

# Agilent 5100 SVDV ICP-OES 依照 US EPA 6010C 方法对环境样品进行高通量、低成本分析

## 应用简报

环境

### 作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司  
澳大利亚墨尔本



## 前言

许多从事地下水、工业废水、土壤、污泥和沉积物等环境样品中元素分析的实验室操作 ICP-OES 以美国国家环境保护局 (US EPA) 6010C 方法作为指导原则。这些实验室期望提高样品通量并降低分析成本，但由于元素种类众多且在典型样品中的浓度各不相同，因此使用光谱化学技术难以达到目标。

配备垂直炬管的径向 ICP-OES 或双向观测 (DV) ICP-OES 通常用于测定复杂环境样品中的常量、微量和痕量元素。然而，Agilent 5100 ICP-OES 独特的同步垂直双向观测 (SVDV) 构造能确保仪器在最适合特定应用的模式下运行（轴向、径向、垂直双向观测或同步垂直双向观测），为建立方法和应用要求提供充分的灵活性 [1]。



Agilent Technologies

本研究采用在 SVDV 观测模式下运行的 Agilent 5100 ICP-OES，依照 6010C 方法对河床污泥有证标准物质中的常量、微量和痕量元素进行了分析。将 Agilent SVS 2+ 切换阀系统与 ICP-OES 配套使用，以提高样品通量并减少每个样品的氦气消耗量。6010C 方法是一套基于性能的指导原则，用于分析土壤、污泥和沉积物中的 31 种元素。6010C 方法要求 5100 SVDV ICP-OES 满足校准有效性、线性动态范围 (LDR)、方法检测限 (MDL) 以及光谱干扰检测 (ISC) 的性能标准。

## 实验部分

### 仪器

配备二色性光谱组合器 (DSC) 技术的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 用于完成所有测定。DSC 能够将等离子体轴向和径向发射光组合同步导入多色器，并在单次读数中测量出所有波长对应的信号，从而缩短分析时间。仪器配备的标准进样系统包括 SeaSpray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和标准 1.8 mm 双向观测炬管。仪器的即插即用炬管载架可自动完成炬管定位并连接气体，任何操作者都能实现快速启动，重现性好。

配备 SVS 2+ 切换阀的 SPS 3 自动进样器将样品输送至 ICP-OES。新型 SVS 2+ 是一个 7 通切换阀，通过减少样品吸入、稳定和冲洗延迟来提高 5100 ICP-OES 的分析效率。SVS 2+ 包括一个正向置换泵，其转速高达 500 rpm，可将样品快速输送通过样品环。它还配备了一个气泡注射管，用于减少样品用量并改善样品冲洗过程。3 秒的冲洗有助于洗出铁、铝和钙等高浓度元素。仪器运行条件如表 1 所示，SVS 2+ 设置如表 2 所示。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 运行参数

参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	2
样品吸入延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	3
快速泵 (80 rpm)	是
背景校正	左侧和/或右侧背景校正
RF 功率 (kW)	1.4
雾化器流量 (L/min)	默认 (0.70)
等离子体流量 (L/min)	默认 (12.0)
辅助气流量 (L/min)	默认 (1.0)
观测高度 (mm)	默认 (8)

表 2. SVS 2+ 运行参数

条件	设置
定量环吸入延迟时间 (s)	5
进样泵流速 (添满, rpm)	400
进样泵流速 (进样, rpm)	150
样品定量环体积 (mL)	1.0
样品停留时间 (s)	4.5
气泡注射时间 (s)	4.8

### 样品前处理

用于检验分析质量的“国际土壤分析交流”(ISE) 河床污泥标准物质 859 来自荷兰德比尔特，专为瓦赫宁根分析实验室评估项目 (WEPAL) 能力计划而制备。

实验采用 Milestone UltraWave 对样品进行微波消解。依据 US EPA 3051A 方法（水溶液样品和萃取物的微波辅助酸消解）对每个样品进行萃取（而非完全分解）。准确称量约 0.5 g 样品于微波容器中，然后加入 4.5 mL HNO<sub>3</sub> 和 1.5 mL HCl。微波加热条件如表 3 所示。容器冷却后，将消解溶液定量转移至容量瓶中，并用去离子水定容至 20 mL。最终的酸浓度为 30% 反王水 (R. AR)。对于每组测定样品，至少制备一份与样品酸含量相同的消解空白用于分析。每种样品平行制备三份。

表 3. 微波消解参数

参数	设置
程序升温时间 (min)	5.5
温度 (°C)	175
保持时间 (min)	4.5
总时间 (min)	10

### 校准标样溶液

校准标样由用于 US EPA 合同实验室项目 (CLP) 分析的 AccuStandard® 溶液配制而成。校准标样和质量控制 (QC) 溶液采用 >18 MW/cm<sup>3</sup> 的去离子水稀释，并使其酸浓度与沉积物制备样品中的酸浓度 (30% v/v) 相匹配。另外，制备含 20 ppm Lu 和 5 ppm Y 的内标溶液，并使其酸浓度与样品酸浓度相匹配。

下文列出了建议用于方法 6010C 的元素混标，均由 CLP 多元素储备溶液和 CLP 单元素标准溶液制得。

- CLP Cal-1 Ca、Mg、Na、K
- CLP Cal-2 Cr、Mn、Ni、Zn
- CLP Cal-3 Al、Ba、Be、Co、Cu、Fe、V
- CLP Cal-4 As、Cd、Pb、Se、Tl
- CLP Cal-5 Sb
- CLP Cal-6 Hg、Ag
- CLP Cal-7 B、Mo
- CLP Cal-8 Ce、Li、P、Sn、Ti

### 分析序列

为验证 6010C 方法实施的准确度和精密度，在校准之后、运行过程中和运行结束时分别对 QC 样品进行分析。通过分析适当的标准物质来验证方法性能。下文概述了本研究中使用的典型分析序列：

- 使用空白和一个标准品对仪器进行校准
- 通过分析初始校准验证 (ICV) 标准品对校准进行验证，该标准品采用购得的二级来源标准物质制备而成，其浓度接近校准范围的中点。ICV 标准品的可接受标准必须为每种元素已知值的 ±10%。

CLP-ICV-01:	Ag、Ba、Be、Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Tl、Zn
CLP-ICV-02:	Al、As、Ca、Cr、K、Mg、Na、Sb、V
CLP-ICV-03:	Sb

- 将试剂水酸化至与标准品和样品相同的酸浓度制备初始校准空白 (ICB)，并通过分析该空白对校准进行验证。校准空白结果必须小于方法检测限 (MDL) 的 2 - 3 倍。
- 采用与校准标样相同的酸基质制备低含量校准验证 (LLICV) 标准品，并通过分析该标准品对校准范围下限 (接近定量限) 进行验证。ICV 标准品的可接受标准必须为每种元素已知值的 ±30%。LLICV 的分析数据如表 6 所示。
- 通过分析干扰检测溶液 (ICS) 验证干扰元素校正 (IEC's) 和背景校正，该溶液由已知浓度的以下干扰元素和目标元素制备而成：

ICS A:	包含 250 mg/L 的干扰元素 Al、Ca 和 Mg，以及 100 mg/L 的干扰元素 Fe。
ICS AB:	包含相同干扰元素以及所有目标分析元素 (Ag、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Ti、V 和 Zn)。ICSAB 的测定值必须处于真值的 20% 以内。

- 每分析 10 个样品后，采用连续校准验证 (CCV) 标准品对校准进行验证，该标准品采用与校准标样相同的酸基物质制备而成，浓度接近校准曲线中点。

CLP-CCV-01:	Ag、Ba、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、V、Zn
CLP-CCV-02:	As、Cd、Pb、Ti
CLP-CCV-03:	Mo、B
CLP-CCV-04:	P、Ti、Ce、Li、Sn、Sr

- 将试剂水酸化至与标准品和样品相同的酸浓度制备连续校准空白 (CCB)，并在每分析 10 个样品后采用该空白对校准进行验证。校准空白结果必须小于 MDL 的 2 - 3 倍。

### 性能特征

依照 US EPA 6010C 方法，采用表 4 中列出的波长，对 31 种元素的初始性能参数进行测定。

### 方法检测限

按照方法 6010C 规定的程序，测定各个元素的 MDL，并将该值作为分析物可测量的最低浓度。对每种分析物加标浓度为仪器检测限 (IDL) 2 - 3 倍的溶液分析 10 次，并且每种分析物浓度的标准偏差乘以 3。将此步骤重复三次以确保获得较好的 MDL 估计值。表 4 所示的结果是分别在 3 天中进行的 3 次测定的平均值。所有波长下均获得了极低的 MDL。

### 线性动态范围 (LDR)

方法 6010C 要求建立每一波长下 ICP 线性范围的上限。当测定浓度小于真值 10% 以上时，则认为已超出上限。本实验对校准范围上限的标准品进行了制备与分析，并根据校准曲线对其进行了定量（整个范围内三个标准品浓度的最小者）。LDR 结果如表 4 所示，计算值处于真值的  $\pm 10\%$  以内。

表 4 中的结果表明，Na、K、Fe、Mg、Ca 和 Al 等元素均获得了良好的浓度上限。污泥、沉积物或土壤等棘手样品分析需要溶液中 Fe 的 LDR 高达 10000 mg/L。K 766 具有高达 1000 ppm 的良好线性范围，如图 1 所示。

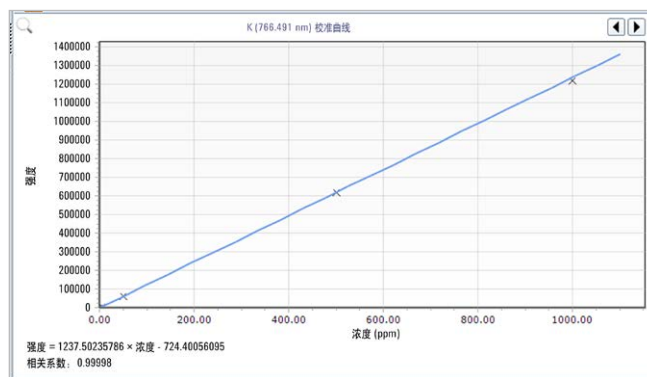


图 1. SVSD 模式下的 K 766.491 nm 校准曲线具有宽的线性范围

5100 ICP-OES 的 LDR 表明，它无需频繁稀释样品即可分析宽浓度范围内的元素。这使得分析人员能够进行单点校准，从而简化操作并提高分析效率。

表 4. 按照 EPA 6010C 方法指导原则测量的溶液中目标元素的 MDL (µg/L) 和浓度上限 (mg/L)

元素和波长	LDR (mg/L)	MDL (µg/L)
Ag 328.068	50	0.48
Al 308.215	2000	3.6
As 188.980	50	4.6
B 249.678	200	0.81
Ba 233.527	50	0.18
Be 313.042	5.0	0.04
Ca 318.127	1000	5.9
Cd 214.439	25	0.35
Ce 446.021	100	2.3
Co 228.615	250	0.54
Cr 205.560	100	0.47
Cu 324.754	100	0.42
Fe 273.358	10000	53
Hg 184.887	250	1.4
K 766.491	1000	21
Li 610.365	50	0.31
Mg 279.078	1000	3.5
Mn 257.610	50	0.08
Mo 202.032	50	0.48
Na 588.995	1000	50
Ni 231.476	100	3.7
P 213.618	500	6.3
Pb 220.353	200	3.1
Sb 206.834	200	4.0
Se 196.026	25	5.1
Sn 189.925	100	3.8
Sr 421.552	2.5	0.05
Ti 334.188	25	0.14
Tl 190.794	100	4.4
V 292.401	100	0.73
Zn 213.857	20	0.22

## 结果与讨论

### 样品分析

Agilent 5100 SVDV ICP-OES 用于分析沉积物标准物质 WEPAL-ISE 859。尽管样品和标准品基质匹配，但仍需要使用内标提高准确度。内标 Lu 261.541 和 Lu 547.668 用于校正由 DSC 选择以待进行轴向测量的谱线，而 Y 488.368 用于校正由 DSC 径向测量的元素，尤其是 Na 和 K。

CRM 的分析结果如表 5 所示。3 天内 3 次重复测定结果的平均值表现出良好的回收率。

快速自动曲线拟合 (FACT) 用于校正 Li 610.365 中的 Ca 干扰。

表 5. 5100 SVDV ICP-OES 测量 CRM WEPAL-ISE 859 河床污泥中元素的回收率，一次分析即可完成所有分析物的测定

元素和波长	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	SD	%回收率
Ag 328.068	(4.68) <sup>Inf</sup>	4.70	0.154	101
Al 308.215	28000	27572	0.287	101
As 188.980	38.0	40.0	0.624	107
B 249.678	(29.3) <sup>Inf</sup>	29.6	0.045	102
Ba 233.527	(466) <sup>Inf</sup>	473	0.027	102
Be 313.042	(1.59) <sup>Ind</sup>	1.58	0.025	99
Ca 318.127	31000	31442	1.87	102
Cd 214.439	6.29	5.91	0.031	96
Ce 446.021	(38.9) <sup>Inf</sup>	37.4	0.350	97
Co 228.615	13.4	13.6	0.099	100
Cr 205.560	124	129	0.078	104
Cu 324.754	127	129	0.079	101
Fe 273.358	37300	38068	7.51	102
Hg 184.887	1.86	1.81	0.250	97
K 766.491	4560	4502	5.67	99
Li 610.365	(32.2) <sup>Inf</sup>	34.5	1.44	107
Mg 279.078	6980	7129	0.574	102
Mn 257.610	847	830.6	0.020	98
Mo 202.032	(1.91) <sup>Ind</sup>	1.85	0.154	97
Na 588.995	432	436	37.61	101
Ni 231.476	59.3	60.5	103	102
P 213.618	3810	3727	102.70	98
Pb 220.353	192	176	3.680	92
Sb 206.834	(2.18) <sup>Inf</sup>	2.05	0.033	94
Se 196.026	(1.59) <sup>Ind</sup>	1.59	0.130	100
Sn 189.925	(21.2) <sup>Inf</sup>	19.6	0.366	92
Sr 421.552	(131) <sup>Inf</sup>	134	2.67	103
Ti 334.188	(339) <sup>Ind</sup>	358	20.54	106
Tl 190.794	(1.19) <sup>Inf</sup>	1.21	0.061	101
V 292.401	(50.8) <sup>Ind</sup>	50.9	0.816	100
Zn 213.857	816	800	10.6	98

<sup>Inf</sup> 即信息性数值，根据 8 个以下变异系数高于 50% 的结果得出。

<sup>Ind</sup> 即指示性数值，根据 8 - 16 个变异系数介于 25% 和 50% 之间的结果得出。

良好的回收率表明，5100 SVDV 能够在单次样品测定中对宽浓度范围内的元素进行测定。使用 DSC 可对 Na 和 K 等高浓度元素进行径向测量，而对 Hg、As 和 Se 等痕量元素进行轴向测量。

### 低含量定量验证 (LLQC) 标准品

单个校准标样和空白用于建立校准曲线，低含量校验标准品 (LLICV 和 LLCCV) 则用于对校准曲线进行验证。LLQC 标准品的可接受标准必须在  $\pm 30\%$  以内。LLICV 的分析数据如表 6 所示。本研究获得的回收率均处于所要求的限值以内。

表 6. LLICV 标准品的分析数据

元素和波长	测定值 (mg/L)	%回收率
Ag 328.068	0.020	98%
Al 308.215	0.020	100%
As 188.980	0.019	96%
B 249.678	0.018	92%
Ba 233.527	0.020	100%
Be 313.042	0.020	98%
Ca 318.127	0.194	97%
Cd 214.439	0.019	96%
Ce 446.021	0.023	116%
Co 228.615	0.019	95%
Cr 205.560	0.020	99%
Cu 324.754	0.019	93%
Fe 273.358	0.218	109%
Hg 194.164	0.021	107%
K 766.491	0.182	91%
Li 610.365	0.019	96%
Mg 279.078	0.019	96%
Mn 257.610	0.021	107%
Mo 202.032	0.017	85%
Na 588.995	0.225	112%
Ni 231.476	0.023	117%
P 213.618	0.022	108%
Pb 220.353	0.021	103%
Sb 206.834	0.020	99%
Se 196.026	0.020	99%
Sn 189.925	0.021	104%
Sr 421.552	0.022	108%
Ti 334.188	0.020	101%
Tl 190.794	0.020	99%
V 292.401	0.020	98%
Zn 213.857	0.020	99%

### 干扰检测溶液 (ICS)

河床污泥可能含有高浓度未知元素，这些元素可能导致需要鉴别的谱图发生重叠。ICP Expert v7 软件根据分析物和干扰溶液的分析结果自动计算 IEC 因子。随后，将这些校正因子自动应用于每个样品的分析中。本研究对 ICSA 和 ICSAB 两种校验溶液进行了分析。标准品的测定值 (表 7) 均处于所要求的真实浓度限值的  $\pm 20\%$  以内。

表 7. ICSA 和 ICSAB 标准品的分析数据

元素和波长	ICSA (mg/L)	ICSAB (mg/L)	实际值	%回收率
Ag 328.068	<MDL	2.05	2.00	103
Al 308.215	244	247	250	99
As 188.980	<MDL	0.995	1.00	99
Ba 233.527	<MDL	0.548	0.50	110
Be 313.042	<MDL	0.516	0.50	103
Ca 318.127	261	264	250.00	105
Cd 214.439	<MDL	1.01	1.00	101
Co 228.615	<MDL	0.481	0.50	96
Cr 205.560	<MDL	0.526	0.50	105
Cu 324.754	<MDL	0.544	0.50	109
Fe 273.358	100	102	100	102
Mg 279.078	260	263	250	105
Mn 257.610	<MDL	0.536	0.50	107
Ni 231.476	<MDL	0.972	1.00	97
Pb 220.353	<MDL	0.474	0.50	95
Sb 206.834	<MDL	6.19	6.00	103
Se 196.026	<MDL	0.547	0.50	109
Tl 190.794	<MDL	0.951	1.00	95
V 292.401	<MDL	0.496	0.50	99
Zn 213.857	<MDL	0.970	1.00	97

### 长期稳定性

每分析 10 个样品后，对某种标准参考物质分析 8 小时，以此测定仪器的长期稳定性。5100 SVDV ICP-OES 在 8 小时内表现出良好的稳定性，所有元素的回收率均处于真值的 10% 以内。在运行期间，除了 Hg 和 Sb 的 RSD 略高（分别为 2.3% 和 2.0%）外，其他所有元素的 RSD 值均小于 1.5%。图 2 表明，8 小时序列运行期间，所有元素的条件均保持稳定。

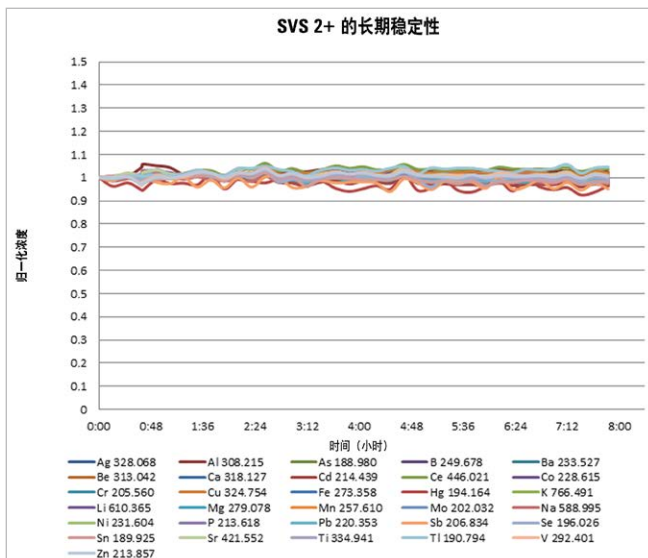


图 2. 配备 SVS 2+ 阀的 5100 ICP-OES 依照 EPA 6010C 方法测定的元素稳定性

在 27 MHz 下运行的固态 RF (SSRF) 系统以及 5100 的垂直炬管位置提供良好的等离子体稳定性和长期稳定性，尤其适用于极具挑战性的污泥样品。确保高重现性炬管定位的即插即用垂直炬管与质量流量控制器控制了所有等离子体气体，同时保证了长期操作的仪器稳定性。长期稳定性意味着减少样品的重复分析次数和成本高昂的 QC 分析，从而提高分析效率。

### 高样品通量和低氦气消耗量

遵循 US EPA 方案的分析序列耗时长，因为必须要分析大量的 QC 溶液。本研究将 DSC 技术与 SVS 2+ 配合使用，将样品到样品的分析时间大大缩短至 60 秒。这相当于每小时可分析 60 个样品，或每天 8 小时可分析 480 个样品。这一方法的氦气总消耗量为每个样品 19 L。

高通量实验室通常在每个样品中测量 30 多种元素，并且每天分析数百、甚至数千个样品。与未配备 SVS 2+ 的 5100 VDV 相比，配备 SVS 2+ 的 5100 SVDV ICP-OES 与 SPS 3 自动进样器相结合，在相同分析中能够将样品到样品的典型测量时间缩短 73 秒 [2]。

Agilent 5100 ICP-OES 的高样品通量能力归功于：减少样品输送时间最优化定位功能的进样系统、在单次测定中读取所有波长的快速 Vista Chip 2 检测器以及 SVS 2+ 切换阀系统。

## 结论

配备垂直炬管的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 具有依照 US EPA 6010C 方法测定复杂环境样品所需的稳定性和分析性能。与传统的 DV ICP-OES 相比，配备同步双向观测的 5100 SVDV 的独特构造显著改善了样品到样品之间的分析时间，从而提高了样品通量，并减少了氦气消耗量。SVS 2+ 切换阀系统进一步提高了样品通量，比传统进样系统缩短了 73 s。冲洗时间和样品分析时间均减少而不影响性能。

除了良好的 MDL、加标回收率、线性以及长期稳定性之外，样品到样品的分析时间仅为每个样品 60 秒。这意味着每天可以测定更多的样品，并将氦气消耗量减少至每个样品仅需 19 L。

配备创新型 SVS 2+ 的 5100 SVDV ICP-OES 是一套经济而高效的系统，适用于分析土壤、沉积物和污泥等多种环境类样品的实验室。

## 参考文献

1. “垂直炬管的优势 — 快速提供准确结果，轻松应对复杂样品”，安捷伦出版物，(2014)，5991-4854CHCN
2. Increase productivity for environmental sample analysis using the SVS 2+ Switching Valve System for Agilent 5100 SVDV ICP-OES (使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的 SVS 2+ 切换阀系统提高环境样品的分析效率)，安捷伦出版物，(2014)，5991-5990EN

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

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

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015  
2015年7月7日出版  
出版号：5991-5921CHCN