

使用 5100 SVDV ICP-OES 对地化样品中的碱金属进行超快速测定

应用简报

地球化学、金属、采矿

作者

John Cauduro
安捷伦科技公司
澳大利亚马尔格雷夫



前言

过去一直使用火焰原子吸收系统 (FAAS) 或配备垂直炬管的径向 ICP-OES 分析地质样品。

但是这些技术却难以实现低成本、高通量地分析地化样品。地化样品中元素众多且浓度不一，需要多次稀释，尤其是使用 FAAS 时更是如此。此外，样品中还含有高浓度的总溶解固体 (TDS)，从而导致需要频繁清洗样品引入系统。

本应用简报使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 来分析含有最高 2.5% TDS 的地化样品。本文展示了该仪器的准确度和灵活性，还测定了样品测量速率和每个样品的氦气消耗量。

实验部分

仪器

5100 SVDV ICP-OES 可在同步垂直双向观测 (SVDV)、垂直双向观测 (VDV)、径向或轴向模式下运行，具有充分的灵活性，完全适应建立的方法和应用的的不同要求 [1]。在本研究中，5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下运行并与 Agilent SVS 2+ 切换阀系统联用，以最大程度提高样品通量以及减少每个样品的氦气消耗量。

SVDV 模式可以使垂直等离子体的紫外波长在水平方向读取。对于地化样品等高基质样品，该模式非常理想，因为它能提供比通常用于地化样品的径向观测模式低得多的方法检测限 (MDL)。

本研究使用 5100 ICP-OES 配备的标准样品引入系统。该系统包括 SeaSpray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室以及标准 5100 双向观测炬管（可拆卸，石英材质，1.8 mm 进样器）。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。仪器运行条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 操作参数

参数	设置
炬管	标准双向观测炬管 (1.8 mm 内径进样器)
雾化器	标准 SeaSpray
雾化室	标准双通道玻璃旋流雾化室
读取时间 (s)	5
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	3
快速泵 (80 rpm)	是
背景校正	左侧或右侧背景校正
RF 功率 (kW)	1.4
雾化器流速 (L/min)	默认值: 0.70
等离子体流速 (L/min)	默认值: 12.0
辅助气流速 (L/min)	默认值: 1.0
观测高度 (mm)	默认值: 8

新型 SVS 2+ 是一个七通切换阀，通过有效缩短样品提升、稳定时间和清洗延时，使得 5100 ICP-OES 的分析效率提高一倍以上。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，有助于样品冲洗。

SVS 2+ 操作参数如表 2 所示。

表 2. SVS 2+ 操作参数

参数	设置
定量环吸入延迟时间 (s)	4.5
进样泵流速 (灌注, rpm)	375
进样泵流速 (进样, rpm)	130
样品定量环体积 (mL)	0.5
样品停留时间 (s)	3.5
气泡注射时间 (s)	4.3

标准品和样品前处理

使用地化碱金属有证标准物质 (CRM) OREAS 45e (澳大利亚维多利亚州的 ORE Research & Exploration P/L 公司) 验证本方法。

样品前处理过程包括将样品置于电热板上的王水 (AR) 中消解。将 1.0 g 样品于 12 mL AR 中在 60 °C 下回流 0.5 小时，然后在 110 °C 下回流 2.0 小时。用 Milli-Q 水将溶液配制成总体积 40 mL，得到最终酸浓度为 30% 的 AR，相当于 2.5% TDS。

使用 30% AR 处理所有的校准标样溶液。

使用通过 T 型接头连接至白色/白色取样管 (SVS 2+ 上的端口 7) 的橙色/绿色管吸取 20 ppm Lu 和 200 ppm Rb 的内标溶液。地化样品基本上不含 Lu，因此它是理想的内标之选。Lu 261.541 nm 波长用于校正紫外波长。

Rb 780.026 nm 波长适用于 K 校正，因为它是具有相似性质的第 1 组元素。

使用 ICP Expert v7 软件设置干扰元素校正 (IEC) 因子来校正光谱干扰。参数确定后将其存储到模板中，在后续分析中重复使用。

结果与讨论

方法检测限和 CRM 回收率

方法检测限 (MDL) 是基于 1 g 稀释到 40 mL 的样品稀释率。表 3 所示的结果是分别在 3 天中进行的 3 次测定的平均值。对于地化样品，5100 中的轴向观测垂直炬管能够实现比径向观测等离子体低得多的 MDL。

结果表明，使用 5100 ICP-OES 分析 CRM OREAS 45e 得到了优异的回收率。表 4 列出了分别在 3 天中进行 3 次测定的平均值。采用加标回收率实验测定未标示标准值的元素。所有元素的加标回收率均在 $\pm 10\%$ 内 (表 5)。使用 3 次重复分析结果的平均值确定加标回收率。

表 5. 未在 CRM OREAS 45e 中认证的其他元素的加标回收率实验

元素	Ag	Cd	Mo	Ti	Zr
波长 (nm)	328.068	214.439	202.032	334.188	343.823
加标量 (mg/L)	0.25	4	5	20	0.5
加标回收率 (%)	104.3	90.9	97.8	107.0	108.9

表 3. 目标元素的 MDL (mg/kg)

元素	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
波长 (nm)	328.068	236.705	188.980	233.527	370.602	214.439	228.615	266.602	222.778	273.358	766.491
MDL (mg/kg)	0.025	0.81	0.37	0.013	0.17	0.011	0.048	0.109	0.21	3.5	8.0
元素	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Ti	Zn	Zr
波长 (nm)	277.983	294.921	202.032	588.995	230.299	213.618	220.353	181.972	334.188	334.502	343.823
MDL (mg/kg)	0.48	0.021	0.072	1.9	0.057	0.34	0.23	2.7	0.03	0.9	0.015

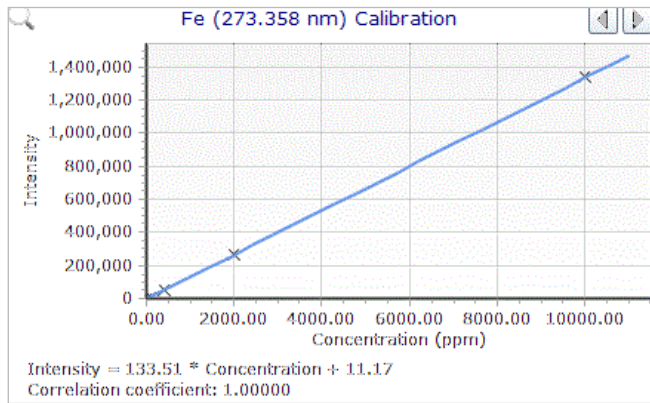
表 4. CRM OREAS 45e 中碱金属的回收率

元素	Al	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K
波长 (nm)	236.706	188.981	233.528	370.603	228.616	266.603	222.779	273.359	766.492
标准值 (mg/kg)	33200	11.4	139	320	52	849	709	226500	530
测定值 (mg/kg)	33395	11.8	138	306	48	880	717	245789	487
SD (mg/kg)	2329	0.6	2	6	1	17	27	4139	20
%回收率	100.6	103.5	99.6	95.5	91.7	103.6	101.1	108.5	91.9
元素	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Zn	
波长 (nm)	277.984	294.922	588.996	230.3	213.619	220.354	181.973	334.503	
标准值 (mg/kg)	950	400	270	357	290	14.3	440	30.6	
测定值 (mg/kg)	974	398	244	341	301	12.9	426	29.0	
SD (mg/kg)	37	10	5	15	10	0.4	16	1.6	
%回收率	102.5	99.4	90.4	95.6	103.8	90.1	96.9	94.9	

校准线性

5100 ICP-OES 中使用的 Vista Chip II 检测器的处理速度比 ICP-OES 中使用的任何电荷耦合器件 (CCD) 的速度都要快 (高达 1MHz)，它能够降低出现像素饱和以及信号溢出的可能性，从而提供 8 个数量级的线性动态范围。

所有校准曲线表现出优异的线性，相关系数大于 0.999。图 1 显示了 Fe 的校准曲线，每个校准点的重读误差小于 0.5%。这表明 5110 的 27 MHz 固态射频 (SSRF) 系统在宽浓度范围内 (溶液中 Fe 高达 10000 mg/L) 所有波长下保持线性的能力。这种能力使得分析人员能够进行单点校准，从而简化操作。



标样	浓度 (ppm)	误差 (%)
空白	0	不适用
标样 1	100	0.05
标样 2	400	0.08
标样 3	2000	0.39
标样 4	10000	0.47

图 1. Fe 273.358 nm 波长的校准曲线

长期稳定性 (LTS)

5100 ICP-OES 中的 27 MHz SSRF 能够提供稳定的等离子体，即使对于复杂的样品也具有出色的长期分析稳定性。

为了评价本方法的长期稳定性，在 8 个小时内运行矿石样品。根据第一个样品将结果归一化至 100，结果显示于图 2 中。长期 RSD% 均低于 2.1%。样品用 Cd 加标，因为其原始浓度小于 MDL。

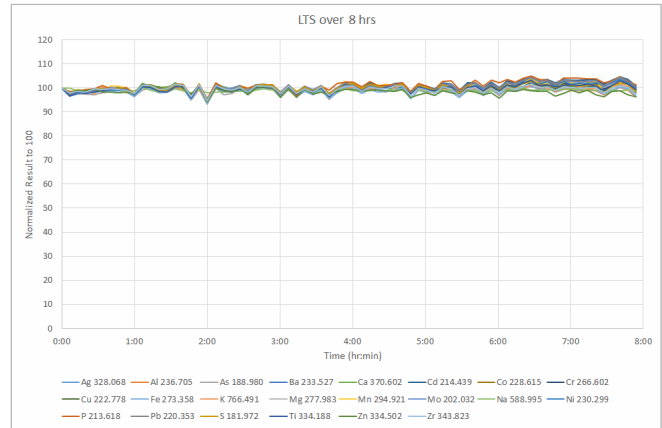


图 2. 8 小时的长期稳定性

高样品通量和低氦气消耗量

5100 ICP-OES 的样品通量通过以下优势得以显著提高：

- 可一次测量所有波长的 SVDV 模式
- 有效缩短样品提升、稳定时间和清洗延时的 SVS 2+
- 在单次测定中读取所有波长的快速 Vista Chip 2 检测器
- 样品引入系统的巧妙设计，包括尽量缩短管线的长度。从而有效减少样品提升时间和稳定时间

这些因素使本研究中样品分析时间缩短至 40 秒。这相当于每小时可分析 90 个样品，或每天 8 小时可分析 720 个样品。每个样品的总氦气消耗量仅为 14 L。

当运行未配备 SVS 2+ 的 5100 SVDV 时，额外冲洗时间 (45 秒) 和提升时间 (12 秒) 导致样品分析时间延长至 96 秒。在双向观测模式下运行时，分析时间为 113 秒。

同一仪器的不同操作模式之间的样品分析时间列于表 6 中。

表 6. 同步垂直双向观测 (SVDV) 和垂直双向观测 (VDV) 操作模式的比较

	SVDV + SVS 2+	SVDV	VDV + SVS 2+	VDV
样品间隔时间 (秒)	40	96	57	113

结论

配备垂直炬管的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 具有分析复杂地化样品所需的稳定分析性能，同时实现了快速样品通量和低氦气消耗量。

使用王水消解法对地化碱金属标准物质 OREAS 45e 进行前处理。然后使用 5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下对其进行分析。

除了出色的 MDL、加标回收率和线性之外，使用 SVS 2+ 切换阀还实现了每个样品 40 秒的样品通量，并且分析性能同样出色。这意味着每小时可以测量 90 个样品，并将每个样品的氦气消耗量减少至 14 L。

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

查找当地的安捷伦客户中心：
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

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）公司，2015
2015年7月20日，中国出版
出版号：5991-5932CHCN