利用 PerkinElmer Optima 7/8x00 系列 ICP-OES 系统通过安捷伦多模式样品引入系统 (MSIS) 同时进行氢化物模式和传统雾化模式测定

应用简报

作者

Alejandro Amorin
安捷伦科技有限公司

前言

氢化物发生技术通常与 ICP-OES 和 AAS 联合使用，利用氢化物发生技术对包括砷 (As)、硒 (Se) 及其他元素在内的痕量环境敏感元素进行测定，也包括通过冷蒸气技术对汞 (Hg) 进行测定。使用氢化物发生或冷蒸气技术进行测定的优势包括提高灵敏度、简便性，以及减少干扰，因为挥发性氢化物与样品基质得到了分离。然而，希望使用这项技术的实验室必须采用专门的仪器测定氢化物，或关闭仪器将其转换为氢化物测定模式。仪器一旦被转换后，必须再次切换回来才可执行其他测定。



图 1. 用于 PerkinElmer Optima 系列 ICP-OES 的安捷伦多模式样品引入系统 (MSIS)（部件号 8003-0817）

Agilent Technologies

安捷伦多模式样品引入系统 (MSIS) 是一种创新型选件，同时适用于 PerkinElmer Optima ICP-OES 仪器（图 1）以及安捷伦 ICP-OES 和安捷伦 MP-AES 仪器。MSIS 能够在三种不同的分析模式下测定样品：

- 传统雾化（图 2）
- 氢化物发生（图 3）
- 用于同时测定可形成氢化物元素以及不形成氢化物元素的同步雾化/氢化物发生技术（图 4）

由于这一灵活性，无需关闭仪器即可在雾化室和氢化物发生附件之间进行切换。这样可节省设置和分析时间，并帮助实验室获得尽可能高的分析效率。使用 MSIS 进行同步氢化物发生测定更加方便和经济。无需使用专门的氢化物系统即可对形成氢化物的元素进行单独测量。同时测定无需使用专用于氢化物测定的第二份样品消解液，因此还可节省时间并简化样品分析。

MSIS 的这些独特性能和分析效率优势可通过薄膜氢化物发生法得以实现。MSIS 在传统玻璃旋流雾化室的基础上，中心配备了垂直相对的管路。在用于单独或同步氢化物发生法时，样品被泵送至 MSIS 的底部。还原剂通过 MSIS 顶部被引入。样品和还原剂在两股液体会合处所形成的薄膜中混合。通过反应生成的挥发性氢化物从混合溶液中分离出来并被雾化器气流带入等离子体。废液从锥形磨口玻璃管流下来，通过蠕动泵送至废液瓶。将挥发性氢化物引入等离子体确保 MSIS 相比于传统雾化技术能够显著提高环境敏感元素（包括 As、Se 和 Hg）及其他形成氢化物的元素的分析性能。在常规元素的传统分析中，样品以常规方式被引入雾化器，所得到的气溶胶被雾化器气流带入等离子体。

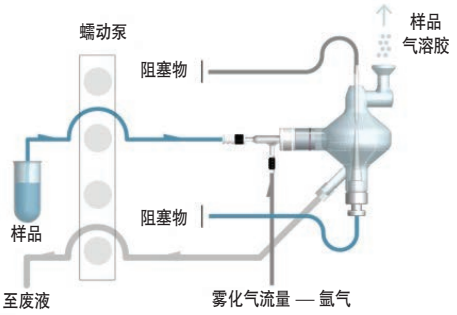


图 2. 配置用于传统雾化模式的安捷伦 MSIS。用于还原剂和氢化法的样品管线在此模式下被堵塞。该模式下的性能与传统玻璃旋流雾化室的性能一致

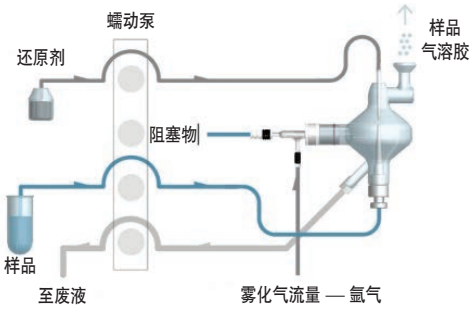


图 3. 配置用于仅测定氢化物的安捷伦 MSIS。雾化器位于左侧，但用于从样品到雾化器的管线被暂时堵塞

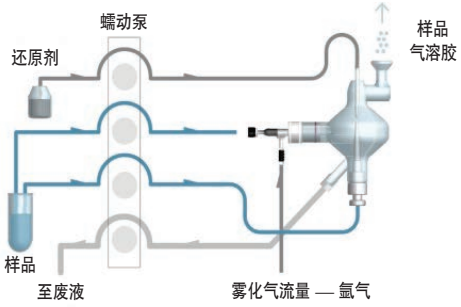


图 4. 配置用于同步氢化物发生和传统雾化模式的安捷伦 MSIS。所有管线均未堵塞，样品同时通过雾化器和 MSIS 底部被引入

实验部分

仪器

本研究使用 PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES。该仪器具有双向观测功能（首先采用水平观测，然后在单独的后续测量中采用垂直观测）。本文展示的所有结果均采用垂直观测获得。还对使用 MSIS 在传统雾化模式下获得的结果与使用传统玻璃旋流雾化室获得的结果进行了比较。

本研究仅使用用于 PerkinElmer Optima ICP-OES 仪器的安捷伦备件。用于珀金埃尔默仪器的安捷伦备件确保能够与指定仪器完全兼容。这些备件经过精心设计和制造，符合安捷伦工程师设置的严格指标，能够确保与珀金埃尔默仪器实现最佳匹配并使其获得最佳性能。

所有测定均使用惰性同心型 Agilent OneNeb 系列 2 雾化器（图 5）。前文已经描述了 OneNeb 系列 2 雾化器与用于 PerkinElmer Optima 系列 ICP-OES 系统的传统玻璃同心和惰性雾化器的性能比较 [1]。



图 5. Agilent OneNeb 系列 2 雾化器（部件号 8003-0951）相比用于 PerkinElmer Optima ICP-OES 仪器的常规玻璃同心和惰性雾化器提高了性能

表 1 列出了仪器运行条件。

如图 4 所示，当配置 MSIS 用于同步分析时，必须采用四通道蠕动泵，四路液体同时进样。而 PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES 上的蠕动泵仅有三个通道。因此，应使用独立的外部四通道蠕动泵。

表 1. PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES 所采用的仪器运行条件

仪器参数	
等离子体功率	1500 W
炬管	可拆卸炬管，带狭缝（部件号 8003-0346） 氧化铝中心管，内径 2.0 mm（部件号 8003-0453）
氩气流速	18 L/min（等离子体）– 0.2 L/min（辅助）
雾化器	Agilent OneNeb 系列 2 雾化器 （部件号 8003-0951）
雾化器流速	0.5 L/min
雾化室	安捷伦 MSIS（部件号 8003-0817）
蠕动泵	Gilson Minipuls3
蠕动泵管线	PVC，2 节，黑色/黑色，用于样品和还原剂 （部件号 3710027200） PVC，2 节，黑色/白色，用于废液（部件号 3710068900）
泵速	25 rpm
重复次数	5
读数时间	最短 5 s 最长 20 s
稳定时间	25 s
吸取时间	15 s
冲洗时间	120 s

校准标样和标准参比物质

六种多元素校准标准溶液，利用安捷伦水溶性单元素有证标准物质配制而成。一份最近的研究 [2] 指出，含 50% 盐酸 (HCl) 的基质能够为本研究中所测得的氢化物形成元素提供良好的回收率。为匹配样品所用的酸性基质，所有校准标样均在 50% 盐酸中进行配制。校准范围根据本研究中所用的标准参比物质 (SRM) 中元素的预期浓度来确定。用于配制标准品和样品的浓盐酸 (37%) 购自 Merck。表 2 列出了所用校准标样的组成。

表 2. 校准标样（浓度单位为 µg/L）

元素	标样 1	标样 2	标样 3	标样 4	标样 5	标样 6
Al				62.5	125	250
Cd	62.5	125	250			
Cr	62.5	125	250			
Co	62.5	125	250			
Cu	62.5	125	250	25	50	100
Li	62.5	125	250			
Mn	62.5	125	250	25	50	100
Ni	62.5	125	250			
Pb	62.5	125	250			
Zn	62.5	125	250	25	50	100
Fe				62.5	125	250
Mo				62.5	125	250
V				12.5	25	5
Mg				125	250	500
Ca				125	250	500
As	20	60	100	5	10	15
Hg	5	15	25	1.25	2.5	3.75
Se	5	15	25	1.25	2.5	3.75

为验证 MSIS 的性能，使用购自美国国家标准技术研究院 (NIST) 的 SRM。本研究所选的 SRM 为 NIST SRM 1643f“水中的痕量元素”，由 Graham B. Jackson (Aust.) Ltd 提供。表 3 列出了本研究中测定的 NIST SRM 1643f 中元素的标准浓度和有效范围。研究中包含大量具有标准浓度的其他元素，但所用的方法无法测定所有元素。例如，该方法无法测定钠或硼，因为还原剂溶液中引入了过量的这两种元素。不建议将用于氢化物发生的化学条件（针对同时测定 As、Se 和 Hg 以及非氢化物元素进行了优化）用于测定锑或锡，其中使用 4% 酸溶液并加入 1% L-半胱氨酸可获得最佳性能 [2]。利用替代化学条件处理样品，或利用 MSIS 单独测量某些氢化物元素可改善所获得的检测限，但本研究并未考察这种方法。本试验未尝试对碲进行测定，因为在样品前处理过程中经过稀释后，该元素在配制样品中的浓度接近检测限。此分析也并非在于对该 SRM 中的所有元素进行全面分析。所测元素的选择标准为确保涵盖毒性最强的元素（As、Se、Hg、Cd 和 Pb）以及最常见元素，且同时涵盖较宽的波长范围和较宽的浓度范围（四个数量级）。

表 3. 本研究中测定的 NIST SRM 1643f“水中的痕量元素”中元素的标准浓度

元素	标准浓度 (µg/L)	元素	标准浓度 (µg/L)
Al	133.8 ± 1.2	Mg	7454 ± 60
As	57.42 ± 0.38	Mn	37.14 ± 0.60
Ca	29430 ± 330	Mo	115.3 ± 1.7
Cd	5.89 ± 0.13	Ni	59.8 ± 1.4
Co	25.3 ± 0.17	Pb	18.488 ± 0.084
Cr	18.5 ± 0.10	Se	11.700 ± 0.081
Cu	21.66 ± 0.71	V	36.07 ± 0.28
Fe	93.44 ± 0.78	Zn	74.4 ± 1.7
Li	16.59 ± 0.35		

针对 NIST SRM 1643f SRM 的样品前处理方法包括使用浓盐酸进行简单的 1:2 稀释。此次稀释可确保获得最佳回收率，并匹配用于校准标样的酸基质。在分析之前使 SRM 达到室温。

用于生成氢化物蒸气的还原剂为溶于 0.5% (w/v) 氢氧化钠 (NaOH) 的 1% (w/v) 硼氢化钠 ($NaBH_4$)。

结果与讨论

检测限和灵敏度

检测限 (LOD) 通过 3σ 值（即三倍标准偏差）来计算。LOD 是基于完成全范围校准后测量的盐酸空白 (50% HCl) 的 10 次重复读数的浓度。针对氢化物形成元素列出的 LOD 已经过二倍稀释因子校正。

同时使用传统玻璃同心雾化器 (SeaSpray) 测定 LOD，与 OneNeb 系列 2 进行直接的性能比较。为确保实现有效的性能比较，需要确定每种雾化器的最佳气体流速，并使用最佳气体流速完成性能测试。在本研究中，SeaSpray 玻璃同心雾化器在 0.7 L/min 的雾化器流速下运行。表 4 列出了 LOD 测定值。此处使用 OneNeb 系列 2 雾化器测得的 LOD 与 SeaSpray 相当，但许多元素的 LOD 均优于使用 SeaSpray 雾化器所获得的结果。

表 4. 使用 MSIS 在同步氢化物发生/雾化模式下测得的 LOD

元素与波长 (nm)	使用 Agilent OneNeb 测得的 LOD (µg/L)	使用 SeaSpray 测得的 LOD (µg/L)
Al 394.401	8	5
As 188.979	1.7*	1.8*
Ca 317.933	3.3	2.6
Cd 226.502	0.24	0.40
Co 230.786	0.98	0.82
Cr 357.869	6.9	2.5
Cu 324.752	2.1	0.7
Fe 259.939	1.5	0.46
Hg 194.168	0.23*	0.35*
Li 670.784	0.03	0.04
Mg 279.553	0.35	0.30
Mn 257.610	0.27	0.05
Mo 204.597	1.7	2.4
Ni 231.604	11	5
Pb 220.353	3.7	3.3
Se 196.026	0.30*	0.90*
V 292.402	1.5	0.9
Zn 202.548	0.42	0.45

* 使用氢化物发生法测量，并采用前处理过程中所用的 2 倍稀释因子进行校正

通过比较使用 MSIS 在同步模式下获得的 LOD 与使用传统雾化技术获得的结果，证明了使用氢化物发生技术的优势。表 5 列出了这一比较结果。在同步模式下，使用氢化物发生法得到的 As、Se 和 Hg 的 LOD 改善为低至 ppb 级。在同步模式下测得的其他元素的 LOD 与使用传统雾化技术所获得的结果相当 [2]。

表 5. 使用 MSIS 在同步模式下测得的汞及形成氢化物的元素的 LOD

元素与波长 (nm)	使用氢化物发生技术测得的 LOD (µg/L)	使用传统雾化技术测得的 LOD (µg/L)
As 193.696	1.7	13
Hg 194.168	0.23	1.3
Se 196.026	0.30	12

结果表明 OneNeb 系列 2 雾化器具有更优异的效率，其灵敏度比用于 PerkinElmer Optima 系列 ICP-OES 的其他雾化器最多高出四倍 [1]。这一灵敏度的提高通过比较采用 OneNeb 系列 2 雾化器获得的校准曲线与使用 MSIS 的 SeaSpray 雾化器在同步模式下获得的校准曲线也能够得到明显的体现。OneNeb 系列 2 雾化器的灵敏度比使用传统雾化技术的 SeaSpray 测量氢化物形成元素与常规元素的灵敏度最多高出三倍（图 6）。

精密度

根据中低浓度范围内校准标样五次重复读数的 %RSD 来确定精密度。表 6 表明本研究所测定的所有 18 种元素均获得了优异的精密度。基于浓度小于等于 0.25 mg/L 的标准溶液获得的多数元素的精密度低于 1% RSD。

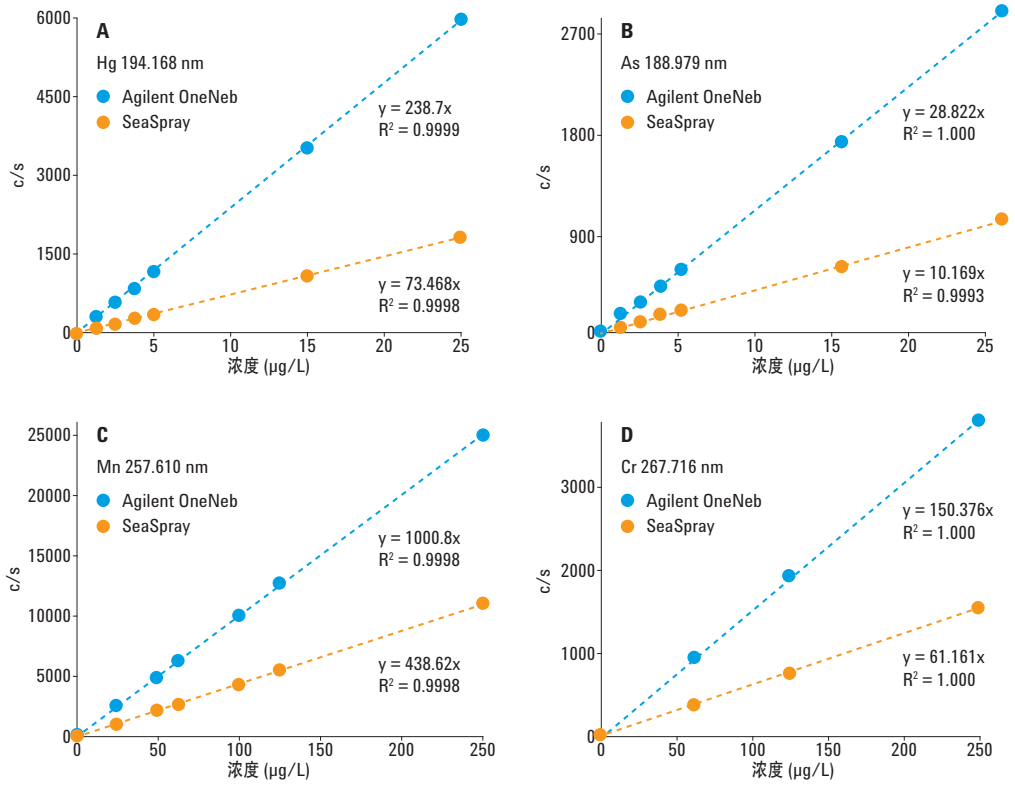


图 6. 利用 Agilent OneNeb 系列 2 和 SeaSpray 雾化器对通过安捷伦 MSIS 在同步模式下测定所选氢化物和常规元素生成的校准曲线的比较

表 6. 使用配有安捷伦 MSIS 的 Agilent OneNeb 系列 2 在同步模式下测定中低浓度范围的校准标样所获得的精密度 (%RSD)

元素	标样浓度 (µg/L)	精密度 %RSD	元素	标样浓度 (µg/L)	精密度 %RSD	元素	标样浓度 (µg/L)	精密度 %RSD
Al	125	0.61	Cu	50	0.27	Mo	125	0.64
As	10	1.4	Fe	125	0.74	Ni	125	0.63
Ca	250	1.2	Hg	15	0.55	Pb	125	0.38
Cd	125	0.40	Li	125	0.72	Se	15	0.67
Cr	125	0.96	Mg	250	0.85	V	25	0.55
Co	125	0.28	Mn	50	0.60	Zn	50	0.90

传统雾化模式下安捷伦 MSIS 的性能

与 ICP-OES 仪器配合使用时，MSIS 使分析人员能够灵活地在传统雾化、氢化物发生或同步分析模式之间快速切换。本文对 MSIS 在传统雾化模式下的性能与使用传统单通道玻璃旋流雾化室 (SPSC) 和双通道玻璃旋流雾化室 (DPSC) 所获得的性能进行了比较。表 7 显示了所获得的 LOD。本研究所用的仪器条件与表 1 所列的条件相同。

在传统雾化模式下使用 MSIS 能够获得与利用传统 DPSC 获得结果相媲美的 LOD（表 7）。那些 LOD 通常也优于利用 SPSC 所获得的结果。

在常规雾化模式下操作的 MSIS 可提供与 SPSC 相媲美的灵敏度，并为常规元素提供优于 DPSC 的灵敏度。通过比较所获得的校准曲线可使这一结果得到最有力的证明（图 7）。利用 MSIS 和 DPSC 获得的灵敏度之间的平均偏差为 40% 左右。

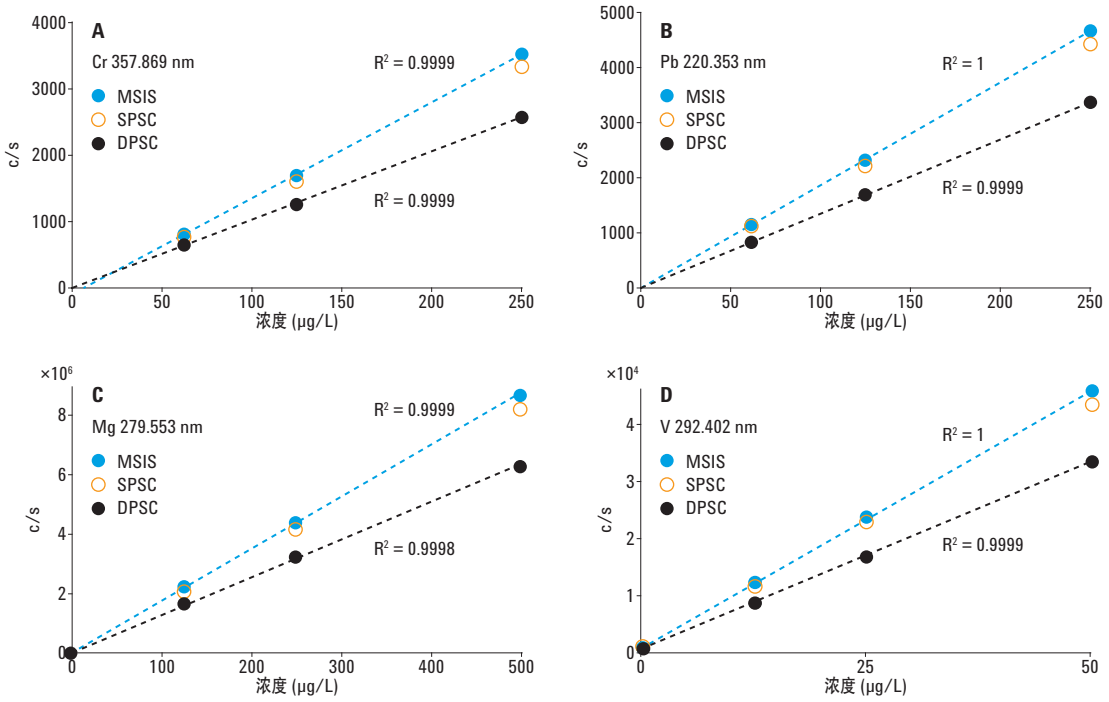


图 7.　使用安捷伦 MSIS 在传统雾化模式下生成的校准曲线与使用单通道 (SPSC) 和双通道 (DPSC) 雾化器所获得校准曲线的比较

表 7.　比较 MSIS 与传统雾化室时的 LOD 测定值

元素与波长 (nm)	传统雾化模式下的 MSIS (µg/L)	单通道玻璃旋流雾化室 (µg/L)	双通道玻璃旋流雾化室 (µg/L)	元素与波长 (nm)	传统雾化模式下的 MSIS (µg/L)	单通道玻璃旋流雾化室 (µg/L)	双通道玻璃旋流雾化室 (µg/L)
Al 394.401	4	7	3	Mg 279.553	0.05	0.06	0.04
Ca 317.933	0.4	1.4	0.8	Mn 257.610	0.04	0.06	0.05
Cd 226.502	0.08	0.06	0.07	Mo 204.597	1.2	1.2	1.7
Co 230.786	0.2	0.7	0.8	Ni 341.476	4	4	4
Cr 357.869	2	1.5	2.4	Pb 220.353	3	2	3
Cu 324.752	0.5	0.4	0.6	V 292.402	0.4	0.5	0.8
Fe 259.939	2	0.2	0.3	Zn 202.548	0.1	0.1	0.2
Li 670.784	0.04	0.09	0.05				

SRM 回收率

使用 NIST SRM 1643f“水中的痕量元素”对 MSIS 的性能进行了验证。结果列于表 8 中。本研究所测定的所有 18 种元素均获得了优异的回收率，均处于标准值的 ±10% 以内。这些回收率结果证明 MSIS 在同步模式下使用时使形成氢化物的元素和常规元素均获得准确结果的适用性。

加标回收率

通过向一份 NIST SRM 1643f 中加入形成氢化物的元素来考察准确性。对于所有三种分析物，即使对于低浓度加标物，加标回收率也处于 98%-100% 的范围内（表 9）。NIST SRM 1643f 中的汞无标准值。汞及形成氢化物的元素的优异加标回收率表明，MSIS 在同步模式下使用时能够准确测定可形成氢化物的低浓度元素，例如那些存在于水相 NIST SRM 中的元素。

表 9. NIST SRM 1643c 低浓度加标物的加标回收率

样品	As 188.979	Hg 194.168	Se 196.026
样品结果（稀释 2 倍）	30.27	n.d.	5.45
加标样品结果	38.15	1.94	9.32
浓度差测定值	7.88	1.94	3.87
加标浓度	7.92	1.98	3.92
加标回收率	99.5%	97.8%	98.7%

浓度单位为 µg/L

表 8. 使用安捷伦 MSIS 在同步模式下测定 NIST SRM 1643f“水中的痕量元素”中 18 种元素所获得的回收率

元素与波长 (nm)	浓度测定值 (µg/L)	NIST SRM 1643f 的标准值 (µg/L)	回收率 (%)
Al 394.401	128.4	133.8 ± 1.2	96
As 188.979	58.09	57.42 ± 0.38	101
Ca 422.673	31064	29430 ± 330	106
Cd 226.502	5.78	5.89 ± 0.13	98
Co 228.616	26.5	25.3 ± 0.17	105
Cr 357.869	18.5	18.5 ± 0.10	100
Cu 324.752	23.13	21.66 ± 0.71	107
Fe 259.939	97.50	93.44 ± 0.78	104
Li 670.784	15.28	16.59 ± 0.35	92
Mg 279.553	7387	7454 ± 60	99
Mn 257.610	38.21	37.14 ± 0.60	103
Mo 204.597	119.1	115.3 ± 1.7	103
Ni 341.476	58.7	59.8 ± 1.4	98
Pb 220.353	17.676	18.488 ± 0.084	96
Se 196.026	10.814	11.700 ± 0.081	92
V 292.402	38.31	36.07 ± 0.28	106
Zn 202.548	75.1	74.4 ± 1.7	101

结论

本研究所获得的结果证明了安捷伦 MSIS 的灵活性与优异的性能。MSIS 与 PerkinElmer Optima ICP-OES 仪器配合使用时，能够同时使用传统雾化技术测定常规元素并使用氢化物发生技术测定汞及形成氢化物的元素。这使得无需关闭仪器即可在雾化室和蒸气发生附件之间进行切换。这样可节省仪器设置和样品分析时间，并帮助您的实验室获得尽可能高的分析效率。这一灵活性无需使用专用于氢化物测定的第二份样品消解液，因此还可节省时间并简化样品分析工作流程。

MSIS 的性能和动态范围通过同时分析 NIST SRM 1643“水中的痕量元素”中的 18 种元素（包括汞和两种形成氢化物的元素）所获得的优异回收率得到了证实。该 SRM 中的样品浓度涵盖四个数量级。所获得的汞及形成氢化物的元素的优异加标回收率进一步证明了 MSIS 的稳定性和灵敏度。大多数元素均获得了优异的精密度，浓度小于等于 0.25 mg/L 的低浓度校准标样的 RSD 小于 1%。

在传统雾化模式下，MSIS 能够获得与利用传统双通道雾化室所获得结果相媲美的检测限。其灵敏度与使用传统单通道雾化室所获得的结果相当。

Agilent OneNeb 系列 2 雾化器使 MSIS 获得了卓越性能，相比于传统玻璃同心 (SeaSpray) 雾化器能够使形成氢化物的元素及常规元素的灵敏度最多提高三倍。

参考文献

1. A. Amorin，Evaluating the performance of the OneNeb Series 2 Nebulizer with PerkinElmer Optima 7/8x00 Series ICP-OES systems（利用 PerkinElmer Optima 7/8x00 系列 ICP-OES 评估 OneNeb 系列 2 雾化器的性能），*安捷伦科技公司竞争产品比较*，出版号 5991-6664EN (**2016**)
2. J. Cauduro，Simultaneous analysis of hydride and non-hydride-forming elements via ICP-OES（通过 ICP-OES 同时分析氢化物和不形成氢化物的元素），*安捷伦科技公司白皮书*，出版号 5991-6445EN（**2016 年**预印本）

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

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，2016

2016 年 2 月 29 日，中国出版

5991-6509CHCN

Agilent Technologies