

使用配备用于气溶胶稀释的 HMI 的 Agilent 7800 ICP-MS 实现海水的高通量直接分析

环境

作者

Shaun Fletcher¹ 和 Glenn Woods²

1. 英国环境局, Exeter, UK

2. 安捷伦科技公司,
Stockport, UK



前言

英国环境局 (EA) 是一个非政府部门公共机构, 上级机构是英国环境、食品与农村事务部 (DEFRA)。该机构的职责之一是保护并改善英国的自然环境, 为人类和野生生物创造更好的家园。类似机构在英国其他权力移交地区履行着同等职能。环境局还负责管理和保护地表水和地下水, 包括用于抽取饮用水和水产养殖的水体。这项工作涉及对许多不同的水基质进行分析。



Agilent Technologies

EA 实验室中面临的最具挑战性的工作之一是测定海水和河口水体中潜在的有毒痕量金属元素。此分析有助于确保来源于沿海和河口鱼贝类水产品的安全。样品溶液中的总溶解固体 (TDS) 含量高且差异大、基质可产生潜在的质谱干扰，以及在高样品通量下运行通常仍必须达到较低的检测限，这些因素共同导致此类分析困难重重。其中一些目标元素 Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 对应的最低报告值分别为 0.3、0.2、0.4、0.03 和 0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

EA Starcross 实验室中针对这一应用所用的现有方法，采用了悬浮态亚氨基二乙酸酯试剂进行基质消除和分析物预浓缩，然后采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 进行分析。虽然该方法可达到理想的性能，但样品前处理阶段需要使用昂贵的试剂，而且方法耗时费力，还需要由熟练的分析人员进行操作。

为达到简化分析的目的，EA 对最新一代四极杆 ICP-MS 进行了评估。这些仪器能够有效消除干扰，达到较低的检测限，并显著提高对高盐而多变基质的耐受性。目标在于开发一种稳定而可靠的方法，无需在分析前消除基质、预浓缩或稀释样品，即可直接分析海水和河口水样。方法还必须在提高效率的同时不降低数据质量或分析能力。

实验部分

仪器

分析使用配备标准高基质进样 (HMI) 系统和可选安捷伦集成样品引入系统 (ISIS 3) 的 Agilent 7800 ICP-MS。利用 Agilent SPS 4 自动进样器进样。

这款 ICP-MS 配备标准样品引入系统，该系统由 Micromist 同心雾化器、石英雾化室和带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管组成。仪器使用镍采样锥 (配备镀镍铜芯采样器)。系统还配有用于载气 (雾化器) 的安捷伦氩气加湿器，以防盐分在雾化器中积聚。在内标 (ISTD) 和载气/样品流中，使用 0.76 mm 内径管线按 1:1 的比例在线加入 ISTD、Rh 和 Ir。

仪器运行条件列于表 1 中；根据目标样品的预期基质浓度对 HMI 设置 (阴影行) 进行自动调谐。五种目标分析物 (Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb) 均在氦 (He) 碰撞模式下进行采集。采用简单的单步调谐方法，He 模式可通过动能歧视 (KED) 可靠地减小或消除所有常见的多原子干扰。

表 1. ICP-MS 运行参数

参数	值
RF 功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	10
载气流速 (L/min)	0.68
稀释气流速 (L/min)	0.27
氦反应池气体流速 (mL/min)	5.0
动能歧视电压 (V)	5
ISIS 3 定量环体积 (μL)	300

启动过程中已对 HMI 条件 (阴影行参数) 进行了自动优化

试剂与样品

通过亚氨基二乙酸酯官能化聚合物微珠的络合 (CETAC) 制得不含痕量元素的海水。然后使用海水配制校准标样、QC 和基质空白溶液。所有溶液均在英国环境局 Starcross 实验室配制。ISIS 3 载体溶液为 2% HNO_3 /0.5% HCl (UpA Merck)。

全新 ICP-MS 方法和工作流程

在开发全新 ICP-MS 方法的过程中，使用 7800 ICP-MS 对各种海水样品进行了分析。7800 系统的 HMI 系统使用“气溶胶稀释”降低了 ICP-MS 上的基质载量，使海水等高基质样品可直接进样。由于样品通量也是一个重要因素，因此 7800 系统配有 ISIS 3 定量环进样系统。ISIS 3 将离散样品或样品“栓”注入流动的载流中，使样品运行时间缩短至 1 分钟左右。

ISIS 3 通过最大程度缩短 ICP-MS 仪器每次测量的样品引入、等离子体以及接口暴露于样品基质的时间，进一步提高了基质耐受性。系统的基本运行过程如图 1 所示。

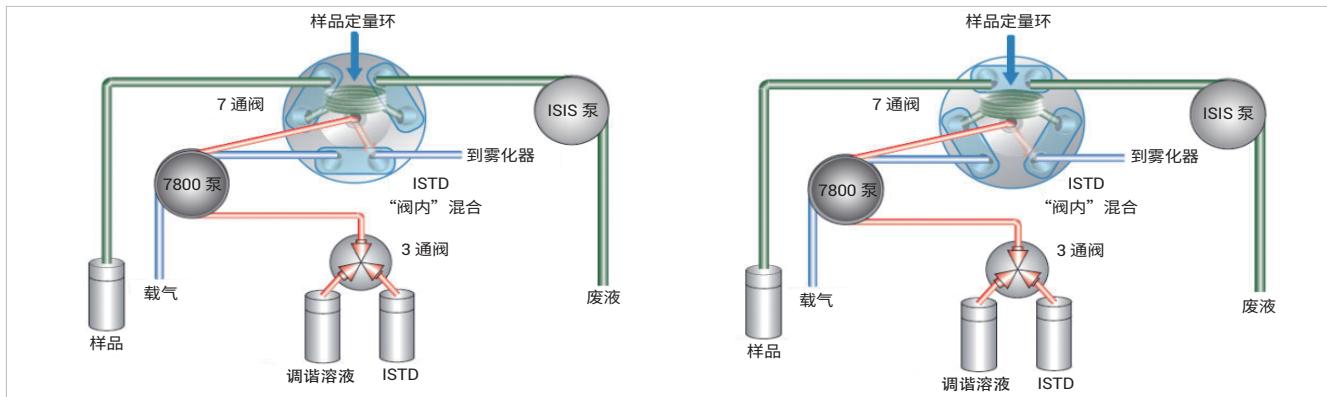


图 1. ISIS 3 定量环进样系统运行概览。阀处于载样位置（左图）和进样位置（右图）

采用 ICP-MS 分析海水样品时，多种基质型多原子干扰会妨碍多种分析物的测量。例如： $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 对 ^{60}Ni 的干扰、 $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ 对 ^{63}Cu 的干扰、 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 对 ^{111}Cd 的干扰。为有效去除这些多原子离子，7800 系统配备的八极杆反应系统 (ORS⁴) 池针对氦 (He) 碰撞模式的运行进行了优化。He 模式可轻松采用单步调谐方法，并为各种元素提供了可靠而准确的定量结果。除降低方法复杂性以外，使用 He 碰撞模式还可以避免逐个元素及逐个样品的优化，在使用反应池气体的四极杆 ICP-MS 方法中通常需要进行这种优化。

采用 HMI 设置和 ISIS 3 程序的 7800 系统完全由 Agilent ICP-MS MassHunter 软件控制。MassHunter 提供了 MassHunter 方法向导，借助这一安捷伦专有的 MassHunter 方法向导可实现简单一致的自动调谐和自动化方法设置。

结果与讨论

检测的几种海水基质包括：Quasimeme 实验室间性能测试样品（河口和开放海域）；EA 内部分析质量控制 (AQC) 样品；天然开放海域和河口水样；以及每种天然样品的加标样品。按随机顺序对所有这些不同的样品基质进行检测 ($n = 4$)，不考虑盐度，并与单个多元素校准集进行对比。在整个运行中，还对空白海水进行随机重复分析 ($n = 40$) 以确定方法检测限 (MDL)。

洁净海水基质中每种分析物的校准曲线如图 2 所示。对应的内部 DL (3 σ 校准空白； $n = 3$) 和外部 MDL (数据来自整个运行中的 40 次空白海水测量) 如表 2 所示。

表 2. ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{111}Cd 和 ^{208}Pb 的检测限和与方法检测限

元素	DL ($\mu\text{g/L}$)	MDL ($\mu\text{g/L}$)
^{60}Ni	0.013	0.036
^{63}Cu	0.0096	0.055
^{66}Zn	0.049	0.22
^{111}Cd	0.0038	0.011
^{208}Pb	0.013	0.022

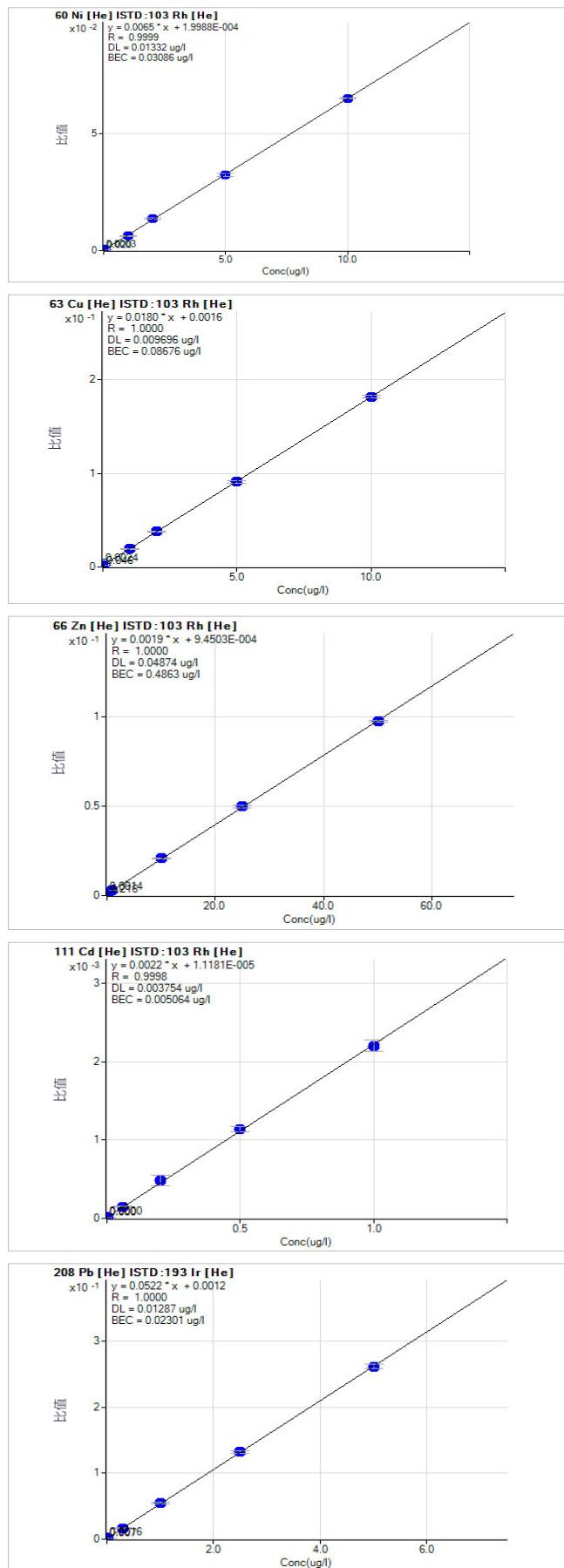


图 2. ^{60}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{111}Cd 和 ^{208}Pb 的校准曲线

多种海水样品的分析结果列于表 3 中。平均结果与预期值或指定值（如有提供）之间具有良好的一致性。使用 7800 系统获得的平均结果与 EA Starcross 实验室用现有 ICP-MS 方法获得的结果之间也具有良好的一致性。采用 7800 ICP-MS 直接分析方法，加标海水及河口样品中的所有五种元素均获得了优异的加标回收率。大部分元素的回收率在 $\pm 2\%$ 以内，所有元素的回收率均在 $\pm 5\%$ 以内。

表 3. 每个样品随机重复检测四次得到的平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)，包括与 EA Starcross 实验室采集数据的对比结果（如适用）

样品		^{60}Ni	^{63}Cu	^{66}Zn	^{111}Cd	^{208}Pb
AQC	均值	2.44	2.00	4.19	0.202	0.410
	预期值	2.50	2.00	4.00	0.200	0.400
Quasimeme 河口	均值	1.22	5.19	15.54	0.271	1.62
	*Starcross	1.17	4.95	15.00	0.270	1.41
	指定值	1.14	4.83	14.80	0.260	1.51
Quasimeme 海水	均值	1.19	10.78	22.09	0.101	0.418
	*Starcross	1.14	10.40	21.10	0.095	0.380
	指定值	1.04	10.00	20.70	0.098	0.410
海水	均值	1.13	0.91	2.52	0.021	0.081
海水加标样品	均值	8.21	8.09	39.01	0.732	3.64
	回收率 (%)	101.13	102.55	104.27	101.65	101.79
河口	均值	0.73	1.87	1.17	0.02	0.02
河口加标样品	均值	7.78	9.02	36.64	0.716	3.52
	回收率 (%)	100.66	102.13	101.33	99.56	99.82
标准品 4	均值	10.20	10.21	51.29	1.03	5.08
	预期值	10.00	10.00	50.00	1.00	5.00

* 采用 EA 现有方法进行基质消除与样品预浓缩，然后用 ICP-MS 分析获得的结果

样品间的运行时间约为 60 秒，其中包括多化学品（碱、混合酸和样品酸当量）清洗以及定量环/阀清洗。

图 3 显示整个运行中的 ISTD 漂移非常小，说明采用 ISIS 3 的 HMI 和定量环进样可获得卓越的基质耐受性。基质含量高的海水会影响样品提升、雾化和水溶胶传输的物理过程，以及电离抑制等离子体效应。然而，配备 HMI 的 7800 具有出色的稳定性，可最大程度降低抑制效应。不同样品基质对 ISTD 信号产生的微小影响可以印证这一特性。基质含量较低的样品（河口水）能更有效地

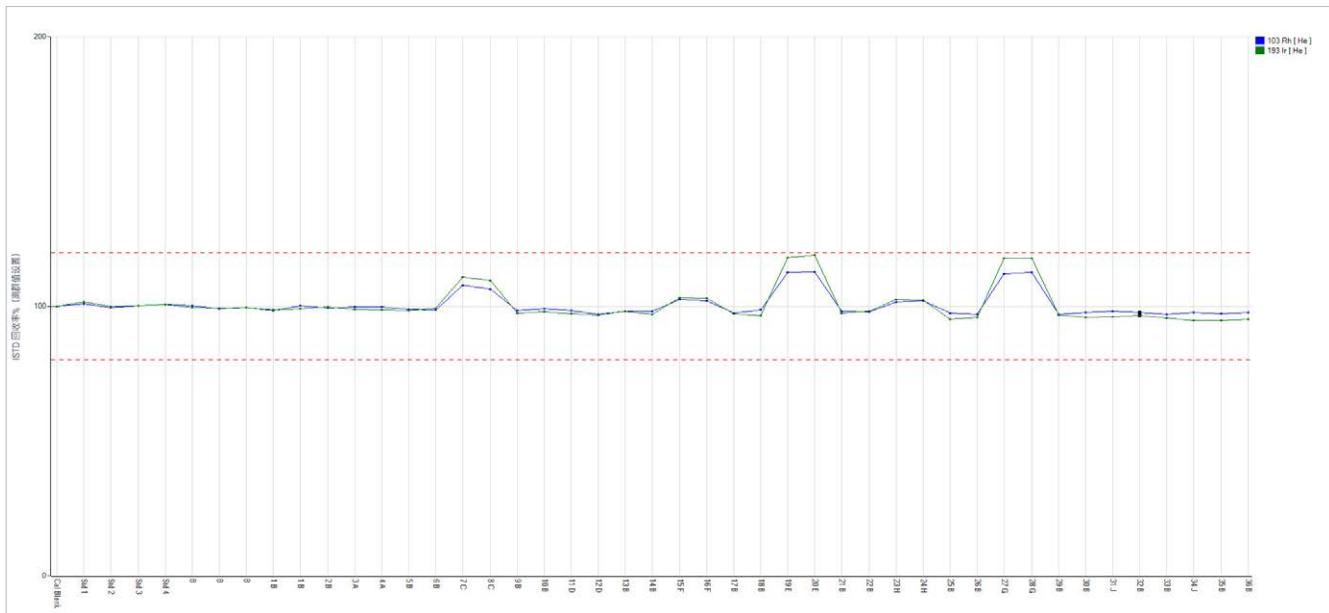


图 3. 海水直接分析整个运行过程中的内标回收率。几乎没有出现 ISTD 信号漂移。45 个样品的总分析时间为 47 分钟

被吸取，并产生更少的电离抑制，可使 ISTD 信号略微增高。而增高的信号立即恢复成原始状态，表明抑制效应仅与样品有关。HMI 确保基质效应不明显且不出现 ISTD 信号漂移，表明 7800 提供的高稳定性等离子体能完全分解海水基质。所有样品类型的 ISTD 信号均处于 $\pm 20\%$ 的控制限以内，如图 3 中的红线所示。

结论

配备高基质进样系统的 Agilent 7800 ICP-MS 可用于直接分析高基质样品。HMI 可以对基质含量高于 ICP-MS 通常允许的正常溶解态固体限量 (0.2%) 10 倍的样品进行常规分析。7800 ICP-MS 系统与用于定量环进样的 ISIS 3 相结合，提供了一种用于快速分析大批量不同盐度水样的常规方法。

该配置提供了一种高效方法来测量海水样品中的超痕量元素浓度，无需采用高端样品前处理方法或复杂的多重调谐反应池方法。在气溶胶相中使用简单的自动化稀释，还降低了样品前处理试剂污染的可能，或由液体稀释设备或相关样品处理步骤引起的错误。

由于样品前处理阶段得以简化且 ISIS 3 定量环进样具有快速的高通量，因此总的样品分析时间大大缩短。事实证明，该方法适用于在高样品通量的实验室环境中对海水样品进行常规的直接测量。

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, 2017

2017年3月17日, 中国出版
出版号: 5991-7936ZHCN

