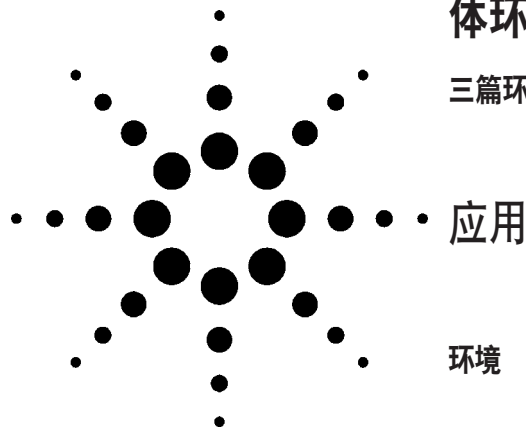


# 安捷伦增强型ORS技术7500ce ICP-MS在高基体环境样品分析中的应用

三篇环境分析应用系列之三



## 作者

Steve Wilbur, Emmett Soffey  
Agilent Technologies, Inc.  
3380 146th Pl SE Suite 300  
Bellevue, WA 98007 USA

Ed McCurdy  
Agilent Technologies  
Lakeside, Cheadle Royal Business Park  
Stockport, Cheshire, SK83GR, UK

## 摘要

**Agilent 7500ce ICP-MS**是专为分析未知高基体样品而设计和优化的仪器。**7500ce**使用增强型八极杆反应系统技术消除干扰，离子光学的改进使灵敏度比其前身**ORS**仪器更高。本应用文介绍该仪器对各种类型高基体样品的分析性能。

## 引言

本应用文是Agilent 7500ce ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)的三个环境应用报道系列的第三部分。该工作

检验了7500ce ICP-MS仪器对未知高基体样品中痕量金属常规分析的适用性。

- 该系列报道的第一部分介绍了7500ce ICP-MS系统的工作原理以及有关的硬件和软件部分[1]。
- 第二部分论证了7500ce ICP-MS系统对极具挑战性的真实条件下的饮用水中远低于规范水准的痕量金属分析的应用能力[2]。

有关实验设置，仪器参数以及样品分析程序见第二部分[2]。两个应用报道的数据都是在一个15.5小时的样品分析程序内采集得到的，样品包括各种饮用水、地下水、人工合成海水、土壤消解液、EPA干扰检查样品(ICS-A, ICS-AB)。与第二部分一样，所有样品分析都采用同一个方法、一次最优化和校准完成。校准没有进行基体匹配，八极杆反应系统(ORS)的条件也没有针对特殊分析离子或某种基体最优化。没有采用数学校正干扰公式。在整个样品分析期间，没有再进行最优化、重新标化或维护。分析程序示于图1。



Agilent Technologies

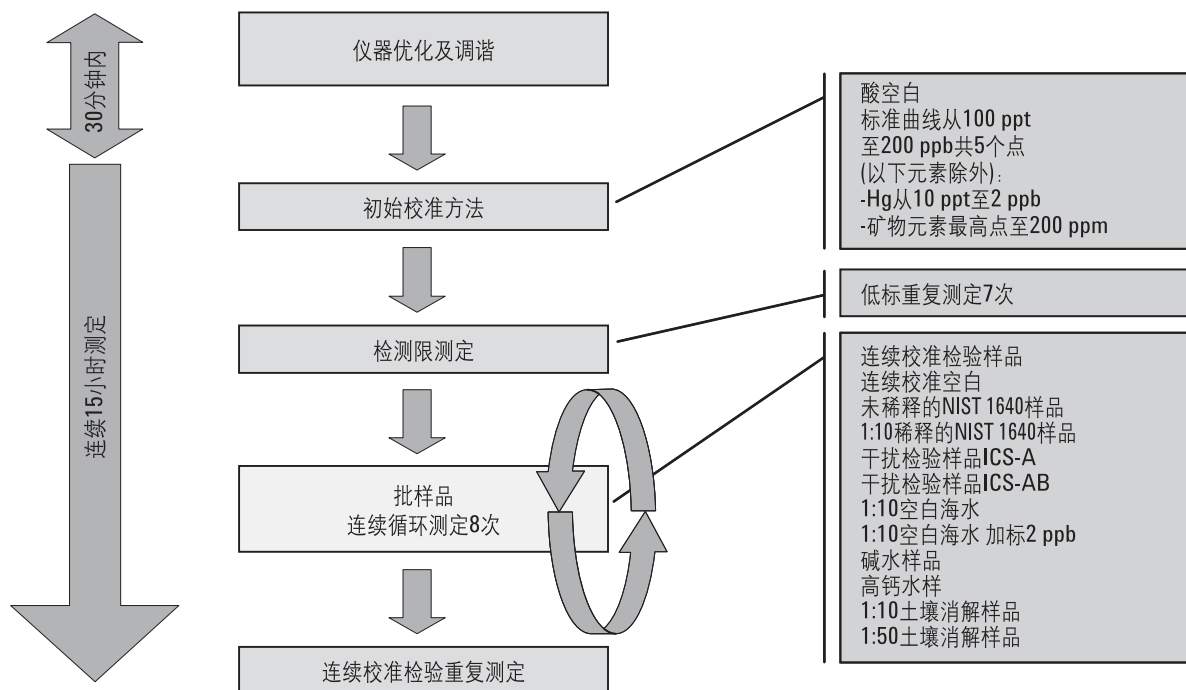


图1. 分析流程图

## 分析挑战

从ICP-MS问世以来，它所面临的许多艰难的挑战影响了该技术没有像石墨炉原子吸收(GFAA)和ICP光学发射光谱(ICP-OES)这些传统技术那样在环境监测领域很快得到全面采纳。ICP-MS在分析诸如土壤、淤泥、工业废弃物甚至食物这样的高基体样品时，一直在克服的主要障碍是干扰和稳定性问题。已经有许多解决这些问题的途径取得了一定成功\*。最近，碰撞/反应池(CRCs)技术已经成功应用于消除干扰[3]。不过，单靠CRCs并不能完全消除高基体样品对ICP-MS仪器的有害影响。这是因为除了形成多原子离子干扰外，高基体样品还会对等离子体、接口、以及ICP-MS的质谱仪部分带来负面效应。这些负面效应包括

电离抑制，离子传输效率的降低，接口、离子光学以及质谱仪部分的基体沉积，这些都影响灵敏度和稳定性。为了克服这些问题，理想的适合于环境分析的ICP-MS仪器必须具有极好的基体耐受性，消除干扰的能力，高灵敏度，宽动态范围。它应该拥有所有这些品质以便采用一组简单通用的条件就可以解决未知的复杂基体中所有分析元素的问题。Agilent 7500ce就是专门致力于这些挑战而设计的。采用一种新的离子光学系统和高效的轴向ORS轻易有效地消除了多原子离子干扰的问题。由于使用高RF功率(1500-1600 W)，有效的RF耦合，冷却的低流量样品引入系统这样耐用性等等离子条件，减小了基体在ICP-MS接口的基体效应。有关硬件和软件的详细情况见本系列的第一部分。

\*控制样品基体对ICP-MS的影响所采用的技术包括数学干扰校正公式法，去溶剂法，各种高效雾化器，各种控制等离子体温度和接口二次放电的手段，甚至采用高分辨质谱仪。这些途径没有一个能彻底消除各种干扰和其它基体效应。

## ORS – 不受基体影响的分析质量

简言之，离子光学系统和八极杆设计方面的一些改进，使这种专为环境实验室创造的ICP-MS仪器具有空前的灵敏度、基体耐受性和稳定性[1]。采用一个高效的八极杆反应池并小心控制其离子能量，在仅使用动能歧视的氦碰撞模式的一组简单普通条件下，可除去大多数多原子离子干扰。使用纯氢气的反应模式可有效除去少数氦基多原子干扰。

## 实验部分

有关详细实验条件已在其它文献中讨论过[2]。仪器条件列于表1。本工作针对典型环境实验室样品基体变化范围宽、而且往往是未知样品的特点而设计。在这些情况中，基体匹配校准法是不适合多种样品基体的。依靠特定基体或特定分析离子的反应池条件也不适用。本工作的数据都是使用一套简单的校准标样(1% HNO<sub>3</sub>/0.5% HCl)得到的。仅在分析开始时进行校准，此后不再重新校准或更新。未对校准标样或CRC条件进行过基体匹配的尝试。也没有采取数学校正干扰公式，所有分析离子都是在其元素质量上\*\*测量的。

将仪器调谐到耐用等离子条件，\*\*\*中质量的灵敏度达50 million cps/ppm，背景小于5 cps，CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>小于1%和CeO<sup>++</sup>/Ce<sup>+</sup>小于1.5%。样品包括：一个天然水标准参考物质(CRM)，NIST 1640，一个稀释10倍的人工海水和低含量加标溶液，各种地下水和土壤样品。另外，由于目前缺少适合的高基体样品的CRM，故使用美国环境保护署(EPA)的ICS-A和ICS-AB模拟具有挑战性的高基体参考物质。没有采用以提取效率计算未经制备样品回收率的办法，而是采用一个有代表性的样品模拟困难的废弃样品消解液进行实验。ICS-A含有高浓度的在ICP-MS中能引起干扰的元素。它专门用于检验ICP-MS系统补偿质谱和非质谱干扰的能力。ICS-A也含有足够高的固体溶解总量(TDS)用以检验ICP-MS接口和离子光学系统对盐类沉积的耐受性。ICS-AB是ICS-A的加标溶液，用于测试系统对于这种高难基体中低含量水平测定的准确性。ICS-AB和ICS-A的成分列于表2。表3是每个元素采集的ORS模式。有关硬件和试剂的详细情况见以前文献[1]。所有这些条件都是以常规商业环境实验室为典型。在整个分析程序中，对每个样品类型重复测定的准确度和精密度都进行了监控。

---

\*\*有些CRC ICP-MS系统依靠使用的活性气体有意使其形成某种分析元素的多原子离子。以这种方式，多原子干扰离子中的元素被另一个质量所替换。不过，多原子离子的形成速率与浓度和基体有关，因而会导致不同基体或未知基体分析结果的不可靠性。

\*\*\*耐用性等离子条件定义：促进分析物和基体成分的最大程度的原子化和电离，减少接口和质谱仪部分的多原子干扰和盐类沉积。通常衡量等离子体耐用性的指标是CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>比值，该比值应该尽可能低。理想的指标应该小于1%，这说明等离子体中金属氧化物(因而，其它各种基体干扰物)被极好的解离。

表1. 最佳等离子体耐用性和消除多原子干扰所采用的仪器条件

仪器参数	标准模式	氢气模式	氦气模式
RF功率	1500 W	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
样品深度	8 mm	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
载气	0.85 L/min	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
补充气	0.2 L/min	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
喷雾室温度	2 °C	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
提取1	0 V	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
提取2	-160 V	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
Omega偏置电压	-24 V	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
Omega透镜	-0.6 V	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
反应池入口	-30 V	<Same	<Same as H <sub>2</sub>
QP聚焦	3 V	-11 V	<Same as H <sub>2</sub>
反应池出口	-30 V	-44 V	<Same as H <sub>2</sub>
八极杆偏置电压	-7 V	-18 V	<Same as H <sub>2</sub>
QP偏置电压	-3.5 V	-14.5 V	<Same as H <sub>2</sub>
反应池气体流速	0	3.0 mL/min H <sub>2</sub>	4.5 mL/min He

表2. EPA干扰检查样品ICS-A和ICS-AB的成分

溶液组分	说明	溶液A 浓度mg/L	溶液AB 浓度mg/L
Al	可能受Ni干扰, 形成AlCl	100	100
Ca	受Fe干扰, 形成CaO	300	300
Fe	可能受Zn和Se干扰, 形成FeN和FeOH	250	250
Mg	受Ca, Ni和Cu干扰, 形成MgCl	100	100
Na	受Cu干扰, 形成ArNa	250	250
P	受Cu和Ti干扰, 形成PO <sub>2</sub> 和PO	100	100
K	容易离子化, 消除Hg, As, Se, Zn, Cd 等	100	100
S	受Ti干扰, 形成SO, SOH	100	100
C	受Cr干扰, 形成ArC	200	200
Cl	受As, Se, Cr, Co, Cu, Ba等干扰, 形成各种氯化物	2000	2000
Mo	受Cd干扰, 形成MO	2	2
Ti		2	2
As		0	0.02
Cd		0	0.02
Cr		0	0.02
Co		0	0.02
Cu		0	0.02
Mn		0	0.02
Hg		0	0.02
Ni		0	0.02
Se		0	0.02
Ag		0	0.02
V		0	0.02
Zn		0	0.02

表3. 规定元素在Screening模式和全定量模式的分析质量、分析条件以及方法检出限最低检测限

分析物	同位素	ORS模式 (典型)*	积分 时间(s)	标准 范围(ppb)	MDL screening (ppt)**	MDL Tri-Mode (ppt) <sup>†</sup>
钙(Ca)	40	H2	0.3	50–200,000	-	16.2
铁(Fe)	56	H2	0.3	50–200,000	31.6	19.9
硒(Se)	78	H2	1.5	0.5–100	117.2	16.3
钠(Na)	23	He	0.3	50–200,000	55.2	55.2
镁(Mg)	24	He	0.3	50–200,000	24.6	24.6
钾(K)	39	He	0.3	50–200,000	785.8	785.8
钒(V)	51	He	1.5	0.5–100	32.6	32.6
铬(Cr)	52	He	1.5	0.5–100	27.1	27.1
镍(Ni)	60	He	1.5	0.5–100	25.6	25.6
铜(Cu)	63	He	1.5	0.5–100	12.7	12.7
砷(As)	75	He	1.5	0.5–100	45.2	45.2
铍(Be)	9	Norm	0.3	0.5–100	113.2	26.5
硼(B)	10	Norm	0.3	0.5–100	125.7	35.1
铝(Al)	27	Norm	0.3	0.5–100	131.4	23.7
锰(Mn)	55	Norm	0.3	0.5–100	26.8	16.2
钴(Co)	59	Norm	0.3	0.5–100	28.1	18.0
锌(Zn)	66	Norm	0.3	0.5–100	33.7	24.3
钼(Mo)	95	Norm	0.3	0.5–100	22.4	20.4
银(Ag)	107	Norm	0.3	0.5–100	18.2	15.4
镉(Cd)	111	Norm	0.3	0.5–100	45.3	27.9
锡(Sn)	118	Norm	0.3	0.5–100	51.2	14.0
锑(Sb)	121	Norm	0.3	0.5–100	51.2	13.7
钡(Ba)	137	Norm	0.3	0.5–100	32.6	15.7
汞(Hg)	202	Norm	3.0	0.01–2.0	13.6	7.3
铊(Tl)	205	Norm	0.3	0.5–100	29.7	13.0
铅(Pb)	208 <sup>††</sup>	Norm	0.3	0.5–100	30.8	10.4
钍(Th)	232	Norm	0.3	0.5–100	27.5	12.0
铀(U)	238	Norm	0.3	0.5–100	29.3	10.2
<b>有用的内标</b>						
<sup>6</sup> 锂(Li)	6	Norm	0.3	50 ppb		
钪(Sc)	45	All	0.3	50 ppb		
锗(Ge)	70,74	All	0.3	50 ppb		
铟(In)	115	Norm	0.3	50 ppb		
铽(Tb)	159	Norm	0.3	50 ppb		
铂(Pt)	195	Norm	0.3	50 ppb		
铋(Bi)	209	Norm	0.3	50 ppb		

\* 对大多数普通基体总体性能最好的典型ORS模式。

\*\* He碰撞模式的快速筛选方法，仅适合于所有元素都不需要最佳灵敏度的情况，最低检测限按照EPA 200.8的要求计算。

† 方法检出限按照EPA 200.8要求计算。即以估算方法检出限(estimated MDL)的3-5倍的加强空白的7次重复测量值的3 sigma计算。易比较起见，MDLs为ng/L (ppt)。

†† 为了消除同位素比值变化引起的误差，Pb采用206, 207 和 208三个质量的测量总和计算。

## 结果和讨论

### 加标海水分析

分析程序中除了第二部分[2]详细介绍的水标准参考物质(CRM)以及高固体溶解总量(TDS)的地下水外,还包括加标的人工合成海水样品的重复分析。人工合成海水是模拟稀释10倍的海水成分,含0.3%的高纯氯化钠溶液(SPEX Certiprep)。该人工海水中加入2 ppb的痕量元素,200 ppb的Mg。计算了所有元素的加标回收,结果示于表5和图2。盐水是特有挑战性的基体,

因为其存在着Ar、Na和Cl基多原子粒子对Cu, As, Se, V, 以及Ni的干扰(表4)。高电离电位元素比如Zn, Cd和Hg的显著抑制效应也限制了这些元素的灵敏度。为了避免这种抑制效应,必须使用很高的等离子体温度和合适的内标。表5中,除了Ag(在氯化物溶液中可溶性有限),大多数元素的回收率达到90%或更好一些。15.5小时期间,8次重复测量的长期稳定性RSD%很好,这说明在长期运行高TDS样品中没有对分析准确度产生累积效应,即使在低(2 ppb)浓度。

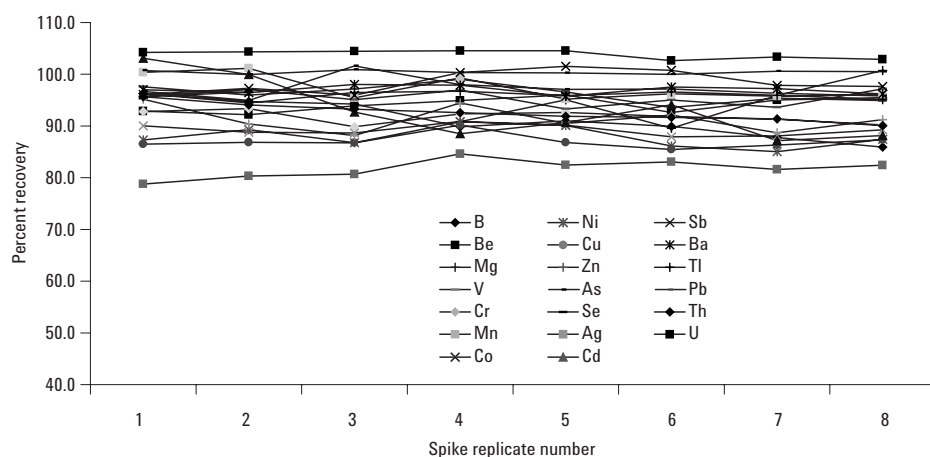


图2. 稀释10倍的人工合成海水加入2 ppb(痕量元素)和200 ppb的标准加入回收。15.5小时内重复测定8次

表4. 一般环境样品中可能引起的多原子干扰以及使用ORS模式消除此类干扰的条件

Analyte Isotope	Principal Interferences	Corrective ORS Mode
<sup>24</sup> Mg	<sup>12</sup> C <sup>12</sup> C	He
<sup>27</sup> Al	<sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H	He
<sup>40</sup> Ca	<sup>40</sup> Ar	H <sub>2</sub>
<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O	He
<sup>52</sup> Cr	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O	He
<sup>55</sup> Mn	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H, <sup>38</sup> Ar <sup>17</sup> O	He
<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O	H <sub>2</sub> or He
<sup>60</sup> Ni	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, ArS	He
(63,65)Cu	<sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na, SO <sub>2</sub>	He
(64,66,68)Zn	SO <sub>2</sub> , ArS	
<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl, <sup>40</sup> Ca <sup>35</sup> Cl	He
(78,80)Se	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar, SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>

表 5. 1/10人工合成海水在15.5小时期间的加标回收和八次重复分析的%RSD

元素	B	Be	Mg	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U
回收率% (mean)	91	94	95	96	92	97	89	88	87	91	97	95	82	93	98	97	96	100	93	104
%RSD	4.0	1.5	3.9	1.8	1.4	2.5	1.2	2.3	1.6	2.7	2.1	1.6	2.2	6.2	2.2	0.8	0.8	0.3	1.9	0.8

### EPA ICS-A和ICS-AB分析

在所有分析样品中，ICS-A和ICS-AB是要求最苛刻的。在整个分析序列中对这些样品中所有16个分析元素进行了测量。在常规条件下，美国的分析废弃物样品的实验室必须按照EPA方法6020的要求，在每个分析程序中或每12个小时的样品分析期间对这两个ICS样品进行分析。由于存在的分析难度，没有确定ICS-AB加标溶液的元素回收率控制限，校正工作留待实验室质量控制主管判断处理[4]。本工作在整個分析程序中，

所有元素的回收率都很好，大多数介于90%-105%之间(图3)。没有采取数学校正公式，所有分析物都是在其元素质量上测定。没有通过ChemStation进行过斜率校正或重新标化。从开始到结束的整个分析期间，没有漂移迹象。图4 ICS-A检查结果表明，分析元素的含量很低(<1 ppb)，即使没有使用干扰校正公式，大多数元素采用一般的He碰撞模式测定。以前对这个标准样品中每个元素采用多个同位素测定的结果表明大多数“干扰”实际是低含量的污染物。

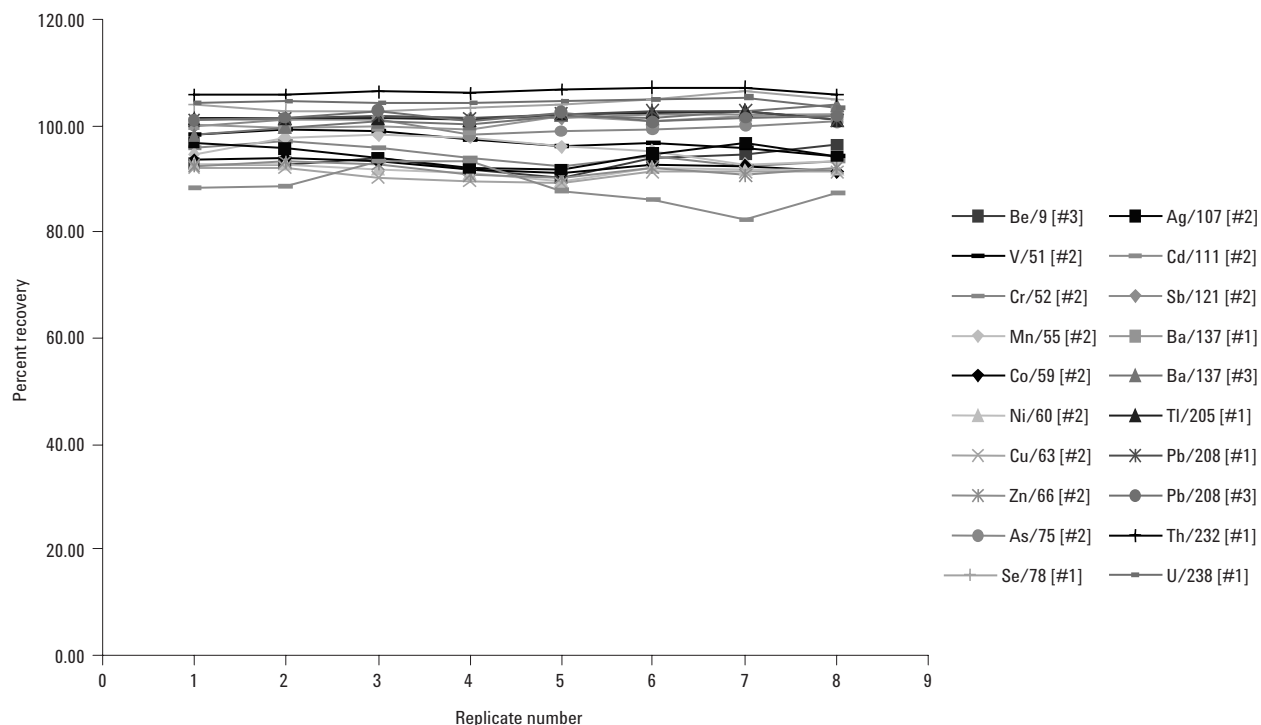


图3. EPA ICS-AB混合物中分析元素的回收率。分析物(B)是 ICS-A加入20 ppb。15.5小时期间重复分析8次

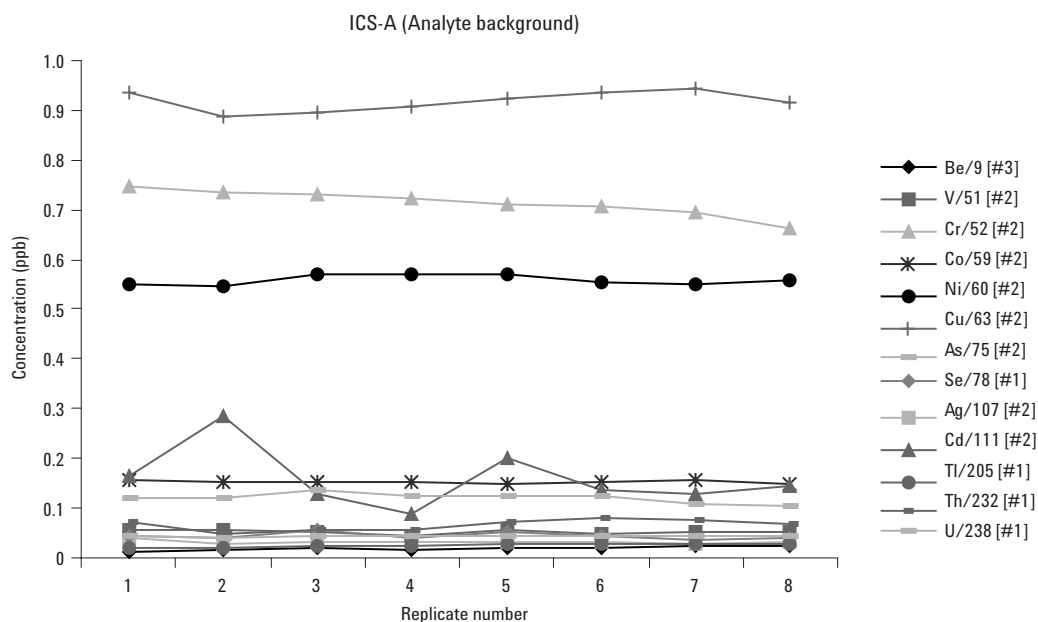


图4. 重复ICS-A表现浓度测量值(ppb)。没有采用干扰校正公式。经多同位素检查, 结果表明表现干扰结果实际是污染物, 而不是干扰物

### 内标(ISTD)响应

所有ICP-MS环境分析方法都推荐或要求使用内标(ISTDs)校正与质量相关的仪器长时间信号漂移以及特殊样品的信号抑制或增强效应。这些非质谱干扰在ICP-MS中很普遍, 早期设计的仪器以及分析高基体样品时尤为突出。EPA方法采用内标响应来监控样品和ICS溶液中的这些影响。设置ISTD响应控制限, 可以监控仪器的灵敏度。假如ISTD响应不在控制限之内, 那么样品应该稀释后再分析, 以减少基体效应。控制限随方法和样品类型而不同。图5提供了分析程序中所有样品的全部内标元素相对于校准空白的内标回收结果。EPA 200.8方法是一个饮用水分析方法, 它对整个样品分析期间要求的方法严格极限是60%-125%。EPA的废弃物方法EPA 6020, 在其最新版本6020A中, 仅规定了较低的回收下限(>30%)。这是因为废弃物样品与干净的饮用水样品相比, 一般表现出更为严重的非质谱干扰。干扰检查溶液是检验仪器承受这些干扰能力的最好指示剂。图5举例说明了内标<sup>6</sup>Li, Sc, Ge, In, Tb和Bi在三种ORS模式中对所有分析

样品的内标回收。循环现象是因为样品种类的重复造成的(样品组重复测定8次)。每一批样品中的回收最低的是ICS-A和ICS-AB(大约80%), 这样的回收结果很好地落在了饮用水可接受范围内(60%-125%), 远离废弃物样品的EPA下限。重要的是应该注意到, 每个ICS样品之后ISTD响应立即恢复, 这说明不存在残留的基体效应。在接近15.5小时的分析程序的末端, 可以看到有较小的逐渐漂移趋势。这种漂移可以由ChemStation在必要时通过定期的重新校准进行自动校正, 尽管大多数分析程序还没有达到这种持续时间或需要校正的程度。图5的数据表明仪器的平均灵敏度从始至终没有变化。由于采用高TDS样品钝化接口, 所以出现了质量响应对于高质量灵敏度较高, 低质量灵敏度较低的微小漂移而致的比较小的ISTD差别。因为高质量的灵敏度一般更为重要, 所以这种漂移通常是可以接受的, 甚至是所希望的。不过, 假如需要, 只要简单调节萃取透镜电压就可以将系统恢复到最初的条件。



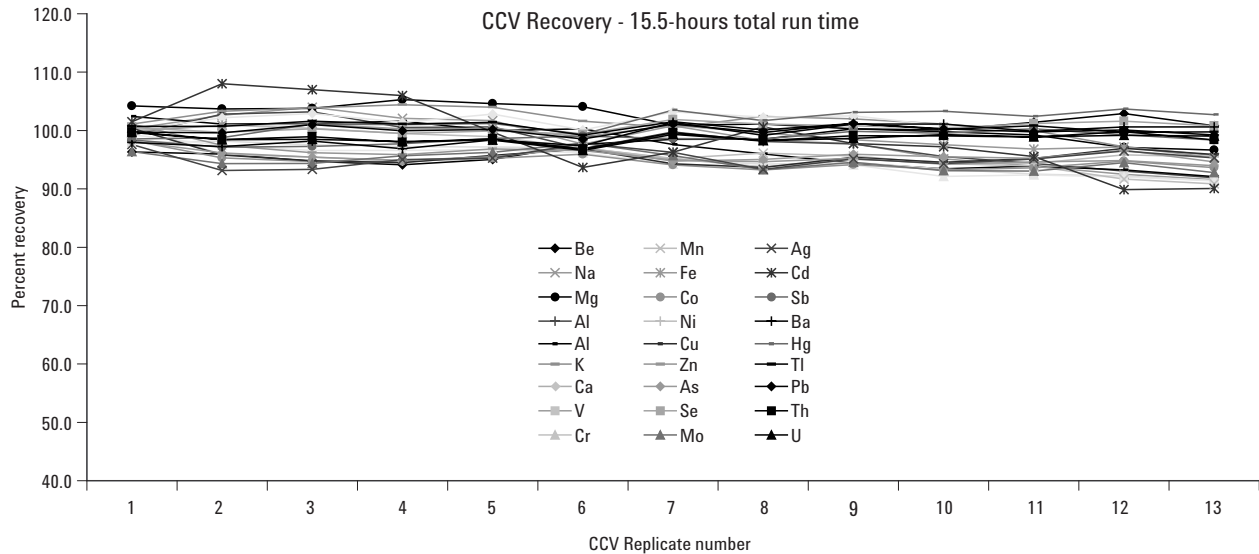


图6. 15.5小时的样品分析程序中CCV样品分别测定13次的结果(包括所有分析元素)。美国EPA 6020的可接受控制限为 $\pm 10\%$ 。此间未有任何元素超出10%的控制限

## 结论

Agilent 7500ce ICP-MS专为满足世界各地环境实验室的苛刻要求而设计。环境实验室分析的样品基体类型变化范围宽、难度大，样品流通量大，而且必须严格遵守法规要求。7500ce采用仅使用He碰撞模式为主的ORS技术，设置及和操作容易，为很宽范围的未知样品类型提供了史无前例的分析性能。

## 参考文献

1. S. Wilbur, E. Soffey, and E. McCurdy, "Performance Characteristics of the Agilent 7500ce - the ORS advantage for high-matrix samples," Agilent Technologies, publication 5989-1041EN [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)
2. S. Wilbur, E. Soffey, and E. McCurdy, "Real World Analysis of Trace Metals in Drinking Water using the Agilent 7500ce ICP-MS with Enhanced ORS Technology," Agilent Technologies, publication 5989-0870EN [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

3. E. McCurdy and G. Woods (2004) "The Application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas," *JAAS*, **19** (3).
4. US EPA Method 6020a, revision 1, January 1998.

## 如需详细信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问我们的网站：

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).

安捷伦公司对本材料中可能的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本材料中包含的信息、说明和规格，将来如有变动，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2004

中国印刷  
2004年4月28日  
5989-0915CHCN