

使用配备高级稀释系统的 ICP-MS 高效分析高基质样品

在用 Agilent 7850 ICP-MS 分析前，使用 Agilent ADS 2 对沉积物和土壤进行自动稀释



作者

Peter Riles
安捷伦科技有限公司

前言

使用 ICP-MS 分析高基质样品（如土壤和沉积物）时具有挑战性且耗时，尤其是对于样品量大的实验室。ICP-MS 的多元素检测能力意味着分析人员可以一次定量分析样品中的许多元素。然而，测定更多的元素通常需要分析人员为这些元素准备更多合适浓度的校准溶液。此外，考虑到某些环境样品的复杂性和高总固体含量，需要分析人员付出大量的时间对样品进行前处理。样品溶液制备完成后，分析人员可能需要进一步稀释，以确保所有元素都在校准范围内进行测量，这需要更多的时间和资源，并扰乱了分析工作流程。

为了减少分析人员的工作量，安捷伦 ICP-MS（和 ICP-OES）仪器可以安装新的安捷伦高级稀释系统（ADS 2），这是一种预配置的双注射泵模块化稀释系统，在 ICP-MS 上包括了高级阀系统（AVS MS*）^[1]。ADS 2 使分析人员能够轻松执行三项重要的省时功能，减少样品结果的分析周期并降低每次分析的成本：

- 由单一标准储备液自动制备多点校准溶液。自动配制校准溶液省去了耗时的工作，并大幅降低了手动操作产生错误的可能性
- 按预先指定的倍数自动稀释样品，无需手动稀释并能降低污染风险
- 即使在无人值守的运行中，也能够当结果超出校准范围或当内标（ISTD）元素表现出抑制或增强时，自动对目标分析物进行智能二次稀释^[2,3]

在分析高基质样品（包括土壤）方面，ADS 2 进一步补充了安捷伦 ICP-MS 仪器硬件和 Agilent ICP-MS MassHunter 软件本已具备的高性能特点。这些样品类型在 ICP-MS 测量中可能带来一些问题：如信号漂移和抑制、多原子和双电荷离子（ M^{2+} ）干扰。然而，如先前研究所示^[4]，Agilent 7850 ICP-MS 可以使用各种硬件和软件功能克服这些挑战，包括：

- 在分析高基质土壤样品时，稳定的操作条件（低 CeO/Ce 产率）可提供出色的基质耐受性，从而大大减少漂移并降低日常维护频率

- 超高基质进样（UHMI）技术提高 ICP-MS 的基质耐受性。UHMI 使实验室可以分析复杂多变的高基质样品，不再需要针对特定样品进行稀释或配制基质匹配的校准溶液
- AVS MS — 以前称为 ISIS 3。七通阀 AVS MS 缩短了样品基质引入仪器的时间，具有出色的稳定性，大大减少了质控样（QC）的误差，并减少了系统维护
- 八极杆反应池系统（ORS⁴）氦（He）碰撞模式通过动能歧视（KED）控制常见的质谱干扰，保证数据准确度
- 自动 M^{2+} 校正可提高砷和硒等元素的数据准确度
- 早期维护反馈（EMF）中传感器和计数器以及运行后性能检查可提示分析人员何时进行维护，帮助仪器保持理想性能。这些功能减少了不必要的维护，避免了仪器停机，进一步提高了效率

如图 1 所示，ADS 2 位于 Agilent SPS 4 自动进样器和 7850 ICP-MS 的 AVS MS 之间。系统由 ICP-MS MassHunter 软件完全集成、操作和控制。ADS 2 使用两个注射泵和四个阀，引导样品、稀释液和载液的流向。这种设计可确保在不需稀释样品时，保持快速样品提升和高样品通量的优势。



图 1. 配备集成 AVS MS（右）、Agilent ADS 2 自动稀释器（中）和 Agilent SPS 4 自动进样器（左）的 Agilent 7850 ICP-MS

* AVS MS 以前称为 ISIS 3。

在本研究中，使用配备 ADS 2 的 7850 ICP-MS 测量具有代表性的高基质环境样品中的 26 种元素。使用 ICP-MS MassHunter 的方法向导功能开发方法。通过分析河流沉积物有证标准物质 (CRM) 的溶液、加标溶液以及重复测量消解的土壤样品，评估配备 ADS 2 的 7850 ICP-MS 的自动稀释准确度、样品的预设自动稀释功能和长期稳定性。

实验部分

仪器

本分析使用配备标准 UHMI 系统和 ORS⁴ 碰撞反应池的 7850 ICP-MS。使用 SPS 4 自动进样器、ADS 2 和 AVS MS 进行自动化样品引入。7850 ICP-MS 配备标准 MicroMist 雾化器、Scott 型雾化室和内径 2.5 mm 中心管的一体式石英炬管。接口由镀镍的铜采样锥和镍截取锥组成。ADS 2 配备 1.50 mL、1.00 mm 内径 (id) 定量环。ORS⁴ 使用小体积池和八极杆离子导杆，可在 He 碰撞模式下实现理想性能。He 模式通过 KED 减少所有多原子离子的传输，从而大大减少常见基质型多原子干扰物质导致的误差。还可以使用增强型高能 He 模式 (HEHe 模式) 处理高强度背景干扰物的重叠，例如 *m/z* 78 处 Ar₂ 对 Se 的干扰、N₂ 对 ²⁸Si 的干扰，以及 NO/NOH 对 ³¹P 的干扰。HEHe 模式下的 7850 ICP-MS 可降低干扰强度，而无需在 ORS⁴ 中使用反应气体，例如 O₂、H₂ 或 NH₃。避免使用反应气体不仅简化了 7850 ICP-MS 的操作，而且还可确保池内不会因分析物离子和反应池气体相互作用而形成新的分子干扰。因此，仅使用通用 He 模式提高了数据质量，对复杂样品基质的多元素分析而言更是如此。在本研究中，He 模式下测定 25 种元素，而 HEHe 模式下测定 Se。

如需快速轻松地创建分析方法，可以使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件内的方法向导。方法向导通过一系列问题引导用户选择分析物和内标元素 (通常使用预定义列表和有部件号的安捷伦溶液)。对于本应用，我们选择了“UHMI-4”预设条件，它提供了稳定的等离子体条件 (低 CeO⁺/Ce⁺ 比)。

ICP-MS MassHunter 软件还包括 IntelliQuant，仅需要两秒的测量时间便可以对一个样品进行全质谱扫描^[5]。使用 IntelliQuant 采集未知样品的快速扫描数据是定性和半定量样品中任何 REEs 的简单方法。如果样品中存在足够高浓度的 Nd、Sm、Gd 和 Dy 等 REEs，M²⁺ 干扰会影响 As 和 Se 等元素测量的准确度。IntelliQuant 数据在图 2 中以周期表热图呈现，显示土壤样品中存在 Nd、Gd 和 Dy，因此在方法向导中选择了“REE²⁺ 校正”。

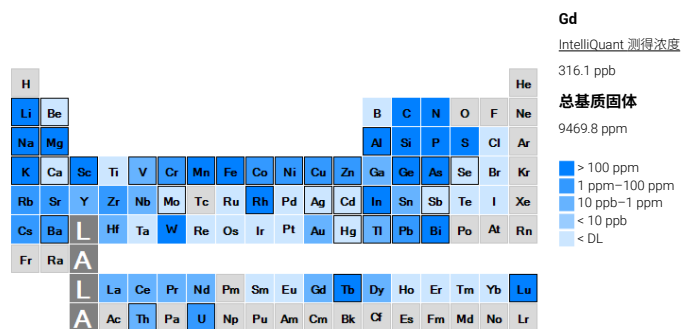


图 2. 土壤样品的 IntelliQuant 热图

REE²⁺ 校正软件自动设置校正 M²⁺ 干扰所需的所有参数，设置快捷且易于使用。参数包括测定的质量、峰分辨率 (窄峰模式) 和校正公式。在此方法中，REE²⁺ 校正应用于 ⁷⁵As 和 ⁷⁸Se 的测定，以校正 REE²⁺ 离子的影响，以及校正 ¹³²Ba⁺⁺ 对 ⁶⁶Zn 的影响。

使用 ICP-MS MassHunter 的自动调谐功能自动优化离子透镜。自动调谐软件可优化调谐溶液中 ⁷Li、⁸⁹Y 和 ²⁰⁵Tl 的计数。

表 1 阴影行中的参数由预设方法预定义，透镜电压自动调谐。ADS 2 的操作条件如表 2 所列。

表 1. Agilent ICP-MS 7850 操作参数

	He 模式	HEHe 模式
等离子体模式	UHMI-4	
RF 功率 (W)	1600	
载气流速 (L/min)	0.8	
稀释气体流速 (L/min)	0.15	
雾化室温度 (°C)	2	
采样深度 (mm)	10	
透镜调谐	自动调谐	
反应池气体流速 (mL/min)	4.3	10
动能歧视电压 (V)	5	7
元素数量	25	Se

使用 UHMI 自动定义阴影参数。

表 2. Agilent AVS 和 ADS 2 样品引入参数

阶段	时间 (s)	AVS MS 提升泵泵速 (%)	自动进样器针位置	阀位置
上样	10	80	样品	上样
稳定	10	10	冲洗口	进样
针冲洗	30	10	冲洗口	进样
针冲洗 1	30	10	冲洗口	进样
针冲洗 2	0	0	冲洗口	进样
第 3 次清洗	0	0	冲洗口	进样
可选的定量环针头清洗	0	0	冲洗口	进样
可选的定量环清洗	0	0	冲洗口	进样

7850 配备有标准安捷伦蠕动泵管线，白色-白色用于样品，橙色-蓝色用于内标。2 mg/L 的内标溶液由安捷伦内标混合物（含 ⁶Li、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu 和 Bi（100 mg/L，部件号 5188-6525））制成，将该溶液在线稀释约 15 倍至样品中。

试剂

使用 1% 硝酸 (HNO₃) 制备所有溶液（载液、稀释液、冲洗液、内标和校准溶液）。

使用 ADS 2 自动制备校准溶液

使用安捷伦标准品制备三种校准储备液，包括环境校准溶液（部件号 5183-4688）和 Al（1000 mg/L，部件号 ICP-013）和 Hg（10 mg/L，部件号 5190-8575）的单元标准品。使用 Hg 储备液在 1% HNO₃ 和 18 MΩ 去离子 (DI) 水 (Millipore) 中制备 100 µg/L Hg 溶液。使用 ADS 2 以 200 倍、100 倍、50 倍和 10 倍稀释，由三种标准储备液自动绘制校准曲线。每种元素的稀释参数和校准范围见表 3。

标准物质

河流沉积物 B (High Purity Standards, USA) 是开发出用于模拟河流沉积物样品的 CRM，通过对其分析评价该方法的校准和准确度。除 Ag、Be、Hg 和 Mo 外，CRM 包含该应用所需的大多数元素。因此，将每种元素已知量经过认证的单元溶液加标至 CRM 中。

表 3. 将 Agilent ADS 2 自动稀释倍数应用于三种储备液，以制备校准曲线。所有单位均为 mg/L

储备液	原始浓度	200x	100x	50x	10x (*Al 20x)
Ag、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Th、Tl、U、V、Zn	10	0.05	0.1	0.2	1
Ca、Fe、K、Mg、Na	1000	5	10	20	100
Hg	0.1	0.0005	0.001	0.002	0.01
Al	1000	5	10	20	*50

结果与讨论

校准

使用 ADS 2 自动校准绘制表 4 所列所有元素的四个曲线点。所有曲线表现出优异的线性，线性相关系数大于 0.9995。代表性元素 Al、Fe、Cu 和 As 的校准曲线如图 3 所示。

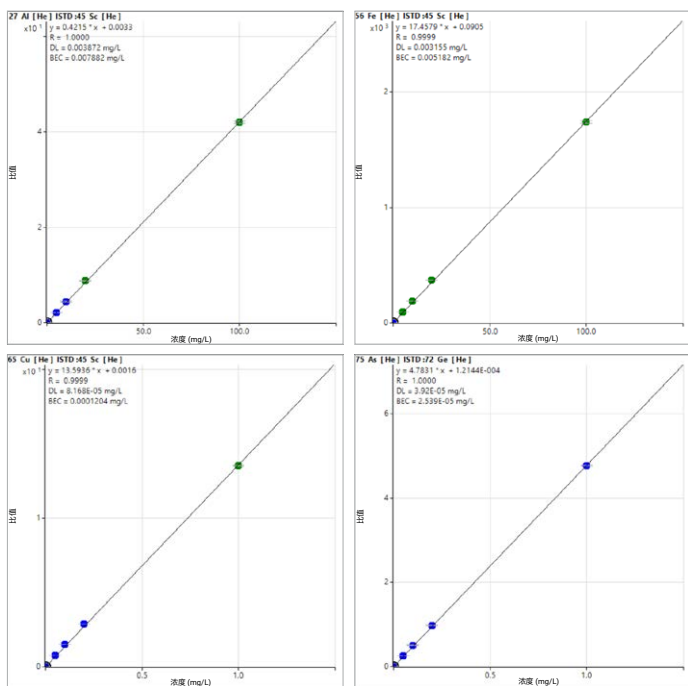


图 3. 使用 Agilent ADS 2 以 200 倍至 10 倍稀释由储备液自动制备的 Al、Fe、Cu 和 As 校准曲线

检出限

根据 ICP-MS MassHunter 校准曲线计算的典型 7850 ICP-MS 仪器检出限 (IDLs) 如表 4 所示。IDLs 由空白溶液 10 次测量结果的 3σ 来计算。

表 4. Agilent 7850 ICP-MS 检出限

元素	模式	ISTD	IDL ($\mu\text{g/L}$)
9 Be	He	⁴⁵ Sc	0.17
23 Na	He	⁴⁵ Sc	7.7
24 Mg	He	⁴⁵ Sc	1.4
27 Al	He	⁴⁵ Sc	1.3
39 K	He	⁴⁵ Sc	8.9
44 Ca	He	⁴⁵ Sc	7.1
51 V	He	⁷² Ge	0.012
52 Cr	He	⁷² Ge	0.14
55 Mn	He	⁷² Ge	0.044
56 Fe	He	⁷² Ge	0.14
59 Co	He	⁷² Ge	0.086
60 Ni	He	⁷² Ge	0.031
63 Cu	He	⁷² Ge	0.016
66 Zn	He	⁷² Ge	0.052
75 As	He	⁷² Ge	0.024
78 Se	HEHe	⁷² Ge	0.14
95 Mo	He	¹¹⁵ In	0.0031
107 Ag	He	¹¹⁵ In	0.070
111 Cd	He	¹¹⁵ In	0.0074
121 Sb	He	¹¹⁵ In	0.0076
137 Ba	He	¹¹⁵ In	0.0097
202 Hg	He	²⁰⁹ Bi	0.052
205 Tl	He	²⁰⁹ Bi	0.15
Pb*	He	²⁰⁹ Bi	0.052
232 Th	He	²⁰⁹ Bi	0.0028
238 U	He	²⁰⁹ Bi	0.0022

* Pb 的数据基于 206、207 和 208 同位素之和

加标回收率

为了模拟代表性土壤的典型元素含量，通过将已知量的分析物加标至 1% HNO₃ 溶液中，制备一份样品。该加标溶液配制成适合土壤分析的浓度，在分析过程中使用 ADS 2 的自动预设稀释功能稀释 10 倍。表 5 显示了加标液的预期和实测浓度，以及所有分析物的回收率。大多数元素的回收率处于预期值的 ±10% 以内，而所有元素的回收率处于预期值的 ±15% 以内。使用相对较高但简单合成的标样对 7850 ICP-MS 方法进行的评估证实了校准的准确性。

表 5. 使用 Agilent ADS 2 自动稀释的加标溶液的加标回收率结果。在 ADS 2 进行预设 10 倍自动稀释后，对数据进行稀释校正

元素	预期浓度 (mg/L)	平均实测浓度 (mg/L) (n = 10)	回收率 (%)
9 Be	0.01	0.00981	98
23 Na	100	105	105
24 Mg	100	105	105
27 Al	500	517	103
39 K	150	159	106
44 Ca	250	253	101
51 V	0.5	0.502	100
52 Cr	7.5	7.71	103
55 Mn	7.5	7.57	101
56 Fe	400	399	100
59 Co	0.2	0.201	101
60 Ni	1	1.04	104
63 Cu	2.5	2.67	107
66 Zn	5	5.25	105
75 As	0.5	0.521	104
78 Se	0.1	0.103	103
95 Mo	1	1.04	104
107 Ag	0.05	0.0543	109
111 Cd	0.05	0.0555	111
121 Sb	0.2	0.205	103
137 Ba	2	2.08	104
202 Hg	0.004	0.00391	98
205 Tl	0.1	0.0967	97
Pb*	5	5.02	100
232 Th	0.05	0.0526	105
238 U	0.05	0.0515	103

* Pb 的数据基于 206、207 和 208 同位素之和

使用 ADS 2 对样品进行自动预设稀释

为评估 ADS 2 的自动预设稀释功能和方法的准确度，使用自动稀释系统在分析前对河流沉积物 B CRM 进行 25 倍稀释。认证元素和其他加标元素 (Be、Mo、Ag 和 Hg) 的结果见表 6。所有元素的测量值的回收率均处于预期浓度的 ±15% 范围内，证明了 ADS 2 自动稀释高基质河流沉积物样品的有效性。

表 6. 通过 Agilent 7850 ICP-MS 采集的河流沉积物 CRM 中认证元素的实测浓度和回收率 (n = 3)。在 Agilent ADS 2 进行预设 25 倍自动稀释后，对数据进行稀释校正

元素	河流沉积物 B		
	预期浓度 (mg/L)	平均实测浓度 (mg/L) (n = 10)	回收率 (%)
9 Be	**0.1	0.094	94
23 Na	50	53.6	107
24 Mg	120	131	109
27 Al	600	625	104
39 K	200	205	104
44 Ca	300	308	103
51 V	1	1.01	101
52 Cr	15	15.9	106
55 Mn	6	6.25	104
56 Fe	400	429	107
59 Co	0.15	0.152	101
60 Ni	0.5	0.534	107
63 Cu	1	1.1	110
66 Zn	5	5.36	107
75 As	0.2	0.211	105
78 Se	0.01	0.0104	104
95 Mo	**1	1.03	103
107 Ag	**0.05	0.054	108
111 Cd	0.03	0.0326	109
121 Sb	0.04	0.042	105
137 Ba	4	4.12	103
202 Hg	**0.06	0.0596	99
205 Tl	0.01	0.00952	95
Pb*	2	2.04	102
232 Th	0.1	0.092	92
238 U	0.03	0.0266	89

* Pb 的数据基于 206、207 和 208 同位素之和

** 由于未提供 Be、Mo、Ag 和 Hg 的标准值，因此以相关浓度将元素手动加标至 CRM 中

长期稳定性

7850 ICP-MS 在 7.6 小时内分析了 144 份土壤样品消解液，每 10 份样品后插入 QC 溶液。不同批处理下用于制备校准溶液的三种溶液使用 1% HNO₃ 稀释制备 QC 溶液。元素的浓度如下：Al、Ca、Fe、K、Mg、Na 为 50 mg/L，其他元素为 0.5 mg/L，但 Hg 为 0.003 mg/L。

使用 ADS 2 将消解的土壤样品和 QC 溶液分别自动稀释 15 倍和 5 倍，使其处于 ICP-MS 校准的适当范围内。图 4 是内标稳定性图，图 5 显示了扩展批次的 QC 溶液稳定性图。

稳定性数据证明了 ICP-MS 方法的可靠性和稳定性，并证实了 ADS 2 准确、可重现的稀释能力。除 Hg 报告的 RSD 为 5.4% 外，7.6 小时内所有元素报告的 RSD 均小于 3.5%。该偏差可归因于溶液中 Hg 的浓度较低 (0.6 µg/L)。

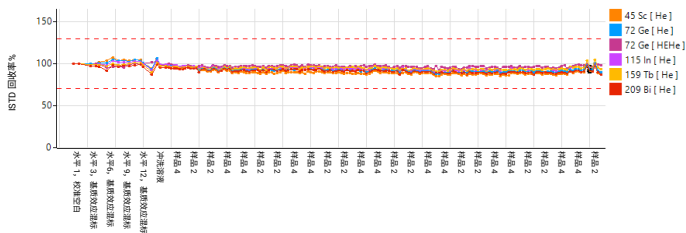


图 4. 分析 144 份土壤消解物期间的 ISTD 稳定性，样品使用 Agilent ADS 2 自动稀释 15 倍。所有样品的 ISTD 回收率均采用校准空白进行归一化。红色虚线表示 ±25% 的对照限值

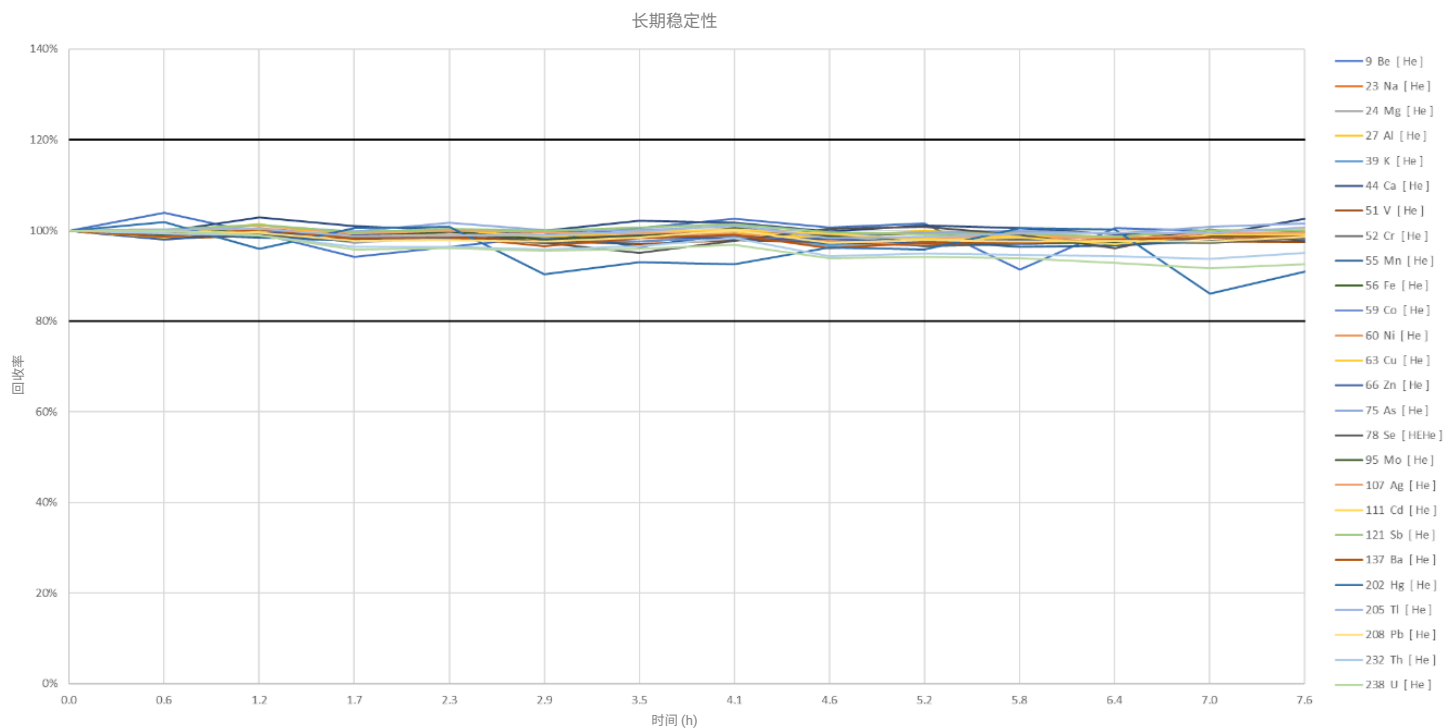


图 5. 在 7.6 小时内 144 份土壤消解物分析期间测定的 5 倍稀释 QC 溶液的回收率。实线表示 ±20% 的对照限值

结论

研究表明，安捷伦高级稀释系统 (ADS) 2 可以将一系列校准储备液在线稀释后自动校准 Agilent 7850 ICP-MS。高基质样品手动稀释耗时费力，ADS 2 可以自动预设稀释，以确保所有元素浓度均处于校准范围内。

在大范围内评估了 ADS 2 自动稀释能力的准确性，包括自动制备 200 倍至 10 倍稀释之间的校准点，以及测量 25 倍至 5 倍稀释的样品。该范围显示了 ADS 2 的灵活性，可加速完成挑战性任务并减少费时费力的手动稀释需求。如果稀释后样品超出校准的线性范围，ADS 2 将使用二次稀释模式自动稀释样品。

配备 UHMI 技术的 7850 ICP-MS 具有稳健的等离子体（低 CeO^+/Ce^+ 比），使仪器可以可靠地分析高基质样品并减少由于漂移导致的重复测定。优异的 ISTD 和 QC 稳定性结果表明，该方法适用于在 7.6 小时的长时间运行期间对土壤进行常规分析，灵敏度不受任何影响。

IntelliQuant 数据用于评估定量方法中未包含的元素，如 REEs。Agilent ICP-MS MassHunter 自动校正影响 As 和 Se 测定的双电荷 REE 离子干扰。与手动校正双电荷离子干扰相比，该自动例程可节省时间。

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/7850icpms

DE92698454

本文中的信息、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, 2024
2024 年 4 月 2 日, 中国出版
5994-7232ZHCN

参考文献

1. Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) – Technical overview (安捷伦高级稀释系统 (ADS 2) — 技术概述)，安捷伦出版物，[5994-7211EN](#)
2. Yamashita, R. 使用同一 ICP-MS 方法自动分析低基质到高基质环境样品，安捷伦出版物，[5994-7114ZHCN](#)
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. Kubota, T. 使用 ICP-MS 和不连续进样进行常规土壤分析，安捷伦出版物，[5994-2933ZHCN](#)
5. 用于 ICP-MS 的 Agilent IntelliQuant，安捷伦出版物，[5994-2796ZHCN](#)

消耗品清单

产品类型	安捷伦部件号	描述
ADS 2/AVS MS 样品定量环	5005-0425	1.50 mL, 内径 1.00 mm, 1/包
瓶工具包	5005-0435	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
	5005-0436	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
	5005-0437	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
AVS MS 管线工具包	G8411-68202	AVS MS 预配置工具包
ADS 2 管线工具包	5005-0106	ADS 2 管线工具包, 阀 C 设置, 2/包
	5005-0107	ADS 2 管线工具包, 阀 C-AVS MS 泵, 1/包
	5005-0182	ADS 2 管线工具包, 阀 C-AVS MS 阀, 1/包
	5005-0102	ADS 2 管线工具包, 阀 B 设置, 2/包
	5005-0103	ADS 2 管线工具包, 阀 A-阀 C, 1/包
	5005-0105	ADS 2 管线工具包, 载液/稀释液, 2/包
	G8457-68004	ADS 2 管线工具包, 阀 A-AVS MS 阀, 1/包