



应用手册

安捷伦水质分析解决方案

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

保护 珍贵的资源

信心意味着利用广泛的高质量、高通量环境分析解决方案保护我们珍贵的水、空气和土壤资源。安捷伦将 40 多年的行业合作经验与您实验室所需的技术专长和领导性产品相结合，极大地提升了仪器正常运行时间并降低了单个样品的分析成本。安捷伦以值得信赖的高质量为您提供全面的环境分析解决方案系列产品。

The Measure of Confidence

请访问 agilent.com/chem/environmental

获取免费的安捷伦水质分析应用手册。



免费客户服务热线: 800-820-3278

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2012



Agilent Technologies

安捷伦水分析解决方案

目录

饮用水中 24 种多环芳烃的测定	4
EPA 方法 538: 采用 Agilent 6460 三重四极杆 LC/MS 系统 直接进水样测定饮用水中特定的有机污染物	7
使用 Agilent 7000 三重四极杆 GC/MS 系统分析废水和 污水中的多环芳烃和多溴二苯醚	13
依照美国 EPA200.7 方法使用超快速 ICP-OES 和新一代 样品导入技术测定水中的痕量元素	21

如需更多应用简报, 请访问新的安捷伦环境解决方案资源网站:

www.agilent.com/chem/environmental

www.agilent.com/chem/cn

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, 2012
中国印刷
5991-1245CHCN

饮用水中 24 种多环芳烃的测定

M.C. Díaz Ramos, A. Suárez, A. Rúbies, and R. Companyó, Laboratori de l'Agència de Salut Pública de Barcelona, Spain

Elisabeth Korte-McIlwrick, Agilent Technologies, Inc., 5301 Stevens Creek Boulevard, Santa Clara, CA 95051, USA

F. Centrich, Department de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

引言

多环芳烃 (PAH) 是有机物在高温和热解条件下不完全燃烧所形成的环境污染物质。在空气、水、土壤和食品中都存在多环芳烃。由于某些 PAH 可致癌、致突变，全球大多数国家都对其进行系统的监测。美国和欧盟的一些指南文件或报告中包含了推荐的分析方法。过去这些指南中列出的 PAH 数量和 PAH 最高限量均有所增加，未来还将继续扩展。目前，大多数实验室都要测定水中多达 16 种 PAH。探讨还在继续，可能还会鉴定出更多 PAH。我们的目标是开发一种检测各种 PAH 的分析方法。

我们报导了一种测定 24 种 PAH 的验证方法。该方法采用自动固相萃取 (SPE) 富集 800 mL 水样中的分析物，然后用高效液相色谱 (HPLC) 荧光检测器 (FLD) 和二极阵列检测器 (DAD) 进行分析。

方法和结果

HPLC 分析

第一步是用快速高效液相色谱 (HPLC) 优化 PAH 的色谱分离。表 1 和表 2 列出了色谱条件和 FLD 参数。

色谱条件和 FLD 参数

表 1. 荧光检测的时间程序

RT	λ exc	λ em	PMT 增益	PAH
0.0	269	327	12	萘
9.5	250	328	12	萘、苊
11.6	250	375	12	菲、蒽
13.8	237	440	12	荧蒽
14.6	270	376	12	苊、苯并[c]苊
17.2	265	380	12	苯并[a]蒽、蒽、甲基蒽
19.3	240	505	12	苯并[j]荧蒽
19.9	290	440	12	苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]苊
22.5	293	485	15	二苯并[a,h]蒽、二苯并[a,i]苊、苯并[g,h,i]花、茚并[1,2,3-c,d]苊
24.5	280	404	15	二苯并[a,e]苊
26.0	292	440	15	二苯并[a,i]苊
27.5	260	456	15	二苯并[a,h]苊

HPLC 色谱柱

Agilent Pursuit PAH,
100 × 4.6 mm, 3 μ m
(部件号 A7001100X046)

柱温

30 °C

进样体积

5 μ L

表 2. HPLC 梯度洗脱程序

RT(min)	H ₂ O (%)	ACN (%)	流速 (mL/min)
0	60	40	1.8
4	60	40	1.8
23	10	90	1.8
23.5	10	90	2.0
24	5	95	2.0
24.5	0	100	3.0
25	0	100	3.5
29	0	100	3.5
29.5	60	40	1.8
34	60	40	1.8

使用 Agilent Pursuit 3 PAH 柱的优化色谱图显示 27 分钟内分离了 24 种 PAH。这与传统 HPLC 方法相比有了明显的改善，传统方法每次运行需要大约 45 分钟才能分离相似数量的分析物。图 1 显示了 22 种加标荧光分析物的 FLD 色谱图，加标浓度为定量限 0.02 μ g/L。

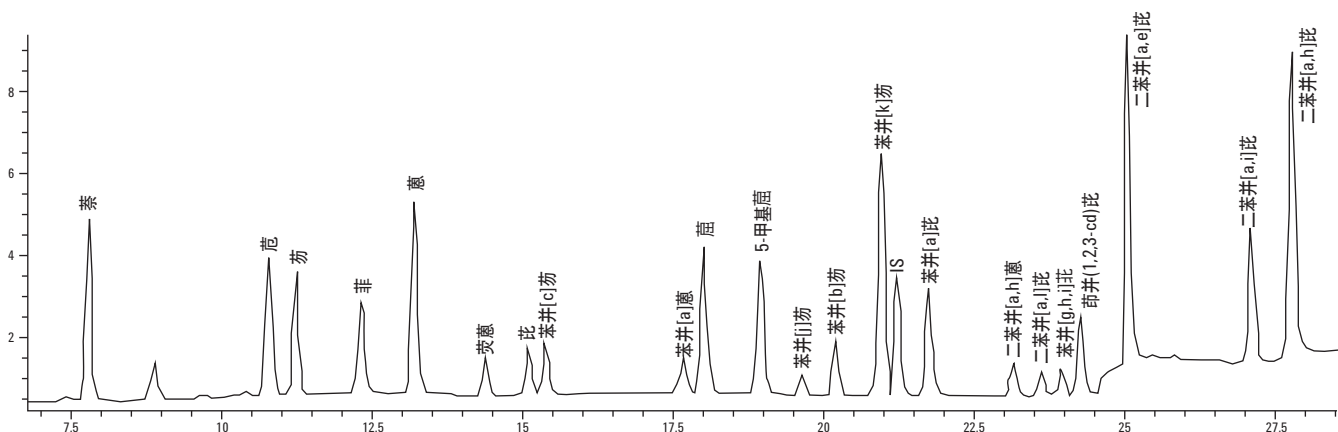


图 1. 采用安捷伦 Pursuit 3 PAH 色谱柱，进样 5 μ L 20 ppt PAH 标准溶液进行 HPLC/FLD 分析获得的色谱图

采用 FLD 无法检测苊烯和环戊苊这两种 PAH，而改用 UV 254 nm 才能检测到。图 2 显示了苊烯和环戊苊的 UV 色谱图，两者浓度均为 50 ppt。

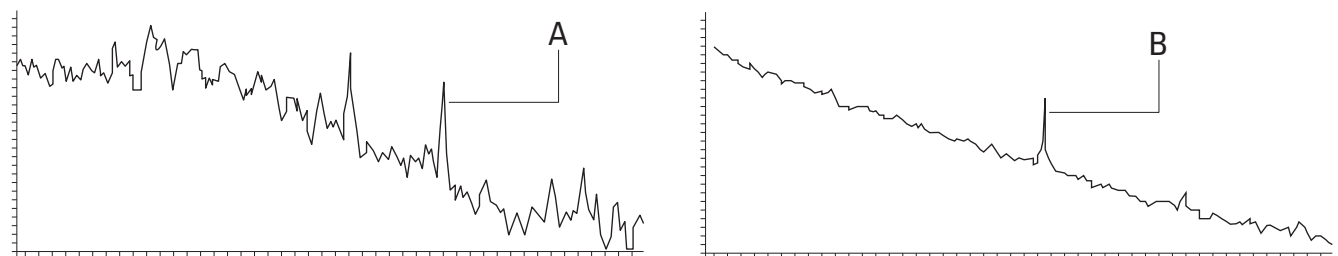


图 2. 苊烯 (A) 和环戊苊 (B) 的 HPLC/DAD 色谱图，二者浓度均为 50 ppt，采用 Agilent Pursuit 3 PAH 柱进行分离

样品制备

第二步是 SPE 方法的优化。我们对不同的聚合物和硅胶吸附剂、干燥时间和 pH 调节进行了试验，通过在水样中添加 5% 异丙醇优化了回收率。在 SPE 操作前，向 800 mL 样品中加入苯并[a]苊¹² 作为内标。

采用聚合物吸附剂 Bond Elut Plexa 可获得最佳的结果和最耐用的应用方法。Bond Elut Plexa 是一种聚合物型 SPE 产品，为提高分析性能和易用性而设计。它采用特有的新型羟基化外表面和高级聚合物骨架。基于这种结构，大极性范围的分析物能以高回收率和很好的标准偏差进行提取。

SPE 方法

优化后的 SPE 条件为：

800 mL 水样 + 5% 异丙醇 + 内标 (BaP-d¹²)

SPE 吸附剂，Bond Elut Plexa 200 mg (部件号 12109610)

用 4 mL 乙酸乙酯/4 mL 二氯甲烷/4 mL 甲醇/4 mL 水活化小柱
上样

干燥 30 分钟

用 4 mL 乙酸乙酯/4 mL 二氯甲烷洗脱

用乙酸乙酯/二氯甲烷 (1:1) 加至 10 mL

使用氮气蒸发 4 mL (避免蒸干)

用 500 μ L 乙腈复溶

使用自动化痕量工作站 (Zymark) 自动处理 800 mL 水样。该方法经过全面验证，结果列于表 3。在所研究范围内线性良好，所有线性相关系数均达到或大于 0.99，具有极高的精密度。

表 3. SPE 方法的结果

PAH 名称	RT	信号	LOQ (ng/mL)	精密度 (%RSD)	准确度	线性
萘	7.8	FLD	0.20	7.97	73.88	0.9999
蒽	9.2	DAD	0.50	5.39	78.09	0.9749
芘	10.8	FLD	0.20	6.57	75.54	0.9980
苊	11.3	FLD	0.02	5.82	76.71	0.9972
菲	12.3	FLD	0.02	6.34	87.17	0.9944
蒽	13.2	FLD	0.02	4.78	79.19	0.9961
荧蒽	14.4	FLD	0.02	7.81	91.55	0.9961
芘	15.1	FLD	0.02	16.69	95.85	0.9948
苯并[c]苊	15.4	FLD	0.02	6.76	92.22	0.9985
环戊芘	17.0	DAD	2.50	2.72	88.88	0.9874
苯并[a]蒽	17.7	FLD	0.02	8.37	90.01	0.9979
蒽	18.0	FLD	0.02	8.32	91.38	0.9977
甲基蒽	18.9	FLD	0.02	8.34	90.52	0.9980
苯并[j]苊	19.6	FLD	1.00	5.23	93.36	0.9974
苯并[b]苊	20.2	FLD	0.02	8.85	90.60	0.9974
苯并[k]苊	20.9	FLD	0.02	9.18	88.67	0.9977
苯并[a]芘	21.7	FLD	0.01	3.06	61.20	0.9964
二苯并[a,h]蒽	23.1	FLD	0.02	9.91	80.30	0.9985
二苯并[a,i]芘	23.6	FLD	0.02	3.87	64.17	0.9974
苯并[g,h,i]芘	23.9	FLD	0.02	12.84	82.25	0.9918
茚并[1,2,3-cd]芘	24.2	FLD	0.02	11.37	79.18	0.9956
二苯并[a,e]芘	25.0	FLD	0.02	10.02	63.22	0.9922
二苯并[a,i]芘	27.1	FLD	0.02	13.36	48.18	0.9902
二苯并[a,h]芘	27.7	FLD	0.02	14.36	45.28	0.9910

结论

采用 Agilent Pursuit PAH 3 HPLC 柱与 Bond Elut Plexa 自动固相萃取相结合，为分析大体积水样中的 24 种 PAH 提供了完美而快速的解决方案。分离类似数量分析物时，传统的 HPLC 方法每次运行需要大约 45 分钟，而 HPLC 分析方法只需 28 分钟，效率有了显著的提高。该方法对所有研究的 24 种 PAH 均显示了良好的重现性和高回收率。

如需更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

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，2012
中国印刷

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

EPA 方法 538: 采用 Agilent 6460 三重四级杆 LC/MS 系统直接进水样测定饮用水中特定的有机污染物

Imma Ferrer and Michael Thurman, Center for Environmental Mass Spectrometry, University of Colorado in Boulder, Colorado, USA

摘要

本文采用超高效液相色谱和 Agilent 6460 三重四级杆 LC/MS 联用系统建立了 EPA (538) 直接进水样液相色谱串联质谱 (LC/MS/MS) 测定饮用水中 11 种特定有机污染物的新方法。EPA 方法的一个优点是样品不再需要进行固相萃取。这意味着分析时间至少可以缩短一半。此外, 超高效液相色谱的使用可以缩短大约三分之二的分析时间。并且新方法具有优异的线性 (线性相关系数大于等于 0.9999) 和灵敏度 (检测限均在 1~500 ng/L 范围内)。

前言

饮用水中的农药以及其他的有机污染物对人类的健康存在着潜在的威胁。这些污染物主要来源于农业以及工业中使用的化学试剂。为了确保饮用水的质量, 美国环保局 (EPA) 要求对大量的主要污染物进行监测, 并建立了 EPA 方法 538 用于检测饮用水中特定的有机污染物, 其中的大部分污染物是有机磷农药。

EPA 方法 538 采用直接进水样的 LC/MS/MS 方法对水样进行分析。该方法使用 5 种氘代内标, 对 11 种目标分析物进行测定。通过比较理想 LC/MS/MS 条件下校准标准品与分析物的离子对和保留时间对其进行分离和鉴定。按照标准规程通过内标校正的方法来实现每种分析物的浓度测定。由于无需样品萃取, 因此相对于其他的 LC/MS/MS 方法而言, 该方法快速且经济。

本应用报告描述了将 EPA 方法 538 通过 Agilent 仪器系统得以实现, 文中使用了 1290 Infinity 液相系统和装备喷射流技术的 Agilent 6460 三重四级杆液质联用系统。UHPLC 色谱分析只需 10 分钟, 速度比原 EPA 方法 538 提高了不止 2 倍, 不仅节省了时间还减少了试剂的消耗。新方法的改进之处是增加了二级质谱并对所有的分析物离子进行确证, 这也符合欧盟关于使用质谱进行定性的要求。新方法定性结果的准确度要比 EPA 方法的还要高。研究人员采用当地的水样对新方法进行了验证。

实验部分

试剂与标准品

所有的标准品溶液 (100 µg/mL) 均购自 Accustandards 公司 (New Haven, CT)。氘代标准品由 Cambridge Isotopes (Cambridge, MA) 提供。色谱纯乙腈和甲醇购自 Burdick and Jackson 公司 (Muskegon, MI, USA)。甲酸购自 Sigma-Aldrich 公司 (St. Louis, MO, USA)。单个贮备液配制为浓度为 1 µg/mL 的甲醇溶液, 并于 -18 °C 保存。所使用的标准溶液系用乙腈和水稀释贮备液配制而成。

仪器

实验在装备了 100 µL 定量环的 Agilent 1290 UHPLC 系统上运行, 并与配备了喷射流技术的 Agilent 6460 三重四级杆 LC/MS 系统相串联。仪器运行条件见表 1。

表 1. LC 和 MS 条件

LC 条件	
色谱柱	Agilent ZORBAX C-18 Eclipse Plus, 2.1 x 50 mm, 1.8 µm (部件号 959757-902)
柱温	25 °C
进样体积	100 µL
流动相	A = 乙腈 B = 0.1% 醋酸溶液
运行时间	10 min
流速	0.4 mL/min
梯度程序	起始 90% B, 保持 1.7 min, 1.7 min - 10 min 线性增至 100% B。
MS 条件	
鞘气温度	350 °C
鞘气流速	11 L/min
干燥气温度	250 °C
干燥气流速	10 L/min
雾化器压力	45 psi
毛细管电压	4000 V
喷嘴电压	0 V
Delta EMV	200 V

样品制备

按照方法 538 要求取 40 mL 水样, 加吡硫钠和醋酸铵进行保存。每次取 950 µL 水样和 5 种氘代内标物的内标液 50 µL 置于小瓶中, 其中有机溶剂的含量应不超过 5%。分析前, 样品要置于棕色玻璃瓶中并于 4 °C 保存。在加入内标前水样要用 0.2 µm 的聚四氟乙烯滤膜过滤, 以防堵塞色谱柱。如此处理后样品就可以直接进到 LC/MS/MS 系统进行分析。空白样品也应经滤膜过滤用来检查有无干扰存在。

结果与讨论

方法 538

表 2 列出了 EPA 方法 538 涉及的 10 种有机磷农药和 1 种多环芳族杂环类化合物——喹啉。这 11 种化合物是饮用水中最有代表性的污染物。

表 2. EPA 方法 538 检测的饮用水中的 10 种有机磷农药和喹啉

分析物	CAS 号
乙酰甲胺磷	30560-19-1
涕灭威	116-06-3
涕灭威砒	1646-87-3
双特松	141-66-2
甲基磷酸二异丙酯 (DIMP)	1445-75-6
苯线磷砒	31972-44-8
苯线磷亚砒	31972-43-7
甲胺磷	10265-92-6
亚砒吸磷	301-12-2
喹啉	91-22-5
久效威	39196-18-4

表 3 列出了 EPA 方法中的 5 种氘代标准品。EPA 方法的一个优点是样品前处理不再需要进行固相萃取，这意味着整个分析时间至少减少一半。此外，由于样品基质没有被 SPE 浓缩，因此伴随 SPE 产生的基质的抑制效应也减少了。虽然浓缩样品会提高灵敏度，但另一方面也会增强基质的抑制作用。并且本应用报告中所用的仪器具备优异的灵敏度而无需对样品进行浓缩。新方法的样品制备相当简单，只需在水样中加入内标混合物即可。

表 3. EPA 方法 538 中使用的 5 种氘代内标物 [1]

内标
氘代 d_6 -乙酰甲胺磷
氘代 d_{14} -甲基磷酸二异丙酯 (DIMP- d_{14})
氘代 d_6 -甲胺磷
氘代 d_6 -亚砒吸磷
氘代 d_7 -喹啉

检测限和线性

在 EPA 方法 538 中每个化合物只采用一个 MRM 离子对进行检测 [1]。新方法中增加了一个离子对的检测，这为物质的测定提供了一个确证离子。这也符合标准分析规程要求的当使用三重四级杆串联质谱时需要采用第二组离子对进行确证并查看离子百分比。表 4 给出了 11 种物质的监测离子对以及裂解电压和碰撞能量。表 5 所示为用于定量的每种氘代内标的监测离子对，以及其相应的裂解电压和碰撞能量。

表 4. EPA 方法 538 中 11 种标准品的监测离子对、裂解电压和碰撞能量

化合物名称	母离子	子离子	驻留时间	裂解电压 (V)	碰撞能量 (V)	极性
乙酰甲胺磷	206	165	10	90	5	正离子模式
乙酰甲胺磷	184	143	10	50	0	正离子模式
涕灭威	213	116	10	90	5	正离子模式
涕灭威	213	89	10	90	15	正离子模式
涕灭威亚砷	229	166	10	70	5	正离子模式
涕灭威亚砷	229	109	10	70	10	正离子模式
双特松	238	193	10	70	0	正离子模式
双特松	238	112	10	70	5	正离子模式
甲基磷酸二异丙酯	181	139	10	70	0	正离子模式
甲基磷酸二异丙酯	181	97	10	70	5	正离子模式
苯线磷砷	336	308	10	110	10	正离子模式
苯线磷砷	336	266	10	110	15	正离子模式
苯线磷亚砷	320	292	10	110	10	正离子模式
苯线磷亚砷	320	233	10	110	20	正离子模式
甲胺磷	142	125	10	70	10	正离子模式
甲胺磷	142	94	10	70	10	正离子模式
亚砷吸磷	269	191	10	110	5	正离子模式
亚砷吸磷	247	169	10	70	10	正离子模式
啶啉	130	103	10	110	25	正离子模式
啶啉	130	77	10	110	35	正离子模式
久效威	241	184	10	90	5	正离子模式
久效威	241	57	10	90	15	正离子模式

表 5. EPA 方法 538 中 5 种氘代内标的监测离子对、裂解电压和碰撞能量

化合物	离子对	裂解电压	碰撞能量
氘代 d ₆ -乙酰甲胺磷	190→149	50	0
氘代 d ₁₄ -甲基磷酸二异丙酯	195→99	70	5
氘代 d ₆ -甲胺磷	148→97	70	10
氘代 d ₆ -亚砷吸磷	253→175	70	10
氘代 d ₇ -啶啉	137→81	110	35

本文采用超高效液相色谱系统的一个 10 分钟快速梯度洗脱程序（见表 1）来分析 EPA 方法 538 里的 11 种化合物，其提取离子色谱图如图 1 所示。这 11 种物质大约 6 分钟就可以洗脱完全。极性较大的化合物，如甲胺磷、乙酰甲胺磷和涕灭威亚砷在色谱图的前 1 分钟即出峰。极性小的化合物如甲基磷酸二异丙酯、涕灭威、苯线磷亚砷、苯线磷砷和久效威则在色谱运行的后半部分出峰。采用此梯度洗脱程序得到的色谱峰峰形良好，从而提高了检测灵敏度和检测限。

11 种分析物的检测限 (LOD) 均在 1~500 ng/L 范围内（见表 6），检测限最低的是涕灭威亚砷 (1 ng/L)，最高的是乙酰甲胺磷 (500 ng/L)。最低检测限的差异反应了每种化合物电喷雾离子化的能力不同。极性大的化合物检测灵敏度低，如甲胺磷和乙酰甲胺磷，而极性小的物质检测灵敏度反而较高，如苯线磷砷和久效威。与方法 538 相比，11 种物质中有 9 种物质的检测限比表 6 中所列的更低，并且这 9 种物质的方法报告限 (MRL) 与表 6 中所列相同或者更低。啶啉属于含氮杂环类化合物，性质稳定，它在使用喷射流技术的 Agilent 6460 三重四级杆液质联用系统上进行检测时灵敏度极高。因此，对 538 方法的这种应用，建立了一种灵敏的方法用于饮用水中有机磷农药的检测。

新方法在 538 方法的基础上又加入了一个 MRM 监测离子对，这使之成为通过分析水样中农药残留来评估水质的有效方法。欧盟规定采用质谱进行定性分析必须使用两个监测离子对，这也成了非官方的全球标准。

表 6. EPA 方法 538 中各分析物的检测限

化合物	添加浓度 (ng/L) ^a	最低检测限 (ng/L) ^b	方法报告限 (ng/L) ^c
乙酰甲胺磷	500	500	1000
涕灭威	5	2	5
涕灭威亚砷	5	1	2
甲基磷酸二异丙酯	10	10	20
双特松	10	10	20
苯线磷砷	5	5	10
苯线磷亚砷	5	5	10
甲胺磷	50	50	100
亚砷吸磷	5	5	10
啶啉	10	10	20
久效威	5	2	5

a. 测定最低检测限所用的添加浓度

b. 最低检测限 (3 倍信噪比)

c. 方法报告限 (每种化合物的两个监测离子对均达到 6 倍信噪比)

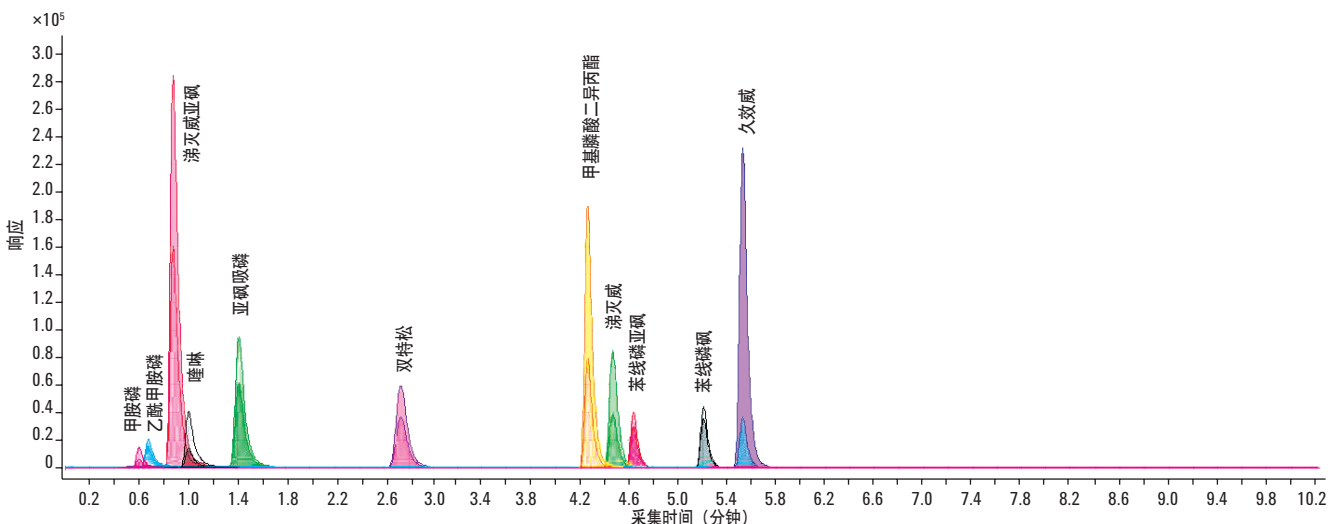


图 1. EPA 方法 538 中 11 种分析物的提取离子色谱图 (EIC)，采用超高效液相 (Agilent 1290 Infinity 液相系统) 进行分析

图 2 给出了直接进样方法分析喹啉和苯线磷两种分析物时获得的优异的线性。事实上，该方法中的所有化合物的线性系数 (R²) 均大于 0.9999

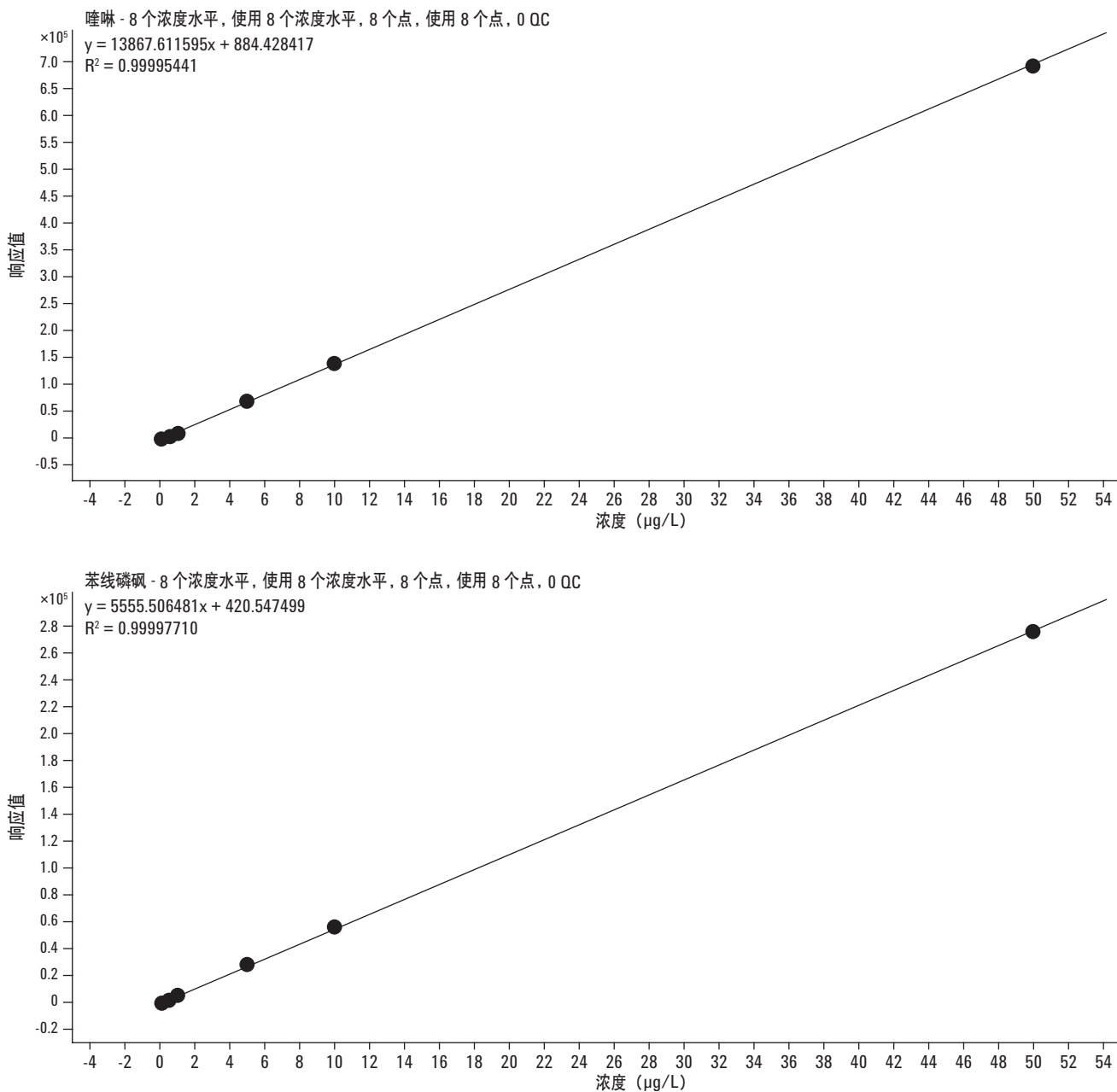


图 2. 喹啉和苯线磷的校准曲线

饮用水样品的检测

采用 EPA 方法 538 对河水、水库水和饮用水样品进行了检测。结果三个样品中只有水库水（处理后则作为饮用水使用）的样品中检测出了甲基磷酸二异丙酯（如图 3 所示）。处理过的饮用水中不存在可检测到的有机磷农药。因此，该方法是一种可靠、实用、快速而且灵敏的方法，可以用于饮用水中污染物的检测。

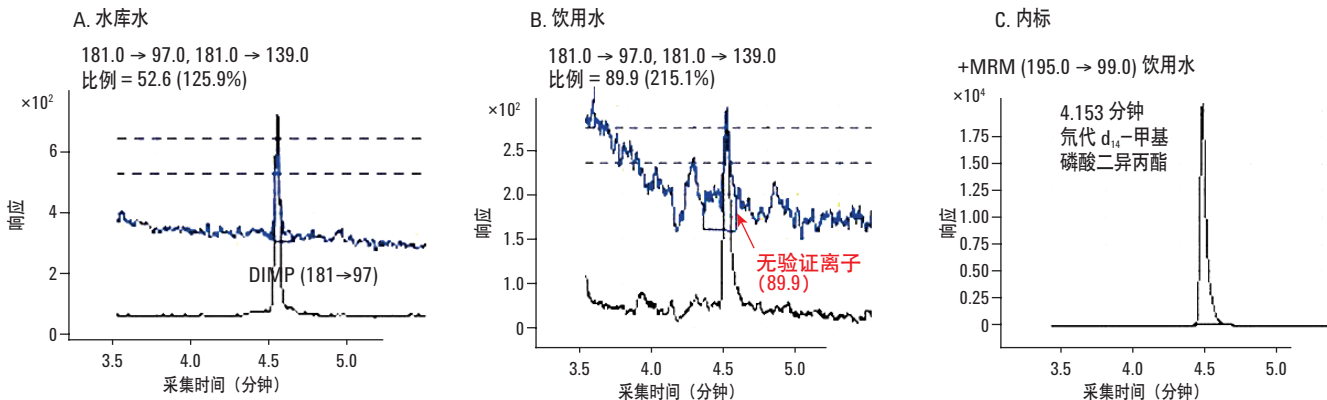


图 3. 采用改进的 538 方法检测未经处理水库水 (A) 和处理后饮用水 (B) 中的 DIMP。以 181→97 离子对作为定量离子，181→139 离子对作为定性离子来检测 DIMP。在饮用水的分析中，未出现定性离子，这使得定量离子与定性离子的比例很高，意味着饮用水中不存在 DIMP。图中 C 为内标物——氘代 DIMP。

结论

EPA 方法 538 在配备了喷射流技术的 Agilent 6460 三重四级杆 LC/MS 系统和 Agilent 1290 Infinity LC 系统上运行，可以缩短分析时间至原来的三分之一。并且验证离子对的使用使结果的可靠性大大提高。同时该方法的检测限和耐用性都能达到环境检测的要求 [1]。

参考文献

- [1] J.A. Shoemaker, 2009, EPA Method 538: Determination of selected organic constituents in drinking water by direct aqueous injection-liquid chromatography/tandem mass spectrometry, EPA/600/R-09/149, 40p.

更多详细信息

这些数据代表了典型的结果。有关我们产品和服务的更多信息，请访问 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

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、说明和性能指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012
中国印刷

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

使用 Agilent 7000 三重四极杆 GC/MS 系统分析废水和污水中的多环芳烃和多溴二苯醚

Dr. Mike Pinchin and Dr. Surinder Verik, Anglian Water Services, Huntingdon, 英国, Ken Brady, 安捷伦科技有限公司 Cheadle, 英国

摘要

建立了一种使用安捷伦 7000 系列三重四极杆 GC/MS 系统分析废水中多环芳烃和多溴二苯醚的方法。该方法只需一次萃取，无需样品净化，完全可以满足英国 Chemical Investigations Programme 的检出限要求。

前言

欧盟水框架指令 (2000/60/EC) [1] 旨在促进水资源可持续利用，包括长期减少对水环境的废水排放。作为补充的指令，优先控制污染物子指令 (PSDD) 建立了这些污染物的环境质量标准 (EQS)。EQS 对影响欧盟水体质量化学污染物的浓度进行了规定。为充分贯彻 PSDD 指令，需要对这些污染物的出现、浓度和它们在废水处理过程中的行为有更清晰的认识。

为应对这一挑战，英国水工业研究所 (UKWIR) 与英国环保局合作，制订了 Chemical Investigations Programme (CIP) 计划，用于管理和控制优先级污染物的浓度水平。该计划包括通过原污水、工业生产过程污水、最终污水和污泥的分析对风险进行量化和对处理方案进行评估。

CIP 主要针对几种优先控制污染物，包括多环芳烃 (PAH) 和多溴二苯醚 (PBDE)。本应用开发了一种采用安捷伦 7890 气相色谱的 7000 系列三重四极杆气质联用系统，通过单次萃取检测上述两种优先级物质的高灵敏度方法，用以满足 CIP 的要求。该方法仅通过一次萃取，使用最简单的净化操作或者根本无需净化，可同时测定 14 种 $\mu\text{g/L}$ 和 ng/L 浓度水平的物质。该方法的报告限均低于 3.0 ng/L ，优于 CIP 分析质控 (AQC) 的要求。

实验

试剂和标准品

试剂或标准品	来源
正己烷	HPLC 级, 英国 Rathburn Chemicals 公司
氨溶液	35% 水溶液
多环芳烃 (PAH)	英国 QMX Thaxted 公司
多溴二苯醚 (PBDE)	英国 Accustandard, Kinesis 公司
^{13}C 内标物 (ISTD)	英国 Sigma Aldrich 公司

将各分析物质准确称重后，在容量瓶用正己烷稀释，制备校准混标储备液。用正己烷稀释此混标储备液制备后续校准溶液和加标溶液。校准标液中还含有氘代和 ^{13}C 标记的内标。

仪器

本方法使用安捷伦 7890A GC，多模式进样口 (MMI)，溶剂放空模式，使用 4 mm 填充玻璃珠的衬管。气相色谱仪和安捷伦 7000B 三重四极杆质谱串联，仪器条件如表 1 所示。

表 1. GC 和 MS 的仪器工作条件

GC 运行条件	
分析色谱柱	色谱柱 1: 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm HP-5 5% 苯基甲基聚硅氧烷 (部件号 19091J-233)
进样量	25 μL
进样模式	MMI 进样口, 溶剂模式, 4 mm 预装玻璃珠的衬管
进样口温度	60 $^{\circ}\text{C}$
放空流量	100 mL/min 保持 0.09 分钟
柱箱温度	60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 分钟 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升到 300 $^{\circ}\text{C}$; 保持 8.4 分钟
载气	氦气, 速度 30 cm/s, 恒流模式
传输线温度	300 $^{\circ}\text{C}$
运行时间	20 min

MS 条件

采集参数	EI 源, 多反应监测模式 (MRM)
碰撞气体	氦气, 恒流, 1.5 mL/min
淬灭气体	氦气, 恒流, 2.25 mL/min
MS 温度	离子源 300 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆 230 $^{\circ}\text{C}$

样品采集、制备和净化

将样品收集在 500 mL 棕色玻璃瓶中。取 100 mL 样品于 250 mL 棕色螺口带盖样品瓶中，加入 50 μL 35% 的氨水溶液，用高纯水稀释到约 200 mL。加入内标，再加入 10 mL 正己烷。将样品瓶放在转瓶机上过夜（至少放置 12 小时），将分析物提取到有机相，样品瓶上覆一层高纯水。

取上层有机相 5 mL，氮吹浓缩至 250 μL 后转移至 2 mL 的自动进样器样品瓶中，以备后续 GC/MS/MS 分析。样品萃取液冷藏保存可稳定 28 天。

分析参数

7000 系列三重四极杆 GC/MS 分析待测物和内标的参数如表 2 和表 3 所示。

结果和讨论

谱图分离

本方法在 20 min 内分离了 8 种 PAH 和 6 种 PBDE，但苯并(b)荧蒹和苯并(k)荧蒹谱峰存在部分重叠（表 1）。结合多反应监测模式(MRM)的质谱检测，该色谱方法可对目标物进行低干扰、高灵敏度的检测。

表 2. MS/MS 分析参数

化合物	保留时间 (min)	母离子	子离子	碰撞能量 (V)
萘	6.8	128	127	20
		128	102	22
蒽	10.1	178	176	34
荧蒽	11.3	202	201	30
		202	200	50
PBDE 28	11.8	408	248	22
		406	246	20
		406	167	25
PBDE 47	12.9	486	326	28
		484	324	32
PBDE 100	13.9	566	406	28
		404	297	35
PBDE 99	14.3	566	406	28
		404	297	35
苯并 (b) 荧蒽	14.4	252	250	42
		252	248	40
苯并 (k) 荧蒽	14.4	252	250	42
		252	248	40
苯并 (a) 芘	15.0	252	250	42
		252	248	40
PBDE 154	15.4	644	484	20
		484	375	40
		484	324	35
PBDE 153	16.2	644	484	20
		484	324	35
		484	375	40
茚并 (123cd) 芘	17.8	276	274	38
苯并 (ghi) 芘	18.6	276	274	42

定量准确度

所有 PAH 和 PBDE 校准曲线均获得了良好的相关系数 (>0.999)。可确保所有分析物的准确定量。各化合物代表性定性离子谱图和校准曲线分别见图 2 和图 3。

表 3. 内标分析参数

化合物	保留时间 (min)	母离子	子离子	碰撞能量 (V)
萘-d8	6.6	136	108	25
蒽-d10	8.1	188	160	34
荧蒽-d10	11.28	212	210	30
PBDE 28-C13	11.79	420	260	22
		418	258	20
PBDE 47-C13	12.9	498	338	28
		496	336	32
PBDE 100-C13	13.9	578	418	28
		416	308	35
PBDE 99-C13	14.3	416	308	35
		578	418	28
苯并 (k) 荧蒽-d12	14.37	264	260	42
苯并 (a) 芘-d12	15.0	264	260	42
PBDE 154-C13	15.4	496	388	38
		496	336	33
PBDE 153-C13	16.2	496	336	33
		496	388	38
茚并 (123cd) 芘-d12	17.05	288	284	42
苯并 (ghi) 芘-d12	18.6	288	284	42

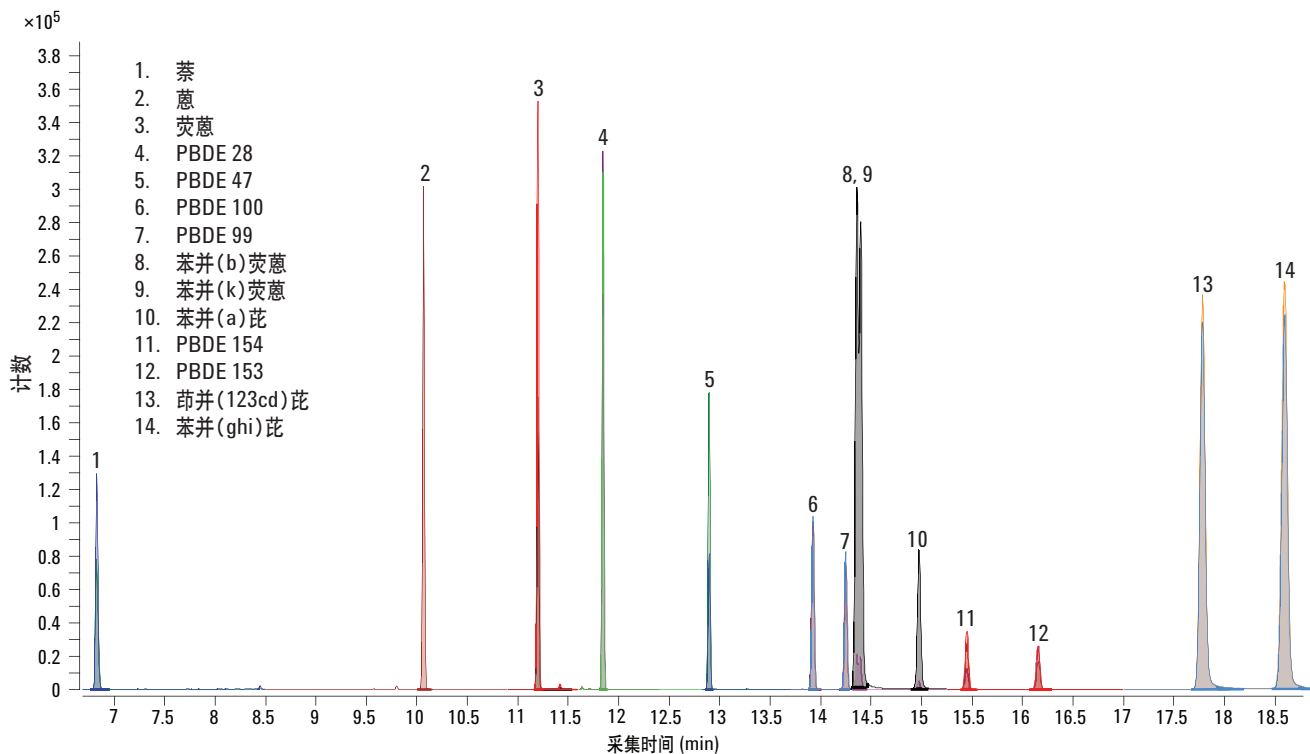


图 1. 中等浓度校准溶液各组分的提取离子谱图

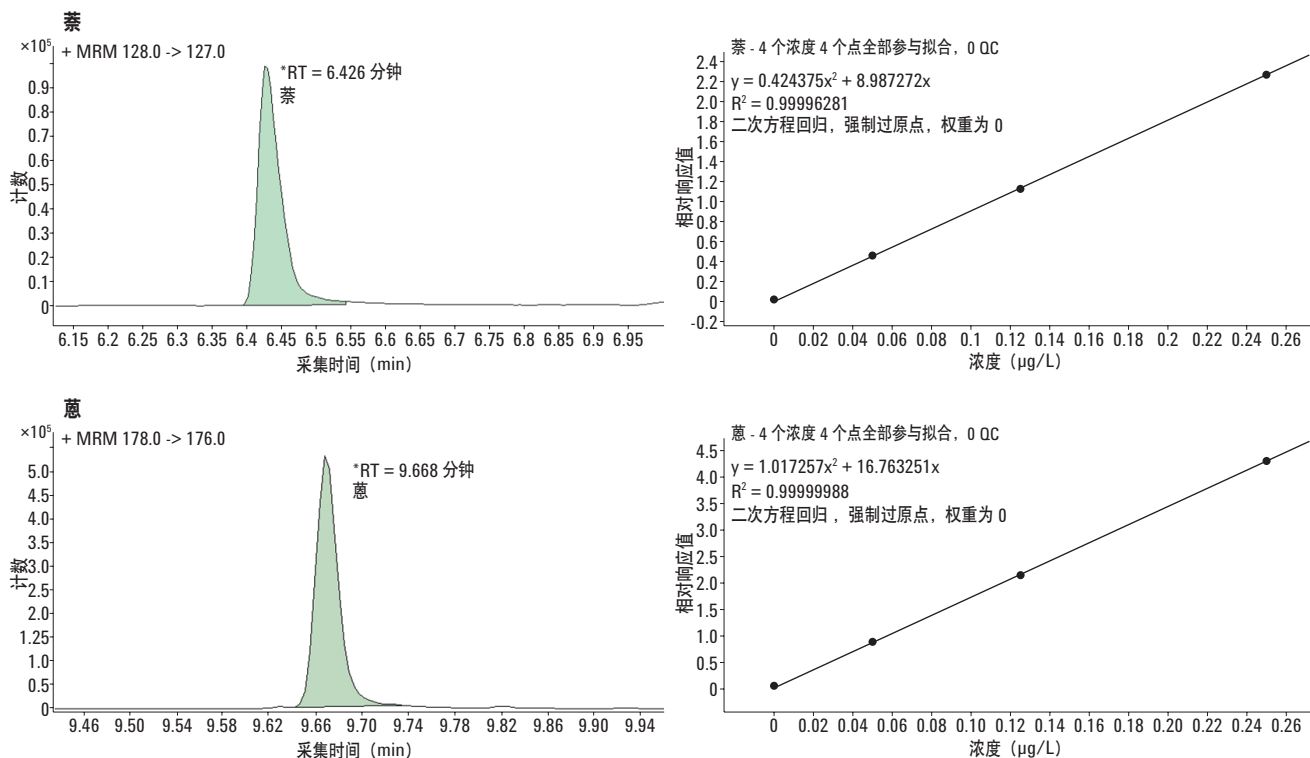


图 2. 色谱柱上先流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线

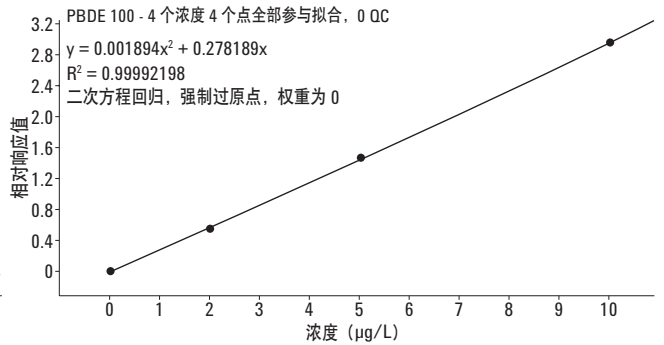
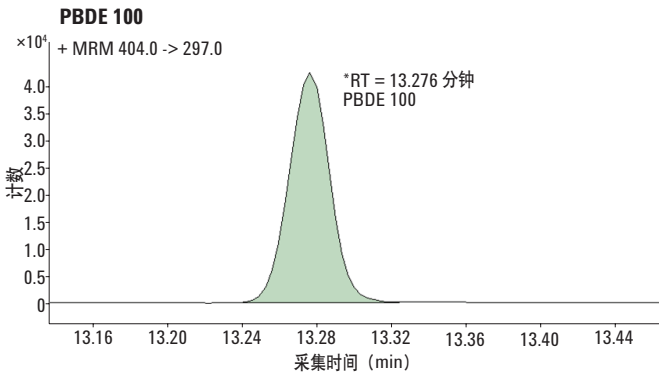
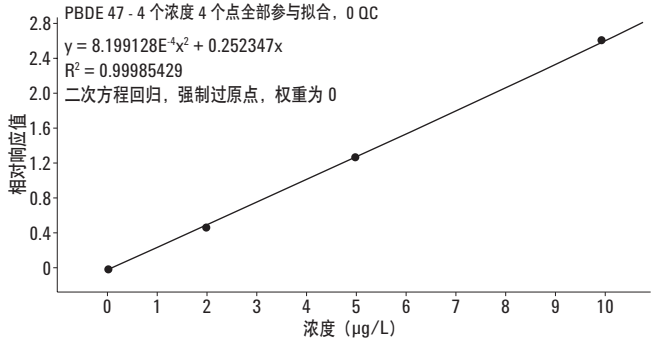
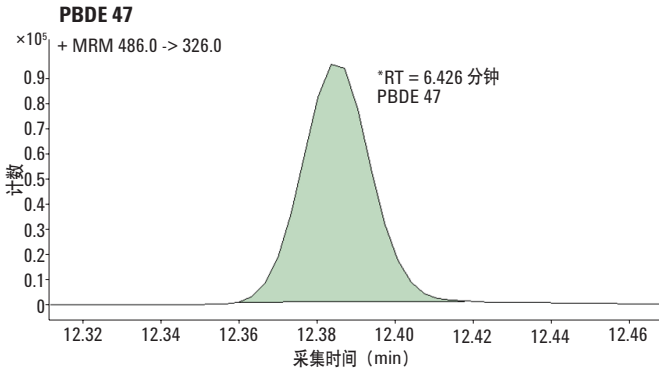
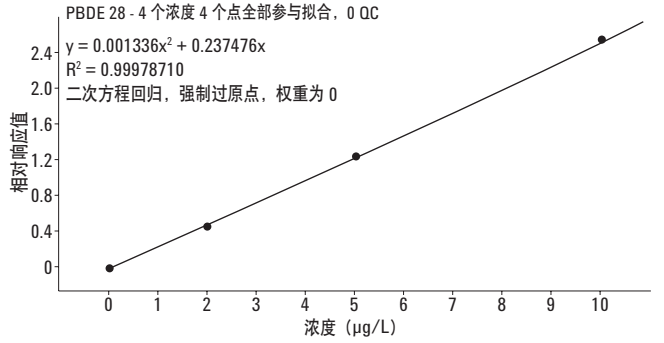
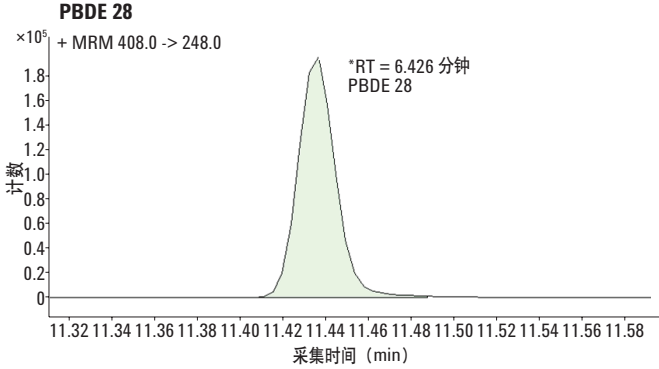
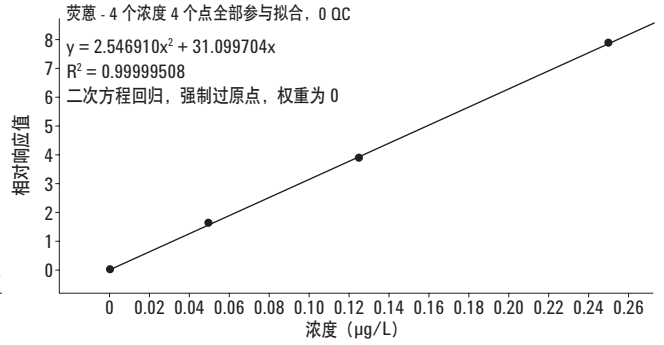
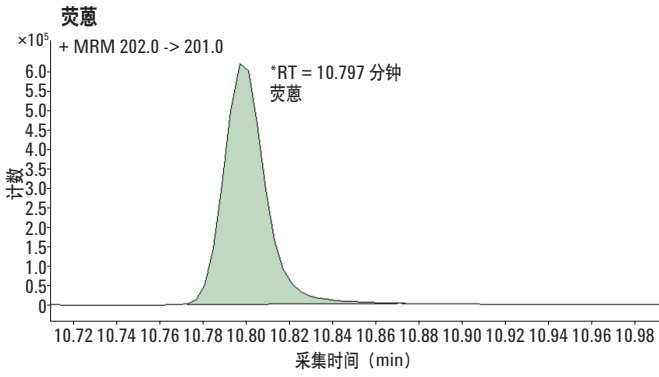


图 2. 色谱柱上先流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线 (续)

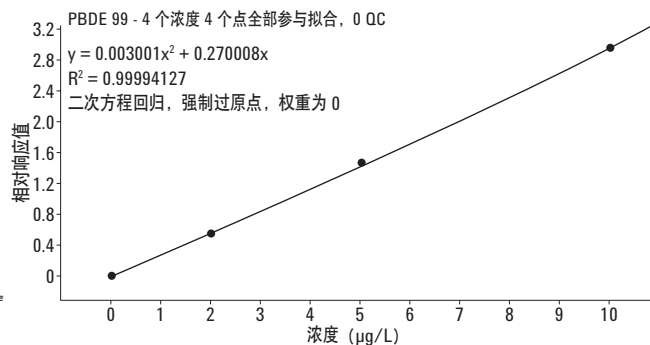
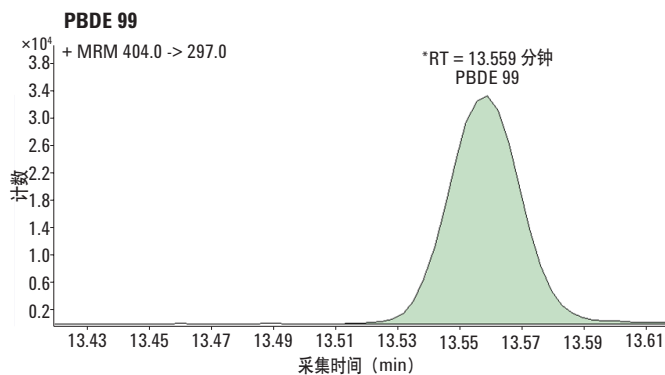


图 2. 色谱柱上先流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线 (续)

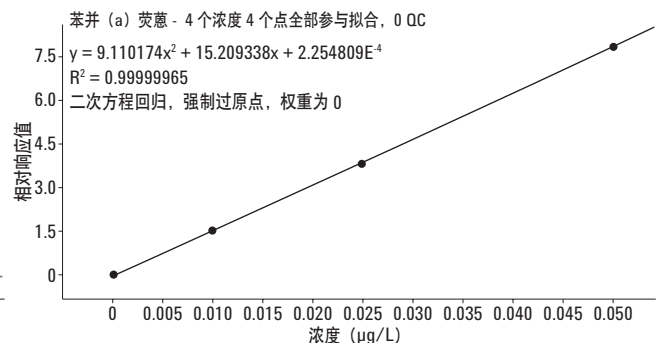
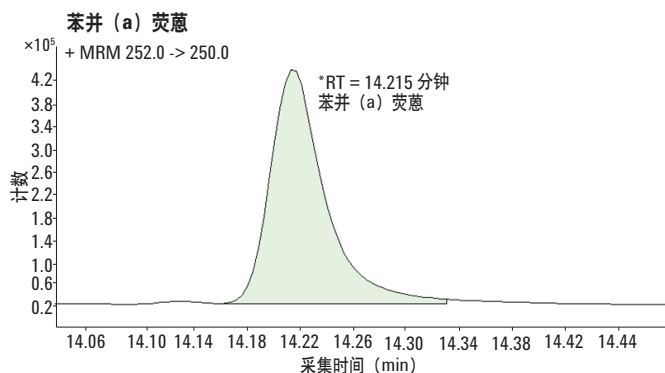
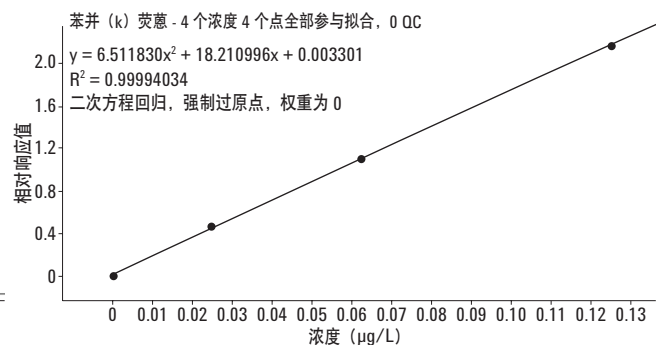
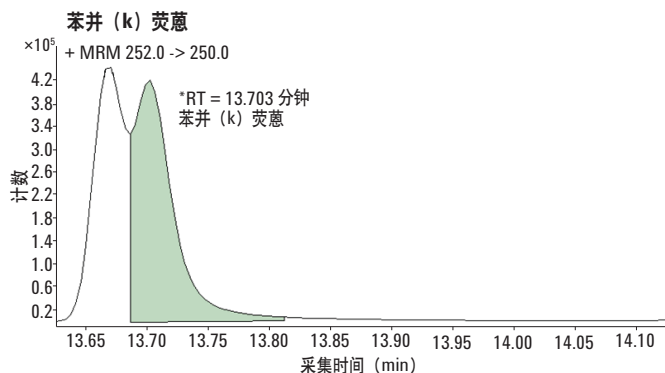
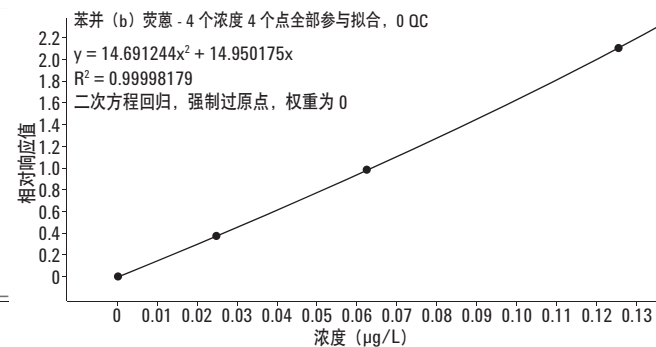
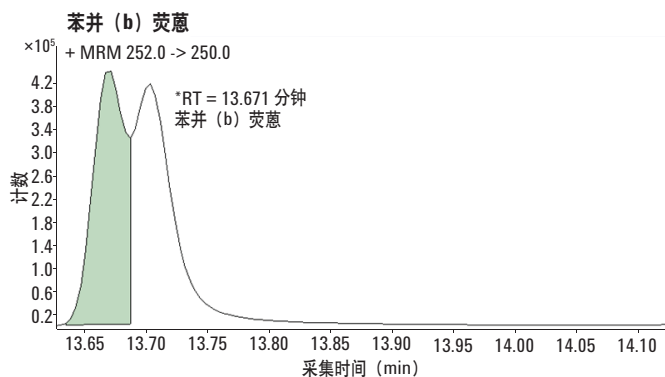


图 3. 色谱柱上后流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线

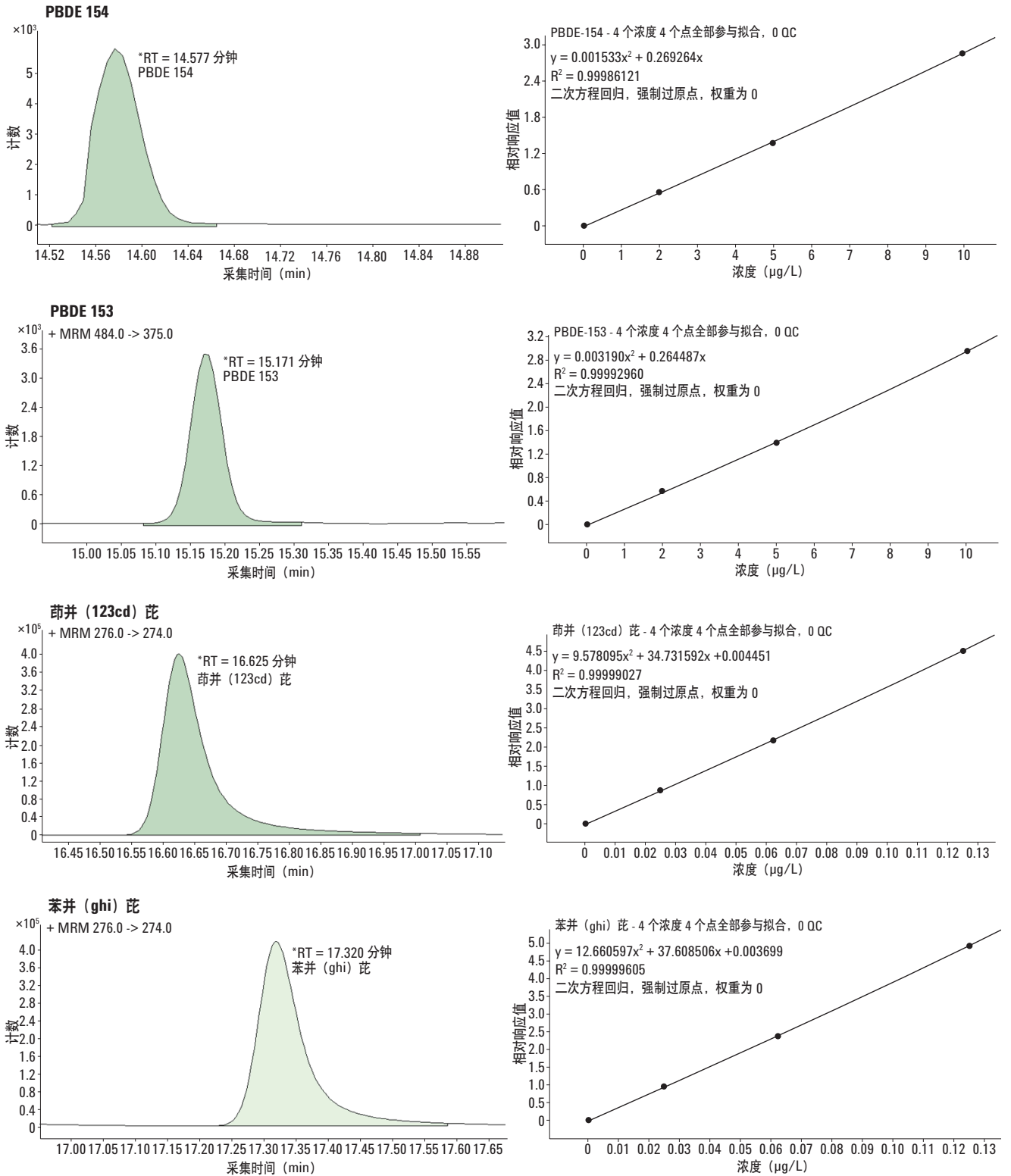


图 3. 色谱柱上后流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线 (续)

表 4. CIP 分析质控限 (AQC)

化合物	最低校准浓度	+3s	+2s	-2s	-3s	LOD
萘	0.05 µg/L	0.0550	0.0533	0.0467	0.0451	0.001 µg/L
蒽	0.05 µg/L	0.0644	0.0596	0.0404	0.0356	0.002 µg/L
荧蒽	0.05 µg/L	0.0590	0.0560	0.0440	0.0410	0.002 µg/L
PBDE 28	2 ng/L	2.4318	2.2887	1.7163	1.5732	0.057 ng/L
PBDE 47	2 ng/L	2.8056	2.5811	1.6831	1.4586	0.185 ng/L
PBDE 100	2 ng/L	2.4544	2.3166	1.7654	1.6276	0.112 ng/L
PBDE 99	2 ng/L	2.5365	2.3865	1.7865	1.6365	0.074 ng/L
苯并(b)荧蒽	0.025 µg/L	0.0323	0.0299	0.0201	0.0177	0.003 µg/L
苯并(k)荧蒽	0.025 µg/L	0.0316	0.0294	0.0206	0.0184	0.002 µg/L
苯并(a)芘	0.010 µg/L	0.0114	0.0109	0.0091	0.0087	0.001 µg/L
PBDE 154	2 ng/L	2.7789	2.5521	1.6449	1.4181	0.121 ng/L
PBDE 153	2 ng/L	2.8585	2.6103	1.6175	1.3693	0.152 ng/L
茚并(123cd)芘	0.025 µg/L	0.0289	0.0276	0.0224	0.0211	0.001 µg/L
苯并(ghi)芘	0.025 µg/L	0.0276	0.0267	0.0233	0.0224	0.001 µg/L

LOD = 检出限, 本文中等同报告限

检测限和/或报告限

表 4 为所有分析物的分析质控限 (AQC), 本文中的检出限或报告限从苯并(k)荧蒽的 3.0 ng/L 到 PBDE 28 的 0.06 ng/L 不等。

结论

7000 系列三重四极杆 GC/MS 系统为废水中的 PAH 和 PBDE 检测提供了高灵敏度的检测方法, 检测浓度可低至 3.0 ng/L。单次萃取操作无需任何净化过程, 无需更换溶剂, 方法指标超过了英国 Chemical Investigation Programme 的最低报告限要求。

参考文献

- [1] Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge, http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge_pollutants_xsum.pdf

更多信息

本文中的数据仅代表测定的典型结果。有关产品和服务的更多信息, 请访问 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

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, 2012
中国印刷

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

实现

可靠的质谱性能

信心意味着持久的正常运行时间、卓越的工作效率和可靠的分析性能——安捷伦质谱技术满足您所有期待。安捷伦所有质谱平台拥有统一的用户界面，为您带来一致的用户体验。凭借 40 多年的创新历史和行业经验，安捷伦不断拓展质谱技术的边界，为全世界的用户提供可靠的质谱解决方案。

了解更多有关安捷伦质谱技术的信息：

www.agilent.com/chem/MSPerformance

The Measure of Confidence



使用智能手机扫描该二维码，获取更多关于安捷伦 LC/MS、GC/MS、ICP-MS 和 MassHunter 软件的信息

免费客户服务热线：800-820-3278

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012



Agilent Technologies

依照美国 EPA 200.7 方法使用超快速 ICP-OES 和新一代样品导入技术测定水中的痕量元素

D. Hoobin, Agilent Technologies, Melbourne, Australia

引言

本文介绍了采用配备新型样品导入系统——安捷伦切换阀系统 (SVS) 2 的 Agilent 720/730 系列电感耦合等离子体-发射光谱仪 (ICP-OES), 根据 U.S. EPA 200.7 指南对水中的痕量元素进行分析时可提高样品通量。

ICP-OES 的一般样品分析步骤包括, 以较高的泵流速将样品从自动进样器中吸入等离子体, 然后经过稳定延迟使等离子体回到平衡状态。接下来是样品测定和系统清洗。高通量合同实验室采用传统的样品导入系统, 测定一份溶液样品通常需要 2 分钟 30 秒左右。

SVS 2 通过大大缩短样品吸入和冲洗时间提高了样品导入效率。从而使样品通量倍增, 并显著降低了操作成本。另外, 溶液以恒定流速进入等离子体可提高等离子体的稳定性, 缩短稳定时间。

仪器

本研究采用 Agilent 720 系列全谱直读 ICP-OES, 配置轴向观测等离子体和样品前处理系统 (SPS) 3。

Agilent 720 配备定制设计的电荷耦合元件 (CCD) 检测器, 真正实现同步测量和 167 到 785 nm 的全波长覆盖。CCD 检测器含连续角度阵列, 与中阶梯光栅光学元件的二维图像完全匹配。这种热稳定的光学系统没有可移动部件, 确保了良好的长期稳定性。

SVS 2 有两个由软件触发的阀位置。通过第一个位置可利用正向置换泵以 500 rpm 的速度使样品快速加载到样品定量管中。加载样品, 并准备被吸入等离子体进行测定。控制软件触发阀切换, 将样品注入 ICP-OES。在没有配置 SVS 2 的普通 ICP-OES 分析中, 样品被快速泵入等离子体后, 在测量过程中泵恢复正常流速。样品流量从高到低的这一变化, 将导致等离子体不稳定, 可能产生不稳定信号。为了使等离子体在正常泵流速下重新平衡, 需要 10-15 秒的稳定时间, 让信号在测定之前达到稳定。而使用 SVS 2 时, 溶液进入等离子体的流量始终保持恒定。采用高泵流速填充样品定量管, 但在这一过程中样品定量管与等离子体没有连接。溶液连续流经雾化器, 确保等离子体更高的稳定性, 因此可以使用更短的稳定延迟时间。另外, 不需要吸入延迟, 用不到 10 秒的稳定时间即可将样品加载到定量管, 并进样到等离子体中获得稳定的信号。而没有配置 SVS 2 的传统 ICP-OES 系统完成同样功能一般还需要 25 秒。

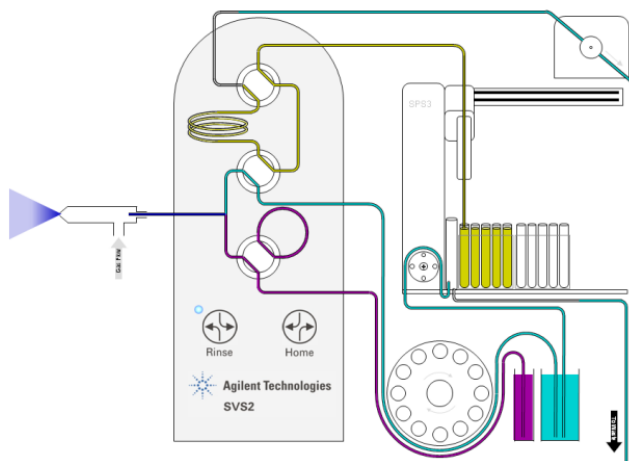


图 1. Agilent SVS 2 处于样品加载位置

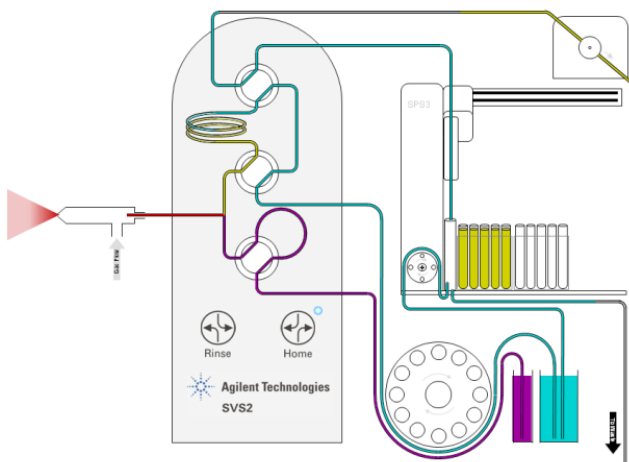


图 2. Agilent SVS 2 处于样品进样位置

如需了解 SVS 2 在通量方面的优势、硬件和操作模式的完整信息, 请参见参考文献 1。

表 1 和表 2 列出了 ICP-OES 和 SVS 2 分析过程中所使用的操作条件。

表 1. ICP-OES 仪器工作参数

注: 使用的是全玻璃样品导入系统

条件	设定
电源	1.4 kW
等离子体气体流量	15 L/min
辅助气流量	1.5 L/min
雾化室类型	玻璃旋流雾化室 (单通道)
炬管	标准一体式石英, 轴向
雾化器类型	SeaSpray
雾化器流量	0.7 L/min
泵管线	冲洗/仪器泵 电离缓冲液/内标
泵速	12 rpm
总样品用量	1 mL
重复读取时间	20 s
重复次数	2
样品吸入延迟时间	12 s
稳定时间	0 s
冲洗时间	0 s
快速泵	关闭
背景校正	拟合

表 2. 安捷伦 SVS 2 工作参数

条件	设定
样品吸入延迟时间	12 s
稳定时间	0 s
冲洗时间	0 s
快速泵	关闭
背景校正	拟合
雾化器类型	SeaSpray

校正溶液的配制

采用 Inorganic Ventures 公司针对 U.S. EPA 200.7 方法设计的多元素溶液配制校正和质控溶液。表 3 列出了校正溶液配制表。

方法 200.7 标准品 – 用下列溶液 1:100 制备:

- WW-Cal-1 A: Ag, As, B, Ba, Ca, Cd, Mn, Se, Sr
- WW-Cal-1 B: Sb
- WW-Cal-2: K, Li, Mo, Na, Ti
- WW-Cal-3: Ce, Co, P, V
- WW-Cal-4 A: Al, Cr, Hg, Zn
- WW-Cal-4B: SiO₂, Sn
- WW-Cal-5: Be, Fe, Mg, Ni, Pb, Ti

200.7 质控 (QC) 溶液 – 用下列溶液 1:100 配制:

- QCP-QCS-1: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Ti, V, Zn
- QCP-QCS-2: Mo, Sb, SiO₂, Sn, Ti

200.7 干扰检测溶液 – 用下列溶液 1:100 配制:

- 2007ICS-1: B, Mo, Si, Ti
- 2007ICS-2: Sb
- 2007ICS-3: Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, V, Zn
- 2007ICS-4: Al, Ca, Fe, Mg, Na

实验室加标空白 – 用下列溶液 1:100 配制:

- WW-LFS-1: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Ti, V, Zn
- WW-LFS-2: Mo, Sb, SiO₂, Sn, Ti

实验室加标基质样也用 WW-LFS-1 和 2 配制。

校正和质控 (QC) 溶液用 >18 MW/cm³ 去离子水稀释, 并用 5% v/v HNO₃ (Merck Ultrapur) 溶液稳定。校正空白用 >18 MW/cm³ 去离子水 (含 5% v/v HNO₃) 配制。由 1% CsNO₃/10 ppm 钪组成的电离缓冲液/内标溶液用 Merck Tracepur CsNO₃ 和 1000 ppm 钪储备液配制。

表 3. 校正表

Elt	(nm)	Std 1A	Std 1B	Std 2	Std 3	Std 4A	Std 4B	Std 5
Ag	328.068	0.5						
Al	308.215					10		
As	188.980	10						
B	249.772	1						
Ba	493.408	1						
Be	313.042							1
Ca	315.887	10						
Cd	226.502	2						
Ce	418.659				2			
Co	228.615				2			
Cr	205.56					5		
Cu	324.754	2						
Fe	259.94							10
K	766.491			20				
Li	610.365			5				
Mg	279.078							10
Mn	261.02	2						
Mo	203.846			10				
Na	589.592			10				
Ni	231.604							2
P	214.914				10			
Pb	220.353							10
Sb	206.834		5					
Se	196.026	5						
Si	251.611							10
Sn	189.925							4
Sr	421.552	1						
Ti	334.941			10				
Tl	190.794							5
V	292.401				2			
Zn	213.857					5		

U.S. EPA 200.7 指南概要

该方法是分析饮用水和废水中 32 种元素的一套性能方面的指南。规定了最佳波长、质控和校正方法。还列出了方法的性能标准,例如,方法检测限、光谱干扰检查方法和线性范围测定等。在修订的方法 200.7 5.0 版 9.0 节“方法的质量保证/质量控制”中对最低 QC 要求进行了如下描述:

证明实验室分析能力

定期分析:

- 实验室试剂空白
- 加标空白
- 作为持续性能检测标样的其它实验室溶液
- 数据质量的性能记录

初始性能证明

- 建立线性动态范围 (LDR)
- QC 溶液测量,回收率在 $\pm 5\%$ 范围内
- 测定方法检测限
- 进行光谱干扰检测 (SIC)

监测实验室性能

定期分析:

- 实验室试剂空白 (LRB)
- 实验室加标空白 (LRB)
- 仪器性能检测溶液 (IPC)
- 干扰检测溶液 (ICS)

评价分析物回收率和数据质量

- 实验室加标基质样 (LFM)
- 标准参考物质 (如果有的话)

表 4 显示了 200.7 QC 表中所用的简化符号

表 4. 200.7 QC 表中所用的简化符号

简化符号	说明	检测频率	限度或 %R
QCS	QC 溶液: 第二来源的校正检测	初始校正后	95–105%
ICS	干扰检测溶液: 验证校正过程的有效性	每 3 个月	-
IPC	仪器性能检测: 持续漂移和准确度验证	每 10 个样品进样 1 次, 以及分析完成后	90–110%
空白	以样品测试步骤检测空白	每 10 个样品检测 1 次	< IDL

有关 US EPA 200.7 指南的完整描述,包括相应的标准品和样品序列,请参见参考文献 2。

初始性能证明**线性范围分析 (LRA)**

LRA 得到 ICP-OES 线性范围中每个分析物的上限浓度。如果超出这一浓度而不稀释样品的话，将不能报告结果。线性范围内每个校正标准的最大误差不得超过 10%。表 5 显示了每个元素的 LDR。

表 5. 每个元素的 LDR

元素	LDR (ppm)	元素	LDR (ppm)	元素	LDR (ppm)
Ag 328.068	50	Cu 324.754	100	Sb 206.834	500
Al 308.215	1000	Fe 259.940	100	Se 196.026	500
As 188.980	200	K 766.491	50	Si 251.611	200
B 249.772	100	Li 670.784	100	Sn 189.925	70
Ba 493.409	10	Mg 279.079	1000	Sr 421.552	10
Be 313.042	2	Mn 261.020	200	Ti 334.941	20
Ca 315.887	100	Mo 203.846	100	Tl 190.794	100
Cd 226.502	20	Na 259.592	100	V 292.401	30
Ce 413.765	100	Ni 231.604	50	Zn 213.857	20
Co 228.616	100	P 214.914	1000		
Cr 205.552	40	Pb 220.353	100		

方法检测限 (MDL)

按照 40 CFR, part 136 附录 B 和修订的方法 200.7 第 5 版 9.2.1 节规定的程序测定每个元素的 MDL。在三个不连续的工作日分别测定标准溶液，此标准溶液所含的分析物浓度是仪器厂商建议的仪器检测限 (IDL) 的 3 到 5 倍。表 6 显示了每个元素的 MDL。

表 6. 每个元素的 MDL

元素	MDL (ppb)	元素	MDL (ppb)	元素	MDL (ppb)
Ag 328.068	0.1	Cu 324.754	2	Sb 206.834	2.7
Al 308.215	2.6	Fe 259.940	3	Se 196.026	4
As 188.980	3.3	K 766.491	15.8	Si 251.611	13.0
B 249.772	1.2	Li 670.784	1.5	Sn 189.925	1.3
Ba 493.409	2.0	Mg 279.079	2.8	Sr 421.552	0.2
Be 313.042	0.3	Mn 261.020	0.2	Ti 334.941	0.4
Ca 315.887	8.4	Mo 203.846	1.6	Tl 190.794	1.9
Cd 226.502	0.2	Na 259.592	5.4	V 292.401	2.1
Ce 413.765	1.3	Ni 231.604	1.4	Zn 213.857	0.6
Co 228.616	0.4	P 214.914	16.1		
Cr 205.552	1.1	Pb 220.353	1.8		

初始 QCS 性能

作为实验室性能初始证明的一部分,有必要分析 QC 溶液并获得每个元素真值 $\pm 5\%$ 的回收率。表 7 显示了每个元素的回收率。

表 7. 各元素的回收率

元素	%R	合格/不合格	元素	%R	合格/不合格
Ag 328.068	99.2	合格	Mn 261.020	103.2	合格
Al 308.215	99.2	合格	Mo 203.846	99.6	合格
As 188.98	101	合格	Na 259.592	98.1	合格
B 249.772	101	合格	Ni 231.604	101.2	合格
Ba 493.409	99.4	合格	P 214.914	98.6	合格
Be 313.042	102	合格	Pb 220.353	101.5	合格
Ca 315.887	102	合格	Sb 206.834	92.7	合格
Cd 226.502	101	合格	Se 196.026	100.3	合格
Ce 413.765	99	合格	Si 251.611	99	合格
Co 228.616	99.8	合格	Sn 189.925	100.6	合格
Cr 205.552	104	合格	Sr 421.552	100.6	合格
Cu 324.754	101.5	合格	Ti 334.941	99.8	合格
Fe 259.94	99.3	合格	Tl 190.794	99.6	合格
K 766.491	97.2	合格	V 292.401	100.7	合格
Li 670.784	97.5	合格	Zn 213.857	98.5	合格
Mg 279.079	96.9	合格			

光谱干扰检测

摘自方法 200.7 4.4 修订版 7.15 节:

可使用 SIC 溶液 (浓度与样品主成分相似, 如, ≥ 10 mg/L) 证明在选定波长下没有干扰作用。这些数据必须与样品分析数据一起保存在文件中。如果用 SIC 溶液证明操作干扰物 \geq 分析物浓度的 10%, 分析人员必须采用没有干扰的波长和背景校正位置进行测定, 或使用另一种认可的方法进行测定。在所用波长下对 2007ICS-1 到 4 的溶液进行分析表明, 采用默认的 ICP 720 背景校正技术时, 无明显光谱干扰。

分析结果

用表 1 和表 2 中列出的仪器和附件条件对参考物质进行了分析, 结果见表 8 到表 10。

仪器稳定性

在 6 小时中每分析 10 个样品即测定 IPC 溶液。IPC 中各元素的测定浓度必须在真值的 $\pm 10\%$ 之内。IPC 结果的趋势即代表了仪器稳定性结果。图 3 显示在 6 小时中条件一直保持稳定。所有 32 个元素的精密度均好于 2%。

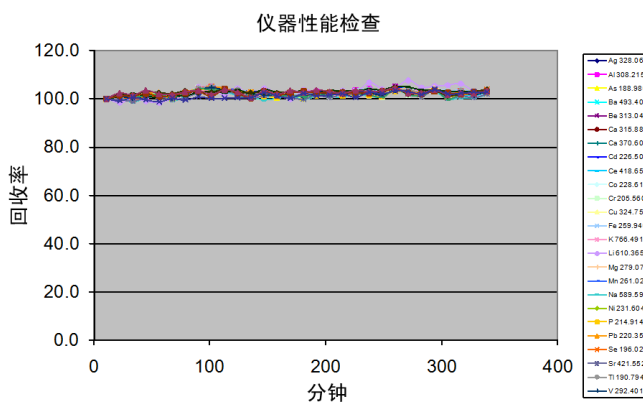


图 3. 6 小时中仪器性能检测 (IPC) 的长期稳定性好于 2%

分析速度

遵循 U.S. EPA 方案的分析序列比较费时, 因为按照该方案, 需要大量 QC 溶液。在本研究中, 我们采用 SVS 2 样品导入系统, 大大缩短了分析时间, 管与管之间的分析时间仅为 68 s。

表 8. NIST SRM 1643e 结果

水中痕量元素: 样品来自美国 NIST 商务部

元素	指标浓度 (µg/L)	检出浓度	重复	QC 加标	加标浓度	LCS 回收率%	RPD dup %	% 加标回收率
Ag 328.068	1.062	1.123	1.042	0.061	0.075	105.7	7.5	79.8
Al 308.215	141.8	151.936	150.101	2.172	2	107.1	1.2	101.0
As 188.980	60.45	57.051	59.461	0.862	0.8	94.4	4.1	100.6
B 249.772	157.9	159.720	161.242	0.473	0.3	101.2	0.9	104.4
Ba 493.408	544.2	534.966	537.325	0.728	0.2	98.3	0.4	96.5
Be 313.042	13.98	13.843	13.867	0.212	0.2	99	0.2	99.1
Ca 315.887	32300	30995.4	30966.2	31.982	1	96	0.1	98.7
Cd 226.502	6.568	6.565	6.586	0.209	0.2	100	0.3	101.2
Co 228.615	27.06	26.775	27.176	0.227	0.2	98.9	1.5	100.1
Cr 205.560	20.4	20.271	20.423	0.423	0.4	99.4	0.7	100.7
Cu 324.754	22.76	23.729	23.126	0.334	0.3	104.3	2.6	103.4
Fe 259.940	98.1	98.036	99.205	3.076	3	99.9	1.2	99.3
K 766.491	2034	2017.45	2026.59	12.149	10	99.2	0.5	101.3
Mg 279.078	8037	7901.66	7913.59	9.792	2	98.3	0.2	94.5
Mn 257.610	38.97	39.725	39.569	0.244	0.2	101.9	0.4	102.1
Mo 203.846	121.4	119.736	120.517			98.6	0.7	
Na 589.592	20740	19061.6	19007.1	21.896	3	91.9	0.3	94.5
Ni 231.604	62.41	61.763	60.219	0.557	0.5	99	2.5	99
P 214.914		41.893	56.332	6.178	6		29.4	102.3
Pb 220.353	19.63	21.138	20.422	1.028	1	107.7	3.4	100.7
Sb 206.834	58.3	55.64	54.15			95.4	2.7	
Se 196.026	11.97	14.118	13.377	1.973	2	117.9	5.4	97.9
Si 251.611		27.676	26.563	0.193			4.1	
Sr 421.552	323.1	320.029	324.499	0.517	0.2	99	1.4	98.5
Tl 190.794	7.445	8.162	7.773	2.008	2	109.6	4.9	100
V 292.401	37.86	36.671	36.843	0.339	0.3	96.9	0.5	100.8
Zn 213.857	78.5	79.832	79.133	0.284	0.2	101.7	0.9	102.1

表 9. NIST SRM 1640a 结果

天然水中痕量元素: 样品来自美国 NIST 商务部

元素	指标浓度 (µg/L)	检出浓度	重复	QC 加标	加标浓度	LCS 回收率%	RPD dup %	% 加标回收率
Ag 328.068	8.081	8.07	8.192	0.071	0.1	99.9	1.5	83.9
Al 308.215	53	53.305	52.266	2.012	2	100.6	2	97.9
As 188.980	8.075	6.677	8.427	0.777	0.8	82.7	23.2	96.3
B 249.772	303.1	321.542	305.727	0.596	0.3	106.1	5	91.5
Ba 493.408	151.8	151.023	147.974	0.337	0.2	99.5	2	93
Be 313.042	3.026	3.038	2.915	0.197	0.2	100.4	4.1	97
Cd 226.502	3.992	3.924	3.789	0.200	0.2	98.3	3.5	98
Co 228.615	20.24	20.064	19.738	0.216	0.2	99.1	1.6	98
Cr 205.560	40.54	39.52	38.749	0.429	0.4	97.5	2	97.4
Cu 324.754	85.75	84.949	83.357	0.378	0.3	99.1	1.9	97.7
Fe 259.940	36.8	37.472	35.993	2.938	3	101.8	4	96.7
K 766.491	579.9	573.916	563.117	10.598	10	99	1.9	100.2
Mg 279.078	1058.6	1042.15	1022.54	2.974	2	98.4	1.9	96.6
Mn 257.610	40.39	40.955	40.316	0.238	0.2	101.4	1.6	98.5
Mo 203.846	45.6	45.991	43.85	0.044		100.9	4.8	
Na 589.592	3137	2911.38	2859.63	5.829	3	92.8	1.8	97.3
Ni 231.604	25.32	24.24	24.058	0.510	0.5	95.7	0.8	97.2
P 214.914		47.423	58.729	5.933	5			117.7
Pb 220.353	12.101	13.404	13.04	1.010	1	110.8	2.8	99.7
Sb 206.834	5.105	5.71	5.237	0.004		111.9	8.6	
Se 196.026	20.13	23.159	20.121	1.912	2	115	14	94.4
Sr 421.552	126.03	127.037	124.371	0.315	0.2	100.8	2.1	94
Tl 190.794	1.619	1.839	1.846	1.977		113.6	0.4	
V 292.401	15.05	15.101	14.542	0.309	0.3	100.3	3.8	98
Zn 213.857	55.64	56.157	55.004	0.256	0.2	100.9	2.1	99.9

表 10. 废水标准物质中痕量元素的测定结果

样品来源: 高纯度标准品, PO Box 41727, Charleston, SC 29423 USA

Cat # CWW-TM-C

元素	指标浓度 (µg/L)	检出浓度	重复	QC 加标	加标浓度	LCS 回收率%	RPD dup %	% 加标回收率
Al	0.50	0.535	0.545	2.553	2.000	107.0	1.9	100.9
Sb	0.15	0.137	0.141	0.136	0.000	91.3	2.9	n/a
As	0.15	0.143	0.146	0.914	0.800	95.3	2.1	96.4
Ba	0.50	0.480	0.492	0.673	0.200	96.0	2.5	96.5
Be	0.15	0.140	0.144	0.331	0.200	93.3	2.8	95.5
B	0.50	0.513	0.520	0.840	0.300	102.6	1.4	109.0
Cd	0.15	0.146	0.149	0.341	0.200	97.3	2.0	97.5
Cr	0.50	0.476	0.485	0.860	0.400	95.2	1.9	96.0
Co	0.50	0.478	0.487	0.668	0.200	95.6	1.9	95.0
Cu	0.50	0.494	0.502	0.789	0.300	98.8	1.6	98.3
Fe	0.50	0.486	0.495	3.374	3.000	97.2	1.8	96.3
Pb	0.50	0.487	0.496	1.443	1.000	97.4	1.8	95.6
Mn	0.50	0.490	0.492	0.674	0.200	98.0	0.4	92.0
Mo	0.50	0.469	0.481	0.471	0.000	93.8	2.5	n/a
Ni	0.50	0.477	0.490	0.952	0.500	95.4	2.7	95.0
Se	0.15	0.151	0.149	2.051	2.000	100.7	1.3	95.0
Ag	0.15	0.144	0.148	0.211	0.075	96.0	2.7	89.3
Sr	0.50	0.481	0.492	0.673	0.200	96.2	2.3	96.0
Tl	0.15	0.145	0.149	2.101	2.000	96.7	2.7	97.8
V	0.50	0.480	0.490	0.770	0.300	96.0	2.1	96.7
Zn	0.50	0.498	0.509	0.696	0.2	99.6	2.2	99.0

结论

使用 Agilent SVS 2 结合 Agilent 720 系列轴向观测 ICP-OES 分析每个样品用时 68 秒, 而没有配置 SVS 2 的 ICP-OES 每个样品用时大约 210 秒, 样品通量提高了一倍以上, 分析效率也随之增加, 而分析性能则保持不变。所有元素 6 小时中稳定性好于 2%。检测限超出了 U.S. EPA 的要求。

由于在吸入等离子体之前, 样品通路管线与蠕动泵管线没有接触, 惰性样品通路降低了样品的交叉污染。

参考文献

- [1] D. Hoobin and E. Vanclay, Ultra-fast ICP OES determinations of soil and plant material using next generation sample introduction technology.
- [2] S. Bridger and M. Knowles, A complete method for environmental samples by simultaneous axially viewed ICP-OES following U.S. EPA guidelines.

备注

保障 每一次分析

合适的工具和可信赖的伙伴是您信心的源泉。为了给您每一次分析提供更好的选择，安捷伦带来了广泛的先进样品前处理产品、气相色谱柱和液相色谱柱。我们的全球销售网络能够保障您所需产品的快速供应。并且当您面临挑战的时候，安捷伦的技术支持团队还能帮助您找出答案。

The Measure of Confidence



免费客户服务热线：800-820-3278

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012



获取应用简报并浏览安捷伦液相色谱、气相色谱和样品前处理产品系列。

请访问 agilent.com/chem/confidence8

用您的智能手机进行扫描，获取产品选择指南。



Agilent Technologies

了解详细信息

www.agilent.com/chem/environmental

在线购买

www.agilent.com/chem/store

美国和加拿大

agilent_inquiries@agilent.com

本资料中涉及的信息、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, 2012
2012年9月30日印刷
5991-1245CHCN

The Measure of Confidence



Agilent Technologies