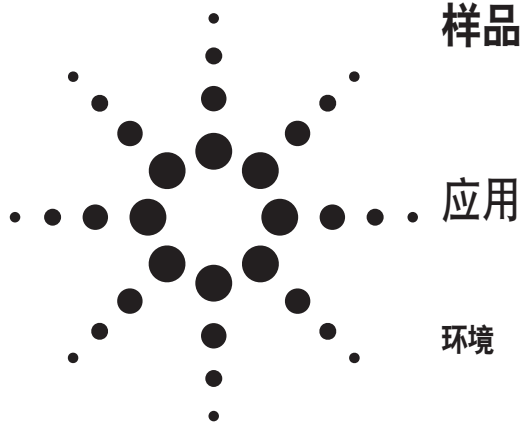


Agilent 7500cx ICP-MS 快速分析高基体环境样品



作者

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

摘要

安捷伦新型 7500cx 八极杆反应池系统(ORS)只使用一种分析模式就能够分析大多数典型的环境样品。它首次真正消除或降低了所有基体产生的各种干扰,在此条件下,一个样品可以用不到 2.5 分钟时间就实现全部环境元素,包括 Hg 和其它主要元素比如 Na, K, Ca, Mg, Al 和 Fe 的分析。

引言

对于一些合约分析实验室,尤其是那些主要从事环境样品分析的实验室而言,面临的分析挑战与政府和学术机构有着显著不同。通常,样品的数量较多,组成未知多变,而且需要快速转换。除此之外,为了保持产出和利润,环境实验室必须确保其分析数据的高质量,并进行全面的分析质量控制(AQC)。最近,合约环境实验室金属分析部的分析能力得到了大幅度的提高(收益也随之提高),很大程度上是得益于日益增长的 ICP-MS 的应用,因为它具有快速的多元分

析能力,元素覆盖范围广、线性动态范围宽,以及检出限低和操作简便的特点。随着碰撞反应池(CRC) ICP-MS 的出现,它能消除或显著降低复杂基体中多原子干扰的能力,进一步改善了该技术在许多领域的适用性。不过,在此之前, CRC-ICP-MS 对准确度的改善是以显著的生产成本为代价的。一般的 CRC ICP-MS 系统必须针对特定目标物中已知干扰来选择反应气体,这样就耗费时间,需要建立抵抗特定基体干扰的方法。而且,根据不同的基体和分析物内容,需要多种反应池条件,因此每个样品可能要多增加几分钟的分析时间。

安捷伦在 7500c 仪器上开辟了氦(碰撞)模式和动能歧视(KED)结合的模式,可以只使用一组池条件就能消除大多数的多原子干扰。随着仪器设计的进步以及对碰撞机理的深入理解,安捷伦又推出了 7500cx,该仪器只需使用一种氦模式,就能完成典型的环境样品分析。由于不需要使用氢气(反应)模式¹和无气体模式,所以样品的通量显著改善,而且常规操作也大大简化。通过各种硬件和软件的改进,样品提升和清洗速度也得到了改善。现在,在消除或减少所有基体产生的干扰的条件下,可以在不到 2.5 min 的时间完成每个样品中一整套环境元素的分析,包括 Hg 和主要元素,比如 Na, K, Ca, Mg, Al 和 Fe。这证明了 7500cx 对于长时间测定高基体环境样品的高通量分析能力。

¹ 痕量级硒的分析(即低于 0.2 ng/mL)需要使用氢气模式消除 Ar₂⁺ 对质量 78 到 80 首选的同位素的干扰

仪器

标准的 Agilent 7500cx ICP-MS 采用玻璃同心雾化器可以完成所有测试。仪器调谐到标准的耐用型等离子体条件 (表 1), ORS 仅为氦模式。这意味着所有元素都是在同样的氦模式碰撞条件下测定, 不需要模式切换。而且, 所用的氦模式属于一般条件, 对特殊样品基体也不需要设置或改进。方法参数示于表 1。

表 1. 7500cx 仪器调谐和采集条件

仪器	7500cx
采样锥	Ni (标准)
截取锥	Ni (标准)
雾化器	MicroMist (标准)
等离子炬管	石英, 2.5 mm (标准)
积分时间	
Li, Be, As, ⁷⁸ Se, ¹¹¹ Cd	0.3 sec x 1 point
All other	0.1 sec x 1 point
调谐参数	
RF 功率	1550 W
采样深度	8.5 mm
载气	0.80 L/min
补充气	0.23 L/min
提取透镜 1	0V
提取透镜 2	-120 V
能量甄别	2 V
反应气	He 5.0 mL/min
CeO/Ce	0.52%
Ce ⁺⁺ /Ce	2.06%

氦模式的灵敏度

真正的灵敏度, 如实际检出限定义一样, 是信噪比 (高信号, 低背景) 和背景测量精密度的函数。对于那些受到多原子离子重叠干扰的分析物而言 (实际上从质量 45 到 82 的所有元素的每个同位素), 可以从氦模式的应用中获得最大的分析好处。不过, 有一个重要问题需要评价, 那就是当所有元素都在氦模式测定时, 那些不受多原子离子干扰的元素的分析性能是否有可能降低。对于无干扰元素来讲,

任何一种在池压在作用下 (碰撞或反应模式) ICPMS 与无气体的模式比较, 信噪比变差是可能的, 这种信号损失低质量元素分析离子和气体分子发生碰撞的结果。不过, 在多数情况下, 背景的降低更多, 对信号的损失是一种补偿。因此, 对于那些无干扰元素的检出限并不会产生严重影响。为了得到在氦模式条件下真正的灵敏度, 测量了所有常规元素²在氦模式下的信背比和 3 σ 的仪器检出限 (IDLs)。几乎所有元素的 IDLs 都在亚 ppt 级或更低的范围。对于环境样品测试而言, 更为重要的是那些常受高基体样品中的多原子离子干扰的元素背景等效浓度值 (BECs) 和仪器检出限 (IDLs)。表 2 是对 USEPA 的干扰检查溶液 (ICSA³, 组成见表 3) 在无气体模式和氦模式条件下对一些关键元素的 BECs、IDLs 以及干扰相当浓度值的比较。可见, 所有同位素的三组测量结果都显著降低, 这表明氦模式能够同时消除复杂基体对多个元素 (甚至多个同位素) 的干扰。

氦模式消除干扰

USEPA 方法 6020 指定了一个干扰检查溶液 (ICS-A), 该溶液是专门为监控高浓度的常规基体成分导致的多原子干扰而设计的。传统的做法是采用数学校正公式对这类干扰进行补偿。然而, 有经验的用户都知道, 当一个分析元素受到多种干扰时或干扰来自未知基体成分时, 数学校正是不可靠的。而且, 有许多多原子干扰是不能用数学方法校正的, 因为缺少用来监测干扰的自由谱峰。一个最普通的例子就是 ⁴⁰Ar²³Na 对 ⁶³Cu 的干扰, 这是盐基体中的一个重要干扰。由于 Na 是单同位素 (质量 23), 所以它不可能再基于一个 ArNa 多原子离子丰度上换算出一个数学校正公式。对于这种情况, ICP-MS 用户通常是选择另外一个同位素 (丰度低很多), 即 ⁶⁵Cu。不过, ⁶⁵Cu 会受到比 ⁶³Cu 更强烈的硫基干扰 (S₂ 和 SO₂) 以及 ²⁵Mg⁴⁰Ar 的严重干扰, 因此对于多种类样品而言, 转换至以避免 ArNa 的重叠干扰会影响数据的质量。

² Agilent 7500cx ICP-MS 的性能特征, 安捷伦应用简报, 5989-6663EN。

³ ICS-A 是 USEPA 指定的“干扰检查溶液”, 该溶液的设计是为了警示用户对于高基体样品中可能出现的同质异位素、二次电离离子、多原子以及记忆干扰。ICS-AB 是同样的高基体的溶液, 但加入了不同浓度 (100 到 200ppb) 的每种分析元素, 用以测定高基体对分析元素回收率的影响。在本工作中, 为了测试干扰消除对痕量级分析元素的效果, 目标元素稀释到更低水平 (20ppb, 修改过的 ICS-AB)。

表 2. ICS-A 溶液在无气体模式和氦模式时的 BEC, IDL 以及测量浓度的比较 (注意: 在无气体模式中, 由于存在多原子干扰, 测量浓度值要高许多。Se 77 和 78 的结果在无气体模式中不一致, V 的结果是负值)

	无气体模式			氦模式		
	BEC (ppt)	IDL (ppt)	测量值 (ppb)	BEC (ppt)	IDL (ppt)	测量值 (ppb)
⁵¹ V	1461	143	-1.35	107	45	0.13
⁷⁵ As	1945	186	3.23	120	149	0.70
⁷⁷ Se	9973	540	12.31	401	204	0.50
⁷⁸ Se	9738	313	3.84	342	162	0.43

再举一例, Cr 也是通常受多原子干扰的一个元素 (⁴⁰Ar¹²C, ³⁵Cl¹⁶OH, ³⁶Ar¹⁶O, 和 ³⁸Ar¹⁴N 对 ⁵²Cr, ³⁷Cl¹⁶O, ⁴⁰Ar¹³C, 和 ³⁶Ar¹⁶OH 对 ⁵³Cr), 这些干扰不能用数学方法可靠的校正, 因为缺少无干扰的质量峰。因此, 氦模式所具有的能消除任何基体中的所有多原子干扰的能力, 使其比使用数学校正法更为可靠, 更具有广泛应用性。⁴

图 1 是对 USEPA ICS-A 在无气体模式、氦模式以及氢气模式下对质量 73 到 82 的质谱图。为了补偿不同模式之间灵敏度的差别, 质谱以质量 79 的溴进行了归一化处理。在无气体模式中, 质谱很复杂, 几乎所有质量上都存在着一些干扰, 而在氦模式中, 这些干扰都降低至背景水平。

表 3. ICS-A 和 ICS-AB (修改后的)³组成 (ICS-AB 是用 ICS-A 再加入 20ppb 的分析元素标准溶液制备的)

组分	ICS-A 浓度 (mg/L)	ICS-AB 浓度 (mg/L)
Al	100.0	100.0
Ca	300.0	300.0
Fe	250.0	250.0
Mg	100.0	100.0
Na	250.0	250.0
P	100.0	100.0
K	100.0	100.0
S	100.0	100.0
C	200.0	200.0
Cl	2000.0	2000.0
Mo	2.0	2.0
Ti	2.0	2.0
As	0.0	0.02
Cd	0.0	0.02
Cr	0.0	0.02
Co	0.0	0.02
Cu	0.0	0.02
Mn	0.0	0.02
Hg	0.0	0.02
Ni	0.0	0.02
Se	0.0	0.02
Ag	0.0	0.02
V	0.0	0.02
Zn	0.0	0.02

⁴ 注意: 由于氦模式只对消除多原子干扰有效, 所以它不能消除元素的同质异位素干扰 (比如 ⁴⁰Ar 对 ⁴⁰Ca) 或二次电离离子干扰。幸运的是, 这些干扰很少, 而且可采取简单的方法避免之, 比如选择其它分析同位素。

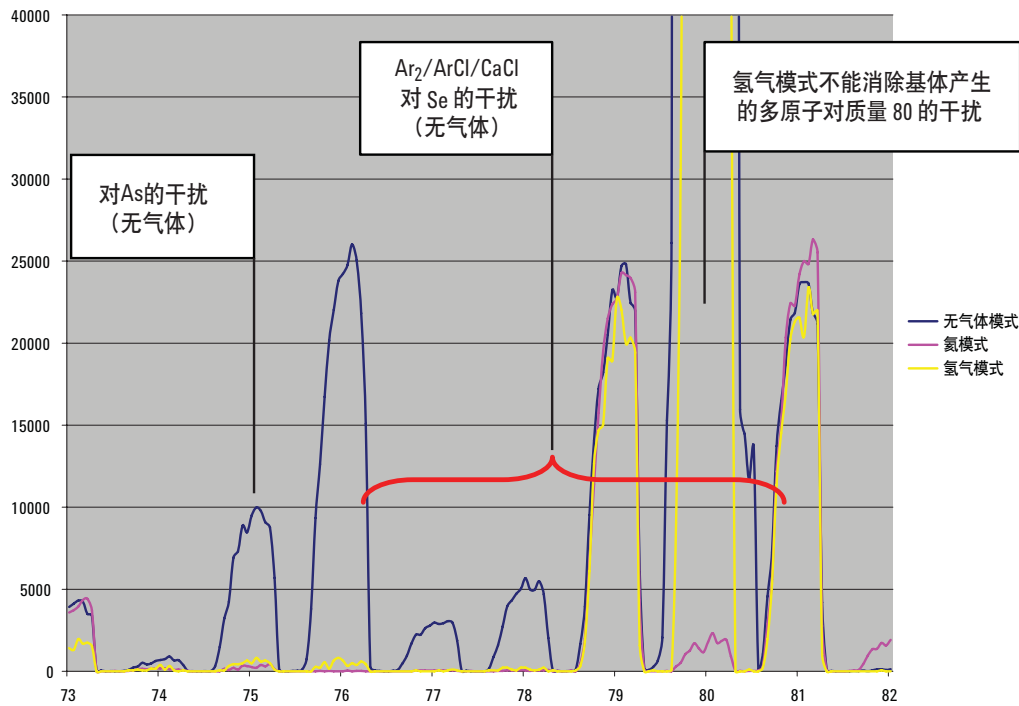


图 1. ICS-A 在无气体模式、氮即氢气模式下对质量 73-82 范围内的质谱图。质谱采用 m/z 79 的溴归一化。注意，氢气模式能有效除去简单基体中的 Ar_2^+ 对质量 80（主要是 Se 同位素）的重叠干扰，但它不能有效除去 ICS-A ($ArCa$, Ca_2 , S_2O , SO_3 , 等.) 中这些质量范围内的其它一些干扰。氢气模式能完全除去 m/z 78 处的 Ar_2^+ 干扰，因此首选了该同位素

实验部分

采用含有空白、浓度为 1、10、50、100ppb 的标准溶液对仪器进行了一次初始校准后（见图 2），在 12 小时内分析了 300 个样品序列（代表典型的环境样品分析批量）。分析排序由每 10 个样品的分析模块重复组成，其中包括 NIST 1640 标准参考水样、ICS-A、ICS-AB，以及两个商品的高含量总溶解固体（TDS）矿物质水样。在每个样品分析模块之后，自动插入空白检查和校准检查样品（USEPA 样品类型连续校准空白 CCB 和连续校准核对 CCV）以检查记忆效应和校准的准确性。在 12 小时的运行期间，没有进行过重新校准。

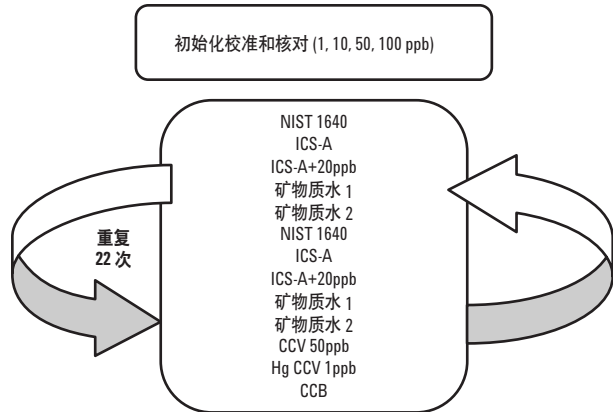


图 2. 分析序列图。分析了 300 个样品，包括一个初始化标准和 22 个分析模块重复分析，每个分析模块包括 10 个样品，接着是 2 个 CCV 和一个 CCB

长期稳定性

CCV 样品分析

为了检查所有分析元素的校准稳定性，贯穿整个分析序列中对一个 CCV 标准（除了 Hg 是 1ppb 外，其它所有元素均为 50ppb）进行了重复分析。USEPA 方法 200.8 和 6020 规定：测量的 CCV 值落在真值的 $\pm 10\%$ 之内，样品分析结果可以报出。图 3 是在 12 小时内对 CCV 的 25 次测量结果，表明在整个分析过程中没有不合格者，尽管在初始化校准后再没有重新校准。

高基体样品分析

为了模拟测试的难度，对高基体样品类型 ICS-A 和 ICS-AB 分析了两次。除了两个高 TDS 矿物质水样外，每 10 个样品为一批（每个给出总共 48 次重复分析）。选择 ICS-A 和 ICS-AB 是因为这两个样品是 USEPA 专为挑战 ICP-MS 对付高基体样品能力而设计的，它们能很好的表征仪器控制干扰、处理电离抑制、消除记忆效应以及维持长期稳定性方面的性能。检查重复测定 ICS-AB 的结果，可以确定高基体样品中的长期稳定性和痕量元素的准确性。在 12 个小时的分析序列中，回收率在 97-104 % 之间，RSD % 介于 1 % 到大约 5 % 范围。

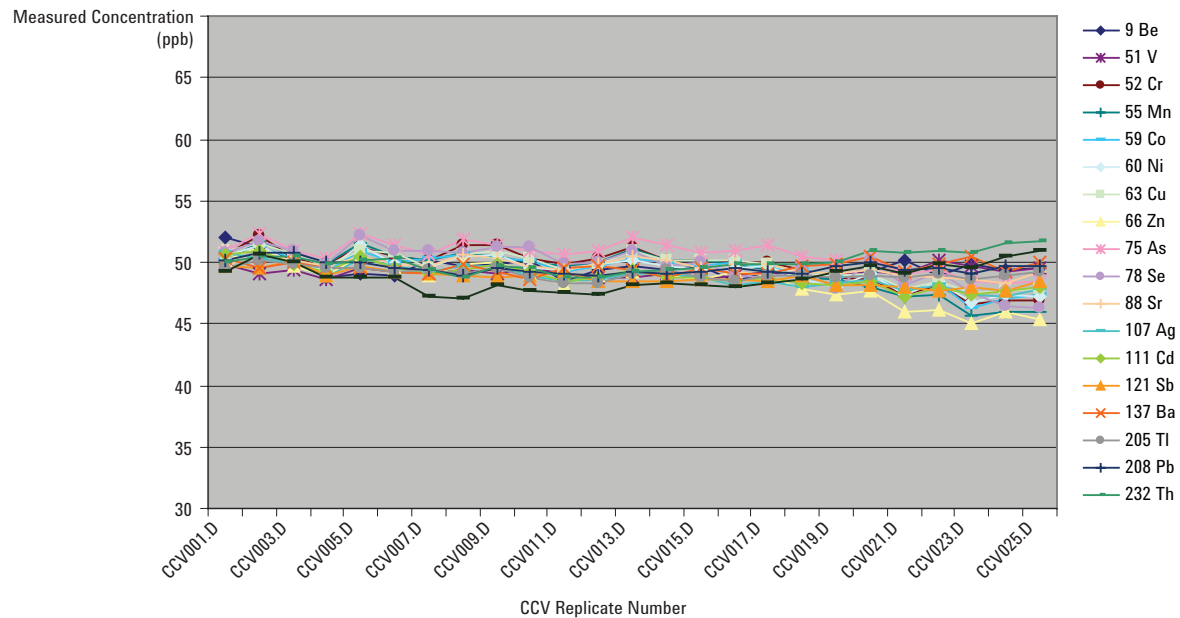


图 3. 50 ppb CCV 样品在整个分析序列中的测量值 (n = 25)。USEPA 的标准是 $\pm 10\%$ (即, 45 - 55 ppb)

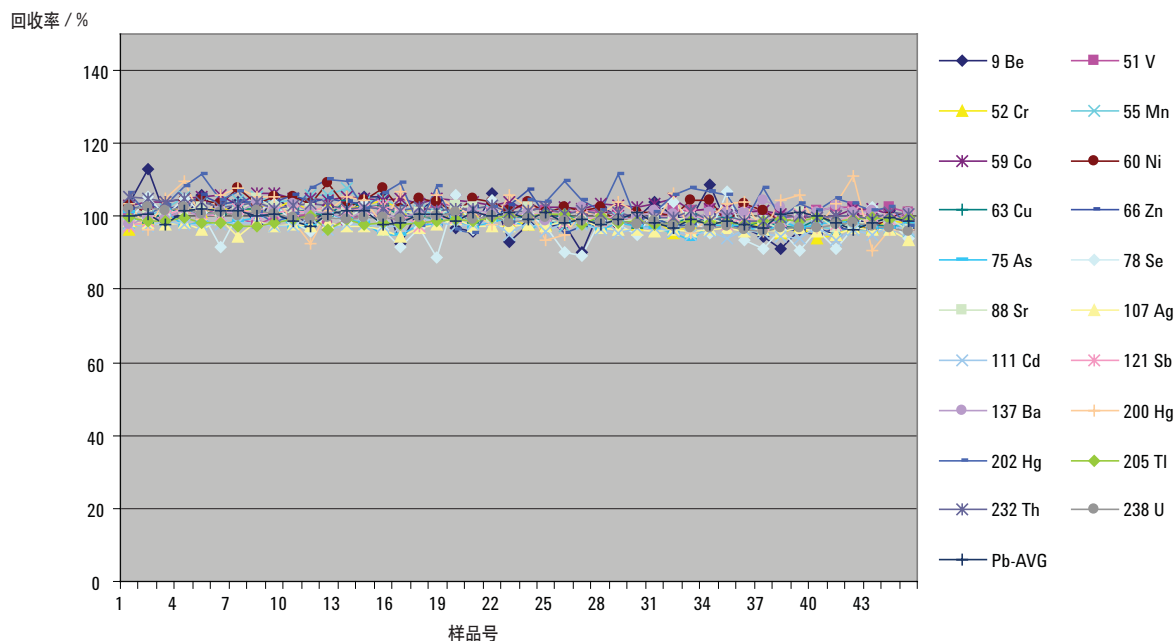


图 4. ICS-AB 在 12 小时内 (n = 44) 的加标回收率(20 ppb, 1 ppb Hg)

标准参考物质分析

在整个分析序列中，对 NIST 1640 参考物质进行了重复分析 (n=44)，结果示于表 4。

表 4. NIST 1640 在 12 小时内重复测定的结果 (n = 44)

元素	平均值 (n = 44)	RSD (%)	认证值 (µg/L)	回收率 (%)
⁹ Be	32.36	4.72	34.94	92.6
²⁷ Al	48.62	3.90	52.00	93.5
⁴² Ca	6652.25	2.59	7045	94.4
⁵¹ V	12.66	1.40	12.99	97.4
⁵² Cr	36.14	3.19	38.60	93.6
⁵⁵ Mn	114.96	3.87	121.50	94.6
⁵⁹ Co	19.64	2.27	20.28	96.8
⁶⁰ Ni	26.76	2.86	27.40	97.7
⁶³ Cu	84.95	2.16	85.20	99.7
⁶⁶ Zn	52.64	2.66	53.20	99.0
⁷⁵ As	25.28	1.52	26.67	94.8
⁷⁸ Se	20.69	4.61	21.96	94.2
⁸⁸ Sr	118.03	1.31	124.20	95.0
¹⁰⁷ Ag	7.15	1.67	7.62	93.8
¹¹¹ Cd	21.31	1.26	22.79	93.5
¹²¹ Sb	13.48	1.68	13.79	97.7
¹³⁷ Ba	140.78	1.03	148.00	95.1
²⁰⁰ Hg	0.10	12.23	—	—
²⁰² Hg	0.10	9.83	—	—
²⁰⁴ Pb	26.98	3.62	27.86	96.9
²⁰⁵ Tl	0.01	54.91	—	—
²⁰⁶ Pb	25.04	1.06	27.86	89.9
²⁰⁷ Pb	26.94	1.11	27.86	96.7
²⁰⁸ Pb	26.17	0.86	27.86	94.0
²³² Th	0.05	45.36	—	—
²³⁸ U	0.73	2.90	—	—

平均分析时间

使用单一的 ORS 模式的主要目的之一是为了改善测试能力。为了确保这一点，还应满足：

- 积分时间要短，通常为每点 0.1 秒
- 每个质量只选择 1 点
- 使用智能和预腾空清洗功能（减少了提升和洗出时的时间浪费，保证不出现额外运转）

图 5 出示了可能节约的时间。在常规的 CRC 系统中，在样品提升和初始稳定化后，在几种 CRC 模式中的第一种模式中开始采集数据，然后是反应池退出，重新加压，重新稳定（上图）。所有程序继续直到全部必要的模式都完成（一般是三种）。在 7500cx 的氦模式中（下图），初始提升和稳定程序同上，之后，氦模式采集立即开始，因为不需要反应池退出或重新加压，接着就是清洗。在采集结束前，最多可提前 60 秒的预腾空清洗就已开始了。智能清洗监控洗出过程，确保完全洗出并不浪费时间。每次重复分析对所有分析元素和内标的总采集时间是 9.7 秒。按照 USEPA 方法，进行了 3 次重复采集，所以总采集时间是 29.2 秒。总之，在下午 4:44 开始到第二天早晨 5:04 结束，总共分析次数是 300 次，每次分析平均时间是 2.46 分钟。如表 4 所示，尽管采集时间很短，但精密度并没有受到影响，在 12 小时内所有数据都具有很好的 % RSD。

结论

由于氦模式所具有的通用性，所以不用事先了解样品基体情况就可以消除所有干扰。调谐被简化，反应池步骤所涉及的一些问题可以避免，比如新的干扰物形成，分析物以及内标的损失。由于池条件是不变的，省去了多种反应池条件转换的稳定时间，使得运行时间显著改善，而稳定性没有受到影响。

对于诸多应用，特别是高基体环境样品的商业分析，使用氦模式的优势在于提高测试效率、增加数据可靠性和简化测试操作。

更多信息

如需有关我们产品和服务的更多信息请登陆网站 www.agilent.com/chem/cn。

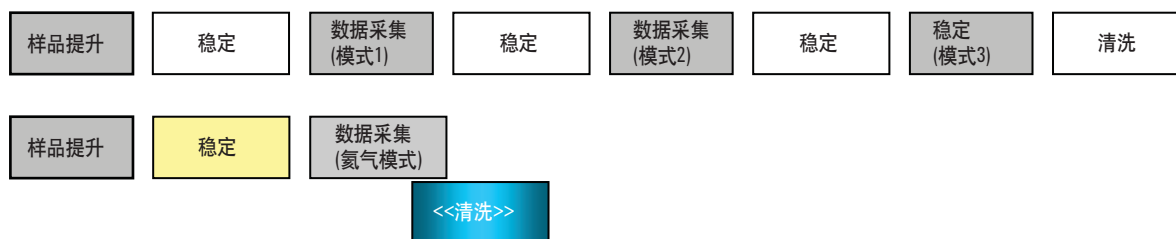


图 5. 典型的多模式 CRC 操作（上图），以及 7500cx 氦模式和预腾空清洗软件（下图）

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。

© 安捷伦科技公司，2007

2008年1月中国印刷
5989-7297CHCN