

使用 Agilent 7700x/7800 ICP-MS 按照美国 EPA 方法 6020A 对高基质样品进行简单可靠的分析

应用简报

环境

作者

Steve Wilbur、Craig Jones
安捷伦科技公司，美国



摘要

Agilent 7700x/7800 ICP-MS 集合了可消除多原子干扰单一碰撞池模式（氦运行模式）简单性的特点和独特的高基质进样系统 (HMI) 优良基质耐受性的特点。八极杆反应系统 (ORS) 池技术具有更高的灵敏度、比以往复杂高基质样品中更高效的干扰消除，这使得在常规分析中不需要任何反应池气体。如此有效的 ORS 下氦碰撞模式也就不需要任何干扰校正公式了。这两个因素重新定义了 ICP-MS 的易用性，消除了复杂样品多元素分析中最常见的两种误差来源。

本工作按照美国环境保护署 (EPA) 方法 6020A 对高基质土壤、水样、海水以及沉积物样品进行了具有挑战性的长达 15 小时的连续分析。Agilent 7700x ICP-MS 对于 6 个标准参考物质的标准值提供了极好的回收率，在整个连续分析过程中没有出现质量控制超标问题。



引言

美国 EPA 方法 6020A (07 年 2 月, 第 4 版) 适用于水样和废弃物提取液或消解液中 $\mu\text{g/L}$ 浓度的很多元素的测定。EPA 联合多实验室对 6020A 方法测定溶液和废弃物中 23 个元素进行了验证实验 (表 1)。

表 1. EPA 方法 6020A 最近验证的元素
* 化学文摘社登记号码

元素	CASRN*
铝 (Al)	7429-90-5
铟 (Sb)	7440-36-0
砷 (As)	7440-38-2
钡 (Ba)	7440-39-3
铍 (Be)	7440-41-7
镉 (Cd)	7440-43-9
钙 (Ca)	7440-70-2
铬 (Cr)	7440-47-3
钴 (Co)	7440-48-4
铜 (Cu)	7440-50-8
铁 (Fe)	7439-89-6
铅 (Pb)	7439-92-1
镁 (Mg)	7439-95-4
锰 (Mn)	7439-96-5
汞 (Hg)	7439-97-6
镍 (Ni)	7440-02-0
钾 (K)	7440-09-7
硒 (Se)	7782-49-2
银 (Ag)	7440-22-4
钠 (Na)	7440-23-5
铊 (Tl)	7440-28-0
钒 (V)	7440-62-2
锌 (Zn)	7440-66-6

然而, 该方法也可以用于分析能够满足项目数据质量目标的任何元素。和用于饮用水合规的方法 200.8 不同 [1], 方法 6020A 对 ICP-MS 技术最新进展 (比如用氦碰撞反应池 (CRC) 消除多原子干扰) 的使用就没有任何限制。因此, 方法 6020A 可以使用 Agilent 7700x/7800 ICP-MS 的氦模式有效地消除多原子干扰, 即使在更加复杂未知的样品类型中。

这对方法 6020A 非常重要, 因为该方法可以用于各种样品类型和浓度。表 2 列举了用方法 6020A 分析常规样品类型时所遇到的挑战。对于通常的环境基质, 几乎每个元素都存在着多种多原子干扰问题。没有一种反应气体可以同时消除所有这些干扰, 但氦模式具有这种通用性。它利用多原子 (干扰) 和单原子 (分析物) 离子之间的大小差别达到消除多原子干扰的目的, 因此不需要使用可靠性差的干扰校正公式。

表 2. 硝酸介质中含 Na, Ca, C, S, P, Cl 的混合基质对于质量 40 到 80 之间的元素存在的多原子干扰

同位素/元素	混合基质样品中常见的多原子干扰
⁴⁵ Sc	¹³ C ¹⁶ O ₂ , ¹² C ¹⁶ O ₂ H, ⁴⁴ CaH, ³² S ¹² CH, ³² S ¹³ C, ³³ S ¹² C
⁴⁷ Ti	³¹ P ¹⁶ O, ⁴⁶ CaH, ³⁵ Cl ¹² C, ³² S ¹⁴ NH, ³³ S ¹⁴ N
⁴⁸ Ti	³¹ P ¹⁶ O, ⁴⁸ CaH, ³⁵ Cl ¹⁴ N, ³⁷ Cl ¹² C, ³² S ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O
⁵⁰ Ti	³⁴ S ¹⁶ O, ³² S ¹⁸ O, ³⁵ Cl ¹⁴ NH, ³⁷ Cl ¹² CH
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁴ S ¹⁶ OH
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH, ³⁴ S ¹⁸ O
⁵³ Cr	³⁶ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹³ C, ³⁷ Cl ¹⁶ O, ³⁵ Cl ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹² CH
⁵⁴ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ⁴⁰ Ca ¹⁴ N, ²³ Na ³¹ P
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O, ²³ Na ³² S, ²³ Na ³¹ PH
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ca ¹⁶ OH
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ca ¹⁸ O, ²³ Na ³⁵ Cl
⁵⁸ Co	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH, ⁴³ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁵ ClH
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁷ Cl
⁶¹ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ OH, ³⁸ Ar ²³ Na, ²³ Na ³⁷ ClH
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ¹² C ¹⁴ N ³⁷ Cl, ³¹ P ³² S, ³¹ P ¹⁶ O ₂
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ₂ , ³⁶ Ar ¹² C ¹⁶ O, ³⁸ Ar ¹² C ¹⁴ N, ⁴⁸ Ca ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	³² S ¹⁶ O ₂ H, ³² S ₂ H, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁵ Cl, ⁴⁸ Ca ¹⁶ OH
⁶⁶ Zn	³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³⁴ S, ³³ S ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O
⁶⁷ Zn	³² S ³⁴ SH, ³³ S ₂ H, ⁴⁸ Ca ¹⁸ OH, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁷ Cl, ¹⁶ O ³⁵ Cl ₂
⁶⁸ Zn	³² S ¹⁸ O ₂ , ³⁴ S ₂
⁶⁹ Ga	³² S ¹⁸ O ₂ H, ³⁴ S ₂ H, ¹⁶ O ₂ ³⁷ Cl
⁷⁰ Zn	³⁴ S ¹⁸ O ₂ , ³⁵ Cl ₂
⁷¹ Ga	³⁴ S ¹⁸ O ₂ H, ³⁵ Cl ₂ H, ⁴⁰ Ar ³¹ P
⁷² Ge	⁴⁰ Ar ³² S, ³⁵ Cl ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂
⁷³ Ge	⁴⁰ Ar ³² SH, ⁴⁰ Ar ³³ S, ³⁵ Cl ³⁷ ClH, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ₂ H
⁷⁴ Ge	⁴⁰ Ar ³⁴ S, ³⁷ Cl ₂
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁴ SH, ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl, ³⁷ Cl ₂ H
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl
⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar
⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ₂ , ⁴⁰ Ca ₂ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ca, ³² S ₂ ¹⁶ O, ³² S ¹⁶ O ₃

此外，采用方法 6020A 分析的样品，其已溶解固体总量 (TDS) 可允许从低到高很宽的分析范围，一个分析序列可以覆盖所有的 TDS 范围。因此，ICP-MS 方法必须既能适应各种未知基质干扰，又能适应宽浓度范围的分析物；同时方法应简单可用，在事先对样品不了解的情况下也可以对其进行分析。Agilent 7700x/7800 ICP-MS 在系统配置上达到了很高的水准，它采用的是先进的氦碰撞模式技术 (ORS) 结合独有的高基质进样 (HMI) 系统 (标准配件)。

实验

按照方法 6020A 要求，对合同环境实验室常见代表性基质类型的样品序列进行了分析。分析序列有水样 (NIST, Gaithersburg MD, USA)、土壤和沉积物标准参考物质 (High-Purity Standards, Charleston SC, USA)，稀释 10 倍和 50 倍后对其进行分析，还有合成海水 (SPEX Certiprep, Metuchen NJ, USA) 和加标海水 (图 1)。另外，还分析了一组低含量标准物用以计算方法检出限 (MDL)。

单一初始校准之后，对共 156 个样品、标准品和空白进行分析，周期大约 15 个小时。每 10 个样品之后，自动运行连续校准空白 (CCB) 和连续校准验证 (中间点) 标准 (CCV)。按照方法 6020A 最近更新版的要求，每个 CCV 块中也分析低含量的 CCV (LLCCV)。

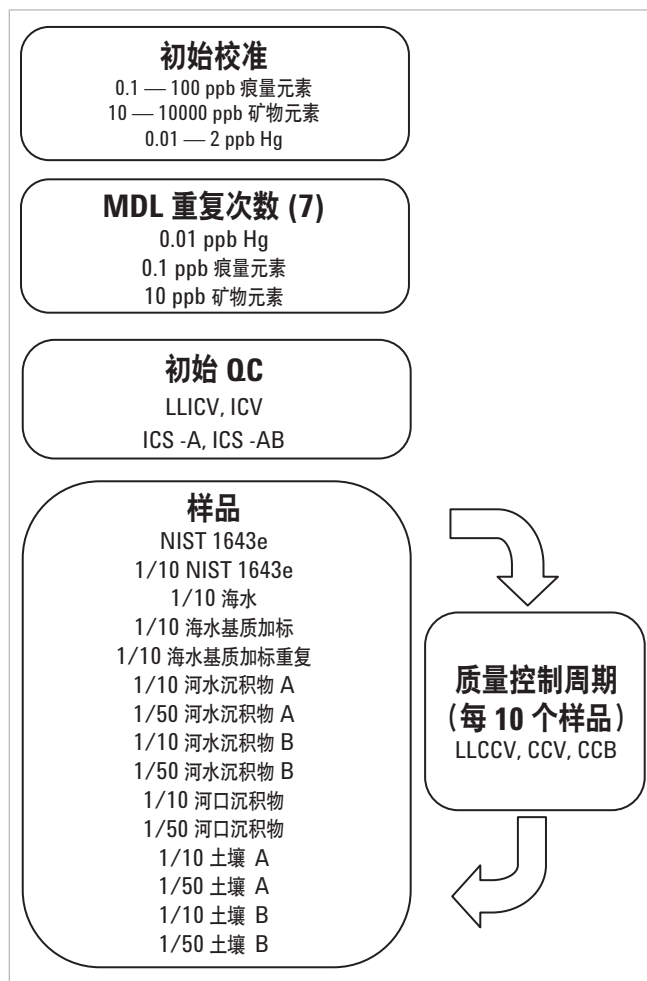


图 1. 按照 EPA 方法 6020A 的要求对混杂样品典型环境分析的模拟排序

仪器

Agilent 7700x ICP-MS 的操作条件采用标准耐用型等离子体 (CeO/Ce 小于 1%)，采用集成高基质进样系统有效消除高基质样品的基质抑制效应并保持长期稳定性 (表 3)。除了那些任何普通基质都不存在多原子干扰的低质量和高质量元素采用无气体模式之外，其它所有分析元素都采用氦模式。表 4 列举了每个元素的采集模式。

请注意，每个分析元素首选的是丰度最高的同位素，由于氦模式能够可靠消除干扰，所以无论样品基质如何，都可以使用相同的同位素，而且，对任何基质中的任何分析同位素都不用使用干扰校正公式。这就简化了复杂样品类型的方法建立。

表 3. ICP-MS 在无气体模式和氦模式下的操作条件 (*氦流速 (对于 Se 和 V) : 12 mL/min)

参数	数值	
	无气体模式	氦模式
入射功率 (W)	1550	相同
采样深度 (mm)	8	相同
雾化器泵速 (rps)	0.1	相同
载气 (L/min)	0.6	相同
稀释气体 (L/min)	0.4	相同
稀释模式	On	相同
提取 1 (V)	0	相同
动能甄别 (KED) (V)	3	4
池气体流速 (mL/min He)	0	4*

结果

方法检出限

表 4 给出的是 3 倍西格玛计算得到的方法检出限 (MDL) ($\mu\text{g/L}$), 在初始校准后立即测定一个低含量 (每个分析元素的含量大约为 MDL 的 3 - 5 倍) 的多元素标准, 测定 7 次, 然后进行计算。几乎所有元素都达到了几个到几十个 ppt 的 MDL, 明显低于通常对于这些元素的要求。即使对于常见的矿物元素 Na、K 和 Ca 也获得了几个 ppb 的 MDL。

表 4. 3- σ 方法检出限, 单位: $\mu\text{g/L}$ (ppb), 重复 7 次测定低标准溶液并进行计算

质量	元素	模式	MDL ($\mu\text{g/L}$)
9	Be	无气体	0.019
23	Na	He	2.134
24	Mg	He	0.582
27	Al	He	0.214
39	K	He	1.873
44	Ca	He	3.171
51	V	He	0.007
52	Cr	He	0.012
55	Mn	He	0.012
56	Fe	He	0.157
59	Co	He	0.004
60	Ni	He	0.011
63	Cu	He	0.012
66	Zn	He	0.028
75	As	He	0.013
78	Se	He	0.034
95	Mo	无气体	0.016
107	Ag	无气体	0.007
111	Cd	无气体	0.009
121	Sb	无气体	0.008
137	Ba	无气体	0.015
201	Hg	无气体	0.005
205	Tl	无气体	0.005
208	Pb	无气体	0.005
232	Th	无气体	0.009
238	U	无气体	0.004

低含量分析性能验证 — LLCCV

方法 6020A (2007 年 2 月) 提出了新的要求, 为了验证系统在整个分析排序周期中对报出限的样品进行连续准确测定的能力, 需要对一个低含量连续校准验证样品 (LLCCV) 进行分析。推荐的回收率控制限为实际值的 $\pm 30\%$ 。质量控制模块中包括一个带有 CCV 和 CCB 标准的 LLCCV 样品。LLCCV 中大多数元素的浓度为 0.5 ppb, 矿物元素浓度为 50 ppb (Na, K, Ca, Mg 和 Fe), Hg 浓度为 0.05 ppb。在 15 个小时期间 LLCCV 共测定了 5 次。5 次重复测定的 RSD 大多 $< 3\%$, 所有元素的回收率很容易达到 $\pm 30\%$ 之内 (大多在 $\pm 10\%$ 之内) (由于低含量污染问题, Hg 除外) (表 5)。这证明了 Agilent 7700x ICP-MS 具有优越的灵敏度和准确度, 以及超常的长期稳定性。

动态范围

为了提供最简单、最准确的分析，仪器的动态范围必须具有在不过度稀释或超范围结果的情况下足够分析常见样品的能力。表 4 确立了在典型环境实验室条件下几乎所有元素的几个 ppt 的动态范围的下限，这些数据已被表 5 中 LLCCV 回收率所验证。

表 5. 15 个小时连续分析期间重复测定低含量 CCV (LLCCV) 的精密度 (%RSD) 和准确度 (% 回收率)。*Hg LLCCV 明显存在污染问题，期望值 = 50 ppt

元素	平均值 n=5 (µg/L)	%RSD	回收率 (%)
Be	0.492	4.1	98.4
Na	43.146	11.0	86.3
Mg	48.160	0.9	96.3
Al	0.416	17.6	83.2
K	48.106	6.7	96.2
Ca	39.387	9.3	78.8
V	0.489	0.9	97.9
Cr	0.504	1.7	100.8
Mn	0.485	1.5	97.1
Fe	49.210	1.4	98.4
Co	0.489	2.0	97.8
Ni	0.509	3.0	101.9
Cu	0.508	2.3	101.6
Zn	0.433	4.1	86.7
As	0.498	1.1	99.7
Se	0.482	5.3	96.4
Mo	0.470	2.4	94.0
Ag	0.471	2.2	94.2
Cd	0.489	0.9	97.8
Sb	0.479	1.2	95.8
Ba	0.492	4.9	98.4
Hg	0.068	10.4	135.7*
Tl	0.461	1.5	92.1
Pb	0.480	1.3	96.0
Th	0.461	1.6	92.3
U	0.461	1.6	92.1

上限可以通过最高校准浓度（痕量元素为 100 ppb，矿物元素为 10 ppm）或线性范围为标准来确定。本工作中所有的标准参考物质 (CRM) 都可以作为线性范围标准。表 6 列出了 6 种标准参考物质的标定浓度。每个元素的最高浓度示于“最高浓度”栏。对于稀释 10 倍测定的样品，其仪器测定浓度在最后一栏显示。本工作使用了最简单的条件，得到的动态范围介于 2 ppt 到 120 ppm，而其他工作中，有些元素的上限范围超过 1000 ppm [1]。

准确度和精密度 — 标准值的回收率

在 15 个小时的连续分析期间，重复分析了总共 6 个 CRM (表 6)。这些标准参考物质包括 NIST 1643e (水)，和一个高纯度标准 CRM-ES (海口沉积物)，CRM-RS-A，CRM-RS-B (河流沉积物)，CRM-Soil-A 和 CRM-Soil-B (土壤)。所有 CRM 没有经过进一步的制备程序，未经稀释 (NIST 1643e)，或用 1% HNO₃/0.5% HCl 稀释 10 倍 (NIST 1643e)，以及所有高纯度标准 CRMs，或稀释 50 倍 (所有高纯度标准 CRM) 后测定。结果示于表 7。

表 6. 6 个标准参考物质的组成成分 (µg/L, 提供的原始水溶液浓度)。最后两栏是 6 个 CRM 中元素的最高浓度值, 用以说明本工作连续分析中所遇到的动态范围

元素	NIST 1643e (µg/L)	CRM-ES (µg/L)	CRM-RS-A (µg/L)	CRM-RS-B (µg/L)	CRM-Soil-A (µg/L)	CRM-Soil-B (µg/L)	最高浓度 (µg/L)	稀释 10 倍 (µg/L)
Be	13.98	20	0	0	0	0	20	2
Na	20740	200000	0	50000	70000	100000	200000	20000
Mg	8037	100000	70000	120000	70000	80000	120000	12000
Al	141.8	700000	250000	600000	500000	700000	700000	70000
K	2034	150000	150000	200000	200000	210000	210000	21000
Ca	32300	80000	300000	300000	350000	125000	350000	35000
V	37.86	1000	250	1000	100	800	1000	100
Cr	20.4	800	300000	15000	0	400	300000	30000
Mn	38.97	4000	8000	6000	100	100000	100000	10000
Fe	98.1	350000	1200000	400000	200000	350000	1200000	120000
Co	27.06	100	100	150	0	100	150	15
Ni	62.41	300	500	500	300	200	500	50
Cu	22.76	200	1000	1000	300	3000	3000	300
Zn	78.5	1500	15000	5000	1000	70000	70000	7000
As	60.45	100	600	200	200	6000	6000	600
Se	11.97	50	20	10	10	0	50	5
Mo	121.4	0	0	0	0	0	121.4	12.14
Ag	1.062	0	0	0	0	0	1.062	0.1062
Cd	6.568	0	100	30	0	200	200	20
Sb	58.3	0	500	40	30	400	500	50
Ba	544.2	0	500	4000	5000	7000	7000	700
Tl	7.445	0	10	10	0	0	10	1
Pb	19.63	300	7000	2000	400	60000	60000	6000
Th	0	100	20	100	100	100	100	10
U	0	0	10	30	10	250	250	25

表 7. 6 个标准参考物质标准值的回收率。稀释 10 倍和 50 倍样品之间结果极好的一致性说明该方法具有极好的灵敏度、基质耐受性、精密度和线性范围。空白处表明该元素无认证值

	NIST 1643e	NIST 1643e (10×)	海口 沉积物 (10×)	海口 沉积物 (50×)	河流 沉积物 "A" (10×)	河流 沉积物 "A" (50×)	河流 沉积物 "B" (10×)	河流 沉积物 "B" (50×)	土壤 "A" (10×)	土壤 "A" (50×)	土壤 "B" (10×)	土壤 "B" (50×)
9 Be	107.6%	106.6%	95.8%	102.1%								
23 Na	94.9%	92.9%	96.7%	96.8%			102.8%	117.1%	95.0%	97.8%	91.9%	93.4%
24 Mg	101.5%	91.7%	101.0%	101.9%	97.8%	94.8%	102.2%	104.9%	99.5%	93.2%	96.4%	90.6%
27 Al	103.9%	105.9%	99.6%	100.9%	100.8%	99.1%	101.8%	104.1%	98.0%	100.1%	96.1%	97.8%
39 K	99.7%	88.5%	100.5%	99.5%	99.3%	103.9%	102.8%	104.0%	97.8%	98.7%	95.5%	95.6%
44 Ca	101.9%	100.1%	97.3%	99.4%	100.1%	101.7%	97.7%	99.7%	97.2%	100.0%	96.7%	99.0%
51 V	102.3%	100.0%	97.8%	97.2%	99.8%	102.0%	97.3%	98.2%	99.3%	99.3%	96.8%	96.5%
52 Cr	103.5%	102.1%	96.5%	97.5%	102.7%	106.1%	101.8%	104.8%			94.3%	96.1%
55 Mn	101.4%	98.5%	104.2%	95.8%	105.9%	100.1%	104.5%	97.7%	99.1%	100.9%	98.5%	99.6%
56 Fe	104.0%	108.8%	99.2%	100.8%	101.1%	104.4%	98.8%	101.5%	97.8%	99.9%	96.1%	97.8%
59 Co	99.0%	96.7%	99.4%	100.9%	112.4%	116.9%	98.1%	101.4%			99.4%	101.3%
60 Ni	101.8%	100.7%	96.8%	100.0%	101.2%	105.7%	96.0%	100.3%	96.0%	99.4%	96.8%	100.4%
63 Cu	100.5%	98.8%	94.8%	98.6%	98.1%	102.5%	94.6%	99.1%	94.6%	98.0%	100.4%	97.1%
66 Zn	98.7%	101.8%	94.5%	99.2%	105.1%	102.5%	94.4%	100.1%	96.2%	100.5%	100.0%	106.2%
75 As	101.0%	102.1%	99.9%	101.8%	101.7%	105.6%	100.0%	102.1%	100.2%	102.2%	99.3%	100.7%
78 Se	94.9%	101.0%	99.2%	101.4%			93.6%	95.0%	93.8%	94.3%		
95 Mo	107.3%	96.5%										
107 Ag	93.1%	91.3%										
111 Cd	99.2%	100.9%			99.6%	101.3%	97.8%	100.3%			96.8%	98.4%
121 Sb	102.2%	99.7%			100.6%	100.5%	100.0%	99.2%	101.2%	99.5%	101.8%	101.5%
137 Ba	107.9%	99.8%			100.0%	101.2%	107.9%	101.4%	107.1%	99.9%	105.5%	98.0%
205 Tl	95.5%	94.1%			88.0%	95.7%	84.0%	95.1%				
208 Pb	101.3%	104.6%	94.2%	98.6%	107.4%	110.6%	104.3%	101.6%	102.1%	99.8%	104.8%	108.8%
232 Th			94.6%	97.8%	98.4%	98.9%	93.9%	94.8%	96.5%	97.9%	97.3%	98.8%
238 U					97.1%	98.1%	91.3%	93.6%	94.1%	96.6%	107.7%	97.4%

准确度与精密度 — 10 倍稀释海水的基质加标 (MS) 和基质加标重份 (MSD)

海水是一种极具挑战性的基质，其原因有很多种。净海水含有大约 3% 的总溶解固体（主要是 NaCl），这些盐类会堆积在雾化器尖端、炬管注入管以及接口锥上，引起信号不稳定和灵敏度逐渐损失。另外，Na 是一种易电离元素（第一电离电位 $IP = 5.14 \text{ eV}$ ），在非耐用型等离子体中，它会

显著降低较高电离电位元素，比如 Zn, As, Se, Cd 和 Hg 的响应。人工合成海水（3% 高纯 NaCl）稀释 10 倍并重份加标（MS 和 MSD），加入 10 ppb（矿物元素为 1 ppm）的混合校准标样。在整个分析周期中对每个 MS 和 MSD 分析 4 次。4 次测定结果的平均值列于表 8。大多数回收率很好，介于 $\pm 10\%$ 之内，15 小时的 %RSD 一般都为百分之几。所有的 RPD 值都在 EPA 的 $\pm 20\%$ 控制限内。

表 8. 稀释 10 倍海水基质加标 (MS) 和基质加标重份 (MSD) 结果 (加标 10 ppb, Ca, Fe 1 ppm)。重份测量平均值 (n=4) 和 MS/MSD 的回收率。RPD = MS 平均值和重份 MSD 平均值之间的差异

	基质加标			基质加标重份			RPD
	平均值	%RSD	% 回收率	平均值	%RSD	% 回收率	
9 Be	10.513	4.0	105.1	10.572	4.4	105.7	-0.6
24 Mg	928.493	5.4	92.8	921.914	5.4	92.2	0.7
44 Ca	892.134	5.8	89.2	905.386	10.0	90.5	-1.5
51 V	10.246	3.8	102.5	8.848	1.7	88.5	13.6
52 Cr	9.82	6.6	98.2	8.71	1.8	87.1	11.3
55 Mn	9.557	4.9	95.6	9.433	1.9	94.3	1.3
56 Fe	886.110	2.0	88.6	905.780	1.8	90.6	-2.2
59 Co	9.205	3.0	92.1	9.098	2.8	91.0	1.2
60 Ni	9.144	3.1	91.4	9.216	3.6	92.2	-0.8
63 Cu	8.895	4.6	89.0	8.835	4.3	88.3	0.7
66 Zn	9.470	5.1	94.7	8.833	5.0	88.3	6.7
75 As	10.220	1.1	102.2	8.099	0.4	81.0	20.8
78 Se	9.241	6.4	92.4	8.799	2.5	88.0	4.8
95 Mo	9.859	2.6	98.6	8.349	1.5	83.5	15.3
107 Ag	8.826	1.2	88.3	8.774	0.8	87.7	0.6
111 Cd	9.268	1.0	92.7	9.146	2.7	91.5	1.3
121 Sb	9.741	2.5	97.4	9.687	3.1	96.9	0.6
137 Ba	9.990	1.8	99.9	9.998	0.7	100.0	-0.1
205 Tl	8.708	5.4	87.1	8.707	6.0	87.1	0.0
208 Pb	8.879	7.3	88.8	8.698	6.8	87.0	2.0
232 Th	9.397	6.6	94.0	9.316	7.6	93.2	0.9
238 U	9.447	7.6	94.5	9.229	8.2	92.3	2.3

精密度和长期稳定性

通过对 15 小时内样品所有重复测定值计算得到的相对标准偏差 (%RSD) 来表示长期精密密度。CCV 和 NIST 1643e 被多次测定 (n=8 和 n=6)。%RSD 介于百分之几的范围内, 这说明长期精密密度很好, 期间不需要再校准 (表 9)。

表 9. 连续校准验证 (CCV) 标准 (校准范围中点) 和 NIST 1643e 水样 (未稀释) 在 15 小时分析序列中的长期精密密度 (%RSD)

元素	% 相对标准偏差	
	CCV (n=8)	NIST 1643e (n=6)
9 Be	3.7	7.0
23 Na	5.5	5.9
24 Mg	4.1	5.0
27 Al	2.1	4.6
39 K	4.1	9.4
44 Ca	3.5	5.4
51 V	1.3	1.1
52 Cr	4.1	3.9
55 Mn	3.4	4.0
56 Fe	3.3	3.1
59 Co	3.0	2.5
60 Ni	4.0	3.0
63 Cu	4.2	3.1
66 Zn	3.0	2.2
75 As	0.9	0.5
78 Se	0.8	2.0
95 Mo	3.0	2.2
107 Ag	3.2	2.1
111 Cd	1.5	1.3
121 Sb	0.8	3.7
137 Ba	1.9	1.0
205 Tl	3.7	3.6
208 Pb	3.1	4.3
232 Th	4.6	N/A
238 U	5.3	N/A

重复测定连续校准验证 (CCV) 样品确定了校准准确度和精密密度, CCV 样品的浓度在校准曲线的中间。图 2 是 8 个 CCV 样品中所有元素的百分回收率。CCV 样品中, 所有分析元素的回收率都没有超出 EPA 限定的 $\pm 10\%$ 范围。

通过比较初始和结束时的内标响应确定了绝对长期精密密度 (不存在漂移)。内标响应也指示了高基质样品的抑制程度。EPA 方法 6020A 要求内标响应与校准空白和所有样品相比需大于 70% (低端虚线图 3)。如果样品的内标响应低于 70%, 那么该样品必须稀释后再测定直至其内标响应超过 70% 控制限。

图 3 展示了整个 15 小时内归一化到校准空白的原始内标响应的百分回收率。在 118 号 (CCB) 处其单次空白校准补偿了由于锥和接口的逐步调节作用引起的内标响应的微小变化。所有样品都通过了 > 70% 的测试，没有样品因内标超限而需要稀释。此外，内标回收率曲线呈现的普遍平坦的斜率也说明即使运行这些高基质样品，灵敏度也并没有随时间而逐渐损失。

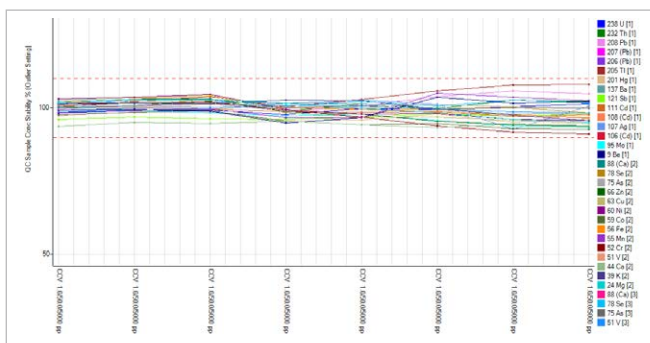


图 2. CCV 回收率 — 所有分析元素 (1 ppb Hg, 50 ppb 痕量元素, 5 ppm 矿物元素)。控制限 +/- 10% 用虚线表示

结论

EPA 方法 6020A 可用于从纯净水到高污染土壤或污泥样品中宽范围元素的测定。基于此，合同实验室在使用方法 6020A 时，可以在没有相关样品组成和浓度的详细信息的情况下，就可以把各种样品放在一个单一序列中进行分析。有许多理由证明 Agilent 7700x/7800 ICP-MS 是唯一有资质完成这样有难度应用的技术。所有样品，不管其组成或浓度如何，都可以采用单一的池气体模式(氦模式)进行分析，不需要事先了解样品信息。内置的高基质样品进样系统 (HMI) 允许对大多数样品直接进行分析，不需要在样品初始制备后再进一步稀释。另外，高基质进样系统显著改善了等离子体的耐用性，并降低了内标的失效率，增加了校准之间可以测定的样品数量。所有这些优点使得复杂环境样品的分析更简单、更可靠。

参考文献

1. Steven Wilbur and Emmett Soffey, "Meeting Worldwide Regulatory Requirements for the Analysis of Trace Metals in Drinking Water Using the Agilent 7500c ICP-MS", Agilent Application Note 5988-8902EN

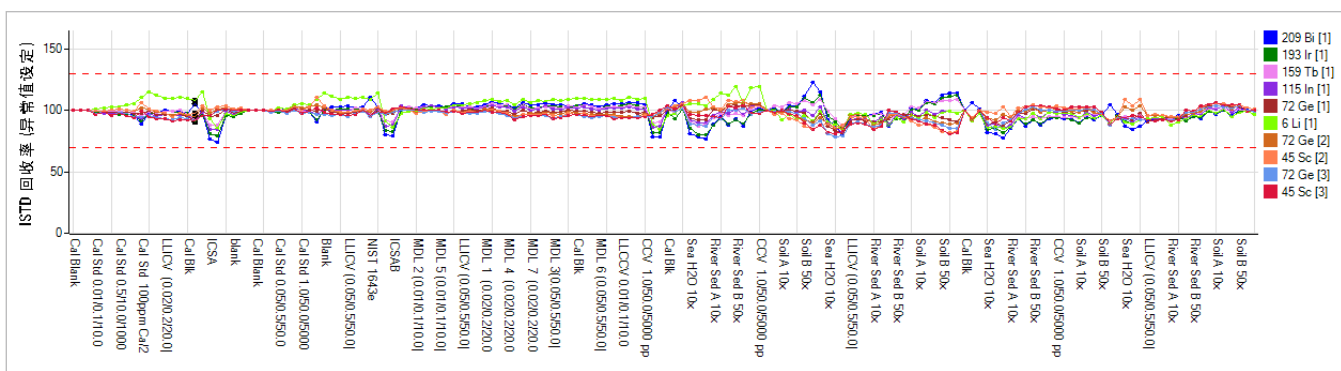


图 3. ISTD 在 14.8 个小时内运行 156 次的稳定性。EPA 6020A 控制下限为 70% (低端虚线)。EPA 6020A 没有规定上限，图中给出 130% 作为上限。由于空间限制，没有给出所有样品名称

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

Agilent 7800 ICP-MS

已得到验证



本资料中列出的结果均由 7700x 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于 7800 ICP-MS。

www.agilent.com

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

本资料中的信息、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，2015

2015 年 6 月 16 日出版
出版号：5990-5514CHCN



Agilent Technologies