

Automatisierte Analyse von Umweltproben mit niedrigem bis hohem Matrixanteil anhand einer einzigen ICP-MS-Methode

Effiziente Multielementanalyse von Wasser, Sedimenten und Böden mit dem Agilent 7850 ICP-MS mit Advanced Dilution System



Autor

Rentaro Yamashita
Agilent Technologies, Inc.

Einleitung

Das Agilent Advanced Dilution System 2 (ADS 2) ist ein innovatives automatisches Verdünnungssystem mit zwei Spritzen für Agilent ICP-MS-Geräte, das Standard-Stammlösungen und Proben automatisch bis zu 400-fach verdünnen kann. Agilent hat das ADS 2 für die Elementanalytik entwickelt, um durch die Automatisierung der Kalibrierung, der Verdünnung von Proben und von Wiederholungsanalysen von Proben mit Konzentrationen außerhalb des Kalibrierungsbereichs die Effizienz zu steigern sowie die Kosten pro Probe zu senken.¹

Mit Vorteilen wie niedrigen Nachweisgrenzen, einem weiten dynamischen Bereich, hohen Probendurchsätzen und Multielementfähigkeit wird die ICP-Massenspektrometrie in Umweltanalytiklaboren intensiv genutzt, um mehrere Elemente in Proben mit diversen Matrices zu quantifizieren. Einrichtungen für die anorganische Umweltanalytik spielen eine entscheidende Rolle bei der Umweltüberwachung, bei Compliance-Tests gemäß Vorschriften und der Untersuchung der Auswirkungen von elementaren Schadstoffen auf Ökosysteme. Mittlere bis große Vertragslabore analysieren oft hunderte von Proben am Tag, darunter Trinkwasser und Oberflächenwasser, Böden und Sedimente, Abwasser, Agrarprodukte und ausgetretene Chemikalien. In Anbetracht dieses hohen und vielfältigen Probenaufkommens suchen Laborleiter fortlaufend nach neuen Möglichkeiten, um die Effizienz und Produktivität ihrer Arbeitsabläufe zu steigern und die Belastung ihres Personals zu verringern.

Viele Labore screenen unbekannte Proben vor der Methodenentwicklung oder quantitativen Analyse. Mit dem integrierten ADS 2 können Agilent ICP-MS jedoch eine größere Bandbreite an Probentypen ohne vorheriges Screening verarbeiten, indem vorgegebene und reaktive Verdünnung kombiniert werden – was den Probendurchsatz deutlich erhöht.

Das Agilent 7850 ICP-MS eignet sich ideal für die genaue Messung von Umweltproben, einschließlich Proben mit hoher Salzfracht (TDS).^{2,3} Das 7850 ICP-MS bietet die folgenden Merkmale, von denen Routinetestlabore profitieren können:

- **Robuste Plasma-Ionenquelle:** Das optimierte Plasma (niedriges CeO⁺/Ce⁺-Verhältnis) ermöglicht die einfache Verarbeitung unterschiedlicher Probentypen und gewährleistet genaue Daten sowie eine gute Langzeitstabilität bei geringem Wartungsaufwand.
- **Linearer dynamischer Bereich mit zehn Größenordnungen:** Der weite analytische Bereich des Geräts erleichtert das Aufsetzen von Methoden, da Mengen- und Spurenelemente in ein und demselben Lauf gemessen werden können, was Wiederholungsanalysen aufgrund von Ergebnissen über dem zulässigen Bereich reduziert.
- **Helium (He)-Kollisionsmodus des Oktopol-Reaktionszellsystems (ORS⁴):** Der Helium-Kollisionsmodus wird verwendet, um zur Sicherstellung der Datengenauigkeit gängige spektrale Störungen mit dem Kinetic Energy Discrimination (KED)-Verfahren zu kontrollieren.
- **Ultra High Matrix Introduction (UHMI)-Aerosolverdünnungstechnologie:** UHMI verbessert die bereits außergewöhnliche Robustheit des Plasmas des 7850 ICP-MS noch weiter, sodass das Gerät Proben mit Salzfrachten im Prozentbereich verarbeiten kann.
- **Agilent ICP-MS MassHunter:** Die leistungsstarke Software bietet nützliche Software-Voreinstellungen, integrierte Methoden- und Berichtvorlagen sowie benutzerfreundliche Funktionen, die alle Aspekte des analytischen Arbeitsablaufs vereinfachen.

Um die Produktivität im Labor durch Automatisierung weiter zu steigern, ermöglicht ein aus dem 7850 ICP-MS und ADS 2 bestehendes, vollintegriertes System die automatische Ausführung der drei folgenden wichtigen zeitsparenden Funktionen:

- **Automatisierte Kalibrierung:** Alle Kalibrierungskurven können automatisch anhand einer einzigen Stammlösung erstellt werden, was den Zeitaufwand für die Zubereitung von Standardlösungen erheblich reduziert.
- **Vorgegebene Verdünnung:** Die automatische Verdünnung von Proben vor der Messung reduziert den Zeitaufwand für die Vorbereitung von Proben mit hohen Matrix-Konzentrationen. Die automatische Online-Verdünnung reduziert nicht nur die manuelle Arbeitszeit, sondern vermeidet auch das Risiko von menschlichen Fehlern und Kontamination während der Probenvorbereitung.
- **Reaktive Verdünnung:** Automatische Verdünnung und erneute Messung von Proben, wenn die Konzentration den Kalibrierungsbereich überschreitet oder Elemente im internen Standard (ISTD) unterdrückt oder verstärkt werden. Diese Funktionalität des ADS 2 vermeidet Wiederholungsanalysen nach dem Analysenlauf und die manuelle Verdünnung von Proben mit Konzentrationen oberhalb des Kalibrierungsbereichs, was die Produktivität weiter steigert und Zeit spart, sodass sich Analytiker auf produktivere Aufgaben konzentrieren können.

In dieser Application Note wird das Agilent 7850 ICP-MS mit dem ADS 2 und dem automatischen Probengeber Agilent SPS 4 verwendet, um 26 Mengen-, Neben- und Spurenelemente in verschiedenen Umweltproben mit einer einzigen Methode zu messen. Die Verdünnungsgenauigkeit und Langzeitstabilität des 7850 ICP-MS mit dem ADS 2 wurden während der Analyse von Trinkwasser, Abwasser, Flusssedimenten, Böden und synthetischem Meerwasser beurteilt.

Experimentelles

Geräte

Das 7850 ICP-MS mit einem integrierten ADS 2 und automatischen Probengeber SPS 4 (Abbildung 1) wurde vollständig durch die ICP-MS MassHunter Software Version 5.3 gesteuert. Das ADS 2 ist ein vorkonfiguriertes modulares Verdünnungssystem mit zwei Spritzen, das ein Advanced Valve System für ICP-MS (AVS MS)* umfasst. Das System lässt sich einfach installieren, bedienen, warten und entstören – alles Faktoren, die zur Senkung der Betriebskosten beitragen und den Probendurchsatz erhöhen, indem manuelle Abläufe und der Zeitaufwand für den Analytiker reduziert werden.



Abbildung 1. Agilent 7850 ICP-MS mit dem automatischen Verdünnungssystem ADS 2 von Agilent und automatischen Probengeber Agilent SPS 4.

Das 7850 ICP-MS wurde mit dem Standard-Probenaufgabesystem bestehend aus einem konzentrischen MicroMist-Glaszerstäuber, einer temperaturgeregelten Quarz-Zerstäuberkammer und einer Quarzfackel mit Injektor mit 2,5 mm Innendurchmesser ausgestattet. Es wurde ein vernickelter Probenkonus aus Kupfer mit einem Skimmer-Konus aus Nickel verwendet.

Wie in Tabelle 1 angegeben, wurde das ORS⁴ in drei Gasmodi betrieben: kein Gas (für Be), He (für 24 Elemente) und erweitertes Hochenergie-He (HEHe-Modus für Se). Als Plasmaeinstellung wurde UHMI-4 ausgewählt, da die Salzfracht einiger Proben nicht bekannt war. Tabelle 1 zeigt die Plasma- und Geräteparameter; die grau unterlegten Zeilen zeigen die automatisch festgelegten UHMI-Einstellungen. Die Ionenlinsenspannungen wurden automatisch optimiert, um die Empfindlichkeit zu maximieren.

Tabelle 1. Betriebsparameter des Agilent 7850 ICP-MS.

Parameter	Kein Gas	He	HEHe
Plasmamodus	UHMI-4		
Hochfrequenzleistung (W)	1600		
Tiefe der Probenentnahme (mm)	10		
Zerstäubergas (l/min)	0,83		
Verdünnungsgas (l/min)	0,15		
Linseneinstellung	Autotune		
Zellgasflussrate (ml/min)	0	5	10
Energiediskriminierung (V)	5	5	7

Die grau unterlegten Parameter wurden automatisch durch UHMI festgelegt. Für Selen (Se) wurden die Einstellungen für den erweiterten HEHe-Modus verwendet.

Das ADS 2 kann Lösungen automatisch um einen Faktor bis zu 400 verdünnen, sodass es sich hervorragend für die Erstellung von Kalibrierungen für mehrere Konzentrationen und die automatisierte Verdünnung von Proben mit hohem Matrixanteil eignet (vorgegebene Verdünnung). Zusätzlich zur vorgegebenen Verdünnung kann das ADS 2 verwendet werden, um Proben automatisch zu verdünnen und erneut zu messen (reaktive Verdünnung), wenn die Konzentration bestimmter Elemente eine benutzerdefinierte Konzentration überschreitet, wie z. B. die maximale Kalibrierungskonzentration.

Wie in Abbildung 2 gezeigt, kann die reaktive Verdünnung in der Registerkarte der QK-Software für „Out of Calibration Curve Concentration Range“ (außerhalb Konzentrationsbereich der Kalibrierungskurve) aktiviert werden, indem die Option „Dilute and Re-Run“ (Verdünnen und Wiederholungsanalyse) ausgewählt wird. „Dilute and Re-Run“ (Verdünnen und Wiederholungsanalyse) kann auch für das Signal für den internen Standard „ISTD Recovery“ (ISTD-Wiederfindung) angewendet werden.

Outlier	Minimum Value	Maximum Value	Method	
			Reference	Error Action
Calibration Curve Fit R	0.995			Ignore and Continue
Relative Standard Error %		90		Abort
Relative Error %		90		Abort
ISTD Recovery % [compared with CalBlik]	75	125		Dilute and Re-Run
Spike Recovery % [compared with SpikeRef]			Spike Ref	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC1' Sample]	90	110	QC1	Recalibrate and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC2' Sample]	85	115	QC2	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC3' Sample]			QC3	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC4' Sample]			QC4	Ignore and Continue
QC Sample Conc Stability % [use 'QC5' Sample]			QC5	Ignore and Continue
Count RSD %		5	>= 10000 cps	Ignore and Continue
Blank Conc Level % [use 'BlikVrfy' Sample]		100	BlikVrfy	Run Blank and Continue
▶ Out of Calibration Curve Concentration Range %		125		Dilute and Re-Run

Abbildung 2. Registerkarte „QC“ (QK) in der Agilent ICP-MS MassHunter Software Version 5.3 mit Maßnahme im Fall von Ausreißerergebnissen für die ISTD-Wiederfindung und/oder „Out of Calibration Curve Concentration Range %“ (Prozent außerhalb des Konzentrationsbereichs der Kalibrierungskurve).

Die Details der Hardwarekonfiguration für das ADS 2 und SPS 4 sind in Tabelle 2 aufgeführt und die Probenzuführungsparameter für das ADS 2 sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2. Konfiguration des Agilent ADS 2 und des Agilent automatischen Probengebers SPS 4.

Parameter	Details
Probenschleife	1,5 ml
Träger-Spritze	5 ml, Glas
Verdünnungsmittel-Spritze	10 ml, Quarz
Zeit pro Analyse	150 s (keine Verdünnung), 175 bis 190 s (mit Verdünnung)
Sonde	1,0 mm ID, 100 cm lang (Schlauch)
Schlauch für peristaltische Pumpen	Zufuhrseite: grau/grau. Ablassseite: lila/weiß.

Tabelle 3. Probenzuführungsparameter für das Agilent ADS 2.

Phase	Zeit (s)	Pumpgeschwindigkeit (%)	Probenflasche	Ventil
Probenbeladung	10	50	Probe	Laden
Stabilisierung	8	5	Spülschluss	Injektion
Sondenspülung (Probe/Standard)	15	5	Spülschluss	Injektion
Sondenspülung 1	5	50	Spülschluss	Injektion
Sondenspülung 2	20	0	Spülschluss	Injektion
Spülung 3	1	0	Ausgangsposition	Injektion
Optionale Schleifensondenspülung	10	50	Spülschluss	Laden
Optionale Schleifenspülung	1	5	Spülschluss	Injektion
Optionale Schleifensondenspülung (Verdünnung)	10	50	Spülschluss	Laden

Sondenspülung 1: Jegliche Kontamination der Spüllösung während des Schritts „Sondenspülung (Probe/Standard)“ wird beseitigt, indem die Pumpgeschwindigkeit kurzzeitig erhöht wird.
 Sondenspülung 2: Es wird erwartet, bis sich die frische Spüllösung im Spülschluss ansammelt, damit die für den optionalen Schleifenspülprozess bereit ist. Spülung 3 reduziert den Verbrauch an Spüllösung, indem die Sonde auf die Ausgangsposition eingestellt wird.

Proben und Lösungen

Alle Lösungen (Träger, Verdünnungsmittel, Spüllösung, interner Standard und Kalibrierungsstandards) wurden mit 1%iger Salpetersäure (HNO₃) und 0,5%iger Salzsäure (HCl) zubereitet. HCl wurde hinzugefügt, um die Stabilität von Elementen wie Ag, Sb und Hg in Lösung sicherzustellen.

Kalibrierungsstandards, Spikes und Standards für die Qualitätskontrolle (QK) wurden mit dem Agilent Kalibrierungsstandard für Umweltanalytik (Bestellnummer 5183-4688) hergestellt. Einzelement-Kalibrierstandards wurden auch für Al, Mn, Zn, Hg und Pb verwendet (Kanto Chemicals, Japan)*. Die Kalibrierungskurven wurden mit Hilfe einer einzigen gemischten Standard-Stammlösung hergestellt, die mit dem ADS 2 automatisch auf Faktoren von 400x, 200x, 100x, 50x, 20x, 10x, 5x, 2x und 1x (unverdünnt) verdünnt wurde. Der Kalibrierungsbereich jedes Elements ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. Konzentrationsbereich von Kalibrierungskurven.

Elemente	Kalibrierungsbereich (µg/l)
Na, Mg, Al, K, Ca und Fe	25 bis 10 000
Mn, Zn und Pb	2,5 bis 1000
Hg	0,005 bis 2
Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Th und U	0,25 bis 100

Details der zertifizierten Referenzmaterialien (CRM) für Trinkwasser, Abwasser, Flusssediment und Boden sowie des synthetischen Meerwassers sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Liste der in dieser Studie analysierten Umweltproben.

Bezeichnung	Typ	Lieferant
NIST 1643f Trace Elements in Water (1643f)	Trinkwasser	NIST, Gaithersburg MD
Certified Waste Water - Trace Metals Solution H (CWW-TM-H)	Abwasser	High-Purity Standards, Charleston SC, USA
River Sediment Solution B (RS-B)	Flusssediment	High-Purity Standards, Charleston SC, USA
Soil Solution B (Soil-B)	Boden	High-Purity Standards, Charleston SC, USA
Marine Art SF-1	Synthetisches Meerwasser	Osakayakken, Japan

Die Standards für die anfängliche Kalibrierungsüberprüfung (ICV) und die kontinuierliche Kalibrierungsüberprüfung (CCV) sowie die Lösungen der Blindprobe für die anfängliche Kalibrierung (ICB) und der Blindprobe für die kontinuierliche Kalibrierung (CCB) wurden für die QK-Prüfungen während der Läufe verwendet. Die ICV- und CCV-Standards wurden mit dem ADS 2 zubereitet, indem die Kalibrierungsstandard-Stammlösung um den Faktor 2 verdünnt wurde.

Die ISTD-Lösung wurde aus der Agilent Mischung interner Standards (Bestellnummer 5183-4681) zubereitet. Einzelement-Kalibrierstandards* wurden für Ge (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) und Ir (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) verwendet. Die ISTD-Lösung mit ⁶Li, Sc, Ge, Y, In, Tb und Ir mit 1 ppm wurde online automatisch zugegeben. Zur Minimierung der Probenverdünnung wurden Narrow-Bore-Schläuche verwendet, was eine ca. 15-fache Verdünnung der ISTD-Stammlösung ergab.

Analytischer Arbeitsablauf

Die Tests für die Verdünnungsgenauigkeit und Langzeitstabilität wurden separat durchgeführt, wie in dem in Abbildung 3 gezeigten analytischen Arbeitsablauf dargestellt.

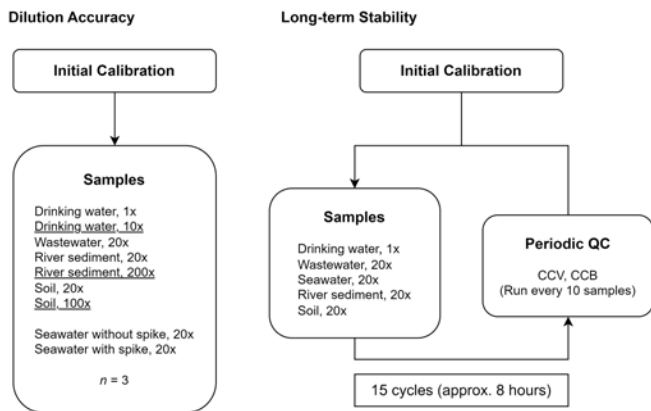


Abbildung 3. Analytische Sequenz mit Darstellung der Probenverdünnungsfaktoren. Für den Test der Verdünnungsgenauigkeit wurden die unterstrichenen Proben zudem mit dem Agilent 7850 ICP-MS nach automatischer reaktiver Verdünnung durch das Agilent ADS 2 gemessen.

Um die Verdünnungsgenauigkeit zu beurteilen, wurden die Trinkwasser-CRM-Probe ohne Verdünnung und die CRM-Proben mit höherem Matrixanteil nach einer vorgegebenen automatisierten 20-fachen Verdünnung gemessen. Die gemessenen Ergebnisse wurden mit den zertifizierten Werten verglichen. Wenn die Konzentration eines einzelnen Elements den Kalibrierungsbereich überschreitet, wurde die Probe vom ADS 2 nach der reaktiven automatisierten Verdünnung automatisch erneut analysiert. Zur weiteren Beurteilung der Verdünnungsgenauigkeit wurde eine Probe aus synthetischem Meerwasser versetzt und die Wiederfindungsraten der Standard-Addition beurteilt.

Beim Langzeitstabilitätstest wurden dieselben Verdünnungsfaktoren und Proben verwendet, wenngleich keine reaktive Verdünnung oder Versetzung der synthetischen Meerwasserprobe erfolgte. Die CCV- und CCB-Lösung wurden in einem achtstündigen Lauf nach jeweils 10 Proben gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Instrumentelle Nachweisgrenze und automatisierte Kalibrierung

Die instrumentellen Nachweisgrenzen (IDL) für 26 Elemente wurden anhand der dreifachen Standardabweichung der Messungen von sieben Replikat-Aliquots der Blindprobe für die Kalibrierung (Tabelle 6) berechnet.

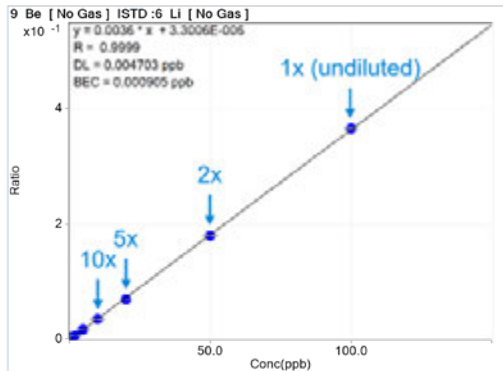
Alle Kurven für die automatisierte Kalibrierung zeigten eine ausgezeichnete Linearität über den weiten dynamischen Bereich von unverdünnt (1x) bis zu 400-facher Verdünnung. Die Korrelationskoeffizienten aller Kurven lagen über 0,9995. Repräsentative Kalibrierungskurven für Elemente über den Massenbereich hinweg (Be, V, Cd, und Tl) sind in Figure 4 links bzw. rechts angegeben. Die ausgezeichnete Linearität der Kalibrierungsstandards mit niedrigen Konzentrationen zeigt, dass das ADS 2 eine genaue Verdünnung von Standards bis zum Faktor 400x durchführen kann.

Tabelle 6. Analyt, Zellgasmodus, interner Standard und IDL.

Analyt	Modus	ISTD	IDL (µg/l)
9 Be	Kein Gas	6 Li	0,001
23 Na	He	45 Sc	1,8
24 Mg	He	45 Sc	0,041
27 Al	He	45 Sc	0,055
39 K	He	45 Sc	3,0
44 Ca	He	45 Sc	4,9
51 V	He	72 Ge	0,001
52 Cr	He	72 Ge	0,008
55 Mn	He	72 Ge	0,019
56 Fe	He	72 Ge	0,050
59 Co	He	72 Ge	0,002
60 Ni	He	72 Ge	0,009
63 Cu	He	72 Ge	0,012
66 Zn	He	72 Ge	0,016
75 As	He	72 Ge	0,020
78 Se	HEHe	72 Ge	0,040
95 Mo	He	115 In	0,001
107 Ag	He	115 In	0,001
111 Cd	He	115 In	0,001
121 Sb	He	115 In	0,002
137 Ba	He	115 In	0,019
201 Hg	He	193 Ir	0,003
205 Tl	He	193 Ir	0,0003
Pb*	He	193 Ir	0,0010
232 Th	He	193 Ir	0,0001
238 U	He	193 Ir	0,0001

* Die Daten für Pb basieren auf der Summe der Isotopen 206, 207 und 208.

Full Scale Deflection



Zoomed Scale

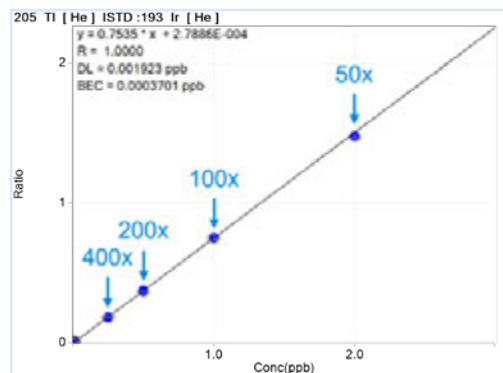
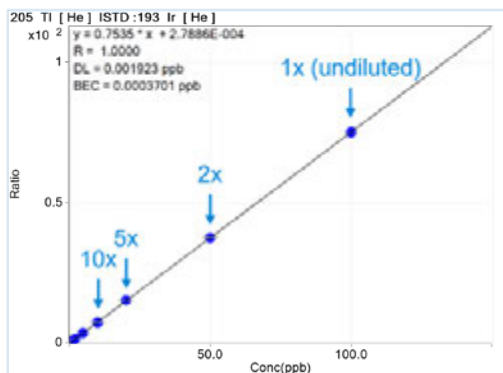
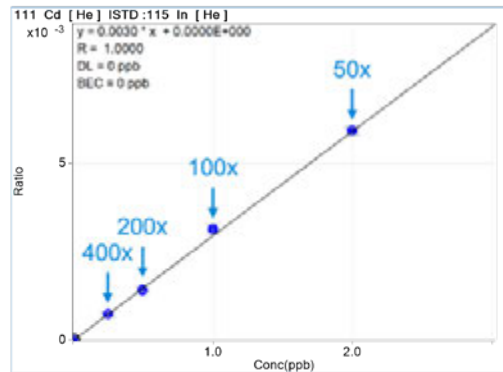
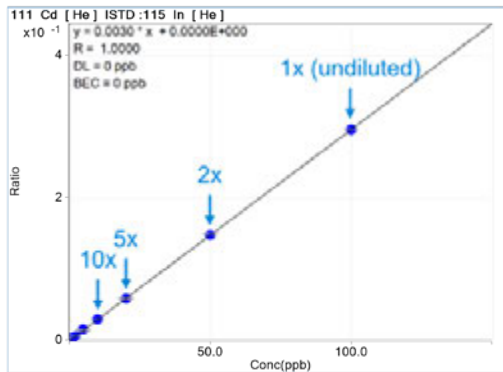
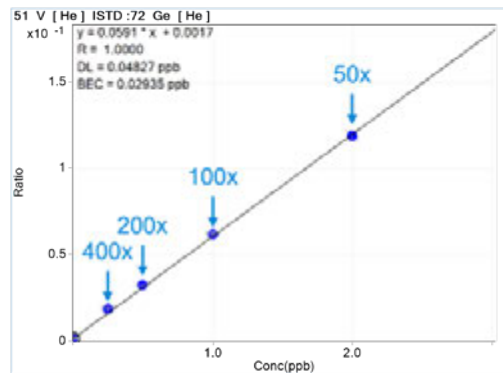
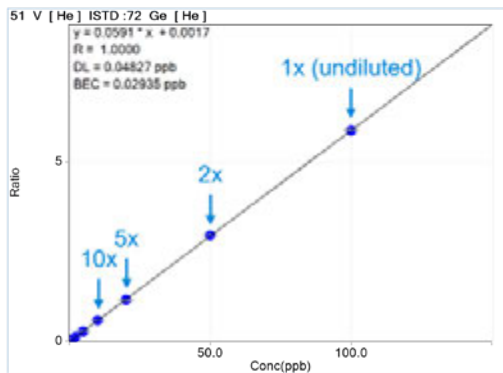
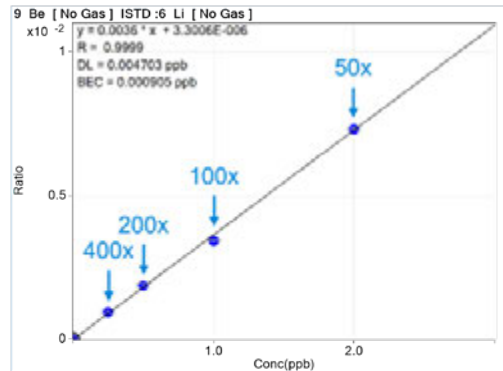


Abbildung 4. Kalibrierungskurven für Be, V, Cd und Tl. Links: Mit Darstellung des gesamten Kalibrierungsbereichs, erstellt mit dem Agilent ADS 2 bei Verdünnungsfaktoren von 400x bis unverdünnt. Rechts: Nur mit Darstellung der Standards mit niedriger Konzentration, die mit dem ADS 2 von 50x auf 400x automatisch verdünnt wurden.

Genauere Analyse von CRM mit reaktiver Verdünnung

Die Trinkwasser-, Abwasser-, Flusssediment- und Boden-CRM wurden im Laufe der Sequenz jeweils drei Mal analysiert und die mittleren Konzentrationen und Wiederfindungsraten wurden für jeden Analyten berechnet (Table 7). Nicht zertifizierte Elemente sind mit „n. z.“ und ohne Wiederfindungsraten angegeben. Die Konzentration einiger Elemente (Na, Ca, Mo und Ba in Trinkwasser; Al, Ca, Cr, Fe und Ba in Flusssediment; und Al, K, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Ba und Pb in Boden) wurde anfänglich als oberhalb des Kalibrierungsbereichs liegend gemessen. Daher wurden für diese Elemente in diesen Matrices die in den grau unterlegten Zellen angegebenen Daten nach der reaktiven Verdünnung durch das ADS 2 gewonnen.

Wie in Table 7 gezeigt, ergaben alle zertifizierten Elemente Wiederfindungsraten innerhalb von $100 \pm 10 \%$, wobei für die meisten Elemente bessere Wiederfindungsraten als $100 \pm 5 \%$ erreicht wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass das 7850 ICP-MS und das ADS 2 verschiedene Typen von Umweltproben mit einer einzigen Methode quantifizieren können, die bei Bedarf eine automatisierte reaktive Verdünnung umfasste.

Tabelle 7. Gemessene Konzentrationen und Wiederfindungsraten von zertifizierten Elementen in CRM (n = 3). Die Konzentrationseinheiten sind µg/l. Die Daten in den grau unterlegten Zellen wurden vom Agilent 7850 ICP-MS nach automatischer reaktiver Verdünnung durch das Agilent ADS 2 gewonnen.

Element	Trinkwasser (1643f)				Abwasser (CWW-TM-H)			
	Verdünnungs-faktor	Zertifizierter Wert	Mittlere Konz.	Wiederfindung (%)	Verdünnungs-faktor	Zertifizierter Wert	Mittlere Konz.	Wiederfindung (%)
9 Be	1	13,53	13,9	102	20	20	19,2	96
23 Na	10	18 640	19 500	105	20	n. z.	608	-
24 Mg	1	7380	7410	100	20	n. z.	< DL	
27 Al	1	132,5	137	104	20	100	104	104
39 K	1	1913,3	1980	103	20	n. z.	268	-
44 Ca	10	29 140	30 600	105	20	n. z.	253	-
51 V	1	35,71	35,9	100	20	500	508	102
52 Cr	1	18,32	18,4	100	20	500	522	104
55 Mn	1	36,77	37,3	102	20	100	98,8	99
56 Fe	1	92,51	96,7	105	20	250	266	107
59 Co	1	25,05	25,0	100	20	500	529	107
60 Ni	1	59,2	58,4	99	20	500	534	107
63 Cu	1	21,44	20,7	96	20	500	536	107
66 Zn	1	73,7	75,0	102	20	500	522	104
75 As	1	56,85	57,1	100	20	100	105	105
78 Se	1	11,583	11,7	101	20	50	49,6	99
95 Mo	10	114,2	116	102	20	100	104	104
107 Ag	1	0,9606	0,929	97	20	20	20,9	104
111 Cd	1	5,83	5,80	100	20	100	102	102
121 Sb	1	54,9	54,8	100	20	200	201	100
137 Ba	10	513,1	512	100	20	100	100	100
201 Hg	1	n. z.	0,021	-	20	n. z.	0,175	-
205 Tl	1	6,823	6,95	102	20	250	238	95
Pb*	1	18,303	18,7	102	20	500	485	97
232 Th	1	n. z.	0,007	-	20	n. z.	0,048	-
238 U	1	n. z.	0,006	-	20	n. z.	< DL	-

* Die Daten für Pb basieren auf der Summe der Isotopen 206, 207 und 208.

Tabelle 7 – Fortsetzung. Gemessene Konzentrationen und Wiederfindungsraten von zertifizierten Elementen in CRM (n = 3). Die Konzentrationseinheiten sind µg/l. Die Daten in den grau unterlegten Zellen wurden vom Agilent 7850 ICP-MS nach automatischer reaktiver Verdünnung durch das Agilent ADS 2 gewonnen.

Element	Flusssediment (RS-B)				Boden (Soil-B)			
	Verdünnungs-faktor	Zertifizierter Wert	Mittlere Konz.	Wiederfindung (%)	Verdünnungs-faktor	Zertifizierter Wert	Mittlere Konz.	Wiederfindung (%)
9 Be	20	n. z.	0,025	-	20	n. z.	< DL	-
23 Na	20	50 000	50 300	101	20	100 000	100 000	100
24 Mg	20	120 000	119 000	99	20	80 000	79 400	99
27 Al	200	600 000	589 000	98	100	700 000	680 000	97
39 K	20	200 000	197 000	98	100	210 000	204 000	97
44 Ca	200	300 000	303 000	101	20	125 000	121 000	97
51 V	20	1000	959	96	20	800	772	97
52 Cr	200	15 000	14 800	98	20	400	389	97
55 Mn	20	6000	5800	97	100	100 000	97 600	98
56 Fe	200	400 000	409 000	102	100	350 000	351 000	100
59 Co	20	150	151	100	20	100	104	104
60 Ni	20	500	478	96	20	200	205	102
63 Cu	20	1000	944	94	100	3000	3000	100
66 Zn	20	5000	4720	94	100	70 000	69 500	99
75 As	20	200	191	96	100	6000	5810	97
78 Se	20	10	10,7	107	20	n. z.	1,61	-
95 Mo	20	n. z.	0,83	-	20	n. z.	1,03	-
107 Ag	20	n. z.	0,19	-	20	n. z.	0	-
111 Cd	20	30	28,7	96	20	200	196	98
121 Sb	20	40	40,1	100	20	400	387	97
137 Ba	200	4000	3790	95	100	7000	6710	96
201 Hg	20	n. z.	0	-	20	n. z.	< DL	-
205 Tl	20	10	9,34	93	20	n. z.	0	-
Pb*	20	2000	1890	94	100	60 000	57 500	96
232 Th	20	100	95,1	95	20	100	95,6	96
238 U	20	30	28,9	96	20	250	239	95

* Die Daten für Pb basieren auf der Summe der Isotopen 206, 207 und 208.

Spike-Wiederfindungsraten in Meerwasserprobe

Die Matrix-Spike-Ergebnisse für Spurenelemente in der synthetischen Meerwasserprobe sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die Spike-Konzentration betrug 1/10 der Kalibrierungsstandardlösung (Tabelle 4) für die meisten Elemente außer Ba (20 µg/l) und Hg (1 µg/l). Die Konzentration von Mengenelementen (Na, Mg, K, and Ca) in der Original-Meerwasserprobe war im Vergleich zum Spike-Niveau zu hoch, sodass für diese Elemente keine Wiederfindungsraten berichtet werden.

Die Wiederfindungsraten für alle Spurenelemente in der Meerwasserprobe lagen innerhalb von 100 ± 10 % des Spike-Niveaus, was die Genauigkeit der quantitativen 7850 ICP-MS Methode belegt.

Tabelle 8. Spike-Wiederfindungsraten von Spurenelementen in synthetischem Meerwasser (n = 3).

Element	Verdünnungs-faktor	Spike-Konz. (µg/l)	Wiederfindung (%)
9 Be	20	10	94
27 Al	20	1000	95
51 V	20	10	97
52 Cr	20	10	102
55 Mn	20	100	97
56 Fe	20	1000	97
59 Co	20	10	96
60 Ni	20	10	94
63 Cu	20	10	95
66 Zn	20	100	93
75 As	20	10	93
78 Se	20	10	101
95 Mo	20	10	95
107 Ag	20	10	93
111 Cd	20	10	98
121 Sb	20	10	91
137 Ba	20	20	93
201 Hg	20	1	99
205 Tl	20	10	92
Pb*	20	100	96
232 Th	20	10	96
238 U	20	10	97

* Die Daten für Pb basieren auf der Summe der Isotopen 206, 207 und 208.

Langzeitstabilität (CCV- und ISTD-Wiederfindungsraten)

Die Wiederfindungsraten aller Analyten in den ICV- und CCV-Lösungen wurden im Verlauf der analytischen Sequenz nach jeweils 10 Proben automatisch gemessen. Die CCV wurde über fast acht Stunden 15 Mal gemessen. Wie in Abbildung 5 gezeigt lagen alle CCV-Wiederfindungsraten innerhalb von $100 \pm 10\%$ der erwarteten Konzentration.

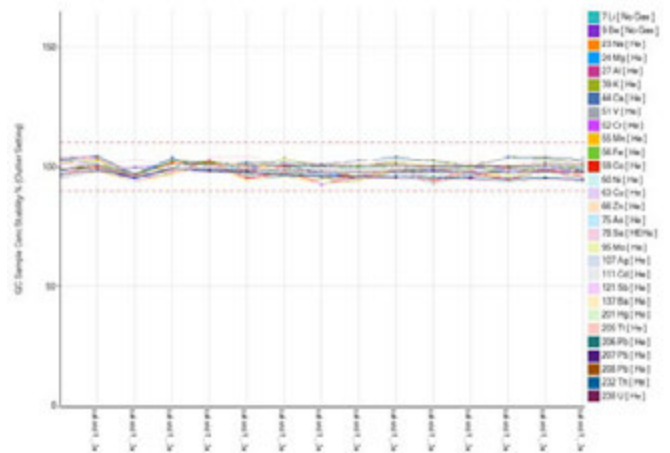


Abbildung 5. CCV-Wiederfindungsraten im Verlauf der 8-stündigen Sequenz. Als CCV wurde die 2-fach verdünnte Kalibrierungsstandardlösung verwendet. Die roten gestrichelten Linien zeigen die $\pm 10\%$ -Kontrollgrenzen.

Die ISTD-Wiederfindungsraten wurden zudem in allen Proben und Standards über neun Stunden gemessen, ohne dass eine erneute Justierung oder Neukalibrierung erforderlich war. Wie in Abbildung 6 gezeigt, lagen alle Wiederfindungsraten über den gesamten Lauf hinweg innerhalb von $100 \pm 25\%$, was die Robustheit und Stabilität der Methode zeigt.

Die ausgezeichneten Ergebnisse für die Stabilität belegen die Eignung des 7850 ICP-MS mit dem ADS 2 für die Routineanalyse mehrerer Elemente in Umweltproben, einschließlich Proben mit hohem Matrixanteil, ohne jegliche Empfindlichkeitsverluste.

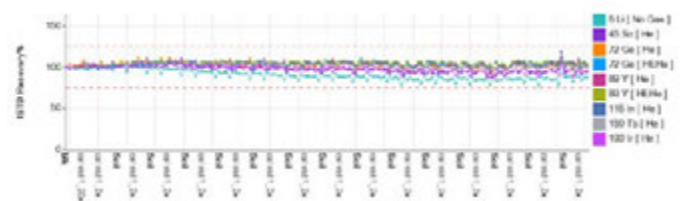


Abbildung 6. ISTD-Stabilität von 140 Proben. Die Wiederfindungsraten der internen Standards wurden für alle Proben auf die Kalibrierungsblindprobe normalisiert. Die roten gestrichelten Linien zeigen die $\pm 25\%$ -Kontrollgrenzen.

Zusammenfassung

Das Agilent 7850 ICP-MS mit dem Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) hat die Analyse von Wasser, Sedimenten und Böden durch die Automatisierung zeitaufwendiger manueller Aufgaben vereinfacht. Das vollständig integrierte automatische Verdünnungssystem wurde verwendet, um eine lange Sequenz von Proben einschließlich Proben mit hohem Matrixanteil mit einer einzigen Methode zu analysieren.

Die UHMI-Aerosolverdünnungstechnologie des 7850 ICP-MS bot die erforderlichen robusten Plasmabedingungen zur Minimierung von Matrixeffekten und Drift während der Analyse dieser Proben mit hohem Matrixanteil. Der Heliumkollisionsmodus erwies sich als effektiv für die Beseitigung aller gängigen Matrix-bedingten Interferenzen durch Molekülonen, was genaue Ergebnisse über die Bandbreite komplexer Proben-Matrices hinweg ergab. Das ADS 2 verbesserte die Effizienz des ICP-MS-Arbeitsablaufs durch:

- Automatisierte Verdünnung der Kalibrierungsstandard-Stammlösungen und Proben.
- Automatisierte Kalibrierung des Geräts anhand einer einzigen Standard-Stammlösung, wobei zwei oder mehr Standard-Stammlösungen verwendet werden können, wenn ein noch weiterer Kalibrierungsbereich benötigt wird.
- Automatisierte vorgegebene Verdünnung von Proben. Generell werden Proben mit hohen Matrix-Konzentrationen vor der Messung oft verdünnt. Mit dieser Funktion kann auf manuelle Verdünnungsvorgänge verzichtet werden.
- Reaktive Verdünnung von Proben, wenn Elemente oberhalb des Kalibrierungsbereichs liegen, was den Bedarf an Wiederholungsanalysen und wiederholten Messungen von Probenchargen nach der Analyse reduziert.

Das 7850 ICP-MS mit dem ADS 2 verkürzt die Probenbearbeitungszeit und reduziert die Kosten pro Probe, während die Qualität der quantitativen Ergebnisse durch den Wegfall zeitaufwendiger manueller Aufgaben verbessert wird.

Referenzen

1. Agilent Advanced Dilution System (ADS 2) – Technical overview, Publikation von Agilent, [5994-7211EN](#)
2. Yamanaka, K., Wilbur, S., Maximizing Productivity for High Matrix Sample Analysis using the Agilent 7900 ICP-MS with ISIS 3 Discrete Sampling System, Publikation von Agilent, [5991-5208EN](#)
3. Kubota, T., Routine Analysis of Soils using ICP-MS and Discrete Sampling, Publikation von Agilent, [5994-2933EN](#)

www.agilent.com/chem/7850icp-ms

DE57832086

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Gedruckt in den USA, 19. März 2024
5994-7114DEE

Weiterführende Informationen

Zou, A., Yamanaka, M., Intelligent Analysis of Wastewaters using an Agilent ICP-MS with Integrated Autodilutor, Publikation von Agilent, [5994-7113EN](#)

Riles, P., Productive Analysis of High Matrix Samples using ICP-MS with Advanced Dilution System, Publikation von Agilent, [5994-7232EN](#)

Liste der Verbrauchsmaterialien

Produkttyp	Agilent Bestellnummer	Beschreibung
Probenschleife für AVS MS/ADS 2	5005-0425	1,50 ml, 1,00 mm ID, 1 St.
Flaschen-Kits	5005-0435	Flaschen-Kit mit 6 l Verdünnungsmittel/Träger mit 6-l-Behälter, GL45 StaySafe Verschlusskappe, Fittings und Belüftungsventil
	5005-0436	PFA-Flaschen-Kit mit 2 l Verdünnungsmittel für ICP-MS, mit 2-l-PFA-Flasche, GL45 StaySafe Verschlusskappe, Fittings und Belüftungsventil
	5005-0437	Abfallbehälter-Kit mit 10-l-Abfallbehälter, S60 StaySafe Verschlusskappe, Fittings und Säuredampffilter
AVS MS Schlauchkit	G8411-68202	AVS MS vorkonfiguriertes Kit
ADS 2 Schlauchkits	5005-0106	ADS 2 Schlauchkit, Konfiguration mit Ventil C, 2 St.
	5005-0107	ADS 2 Schlauchkit, Ventil C – AVS MS Pumpe, 1 St.
	5005-0182	ADS 2 Schlauchkit, Ventil C – AVS MS Ventil, 1 St.
	5005-0102	ADS 2 Schlauchkit, Konfiguration mit Ventil B, 4 St.
	5005-0103	ADS 2 Schlauchkit, Ventil A – Ventil C, 1 St.
	5005-0105	ADS 2 Schlauchkit, Träger/ Verdünnungsmittel, 2 St.
	G8457-68004	ADS 2 Schlauchkit, Ventil A – AVS MS Ventil, 1 St.

