

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

使用配备高级稀释系统的 Agilent 7900 ICP-MS 提高常规环境分析的工作效率



作者

Aimei Zou, Michiko Yamanaka
安捷伦科技有限公司

前言

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 是一种通用的多元素分析技术，以其高灵敏度和选择性而广泛应用于各个领域。许多依赖高通量方法的环境、食品、制药和材料检测实验室都获益于安捷伦 ICP-MS 仪器的稳定性、可靠性和高性能。实验室寻求进一步提高工作流程的效率并降低对员工的要求，促使他们转向自动化完成手动任务以提高整体工作效率。

由于 ICP-MS 具有高灵敏度，因此 ICP-MS 标准品溶液中的元素浓度通常较低，许多实验室需要每天配制新的标准溶液。制备低浓度标准溶液的过程费时费力，而且需要注意避免人为错误或避免污染标准品。另外，在测试废水、土壤和沉积物等环境样品时，目标元素的浓度有时会意外地超出标准溶液范围。在这些情况下，分析人员必须手动稀释样品以使其处于标准溶液范围内，由此增加了他们的工作量。

为帮助实验室减少样品分析周期和每次分析的成本，安捷伦开发出一种专用于安捷伦 ICP-MS（和 ICP-OES）仪器的高级稀释系统 ADS 2^[1]。实验室可以将 ADS 2 自动稀释系统用于以下重要任务：

- 由单一标准储备液自动制备多点标准溶液。自动制备标准溶液省去了繁琐的手动步骤，减少了引入人为错误的可能性，并大幅降低了手动操作引起污染的风险
- 按已知（预先指定的）倍数自动稀释样品，无需手动稀释
- 即使在无人值守的夜间运行中，也能够当结果超出标准曲线范围时自动对目标分析物进行智能二次稀释，从而提高分析效率

这些特点减少了分析人员的工作量，同时确保 ICP-MS 自动稀释方法对于样品中目标元素的定量分析实现良好的准确度和精度。ADS 2 对于运行大量不同样品常规分析的实验室特别有用，在这些样品中，分析物的浓度可能存在显著差异。

安捷伦 ICP-MS 仪器以其高基质耐受性和先进的碰撞/反应池 (CRC) 技术，树立了常规环境样品分析的性能标杆。第四代八极杆反应池系统 (ORS⁴) CRC 可去除环境样品中可能影响许多受监管痕量元素（如 Cr、As、Se 和 Cd）的多原子干扰。ORS⁴ 为氦 (He) 碰撞模式提供了优化的操作条件，能够通过动能歧视 (KED)（称为 He-KED）去除许多干扰物质。

在本研究中，选择废水样品作为常规环境检测实验室通常分析的代表性样品类型。利用配备 ADS 2 的 Agilent 7900 ICP-MS 测定废水中的 31 种元素。

实验部分

样品和标样

使用两种废水有证标准物质 (CRM)（包括 ERM CA713 (IRMM, Belgium) 和 CWW-TM-C (High Purity Standards, US)）检查方法的准确度。还采用实际废水样品进行了基质加标回收率测试。废水样品由地方政府机构提供。除过滤去除任何未溶解的固体物质外，分析前无需对废水样品进行预处理。

利用安捷伦多元素和单元素标准品配制混合储备液，使用 ADS 2 进行自动校准。混合储备液中各元素的浓度见表 1。

表 1. 安捷伦标准品、部件号 (p/n) 和混合储备液中的分析物浓度

元素	标准品	混合储备液中的浓度 (ppm)
Na、Mg、K、Ca、Fe	多元素标准品 (部件号 5183-4688)	20
Be、Al、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb、Th、U	多元素标准品 (部件号 5183-4688)	0.2
B	部件号 5190-8254	0.2
Sr	部件号 5190-8581	0.2
Ti	部件号 5190-8545	0.2
Sn	部件号 5190-8543	0.2
Te	部件号 5190-8533	0.2
Hg	部件号 5190-8575	0.01

安捷伦混合内标 (ISTD)（部件号 5183-4681），其中含有 ⁶Li、Sc、Ge、Y、In、Tb 和 Bi 各 10 ppm。通过手动稀释 100 倍来制备 100 ppb 工作溶液，并通过 ICP-MS 的集成高级阀系统 (AVS MS)* 和蠕动泵在线进样至 7900 ICP-MS 中。使用窄径管线获得 ISTD 工作溶液的约 15 倍稀释液，有助于尽可能减少样品稀释。

使用含 0.5% HCl (v/v) 的 2% HNO₃ (v/v) 溶液制备混合储备液、稀释液、载液和 ISTD 储备液。加入 HCl 以确保溶液中 Ag、Sb、Sn、Te 和 Hg 的稳定性。利用含 0.5% HCl 的 3% HNO₃ 作为冲洗溶液，在不同溶液的分析之间彻底冲洗系统。

利用 ADS 2 对标准储备液中表 1 中列出的 31 种元素进行自动校准，所用的稀释倍数为 200 倍、100 倍、40 倍、20 倍、10 倍、4 倍和 2 倍。

仪器

所有分析均采用配备由玻璃同心雾化器、石英雾化室和炬管（中心管直径 2.5 mm）组成的标准样品引入系统的 7900 ICP-MS。仪器配备镀镍铜采样锥和镍截取锥。图 1 显示了本研究中使用的仪器。

通过在 Agilent ICP-MS MassHunter 软件中选择通用等离子体条件，自动设置表 2 中所示的带阴影的参数。还自动优化离子透镜电压，以尽可能提高灵敏度。7900 ICP-MS 操作条件和 ADS 2 样品引入参数分别见表 2 和表 3。



图 1. 显示与 Agilent ADS 2 和 Agilent SPS 4 自动进样器连接、配备集成 AVS MS 切换阀的 Agilent 7900 ICP-MS

表 2. Agilent 7900 ICP-MS 操作条件

参数	无气体	He
等离子体模式		通用
RF 功率 (W)		1550
采样深度 (mm)		10
雾化器气体流速 (L/min)		1.20
透镜调谐		自动调谐
池气体流速 (mL/min)	0	5
动能歧视电压 (V)		5

表 3. Agilent ADS 2 样品引入参数

	时间 (s)	AVS MS 提升泵流速 (%)	自动进样器 针头位置	阀位置
上样	20	25	样品	上样
稳定	10	5	冲洗口	进样
针头冲洗	15	5	冲洗口	进样
针头冲洗 1	5	35	冲洗口	进样
针头冲洗 2	20	0	冲洗口	进样
冲洗 3	1	0	还原	进样
可选的定量环针头清洗	10	50	冲洗口	上样
可选的定量环清洗	1	5	冲洗口	进样

配备 ADS 2 的 7900 ICP-MS 为常规实验室提供了重要的优势，包括：

- 由单一或多标准储备液自动制备多级标准溶液，稀释倍数高达 400 倍。可在 20 min 内自动完成校准溶液的制备和分析，从而提高实验室效率
- 如果测得的任何目标分析物的浓度高于标准曲线范围，则对样品进行智能自动二次稀释。稀释样品将自动添加至实时样品列表中，并相应地生成稀释样品的在线分析数据
- 由于基质中含有各种浓度的元素，因此对包含需要不同稀释倍数的分析物的样品进行自动二次稀释

结果与讨论

利用 ADS 2 自动制备校准溶液

从线性、准确度和仪器检出限 (IDL) 方面评估 ADS 2 自动稀释系统的校准性能。利用配备 ADS 2 的 7900 ICP-MS 自动创建的代表性校准曲线如图 2 所示。曲线涵盖低质量数至高质量数元素 Be、As、Cd 和 Pb。所有分析物在校准范围内均获得了出色的线性，线性相关系数 $R \geq 0.9995$ 。

将所有分析物以 2-200 倍稀释倍数制备标样的计算浓度除以预期浓度，评估 ADS 2 达到的稀释准确度。每个校准水平下的稀释准确度均在 90%-110% 范围内，证明 ADS 2 自动制备校准溶液具有较高的准确度。

IDL 由 ICP-MS MassHunter 软件基于各标准品的三次重复测量结果计算得出。整个质量范围内的所有分析物均获得了低 IDL，例如， ^{52}Cr 和 ^{75}As 的 LDL 为 0.001 ppb， ^{111}Cd 的 LDL 为 0.0003 ppb，且 ^{202}Hg 的 LDL 为 0.0009 ppb。低浓度 IDLs 表明，ADS 2 与 SPS 4 自动进样器联用的样品输送精度高。低的 IDL 同时也表明，ADS 2 自动稀释系统不影响 7900 ICP-MS 的灵敏度。

根据自动校准所花费的时间评估 ADS 2 的效率，八个标准溶液的总制备和分析时间不到 20 分钟。重要的是，校准过程为全自动，除制备初始单一储备液外，无需操作人员介入。

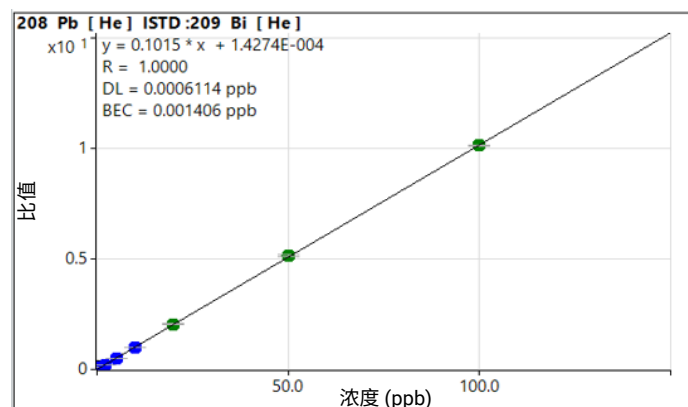
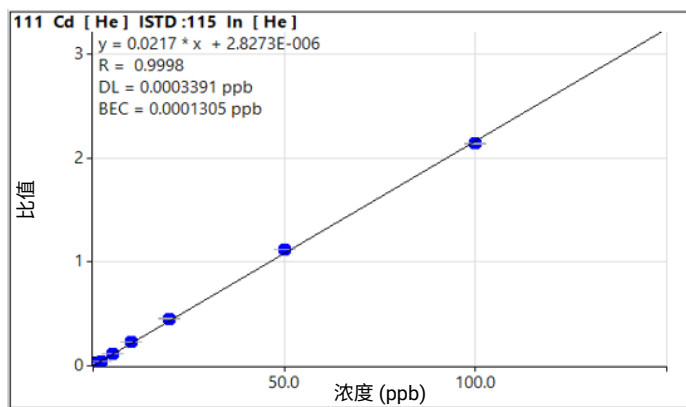
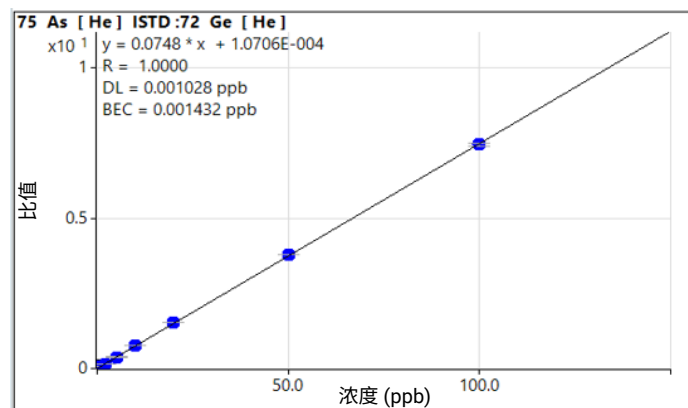
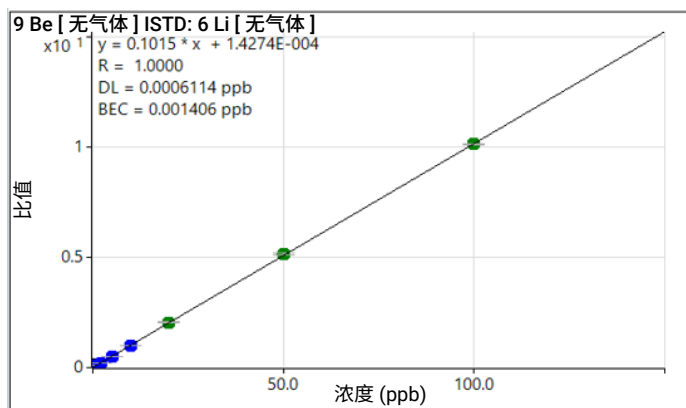


图 2. 利用 Agilent 7900 ICP-MS 配备的 Agilent ADS 2，由单一储备液自动绘制的 Be、As、Cd 和 Pb 的代表性 ICP-MS 校准曲线

方法检出限 (MDLs)

根据 EPA 方法 200.8^[2] 中提供的指南确定所有 31 种元素的 MDLs。分析加标浓度为 MDLs 估计值 2-5 倍的制备空白 (含 0.5% HCl 的 2% HNO₃) 的 7 份平行试样, 来计算 3 σ MDL。在无气体模式下采集铍和硼, 并在 He 模式下采集其他元素。所有分析物的 MDLs 总结见表 4。所有痕量元素均获得了低水平 MDLs, 表明配备 ADS 2 和 SPS 4 自动进样器的 7900 ICP-MS 具有出色的灵敏度。

表 4. 利用配备 ADS 2 自动稀释系统的 Agilent 7900 ICP-MS 实现的 3 σ 方法检出限

分析物	质量	池模式	MDL (ppb)
Be	9	无气体	0.0006
B	11	无气体	0.014
Na	23	He	0.30
Mg	24	He	0.25
Al	27	He	0.095
K	39	He	0.82
Ca	44	He	1.4
Ti	47	He	0.032
V	51	He	0.004
Cr	52	He	0.004
Mn	55	He	0.003
Fe	56	He	0.063
Co	59	He	0.001
Ni	60	He	0.018
Cu	63	He	0.006
Zn	66	He	0.022
As	75	He	0.007
Se	78	He	0.11
Sr	88	He	0.005
Mo	95	He	0.002
Ag	107	He	0.002
Cd	111	He	0.002
Sn	118	He	0.006
Sb	121	He	0.003
Te	125	He	0.056
Ba	137	He	0.006
Hg	202	He	0.005
Tl	205	He	0.0006
Pb*	*	He	0.0004
Th	232	He	0.001
U	238	He	0.0003

* Pb 含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算

使用 CRMs 进行稀释性能评估

本研究中使用两种废水 CRMs (ERM CA713 和 CWW-TM-C), 从准确度和回收率方面评估 ADS 2 的稀释性能。在序列中分析各 CRM 的平行试样, 并计算分析物的平均浓度和回收率, 结果汇总于表 5 中。

最初, 在未稀释的 ERM CA713 废水 CRM 中测得的 Cu 浓度高于标准曲线范围, 因此 ADS 2 自动对样品进行 10 倍的二次稀释。CA713 废水 CRM 中大多数标准分析物的实测浓度出色, 这些认证元素的回收率范围为 97%-103%, 处于可接受 (不确定度) 范围内。仅 Hg 的实测结果略微超出可接受的浓度范围, 但仍处于 $\pm 10\%$ 的范围内, 该结果对于外标法是可接受的^[3]。

对于 CWW-TM-C 废水 CRM, 由于初始实测浓度超出标准曲线范围, 因此针对所有目标分析物触发 ADS 2 的 10 倍自动二次稀释。如表 5 所示, 所有目标分析物均实现了在 100%-106% 之间的回收率, 证实采用 ADS 2 自动稀释法的 7900 ICP-MS 具有出色的准确度。

表 5. 利用配备 ADS 2 的 Agilent 7900 ICP-MS 得到的两种废水 CRMs 的定量结果

分析物	ERM-CA713				CWW-TM-C		
	标准值 (ppb)	不确定度 (ppb)	实测浓度(ppb)	回收率 (%)	标准值 (ppb)	实测浓度 (ppb) [‡]	回收率 (%)
9 Be	NA				150	151	101
11B	NA				500	504	101
27 Al	NA				500	518	104
51 V	NA				500	501	100
52 Cr	20.9	1.3	21.0	100	500	531	106
55 Mn	95	4	93	98	500	527	105
56 Fe	445	27	433	97	500	507	101
59 Co	NA				500	507	101
60 Ni	50.3	1.4	51.6	103	500	512	102
63 Cu	101	7	101 [‡]	100	500	526	105
66 Zn	78	NA	77	99	500	529	106
75 As	10.8	0.3	10.5	97	150	158	105
78 Se	4.9	1.1	4.8	98	150	155	103
88 Sr	NA				500	502	100
95 Mo	NA				500	523	105
107 Ag	NA				150	153	102
111 Cd	5.09	0.2	5.24	103	150	152	101
121 Sb	NA				150	153	102
137 Ba	NA				500	512	102
202 Hg	1.84	0.11	1.99	108	10	9.98	100
205 Tl	NA				150	152	102
Pb*	49.7	1.7	51.2	103	500	519	104

NA = 不适用。* Pb 含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算。‡ 利用 ADS 2 进行 10 倍自动二次稀释后得到的实测浓度

使用加标废水进行稀释性能评估

同时使用实际废水样品对 ADS 2 进行性能评估。基于 EPA 方法 6020B^[3] 中概述的指导原则，通过对 3 份加标的前处理样品进行 3 次重复测试，来进行样品加标回收率的测试。废水样品中各分析物的加标浓度见表 6。

由于原废水中 Na、K、Ca 的实测浓度相对较高，因此使用高浓度加标样品。对于实测值高于标准曲线范围的元素，利用 ADS 2 自动进行 10 倍二次稀释。定量结果汇总于表 6 中。

将废水 10 倍二次稀释后的实测浓度除以未稀释废水中的实测浓度，计算二次稀释步骤的准确度。

如表 6 所示，废水样品中浓度相对较高的分析物（包括 B、Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Zn、Sr 和 Ba）的回收率为 97%–110%。另外，在废水样品之间测试制备空白，未检测到交叉污染。这一研究结果表明，ADS 2 的后清洗（冲洗）可有效清洁系统。

在样品加标回收率测试中，大多数元素的回收率在 100 ± 10% 范围内，而浓度较高的元素 Na、Mg、Ca、Mn 和 Zn 的回收率范围为 85%–88%。所有分析物的加标回收率均符合 EPA 6020B 的要求 (100 ± 25%)，证实了自动稀释法的适用性。回收率的精度 (%RSDs) ≤ 4%，证明配备 ADS 2 的 7900 ICP-MS 具有出色的重现性、稳定性和可靠性。

表 6. 使用配备 ADS 2 的 Agilent 7900 ICP-MS 测得的实际废水样品的定量结果

分析物	实际废水样品					
	未稀释时得到的实测浓度 (ppb)	使用 10 倍二次稀释得到的实测浓度 (ppb)	二次稀释准确度 (%)	加标浓度 (ppb)	加标回收率 (%)	%RSD (n = 3)
9 Be	< MDL	NA		10	109	2.4
11B	55.4	56.7	102	40	108	3.8
23 Na	42900	47000	109	50000	86	1.3
24 Mg	1360	1490	110	1000	87	1.3
27 Al	12.6	13.1	104	10	92	1.4
39 K	14200	15300	108	25000	93	1.0
44 Ca	14600	15200	104	25000	85	0.4
47 Ti	0.37	NA		10	96	1.0
51 V	0.28	NA		10	93	1.0
52 Cr	0.23	NA		10	92	1.0
55 Mn	19.7	21.5	109	10	85	2.0
56 Fe	60.1	58.2	97	1000	93	0.5
59 Co	0.07	NA		10	98	0.3
60 Ni	1.21	NA		10	93	0.3
63 Cu	5.57	NA		10	94	1.0
66 Zn	23.1	22.6	98	10	88	1.5
75 As	2.27	NA		10	104	0.2
78 Se	0.31	NA		10	109	1.7
88 Sr	32.7	34.3	105	20	100	1.5
95 Mo	0.38	NA		10	98	0.4
107 Ag	0.03	NA		10	106	2.3
111 Cd	0.01	NA		10	104	0.5
118 Sn	0.26	NA		10	96	0.5
121 Sb	0.40	NA		10	103	0.3
125 Te	< MDL	NA		10	112	1.7
137 Ba	15.2	15.41	102	10	95	2.5
202 Hg	0.03	NA		0.5	97	0.6
205 Tl	0.01	NA		10	100	0.1
Pb*	0.02	NA		10	100	0.1
232 Th	0.01	NA		10	96	0.7
238 U	0.001	NA		10	98	0.5

* Pb 含量以三种丰度最高的同位素 206、207 和 208 之和进行计算

长期稳定性

基于连续校准验证 (CCV) 和 ISTDs 的回收率, 考察配备 ADS 2 自动稀释系统的 7900 ICP-MS 的长期稳定性。利用 ADS 2 将混合储备液稀释 20 倍, 制得 CCV 标准品。混合储备液与用于制备校准溶液的储备液相同。CCV 标准品包含 1 ppm Ca/Na/Mg/K/Fe、0.5 ppb Hg 以及 10 ppb 其他元素, 与 5 级标准溶液相当。在超过 8 小时的时间内, 每 10 个废水样品后测试 CCV 标准品。计算 CCV 在所有 14 次测试中所有分析物的回收率, 并以稳定性曲线形式呈现, 如图 3 所示。所有回收率均在 $100 \pm 10\%$ 范围内, 符合 EPA 6020 标准, 证明配备 ADS 2 的 7900 ICP-MS 在 8 小时以上连续运行中具有出色的稳定性。

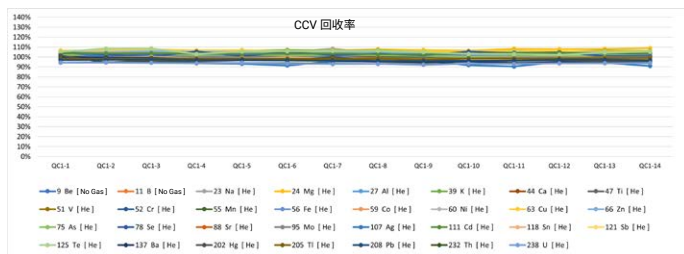


图 3. 连续测试废水样品 8 小时以上所得到的 CCV 回收率

还监测了同一批样品中的 ISTD 在 8 小时以上的稳定性。如图 4 所示, ISTD 回收率在 $100 \pm 20\%$ 范围内, 表明 7900 ICP-MS 具有出色的稳定性和基质耐受性。稳定性测试证实, ICP-MS 自动稀释法能够执行常规实验室典型的长时间分析运行。

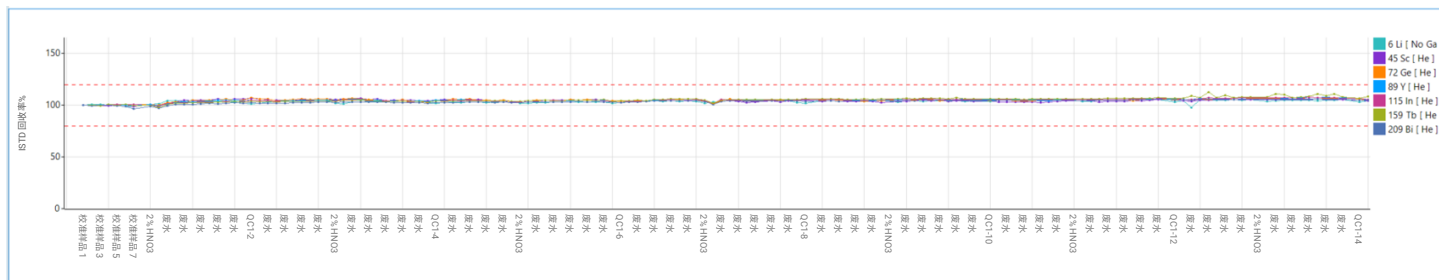


图 4. 测试废水 8 小时以上得到的 ISTD 稳定性。红色虚线表示 $\pm 20\%$ 的对照限值

结论

本文评估了配备 Agilent ADS 2 自动稀释器的 Agilent 7900 ICP-MS 的分析性能, 包括校准准确度、两种废水 CRMs 中标准元素的回收率以及实际废水的样品加标测试。

ADS 2 自动校准在整个元素组合中表现出出色的线性。经 ADS 2 二次稀释后, 两种废水 CRM 和加标废水样品的定量结果符合 EPA 方法回收率可接受标准。回收率测试证实了 7900 ICP-MS 方法的准确度以及 ADS 2 系统的智能稀释能力。

CCVs 和 ISTDs 的回收率在 EPA 方法 6020 中规定的限值范围内, 证明自动稀释法在 8 小时以上连续测试中具有出色的稳定性和重现性。

完整集成的安捷伦 ICP-MS 自动稀释系统为实验室提供了快速、智能和耐用的自动化方案, 适用于各种样品类型的日常分析。通过自动化完成一些费时费力的任务 (如标准溶液的制备、样品稀释和超范围样品的稀释), 实验室可以缩短样品分析周期, 从而获得长期工作效率提升。

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. EPA Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Revision 5.4, EMMC Version, accessed January 2024, [EPA Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry | US EPA](#)
3. EPA Method 6020B Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), Revision 2, July 2014, accessed January 2024, [EPA Method 6020B \(SW-846\): Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry | US EPA](#)

相关信息

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](#)

Riles, P. 使用配备高级稀释系统的 ICP-MS 高效分析高基质样品，安捷伦出版物，[5994-7232ZHCN](#)

消耗品清单

产品类型	安捷伦部件号	描述
用于 AVS MS/ADS 2 的样品定量环	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, 4/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

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/7900icpms

DE26776971

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 3 月 19 日, 中国出版
5994-7113ZHCN

