

使用配备双池耦合碰撞反应系统和不连续进样的 ICP-MS/MS 分析环境水样

采用 Agilent 9500 ICP-MS/MS 高性能氦气碰撞模式实现快速、准确的检测



作者

Satoshi Kondo
安捷伦科技有限公司

前言

安捷伦 ICP-MS 仪器已成为许多环境实验室的标配设备，凭借检测速度快、灵敏度高、结果准确、稳健可靠而广受认可。它能够与自动进样器、高速不连续进样系统和自动稀释器无缝集成，进一步推动了其在业内的广泛应用^[1-3]。这些功能在第三方环境检测实验室中尤为重要，因为目前行业竞争加剧、运营成本压力攀升，样品检测通量与工作效率已然成为实验室核心诉求。与此同时，实验室需要在更短的时间内处理更多样品，同时还要保证数据质量和操作便捷性。为了满足这些需求，Agilent 9500 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 配备了独特的双池耦合碰撞反应系统 (DCS)。针对大批量样品常规检测，DCS 可以采用高性能氦气碰撞模式 (AHM)，这是一种革命性的碰撞池模式，可为各种待测元素提供高质量的数据。

AHM 依托碰撞诱导解离 (CID) 和动能歧视 (KED) 双重机制，能够有效消除干扰，实现高灵敏度检测，而无需频繁切换池条件。

AHM：基于氦气的干扰消除技术全新突破

AHM 是 He-KED 碰撞池技术的重大革新，它能够实时动态优化 DCS 条件，实现低质量数和质量数元素的可靠检测。相较于传统氦气模式，AHM 对低质量数元素的灵敏度提高了约 20 倍，对中高质质量数元素的灵敏度提高了约 2 倍。通过在单一气体模式下实现全周期表范围内元素的干扰消除，AHM 可完全替代无气体模式、传统氦气模式及高能 (HE) 氦气模式。使用 9500 ICP-MS/MS 及 DCS 无需切换池气体，简化了工作流程，提升了样品检测效率。

如图 1 所示，DCS 采用了两级离子导杆设计（前离子导杆和后离子导杆）和快速池电压控制技术，这也是 AHM 相对于传统 He-KED 模式性能提升的基础。关于 DCS 和 AHM 的更多技术详情请阅读参考文献^[4]。

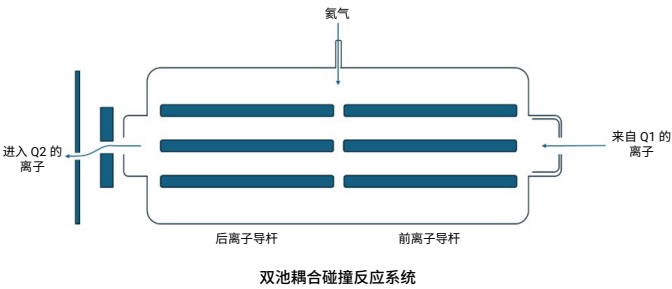


图 1. Agilent 9500 ICP-MS/MS 中的安捷伦双池耦合碰撞反应系统 (DCS)

AVS MS 不连续进样：大幅提升检测通量，降低维护频率

9500 ICP-MS/MS 也可选配安捷伦 AVS MS 不连续进样附件，该附件是高通量应用的理想选择。AVS MS 可大幅缩短样品引入和冲洗时间，显著加快分析周期。配合 AHM 使用时，配备 AVS MS 的 9500 既能减少单个样品的分析时间，又能减少接口接触复杂环境样品基质的时间。

AVS MS 是一种全自动多通切换阀系统，可引导样品和冲洗液通过不同的流路^[1,2]。它仅在数据采集期间将样品引入 ICP-MS，其余时间均引入洁净的空白溶液。这种进样方式不仅可以提高样品通量，还可以减少进入仪器的样品量，从而降低清洁需求并提高长期稳定性。

通过将 AVS MS 不连续进样与适用于所有元素的 AHM 碰撞池模式相结合，实验室可以实现更高的样品通量和更低的维护频率，最终降低运营成本并提高效益。

本研究采用 9500 ICP-MS/MS 分析了能够代表第三方环境检测实验室日常检测情况的有证标准物质 (CRMs)，以评估仪器的准确性、效率和长期稳定性。

实验部分

仪器

使用配备标准镍锥、MicroMist 玻璃同心雾化器和超高基质进样 (UHMI) 系统的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 采集数据。9500 ICP-MS/MS 还配备了可选的安捷伦 AVS MS 不连续进样附件。

UHMI 采用气溶胶稀释技术，确保在分析各种复杂样品时具有出色的基质耐受性。AVS MS 还可大幅缩短每次检测过程中仪器暴露于样品的时间，有助于进一步提升大批量样品检测时的基质耐受性。

表 1 中阴影部分的仪器参数是在 Agilent OpenLab ICP-MS 软件中选择通用的仅 AHM 预置方法及适用于高基质样品的 UHMI-4 等离子体条件后自动设置的。离子透镜电压通过自动调谐优化后，亦由软件自动加载。

9500 ICP-MS/MS 及 AVS MS 的具体操作参数分别汇总于表 1 和表 2。

表 1. Agilent 9500 ICP-MS/MS 操作条件

参数	高性能氦气碰撞模式 (AHM)
等离子体模式	UHMI-4
RF 功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	12
雾化气流量 (L/min)	0.92
稀释气流量 (L/min)	0.16
透镜调谐	自动调谐
池气体流量 (mL/min)	14
前动能歧视 (V)	10
元素数量	26 个待测元素, 5 个内标元素
总采集时间 (重复 3 次) (s)	24.7

选择 UHMI-4 预置等离子体条件, 软件自动设置阴影部分的参数。

表 2. 使用 0.75 mL 定量环的安捷伦 AVS MS 操作条件

参数	时间 (s)	提升泵流速 (%)
上样	8	50
稳定	7	5
针头冲洗	14	5
针头冲洗 1	5	50
针头冲洗 2	11	0
可选的定量环针头清洗	7	50
可选的定量环清洗	1	5

样品和标样

使用水、土壤和沉积物 CRMs 代表典型的环境样品, 用以验证方法的准确性。所用标准物质包括 NIST 1643e 天然水中的痕量元素 (Gaithersburg, MD, USA)、HPS 土壤 B 和 HPS 河流沉积物 A (High Purity Standards, Charleston, SC, USA)。所有 CRMs 均用去离子水按 1:10 比例稀释, 土壤和沉积物 CRMs 再按 1:50 比例稀释, 以确保待测元素浓度落在校准范围内。

同时还准备了五个未知环境水样, 模拟实际实验室检测场景, 并评估方法性能。

配制含 1% HNO₃ + 0.5% HCl 的空白样品, 用于定量限 (LOQs) 的测定。

校准标样

大多数元素的校准标样由安捷伦多元素环境校准标样配制, 而汞 (Hg) 标样则由 1000 ppm 单元素储备液 (Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 配制。所有校准标样均为 1% HNO₃ 和 0.5%

HCl 的酸基质体系。痕量元素和矿物元素六点校准曲线的浓度范围见图 2。

质量控制溶液

质量控制 (QC) 溶液, 包括初始校准验证 (ICV)、连续校准验证 (CCV) 和连续校准空白 (CCB) 溶液, 均按与校准标样相同的方式配制。除汞以外, 其余所有待测元素的溶液均采用安捷伦多元素环境校准标样进行配制, 基质为 1% HNO₃ 和 0.5% HCl。汞 QC 溶液由 1000 ppm 单元素储备液 (Kanto Chemical Co., Inc.) 配制而成。

分析序列

图 2 所示的分析序列旨在模拟第三方环境检测实验室常遇到的实际样品基质。使用 9500 ICP-MS/MS 对该序列进行分析。样品包括水、土壤和沉积物 CRMs、实际环境水样和 QC 样品。本研究未采用基质匹配校准, 且在两小时的序列分析过程中未进行重新校准。

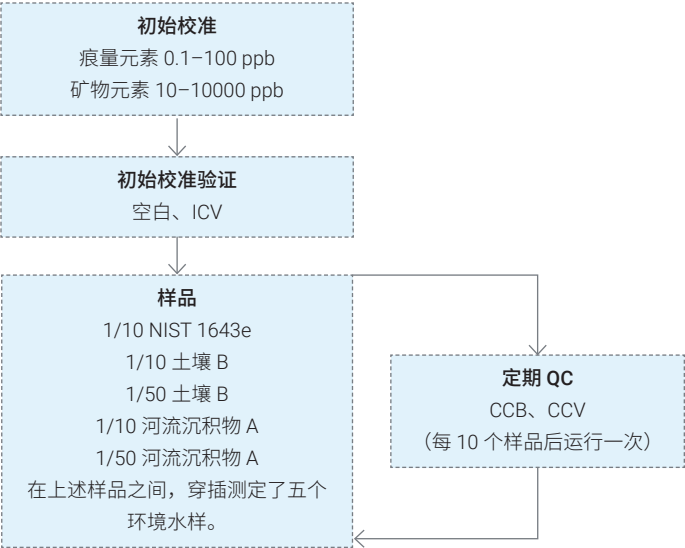


图 2. 校准标样、QC 和样品的两小时分析序列。不断重复分析“样品”模块, 每 10 个样品后自动插入“定期 QC”模块。总共分析了 141 份溶液, 耗时 138 分钟, 平均每个样品耗时不到 1 分钟

结果与讨论

样品通量

使用配备集成式 AVS MS 的 9500 ICP-MS/MS，在 DCS 的 AHM 模式下检测所有元素。总共分析了 141 个样品，耗时 138 分钟，每个样品的检测时间不到 1 分钟。相比之下，使用安捷伦单四极杆 ICP-MS 分析类似的样品序列，每个样品大约需要 1 分 30 秒^[1]。因此，与单四极杆 ICP-MS 方法相比，本文所述工作流程可将样品通量提高 50%。

检出限

根据空白样品 10 次测量结果的 10σ 计算定量限 (LOQs) (表 3)。虽然 LOQs 并不代表可达到的最低检出限 (DLs)，但对于本应用而言已足够。通过延长积分时间、采用更高纯度的试剂以及更洁净的实验操作以降低空白污染，可以进一步降低检出限，但这可能会增加分析成本。

表 3. LOQs 根据空白样品 10 次测量结果的 10σ 计算得出

元素	积分时间 (s)	LOQ (µg/L)
9 Be	0.3	0.023
23 Na	0.1	2.2
24 Mg	0.1	0.54
27 Al	0.3	0.66
39 K	0.1	5.4
44 Ca	0.2	2.4
51 V	0.2	0.072
52 Cr	0.2	0.054
55 Mn	0.2	0.072
56 Fe	0.1	0.22
59 Co	0.2	0.004
60 Ni	0.2	0.071
63 Cu	0.2	0.017
66 Zn	0.2	0.095
75 As	0.3	0.015
78 Se	0.5	0.12
95 Mo	0.2	0.007
107 Ag	0.3	0.002
111 Cd	0.3	0.005
121 Sb	0.2	0.004
137 Ba	0.2	0.016
201 Hg	1.0	0.015
205 Tl	0.1	0.002
Pb [†]	0.1	0.008
232 Th	0.1	0.004
238 U	0.1	0.002

[†]按铅同位素 206+207+208 的总和报告

水、土壤和沉积物 CRMs 分析

在整个分析序列中，对这三种 CRMs 进行了多次分析。为了模拟低浓度天然水样，NIST 1643e 在经过 10 倍稀释后进行测定，土壤和沉积物则经过 10 倍和 50 倍分步稀释后测定。计算各待测元素的平均浓度、相对标准偏差 (%RSDs) 和平均回收率，结果如表 4 所示。CRM 样品中所有元素的检测结果均与认证参考值高度吻合。唯一的例外是河流沉积物 A 中的 Co，其回收率超出 100% ± 10% 的范围。由于 10 倍和 50 倍稀释的结果均超出范围，这提示该标准物质可能存在污染。

长期稳定性

为了证明方法的稳定性，使用 9500 ICP-MS/MS 系统在 DCS 的 AHM 模式下连续分析了 141 个样品和 QC 溶液，时长超过两小时。

图 3 显示，在整个运行过程中，内标 (ISTD) 回收率保持在 80%–110% 之间，表现出优异的稳定性。图中还包含利用 OpenLab ICP-MS 软件的智能半定量功能获得的每个样品的总基质固体 (TMS) 值。智能半定量功能可在大约 2 秒内完成全谱扫描，快速出具样品的半定量分析结果^[5]。

由于 TDS 约为 TMS 的两倍，因此在分析序列中，有几份 TDS 含量超过 1000 ppm 的样品被反复引入至 9500 ICP-MS/MS 系统进行分析。尽管 TDS 含量较高，ISTD 信号仍保持稳定，表明 9500 ICP-MS/MS 搭配 UHMI 在挑战性的基质条件下具有卓越的稳健性。

表 4. 三个 CRMs 中所有认证元素的平均测量值、平均回收率、%RSDs，n = 10。空白单元格表示缺少标准值。

元素	NIST 1643e (1/10)*			土壤 B (1/10)*			土壤 B (1/50)*			河流沉积物 A (1/10)*			河流沉积物 A (1/50)*		
	平均浓度 (ppb)	%RSD	平均回收率 (%)	平均浓度 (ppb)	%RSD	平均回收率 (%)	平均浓度 (ppb)	%RSD	平均回收率 (%)	平均浓度 (ppb)	%RSD	平均回收率 (%)	平均浓度 (ppb)	%RSD	平均回收率 (%)
9 Be	1.42	4.2	102	0.01	44.4		0.00	78.1		0.01	56.1		0.01	43.6	
23 Na	2010	0.9	97	10100	0.9	101	2120	1.0	106	5240	0.8		1070	1.3	
24 Mg	783	0.8	97	8170	1.0	102	1670	0.8	105	7330	0.9	105	1490	1.4	106
27 Al	15.3	5.3	108	70900	0.7	101	14900	1.1	106	25800	0.5	103	5310	1.5	106
39 K	190	2.0	93	20200	0.8	96	4290	0.7	102	15000	0.6	100	3100	1.5	103
44 Ca	3060	0.8	95	12200	0.7	98	2560	0.9	102	29500	0.6	98	6170	1.7	103
51 V	3.62	1.2	96	78.4	0.7	98	16.3	0.8	102	24.8	0.7	99	5.09	1.7	102
52 Cr	2.03	2.9	99	39.1	0.7	98	8.32	1.0	104	30300	0.6	101	6270	1.4	104
55 Mn	4.00	1.2	103	9650	0.8	96	2100	1.3	105	783	0.8	98	165	1.4	103
56 Fe	10.3	4.8	105	32000	1.2	91	6680	1.0	95	110001	1.8	92	22500	1.9	94
59 Co	2.56	1.3	95	9.75	0.5		2.12	1.2		12.3	1.2	123	2.61	1.8	130
60 Ni	5.89	2.4	94	19.0	1.0	95	3.95	1.4	9	52.7	0.9	105	10.9	2.1	109
63 Cu	2.22	1.4	98	285	0.4	95	61.6	1.0	103	96.2	1.1	96	20.6	1.6	103
66 Zn	7.94	1.3	101	6830	0.6	98	1470	1.0	105	1480	0.9	99	309	1.5	103
75 As	5.86	1.0	97	573	0.6	95	121	0.9	101	58.7	1.0	98	12.2	1.8	102
78 Se	1.18	5.8	98	0.16	16.7		0.05	27.0		2.09	5.3	104	0.44	11.9	109
95 Mo	11.8	1.0	97	0.11	5.8		0.02	13.5		0.13	4.3		0.03	9.6	
107 Ag	0.10	3.7	95	0.01	8.9		0.00	27.7		0.06	5.0		0.01	7.8	
111 Cd	0.61	1.2	93	19.9	0.9	99	4.27	1.7	107	10.0	1.1	100	2.15	2.4	107
121 Sb	5.57	1.0	95	40.4	0.7		8.20	1.0		50.0	0.3	100	10.3	1.5	103
137 Ba	51.9	0.8	95	701	0.9	100	142	0.8	101	49.6	0.6	99	10.2	1.9	102
201 Hg	0.02	31.6		0.03	14.7		0.03	20.4		0.03	22.3		0.03	27.1	
205 Tl	0.72	0.9	96	0.05	4.1		0.01	7.9		0.99	1.0	99	0.21	2.8	103
Pb [†]	1.83	0.6	93	5980	0.6	100	1240	0.7	103	708	0.3	101	144	1.4	103
232 Th	0.00	63.0		10.2	1.0	102	2.04	0.5	102	2.00	1.0	100	0.40	2.1	101
238 U	0.00	42.0		25.3	0.8	101	5.08	0.7	102	1.02	1.3	102	0.20	3.0	102

[†] 按铅同位素 206+207+208 的总和报告
* 1/10: 10 倍稀释溶液的浓度； 1/50: 50 倍稀释溶液的浓度

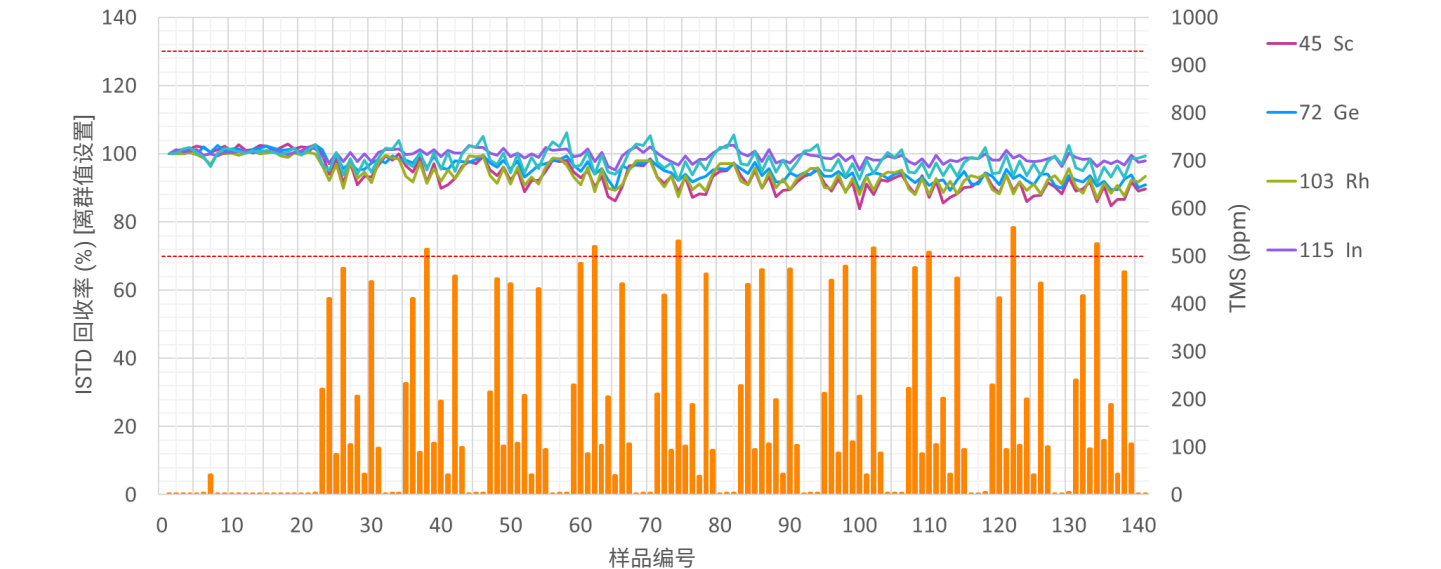


图 3. 所有样品（包括高 TMS 含量的样品）的内标回收率，均已根据校准空白进行归一化。在 138 分钟的连续运行过程中，没有发生内标不合格的情况

结论

研究表明, 配备双池耦合碰撞反应系统 (DCS) 的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 在高性能氦气碰撞模式 (AHM) 下运行, 并配备集成式 AVS MS 不连续进样器, 可为常规环境分析提供卓越的性能。

在不到 140 分钟的时间内, 分析了超过 140 个样品, 其中包括实际环境水样, 且无需基质匹配的校准标样, 也无需重新校准。与同类单四极杆 ICP-MS 方法相比, 9500 ICP-MS/MS 工作流程的样品通量提高了 50%, 从而大幅提高了整体效率。

通过对水、土壤和沉积物 CRMs 的多次检测, 证实了方法的准确性。单个样品的分析耗时不足 1 分钟, 回收率在 $100\% \pm 10\%$ 范围内, 表明方法兼顾高通量分析与准确性。长期稳定性测试结果证实, 配备 UHMI 和 AVS MS 的 9500 ICP-MS/MS 在分析高 TDS 样品方面具有稳定可靠的性能, 在超过两小时的连续分析过程中未出现内标不合格的情况。

结果证实, 该方法能够实现快速分析、高效干扰消除, 并能在高基质样品长时间连续分析中保持稳健、可靠的性能, 完全满足要求严苛的环境检测实验室的核心性能需求。

当下环境检测行业竞争日趋激烈, 实验室亟需在保障数据质量的前提下提升检测效率, 由 Agilent OpenLab ICP-MS 软件控制、支持单一气体池模式的 9500 ICP-MS/MS, 为此提供了强大的解决方案。AHM 可简化分析工作流程, 减少仪器维护需求, 并提供可靠、可重复的结果, 从而提高整体运营效率。

参考文献

1. 使用配备 ISIS 3 不连续进样系统的 Agilent 7900 ICP-MS 大大提高复杂基质样品的分析效率, 安捷伦出版物, [5991-5208CHCN](#)
2. 使用 ICP-MS 按照美国 EPA 方法 6020A 对高基质样品进行简单可靠的分析, 安捷伦出版物, [5990-5514CHCN](#)
3. Zou, A.; Yamanaka, M. 使用配备集成式自动稀释器的安捷伦 ICP-MS 对废水进行智能分析, 安捷伦出版物, [5994-7113ZHCN](#)
4. 双池耦合碰撞反应系统 (DCS) 和高性能氦气碰撞模式 (AHM), 安捷伦出版物, [5994-8985ZHCN](#)
5. Agilent ICP-MS IntelliQuant Software (安捷伦 ICP-MS 智能半定量软件), 安捷伦出版物, [5994-1677EN](#)

本应用中使用的产品

安捷伦产品

产品类型	描述	部件号
样品引入系统	石英样品引入系统，用于 9500 ICP-MS/MS	M5150-67107
	MicroMist 雾化器，用于 9500 ICP-MS/MS	M5150-67024
接口	ICP-MS 采样锥，用于 9500 ICP-MS/MS，镍尖铜基座	M5150-67000
	镍截取锥，用于配备 u 透镜的 9500 ICP-MS/MS	M5150-67005
	提取-Omega 透镜组件，u 透镜，不锈钢基座	M5150-67022
管线工具包	易安装蠕动泵管，PVC，白色/白色，内径 1.02 mm，用于样品	5005-0020
	易安装蠕动泵管，PVC，蓝色/橙色，内径 0.25 mm，用于内标	5005-0021
	易安装蠕动泵管，米色热塑性材质，黄色/蓝色，内径 1.52 mm，用于排废	5005-0022
	样品定量环，用于 ADS 2/AVS MS，0.75 mL，内径 1.00 mm	5005-0422
	AVS MS 预配置管线工具包，用于 9500 ICP-MS/MS	M5171-67001
瓶工具包	稀释液/载液 6 L 瓶工具包，包括 6 L 罐、GL45 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和放空阀	5005-0435
	用于 ICP-MS 的稀释液 2 L PFA 瓶工具包，包括 2 L PFA 瓶、GL45 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和放空阀	5005-0436
	废液容器工具包，包括 10 L 废液瓶、S60 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和酸蒸气过滤器	5005-0437
化学标准品	初始校准验证标准品	5183-4682
	环境校准标准	5183-4688

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/chem/9500icpqqq

DE-013882

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。