较低，因此采用氦 (He) 池模式成为方法中必不可少的组成部分。

在使用痕量元素指纹图谱来区分样品的应用（例如帮助打击食品掺假现象）中，He 模式多元素分析也是关键步骤之一。在本期报告的研究中，使用 Agilent 7850 ICP-MS 和 Agilent MPP 化学计量学软件来鉴定高价值印度茶叶品种的原产地。



图 1. 配备 Agilent SPS 4 自动进样器的 Agilent 7850 ICP-MS — 用于典型样品类型常规分析的强大组合

ICP-MS 用于锂离子电池制造材料中污染物的痕量分析

Aimei Zou, Shuping Li, Chun-Hiong Ang, Vinay Jain, Abid Zainul, Yingping Ni, Tetsuo Kubota, Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

可充电锂离子电池

由于在便携式电子设备和电动汽车 (EVs) 中广泛使用, 对可充电锂离子 (Li-ion) 电池 (LIBs) 的需求正在迅速增长。与可再生发电相关的电池储能的需求也不断增长。就成本、容量、充电速度和使用寿命而言, LIBs 目前可提供最佳的综合性能。

LIB 由四部分组成, 即阳极、阴极、电解液和隔膜材料 (图 1)。在 LIB 充电过程中, 锂离子从阴极释放, 通过电解液迁移, 并储存于阳极中。放电过程中则反过来, 锂离子从阳极迁移到阴极。

LIB 电解液中使用六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4) 和高氯酸锂 (LiClO_4) 等各种锂盐。也使用双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 等盐类化合物以提高性能。

阴极活性材料 (CAM) 通常为锂结合氧化钴 (LCO)、镍钴铝氧化物 (NCA) 或镍钴锰氧化物 (NCM 或 NMC) 等过渡金属氧化物。阴极替代材料 (非含钴的氧化物) 包括磷酸铁锂 (LFP) 和锂锰氧化物 (LMO)。自 LIB 开发初期以来, 石墨几乎是所有 LIB 唯一的阳极材料, 其中锂离子存储于锂化石墨化合物 LiC_6 中。

LIB 的性能、使用寿命和安全性受阳极、阴极和电解液的电化学性质和组成的影响。因此, 监测这些组件及其制造原材料中的元素污染物对于生产质量控制和支持新电池材料的开发至关重要。

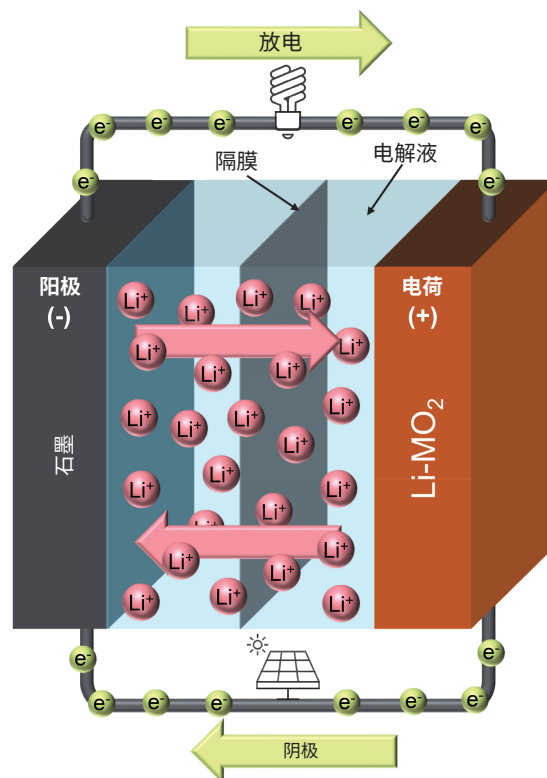


图 1. 锂离子电池示意图, 显示了充电和放电循环中 Li^+ 离子的迁移过程

LIB 原材料供应商和电池制造商需要准确的分析方法, 来测定 LIB 原材料和组件中的一系列元素, 例如 Fe、Ca、Mg、Cu、Zn、Si、Al 和 Na。中国标准方法 YS/T 928.4、GB/T 24533-2019、GB/T 26300-202 和 GB/T 26008-2020 目前将 ICP-OES 指定为测定污染物元素的推荐技术。阴极材料制造商的目标是将固体中的关键污染物元素 (Fe、Cu、Zn、Pb) 的浓度控制在个位数 mg/kg (ppm) 水平下。但是对于想尝试新型和先进电池材料研究所需的低浓度污染物定量的实验室, ICP-OES 无法提供足够低的检测限。

中国标准方法 GB/T 26125 指定 ICP-MS 为 Cd、Hg、Pb 等有害重金属分析的推荐技术之一。如果电池行业的分析人员能够使用 ICP-MS 的超低检测限和简单的谱图对其他污染物进行痕量级分析, 尤其是那些难以通过 OES 分析的污染物, 这将大有裨益。

使用安捷伦 ICP-MS 分析痕量污染物

所有安捷伦 ICP-MS 系统均配备超高基质进样 (UHMI) 气溶胶稀释功能, 可导入溶解固体含量高达百分水平的样品。UHMI 可减少分析前需稀释的样品量, 从而简化分析工作流程, 同时大幅减少基质抑制, 增强电离并减少光谱重叠。安捷伦 ICP-MS 系统还使用 ORS⁴ 碰撞/反应池 (CRC), 针对具有动能歧视 (KED) 的氦 (He) 碰撞模式进行了优化。He KED 使用一组一致的池条件去除了复杂多变的样品基质中的多个多原子离子重叠。

对于困难元素 Si、Ca 和 Fe 的高强度背景重叠, 可选的 H₂ 池气体管线可提供更有效的干扰控制 (图 2)。

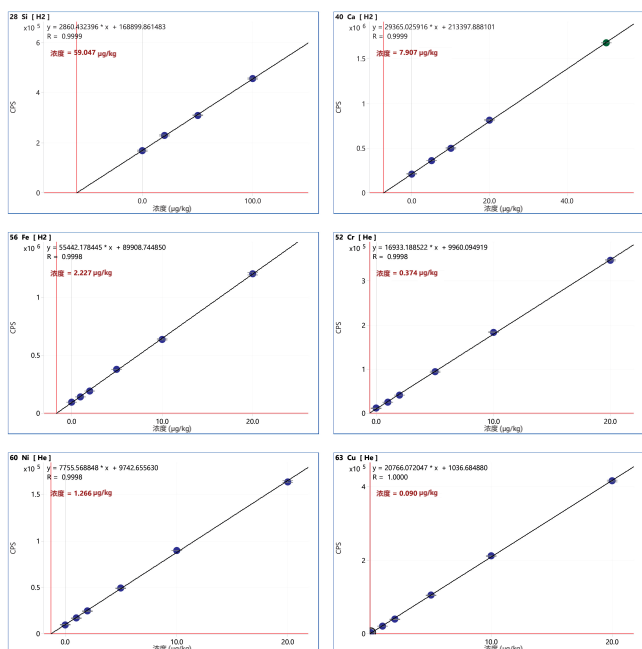


图 2. 使用 Agilent 7900 ICP-MS 测量的 LIB 电解质盐 LiFSI 中痕量元素污染物的标样添加校准

稳定的等离子体条件 (CeO/Ce 比值 < 1%)、UHMI 和 He KED 相结合, 可有效控制光谱重叠, 使安捷伦 ICP-MS 系统能够全面表征痕量级污染物 (图 3)^[2]。

He 模式快速扫描采集可为每个样品提供完整的质量数据, 每个样品仅需额外两秒的采集时间。快速扫描数据可鉴定未知污染物, 参见图 3 所示的 NCM 阴极材料。IntelliQuant 用于处理数据, 可提供无需特定元素标准品的半定量浓度。

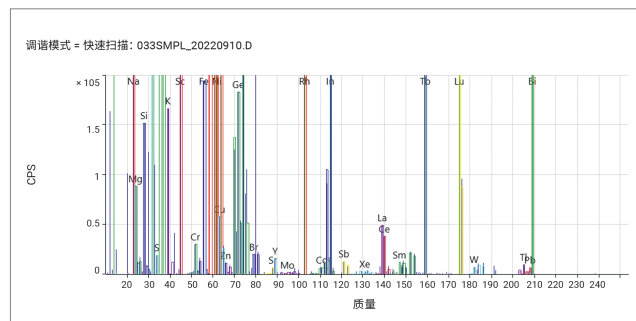


图 3. Agilent 7900 He 模式快速扫描谱图, 显示已溶解的 Li Ni Co Mn (NCM) 阳极材料中的痕量元素。强峰的元素包括 Co 和 Ni, 以及内标 Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu 和 Bi

串联四极杆 ICP-MS 可获得更低的检测限

单四极杆 7850 和 7900 ICP-MS 系统提供所需的低检测限, 符合 LIB 生产的现行行业要求。

对于高级电池制造以及新型材料和工艺的研究, Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 可提供更低的检测限。ICP-MS/MS 尤其适合分析受基质光谱重叠影响的分析物^[3]。

参考文献

1. Accurate ICP-MS Analysis of Elemental Impurities in Electrolyte Used for Lithium-Ion Batteries (锂离子电池电解液中元素杂质的准确 ICP-MS 分析), 安捷伦出版物, [5994-5363EN](#)
2. ICP-MS Analysis of Trace Elements in LIB Cathode Materials (锂离子电池阴极材料中痕量元素的 ICP-MS 分析), 安捷伦出版物, [5994-5509EN](#)
3. 利用 ICP-MS/MS 定量分析锂离子电池原料中的金属杂质, [5994-5341ZHCHN](#)

氦气模式 ICP-MS 结合 IntelliQuant 表征替代蛋白的元素含量

Peter Riles 和 Ed McCurdy, 安捷伦科技有限公司

替代（非动物性）蛋白来源

近期的安捷伦网络研讨会（发表于期刊第 90 期中^[1]）曾指出，对替代（非动物性）蛋白来源的需求预计将迅速增加。培养肉类是一种正在研究的潜在蛋白质来源^[2]，此外基于植物、真菌、藻类和昆虫蛋白的食品也正在开发或已经上市。

现有食品质量和安全法规（如 FDA EAM 4.7）中定义的样品前处理方法、分析技术和质量控制 (QC) 方案可应用于新型食品^[2]。但是，新的食品类型和制造工艺可能使消费者接触到现有法规可能未涵盖的未知污染物。因此，能够提供完整元素表征并准确测定所有受监管元素的分析技术对于食品生产商、监管机构和消费者来说将具有宝贵价值。

使用 He 模式 ICP-MS 进行元素筛查

无论是单四极杆还是串联四极杆系统，安捷伦 ICP-MS 仪器均包括极其稳定的等离子体 (CeO/Ce 比值 < 1.5%) 和 ORS⁴ (非常有效的氦气 (He) 碰撞模式，用于干扰控制) 的独特组合。稳定的等离子体可提供出色的基质分解，确保长期稳定性并大幅减少日常维护，同时还改善电离，减少多个光谱重叠的形成，并尽可能地减少基质抑制。

安捷伦 ORS⁴ 碰撞/反应池使用具有动能歧视 (KED) 的 He 模式，提供了一种简单、通用的方法来过滤除来源于基质的多原子离子。ORS⁴ 上的 He KED 提高了准确性，大幅减少了样品类型之间的差异，同时还可以获取所有首选同位素和许多二级或定性同位素以进行数据确认。



图 1. 蟋蟀等昆虫具有可持续发展的潜力，对环境的影响相对较低，可成为蛋白的替代来源

He KED 模式是 EAM 4.7 中唯一适用于单四极杆 ICP-MS 的池模式。由于反应池形成的反应产物离子可能产生数据错误的风险，因此禁用反应池气体模式。

在本研究中，使用 Agilent 7850 ICP-MS 分析四种替代蛋白，样品形式为细磨粉末：

- 蟋蟀蛋白粉
- 灵芝菇
- 杏仁粉
- 豆粉（鹰嘴豆）

样品在 HNO₃ 和 HCl 中微波消解。HCl 用于确保 Hg 等关键痕量元素的稳定性。7850 的标准 He 池模式可确保获得 V、Cr 和 As 等元素的准确结果，这些元素可能会与 Cl 的多原子离子发生重叠。

目前还没有针对替代蛋白食品的有证标准物质 (CRMs)。但这些新型食品的成分与传统食品相似，因此现有的 CRMs 可用于质量控制。参考文献 2 中报告的结果显示了四种代表性食品 CRMs 中 EAM 4.7 元素的准确回收率。表 2 列出了本研究涉及的四种替代蛋白样品中 EAM 4.7 分析物和矿物元素的测量浓度。

表 1. Agilent 7850 ICP-MS 浓度，EAM 4.7 中的规定元素（粗体）和四种替代蛋白中的矿物元素。除非另有说明，否则原始干燥样品的结果以 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 为单位

元素	蟋蟀蛋白	灵芝菇	杏仁粉	豆粉
Na (mg/kg)	3440	19.7	5.14	23
Mg (mg/kg)	1160	439	2880	1030
P (mg/kg)	9180	1030	5580	2490
K (mg/kg)	10100	1860	7190	8610
Ca (mg/kg)	1190	709	2370	522
Cr	173	15500	58.2	61.3
Mn (mg/kg)	36.6	82.4	25.3	14.7
Fe (mg/kg)	53.3	226	40.9	55.5
Ni	214	2590	716	2210
Cu (mg/kg)	29.1	4.71	10.8	8.34
Zn (mg/kg)	212	7.27	29.7	33
As	36.4	86.5	23.2	7.76
Se	387	47.2	26.3	133
Mo	730	75.7	439	679
Cd	11.8	138	12.1	0.709
Hg	2.87	52.2	1.58	1.14
Tl	3.19	2.18	3.3	0.867
Pb	80.5	209	12.2	14.2

参考文献 2 中的数据表明，安捷伦 ICP-MS 系统可准确分析各种食品样品基质中的 EAM 4.7 监管元素。7850 还可以采集整个质量数范围内的 He 模式快速扫描数据，每个样品只需额外两秒的采集时间。

快速扫描数据使用 IntelliQuant 进行处理，基本可提供每个元素的半定量结果，包括定量分析校准中不存在的元素。IntelliQuant 结果也能够以元素周期表“热图”的形式呈现，该图提供了每个样品的元素含量概览，如图 2 中的蟋蟀蛋白样品所示。

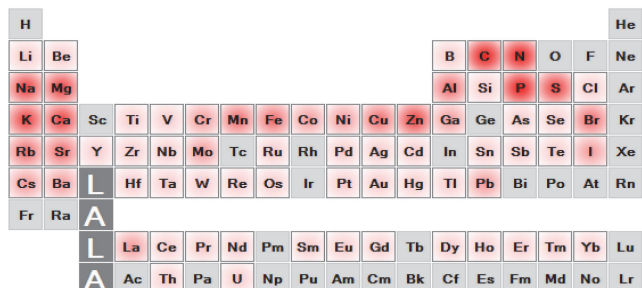


图 2. IntelliQuant 元素周期表热图，显示蟋蟀蛋白中 Cu 和 Zn 的含量相对较高（颜色较深）（参见表 1）

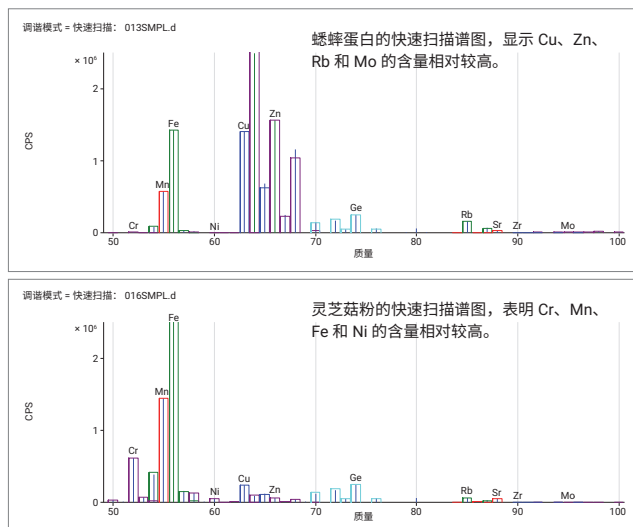


图 3. 蟋蟀蛋白（上）和灵芝菇（下）的快速扫描数据。快速扫描鉴定未知元素并利用同位素模板匹配确认鉴定结果。IntelliQuant 可提供半定量浓度，无需使用特定元素的标准品

快速扫描可收集每个质量数的数据，因此数据可用于测量元素的所有同位素。比较测量的快速扫描数据与理论同位素丰度模板，可以确认未知污染物是否存在（图 3）。对于大多数元素，定性同位素可用于确认主要或首选同位素的结果。

结论

Agilent 7850 ICP-MS 使用 He KED 池模式准确分析 EAM 4.7 中定义的监管元素。7850 还可以执行快速扫描元素筛查和 IntelliQuant 半定量分析，以表征新型食品的所有元素含量。IntelliQuant 的结果将有助于食品制造商和监管机构评估新食品类型的安全性。

参考文献

1. Nelson, J. McCurdy, E., 根据 US FDA EAM 4.7 对替代蛋白中的重金属和其他痕量元素进行 ICP-MS 分析，安捷伦出版物，5994-5303ZHCN
2. Nelson, J. 等，根据 EAM 4.7 ICP-MS 方法测定肉类替代品中的重金属和痕量元素，安捷伦出版物，5994-5181ZHCN

使用 ICP-MS 痕量元素指纹图谱分析技术和 MPP 软件确认高价值印度茶叶的原产地

Vinay Jain 博士, Shuofei Dong, Partha Sen, Prasenjit Kar, 安捷伦科技有限公司

食品掺假和元素指纹图谱分析

葡萄酒、果汁、橄榄油、蜂蜜、香料和茶等许多食品的价值与原产地或原产国密切相关。正因为这些产品具有高价值，因此成为许多欺诈行为的目标，例如虚假标签、掺假或掉包，监管机构和消费者可能难以辨别。

印度是仅次于中国的世界第二大茶叶生产国^[1]。在知名和广受欢迎的印度茶叶品种中，仅在孟加拉邦西部种植的大吉岭茶是最珍贵的品种，因此也成为造假目标^[2]。

食品生产商和监管机构借助元素分析技术来帮助鉴定高价值食品。许多因素会影响食品的元素含量，包括来自原产地土壤、水和当地农业实践的元素。这些元素提供的独特元素“指纹图谱”可用于确认高价值产品的来源^[3]。

ICP-MS 是元素指纹图谱的理想分析技术，因为它兼具高速、低检测限、宽元素覆盖范围和宽动态范围的优势。然而，之前使用 ICP-MS 进行分析会受到高含量和复杂食品基质的光谱干扰的阻碍，可能会导致某些痕量元素分析错误。

安捷伦 ICP-MS 仪器为应对痕量元素指纹图谱食品样品的分析挑战，提供了解决方案。该系统具有极其稳定 (CeO/Ce 比值低) 的等离子体，可提供出色的食品基质耐受性。无需重新校准或过多日常维护即可完成长时间的分析运行。安捷伦 ICP-MS 系统还包括一个 ORS⁴ 碰撞/反应池，针对使用氦气 (He) 池气体和动能歧视 (KED) 的多元素分析进行了优化。He KED 可大大降低常见的



图 1. 印度茶叶是一种高价值产品，可借助其元素指纹图谱鉴定原产地

多原子离子重叠干扰，因此即使在复杂多样、高含量的基质样品（如食品消解物）中，也能够获得更加准确的结果。稳定的等离子体和有效的 He KED 相结合，为更广泛的痕量元素提供了更可靠的结果，为区分样品提供了尽可能大的数据集。使用 Agilent Mass Profiler Professional (MPP) 化学计量学软件处理数据。

图 2 表明 Agilent 7850 ICP-MS 在区分印度茶叶品种原产地方面的能力。该图显示了基于 18 个“指示”元素的 3D 主成分分析 (PCA)，这些元素是从 68 个测量元素中鉴定出来的^[4]。

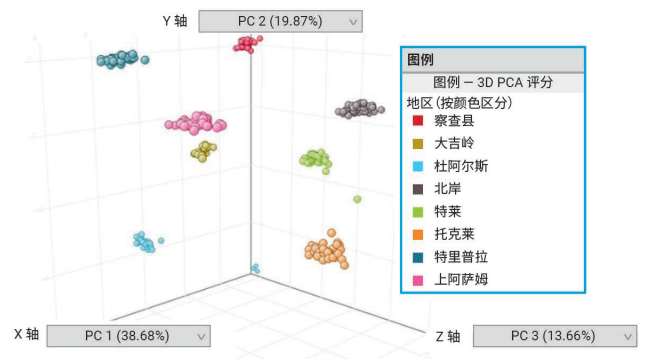


图 2. 3D 主成分分析基于使用 Agilent 7850 ICP-MS 测量的 18 种指示元素的浓度差异来区分 150 个茶叶样品的原产地区域

表 1. 24 个“未知”茶叶样品的实际和预测地理来源, 基于使用配备 SVM 和 LDA 预测模型的 MPP 处理的痕量元素图谱。所有茶叶均以高度确定性得到正确鉴定 (置信度接近 1)

样品名称	实际产地	SVM 预测模型		LDA 预测模型	
		预测产地	置信度	预测产地	置信度
未知样品 C1	察查县	察查县	0.907	察查县	0.986
未知样品 C2	察查县	察查县	0.910	察查县	0.967
未知样品 C3	察查县	察查县	0.907	察查县	0.977
未知样品 D1	杜阿尔斯	杜阿尔斯	0.912	杜阿尔斯	0.976
未知样品 D2	杜阿尔斯	杜阿尔斯	0.916	杜阿尔斯	0.966
未知样品 D3	杜阿尔斯	杜阿尔斯	0.905	杜阿尔斯	0.964
未知样品 Da1	大吉岭	大吉岭	0.886	大吉岭	0.981
未知样品 Da2	大吉岭	大吉岭	0.891	大吉岭	0.979
未知样品 Da3	大吉岭	大吉岭	0.906	大吉岭	0.980
未知样品 NB1	北岸	北岸	0.919	北岸	0.978
未知样品 NB2	北岸	北岸	0.921	北岸	0.989
未知样品 NB3	北岸	北岸	0.919	北岸	0.989
未知样品 T1	特里普拉	特里普拉	0.898	特里普拉	0.985
未知样品 T2	特里普拉	特里普拉	0.886	特里普拉	0.977
未知样品 T3	特里普拉	特里普拉	0.877	特里普拉	0.940
未知样品 Te1	特莱	特莱	0.902	特莱	0.980
未知样品 Te2	特莱	特莱	0.905	特莱	0.986
未知样品 Te3	特莱	特莱	0.911	特莱	0.983
未知样品 To1	托克莱	托克莱	0.884	托克莱	0.987
未知样品 To2	托克莱	托克莱	0.887	托克莱	0.981
未知样品 To3	托克莱	托克莱	0.895	托克莱	0.993
未知样品 UA1	上阿萨姆	上阿萨姆	0.901	上阿萨姆	0.985
未知样品 UA2	上阿萨姆	上阿萨姆	0.913	上阿萨姆	0.988
未知样品 UA3	上阿萨姆	上阿萨姆	0.910	上阿萨姆	0.985

元素图谱的主要变化在前三个维度中采集: PC1 (x 轴, 主要是由于 Sr、Ba 和 B 的差异), PC2 (y 轴, 主要是 Cs、La 和 Rb) 和 PC3 (z 轴, 主要是 Mo、Ce 和 Nd)。其中许多元素在原始茶叶样品中以 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 水平存在, 表明 7850 在痕量水平下能够提供准确分析的优势。

使用 126 个消解的茶叶样品构建了两个 MPP 类预测模型, 支持向量机 (SVM) 和线性判别分析 (LDA)。然后从八个不同区域随机选择剩余的 24 个样品, 并将它们作为未知区域的样品进行处理, 来测试模型。表 1 中的结果表明, 所有样品均以高度确定性得到正确鉴定 (置信度接近 1)。

结论

安捷伦 ICP-MS 系统具有独特而强大的功能, 可确认高价值产品 (包括茶叶等食品) 的地理原产地。7850 包括基质耐受 (低 CeO/Ce 比值) 等离子体、低检测限和出色的 He KED 池模式性能。

该组合允许在不同的样品中准确测定更广泛的低浓度痕量元素, 为使用 ICP-MS 和 MPP 进行元素指纹图谱分析提供了更完整、更可靠的数据集。

参考文献

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Commodities: Tea, accessed December 2022, [Tea | FAO | Food and Agriculture Organization of the United Nations](#)
2. Indian Chamber of Commerce, Sector: Tea, accessed December 2022, [Tea - Indian Chamber of Commerce](#)
3. Nelson, J., Hopfer, H., Authentication of Specialty Teas: An Application Note. *Food Qual. Safety*, **2018**, [Specialty Tea Authentication: An Application Note \(foodqualityandsafety.com\)](#)
4. Jain, V. et al., 使用 ICP-MS 和 Agilent Mass Profiler Professional 软件判别茶叶的原产地, 安捷伦出版物, 5994-4583ZHCN

电池峰会：电池样品的前处理和分析



可充电电池应用的快速增长使得人们越来越关注如何优化应用于整个行业（从测试原材料到电池回收）的分析方法。2022年12月，安捷伦科学家在 LCGC & Spectroscopy 主办的在线研讨会中，以电池行业样品的前处理和分析为主题进行了为期半天（2.5小时）的介绍。

Yuhong Chen 首先概述了锂离子电池 (LIBs) 的工作原理，使用的关键组件和材料，以及分析仪器在电池生命周期中的作用。

Greg Gilleland 介绍了通过 ICP-OES 对各种电池组件进行元素分析的方法细节和示例结果。Jenny Nelson 随后谈到了 ICP-MS 在分析 LIB 原材料和 LIB 回收组件中的痕量金属方面的优势。Jenny 还讨论了串联四极杆 ICP-MS 方法在测定 LIB 材料中更低水平的痕量元素杂质方面的潜力。

最后，Bartly Carlson 和 Shannon Coleman 讨论了电动汽车 (EV) 应用的泄漏检测，以及如何利用 GC 和 GC/MSD 分析 LIBs 中的膨胀气体、碳酸盐溶剂和添加剂。

现在即可在此注册观看自选峰会视频：[电池峰会：电池样品的前处理和分析 \(chromatographyonline.com\)](https://chromatographyonline.com)

最新的安捷伦 ICP-MS 出版物

- **应用简报：**使用 ICP-MS/MS 对 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 进行元素和颗粒分析)，[5994-5365ZHCHN](#)
- **应用简报：**利用飞秒激光剥蚀 (LA-)ICP-MS 对纯金属和合金进行元素分析，[5994-5540ZHCHN](#)
- **应用简报：**使用安捷伦 ICP-MS 分析锂离子电池阳极的元素杂质，[5994-5475EN](#)
- **应用简报：**锂离子电池电解液中元素杂质的准确 ICP-MS 分析，[5994-5363EN](#)
- **应用简报：**锂离子电池阴极材料中痕量元素的 ICP-MS 分析，[5994-5509EN](#)
- **应用简报：**利用 ICP-MS/MS 定量分析锂离子电池原料中的金属杂质，[5994-5341ZHCHN](#)

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2023
2023年1月5日, 中国出版
5994-5585ZHCHN
DE75840911

