

Сверхбыстрое определение следовых количеств элементов в воде в соответствии с методикой 200.7 Агентства по охране окружающей среды США (EPA) с помощью ИСП-ОЭС Agilent 5100 вертикальной конфигурации с одновременным двойным обзором плазмы (SVDV)

Методическая информация

Экологический контроль

Авторы

Джон Каудуро (John Cauduro),
Эндрю Райан (Andrew Ryan)

Agilent Technologies
Мельбурн, Австралия



Введение

Качество воды оказывает непосредственное влияние на состояние всех экосистем, поэтому экологический контроль уровня загрязнения воды, твердых отходов и сточных вод является важным видом деятельности, которая тщательно регулируется законодательством. ИСП-ОЭС — это надежный подход, который прочно прижился во многих экологических лабораториях, применяющих методы, разработанные Агентством США по охране окружающей среды (EPA), в особенности методику 200.7: «Определение металлов и следовых количеств элементов в воде, твердых веществах (в том числе биологической природы) методом ИСП-АЭС». Экологические лаборатории, которым требуется ежедневно анализировать сотни образцов, постоянно стремятся повысить производительность и снизить эксплуатационные расходы без ущерба для надежности, простоты эксплуатации и аналитических характеристик оборудования.

Специально для удовлетворения этих потребностей компания Agilent разработала 5100 ИСП-ОЭС с синхронизированным вертикальным двойным обзором плазмы (SVDV), который обеспечивает высокий пробопоток за счет одновременного измерения в вертикально ориентированной плазме во всем спектральном диапазоне. Такая конфигурация позволяет сократить время анализа и потребление аргона. ИСП-ОЭС 5100 SVDV оборудован системой оптимизации потоков нового поколения, позволяющей вводить пробу в прибор на 55% быстрее, чем в



Agilent Technologies

традиционных приборах с двойным обзором (DV) и обычной системой переключения потоков. Это обусловлено тем, что традиционные приборы DV требуют нескольких измерений (в некоторых случаях до 4) для получения результатов как от аксиального, так и от радиального обзора плазмы. Кроме того, 5100 SVDV потребляет на 50% меньше аргона при сравнительном анализе в соответствии с методикой 200.7 EPA, а благодаря высокой скорости анализа снижается износ системы ввода образцов (SIS) и горелки.

Инновационная система быстрого переключения потоков SVS 2+, представляющая собой семипортовый клапан-переключатель, проста в настройке и использовании по сравнению с предшествующей. Она более чем в два раза повышает производительность 5100 ИСП-ОЭС, сокращая время, необходимое для подачи образца, стабилизации и промывки системы. SVS 2+ может использоваться с автосамплером SPS 3, включает нагнетательный насос, быстро прокачивающий образец через петлю ввода пробы, а также пузырьковый инжектор, способствующий промывке после прохождения образца.

В ИСП-ОЭС Agilent 5100 SVDV используется уникальный дихроичный спектральный сумматор (DSC), позволяющий измерять легко ионизируемые элементы, такие как натрий и калий, с радиальным обзором, а другие — с аксиальным, что дает возможность за одно измерение одновременно определять элементы с содержанием на уровне как процентов, так и миллиардных долей. Это достигается благодаря тому, что DSC комбинирует излучение от аксиального и радиального обзора вертикальной плазмы одновременно во всем спектральном диапазоне в одном и том же измерении, результаты которого считываются высокоскоростным CCD-детектором VistaChip II.

Вертикальное расположение горелки в приборе 5100 обеспечивает превосходную устойчивость плазмы и долговременную стабильность, что особенно важно для таких сложных образцов, как шлам и промышленные отходы, для анализа которых используется методика 200.7. В результате уменьшается необходимость проведения повторных анализов образцов, а также внедрения систем контроля качества, что еще больше повышает пробопоток.

Для простоты использования прибор 5100 оснащен горелкой, подключаемой без дополнительной настройки — устройство ввода горелки производит ее юстировку и подключение газовых коммуникаций, что ускоряет запуск прибора и обеспечивает воспроизводимую подачу вещества в горелку независимо от оператора и лаборатории. Кроме того, программные приложения с шаблонами типовых методик, например соответствующих требованиям EPA 200.7, можно

разрабатывать с помощью ПО ICP Expert, что гарантирует быстрый запуск и проведение анализа после минимального обучения.

В данном обзоре описано использование ИСП-ОЭС Agilent 5100 SVDV для сверхбыстрого определения следовых количеств элементов в водных сертифицированных эталонных материалах в соответствии с требованиями EPA 200.7 (США).

Оборудование

Все измерения проводили с помощью ИСП-ОЭС Agilent 5100 SVDV, оснащенного дихроичным спектральным сумматором (DSC), который позволяет одновременно проводить анализ с аксиальным и радиальным обзором вертикально ориентированной плазмы. Система ввода проб состояла из распылителя Seaspray, однопроходной стеклянной камеры распыления циклонного типа, трубок white-white к насосу и стандартной горелки с инжектором 1,8 мм. Прибор использует твердотельный РЧ-генератор (27 МГц) для получения устойчивой плазмы, которая может обеспечивать превосходящую долговременную аналитическую стабильность. Образцы подавались в прибор посредством автосамплера SPS 3 с системой быстрого переключения потоков SVS 2+. В SPS 3 был установлен пробоотборный капилляр с внутренним диаметром 1,0 мм. В таблице 1 приведены рабочие условия прибора, а в таблице 2 — настройки SVS 2+.

В таблицах 1 и 2 перечислены рабочие условия ИСП-ОЭС и SVS 2+ для данного анализа.

Таблица 1. Рабочие параметры ИСП-ОЭС Agilent 5100 SVDV

Параметр	Установленное значение
Время считывания (с)	20
Количество повторов	2
Задержка при вводе образца (с)	0
Время стабилизации (с)	10
Время промывки (с)	0
Скорость насоса (об/мин)	12
Ускоренный режим насоса (об/мин)	Откл.
Мощность РЧ-генератора (кВт)	1,50
Вспомогательный газ (л/мин)	1,0
Газ на плазму (л/мин)	12,0
Газ на распылитель (л/мин)	0,7
Высота обзора (мм)	5
Коррекция фона	По интенсивностям фоновых сигналов по сторонам от пика (Off-Peak)

Таблица 2. Настройки системы быстрого переключения потоков SVS 2+

Параметр	Установленное значение
Объем петли ввода пробы (мл)	1,0
Задержка при прохождении пробы через петлю (с)	7,0
Скорость перистальтического насоса (об/мин) — заполнение	355
Скорость перистальтического насоса (об/мин) — прохождение	355
Скорость перистальтического насоса (об/мин) — инъекция	100
Время подачи образца (с)	6,6
Время работы пузырькового инжектора (с)	6,8

Подготовка образцов и стандартов

Стандартные растворы были приготовлены из одноэлементных стандартов и разбавлены 1%-ным раствором HNO₃. С целью валидации метода был проведен анализ следующих сертифицированных эталонных материалов (Certified Reference Materials, CRM) для определения следовых количеств металлов в питьевой воде (trace metals in drinking water, TMDW): TMDW-A и TMDW-B (компания High Purity Standards, Чарлстон, Южная Каролина, США).

Поправка на интерференции

Пробы объектов окружающей среды содержат широкий ряд элементов в различных концентрациях. В лабораториях, применяющих методики EPA, в качестве предпочтительного способа поправок на спектральные интерференции принят метод поправки на межэлементное влияние (IEC). Однако также может применяться метод скоростной автоматической аппроксимации кривых (FACT) — мощный метод спектральной деконволюции, разработанный компанией Agilent, — если это допускается местными регулирующими органами. В данном исследовании настройка коэффициентов IEC проводилась с помощью ПО ICP Expert версии 7. После того как коэффициенты были определены, их можно сохранить в шаблоне и использовать в последующих анализах.

Результаты и обсуждение

Анализ линейного динамического диапазона (LDR)

В 5100 ИСП-ОЭС используется детектор Vista Chip II, отличающийся от CCD-детекторов, используемых в приборах ИСП-ОЭС других производителей, наибольшей скоростью обработки данных (1 МГц). Это обеспечивает широкий линейный динамический диапазон, составляющий 8 порядков, и снижение вероятности насыщения пикселей и зашкаливания сигналов. Конфигурация SVDV, благодаря

одновременному измерению сигналов от аксиального и радиального обзора, также повышает для каждого аналита верхний предел концентрации, выше которого невозможно получить результаты без разбавления образца. В таблице 3 представлены результаты, демонстрирующие превосходные верхние пределы концентраций для элементов, выбранных дихроичным спектральным сумматором для измерения с радиальным (Na и K) и аксиальным (в частности, Mg, Ca и Al) обзором. Максимальная погрешность для каждого калибровочного стандарта в пределах линейного диапазона не должна превышать 10%.

Таблица 3. Верхние пределы концентраций для ИСП-ОЭС 5100 SVDV. Все результаты получены за одно измерение с постоянными параметрами.

Элемент	LDR (ppm)
Ag 328,068	50
Al 308,215	200
As 188,980	50
B 249,772	200
Ba 493,409	25
Be 313,042	5
Ca 315,887	100
Cd 226,502	50
Ce 413,765	100
Co 228,616	100
Cr 205,552	50
Cu 324,754	100
Fe 259,940	50
K 766,491	200
Li 670,784	20
Mg 279,079	500
Mn 257,610	10
Mo 203,846	100
Na 589,592	500
Ni 231,604	50
P 214,914	500
Pb 220,353	200
Sb 206,834	200
Se 196,026	50
Si 251,611	200
Sn 189,925	100
Sr 421,552	2,5
Ti 334,941	25
V 292,401	100
Zn 213,857	10
Tl 190,794	100

Пределы обнаружения метода (MDL)

Пределы обнаружения метода (MDL) для каждого элемента определялись в соответствии с регламентом методики EPA 200.7 в 5-й редакции (Раздел 40 Свода федеральных нормативных актов США (CFR), часть 136, приложение В, пункт 9.2.1). Измерение стандартного раствора с концентрацией аналитов, в 3–5 раз превышающей предел обнаружения прибора, проводили трижды, в разные дни (не подряд). Превосходные пределы обнаружения были получены для элементов, выбранных дихроичным спектральным сумматором для измерения с аксиальным обзором, например As, Pb и Se. В ходе того же измерения были получены пределы обнаружения для K и Na, которые соответствовали результатам типичного измерения с радиальным обзором.

Таблица 4. Пределы обнаружения метода, полученные в соответствии с методикой EPA 200.7. Все MDL были определены в рамках одного измерения с постоянными параметрами.

Элемент	MDL (мкг/л)
Al 308,215	2,8
Sb 206,834	3,4
As 188,980	3,7
Ba 493,409	0,1
Be 313,042	0,04
B 249,772	0,9
Cd 226,502	0,2
Ca 315,887	4,7
Ce 413,765	3,7
Cr 205,552	0,5
Co 228,616	0,6
Cu 324,754	0,5
Fe 259,940	0,5
Pb 220,353	1,9
Li 670,784	0,1
Mg 279,079	4,6
Mn 257,610	0,1
Mo 203,846	1,2
Ni 231,604	0,9
P 214,914	8,2
K 766,491	21,6
Se 196,026	3,2
Si 251,611	1,4
Ag 328,068	0,4
Na 589,592	10,1
Sr 421,552	0,1
Ti 334,941	0,1
Tl 190,794	3,6
Sn 189,925	2,5
V 292,401	0,4
Zn 213,857	0,3

Точность воспроизведения эталонных концентраций в сертифицированных эталонных образцах (CRM)

С целью проверки точности аналитического метода был проведен анализ двух сертифицированных эталонных образцов (CRM), предназначенных для определения следовых количеств металлов в питьевой воде (TMDW). В таблице 5 приведены усредненные результаты 7 анализов образцов TMDW-A и TMDW-B, которые демонстрируют превосходную точность воспроизведения эталонных концентраций для всех элементов и подтверждают, что ИСП-ОЭС 5100 SVDV может одновременно проводить измерения с аксиальным (для элементов на уровне следовых количеств) и радиальным (для Na и K в больших концентрациях) обзором плазмы.

Пробопоток

Для анализа полного набора элементов с помощью традиционного прибора с режимом DV пришлось бы проводить отдельные измерения с аксиальным и с радиальным обзором плазмы, в то время как с помощью ИСП-ОЭС 5100 SVDV все это можно сделать за одно измерение.

А сочетание 5100 SVDV, SPS 3 и SVS 2+ позволяет анализировать один образец за 58 секунд, что соответствует потреблению аргона менее 21 л на образец при использовании рабочих параметров, приведенных в таблице 1. Таким образом, можно ежедневно анализировать большее число образцов и экономить аргон, понижая стоимость анализа одного образца. Это соответствует потреблению аргона приблизительно на 50% меньше, чем при использовании в традиционных системах с режимом DV, которые для анализа полного набора элементов требуют 2, 3 или даже 4 измерений каждого образца.

Таблица 5. Точность воспроизведения эталонных концентраций элементов в двух сертифицированных эталонных образцах (CRM) для определения следовых количеств металлов в питьевой воде, с помощью ИСП-ОЭС 5100 SVDV. Все аналиты были определены в рамках одного измерения с постоянными параметрами.

Элемент/ длина волны (нм)	Образец CRM-TMDW-A				Образец CRM-TMDW-B			
	Сертифицированное значение (мкг/л)	Измеренное значение (мкг/л)	Стандартное отклонение (SD)	% от сертифицированного значения	Сертифицированное значение (мкг/л)	Измеренное значение (мкг/л)	SD	% от сертифицированного значения
Al 308,215	125	131,0	15,7	105	125	125,2	4,8	100
Sb 206,834	55	55,7	1,7	101	55	55,3	3,5	100
As 188,980	55	58,0	2,3	105	10	10,4	2,7	104
Ba 493,409	500	493,9	6,8	99	500	483,3	7,9	97
Be 313,042	15	15,0	0,4	100	15	14,9	0,5	100
B 249,772	150	152,4	0,8	102	150	151,5	1,3	101
Cd 226,502	10	10,0	0,4	100	10	9,9	0,5	99
Ca 315,887	31000	31573	423	102	31000	31411	334	101
Cr 205,552	20	20,2	0,3	101	20	19,8	0,6	99
Co 228,616	25	23,9	0,5	96	25	23,4	0,4	94
Cu 324,754	20	18,8	0,1	94	20	19,1	0,3	96
Fe 259,940	90	98,0	6,4	109	90	95,1	1,9	106
Pb 220,353	20	20,4	1,0	102	20	19,8	0,6	99
Li 670,784	15	13,5	0,3	90	15	14,8	0,3	99
Mg 279,079	8000	8175	54,8	102	8000	8015	62,3	100
Mn 257,610	40	39,5	1,1	99	40	38,4	1,3	96
Mo 203,846	110	110,5	1,4	100	110	109,6	0,8	100
Ni 231,604	60	64,5	3,6	108	60	59,9	1,3	100
K 766,491	2500	2563	19,6	103	2500	2561	35,0	102
Se 196,026	11	11,3	1,3	103	11	11,4	1,8	103
Ag 328,068	2	1,9	0,2	94	2	1,8	0,2	91
Na 589,592	2300	2412	24,9	105	22000	22678	272	103
Sr 421,552	300	308,1	5,1	103	300	305,5	4,0	102
Tl 190,794	10	10,2	2,0	102	10	9,5	2,2	95
V 292,401	35	34,7	0,4	99	35	34,5	0,6	99
Zn 213,857	75	78,8	0,4	105	75	77,6	0,6	103

Долговременная стабильность

Долговременная стабильность была определена путем измерения образца для контроля работы прибора через каждые 10 образцов, как указано в методике EPA 200.7. Вертикальная горелка в приборе 5100 подключается без дополнительной настройки, а компьютерный контроль подачи всех газовых потоков для плазмы гарантирует воспроизводимую юстировку горелки и, соответственно, способствует стабильности прибора при длительной работе. Это подтверждается графиком, изображенным на рис. 1, который демонстрирует прекрасную долговременную стабильность в течение 12 часов, при этом точность воспроизведения концентраций для каждого элемента колебалась в пределах $\pm 10\%$ от эталонных при RSD < 1,3% в течение всего анализа. Долговременная стабильность позволяет минимизировать количество дорогостоящих неудачных анализов, выявляемых с помощью систем контроля качества, и необходимость в повторных анализах образцов.

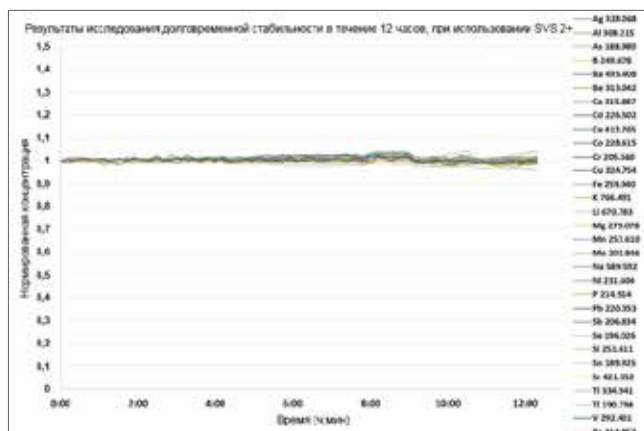


Рис. 1. Долговременная стабильность в течение 12-часового анализа

Выводы

ИСП-ОЭС Agilent 5100 вертикальной конфигурации с одновременным двойным обзором плазмы (SVDV) в сочетании с автосамплером SPS 3 и системой быстрого переключения потоков SVS 2+ является идеальным прибором для экологических лабораторий, которые применяют методики EPA, такие как 200.7 и др. Используя данное оборудование, можно уменьшить продолжительность цикла анализа каждого образца до 58 секунд. Это позволяет ежедневно анализировать большее число образцов и при этом снизить расход аргона на каждый образец на 50%.

5100 SVDV на 55% быстрее, чем традиционные приборы с режимом DV благодаря тому, что уникальный дихроичный спектральный сумматор (DSC) может выбирать режим и получать результаты с аксиальным и радиальным обзором плазмы в ходе одного измерения, а не нескольких, как того требовали приборы DV прошлого поколения.

Для всех элементов были получены превосходные пределы обнаружения метода в диапазоне мкг/л (ppb) в рамках одного измерения с постоянными параметрами. Была достигнута хорошая точность воспроизведения эталонных концентраций для 26 элементов в двух сертифицированных эталонных образцах для определения следовых количеств металлов в питьевой воде при высокой стабильности (RSD < 1,3%) для всех элементов в течение 12 часов.

Исследование показало, что ИСП-ОЭС 5100 SVDV позволяет получать точные результаты за кратчайшее время.

www.agilent.com/chem

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования.

Информация, описания и технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2014
Опубликовано 1 июля 2014 г.
Номер публикации: 5991-4821RU



Agilent Technologies