



利用 Agilent 7900 ICP-MS 和 ESI prepFAST 自动稀释系统实现自动化 EPA 6020 合规分析

应用简报

环境

作者

Austin Schultz 和
Jake Unnerstall
Elemental Scientific,
美国内布拉斯加州奥马哈

Steve Wilbur
安捷伦科技有限公司,
美国华盛顿



前言

Elemental Scientific (ESI) 的 prepFAST M5 自动稀释系统能够与安捷伦 ICP-MS 系统集成，为美国国家环保局 (EPA) 6020 合规分析提供一种全自动化方法。借助安捷伦与 ESI 合作开发的全新软件插件，prepFAST 能够直接由安捷伦 ICP-MS MassHunter 软件进行控制。该软件使分析人员能够获益于样品的精确注射器装样、校准标样的自动化配制、样品的预先自动稀释以及超量程 QC 和样品完全集成的自动稀释。prepFAST-ICP-MS 非常适用于环境样品的快速分析，同时保持数据质量完全符合标准和监管方法（如 EPA 方法）的要求^[1]。

EPA 方法 6020A 是一种基于性能的 ICP-MS 方法，适用于测定各种基质中的 60 多种元素。典型的样品类型包括地表水、地下水、工业废水、土壤、污泥、沉积物及其他固体废物，这些样品都需要测定总（酸可浸出）元素浓度^[2]。

按照 EPA 6020 执行分析的实验室通常需要分析总溶解固体 (TDS) 含量较高的长序列样品, 因此需要稳定耐用的方法应对工作强度的要求。Agilent 7900 ICP-MS 采用独特的超高基质进样 (UHMI) 系统以及第四代氦碰撞/反应池技术 (ORS⁴), 能够为复杂的高基质环境样品提供准确的分析结果^[3]。

该研究展示了将用于干扰去除的 He 模式、UHMI 的气溶胶稀释以及 prepFAST 的自动稀释和自动校准结合使用所带来的优势。该方法能够为分析物和基质浓度较高且各不相同的样品提供优异的分析效率和高质量数据。

实验部分

样品和溶液

所有溶液 (稀释剂、载体溶液、清洗溶液、内标、校准标样) 均使用 2% HNO₃ 和 1% HCl 制得。包括 HCl 以确保持溶液中 Ag、Sb 和 Hg 等元素的稳定性。

分析中配制了六种不同的有证标准物质 (CRM), 其中包括: NIST 1640a 天然水中的痕量元素 (稀释 1 倍 (未稀释) 和 2 倍); 河口沉积物 (稀释 10 倍); 河流沉积物 A (稀释 10 倍); 河流沉积物 B CRM (稀释 10 倍); 土壤 A CRM (稀释 10 倍); 土壤 B CRM (稀释 10 倍)。CRM 购自 High Purity Standard (Charleston SC, USA)。

使用 prepFAST M5 将含有 ⁴⁵Sc、⁷²Ge、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁷⁵Lu 的内标 (ISTD) 混合物自动加入样品中。

仪器

利用配备标准镍接口锥的 Agilent 7900 ICP-MS 进行分析。该仪器配备 UHMI 选件和 prepFAST M5 系统中包括的 PFA-ST 雾化器。UHMI 将气溶胶稀释与等离子体温度自动优化结合, 最大程度提高了 7900 ICP-MS 的等离子体稳定性。UHMI 提供一系列经校准且可重现的气溶胶稀释倍数 (最多稀释 100 倍), 能够测量最高含 25% 溶解态盐的样品。在本研究中, UHMI 采用恒定的气溶胶稀释倍数 (10 倍), 以实现高基质样品消解物的长期分析。

表 1. Agilent 7900 ICP-MS 运行参数

参数	无气体	He
RF 功率 (W)	1500	
载气流速 (L/min)	0.84	
稀释气流速 (L/min)	0.48	
透镜调谐	自动调谐	
反应池气体流速 (mL/min)	0	0.45
动能歧视电压 (V)	5	
元素数量	1 种, 1 个 ISTD	26 种, 5 个 ISTD

将 7900 ICP-MS 与用于自动稀释样品和标样的 ESI prepFAST M5 系统联用, 如图 1 所示。使用注射泵以 0.5 mL/s 的高流速将每个自动进样器位置处的样品加载到第一个样品定量环中。prepFAST M5 注射泵与真空泵相比, 提高了载样准确度并减少了样品消耗量。将样品加载到第一个定量环之后, 通过切换阀将样品注入含稀释剂和内标的载流中。然后将混合溶液输送至第二个阀, 并加载到最终的进样定量环中。从该进样定量环中, 将混合溶液注入载流并输送至 ICP-MS 雾化器。

prepFAST M5 使用 S500V2 注射泵, 可确保快速、可靠地完成稀释。该泵能够在 1 μL/min 至 40 mL/min 的宽流速范围内精密 (RSD < ±0.05%) 而准确 (偏差 < ±0.2%) 地输送溶液。

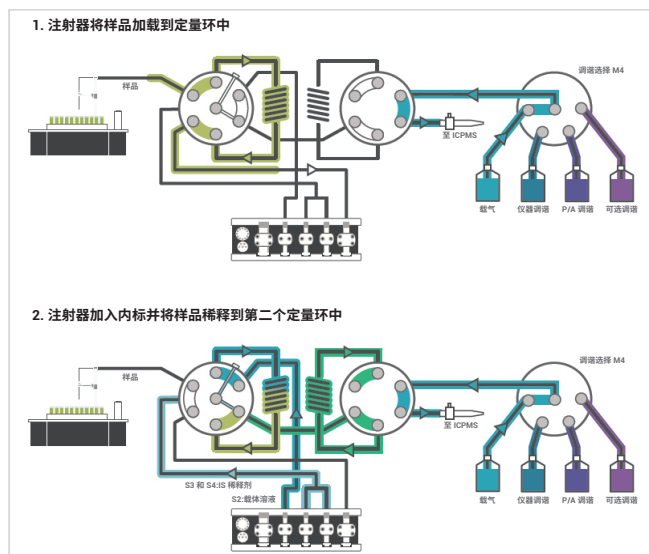


图 1. ESI prepFAST M5 系统示意图, 显示出雾化室清洗过程中的样品载入, 然后是样品稀释、内标校准和进样

自动校准

表 2 中列出的 27 种元素由单一混合标准储备液自动校准，该混合标准储备液经 100 倍、50 倍、20 倍、10 倍、5 倍、2 倍稀释或未经稀释。prepFAST/7900 ICP-MS 具有出色的稳定性和基质耐受性，意味着无需对校准标样进行基质匹配。图 2 显示了质量范围内若干常量元素和微量元素校准曲线示例。

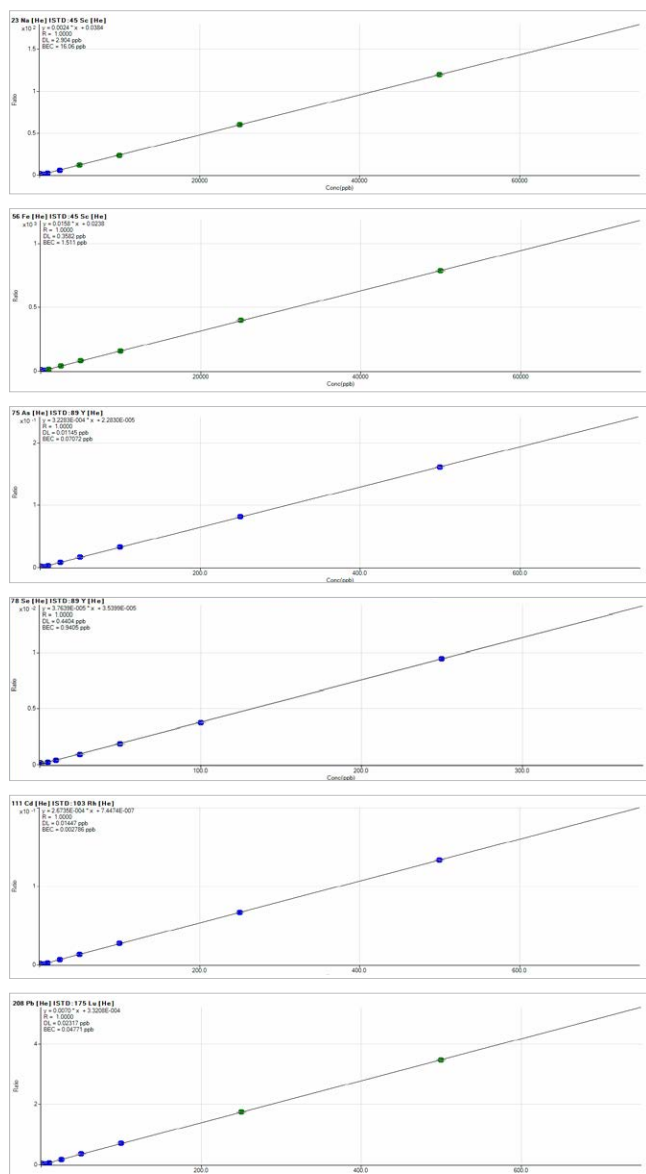
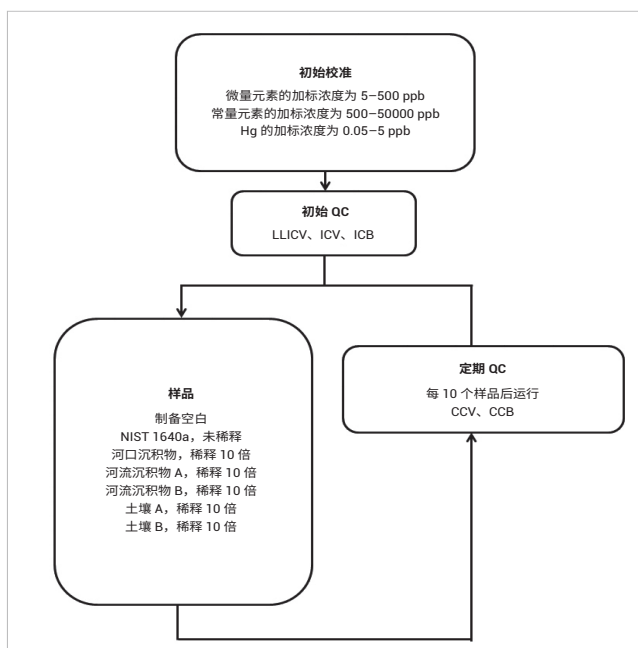


图 2. Na、Fe、As、Se、Cd 和 Pb 的典型校准曲线

分析流程

通过长时间分析一个典型环境样品序列来测试准确度、分析效率和长期稳定性。图 3 所列的样品、校准物和 QC 溶液的序列代表了合同环境实验室所面临的典型日常工作量。



图示说明：质量控制 (QC)、初始校准验证 (ICV)、低浓度初始校准验证 (LLICV)、初始校准空白 (ICB)、连续校准验证 (CCV)、连续校准空白 (CCB)

图 3. 在连续的 8 小时序列中分析的校准标样、样品和 QC 溶液。重复运行“样品”列表，每运行 10 个样品后自动插入“定期 QC”序列。整个序列分析过程中的分析总数为 230 次

结果与讨论

方法检测限

方法检测限 (MDL) 根据七次重复测得的空白浓度标准偏差的 3.14 倍计算得到。所有受监管元素都可以在氦模式下进行测量，但为获得最高灵敏度和最低 DL，在无气体模式下对铍进行采集。其他元素均在 He 模式下采集，在每个样品的分析过程中切换反应池模式。通过在小体积 ORS⁴ 反应池中采用非常短的反应池气体稳定时间，能够在定量环进样产生的短持续时间信号过程中切换反应池模式。采用尽可能短的积分时间，以最大程度缩短总采集时间。

表 2. 分析参数和 3σ MDL

元素	质量数	分析模式	积分时间 (s)	MDL (ppb)
Be	9	无气体	0.3	0.01
Na	23	He	0.1	1.4
Mg	24	He	0.1	0.5
Al	27	He	0.3	0.5
K	39	He	0.1	7.8
Ca	44	He	0.3	3.4
V	51	He	0.3	0.05
Cr	52	He	0.3	0.03
Mn	55	He	0.3	0.02
Fe	56	He	0.3	0.14
Co	59	He	0.3	0.006
Ni	60	He	0.3	0.01
Cu	63	He	0.3	0.02
Zn	66	He	0.3	0.07
As	75	He	1	0.04
Se	78	He	4	0.50
Sr	88	He	0.3	0.02
Mo	95	He	0.3	0.007
Ag	107	He	0.3	0.002
Cd	111	He	0.5	0.004
Sn	118	He	0.3	0.03
Ba	137	He	0.3	0.02
Hg	202	He	2	0.002
Tl	205	He	0.1	0.004
Pb	206 + 207 + 208	He	0.3 (3 × 0.1)	0.009
Th	232	He	0.1	0.02
U	238	He	0.1	0.002

满足 EPA 6020 质量控制 (QC) 要求

方法 6020A 规定所有样品的 ISTD 回收率必须超出校准空白中 ISTD 响应值的 30%。如果 ISTD 低于 30% 的限值，则必须对样品进行稀释并重新分析。

此外，在每 10 个实际样品之后，必须对 CCV QC 样品进行分析。需要配制接近校准中间浓度的 CCV，还需要回收率处于真值的 ±10% 范围内。如果不满足 CCV 回收率标准，则必须对仪器进行重新校准，且必须在最后一次成功的 QC 之后对样品组进行重新分析。在整个 8 小时序列中运行的所有 15 次 CCV（总共 230 个土壤和沉积物消解物样品）的回收率如图 4 所示。在整个运行中，所有元素回收率均处于真值的 ±10% 以内。

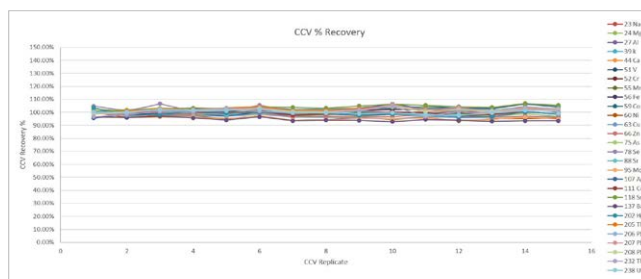


图 4. 序列分析过程中获得的连续校准验证 (CCV) 回收率

ISTD 内标回收率如图 5 所示。ISTD 图中接近水平的斜率表示整个序列中不存在因接口或透镜上基质的积聚而导致的显著灵敏度损失。此外，所有样品均满足内标要求，证明配备 UHMI 的 7900 ICP-MS 系统具有出色的基质耐受性。

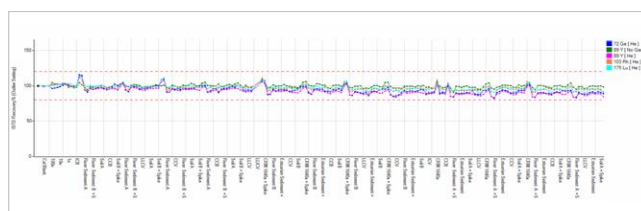


图 5. 所有样品校准空白归一化的内标回收率。在整个序列中未出现内标不达标的情况

有证标准物质的回收率

对四种有证标准物质 (CRM) 样品进行反复分析，以测试该方法的准确度。NIST 1640a 在不经稀释的情况下进行分析，将其他标准物质自动稀释 10 倍后进行分析。对于表 3 中的各种分析物，显示了与预期值相比的平均浓度和回收率百分比。并非所有标准物质中的所有分析物均经过认证，空白单元格表明不存在标准值。大多数回收率均处于标准值的 10% 以内，包括受到多原子干扰的分析物，如 V、Cr、Cu、As、Se、Mo、Cd 等。

河口沉积物和土壤 A CRM 中 Cd 的高回收率是由于相应标准物质的污染。结果与所有主要 Cd 同位素（优选的同位素和第二或确证同位素）的结果一致，这一污染也得到了制造商的确认。

基质加标回收率

在未稀释的样品中，四种 CRM 中的每一种都在校准曲线的中点附近加标：微量元素的加标浓度为 250 ppb，矿物元素 (Na、Mg、Al、K、Ca 和 Fe) 的加标浓度为 25000 ppb，Hg 的加标浓度为 2.5 ppb。定期将基质加标样品夹杂在整个序列的其他样品中进行分析。

大多数元素满足 EPA 对基质加标的 75% 至 125% 回收率的要求，如表 3 所示。如表 3a 和表 3b 所示，回收率处于该范围以外的唯一分析物的加标浓度相对于现有的未加标浓度非常低 (小于 1/10)。

表 3a. 四种 CRM 中所有标准元素的平均实测值、平均回收率和基质加标回收率。空白单元格表明无标准值

元素	NIST 1640a, 未经稀释, n = 12, 未加标和加标					河口沉积物, 自动稀释 10 倍, n = 12, 未加标和加标				
	实测浓度 (ppb)	预期值 (ppb)	回收率 (%)	加标浓度 (ppb)	加标回收率 (%)	实测浓度 (ppb)	预期值 (ppb)	回收率 (%)	加标浓度 (pb)	加标回收率 (%)
9 Be	2.7	3.026	88	250	95	18.2			250	88
23 Na	3047.4	3081	99	25000	94	202958	200000	101	25000	83
24 Mg	1035.1	1039.6	100	25000	94	100320	100000	100	25000	89
27 Al	57.5	52	111	25000	93	693495	700000	99	25000*	54*
39 K	566.0	569	99	25000	94	149752	150000	100	25000	85
44 Ca	5762.1	5514	104	25000	93	77567	80000	97	25000	90
51 V	14.5	14.9	97	250	97	984.7	1000	98	250	91
52 Cr	39.5	40.13	99	250	98	801.9	800	100	250	92
55 Mn	39.3	39.99	98	250	98	4001.2	4000	100	250*	73*
56 Fe	40.9	36.4	112	25000	95	353213	350000	101	25000*	75*
59 Co	20.5	20.04	102	250	95	105.4			250	96
60 Ni	23.5	24.77	95	250	97	304.6	300	102	250	96
63 Cu	80.9	84.9	95	250	98	204.8	200	102	250	96
66 Zn	55.0	55.08	100	250	100	1525.1	1500	102	250	87
75 As	8.2	7.995	102	250	97	99.6	100	100	250	95
78 Se	20.1	19.93	100	250	100	49.4	50	99	250	94
88 Sr	121.3	124.78	97	250	96	0.9			250	97
95 Mo	42.0	45.14	93	250	97	1.5			250	97
107 Ag	8.5	8	107	250	94	4.0			250	75
111 Cd	3.9	3.952	98	250	99	1.1	0.4	278**	250	100
118 Sn	0.0			250	96	0.4			250	98
137 Ba	138.9	150.29	92	250	101	3.3			250	98
202 Hg	0.0			2.5	89	0.2			2.5	102
205 Tl	1.6	1.603	101	250	98	0.3			250	98
208 Pb	12.4	11.98	104	250	98	303.4	300	101	250	95
232 Th	0.1			250	93	108.2	100	108	250	99
238 U	26.1	25.1	104	250	97	0.2			250	98

* 表示加标浓度小于未加标浓度的 1/10

** 同位素一致性结果以及与制造商的沟通结果确认，Cd 得到的是受污染标准物质的结果

表 3b. 四种 CRM 中所有标准元素的平均实测值、平均回收率和基质加标回收率。空白单元格表明无标准值

元素	河流沉积物 B, 自动稀释 10 倍, n = 12, 未加标和加标					土壤 A, 自动稀释 10 倍, n = 12, 未加标和加标				
	实测浓度 (ppb)	预期值 (ppb)	回收率 (%)	加标浓度 (ppb)	加标回收率 (%)	实测浓度 (ppb)	预期值 (ppb)	回收率 (%)	加标浓度 (ppb)	加标回收率 (%)
9 Be	0.2			250	89	0.1			250	89
23 Na	48670	50000	97	25000	91	68256	70000	98	25000	89
24 Mg	116822	120000	97	25000	89	67995	70000	97	25000	90
27 Al	578904	600000	96	25000*	82*	485979	500000	97	25000*	73*
39 K	196406.8	200000	98	25000	90	200580	200000	100	25000	87
44 Ca	283442	300000	94	25000*	91*	333531	350000	95	25000*	78*
51 V	959.9	1000	96	250	92	95.0	100	95	250	94
52 Cr	14608	15000	97	250*	31*	7.5			250	97
55 Mn	5762	6000	96	250*	74*	103.4	100	103	250	95
56 Fe	397309	400000	99	25000*	82*	199348	200000	100	25000	85
59 Co	155.3			250	97	5.8			250	99
60 Ni	465.1	500	93	250	89	285.0	300	95	250	91
63 Cu	940.9	1000	94	250	88	286.8	300	96	250	92
66 Zn	4712.7	5000	94	250*	67*	954.7	1000	95	250	87
75 As	200.2	200	100	250	95	199.0	200	100	250	96
78 Se	8.9	10	89	250	91	9.3	10	93	250	95
88 Sr	23.5			250	96	2.3			250	96
95 Mo	2.5			250	92	0.8			250	93
107 Ag	0.4			250	101	1.9			150	85
111 Cd	29.4	30	98	250	95	4.5	3	150**	250	96
118 Sn	0.6			250	102	0.6			250	102
137 Ba	3709.0	4000	93	250*	83*	4664.3	5000	93	250*	75*
202 Hg	0.2			2.5	100	0.2			2.5	101
205 Tl	10.4	10	104	250	99	0.6			250	100
208 Pb	2025.5	2000	101	250	95	404.8	400	101	250	97
232 Th	99.1	100	99	250	98	108.1	100	108	250	100
238 U	29.2	30	97	250	96	10.0	10	100	250	97

* 表示加标浓度小于未加标浓度的 1/10

** 同位素一致性结果以及与制造商的沟通结果确认, Cd 得到的是受污染标准物质的结果

超范围样品的自动稀释

最初，按照规定的 10 倍稀释度对土壤 B CRM 进行分析。然而，与最高浓度的校准标样 50000、500、500、500、500 ppb 相比，Al、Mn、Zn、Ba、Pb 的实测浓度超出范围。

使用 prepFAST M5 将自动重新分析土壤 B 样品，自动计算的稀释倍数为 200 倍，使所有元素的浓度低于最高校准标样的 120%。表 4 中列出的结果显示，与两种稀释倍数下所有元素的标准值相比，获得了优异的回收率。

表 4. 土壤 B CRM 的样品分析结果为原始规定的稀释倍数 10 倍和自动计算稀释倍数 200 倍的结果

	预期浓度 (ppb)	土壤 B CRM 稀释 10 倍, n = 5		土壤 B CRM 稀释 200 倍, n = 5	
		实测浓度 (ppb)	回收率 (%)	实测浓度 (ppb)	回收率 (%)
9 Be	--	0	--	0	--
23 Na	100000	97439	97	94129	94
24 Mg	80000	77640	97	75138	94
27 Al	700000	665376	95	645812	92
39 K	210000	206783	98	198732	95
44 Ca	125000	118096	94	112462	90
51 V	800	782.2	98	759.7	95
52 Cr	400	404.5	101	399.7	100
55 Mn	100000	98973	99	98353	98
56 Fe	350000	355662	102	352113	101
59 Co	--	106.7	--	105.6	--
60 Ni	200	207.5	104	204.0	102
63 Cu	3000	2935	98	2933	98
66 Zn	70000	69153	99	71284	102
75 As	6000	5747	96	5740	96
78 Se	--	0	--	0	--
88 Sr	--	10.5	--	7.5	--
95 Mo	--	1.9	--	3.0	--
107 Ag	--	0.7	--	0.6	--
111 Cd	200	213.7	107	210.4	105
118 Sn	--	0	--	0	--
137 Ba	7000	7255	104	7038	101
202 Hg	--	0.1	--	1.0	--
205 Tl	--	0.1	--	0.3	--
208 Pb	60000	61733	103	61297	102
232 Th	100	107.1	107	102.6	103
238 U	250	258.2	103	252.2	101

结论

使用简单、快速、高度自动化的 ICP-MS 方法能够成功地对环境样品中的分析物进行多元素测定。运行之间的平均时间为 150 秒，其中包括由于自动稀释而多次分析某些样品所花费的时间。

将 Agilent 7900 ICP-MS 与 ESI prepFAST M5 系统联用，分析长序列的高 TDS 样品，其中包括消解的土壤和沉积物。

安捷伦 UHMI 气溶胶稀释技术提供了稳定的等离子体条件，能够在分析这些高基质样品的过程中最大程度减小基质效应和漂移。结果证明，氦碰撞池模式可有效去除所有常见的来源于基质的多原子干扰，在复杂样品基质的范围内提供准确的结果。prepFAST M5 7900 ICP-MS 方法满足 EPA 方法 6020 中所述的性能标准，提供：

- 通过自动进样器样品架上的单储备液实现自动化的实时校准标样配制。自动校准提供了优异的线性，所有校准曲线的相关系数均为 1.000
- 在运行过程中，ISTD 和 CCV 回收率始终分别在 > 30% 和 $\pm 10\%$ 的所需范围内
- CRM 回收率数据表明获得了良好的准确度
- 对于高于未加标 CRM 浓度的 10% 的加标浓度，获得了优异的加标回收率
- 高浓度样品的自动化超范围稀释证明，该仪器能够处理具有高分析物浓度的样品

prepFAST M5 的操作和控制已无缝集成到安捷伦 ICP-MS MassHunter 软件中。用于 ICP-MS MassHunter 的 ESI 软件插件使所有 prepFAST M5 功能均能在 ICP-MS MassHunter 批处理软件中运行。通过这种方式全面集成 prepFAST M5 控制，自动校准和自动稀释功能将成为该方法中的一部分。

参考文献

1. Austin Schultz and Paul Field, prepFAST ICP-MS: Environmental, ESI publication, <http://www.icpms.com/products/prepfast.php> (2017 年 6 月访问)
2. U.S. EPA Method 6020A (SW 846) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Revision 1, 1998: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-6020a.pdf> (2017 年 6 月访问)
3. Kazuo Yamanaka 和 Steve Wilbur, 使用配备 ISIS 3 不连续进样系统的 Agilent 7900 ICP-MS 最大程度提高复杂基质样品的分析效率，安捷伦出版物，2014，5991-5208CHCN

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 7 月 3 日, 中国出版
出版号: 5991-8222ZHCN