

采用 ORS-ICP-MS 和集成样品引入系统 (ISIS) 对环境空气样品进行高通量半定量筛查应用

环境

作者

Neal Julien
美国中西部研究所 (MRI)
佛罗里达分部
Palm Bay, FL
USA

摘要

本文介绍了一种新开发的方法，用于分析大量空气样品中的痕量金属。为了增加样品通量，结合使用安捷伦集成样品引入系统 (ISIS) 与半定量分析模式的 Agilent 7500c 八级杆反应池系统-ICP-MS。采用此方法，在大约 2 周的时间内完成了 2500 份样品的溶解元素和可萃取元素组成分析。分析 NIST CRM 1643e 水样获得的良好回收率证明了仪器的稳定性和可靠性。数据处理方面采用宏命令对样品结果进行下载和导出，所使用的文件格式可顺利地导入统计分析软件。

前言

ICP-MS 的特别之处在于它可以通过被称为“半定量分析”或“半定量”的方法快速地测定未知样品的大致元素组成。半定量模式下，质谱仪将快速扫描整个质量范围，检测所有可能元素或同位素的响应。根据响应情况，半定量分析可根据所有同位素的已知相对响应表估算每种元素的相对浓度。如果已知其中一种或几种成分（例如添加的内标物）的浓度，就可确定其余元素的浓度。

传统的半定量分析存在这样一种局限性：未校正的多原子干扰可能导致假阳性结果。虽然碰撞反应池 (CRC) 技术的出现在定量 ICP-MS 中显著减少了这类问题，在大多数情况下，这种技术并未以类似的方式改进半定量分析。这是由于半定量分析必须在相同条件下采集所有元素，以使响应因子能在整个质量范围内通过内插值计算得到。反应性 CRC 方法会造成新的干扰，因此无法同时用于所有元素。然而，氦气 (He) 碰撞模式不会带来任何新的干扰，并可通过所谓的动能歧视减少几乎所有类型的多原子干扰。与传统的半定量分析相比，使用单纯 He 模式的半定量分析不易受干扰，甚至可用于分析复杂、未知的基质。正因为如此，这种方法尤其适合对未知样品的组成进行分析，在这种情况下，针对所有可能的元素进行校准分析会花费大量的时间和金钱。

由于并不要求绝对的定量准确度和精密度，与定量分析相比，完成半定量分析所需的重复更少，积分时间更短。在这次分析中，扫描整个质量范围大约需要 40 秒。但是要充分利用快速采集的优势，就需要同样快速的样品处理。通过使用分段流动配置的安捷伦集成样品引入系统 (ISIS)，每个样品的吸入与冲洗时间降至大约 20 秒。这样就可以对未知样品进行完整、全面的自动半定量分析，每个样品仅需一分钟。



Agilent Technologies

美国中西部研究所 (MRI)

MRI 是一个独立的非盈利性研究机构，总部设于美国密苏里州的堪萨斯城，在佛罗里达州的棕榈湾市和马里兰州的洛克维尔市设有实验室，还管理着位于科罗拉多州戈尔登市的美国国家可再生能源实验室。该研究所的研究领域涉及能源、工程、生命科学、国家安全及国防。

布里瓦德教育与研究实验室 (BTRL) 是美国佛罗里达州最早购买 ICP-MS 的实验室之一，1991 年以来一直使用该技术分析痕量元素。1996 年该公司被 MRI 收购并在最近购进了 Agilent 7500c 以支持其在生物分析和法医学方面的研究。

项目说明

MRI 近期承担了 2500 个空气样品的元素组成分析任务，这些样品由 SpinCon 高级空气采样器 (Sceptor 实业公司，美国密苏里州堪萨斯城) 采集。SpinCon 是一种湿式浓缩器空气采样器，用于将空气中的颗粒物和其他分子物质直接收集到采集溶液中。可对溶液的组成进行优化处理以实现特定分析物的最大回收率。可用于元素分析的样品体积约为 5 mL；并且没有提供任何样品组成信息。MRI 在与客户进行初步讨论之后确定：如果能够确定数据质量的评估标准、满足样品周转时间上的要求，那么半定量分析即可达到目的。最终确定，为了满足项目的调度需求，周转时间为 1 个月。

实验部分

材料与方法

装有八级杆反应池系统 (ORS) 和 ISIS 的 Agilent 7500c ICP-MS 采用了能实现快速样品通量的内部设计 (有关操作参数，参见表 1)。使用安捷伦多泵模块设计软件¹开发的定制 ISIS 程序可控制本应用中的 ISIS 阀门和泵。系统以所谓的“流路选择”模式运行，从而最大限度增加样品通量。

以美国国家标准与技术研究院 (NIST) 提供的可追踪物质制备校准和检查溶液。每次运行仪器之前，均使用具有 29 种组分的多元素标准溶液进行校正，此标准溶液购自 SPEX Certiprep 公司 (美国新泽西州，Metuchen 市) 的储备溶液制备而成。

NIST 标准参比物质 1643e (水中的痕量元素) 用 1% 的硝酸稀释 10 倍，并在分析运行期间作为质量控制样品监控仪器的性能。在线添加浓度为 50 µg/L 的铯作为内标物。

表 1. Agilent 7500c ORS ICP-MS 仪器参数

参数	值
射频功率	1500 W
等离子气流速	15.0 L/min
辅助气流速	1.0 L/min
尾气气流速	0.30 L/min
氦 (ORS) 气流速	2.0 mL/min
取样深度	6.0 mm
雾化室温度	7 °C
同位素采集数	196
每种同位素的积分时间	100 ms

样品前处理

采用 SpinCon 空气采样器以 450 L/min 的速率将空气样品直接收集入 10 mL 体积的专利采集溶液中。取 5 mL 样品运往 MRI (佛罗里达州)，处理前在 4 °C 条件下保存。

以 1% 硝酸为最终基质制备样品 (以体积计)，用于溶解元素和可萃取元素分析。进行溶解元素分析时，样品充分混合后，取 200 µL 以 1,000 rpm 的速率离心 10 分钟。取 100 µL 上清液，加入 1% 的硝酸稀释至 1,000 µL，直接加入自动进样管中。进行可萃取元素分析时，将 200 µL 样品与处理试剂混合，室温下振荡 10 分钟以模拟现场处理。然后用 1% 的硝酸将样品稀释至 2,000 µL 的最终体积，以 1,000 rpm 的速率离心 10 分钟后，取 1,000 µL 加入自动进样管中。通过此步骤，每个样本分成两部分，总共需要进行 5000 次分析。

¹可特别要求安捷伦提供。MPM 设计软件能够帮助用户开发复杂的定制 ISIS 应用程序，并将该程序集成到常规自动 ICP-MS 分析中。

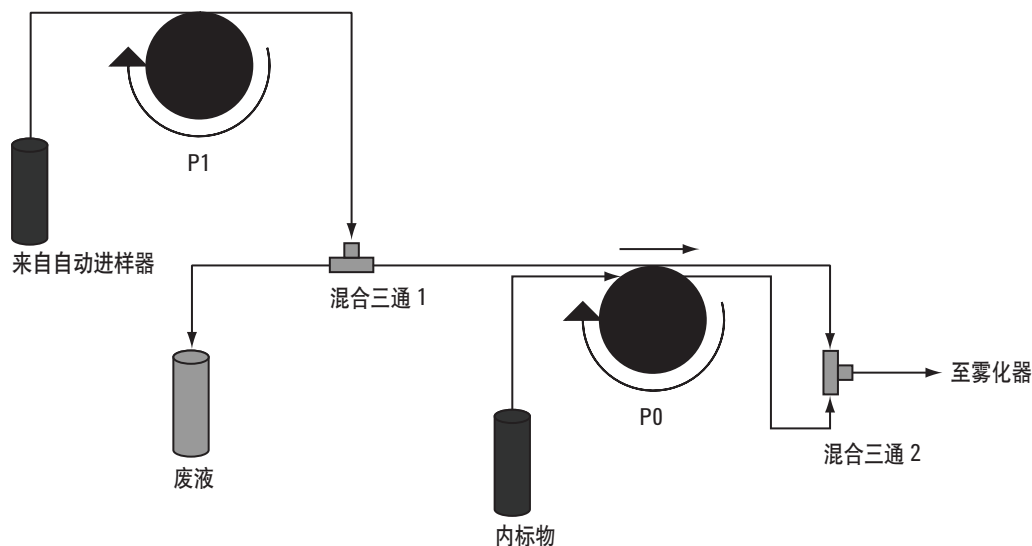
ISIS 程序设计

标准高通量 ISIS 应用 (图 1) 中, 使用 ISIS 蠕动泵 (P1) 将样品溶液或冲洗溶液快速传送至以固定速度运行的雾化器蠕动泵 (P0)。这种恒流法的优势在于等离子体不会受进样速率变化的干扰, 并最大限度减少了稳定延迟, 因为泵速发生变化时会导致泵管伸展和松弛, 而恒流法大大降低了这方面的等待时间。缺点在于恒流模式下, 样品从混合三通 1 流至雾化器, 直到信号稳定需要大约 35 秒的时间。此外, 样品从自动进样管传送到混合三通 1 还需 10 秒钟时间。在此配置下, 自动进样器针头进样后大约 45 秒可获得稳定的信号曲线图。

使用标准 ISIS 配置时还需要考虑的是分析完成后冲洗仍留在泵管中的样品所耗费的时间不包括在正常的冲洗周期内。使用浓度为 1,000 $\mu\text{g/L}$ 的钴标准品对此应用所

需的冲洗时间进行了评估。采用容积为 50 mL 的旋流雾化室, 信号降低三个数量级 ($< 1 \mu\text{g/L}$) 所需的冲洗时间大约为 40 秒。

考虑到各种限制条件, 这个项目需要更高的通量。采用读取时间为 40 秒的标准高通量条件, 分析单个样品所需的总时间大约为 120 秒 (40 秒冲洗进样/稳定; 40 秒采集数据; 40 秒冲洗)。使用 CETAC ASX-510 自动进样器时, 分析完样品盘中的全部 270 个样品 (三组, 每组 90 个样品), 连同每 20 个样品一次的校正以及 QC 检查, 总共需要大约 10 小时, 超出了标准的 8 小时轮班时间。



P1 - 传送样品或冲洗液至混合三通 1

P0 - 传送样品和内标物至混合三通 2 以及排空雾化室

图 1. 标准高通量应用配置。

基于 MRI 过去采用的分段流动和连续流动技术的早期设计开发的定制应用程序（图 2）显著降低了 ICP-MS 系统吸入和冲洗样品所需的时间。这种称为流路选择的方法，通过消除与雾化器泵相关的延迟时间缩短了总的分析周期；该方法与标准的高通量方法有一个重要的区别：必需使用转换阀。与标准高通量应用类似，液体处理可通过一个 ISIS 泵，结合机载雾化器泵完成。更好的配置完全舍弃了标准的雾化器泵，而使用两个 ISIS 进行液体处理。

在这种配置下，样品和冲洗液流路各自独立，由 ISIS 阀选择进入雾化器的流路。另外，样品流路的流速与雾化器并不对应，可在不干扰等离子体的情况下进行调节。采用这种设计时，一个 ISIS 泵（图 2，P1）用于传送冲洗溶液至雾化器以及添加内标物。另一个 ISIS 泵（图 2，P2）则用于控制样品。进样期间，ISIS 泵以最大的吸取速率将样品传送入阀中。然后泵速慢慢降至分析速率，短暂的延迟（3 至 5 秒）后，管线松弛，样品流将被切换到流路中，进入内部的标准混合三通和雾化器。这样不仅可以保持恒流雾化的优势，还具有另外两个好处：由于阀与雾化器之间没有泵，样品传送入雾化室所需的时间极短；数据采集完成后，将阀切换回冲洗位置就可立即开始冲洗雾化室。

本系统能在自动进样器针头注入样品起大约 20 秒后获得稳定的信号，还能在数据采集完成后约 20 秒的时间内完成 1,000 µg/L 到 < 1 µg/L 的冲洗。加上 40 秒的读取时间，分析单个样品所需的总时间从大约 120 秒降至约 70 秒（20 秒冲洗进样/稳定；40 秒数据采集；10 秒冲洗）。请注意，程序的冲洗时间仅为 10 秒钟。由于在下一个样品的 20 秒进样步骤中，雾化室的冲洗仍在继续，所以实际上有效的冲洗时间为 30 秒。在某些情况下（例如，基质组成相似、具有中等浓度分析物的样品），可将程序的冲洗步骤完全取消，进一步缩短分析周期。使用 CETAC ASX-510 自动进样器时，分析完样品盘中的所有 270 个样品（三

组，每组 90 个样品），连同每 20 个样品一次的校正以及 QC 检查，总共需要大约 6 小时，节省了约 40% 的时间。更重要的是，这些工作能够在一个班次完成，还有时间可以对第二轮运行进行准备和设置，让仪器在下班时间进行分析。表 2 列出了使用此配置时一个常规工作日的行程安排，每天的样品处理总数为 540 份。

表 2. 流路选择应用的常规工作日程表

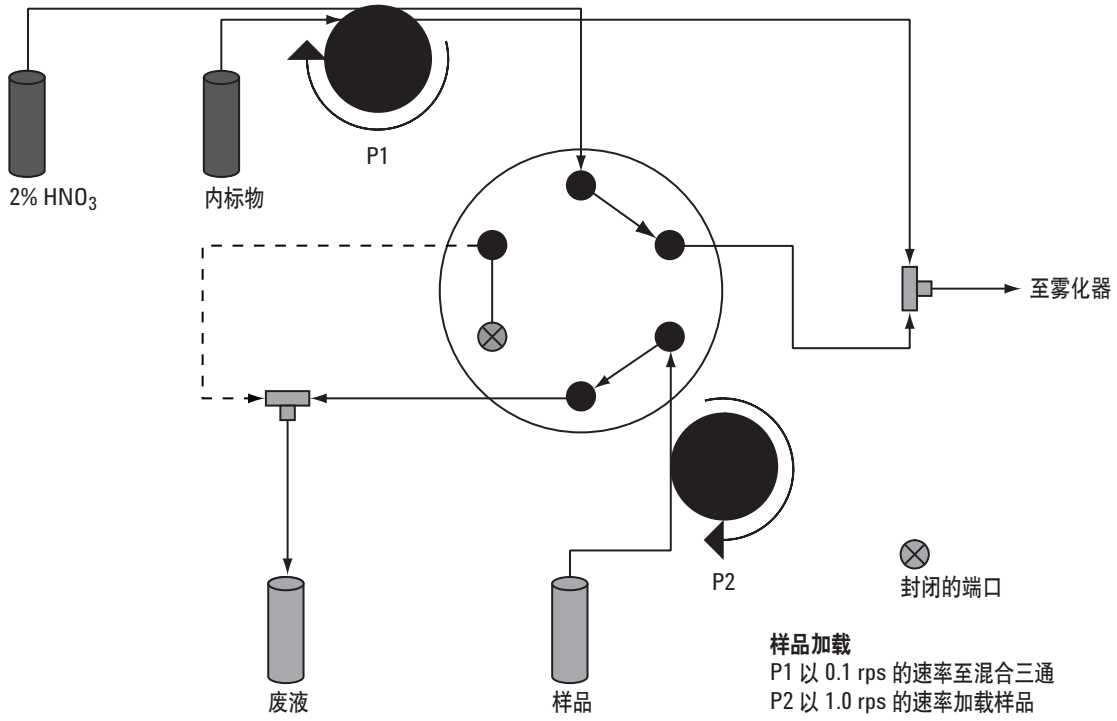
时间	工作内容
8:00 - 8:30 a.m.	仪器维护——检查锥体、泵管以及炬管。若有需要，请更换
8:30 - 9:15 a.m.	等离子点火及预热、加载样品、设置软件、下载前一次运行的结果
9:15 - 9:30 a.m.	微调及性能检查
9:30 a.m.	开始第一轮运行（270 个样品）
10 a.m. - 2:30 p.m.	对第二轮运行的样品进行准备
3:30 p.m.	第一轮运行完成
3:30 - 4:00 p.m.	仪器维护——检查锥体、泵管以及炬管
4:00 - 4:30 p.m.	等离子点火及预热、加载样品、设置软件
4:30 - 4:45 p.m.	微调及性能检查
4:45 p.m.	开始第二轮运行（270 个样品）
10:45 p.m.	运行完成，仪器进入待机状态

结果与讨论

SRM（标准参考物质）结果

整个研究期间，对 NIST 1643e 样品进行了 72 次读取。图 3 为覆盖整个浓度范围的六种元素的控制图，图中还标出了 ± 30% 的目标回收率限值。实际回收率以及相对标准差 (%RSD) 列于表 3 中。请注意，测量的浓度值实际上比标准认证值低 10 倍，所得结果均针对稀释进行了校正。

2A – 样品加载



2B – 进样

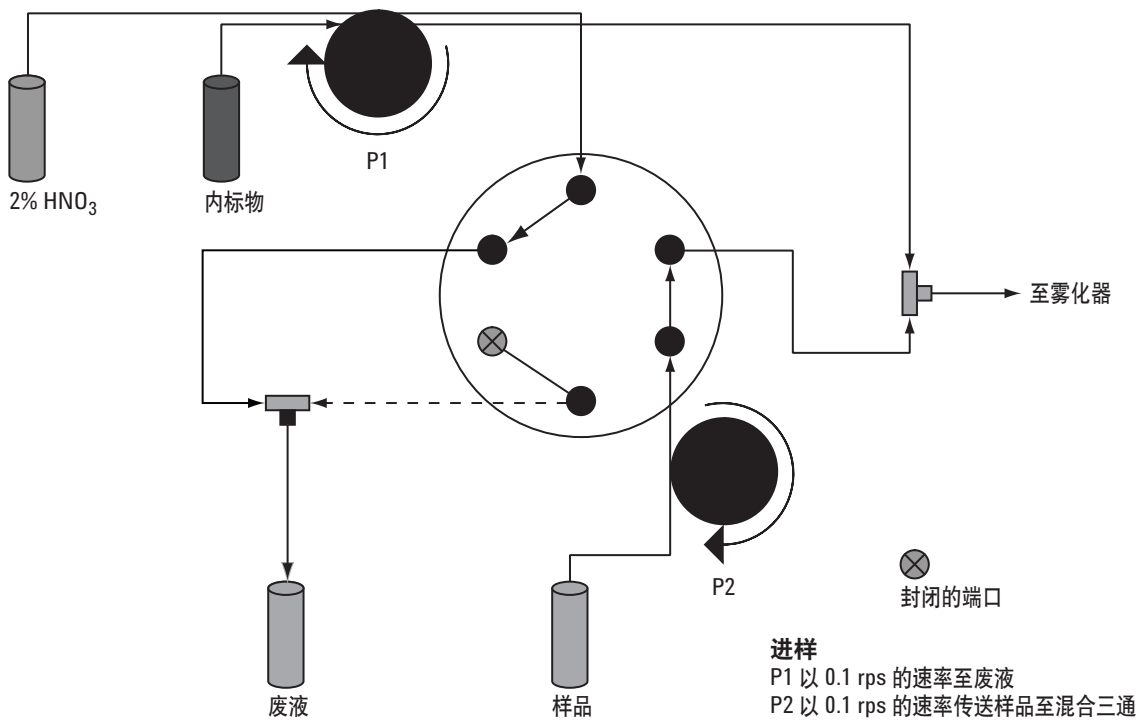


图 2. 流路选择应用配置。

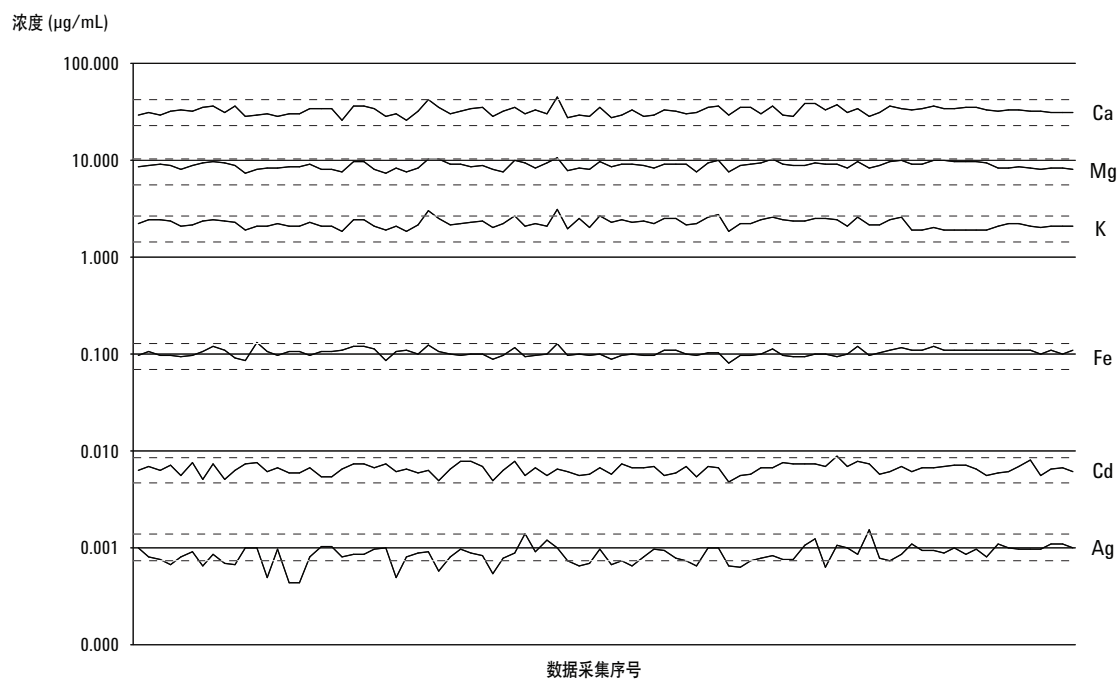


图 3. NIST 1643e (稀释 10 倍) 中覆盖整个浓度范围的六种代表性元素的长期稳定性。

表 3. NIST 1643e 样品中元素标称浓度的回收率, n = 72

元素	预期值 (mg/L)	实际值 (mg/L)	%RSD (n = 72)	回收率 (%)
Be	0.014	0.014	19	98.5
Na	20.74	22.09	11	107
Mg	8.037	8.867	8.5	110
Al	0.142	0.148	25	105
K	2.034	2.246	11	110
Ca	32.30	32.54	10	100
V	0.038	0.039	8.9	103
Cr	0.020	0.021	11	106
Mn	0.039	0.041	8.4	105
Fe	0.098	0.104	9.0	106
Co	0.027	0.027	7.7	101
Ni	0.062	0.063	10	101
Cu	0.023	0.022	15	94.1
Zn	0.079	0.079	12	101
As	0.060	0.064	12	106
Rb	0.014	0.013	16	92.2
Sr	0.323	0.312	6.4	96.6
Mo	0.121	0.118	7.7	97.4
Ag	0.001	0.001	22	81.4
Cd	0.007	0.007	12	99.3
Sb	0.058	0.056	10	96.3
Ba	0.544	0.516	15	94.9
Tl	0.007	0.007	25	94.5
Pb	0.020	0.018	19	88.6

样品结果

项目进行期间，样品分析未出现任何意外故障。采用此方法，在大约 10 日内对 2500 个样品进行了溶解元素和可萃取元素的组成分析（总共 5000 次分析）。使用后运行宏命令将分析结果导出至专用的数据库中，用于进行统计分析。

元素分布与预期结果吻合，大部分样品主要由矿物元素组成，其中 Na、K、Ca 和 Mg 的总含量超过 98%。根据分析结果，城市空气颗粒中的典型元素，例如铝、铁和锌，在全部样品中以中等浓度 (> 0.5 mg/L) 至高浓度 (> 1 mg/L) 存在。由于样品主要取自城区，这是预料之内的。

萃取分析所得的浓度值无一例外地高于溶解分析所得的浓度值。这也是预料之中的，因为按照构想，样品中的颗粒物质会将松散结合的元素成分释放到萃取溶剂中。分析发现，几个样品中有毒金属的含量高于平均值 10 倍以上，但由于没有具体的地点信息，无法得出结论。

结论

实验表明，只要选择合适的收集液，SpinCon 高级空气采样器采集的样品可直接用于痕量元素分析。采用单纯氦气模式进行半定量分析，并利用可以最大限度提高通量的定制 ISIS 程序，就可在大约 2 周内完成 2500 份样品的溶解元素和可萃取元素组成分析，满足项目对周转时间的要求。在定量分析中，这种 ISIS 程序同样可以提高通量，起到类似的效果。在项目进行期间，Agilent 7500c 系统的性能稳定可靠，NIST CRM 1643e 水样的良好回收率就表明了这一点。用于下载和导出样品结果的宏命令显著降低了准备分析报告所花的时间，数据文件的导出格式便于将数据轻松导入统计分析软件。

更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem。

本出版物中包含的信息仅可用于研究，不可用于诊断目的。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、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，2007

中国印制
2007年1月30日
5989-6123CHCN