

使用 Agilent 4200 MP-AES 对河流沉积物进行元素分析

应用简报

环境：土壤、污泥与沉积物

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

河流沉积物的元素分布为河流及其周边环境的健康状况提供了有用信息。一些元素（如锰、铜和锌）在痕量水平下对河流生态必不可少，但在高浓度下可能有毒。

传统上采用火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定河流沉积物中元素的浓度。这项技术的缺点是需要使用乙炔和一氧化二氮等昂贵且危险的气体，还需要针对特定元素进行样品前处理，增加了分析的时间和成本。

如果实验室寻求一种从 FAAS 转变到更高性能、更低成本和更安全的技术，新型 Agilent 4200 微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 是理想的替代方案。MP-AES 是一种快速序列式多元素分析技术，采用微波诱导氮气型等离子体激发样品。所用的氮气可通过氮气发生器从

周围空气中制得，无需使用乙炔和一氧化二氮。这使仪器运行更安全，可以无人值守运行，甚至过夜运行。

本应用简报展示了一种分析河流沉积物中常量及微量元素的方法，该方法简单、快速、低成本且安全，无损数据质量或简便易用性。其介绍了一种简单的一步稀释样品前处理过程和一种分析方法，该方法使用 Agilent 4200 MP-AES 分析河流沉积物有证标准物质 (CRM) 中的常量元素 Ca、K、Mg、Na 和 Al 以及微量元素 Fe、Zn、Cu 和 Mn。

实验部分

仪器

所有测量均使用配备 OneNeb 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和易安装炬管的 Agilent 4200 MP-AES 进行。氮气由杜瓦瓶提供，也可通过 Agilent 4107 氮气发生器（空气由空气压缩机提供）获得。Agilent SPS 4 自动进样器将样品引入仪器，可实现系统无人操作运行。方法参数列于表 1 中。

表 1. MP-AES 方法参数

仪器参数	设置
雾化器	OneNeb
雾化气流速	已优化
雾化室	双通道玻璃旋流
泵速 (rpm)	15
样品泵管	橙色/绿色
废液泵管	蓝色/蓝色
自动进样器	Agilent SPS 4
读取时间 (s)	3; Na 和 K 采用 2
重复次数	3
提升期间快泵	打开
样品提升延迟 (s)	55
冲洗时间 (s)	45
稳定时间 (s)	10
背景校正	自动
气源	杜瓦瓶氮气

样品与样品前处理

采用购自 High Purity Standards (Charleston, SC, USA) 的河流沉积物溶液 B CRM (CRM-RS-B) 验证该方法。用 2% HNO₃ 将 CRM 稀释 10 倍进行分析。

校准标样

利用单元素标准物质（安捷伦科技公司）配制一组多元素校准标样。用 2% HNO₃ 配制空白和标样。无需使用离子化缓冲液。

波长选择与校准范围

波长选择和雾化器流速的详情如表 2 所示。Agilent 4200 MP-AES 拥有连续的波长覆盖范围，而 MP Expert 软件包括巨大的波长数据库，以便根据分析所需的浓度范围选择合适的波长。所有波长的选择是为了获得最宽的动态范围，同时最大程度减小光谱干扰。例如，选择灵敏度较低的 Mg 383.829 nm 谱线而非灵敏度较高的 Mg 285 nm 谱线的原因是前者线性动态范围大，可满足该应用的检测限要求，而且不存在光谱干扰。

表 2. 每种待测元素的选定波长和雾化器流速

元素	波长 (nm)	雾化器流速 (L/min)
Zn	213.857	0.45
Fe	373.486	0.5
Ca	422.673	0.6
Cu	324.754	0.7
Mg	383.829	0.9
K	766.491	0.75
Mn	403.076	0.9
Al	394.401	0.95
Na	588.995	0.95

结果与讨论

校准

使用四点校准法对各种元素进行校准。所有校准曲线均呈线性，相关系数大于 0.999，且每个校准点的校准误差小于 10%。Mg 383.829 nm 的校准曲线（图 1）是个典型示例，在整个校准范围内呈现出优异的线性。

表 3 总结了所有 9 种元素的校准标样浓度范围和相关系数。由于 MP-AES 的宽工作范围，样品只需稀释一次即可测量所有目标元素。减少样品稀释次数可提高分析效率，并降低样品污染和稀释误差带来的风险。测定高浓度的元素时，MP-AES 的宽动态范围无需采用 FAAS 常用的策略，例如燃烧头旋转或在发射模式下测量元素。

表 3. 典型的 MP-AES 校准范围

元素/波长 (nm)	标样浓度范围 (mg/L)	线性相关系数 r
Ca 422.673	0-25	0.99992
Mg 383.829	0-25	0.99999
Na 588.995	0-20	0.99966
K 766.491	0-25	0.99991
Zn 213.857	0-10	0.99996
Fe 373.486	0-50	0.99998
Al 394.401	0-100	0.99994
Cu 324.754	0-5	1.00000
Mn 403.076	0-10	1.99991

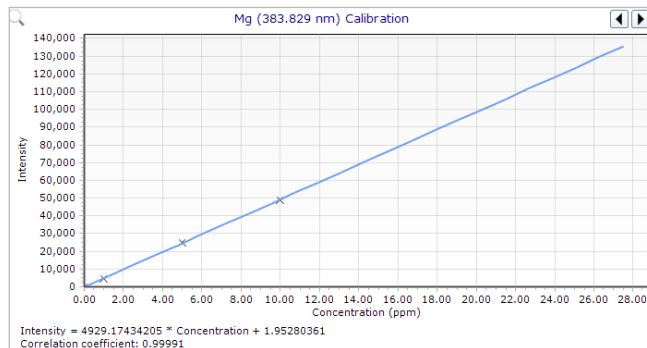


图 1. Mg 383.829 nm 的校准曲线

样品分析

河流沉积物 CRM-RS-B 在两台独立的 MP-AES 仪器上分别测量三次。每种分析物的平均浓度、标准偏差 (SD) 和回收率的计算结果如表 4 所示。所有元素在一次样品测量中进行测定。低 SD 表明，两台仪器之间的精密度非常优异。测量结果的平均值与 CRM 值具有良好的一致性 (99%-107%)。

结果表明，在常量元素 (Fe、Ca、Mg、K 和 Al) 存在的前提下，4200 MP-AES 能够测量低浓度元素 (Cu、Zn 和 Mn)，并在宽浓度范围内获得优异的回收率。

表 4. 河流沉积物 CRM 中标准元素的 MP-AES 回收率

元素/波长 (nm)	溶液中的实测浓度 — 仪器 1 (mg/L)	溶液中的实测浓度 — 仪器 2 (mg/L)	平均值 (mg/L)	SD	标准浓度 (mg/L)	溶液中的回收率 (%)
Zn 213.857	4.94	5.12	5.03	0.124	5.0	100.7
Fe 373.486	429.6	406.7	418.2	16.2	400.0	104.5
Ca 422.673	305.6	302.4	304	2.28	300.0	101.0
Cu 324.754	1.06	1.08	1.07	0.020	1.00	107.0
Mg 383.829	125.1	121.9	123.5	2.25	120.0	102.9
K 766.491	204.0	204.8	204.4	0.51	200.0	102.2
Mn 403.076	6.08	6	6.04	0.055	6.0	100.7
Al 394.401	597.1	592.1	594.6	3.54	600.0	99.1
Na 588.995	53.2	53.3	53.3	0.015	50.0	106.5

方法检测限

对空白重复测定 10 次（积分时间 3 秒），以此计算 3σ 方法检测限 (MDL)。这些 MDL 是通过采用一组适用于常规样品分析的条件（而不是高度优化的条件）获得。因此，它们并非最佳检测限，而是足以满足方法要求的检测限。

MDL 在两台独立的仪器上分别测量三次。表 5 所示的结果是六次测量的平均值。

表 5. 方法检测限，ppb ($\mu\text{g/L}$) 级

元素	波长 (nm)	平均 MDL ($\mu\text{g/L}$), n = 6
Zn	213.857	4.44
Fe	373.486	5.39
Ca	422.673	0.310
Cu	324.754	1.21
Mg	383.829	1.91
K	766.491	2.35
Mn	403.076	0.305
Al	394.401	0.452
Na	588.995	3.28

长期稳定性

在 12 小时的连续测量中，河流沉积物 CRM 在每分析 10 个样品后进行分析，结果如图 2 所示。这一长期测量获得了优异的稳定性。大多数元素的平均回收率处于标准值的 $\pm 5\%$ 以内，该方法中的所有元素处于标准值的 $\pm 10\%$ 以内。在整个 12 小时内，长期测量精密度小于 2% RSD (表 6)，这证明 4200 MP-AES 适用于对河流沉积物样品中的金属元素进行常规测量。

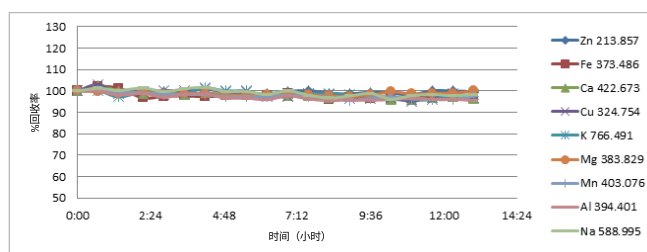


图 2. 长期稳定性曲线。河流沉积物样品 12 小时分析所得 RSD < 2.0%

表 6. 河流沉积物 CRM 在 12 小时的连续测量中得到的长期精密度和平均回收率

元素/波长 (nm)	%RSD	平均回收率 (%)
Zn 213.857	0.9	96.4
Fe 373.486	1.8	96.8
Ca 422.673	1.5	93.3
Cu 324.754	1.8	95.2
K 766.491	1.2	93.3
Mg 383.829	0.8	102.4
Mn 403.076	1.3	103.1
Al 394.401	1.6	99.6
Na 588.995	1.5	107.3

4200 MP-AES 潜在的成本节省

图 3 所示的示例对 MP-AES 和 FAAS 的运行成本和潜在成本节省进行了对比。

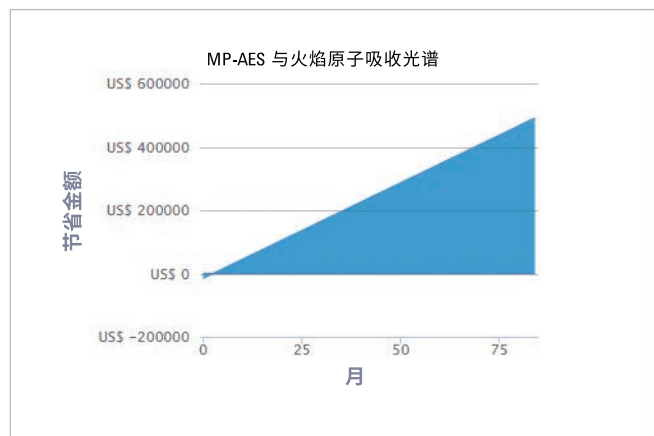


图 3. MP-AES 与 FAAS 随时间的潜在成本节省对比*

* 该示例旨在帮您对比 MP-AES 与火焰原子吸收光谱的运行成本和成本节省。我们对采用的公式和参数都进行了最大限度的优化，但我们并不能保证结果的准确性。节省的费用与当地瓶装气体的价格、电价、操作者成本以及检测元素的数量和类型等因素有关。对于这一计算，操作员的人工成本设为 25 美元/小时，电费设为 0.2 美元/千瓦。

MP-AES 的运行成本比 FAAS 更低，在 7 年评价期内能够节省 50 万美元左右，如图 3 所示。成本比较以下列标准为基础：

- 配备空气压缩机的一台 FAAS 和 1 年的消耗品，包括乙炔气体
- 配备空气压缩机、SPS 4 自动进样器的一台 MP-AES 和 1 年的消耗品
- 在方法条件下以空气/乙炔为火焰测量的九种元素
- 基于每周 300 个样品的分析

结论

本研究表明，Agilent 4200 MP-AES 适用于分析河流沉积物中的常量元素和痕量元素。仪器的动态范围宽，确保只需一次样品稀释即可测量全套元素，提高了实验室分析效率，并降低了出错的风险。有证标准物质在两台独立的仪器上获得了优异的回收率和良好的精密度。

在 12 小时内，稳定的等离子体、包含 OneNeb 雾化器的样品引入系统以及传质流量控制的雾化气流速可确保获得优异稳定性，而无需重新校准。自动波长选择可减少所有潜在的化学和电离干扰，极大简化了方法开发过程。

对于那些寻求提升分析效率和实现显著成本收益的实验室，MP-AES 是 FAAS 的理想替代技术。

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）有限公司，2015
2015年9月8日，中国出版
出版号：5991-6161CHCN