

使用集成不连续采样(ISIS-DS)样品导入系统的安捷伦 7500cx 进行环境样品的快速分析

应用简报

环境应用

作者

Steve Wilbur
Agilent Technologies, Inc.
3380 146th Place SE, Suite 300,
Bellevue Washington, 98007
USA

Takeo Kuwabara and Tetsushi Sakai
Agilent Technologies
Tokyo Analytical Division
9-1 Takakura-cho, Hachioji
Tokyo 192-0033
Japan

摘要

通过配备最新的集成式不连续采样样品导入附件，并结合氦碰撞模式，安捷伦进一步改善了拥有八极杆反应系统(ORS)的7500cx ICP-MS的样品通量。使用这种方法，可以以大约75秒的样品间隔分析一整套30个或更多的元素，且符合USEPA标准的要求(质谱模式，三次重复，亚ppb的检出限)，并能有效地消除多原子干扰。文中给出了方法稳定性、干扰控制、准确度、精密度和洗脱等性能数据。该新系统可用于那些需要超高样品通量且样品体积有限的实验室(样品消耗可低至约每样品2.2mL)。



Agilent Technologies

引言

安捷伦集成样品导入系统 (ISIS) 结合恒流雾化器的高速提升特性或使用时间分辨采样的六通阀和样品环的不连续采样特性，都能够实现最高的样品通量。安捷伦始终致力于其产品的性能增强，ISIS 不连续采样 (ISIS-DS) 的设计进一步改善了其工作效率。研制成的增强型 ISIS-DS 采样模式更有利于发挥 7500cx ICP-MS 用单一碰撞池模式 (He 模式) 对环境样品的分析优势。这种新的操作模式能够实现符合 USEPA 规定的分析 (质谱模式、三次重复、亚 ppb 级检测限)，每次能分析 30 个或更多的元素，每个样品需要大约 75 秒时间。

ISIS 结构

图 1 是 ISIS 结构图。该图是典型的不连续采样结构，做了两处重要修改。第一个泵 (P1) 是大 ISIS 样品提升蠕动泵。第二个泵 (P2) 是标准的 7500 雾化器泵。

ISIS 提升泵 (P1) 位于阀的下游，将样品从自动进样器吸到样品环中。因而，样品环中的样品绝不会接触到蠕动泵管，由此限制了通常遇到的污染和记忆效应问题。当使用 Cetac 的 ASX-520 自动进样器 (大孔径 0.8 mm 采样针头) 时，这种高速、高容量的蠕动泵能够在大约 10 秒内完成清洗和将样品环填充。其它的改进是在阀和雾化器之间增加了一个三通，以便在线加入内标。通过减小阀和雾化器之间管线长度和直径，可以将打开阀 (注入样品) 到出现稳定信号的时间控制在 15 秒以内。300 μ L 的样品环足以满足 30 多秒的连续质谱模式的采集。较大的样品环可以用于实现任何需要的持续采集。样品采集完成后，阀门返回到负载位置，清洗排出所有残留的样品，并用干净的清洗溶液清洗雾化器和雾化室。信号返回到基线大约需要 15 秒，然后准备开始下一个分析 (图 2)。

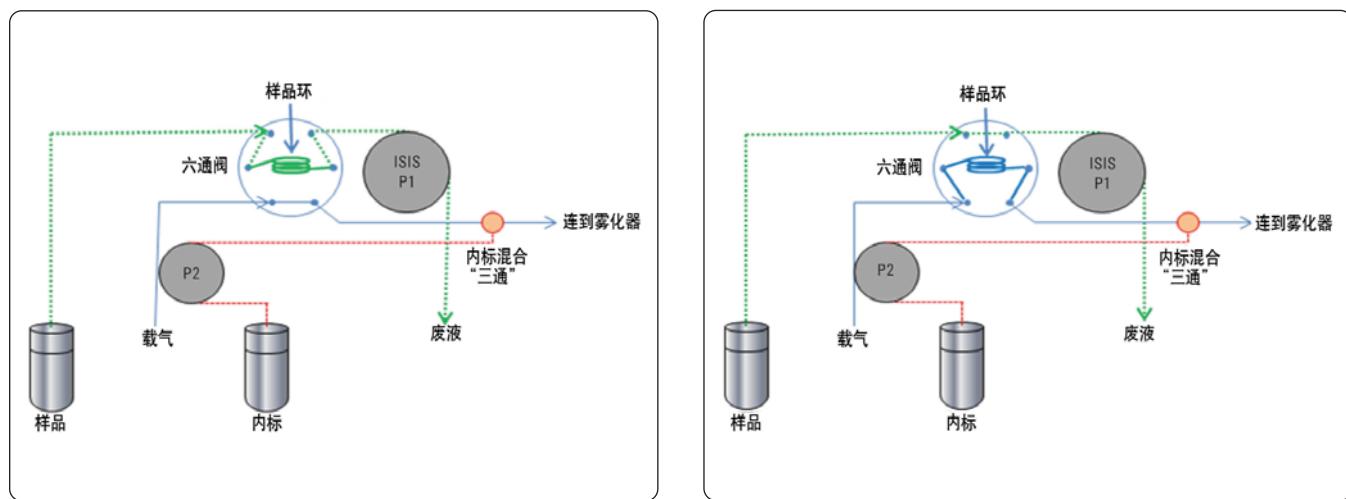


图 1. ISIS-DS 采样和在线内标加入系统结构图。左图阀处于“负载”位置，右图阀处于“注入”位置

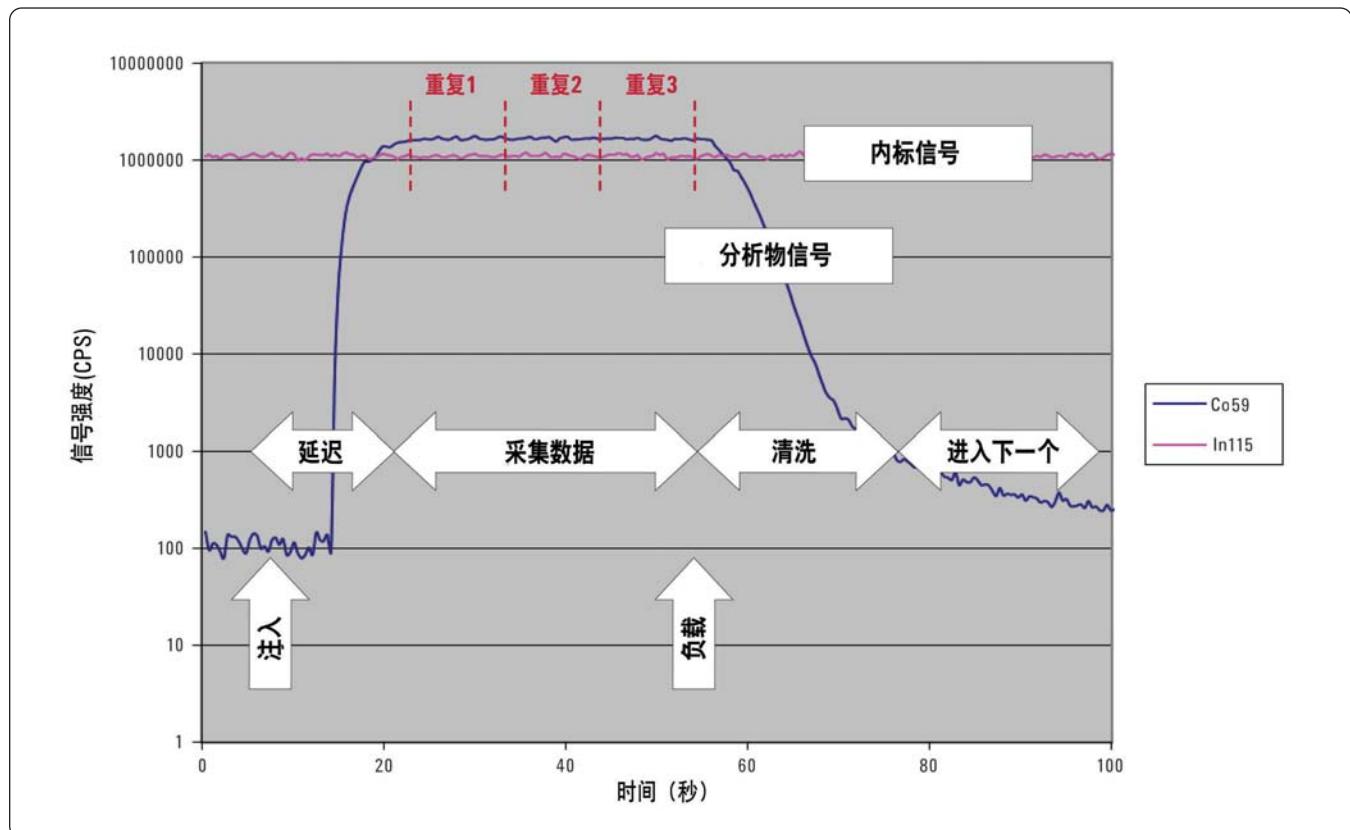


图 2. 不连续采样分析期间分析物和内标的谱图 (信号强度以对数表示)。Time 0 – 自动进样器针头给样品环取样, 10 秒时注入, 15 秒采集延迟, 30 秒采集, 10 秒清洗, 10 秒空转。总时间大约为 75 秒

实验

用图 1 显示的新型 ISIS-DS 采样模式和表 1 的样品采集条件, 在 4 小时 29 分钟时间内分析了 216 个样品。7500cx 在单一的池模式 (He 碰撞模式) 操作时, 由于不需要池气体的切换或要求稳定时间, 所以既很好的消除了多原子干扰, 又加速了样品的采集。¹ 分析按顺序首先是一组初始化校准纯溶液 (所有元素浓度为 0.1, 1, 10, 100 ppb), 接着是一组样品的重复分析 (n=26):

- 50 ppb 的校准检查溶液 (CCV)
- NIST 1643e 水样
- CCB (空白)
- USEPA 干扰检查溶液 – A(ICS-A)
- 空白
- USEPA ICS-AB (所有分析物都加入 100 ppb, 用以监控交叉污染)
- 空白
- 空白

¹ 与反应池 ICP-MS 仪器不得不采用多种池模式才能覆盖所有元素相比, 这是一个重要的优点。尽管不连续采样也可以用多种池模式, 但样品采集时间会显著增长, 同时也增加了运行时间和基体停留时间。如果在安捷伦八极杆反应系统中使用多种池模式, 小的池体积和非常快速的气体切换将会减少运行时间和基体停留。

表 1. ISIS/7500cx ICP-MS 在质谱模式不连续采样分析的采集条件

等离子体	耐用模式 – 1550W
雾化器	玻璃同心雾化器 (标准)
元素数目 (包括内标)	31
ORS 模式	He – 4 mL/min (单一模式)
每点积分时间	0.1s (所有元素)
每峰点数	1
重复次数	3
总采集时间 (3 次重复)	29s
样品环容积	300 μ L
样品环清洗和充满时间	10s
采集延迟 (从阀旋转到注入)	15s
稳定信号时间 (阀旋转到下次充满之前)	30s

结果

总运行时间和样品消耗

测量了样品的运行时间，每个样品大约 75 秒。通过对样品在分析前后的称重得出样品的总消耗，并计算得每个样品分析一次需要 2.2 mL。因此该方法可以用于样品体积有限的分析，由于样品用量少，所以废液处理成本也相应降低。样品消耗少也使得 ASX-520 能尽可能多地处理样品，同时也可以在需要时从一个 10 mL 自动进样器小瓶中通过智能排序自动进行重复分析。

稳定性

用内标监测了长期稳定性。图 3 是摘出的内标数据，结果表明，即使在 ICS-A 和 ICS-AB 重复注入 (总共 52 次) 之后，也没有出现向下漂移。在最高浓度基体的样品中，只有 ^{6}Li 出现了大于 10% 的基体抑制效应，整个采集期间，内标回收率变异大约在 $\pm 10\%$ 之内。在每 8 个样品组中测量一个 50 ppb 的 CCV 溶液，监测了校准稳定性 (图 4)。USEPA 对 CCV 回收率变异的限制范围是 $\pm 10\%$ 。测定的 CCV 没有超出此范围。事实上，在整个采集期间，几乎所有的 CCV 回收率变异都在 $\pm 5\%$ 之内。

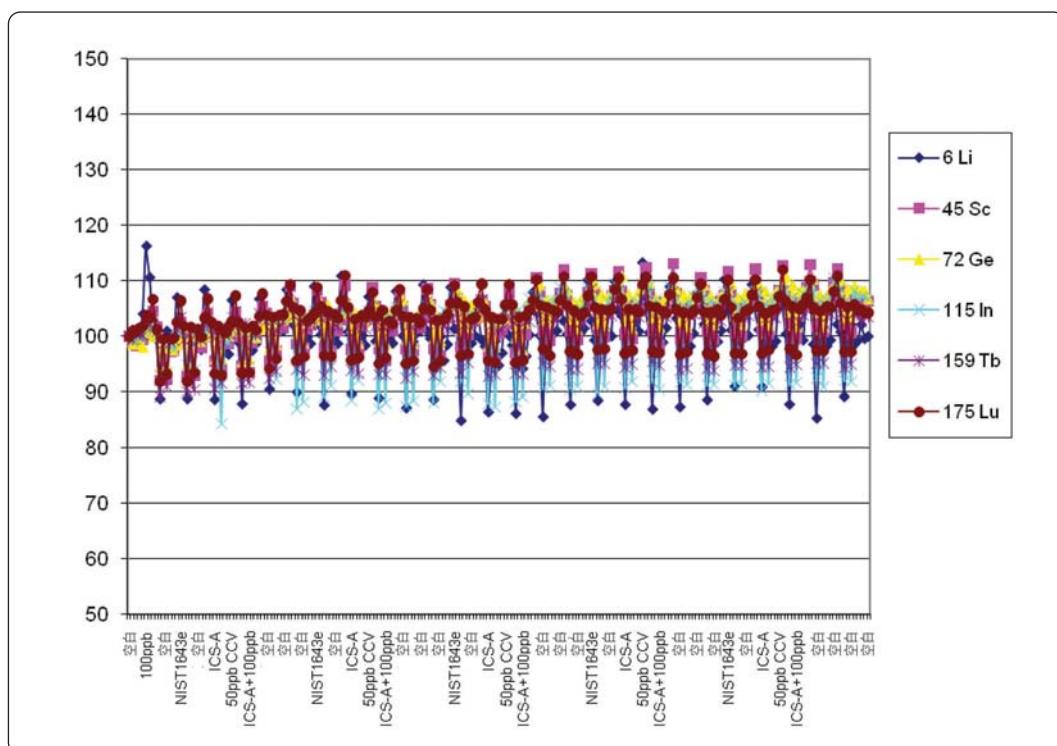


图 3. 内标回收率和所有 216 个样品校准空白的比较

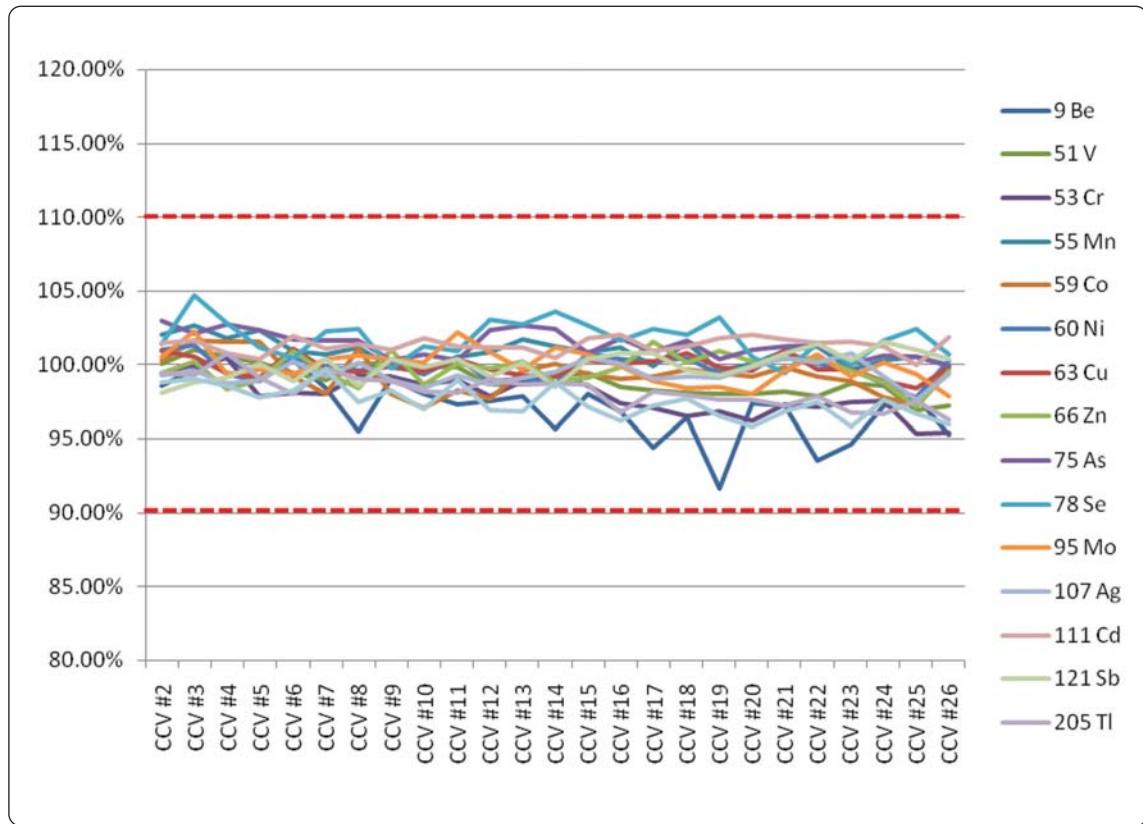


图 4. 整个分析期间 CCV 的回收率 (50 ppb)。USEPA 200.8 和 6020 方法规定的 CCV 范围是 $\pm 10\%$ (以红色显示)

准确度

通过重复测量 NIST 1643e 标准参考水样 ($n = 26$)，检测了长期准确度和精密度。结果列于表 2。回收率在认证值的 $\pm 10\%$ 之内或更好一些，大多数元素的相对标准偏差接近 1%。Be 和 Se 的 %RSDs 较高，因为所用的积分时间短，在氦模式中这些元素的计数率稍

低一些。如果这些元素需要更好的精密度或更高的计数，可以采用更长的积分时间。Se 如果需要极低检出限时 (亚 ppt 级)，建议采用氢气模式。由于 ORS 的快速切换时间，所以在 H2 模式测量 Se 只会增加大约 30 秒单个样品的分析时间。

表 2. NIST 1643e 水样的 26 次独立分析的精密度 (%RSD) 和平均回收率

质量/元素	平均测定值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	认证值 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)
9 Be	13.8	2.5	14.0	101.0
23 Na	22689.2	2.0	20740.0	109.4
24 Mg	7300.3	2.1	8037.0	90.8
27 Al	142.3	3.3	141.8	100.4
39 K	1837.8	1.1	2034.0	90.4
43 Ca	32170.1	0.7	32300.0	99.6
51 V	37.8	1.1	37.9	99.8
53 Cr	19.2	1.7	20.4	93.9
55 Mn	38.0	0.9	39.0	97.6
56 Fe	98.1	3.9	98.1	100.0
59 Co	28.8	0.7	27.1	106.4
60 Ni	59.2	0.8	62.4	94.9
63 Cu	23.2	0.8	22.8	101.9
66 Zn	70.0	0.5	78.5	89.2
75 As	54.3	0.9	60.5	89.8
78 Se	10.0	3.4	12.0	83.2
95 Mo	121.7	1.1	121.4	100.3
107 Ag	1.1	1.4	1.1	101.1
111 Cd	6.2	0.8	6.6	94.3
121 Sb	59.5	0.9	58.3	102.0
205 Tl	7.4	0.8	7.4	100.0
208 Pb	19.6	0.9	19.6	99.7

洗脱

在高样品通量应用中，洗脱常常是一个令人担忧的问题，尤其是对于高基体、各种不同类型样品的分析。为了评价每个元素的洗脱情况，对加标的 ICS-AB 样品进行测定之后立即接着测定两个空白样品。加标的 ICS-AB 溶液含所有校准元素，其浓度为 100 ppb，还有很高浓度的 Na, Mg, Al, K 和 Fe。测量 ICS-AB 之后立即测定空白，以此来确定其记忆效应。第二个空白测量的是任

表 3. 洗脱性能 (26 个 ICS-AB 加标 100 ppb 的平均值，每个样品测完后立即进行两次连续空白测定。使用 $1 - (\text{平均空白}/\text{ICS-AB 平均值})$ 作为减少百分比

质量/元素	ICS-AB 加标平均值	空白 1 平均值	平均 减少百分比	空白 2 平均值	平均 减少百分比
9 Be	94.9315	0.0199	99.979	0.0097	99.990
23 Na	96707.6923	19.6032	99.980	13.5090	99.986
24 Mg	79238.8462	14.2332	99.982	9.8046	99.988
27 Al	75758.0769	11.7913	99.984	7.8004	99.990
39 K	82694.2308	17.6441	99.979	13.2657	99.984
43 Ca	9092.8462	1.4105	99.984	0.9697	99.989
53 Cr	95.7327	0.0419	99.956	0.0441	99.954
55 Mn	94.8977	0.0132	99.986	0.0069	99.993
56 Fe	77021.9231	12.5122	99.984	8.0837	99.990
57 Fe	75266.5385	12.0863	99.984	7.7304	99.990
59 Co	106.8577	0.0140	99.987	0.0092	99.991
60 Ni	101.3692	-0.0161	100.016	-0.0129	100.013
63 Cu	98.5700	0.0163	99.984	0.0043	99.996
66 Zn	99.9350	0.0055	99.994	0.0011	99.999
75 As	95.8615	0.0290	99.970	0.0171	99.982
78 Se	94.0162	0.0841	99.911	0.0428	99.955
95 Mo	1862.3077	1.4281	99.923	0.6278	99.966
107 Ag	96.8769	0.0181	99.981	0.0098	99.990
111 Cd	104.0538	0.0134	99.987	0.0084	99.992
121 Sb	109.1346	0.2629	99.759	0.1077	99.901
205 Tl	93.4731	0.0339	99.964	0.0131	99.986
208 Pb	92.4704	-0.0175	100.019	-0.0241	100.026

何残留的拖尾（表 2）。总体来讲，在第一个空白之前，信号就已经降低了三个数量级 ($> 99.9\%$)，即使是高浓度基体元素也是如此。第二个空白表明几乎没有再降低，这说明就本工作设定的样品提升和洗脱程序而言，实质上已经达到了完全洗脱。即使是“粘性”元素，比如 Mo, Sb 和 Tl，也同样得到了高度洗脱。这样的洗脱水平与需要较长清洗时间的标准蠕动泵系统相当或更好一些。

结论

该简单实验得出的结果表明，使用安捷伦的集成样品导入系统，以质谱模式（与时间分辨模式相反）的不连续采样可以获得相当高的样品通量，适用于典型的 USEPA 标准的环境分析。本实验数据突出了该新方法当使用 ISIS 时，其稳定性、干扰控制、准确度以及洗脱性能轻易超出了 USEPA 的要求。

ISIS-DS 系统与其它不连续采样系统相比具有一些优点：与 ICP-MS 主机完全一体化，完备的集成软件，与工业标准 ASX 520 自动进样器兼容，不需要配备或更换真空泵以及相关的泵阀，极低的样品消耗 (~2.2 mL/样品)，还可将 ISIS 灵活用于其他兼容的样品导入任务，比如恒流雾化、自动稀释，或氢化物发生等。

更多信息

更多有关我们产品及其服务的信息请访问我们网站：

www.agilent.com/chem

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息，说明及规格如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司, 2009
中国印制
2009 年 3 月 11 日
5990-3678CHCN



Agilent Technologies