



电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)

应用电子手册



Agilent Technologies

目录

安捷伦的 5110 ICP-OES	3
同步垂直双向观测工作原理	4
使用高级阀系统提高分析效率	5
测定复杂样品	6
简化方法开发	6
安捷伦原子光谱系列产品	7
环境应用	8
Agilent 5100 SVDV ICP-OES 依照 US EPA 6010C 方法对环境样品进行高通量、低成本分析	9
使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 ICP-OES 遵循 US EPA 200.7 方法对水中痕量元素进行超快速测定	16
食品和农业应用	22
使用配备 MSIS 附件的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 同时测定鱼肉样品中的氯化物和非氯化物元素	23
使用 Agilent 5100/5110 ICP-OES 和 MPP 化学计量学软件对威士忌进行元素分析	28
使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 安装的高级阀系统对土壤提取物进行超快速分析	35
使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 测定 DTPA 提取土壤中的营养元素	39
使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 ICP-OES 进行植物营养元素分析	45
使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 分析牛肝	50
根据中国标准方法使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析奶粉	54
地球化学、采矿与矿物行业应用	58
使用 Agilent SVDV ICP-OES 测定地质样品中的稀土元素	59
采用 GB/T 20125-2006 标准和 Agilent 5100 ICP-OES 双向观测模式对钢及其合金进行分析	64
使用 5100 SVDV ICP-OES 对地化样品中的碱金属进行超快速测定	69
能源与化工应用	74
使用配备高级阀系统的 Agilent 5110 垂直观测 (RV) ICP-OES 提高测定油类样品中金属的分析效率	75
使用配备氧气进样和温控雾化室的 Agilent 5100 ICP-OES 对汽油进行多元素测定	80
依据标准方法，使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 对乙醇燃料进行分析	85
使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析生物柴油（遵循 ASTM D6751 与 EN 14214）	89
使用 Agilent 5100 垂直观测 (RV) ICP-OES，根据 ASTM D5185 方法提高油样中金属测定的分析效率	94
使用 Agilent 5100 ICP-OES 分析浓盐水中的四种元素 (Ca、Mg、Si 和 Sr)	99

ICP-OES 应用电子手册

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

安捷伦的 5110 ICP-OES



5110 仪器独特的设计首次引入了同步垂直双向观测的概念。大多数市售 ICP-OES 仪器可以选择用等离子体的轴向或径向观测。观测类型的选择取决于元素的含量和样品基质。双向观测 ICP 仪器在轴向或径向都可以进行观测。大部分这种类型的仪器需要人为设定一系列的测定程序，选择哪些元素在轴向模式下测定，哪些元素在径向模式下测定。某些系统还使用两个狭缝，分别在各个模式下测量短波长和长波长，使得每个样品最多需要连续测量四次，降低了样品通量。

5110 SVDV ICP-OES 的设计无需在两个观测方向各测一次，每个样品仅需一次测量即可。为达到此目的，仪器使用了安捷伦设计的智能光谱组合技术 (DSC)。此光学元件能够在一次读数过程中同时获得轴向和径向的等离子体观测数据。轴向的光通过 DSC 的一侧反射到检测器上，径向的光穿过 DSC 反射到探测器上（参见右图）。这样就能以更快的时间获得准确的结果¹。

Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 将速度与分析性能完美结合，使您鱼与熊掌兼得。

5110 仪器的设计还提供了诸多优势，包括：

大幅提高分析效率

- 通过使用可选的高级阀系统 (AVS) 6/7，降低每次分析的成本并使分析效率提高一倍
- 一次读数测量所有波长
- VistaChip II 检测器无需气体吹扫，可快速启动分析工作，预热时间极短且无吹扫气体的消耗

出色的性能

- 使用垂直炬管系统对复杂样品进行准确灵敏的分析，包括挥发性有机溶剂高基质样品
- 通过分析过程中精准的气泡注入控制，可选的高级阀系统能够有效缩短样品提升、稳定时间和清洗延时，从而实现高精度的分析
- 固态 RF 射频发生器系统提供稳定的等离子体，可获得长期的分析稳定性

减少气体消耗

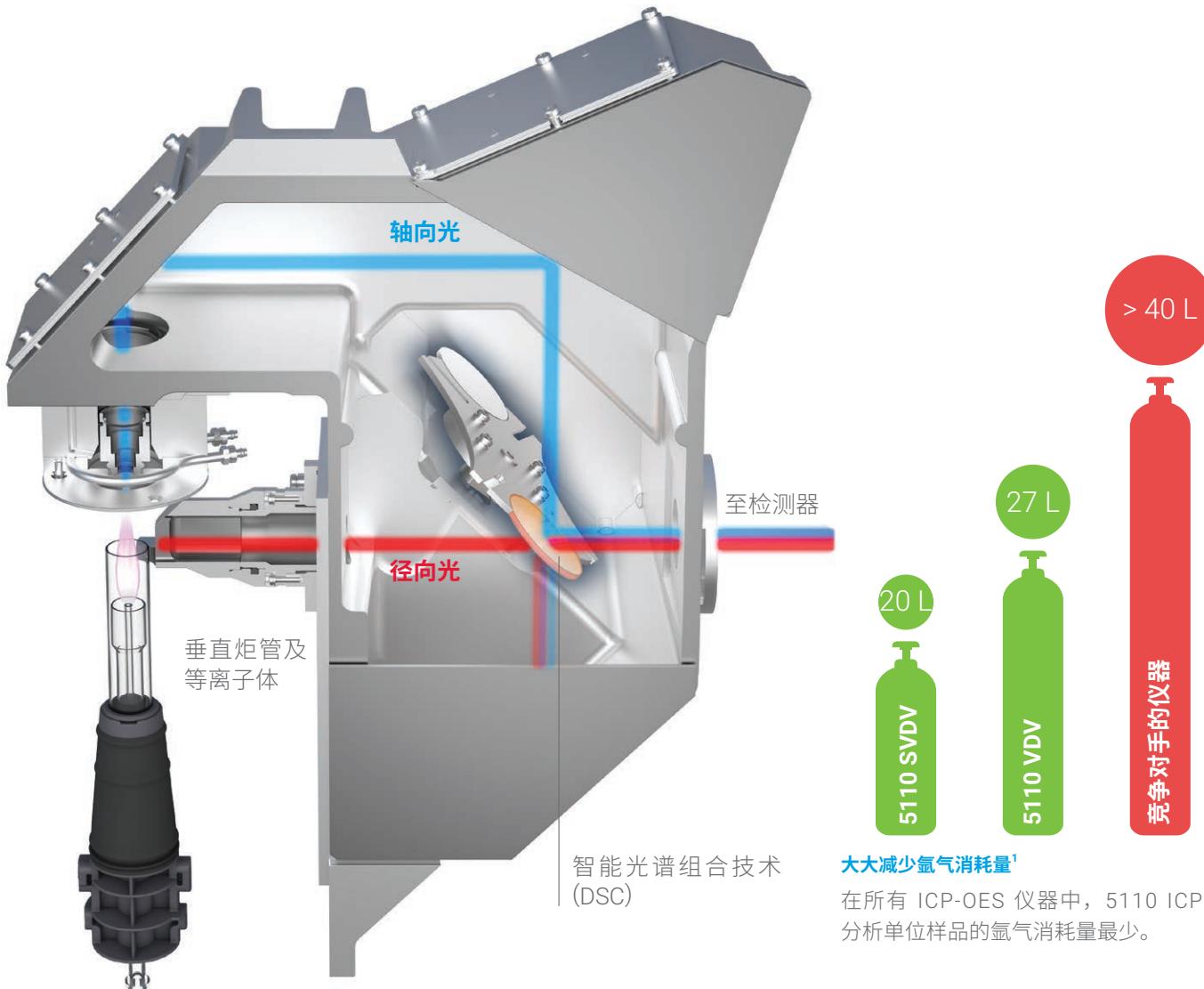
- 由于分析时间更短，每个样品使用的气体可节省 50%（与其他 ICP 相比）

简单易用

- 直观的软件和即插即用的硬件简化分析过程，即使对于没有经验的操作人员亦是如此

同步垂直双向观测工作原理

5110 SVDV ICP-OES 只需一次测量即可获得样品中所有观测模式的结果。智能光谱组合技术 (DSC) 能够在一次读数过程中同时获得轴向和径向的等离子体观测数据。因此，5110 仪器比其他 ICP-OES 仪器的样品测量速度快 55%，节省了 50% 的气体。



1. 分析速度和气体消耗量图示来源于同竞争对手系统的对比，基于公开的应用数据。请参阅安捷伦应用简报 5991-4821CHCN (按照美国 EPA 200.7 方法对水中的痕量元素进行超快速测定)

ICP-OES 应用电子手册

> 返回目录
> 搜索整个文档

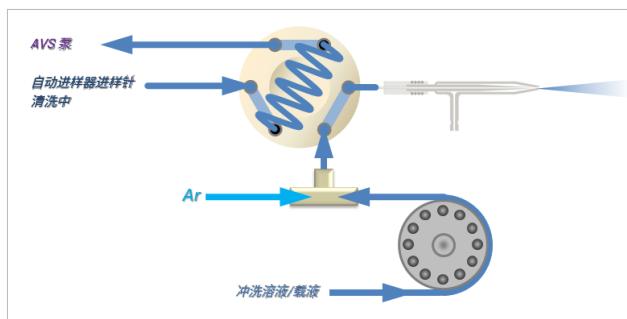
使用高级阀系统提高分析效率



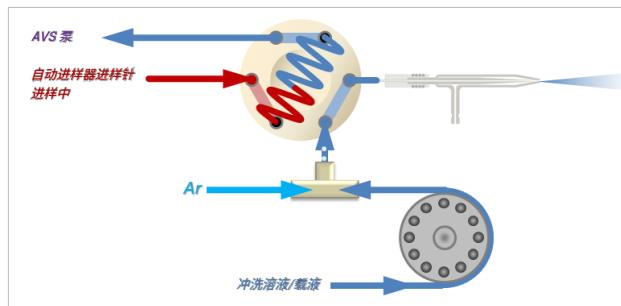
AVS 6/7 是 5110 ICP-OES 仪器的可选附件。它具有独特的 6 或 7 通切换阀（第 7 个端口用于内标校正）和用于在定量环中快速加载样品的高速正排量泵。精准氩气气泡注入控制缩短了样品提升延迟并几乎免去了冲洗时间，便于实现高通量样品分析。

AVS 可使您的样品通量增加一倍同时减少超过 50% 的氩气消耗量。

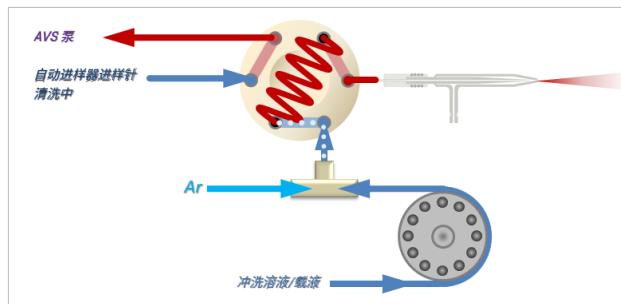
工作原理



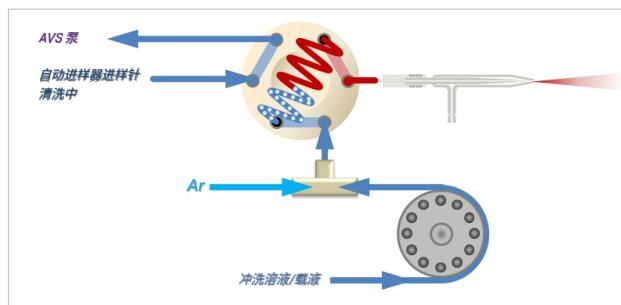
1. AVS 处于待机模式



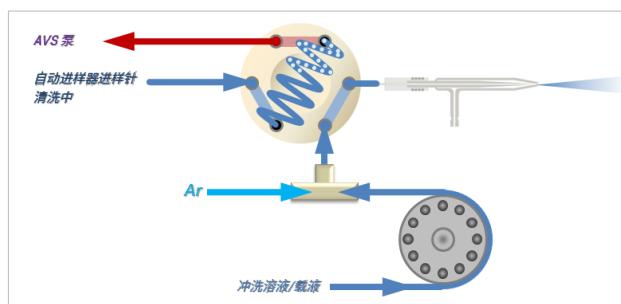
2. 载样, 约 5 s



3. 稳定 (约 3 s) 和气泡注入



4. 分析测量

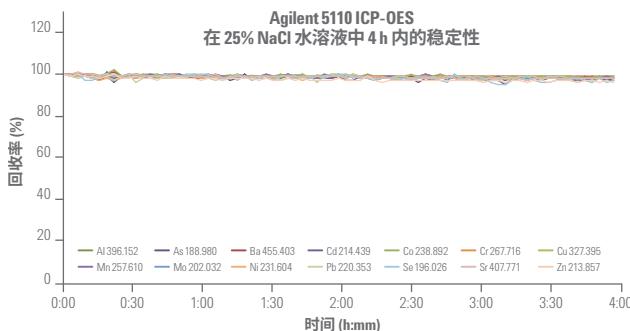


5. AVS 返回待机模式

测定复杂样品

具有高浓度溶解态固体的样品，例如，通过 ICP-OES 测量地质样品或含有机溶剂的样品往往十分困难。5110 仪器使用了若干设计概念，旨在减少此类样品相关的问题，包括：

- 使用垂直方向的等离子体炬管，在检测高达 25% TDS 复杂样品时获得稳定准确的测量结果。可获得高样品通量，同时减少清洁时间、停机时间和对备用炬管的需求
- 先进的固态 RF 发生器电源系统设计，支持可靠、稳定、免维护的等离子体运行，即使棘手样品也是如此
- 提供为有机溶剂、高盐/基质样品和含氢氟酸 (HF) 样品而设计的各种优化炬管和样品引入工具包



上图显示了 25% NaCl 溶液中各元素的回收率。所有元素在 4 小时内均表现出良好的稳定性，在未经内标校准的情况下所得到的 RSD < 1.3%。这种出色的稳定性归功于 5110 仪器中的垂直炬管和强大的固态射频系统。

简化方法开发

创建新的 ICP 方法是一项艰巨的任务。应该选择哪条发射谱线？应该使用哪种等离子体观测模式？如何克服基质效应？如何获得所需的精度？

5110 让您的方法设置变得更轻松。内容包括：

- 同步双向观测模式，无需为运行每个元素选择正确的等离子体模式。仅需选择元素和波长，仪器即可完成剩余的测量工作
- 简便易用、针对特定应用设计的软件工具，可自动加载预设方法，无需繁琐的方法开发、对齐，而只需简单的培训，即可快速开展分析操作
- 拟合背景校正和 FACT 谱图解卷积等软件算法可提供准确、可靠的结果，即使研究复杂基质时亦是如此
- 在 IntelliQuant 模式下，样品分析过程中可同时进行额外的全波长扫描。这有助于实现所有分析物的快速定性与半定量分析，使您能够更快速地筛查样品。了解样品中的元素性质也可简化方法开发。您可对用于分析的波长进行回顾性修改，以便处理超范围结果和光谱干扰
- MultiCal 模式可监测每个元素的两个或多个特征波长结果，增加不同波长之间的数据比对，提升数据结果的准确性，并能扩展测量范围

ICP-OES 应用电子手册

> 返回目录
> 搜索整个文档

安捷伦原子光谱系列产品

安捷伦在原子光谱创新方面一直引领着行业发展。种类齐全、值得信赖的安捷伦原子光谱仪器可覆盖 AA、ICP-OES 和 ICP-MS 的绝大部分应用，同时我们特有的 MP-AES 和 ICP-MS/MS 为您的实验室带来了新的可能。



原子吸收光谱 (AA)

- 系统成本低
- 分析效率：低-中
- GFAAS 达到 ppt 水平，FAAS 达到高 ppb 至百分水平
- FAAS 和石墨炉可分别应对 3% 左右和高达 30% 的总溶解态固体

安捷伦原子吸收包括火焰和石墨炉型号。低成本的火焰原子吸收具有独特的快速连续分析能力，操作简单且灵敏度非常高，而 GFAAS 具有高灵敏度和准确的塞曼背景校正功能，可用于复杂的样品分析。



微波等离子体原子发射光谱 (MP-AES)

- 分析效率：中-高
- 分析范围从中等 ppb 到百分水平
- 运行成本低
- 可耐受总溶解态固体量约 3%

安捷伦 MP-AES 利用空气运行，帮您全面节约成本。MP-AES 提供准确可靠的性能。



电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)

- AVS 6/7 高级阀系统提高了分析效率（每个样品用时不到 30 秒）
- 分析范围从低 ppb 到百分水平
- 可耐受总溶解态固体量高达 30%

安捷伦 ICP-OES 系列是高效的 ICP-OES。采用垂直炬管，双向观测的设计，具有出色的灵敏度和超高基质耐受能力。



电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 和 ICP-MS/MS)

- 结合 ISIS 3 附件实现高分析效率（每个样品用时不到 60 秒）
- 分析范围从低 ppq 到百分水平
- 可选的超高基质引入 (UHMI) 可耐受高达 25% 的总溶解态固体

安捷伦的 ICP-MS 系列包括适用于常规分析的仪器以及具有出色检测限、更宽动态范围和高基质耐受性的高性能仪器型号。

采用 MS/MS 模式的安捷伦 ICP-MS/MS 可为高级应用提供极高准确度。



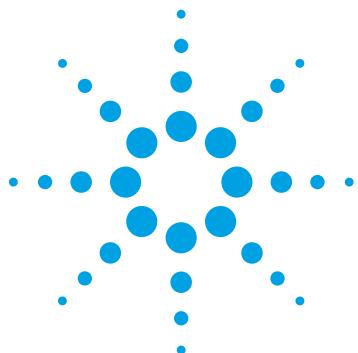
环境应用

为应对日益严峻的监管和预算挑战，环境实验室必须提供比以往更快、更可靠、更经济的准确结果。

安捷伦的 5110 ICP-OES 仪器如下解决环境实验室的特殊需求。

分析要求	5110 提供：
高样品通量	利用同步垂直双向观测系统并安装可选的全集成 AVS 6/7 高级阀系统，可在不到 30 秒的时间内测量样品。与传统双向观测 ICP-OES 仪器相比节省了 55% 的时间。
低分析成本	快速的样品分析可以减少高达 50% 的气体消耗，低功耗和低排放提取需求可以降低您的能源消耗成本。
优异的灵敏度	元素浓度测量从低 ppb 到百分级。
处理高基质样品的能力	垂直炬管提供可靠的样品分析，可耐受总溶解态固体量高达 30%，减少清洁维护时间、停机时间和备用炬管的个数。即插即用式炬管设计确保了出色的可重现炬管更换。
多名/不熟悉的操作人员也可轻松使用	直观的软件、一键式方法和自动算法可以执行背景和干扰校正，使样品测量更加简单。安捷伦的 IntelliQuant 功能可通过快速单次扫描，提供样品中多达 70 种元素的近似浓度。

- > [返回目录](#)
- > [搜索整个文档](#)



Agilent 5100 SVDV ICP-OES 依照 US EPA 6010C 方法对环境样品进行高通量、低成本分析

应用简报

环境

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

许多从事地下水、工业废水、土壤、污泥和沉积物等环境样品中元素分析的实验室操作 ICP-OES 以美国国家环境保护局 (US EPA) 6010C 方法作为指导原则。这些实验室期望提高样品通量并降低分析成本，但由于元素种类众多且在典型样品中的浓度各不相同，因此使用光谱学技术难以达到目标。

配备垂直炬管的径向 ICP-OES 或双向观测 (DV) ICP-OES 通常用于测定复杂环境样品中的常量、微量和痕量元素。然而，Agilent 5100 ICP-OES 独特的同步垂直双向观测 (SVDV) 构造能确保仪器在最适合特定应用的模式下运行（轴向、径向、垂直双向观测或同步垂直双向观测），为建立方法和应用要求提供充分的灵活性 [1]。



Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证



Agilent Technologies

环境应用

本研究采用在 SVDV 观测模式下运行的 Agilent 5100 ICP-OES，依照 6010C 方法对河床污泥有证标准物质中的常量、微量和痕量元素进行了分析。将 Agilent SVS 2+ 切换阀系统与 ICP-OES 配套使用，以提高样品通量并减少每个样品的氩气消耗量。6010C 方法是一套基于性能的指导原则，用于分析土壤、污泥和沉积物中的 31 种元素。6010C 方法要求 5100 SVDV ICP-OES 满足校准有效性、线性动态范围 (LDR)、方法检测限 (MDL) 以及光谱干扰检测 (ISC) 的性能标准。

实验部分

仪器

配备二色性光谱组合器 (DSC) 技术的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 用于完成所有测定。DSC 能够将等离子体轴向和径向发射光组合同步导入多色器，并在单次读数中测量出所有波长对应的信号，从而缩短分析时间。仪器配备的标准进样系统包括 SeaSpray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和标准 1.8 mm 双向观测炬管。仪器的即插即用炬管载架可自动完成炬管定位并连接气体，任何操作者都能实现快速启动，重现性好。

配备 SVS 2+ 切换阀的 SPS 3 自动进样器将样品输送至 ICP-OES。新型 SVS 2+ 是一个 7 通切换阀，通过减少样品吸入、稳定和冲洗延迟来提高 5100 ICP-OES 的分析效率。SVS 2+ 包括一个正向置换泵，其转速高达 500 rpm，可将样品快速输送通过样品环。它还配备了一个气泡注射管，用于减少样品用量并改善样品冲洗过程。3 秒的冲洗有助于洗出铁、铝和钙等高浓度元素。仪器运行条件如表 1 所示，SVS 2+ 设置如表 2 所示。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 运行参数

参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	2
样品吸入延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	3
快速泵 (80 rpm)	是
背景校正	左侧和/或右侧背景校正
RF 功率 (kW)	1.4
雾化器流量 (L/min)	默认 (0.70)
等离子体流量 (L/min)	默认 (12.0)
辅助气流量 (L/min)	默认 (1.0)
观测高度 (mm)	默认 (8)

表 2. SVS 2+ 运行参数

条件	设置
定量环吸入延迟时间 (s)	5
进样泵泵速 (添满, rpm)	400
进样泵泵速 (进样, rpm)	150
样品定量环体积 (mL)	1.0
样品停留时间 (s)	4.5
气泡注射时间 (s)	4.8

样品前处理

用于检验分析质量的“国际土壤分析交流”(ISE) 河床污泥标准物质 859 来自荷兰德比尔特，专为瓦赫宁根分析实验室评估项目 (WEPA) 能力计划而制备。

实验采用 Milestone UltraWave 对样品进行微波消解。依据 US EPA 3051A 方法（水溶液样品和萃取物的微波辅助酸消解）对每个样品进行萃取（而非完全分解）。准确称量约 0.5 g 样品于微波容器中，然后加入 4.5 mL HNO₃ 和 1.5 mL HCl。微波加热条件如表 3 所示。容器冷却后，将消解溶液定量转移至容量瓶中，并用去离子水定容至 20 mL。最终的酸浓度为 30% 反王水 (R. AR)。对于每组测定样品，至少制备一份与样品酸含量相同的消解空白用于分析。每种样品平行制备三份。

表 3. 微波消解参数

参数	设置
程序升温时间 (min)	5.5
温度 (°C)	175
保持时间 (min)	4.5
总时间 (min)	10

校准标样溶液

校准标样由用于 US EPA 合同实验室项目 (CLP) 分析的 AccuStandard® 溶液配制而成。校准标样和质量控制 (QC) 溶液采用 $>18 \text{ MW/cm}^3$ 的去离子水稀释，并使其酸浓度与沉积物制备样品中的酸浓度 (30% v/v) 相匹配。另外，制备含 20 ppm Lu 和 5 ppm Y 的内标溶液，并使其酸浓度与样品酸浓度相匹配。

下文列出了建议用于方法 6010C 的元素混标，均由 CLP 多元素储备溶液和 CLP 单元素标准溶液制得。

- CLP Cal-1 Ca、Mg、Na、K
- CLP Cal-2 Cr、Mn、Ni、Zn
- CLP Cal-3 Al、Ba、Be、Co、Cu、Fe、V
- CLP Cal-4 As、Cd、Pb、Se、Tl
- CLP Cal-5 Sb
- CLP Cal-6 Hg、Ag
- CLP Cal-7 B、Mo
- CLP Cal-8 Ce、Li、P、Sn、Ti

分析序列

为验证 6010C 方法实施的准确度和精密度，在校准之后、运行过程中和运行结束时分别对 QC 样品进行分析。通过分析适当的标准物质来验证方法性能。下文概述了本研究中使用的典型分析序列：

- 使用空白和一个标准品对仪器进行校准
 - 通过分析初始校准验证 (ICV) 标准品对校准进行验证，该标准品采用购得的二级来源标准物质制备而成，其浓度接近校准范围的中点。ICV 标准品的可接受标准必须为每种元素已知值的 $\pm 10\%$ 。
- | | |
|-------------|-------------------------------------|
| CLP-ICV-01: | Ag、Ba、Be、Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Tl、Zn |
| CLP-ICV-02: | Al、As、Ca、Cr、K、Mg、Na、Sb、V |
| CLP-ICV-03: | Sb |
- 将试剂水酸化至与标准品和样品相同的酸浓度制备初始校准空白 (ICB)，并通过分析该空白对校准进行验证。校准空白结果必须小于方法检测限 (MDL) 的 2 - 3 倍。
 - 采用与校准标样相同的酸基质制备低含量校准验证 (LLICV) 标准品，并通过分析该标准品对校准范围下限（接近定量限）进行验证。ICV 标准品的可接受标准必须为每种元素已知值的 $\pm 30\%$ 。LLICV 的分析数据如表 6 所示。
 - 通过分析干扰检测溶液 (ICS) 验证干扰元素校正 (IEC's) 和背景校正，该溶液由已知浓度的以下干扰元素和所有目标元素制备而成：

环境应用

ICS A:	包含 250 mg/L 的干扰元素 Al、Ca 和 Mg，以及 100 mg/L 的干扰元素 Fe。
ICS AB:	包含相同干扰元素以及所有目标分析元素 (Ag、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V 和 Zn)。ICSAB 的测定值必须处于真值的 20% 以内。

- 每分析 10 个样品后，采用连续校准验证 (CCV) 标准品对校准进行验证，该标准品采用与校准标样相同的酸基质制备而成，浓度接近校准曲线的中点。

CLP-CCV-01:	Ag、Ba、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、V、Zn
CLP-CCV-02:	As、Cd、Pb、Tl
CLP-CCV-03:	Mo、B
CLP-CCV-04:	P、Ti、Ce、Li、Sn、Sr

- 将试剂水酸化至与标准品和样品相同的酸浓度制备连续校准空白 (CCB)，并在每分析 10 个样品后采用该空白对校准进行验证。校准空白结果必须小于 MDL 的 2 - 3 倍。

性能特征

依照 US EPA 6010C 方法，采用表 4 中列出的波长，对 31 种元素的初始性能参数进行测定。

方法检测限

按照方法 6010C 规定的程序，测定各个元素的 MDL，并将该值作为分析物可测量的最低浓度。对每种分析物加标浓度为仪器检测限 (IDL) 2 - 3 倍的溶液分析 10 次，并且每种分析物浓度的标准偏差乘以 3。将此步骤重复三次以确保获得较好的 MDL 估计值。表 4 所示的结果是分别在 3 天中进行的 3 次测定的平均值。所有波长下均获得了极低的 MDL。

线性动态范围 (LDR)

方法 6010C 要求建立每一波长下 ICP 线性范围的上限。当测定浓度小于真值 10% 以上时，则认为已超出上限。本实验对校准范围上限的标准品进行了制备与分析，并根据校准曲线对其进行定量（整个范围内三个标准品浓度的最小者）。LDR 结果如表 4 所示，计算值处于真值的 $\pm 10\%$ 以内。

表 4 中的结果表明，Na、K、Fe、Mg、Ca 和 Al 等元素均获得了良好的浓度上限。污泥、沉积物或土壤等棘手样品分析需要溶液中 Fe 的 LDR 高达 10000 mg/L。K 766 具有高达 1000 ppm 的良好线性范围，如图 1 所示。

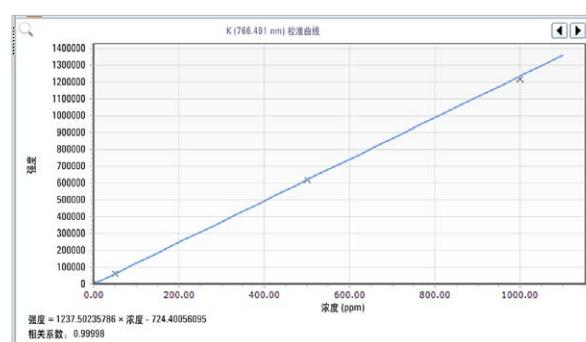


图 1. SVSD 模式下的 K 766.491 nm 校准曲线具有宽的线性范围

5100 ICP-OES 的 LDR 表明，它无需频繁稀释样品即可分析宽浓度范围内的元素。这使得分析人员能够进行单点校准，从而简化操作并提高分析效率。

表 4. 按照 EPA 6010C 方法指导原则测量的溶液中目标元素的 MDL ($\mu\text{g/L}$) 和浓度上限 (mg/L)

元素和波长	LDR (mg/L)	MDL ($\mu\text{g/L}$)
Ag 328.068	50	0.48
Al 308.215	2000	3.6
As 188.980	50	4.6
B 249.678	200	0.81
Ba 233.527	50	0.18
Be 313.042	5.0	0.04
Ca 318.127	1000	5.9
Cd 214.439	25	0.35
Ce 446.021	100	2.3
Co 228.615	250	0.54
Cr 205.560	100	0.47
Cu 324.754	100	0.42
Fe 273.358	10000	53
Hg 184.887	250	1.4
K 766.491	1000	21
Li 610.365	50	0.31
Mg 279.078	1000	3.5
Mn 257.610	50	0.08
Mo 202.032	50	0.48
Na 588.995	1000	50
Ni 231.476	100	3.7
P 213.618	500	6.3
Pb 220.353	200	3.1
Sb 206.834	200	4.0
Se 196.026	25	5.1
Sn 189.925	100	3.8
Sr 421.552	2.5	0.05
Ti 334.188	25	0.14
Tl 190.794	100	4.4
V 292.401	100	0.73
Zn 213.857	20	0.22

结果与讨论

样品分析

Agilent 5100 SVDV ICP-OES 用于分析沉积物标准物质 WEPAL-ISE 859。尽管样品和标准品基质匹配，但仍需要使用内标提高准确度。内标 Lu 261.541 和 Lu 547.668 用于校正由 DSC 选择以待进行轴向测量的谱线，而 Y 488.368 用于校正由 DSC 径向测量的元素，尤其是 Na 和 K。

CRM 的分析结果如表 5 所示。3 天内 3 次重复测定结果的平均值表现出良好的回收率。

快速自动曲线拟合 (FACT) 用于校正 Li 610.365 中的 Ca 干扰。

表 5. 5100 SVDV ICP-OES 测量 CRM WEPAL-ISE 859 河床污泥中元素的回收率，一次分析即可完成所有分析物的测定

元素和波长	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	SD	%回收率
Ag 328.068	(4.68) ^{Inf}	4.70	0.154	101
Al 308.215	28000	27572	0.287	101
As 188.980	38.0	40.0	0.624	107
B 249.678	(29.3) ^{Inf}	29.6	0.045	102
Ba 233.527	(466) ^{Inf}	473	0.027	102
Be 313.042	(1.59) ^{Ind}	1.58	0.025	99
Ca 318.127	31000	31442	1.87	102
Cd 214.439	6.29	5.91	0.031	96
Ce 446.021	(38.9) ^{Inf}	37.4	0.350	97
Co 228.615	13.4	13.6	0.099	100
Cr 205.560	124	129	0.078	104
Cu 324.754	127	129	0.079	101
Fe 273.358	37300	38068	7.51	102
Hg 184.887	1.86	1.81	0.250	97
K 766.491	4560	4502	5.67	99
Li 610.365	(32.2) ^{Inf}	34.5	1.44	107
Mg 279.078	6980	7129	0.574	102
Mn 257.610	847	830.6	0.020	98
Mo 202.032	(1.91) ^{Ind}	1.85	0.154	97
Na 588.995	432	436	37.61	101
Ni 231.476	59.3	60.5	103	102
P 213.618	3810	3727	102.70	98
Pb 220.353	192	176	3.680	92
Sb 206.834	(2.18) ^{Inf}	2.05	0.033	94
Se 196.026	(1.59) ^{Ind}	1.59	0.130	100
Sn 189.925	(21.2) ^{Inf}	19.6	0.366	92
Sr 421.552	(131) ^{Inf}	134	2.67	103
Ti 334.188	(339) ^{Ind}	358	20.54	106
Tl 190.794	(1.19) ^{Inf}	1.21	0.061	101
V 292.401	(50.8) ^{Ind}	50.9	0.816	100
Zn 213.857	816	800	10.6	98

^{Inf} 即信息性数值，根据 8 个以下变异系数高于 50% 的结果得出。

^{Ind} 即指示性数值，根据 8 - 16 个变异系数介于 25% 和 50% 之间的结果得出。

环境应用

良好的回收率表明，5100 SVDV 能够在单次样品测定中对宽浓度范围内的元素进行测定。使用 DSC 可对 Na 和 K 等高浓度元素进行径向测量，而对 Hg、As 和 Se 等痕量元素进行轴向测量。

低含量定量验证 (LLQC) 标准品

单个校准标样和空白用于建立校准曲线，低含量校验标准品 (LLICV 和 LLCCV) 则用于对校准曲线进行验证。LLQC 标准品的可接受标准必须在 $\pm 30\%$ 以内。LLICV 的分析数据如表 6 所示。本研究获得的回收率均处于所要求的限值以内。

表 6. LLICV 标准品的分析数据

元素和波长	测定值 (mg/L)	%回收率
Ag 328.068	0.020	98%
Al 308.215	0.020	100%
As 188.980	0.019	96%
B 249.678	0.018	92%
Ba 233.527	0.020	100%
Be 313.042	0.020	98%
Ca 318.127	0.194	97%
Cd 214.439	0.019	96%
Ce 446.021	0.023	116%
Co 228.615	0.019	95%
Cr 205.560	0.020	99%
Cu 324.754	0.019	93%
Fe 273.358	0.218	109%
Hg 194.164	0.021	107%
K 766.491	0.182	91%
Li 610.365	0.019	96%
Mg 279.078	0.019	96%
Mn 257.610	0.021	107%
Mo 202.032	0.017	85%
Na 588.995	0.225	112%
Ni 231.476	0.023	117%
P 213.618	0.022	108%
Pb 220.353	0.021	103%
Sb 206.834	0.020	99%
Se 196.026	0.020	99%
Sn 189.925	0.021	104%
Sr 421.552	0.022	108%
Ti 334.188	0.020	101%
Tl 190.794	0.020	99%
V 292.401	0.020	98%
Zn 213.857	0.020	99%

干扰检测溶液 (ICS)

河床污泥可能含有高浓度未知元素，这些元素可能导致需要鉴别的谱图发生重叠。ICP Expert v7 软件根据分析物和干扰溶液的分析结果自动计算 IEC 因子。随后，将这些校正因子自动应用于每个样品的分析中。本研究对 ICSA 和 ICSAB 两种校验溶液进行了分析。标准品的测定值（表 7）均处于所要求的真实浓度限值的 $\pm 20\%$ 以内。

表 7. ICSA 和 ICSAB 标准品的分析数据

元素和波长	ICSA (mg/L)	ICSAB (mg/L)	实际值	%回收率
Ag 328.068	<MDL	2.05	2.00	103
Al 308.215	244	247	250	99
As 188.980	<MDL	0.995	1.00	99
Ba 233.527	<MDL	0.548	0.50	110
Be 313.042	<MDL	0.516	0.50	103
Ca 318.127	261	264	250.00	105
Cd 214.439	<MDL	1.01	1.00	101
Co 228.615	<MDL	0.481	0.50	96
Cr 205.560	<MDL	0.526	0.50	105
Cu 324.754	<MDL	0.544	0.50	109
Fe 273.358	100	102	100	102
Mg 279.078	260	263	250	105
Mn 257.610	<MDL	0.536	0.50	107
Ni 231.476	<MDL	0.972	1.00	97
Pb 220.353	<MDL	0.474	0.50	95
Sb 206.834	<MDL	6.19	6.00	103
Se 196.026	<MDL	0.547	0.50	109
Tl 190.794	<MDL	0.951	1.00	95
V 292.401	<MDL	0.496	0.50	99
Zn 213.857	<MDL	0.970	1.00	97

长期稳定性

每分析 10 个样品后，对某种标准参考物质分析 8 小时，以此测定仪器的长期稳定性。5100 SVDV ICP-OES 在 8 小时内表现出良好的稳定性，所有元素的回收率均处于真值的 10% 以内。在运行期间，除了 Hg 和 Sb 的 RSD 略高（分别为 2.3% 和 2.0%）外，其他所有元素的 RSD 值均小于 1.5%。图 2 表明，8 小时序列运行期间，所有元素的条件均保持稳定。

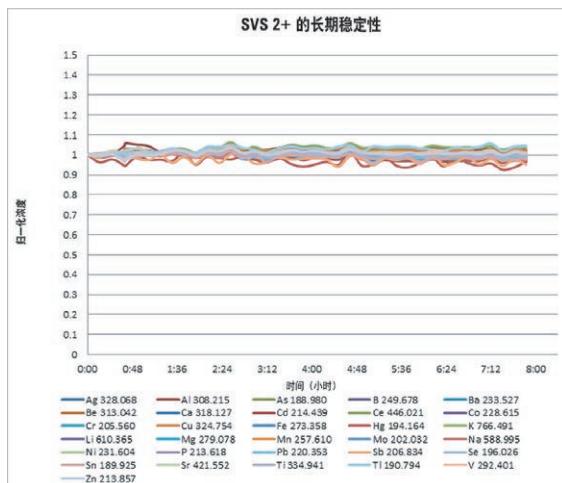


图 2. 配备 SVS 2+ 阀的 5100 ICP-OES 依照 EPA 6010C 方法测定的元素稳定性

在 27 MHz 下运行的固态 RF (SSRF) 系统以及 5100 的垂直炬管位置提供良好的等离子体稳定性和长期稳定性，尤其适用于极具挑战性的污泥样品。确保高重现性炬管定位的即插即用垂直炬管与质量流量控制器控制了所有等离子体气体，同时保证了长期操作的仪器稳定性。长期稳定性意味着减少样品的重复分析次数和成本高昂的 QC 分析，从而提高分析效率。

高样品通量和低氩气消耗量

遵循 US EPA 方案的分析序列耗时长，因为必须要分析大量的 QC 溶液。本研究将 DSC 技术与 SVS 2+ 配合使用，将样品到样品的分析时间大大缩短至 60 秒。这相当于每小时可分析 60 个样品，或每天 8 小时可分析 480 个样品。这一方法的氩气总消耗量为每个样品 19 L。

高通量实验室通常在每个样品中测量 30 多种元素，并且每天分析数百、甚至数千个样品。与未配备 SVS 2+ 的 5100 VDV 相比，配备 SVS 2+ 的 5100 SVDV ICP-OES 与 SPS 3 自动进样器相结合，在相同分析中能够将样品到样品的典型测量时间缩短 73 秒 [2]。

Agilent 5100 ICP-OES 的高样品通量能力归功于：减少样品输送时间的优化定位后的进样系统、在单次测定中读取所有波长的快速 Vista Chip 2 检测器以及 SVS 2+ 切换阀系统。

结论

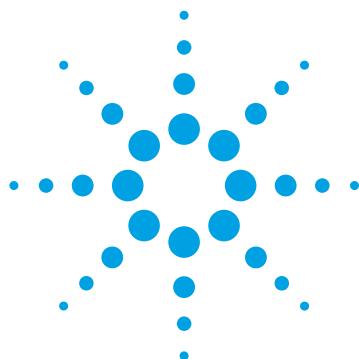
配备垂直炬管的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 具有依照 US EPA 6010C 方法测定复杂环境样品所需的稳定性和分析性能。与传统的 DV ICP-OES 相比，配备同步双向观测的 5100 SVDV 的独特构造显著改善了样品到样品之间的分析时间，从而提高了样品通量，并减少了氩气消耗量。SVS 2+ 切换阀系统进一步提高了样品通量，比传统进样系统缩短了 73 s。冲洗时间和样品分析时间均减少而不影响性能。

除了良好的 MDL、加标回收率、线性以及长期稳定性之外，样品到样品的分析时间仅为每个样品 60 秒。这意味着每天可以测定更多的样品，并将氩气消耗量减少至每个样品仅需 19 L。

配备创新型 SVS 2+ 的 5100 SVDV ICP-OES 是一套经济而高效的系统，适用于分析土壤、沉积物和污泥等多种环境类样品的实验室。

参考文献

- “垂直炬管的优势 — 快速提供准确结果，轻松应对复杂样品”，安捷伦出版物，(2014)，5991-4854CHCN
- Increase productivity for environmental sample analysis using the SVS 2+ Switching Valve System for Agilent 5100 SVDV ICP-OES (使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的 SVS 2+ 切换阀系统提高环境样品的分析效率)，安捷伦出版物，(2014)，5991-5990EN



使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 ICP-OES 遵循 US EPA 200.7 方法对 水中痕量元素进行超快速测定

应用简报

环境

作者

John Cauduro, Andrew Ryan

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

水质对各种生态系统的健康有着直接的影响，因此，监测水、废水以及固体废弃物中的污染物极为重要，往往需要受到严格的法规限制。ICP-OES 是一种行之有效的技术，也是许多采用美国环境保护局 (EPA) 方法（尤其是 200.7 法规——使用 ICP-AES 测定水、固体和生物固体中的金属和痕量元素）的环境实验室的主力工具。许多环境实验室每天需处理数百个样品，因此一直期望能够提高分析效率、降低操作成本，同时保持仪器稳定性、易用性和分析性能。

为了满足这些需求，安捷伦开发出了同步垂直双向观测 (SVDV) 5100 ICP-OES 系统，以垂直放置的等离子体炬，一次性读取全部波长的双向观测结果，从而大大提高了样品分析通量。达到分析速度更快，氩气的消耗更少的效果。实际应用上，采用新一代阀技术的 5100 SVDV 使样品传输速率比采用传统阀系统的双向观测 (DV) 仪器快 55%。这是因为传统 DV 需要进行多次读数（有时最多可能需要读取 4 次）才能同时得到水平和垂直等离子体观测结果。而且，5100 SVDV



Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证



Agilent Technologies

在对 EPA 200.7 法规方法进行对比性分析时，氩气的消耗量最多可降低 50%，而且运行时间更短，减少了对样品引入系统 (SIS) 和炬管的损耗。

创新的 SVS 2+ 切换阀系统是一种 7 通切换阀，与其前身相比，它的设置和操作更为简单，能够减少样品吸取量，缩短稳定时间和冲洗延迟时间，从而将 5100 ICP-OES 的分析效率提高了一倍多。SVS 2+ 可配合 SPS 3 自动进样器一起使用，它所包含的正向置换泵能够让样品快速流过样品定量环，而气泡注射器则有助于样品冲洗。

安捷伦推出的 5100 SVDV ICP-OES 拥有独特的智能光谱组合 (DSC) 技术，这意味着我们可以在通过垂直观测快速测定钠和钾等易电离元素 (EIE) 的同时，通过水平观测测定其他元素，一次读数即可同时测定 % 水平以及 ppb 水平的元素。之所以能实现这一卓越性能，是因为专利的 DSC 技术将垂直等离子体的水平和垂直全波段的光谱信号组合并以高速的 VistaChip II CCD 检测器在一次测量中同时读取。

5100 的垂直炬管可确保卓越的等离子体稳定性和长期稳定性，尤其是对于那些需要采用 200.7 法规进行分析的、极具挑战性的污泥和工业废液样品来说更是如此。有了 5100，我们可以减少样品及质量控制 (QC) 溶液的重复运行次数，从而大大提高样品分析通量。

为了让 5100 的操作尽可能简单，仪器采用了即插即用型的炬管，可自动完成炬管定位并连接气体，实现快速启动，确保操作人员之间以及实验室之间高重现性的炬管性能。此外，还可借助 ICP Expert 软件开发一系列包含预设方法模板（例如，符合 US EPA 200.7 方法要求）的软件程序，大大减少培训需求，确保快速启动。

本应用简报介绍了使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES，遵循 US EPA 指南 200.7 方法对水样 CRM 中的痕量元素进行超快速测定。

仪器

使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有的测量，该仪器采用了智能光谱组合 (DSC) 技术，可同时对垂直炬管的等离子体进行水平和垂直观测分析。样品引入系统由 Seaspray 雾化器、单通道玻璃旋流雾室、白色-白色泵管和标准 1.8 mm 中心管炬管组成。该仪器使用的固态 RF (SSRF) 高频发生器（频率为 27 MHz）可提供具有卓越长时间分析稳定性的等离子体。使用配有 SVS 2+ 切换阀的 SPS 3 自动进样器输送样品。SPS 3 配有内径 1.0 mm 的探针。仪器的操作条件见表 1，SVS 2+ 的设置见表 2。

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. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 仪器操作参数

参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	2
样品吸入延迟(s)	0
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	0
泵速 (rpm)	12
快速泵 (rpm)	关闭
RF 功率 (kW)	1.50
辅助气流量 (L/min)	1.0
等离子体气体流量 (L/min)	12.0
雾化气流量 (L/min)	0.7
观测高度 (mm)	5
背景校正	离峰背景校正

环境应用

表 2. SVS 2+ 切换阀系统设置

参数	设置
样品定量环体积(mL)	1.0
定量环吸入延迟时间 (s)	7.0
进样泵泵速 (rpm)——重新填充	355
进样泵泵速 (rpm)——移动	355
进样泵泵速 (rpm)——进样	100
样品停留时间 (s)	6.6
气泡注射时间 (s)	6.8

样品和标样制备

使用单元素标准品，以 1% HNO₃ 进行稀释配制标准系列溶液。以下列含痕量金属的饮用水 (TMDW) 有证参比物质 (CRM) 作为样品进行分析：TMDW-A 和 TMDW-B (高纯度标准品，美国南加州查尔斯顿)，对方法进行验证。

干扰校正

环境样品中含有多种浓度不一的元素。采用 US EPA 方法的实验室通常使用干扰系数校准法 (IEC) 技术来校正这些光谱干扰。但是，一些当地监管机构也认可安捷伦强大的光谱快速自动曲线拟合技术 (FACT)。在本文中，我们使用 ICP Expert 7 软件设置 IEC 因子。一旦确定下来 IEC 因子，可将它们存储在模板中并用于随后的分析。

结果和讨论

线性动态范围分析 (LDR)

5100 ICP-OES 中使用的 Vista Chip II 检测器的处理速度比 ICP-OES 中使用的任何电荷耦合器件 (CCD) 的速度都要快 (高达 1 MHz)，它能够降低出现像素饱和以及信号溢出的可能性，从而提供 8 个数量级的线性动态范围。SVDV 的同步水平和垂直信号测量也有助于提高每个分析物的上限浓

度，如果浓度超过这个上限，必须稀释样品方可报告结果。

表 3 中的结果表明 Na 和 K 的上限浓度非常出色，在分析时，DSC 选择通过垂直光来测定这两种元素，对于其他元素，尤其是 Mg、Ca 和 Al，DSC 则选择通过水平光来测定。线性范围内每个校准标样的最大误差不得超过 10%。

表 3. 5100 SVDV ICP-OES 的浓度上限。一次分析完成全部测量

元素	浓度上限 (ppm)
Ag 328.068	50
Al 308.215	200
As 188.980	50
B 249.772	200
Ba 493.409	25
Be 313.042	5
Ca 315.887	100
Cd 226.502	50
Ce 413.765	100
Co 228.616	100
Cr 205.552	50
Cu 324.754	100
Fe 259.940	50
K 766.491	200
Li 670.784	20
Mg 279.079	500
Mn 257.610	10
Mo 203.846	100
Na 589.592	500
Ni 231.604	50
P 214.914	500
Pb 220.353	200
Sb 206.834	200
Se 196.026	50
Si 251.611	200
Sn 189.925	100
Sr 421.552	2.5
Ti 334.941	25
V 292.401	100
Zn 213.857	10
Tl 190.794	100

方法检测限 (MDL)

根据 EPA 方法 200.7 修订版 5 (40 CFR, Part 136 附录 B, 9.2.1 节) 规定的程序测定每个元素的方法检测限 (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检测限的 3 ~ 5 倍。DSC 水平观测测定的元素 (例如: As、Pb 和 Se) 获得了出色的检测限。同时测定的 K 和 Na 的检测限则可媲美典型的垂直观测测定所获得的检测限。

表 4. 依据 EPA 方法 200.7 指南获得的方法检测限。一次分析获得全部 MDL

元素	MDL ($\mu\text{g/L}$)
Al 308.215	2.8
Sb 206.834	3.4
As 188.980	3.7
Ba 493.409	0.1
Be 313.042	0.04
B 249.772	0.9
Cd 226.502	0.2
Ca 315.887	4.7
Ce 413.765	3.7
Cr 205.552	0.5
Co 228.616	0.6
Cu 324.754	0.5
Fe 259.940	0.5
Pb 220.353	1.9
Li 670.784	0.1
Mg 279.079	4.6
Mn 257.610	0.1
Mo 203.846	1.2
Ni 231.604	0.9
P 214.914	8.2
K 766.491	21.6
Se 196.026	3.2
Si 251.611	1.4
Ag 328.068	0.4
Na 589.592	10.1
Sr 421.552	0.1
Ti 334.941	0.1
Tl 190.794	3.6
Sn 189.925	2.5
V 292.401	0.4
Zn 213.857	0.3

CRM 回收率

为了检验分析方法的准确性, 对两种 TMDM CRM 进行了分析。TMDW-A 和 TMDW-B 7 次分析的均值见表 5, 结果表明所有元素均获得了出色的回收率, 说明 5100 SVDV ICP-OES 能够通过水平观测分析痕量元素, 同时还可通过垂直观测测定高浓度的 Na 和 K。

样品通量

在分析全部元素时, 传统 DV 仪器需水平测定一次, 垂直再测定一次, 而 5100 SVDV ICP-OES 则可在一次测定中同时完成水平和垂直分析。

配合使用 5100 SVDV 和 SPS 3 以及 SVS 2+ 时, 每个样品的分析时间仅为 58 秒, 这意味着, 如果采用表 1 中的操作参数, 每个样品的氩气消耗量还不到 21 L。这样一来, 每天可以分析更多样品, 而且每个样品的氩气成本也大大降低了。为了分析全部元素, 传统 DV 系统每个样品需读数 2、3 甚至 4 次, 也就是说, 5100 的氩气消耗量比传统 DV 系统少大约 50%。

环境应用

表 5. 使用 5100 SVDV ICP-OES 分析饮用水 CRM 中的痕量金属元素时的回收率。一次分析完成全部测量

元素/波长 (nm)	CRM-TMDW-A				CRM-TMDW-B			
	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	实测值 ($\mu\text{g/L}$)	SD	回收率 (%)	标准值 ($\mu\text{g/L}$)	实测值 ($\mu\text{g/L}$)	SD	回收率 (%)
Al 308.215	125	131.0	15.7	105	125	125.2	4.8	100
Sb 206.834	55	55.7	1.7	101	55	55.3	3.5	100
As 188.980	55	58.0	2.3	105	10	10.4	2.7	104
Ba 493.409	500	493.9	6.8	99	500	483.3	7.9	97
Be 313.042	15	15.0	0.4	100	15	14.9	0.5	100
B 249.772	150	152.4	0.8	102	150	151.5	1.3	101
Cd 226.502	10	10.0	0.4	100	10	9.9	0.5	99
Ca 315.887	31000	31573	423	102	31000	31411	334	101
Cr 205.552	20	20.2	0.3	101	20	19.8	0.6	99
Co 228.616	25	23.9	0.5	96	25	23.4	0.4	94
Cu 324.754	20	18.8	0.1	94	20	19.1	0.3	96
Fe 259.940	90	98.0	6.4	109	90	95.1	1.9	106
Pb 220.353	20	20.4	1.0	102	20	19.8	0.6	99
Li 670.784	15	13.5	0.3	90	15	14.8	0.3	99
Mg 279.079	8000	8175	54.8	102	8000	8015	62.3	100
Mn 257.610	40	39.5	1.1	99	40	38.4	1.3	96
Mo 203.846	110	110.5	1.4	100	110	109.6	0.8	100
Ni 231.604	60	64.5	3.6	108	60	59.9	1.3	100
K 766.491	2500	2563	19.6	103	2500	2561	35.0	102
Se 196.026	11	11.3	1.3	103	11	11.4	1.8	103
Ag 328.068	2	1.9	0.2	94	2	1.8	0.2	91
Na 589.592	2300	2412	24.9	105	22000	22678	272	103
Sr 421.552	300	308.1	5.1	103	300	305.5	4.0	102
Tl 190.794	10	10.2	2.0	102	10	9.5	2.2	95
V 292.401	35	34.7	0.4	99	35	34.5	0.6	99
Zn 213.857	75	78.8	0.4	105	75	77.6	0.6	103

长期稳定性

为了测试长期稳定性，按照 US EPA 200.7 方法的规定，每 10 个样品运行一个仪器性能检测样品。5100 即插即用型的垂直炬管和质量流量控制器控制了全部等离子气体，可确保高重现性的炬管定位，从而保证了长期操作的仪器稳定性。图 1 充分证实了这一点。从图 1 可以看出，在整个工作表运行期间，所有元素的回收率均落在 $\pm 10\%$ ，% RSD 小于 1.3%，说明仪器在 12 小时内具有优异的长期稳定性。长期稳定性意味着可以大大减少昂贵的质量控制 (QC) 失败和重新分析。

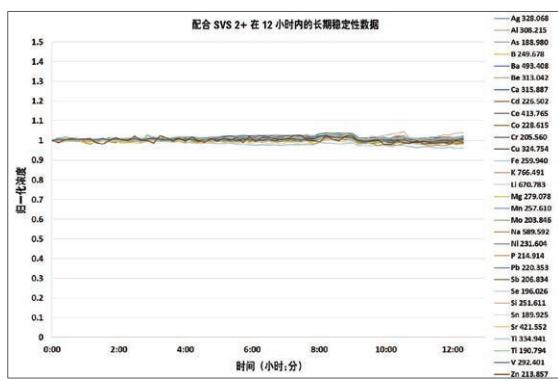


图 1. 长期稳定性 (分析时间为 12 小时)

结论

Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 结合 SPS 3 自动进样器和 SVS 2+ 切换阀，是采用 200.7 等 EPA 方法并追求高分析效率的环境实验室的理想选择。该仪器的样品测定时间降至 58 秒。这意味着每天可测定更多的样品，而且每个样品的氩气消耗量降低了 50%。

5100 SVDV 独特的智能光谱组合 (DSC) 技术能够在一次读数中选择并同时测定水平和垂直观测的等离子体，无需像上一代 DV 仪器一样进行多次读数，因此，5100 的分析速度比传统 DV 仪器要快 55%。

只需一次运行即可分析所有元素，而且均可获得低至 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 的出色方法检测限。两种 TMDW CRM 的 26 种元素均可获得了出色的回收率，而且所有元素在 12 小时内均获得了 %RSD 低于 1.3% 的稳定性。

本研究表明 5100 SVDV ICP-OES 可在极短的时间内提供准确度极高的结果。

食品和农业应用

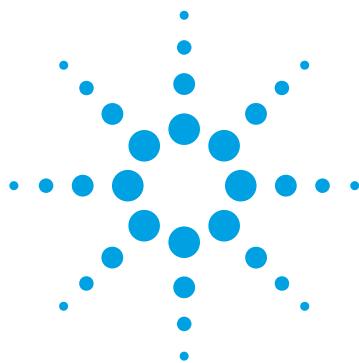
准确定量痕量金属不仅对食品安全至关重要，而且因为金属含量可用于确认原产地，还有助于鉴定食品原产地的标签虚假行为。

土壤、作物和肥料中常量和微量元素的定量是一种重要的诊断农学工具。

安捷伦的 5110 ICP-OES 仪器如下解决农学和食品实验室的特殊需求：

分析要求	5110 提供：
多名/不熟悉的操作人员也可轻松使用	直观的软件、一键式方法和自动算法可以执行背景和干扰校正，使样品测量更加简单。安捷伦的 IntelliQuant 功能可通过快速单次扫描，提供样品中多达 70 种元素的近似浓度。
高样品通量	利用同步垂直双向观测并安装可选的全集成 AVS 6/7 高级阀系统，可在不到 30 秒的时间内测量样品。与传统双向观测 ICP-OES 仪器相比节省了 55% 的时间。
低分析成本	快速的样品分析可以减少高达 50% 的气体消耗，低功耗和低排放提取需求可以降低您的能源消耗成本。
可靠的分析结果	冷锥接口可减少干扰，固态射频系统可为等离子提供动力，实现长期的分析稳定性。
处理高基质样品的能力	垂直炬管提供可靠的样品分析，使总溶解态固体量高达 30%，减少清洁维护时间、停机时间和备用炬管的个数。即插即用式炬管设计确保了出色的可重现炬管更换。

> 返回目录
> 搜索整个文档



使用配备 MSIS 附件的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 同时测定鱼样品中的氢化物和非氢化物元素

应用简报

食品安全

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

食品中各种元素（包括营养元素、微量元素和有毒元素）的检测是一类应用广泛的分析，对于确保这些产品的质量控制非常重要。

配备氢化物发生附件的 ICP-OES 通常用于测定食品中可形成氢化物的元素，与传统雾化技术相比，其性能更高，检测限更低。但是，同时测定氢化物和非氢化物元素的分析更耗时，也更复杂。本研究使用传统进样系统在一次分析中同时测定 Cd、Cr、Cu、Ni、Fe、Pb 和 Zn 等元素。然后，在安装氢化物发生附件的情况下测定 As、Se、Hg 和 Sn 等可形成氢化物的元素。对于日常需要同时分析样品中可形成氢化物的元素和不可形成氢化物的元素的实验室而言，在两种进样系统之间切换造成了大量的时间损失。



Agilent Technologies

食品和农业应用

安捷伦多模式进样系统 (MSIS) 是一套灵活的进样系统，可安装在 ICP-OES 上，用于氢化物和非氢化物元素的检测。该系统可在三种模式下运行：传统雾化模式、氢化物发生模式和双重模式。在双重模式下运行时，可同时测定氢化物和非氢化物元素，省去了复杂、耗时的进样系统更换过程，且不影响灵敏度，缩短了仪器停机时间。

Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 非常适用于食品检测实验室，可提供准确的结果、较快的分析速度和较低的运行成本。与使用水平炬管的大多数双向观测 ICP-OES 系统相比，稳定的垂直炬管提高了基质处理能力。这意味着可获得无与伦比的测量结果，只需较少的清洁和维护，并且能够延长炬管寿命。5110 SVDV ICP-OES 采用智能光谱组合 (DSC) 技术，该技术可在单次读数中采集等离子体的径向和轴向观测数据，有助于方法开发、缩短分析时间和减少氩气消耗。这使得 5110 SVDV ICP-OES 成为需要高通量和优异分析性能的食品检测实验室的理想选择。

为证实配备 MSIS 附件的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 的性能，本研究在单次分析运行中对鱼组织有证标准物质 (CRM) 中的各种氢化物和非氢化物元素进行了定量分析。

实验部分

仪器

所有测定均采用配备多模式进样系统 (MSIS) 附件和 SPS 4 自动进样器的 Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES。在双重模式下运行 MSIS，该进样系统由 SeaSpray 雾化器和带有内径 1.8 mm 中心管的炬管组成。

为测定 As、Se、Hg、Sn 和标准雾化元素，对实验条件进行了优化。所使用的仪器及方法参数如表 1 所示。

表 1. Agilent 5110 SVDV ICP-OES 仪器操作条件

参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	30
稳定时间 (s)	25
冲洗时间 (s)	50
泵速 (rpm)	25 (5 通道泵)
快速泵	关闭
RF 功率 (kW)	1.4
等离子体流速 (L/min)	12
雾化气流速 (L/min)	0.65
辅助气体流速 (L/min)	1
雾化样品管线	白色·白色
氢化物样品管线	黑色·黑色
氢化物还原物管线	黑色·黑色
背景校正	拟合

样品前处理

利用出自加拿大国家研究委员会（加拿大安大略省渥太华）的 DORM-4 鱼组织有证标准物质 (CRM) 对方法的准确度和精密度进行验证。称取约 0.2 g CRM 于微波容器中，加入 2.5 mL HNO₃ (69%) 和 1 mL H₂O₂ (> 30% w/v)。利用 Milestone UltraWAVE 单反应室 (SRC) 微波消解系统按照表 2 列出的加热条件对 CRM 进行消解。该系统同时用作微波腔和反应容器，可实现高温运行。由于使用 45 bar 的氮气压力对单反应室加压以确保消解完全，因此无需密封反应瓶。

微波消解后，将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，加入 1.25 mL HCl (32%) 进行酸化，并用 18.2 MΩ 的去离子水稀释至刻度。分析前，将该溶液静置至少 30 分钟。最终酸浓度为 5% HNO₃ 和 2.5% HCl。同时按照指定的微波消解程序得到试剂空白。

表 2. Milestone UltraWAVE 微波消解系统参数

参数	设置
程序升温时间 (min)	10
温度 (°C)	200
保持时间 (min)	10
程序降温时间 (min)	10
总时间 (min)	30

做样品加标实验以验证方法对 Sn 和 Pb 的分析性能，因为这两种元素的浓度接近 MDL (最低检测限)。用 1000 µg/L 标准溶液，分别在 1 µg/L 和 20 µg/L 对 Sn 和 Pb 进行加标实验。

校准标样和试剂

用 1000 mg/L 单元素储备液 (Merck, UK) 配制浓度分别为 5、20、50 和 100 µg/L 的一系列多元素工作标样。采用与样品相同的方式对标样进行处理，向其中加入预还原溶液 (如下所述)。工作标样用 5% HNO₃ 和 2.5% HCl 进行配制。

将 2% L-半胱氨酸和 4% 酒石酸用作预还原溶液，并在线添加，如图 1 所示。在制备预还原溶液时，将 20 mL 10% L-半胱氨酸溶液 (溶于 2% HCl 中) 加入 4 g 酒石酸中，再用去离子水定容至 100 mL。

利用硼氢化钠 (NaBH₄) 作为还原剂以生成气态金属氢化物。还原剂溶液包含溶于 0.5% NaOH (w/v) 的 1.5% NaBH₄ (w/v)，其中 NaBH₄ 用作还原剂，NaOH 用作稳定剂。

氢化物发生过程

在本研究中，氢化物发生过程包括两步：酸化和氢化物发生。

氢化物发生反应的效率取决于分析物的氧化态，在较低的氧化态下氢化物的发生效率更高。HCl 用于酸化样品并将氧化态的分析物还原 (如样品前处理过程中所概述)。

酸化后，将样品与还原剂溶液 (上述 NaBH₄ 和 NaOH 溶液) 混合。NaBH₄ 与酸反应生成氢，氢与低氧化态分析物形成氢化物 (例如，砷化氢 AsH₃ 和硒化氢 SeH₃)。

通过将含有 L-半胱氨酸和酒石酸的预还原溶液与样品在线混合，完成氢化物发生步骤。这样提高了氢化物发生过程的效率，改善了测定氢化物元素的灵敏度和传统雾化元素 (特别是 Cu) 的线性。

本应用中使用的 MSIS 的设置如图 1 所示。在双重模式下运行时，对于预还原溶液、样品 (传统雾化和氢化物发生样品)、还原剂和废液需要采用五通道蠕动泵。所有管线均不封闭，因此雾化样品和气态氢化物均由氩气带入等离子体中。

在 MSIS 设置中，用于额外溶液的管线以用于预还原溶液。该溶液与样品的混合发生于 MSIS 雾化室之前的一根长 FEP 样品毛细管中，该毛细管被制成线圈以有利于混合，如图 1 中的红色部分所示。

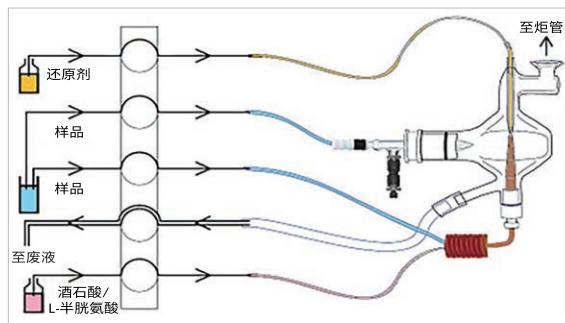


图 1. 用于双重模式的 MSIS 设置，包括在线预还原混合溶液

结果与讨论

CRM 回收率

在双重模式下利用 MSIS 通过单次测量来测定鱼组织 CRM 中的所有氢化物和非氢化物元素。此分析中一共测定 CRM 三次，并计算每种分析物的平均浓度、标准偏差和回收率。表 3 所示的值表明样品稀释了 250 倍。

鱼 CRM 中的 As、Se 和 Hg 等可形成氢化物的元素以及标准雾化元素的回收率结果处于标准值的 ±10% 以内。

Sn 和 Pb 的浓度接近 MDL，因此对 CRM 样品进行加标使其浓度分别达到 1 µg/L 和 20 µg/L。表 4 为鱼组织 CRM 中 Sn 和 Pb 的加标回收率，其中所有实测回收率均处于标准值的 ±10% 以内。

优异的回收率结果表明，MSIS 附件能够在使用标准雾化法测定的元素的同时通过氢化物发生法测定 As、Se、Hg 和 Sn 等元素，并在较宽的浓度范围内获得优异的回收率。这样在分析可形成氢化物的元素和不可形成氢化物的元素时，无需在不同的进样系统之间进行切换，可快速简便地进行食品样品的多元素分析。

食品和农业应用

表 3. DORM-4 鱼组织 CRM 中可形成氢化物的元素和不可形成氢化物的元素的回收率

元素与波长 (nm)	标准值 (mg/kg)	实测结果 (mg/kg)	平均回收率 (%)
As 188.980	6.87±0.44	6.88±0.38	100
As 193.696	6.87±0.44	6.84±0.38	100
Hg 184.887	0.41±0.036	0.392±0.012	95
Hg 194.164	0.41±0.04	0.380±0.007	92
Se 196.026	3.45±0.40	3.31±0.22	96
Sn 189.925	0.06±0.02	< LOQ	-
Cd 214.439	0.30±0.02	0.286±0.01	96
Cr 267.716	1.87±0.16	1.98±0.08	106
Cu 327.395	15.7±0.46	15.0±0.37	96
Fe 238.204	343±20	333±17	97
Mn 257.610	3.17±0.26	3.07±0.15	97
Pb 220.353	0.40±0.062	< LOQ	-
Ni 231.604	1.34±0.14	1.40±0.08	104
Zn 213.857	52.2±3.2	48.9±1.1	94

表 4. DORM-4 鱼组织 CRM 中 Sn 和 Pb 的加标回收率结果

元素与波长 (nm)	加标浓度 (μg/L)	样品浓度 (μg/L)	实测加标浓度 (μg/L)	SD (μg/L)	加标回收率 (%)
Sn 189.925	1.0	0.50	1.48	0.021	98
Pb 220.353	20	0.40	21.6	0.068	106

方法检测限 (MDL)

重复测定空白溶液 10 次（读数时间 20 秒），以此计算 3σ 方法检测限 (MDL)。该方法获得的 MDL 足以同时测定氢化物元素和非氢化物元素，并且还可通过调整各元素的化学反应来进一步改善 MDL。

在三个不连续的日期内测定 MDL 三次，结果如表 5 所示。所有波长下均获得了优异的 MDL。

结果表明，配备 MSIS 附件的 5110 ICP-OES 在同时测定低浓度 As、Se、Hg 和 Sn 等可形成氢化物的元素以及不可形成氢化物的元素时具有高灵敏度。

表 5. 使用 MSIS 在双重模式下测定氢化物和非氢化物元素的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 方法检测限

元素与波长 (nm)	MDL (μg/L)
As 193.696	0.17
As 188.980	0.14
Hg 194.164	0.01
Hg 184.887	0.08
Se 196.026	0.42
Sn 189.925	0.10
Cd 214.439	0.09
Cr 267.716	0.29
Cu 327.395	0.34
Fe 238.204	0.24
Mn 257.610	0.03
Ni 231.604	0.97
Pb 220.834	0.98
Zn 213.857	0.26

线性动态范围

所有元素的校准曲线均呈线性，相关系数大于 0.999，且每个校准点的校准误差小于 10%。表 6 汇总了所有元素的校准标样浓度范围以及获得的相关系数。图 2 为 As、Hg、Se 和 Sn 的校准曲线。这些结果表明配备 MSIS 附件的 5110 ICP-OES 能够使氢化物和非氢化物元素在宽校准范围内获得优异的线性。

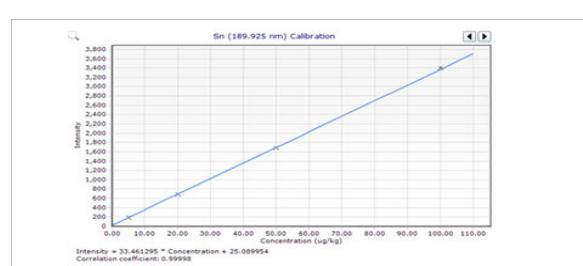
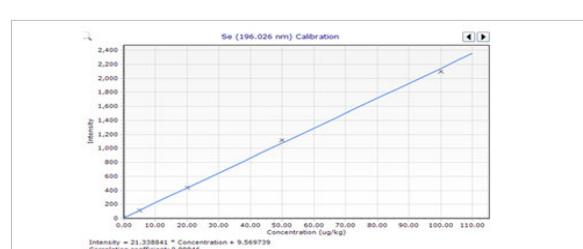
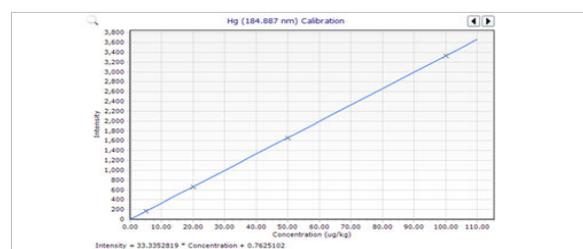
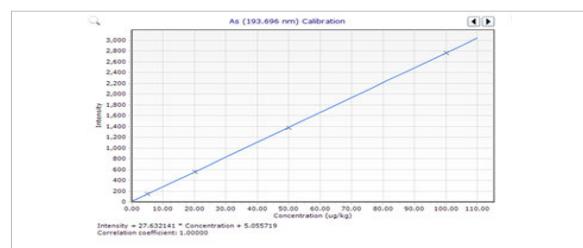
表 6. 使用 MSIS 在双重模式下获得的氢化物和非氢化物元素的校准曲线及相关系数

元素与波长 (nm)	标样浓度范围 (μg/L)	线性相关系数 (r)
As 188.980	0-100	0.99978
As 193.696	0-100	1.00000
Hg 184.887	0-100	1.00000
Hg 194.164	0-100	0.99994
Se 196.026	0-100	0.99946
Sn 189.925	0-100	0.99998
Cd 214.439	0-100	0.99994
Cr 267.716	0-100	0.99987
Cu 327.395	0-100	0.99969
Fe 238.204	0-100	0.99988

表续于下页...

...续表

Mn 257.610	0-100	0.99984
Pb 220.353	0-100	0.99962
Ni 231.604	0-100	0.99980
Zn 213.857	0-100	0.99986



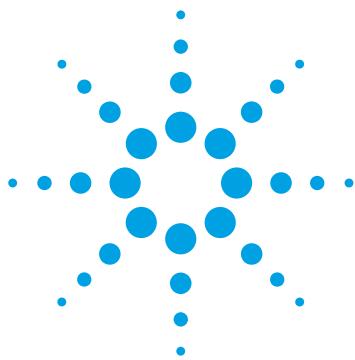
结论

本研究使用配备 MSIS 附件的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 通过单次分析运行对鱼组织 CRM 中的各种可形成氢化物的元素和不可形成氢化物的元素进行定量分析。配备 MSIS 的方法实现了更快的分析时间、更高的性能和简单可靠的操作。该设置非常适合用于大量食品样品的筛查，可满足通过氢化物发生法和标准雾化法同时对元素进行日常测定的日益严苛的要求。

本研究获得了以下几项重要发现：

- 使用双重模式 MSIS 设置使所有元素均获得了优异的准确度和精密度
- 通过氢化物发生法和传统雾化法测定的较宽浓度范围内的元素的回收率结果均处于标准值和加标值的 $\pm 10\%$ 以内
- 实现了高灵敏度、优异的线性和低检测限，表明 MSIS 附件即使在双重模式下运行也能获得较高的分析性能

图 2. As 193.696 nm、Hg 184.887 nm、Se 196.026 nm 和 Sn 189.925 nm 的线性校准曲线



使用 Agilent 5100/5110 ICP-OES 和 MPP 化学计量学软件对威士忌进行元素分析

食品鉴别

作者

Jenny Nelson¹、Greg Gilleland¹、
Helene Hopfer^{2,3,4} 和 Susan E.
Ebeler^{2,3}

1. 安捷伦科技有限公司, Santa Clara, CA, USA 应用：食品鉴别
2. 加州大学戴维斯分校葡萄栽培与葡萄酒酿造系, 美国加利福尼亚州
3. 加州大学戴维斯分校食品安全与测量机构, 美国加利福尼亚州
4. 宾夕法尼亚州立大学帕克分校食品科学系, 美国宾夕法尼亚州



前言

威士忌生产是一个利润丰厚的全球性行业，每年业务量达数十亿美元。世界上有 20 多个威士忌生产国家/地区，其中苏格兰以苏格兰威士忌引领市场，其次是美国、加拿大、爱尔兰和日本。在 200 多个爱好威士忌的国家/地区中，印度的消费量最大，是美国的三倍多。不出所料，印度已开始增加本国的烈酒产量 [1]。

威士忌的价值高度依赖于类型、品牌和传承、品质、酒龄和合法产品定义，因此，生产者迫切希望通过建立分析方法鉴别产品的独有特性，并通过保护其真实性以防欺诈行为。



使用原子光谱分析技术对葡萄酒和烈酒进行元素分析被广泛应用于区分不同的食品和饮料，因为产品中存在的元素根据地理、原材料、生产方法和储存等条件而各有不同。

由于其高灵敏度和广泛的多元素覆盖范围，ICP-MS 已成功地用于分析其他酒精饮料（如葡萄酒）的元素组成 [2]，并用于区分不同原产地以及加工地点的葡萄酒 [3, 4]。微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 也已经用于通过几种目标元素来分析葡萄酒 [5]。

本研究考察了 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 分析六种不同类型威士忌的适用性。还利用安捷伦的 Mass Profiler Professional (MPP) 软件对结果进行了分析。MPP 使用户能够以不同的方式显示数据，可以更轻松地对结果进行比较和解析。安捷伦的 5100/5110 ICP-OES 系列仪器提供的数据可通过 MPP 进行分析。本应用也适用于 Agilent 5110 ICP-OES。

实验部分

仪器

采用具备智能光谱组合 (DSC) 功能的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量。DSC 能够在单次读数中在整个波长范围内同时测量来自等离子体的轴向和径向观测发射光。5100 ICP-OES 使用垂直放置的炬管以及在 27 MHz 下运行的固态 RF (SSRF) 系统提供等离子体，具有有机样品分析所需的稳定性和可靠性。为保持充分的用户灵活性，5100 SVDV ICP-OES 也可以在垂直双向观测 (VDV) 模式、单径向观测 (RV) 和单轴向观测 (AV) 模式下运行。本研究选择后一种模式，因为仅需要对痕量元素进行分析。

Agilent 5100 SVDV ICP-OES 配备标准样品引入系统，其中包括玻璃同心雾化器、1.8 mm 炬管中心管和玻璃双通道旋流雾化室。通过 Agilent SPS 3 自动进样器输送样品。仪器操作条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 ICP-OES 操作参数

参数	设置
RF 功率 (kW)	1.20
辅助气流速 (L/min)	1.00
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.70
添加氩气/氧气	无
泵速 (rpm)	12
提升延迟 (s)	25 (快速泵开启)
冲洗时间 (s)	30 (快速泵开启)
稳定时间 (s)	15
读取时间 (s)	20
重复次数	3
观测模式	轴向
样品泵管	黑色/黑色
废液泵管	蓝色/蓝色
背景校正	拟合

样品和标样

本研究中采用的 69 种市售威士忌产品的详细信息列于表 2 中，其中包括 16 种波旁威士忌、8 种爱尔兰威士忌、9 种日本威士忌、1 种黑麦威士忌、33 种苏格兰威士忌和 2 种田纳西威士忌。所有样品平行配制三份，用 1% (v/v) 硝酸和 0.5% (v/v) 盐酸稀释 20 倍，使乙醇浓度降至 2%。

利用多元素校准标样 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 绘制表 3 所列所有元素的六点校准曲线，浓度范围为 0-1000 $\mu\text{g/L}$ 。所有标样均经过基质匹配 (1% HNO_3 、0.5% HCl、2% 乙醇，均为体积百分比) 以考虑样品稀释和基质干扰因素。每种元素平行分析三次。

食品和农业应用

表 2.69 种威士忌样品，包括编码、酒龄（如果已知）和酒精纯度。表中标出了同一酒厂的产品。表格中，33 种苏格兰威士忌“酒厂”列的括号内显示了地区

编码 ¹	酒龄 ²	酒精纯度	酒厂	编码 ¹	酒龄 ²	酒精纯度	酒厂	编码 ¹	酒龄	酒精纯度	酒厂 ³	编码 ¹	酒龄	酒精纯度	酒厂 ³
B1	7	107	D1	R1	12	80	D16	S1	10	86	D17 (A)	S19	12	86	D28 (C)
B2	8	80	D1	I1	N.A.	80	D9	S2	10	92	D18 (B)	S20	12	86	D29 (D)
B3	N.A.	90	D2	I2	N.A.	80	D10	S3	12	80	D19 (C)	S21	10	80	D30 (D)
B4	N.A.	100	D2	I3	N.A.	80	D11	S4	18	86	D19 (C)	S22	12	80	D31 (A)
B5	10	90	D2	I4	8	80	D12	S5	27	116	D19 (C)	S23	18	86	D31 (A)
B6	N.A.	86.6	D2	I5	N.A.	80	D12	S6	12	92.6	D20 (B)	S24	10	80	D32 (A)
B7	N.A.	100	D3	I6	12	115	D13	S7	12	86	D21 (B)	S25	16	80	D32 (A)
B8	12	86	D1	I7	15	92	D13	S8	N.A.	88	D22 (D)	S26	16	86	D33 (B)
B9	N.A.	101	D4	I8	12	92	D13	S9	10	80	D23 (D)	S27	10	80	D34 (B)
B10	N.A.	90	D5	J1	12	86	D14	S10	10	80	D23 (D)	S28	15	86	D34 (B)
B11	9	100	D1	J2	12	86	D14	S11	12	80	D24 (E)	S29	12	80	D35 (E)
B12	N.A.	114	D4	J3	N.A.	96	D15	S12	15	92	D24 (E)	S30	12	80	D36 (D)
B13	N.A.	90.2	D6	J4	N.A.	110	D15	S13	12	80	D25 (E)	S31	16	80	D37 (A)
B14	N.A.	90.4	D7	J5	10	90	D16	S14	10	80	D26 (E)	S32	15	92	D38 (F)
B15	12	90	D2	J6	12	90	D16	S15	15	92	D26 (E)	S33	10	86	D30 (D)
B16	N.A.	113	D8	J7	N.A.	80	D16	S16	21	86	D26 (E)	T1	N.A.	90	D39
				J8	17	86	D16	S17	12	80	D27 (E)	T2	N.A.	80	D40
				J9	12	80	D16	S18	15	80	D27 (E)				

结果与讨论

校准线性

所有元素的校准曲线均表现出优异的线性，相关系数介于 0.999 和 1.000 之间。代表性校准曲线如图 1 所示。

Cu、Mg 和 Zn 的校准曲线在其校准范围内表现出优异的线性，相关系数分别为 0.99999、0.99995 和 1.00000。

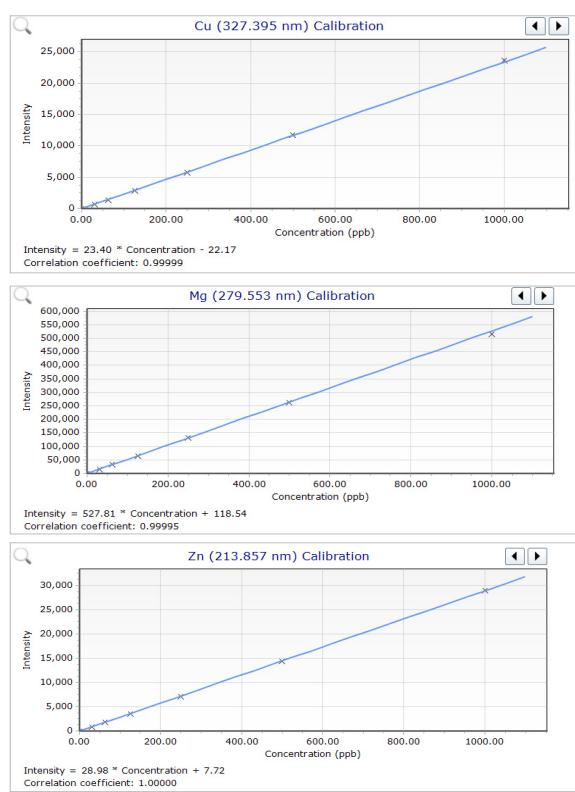


图 1. 使用 ICP-OES 得到的 Cu、Mg 和 Zn 的校准曲线

¹ 威士忌按类型编码为：B（波旁威士忌）、I（爱尔兰威士忌）、J（日本威士忌）、R（黑麦威士忌）、S（苏格兰威士忌）、T（田纳西威士忌）。² N.A. = 无数据。³ 苏格兰地区：A（苏格兰岛）；B（艾雷岛）；C（低地）；D（高地）；E（斯贝塞）；F（坎贝尔敦）。

方法检测限 (MDL)

使用 5100 在轴向观测模式下对校准空白重复测定 10 次，各种元素的 MDL 以及分析的最小浓度/最大浓度范围如表 3 所示。

表 3. 检测的 69 种威士忌样品的方法检测限 (MDL) 以及最小浓度-最大浓度 ($\mu\text{g/L}$)

元素与波长 (nm)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	最小浓度-最大浓度 ($\mu\text{g/L}$)	元素与波长 (nm)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	最小浓度-最大浓度 ($\mu\text{g/L}$)
Ag 328.068	0.17	< MDL	Mn 257.610	0.04	0.74-203.0
Al 396.152	0.55	< DL-1066	Mo 202.032	1.81	< MDL
As 193.696	5.37	< MDL	Na 588.995	2.29	440.09-25625
B 249.772	0.23	17.63-501.5	Ni 231.604	2.02	< DL-0.00
Ba 455.403	0.11	1.13-159	Pb 220.353	1.96	< DL-0.00
Be 313.042	0.04	< MDL	Rb 421.552	0.03	1.45-57.62
Ca 396.847	0.03	246.54-9292	Se 196.026	8.86	< MDL
Cd 214.439	0.14	19.54-19.54	Si 251.611	2.09	189.02-19253
Co 238.892	0.99	< MDL	Sr 407.771	0.02	1.85-56.98
Cr 267.716	0.26	3.63-49.21	Ti 336.122	1.31	< MDL
Cu 327.395	0.23	20.58-2448	Tl 190.794	3.49	< MDL
Fe 238.204	0.20	3.61-753.9	V 292.401	0.46	< MDL
K 766.491	4.02	3524-47154	Zn 213.857	0.22	6.94-820.4
Mg 279.553	0.02	12.58-5016			

QC 加标回收率

通过在 3 种威士忌样品 (S27、J4 和 S2) 中加入 5 $\mu\text{g/L}$ 校准标样 (每种样品重复三次)，制得质量控制 (QC) 样品。为了检验整个分析周期中方法的有效性，每 10 个

样品分析一个 CCB 和 CCV (200 ppb) 样品。所有平均回收率处于预期 CCV 值的 $\pm 10\%$ 以内。结果如表 4 所示。

表 4. 威士忌样品中 5 $\mu\text{g/L}$ 加标 QC 样品的平均加标回收率 ($n = 3$)

元素与波长 (nm)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 + 1 σ (%) ($n = 3$)	回收率范围 (%)	元素与波长 (nm)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 + 1 σ (%) ($n = 3$)	回收率范围 (%)
Al 396.152	5	101±1	100-103	Mo 202.032	5	100±2	98-101
As 193.696	5	108±2	106-109	Na 588.995	5	105±10	98-112
B 249.772	5	99±2	98-101	Ni 231.604	5	99±1	98-100
Ba 455.403	5	100±1	99-102	Pb 220.353	5	98±2	96-100
Be 313.042	5	108±1	107-110	Rb 421.552	5	101±1	100-102
Ca 396.847	5	97±5	93-102	Se 196.026	5	105±0	105-105
Cd 214.439	5	99±1	98-100	Si 251.611	5	95±5	90-101
Co 238.892	5	98±1	97-99	Sr 407.771	5	100±1	99-101
Cr 267.716	5	98±1	97-100	Ti 336.122	5	100±1	99-101
Cu 327.395	5	100±2	99-103	Tl 190.794	5	92±9	99-101
Fe 238.204	5	99±1	97-100	V 292.401	5	101±1	100-102
Mg 279.553	5	98±6	91-104	Zn 213.857	5	98±1	97-99
Mn 257.610	5	105±0	105-105				

食品和农业应用

使用 Mass Profiler Professional 进行数据分析

对所有 69 种威士忌进行分析，并用安捷伦的 Mass Profiler Professional (MPP) 软件完成探索性数据分析。基于整个数据集得到的威士忌的箱须图如图 2 所示。

可以注意到每个图存在微小差异。这表明威士忌的元素特征可用于根据样品的酒龄、类型和地区来区分样品。如果将来分析更多的元素，样品之间将明显发生更大程度的分离。

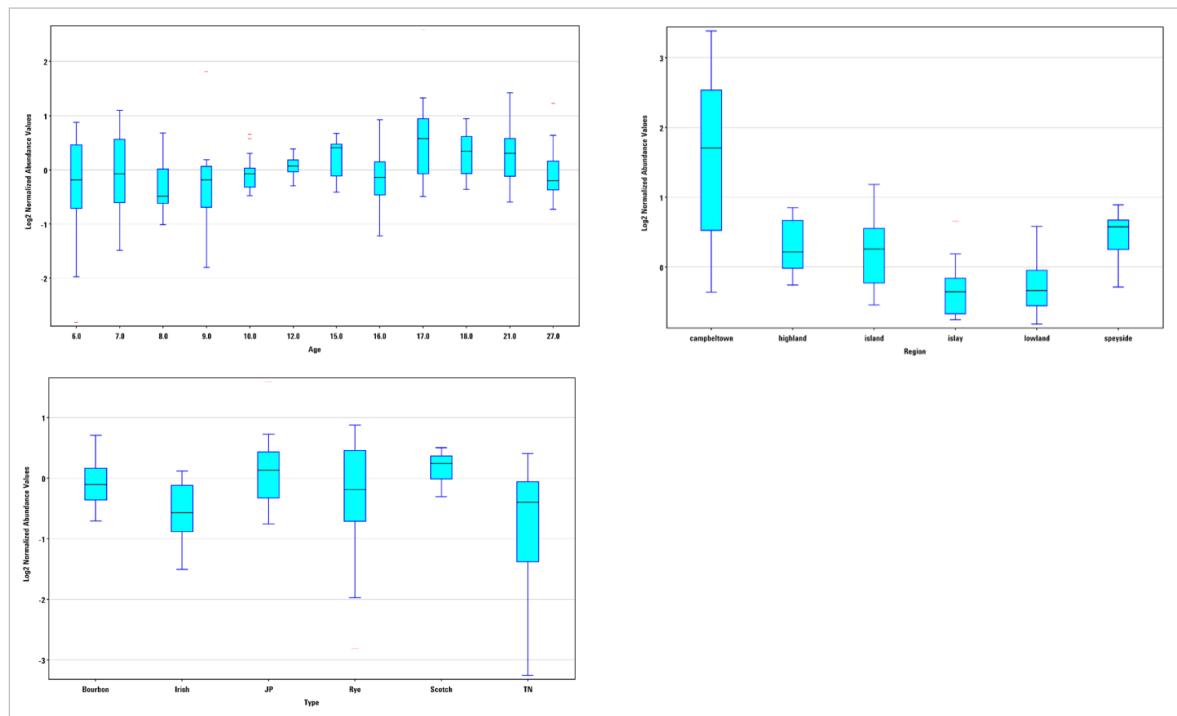


图 2. 使用 Agilent 5100 ICP-OES 数据并按 (a) 酒龄、(b) 类型和 (c) 地区（苏格兰威士忌）分类的安捷伦 MPP 威士忌箱须图

食品和农业应用

表 5. 使用 Agilent 5100 ICP-OES 得到的不同类型威士忌中的元素含量平均数据集

元素与波长 (nm)	波旁威士忌 (n = 16) ($\mu\text{g/L}$)	爱尔兰威士忌 (n = 8) ($\mu\text{g/L}$)	日本威士忌 (n = 9) ($\mu\text{g/L}$)	苏格兰威士忌 (n = 33) ($\mu\text{g/L}$)	田纳西威士忌 (n = 2) ($\mu\text{g/L}$)
Al 396.152	61.65	53.59	77.83	167.4	63.03
B 249.772	119.8	82.85	117.1	145.5	123.4
Ba 455.403	12.60	11.19	3.13	10.88	9.26
Ca 396.847	1213	1040	1055	2085	1320
Cd 214.439	< MDL	< MDL	< MDL	19.54	< MDL
Cr 267.716	< MDL	7.83	< MDL	21.42	< MDL
Cu 327.395	225.06	62.32	793.1	610.9	44.85
Fe 238.204	65.36	63.97	235.9	181.7	61.14
K 766.491	1707	8291	20508	18687	16170
Mg 279.553	530.97	271.92	926.32	1104.40	322.64
Mn 257.610	51.76	20.92	42.21	51.74	22.68
Na 588.995	6048	9305	13245	9532	8233
Rb 421.552	9.43	4.45	6.79	12.27	5.61
Si 251.611	932.2	816.6	6512	1404	1094
Sr 407.771	9.52	4.53	6.99	12.28	5.66
Zn 213.857	175.2	89.49	137.2	44.34	296.0

许多威士忌生产商使用铜蒸馏器进行蒸馏，对于优质品牌的烈酒而言尤其如此。使用不锈钢蒸馏器的生产商将添加铜网衬里或蒸馏柱。铜在蒸馏过程中如此重要的原因是，它能够防止可能有难闻气味的含硫化合物的形成，对威士忌的香气（和品质）具有积极作用 [6]。表 5 所列的数据表明，不同类型威士忌中的平均 Cu 浓度存在一定差异。这主要是由不同的加工设备而非原材料引起 [7]。

主成分分析

MPP 可在主成分分析 (PCA) 中，使用所有明显不同的元素 (P 值 < 0.05) 测试能否基于元素特征来分离不同类型威士忌。使用明显不同的元素 (Al、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Rb、Si、Sr 和 Zn) 的浓度数据（表 5）获得样品相似性和差异性图示，如图 3 所示。在前两个主成分中 (PC1 和 PC2)，对总方差的 57% 进行了诠释，其中 43.38% 归为第一维，其余 13.68% 归为第二维。尽管威士忌样品之间存在叠加，但是仍然可以看到分离效果。元素的叠加载荷图中可以明显看出哪些元素推动了第一维和第二维之间不同类型的分离。

沿 PC 1 方向，区别最明显的元素是 Ba、Na、Mg、Sr、Rb。沿第二维 PC 2，波旁威士忌与爱尔兰威士忌的区别最大，其他威士忌样品介于这两者之间。分离主要由 Na、Al 相对于 K、Mg 和 Mn 的较高浓度决定。所有其他元素均处于 y 轴原点的 ± 1 以内。

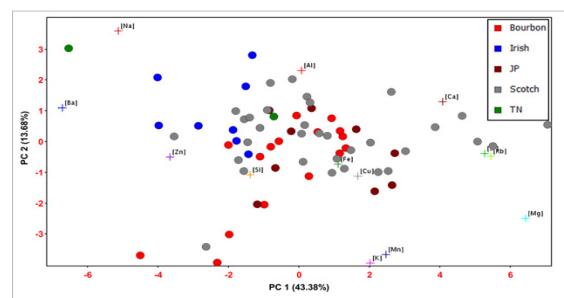


图 3. PCA 图，示出不同威士忌按其元素组成的分离：将 PCA 分值图和 PCA 载荷图叠加，以显示各种元素对沿 PC 1 (43.38%) 和 PC 2 (13.68%) 分离的贡献。五种不同类型的威士忌中，对每种类别（平均值）标记不同颜色（绿色…田纳西威士忌；蓝色…爱尔兰威士忌；红色…波旁威士忌；灰色…苏格兰威士忌；棕色…日本威士忌）

食品和农业应用

结论

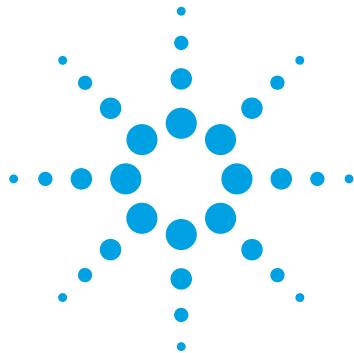
将 Agilent 5100/5110 ICP-OES 与强大的数据分析包（如 Agilent Mass Profiler Professional (MPP)）结合，可对威士忌进行元素分析。元素差异主要是由加工设备和原材料（如水）引起的。该方法表明，69 种威士忌的分析数据之间存在足够大的差别，利用若干元素的差别足以区分 5 种类型的威士忌。

需要与该行业进行合作与协作，以确定元素指纹图谱分析技术在产品区分与鉴别方面的未来研究方向。

参考文献

1. <https://www.whiskyinvestdirect.com/about-whisky/world-whiskies>
2. Heymann, H.; Robinson, A. L.; Buscema, F.; Stoumen, M. E.; King, E. S.; Hopfer, H.; Boulton, R. B.; Ebeler, S. E. Effect of Region on the Volatile Composition and Sensory Profiles of Malbec and Cabernet Sauvignon Wines. In Advances in Wine Research; Ebeler, S. E., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2015; pp. 109–122
3. Hopfer, H.; Gilleland, G.; Ebeler, S.E.; Nelson, J. Elemental Profiles of Whisk(e)y Allow Differentiation by Type and Region. *Beverages*, 2017, 3, 8
4. Hopfer, H.; Nelson, J.; Collins, T. S.; Heymann, H.; Ebeler, S. E. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines. *Food Chem.* 2015, 172, 486–496
5. Nelson, J.; Hopfer, H.; Gilleland, G.; Cuthbertson, D.; Boulton, R. B.; Ebeler, S. E. Elemental Profiling of Malbec Wines under Controlled Conditions Using Microwave Plasma-Atomic Emission Spectroscopy. *Am. J. Enol. Vitic.* 2015, 66, 373–378
6. Harrison, B.; Fagnen, O.; Jack, F.; Brosnan, J. The Impact of Copper in Different Parts of Malt Whisky Pot Stills on New Make Spirit Composition and Aroma. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2011, 117, 106–112.
7. Ibanez, J. G.; Carreon-Alvarez, A.; Barcena-Soto, M.; Casillas, N. Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis. *J. Food Compos. Anal.* 2008, 21, 672–683

> 返回目录
> 搜索整个文档



使用安装高级阀系统的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 对土壤提取物进行超快速分析

应用简报 食品安全与农业

作者

John Cauduro
安捷伦科技公司,
澳大利亚墨尔本



前言

实验室一直都希望能够通过提高样品通量和尽力减少日常费用来提高分析效率并降低运行成本。农业应用实验室通常需要处理大量样品，但提高分析速度通常会导致某种分析性能的损失，例如精密度降低。

结合了完全集成式高级阀系统 (AVS) 的 Agilent 5110 ICP-OES [1] 无需在分析速度和精密度之间进行折中。其设计用于实现更快速、更经济而更简单的样品分析，是高通量实验室的理想选择。

食品和农业应用

AVS 与 5110 的同步垂直双向观测 (SVDV) 功能以及可在单次读数中涵盖所有波长的 Vista chip II 检测器相结合，能够以超快速度分析样品且不损失性能。这一高速样品分析能力可降低每次分析成本，因为缩短每个样品的分析时间可减少氩气用量。

安捷伦高级阀系统 (AVS 6/7) 具有以下特点：

- 简便易用：AVS 完全集成于 ICP-OES 硬件中，并可通过 ICP Expert 软件进行控制，因此易于设置和使用。ICP Expert 软件中集成了 AVS 参数计算器，有助于进行设置和方法开发。AVS 的精心设计可轻松实现组装和拆卸，有助于简化常规维护以及大幅延长仪器正常运行时间
- 卓越的性能：通过分析过程中精准气泡注入控制，能够有效缩短样品提升、稳定时间和清洗延时，从而实现高精度的分析
- 快速：稳定的高速正排量泵还可缩短提升时间，从而确保快速高效地填充样品定量环。预先冲洗功能意味着自动进样器针头在定量环仍在填充时就开始了移动。这样可在进样时就开始自动进样器针头和阀冲洗，从而缩短了总运行时间

本应用简报介绍了使用配备高级阀系统 (AVS 6) 六通切换阀的 Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES，基于另一种 5110 ICP-OES DTPA 应用方法 [2] 实现对 DTPA 提取土壤样品中的微量营养元素 Cu、Fe、Mn、Zn、Co、Ni 及重金属 Cd 和 Pb 的超快速分析。

实验部分

仪器

所有测量均采用配备 AVS 6 通阀和 SPS 4 自动进样器的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES。样品引入系统由 SeaSpray 雾化器、双通道旋流雾化室和 1.8 mm 内径的中心管炬管组成。表 1 和表 2 列出了 ICP-OES 和 AVS 6 (图 1) 所使用的运行条件。



图 1. 安捷伦高级阀系统 (AVS) 六通阀

表 1. Agilent 5110 SVDV ICP-OES 仪器和方法参数

参数	设置
重复次数	1
泵速	25 rpm
读数时间	1 s
冲洗时间	0 s
RF 功率	1.20 kW
稳定时间	2 s
观测模式	SVDV
观测高度	8 mm
雾化器流速	0.70 L/min
等离子体流速	12.0 L/min
辅助气流速	1.0 L/min
SPS 4 自动进样器冲洗泵控制速度	快速

表 2. 安捷伦 AVS 6 设置

参数	设置
样品环体积	0.25 mL
泵速：阀吸取	40 mL/min
泵速：进样	28 mL/min
阀吸取延迟	2.6 s
气泡注入时间	2.6 s
预先冲洗时间	1.0 s

样品前处理

用于制备分析用土壤样品的流程为典型的 DTPA 提取流程，该流程在之前的研究中有详细描述 [2]。

结果与讨论

稳定性

通过对 DTPA 土壤提取溶液进行 120 次分析来评估配备集成式 AVS 6 和 SPS 4 自动进样器的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 的稳定性。分析获得了良好的精密度，所有元素在运行期间均获得了 < 3.4% 的 RSD (表 3 和图 2)。

表 3. 对土壤提取物中的 8 种元素进行重复 ($n = 120$) 测量所得到的精密度数据

结果	Cd 214.439 nm	Co 228.615 nm	Cu 324.754 nm	Fe 234.350 nm	Mn 293.305 nm	Ni 231.604 nm	Pb 220.353 nm	Zn 213.857 nm
平均值 (mg/L)	0.021	0.135	1.29	18.6	1.42	0.175	0.811	0.254
%RSD	3.06	2.35	2.27	1.70	2.03	3.36	3.06	1.94

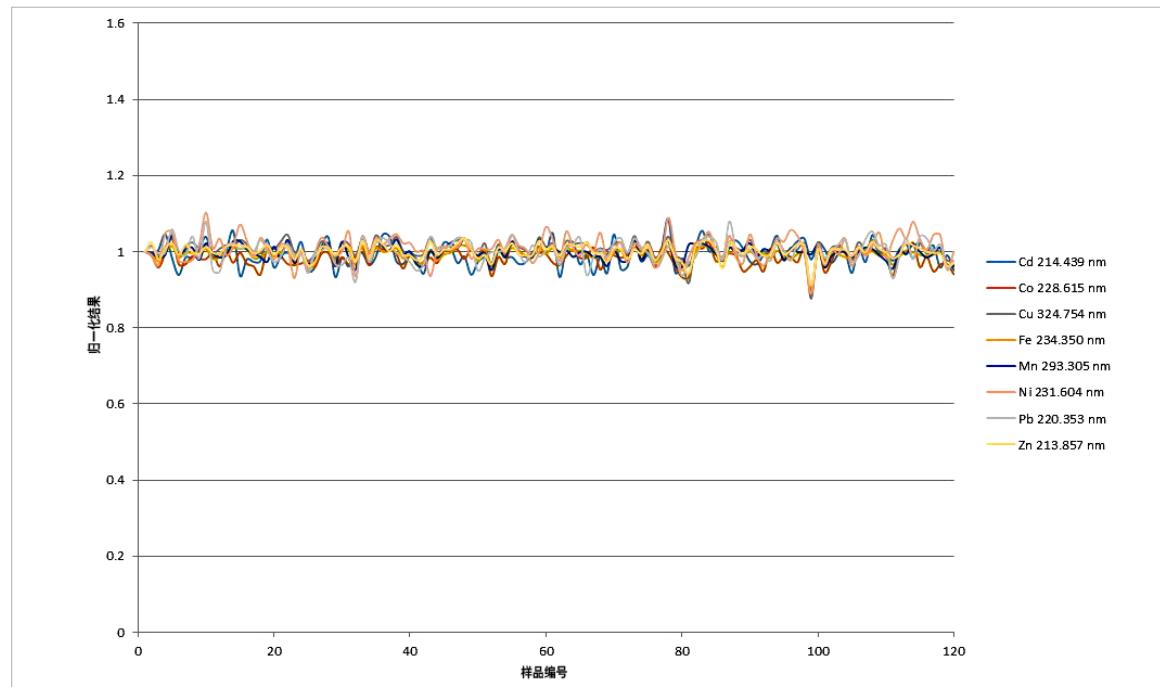


图 2. 使用配备 AVS 6 的 5110 SVDV ICP-OES 对 DTPA 土壤提取物中的 8 种元素进行重复 ($n=120$) 测量所得到的稳定性曲线

食品和农业应用

进样时间和氩气用量

配备 AVS 6 的 5110 系统能够在 25 分钟内分析 120 个样品和 6 个标准品。这相当于 11.7 秒的样品平均运行时间以及仅 3.4 L 的氩气消耗量。由于仅使用 1 mL 样品，因此无需多次提取。这一特点极其适用于吸湿性土壤样品，因为此类样品仅可获得极少的提取物。此外，此类对复杂基质的高效分析可延长消耗品的使用寿命，从而进一步降低运行成本。

结论

配有垂直炬管的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 不仅能够提供在较长采样时段内测定 DTPA 提取土壤样品所需的稳定性，而且还具有超快的分析速度，同时分析性能无任何损失。

配备完全集成的 AVS 并使用 SPS 4 自动进样器时，5110 能够实现：

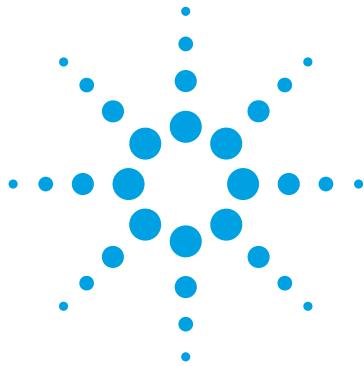
- 极快的分析速度，平均每个样品只需 11.7 秒
- 所有元素在 120 次样品分析运行过程中均获得了优异的精密度， $RSD < 3.4\%$
- 极低的氩气消耗量，每个样品 $< 3.4 \text{ L}$

通过显著缩短样品分析时间，配备 AVS 和 SPS 4 自动进样器的 5110 SVDV ICP-OES 可大大降低每次分析成本，而每次分析成本是高通量实验室的一个重要因素。

参考文献

1. AVS 技术概述，安捷伦出版物，2016, 5991-6863CHCN
2. Elizabeth Kulikov, 使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 测定 DTPA 提取土壤中的营养元素，安捷伦出版物，2016, 5991-6854CHCN

- > 返回目录
- > 搜索整个文档



使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 测定 DTPA 提取土壤中的营养元素

应用简报 食品安全与农业

作者

Elizabeth Kulikov,
安捷伦科技公司，澳大利亚



前言

土壤的元素含量会影响植物发育、农作物产量以及植物农产品的安全。因此，通常需要对土壤中的微量营养元素进行检测以评价土壤肥力，同时对重金属进行分析以鉴定任何潜在毒性问题。

根据土壤中目标元素的不同，采用不同的提取方法和分析技术。通常使用含有二乙稀三胺五乙酸 (DTPA) 等螯合剂的土壤提取溶液对微量营养元素进行提取。



Agilent Technologies

食品和农业应用

通常用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 对这些提取溶液进行分析，因为这种技术具有较低的分析成本和土壤试验所需的宽浓度范围，使其适用于高通量农业实验室。

垂直观测 (RV) ICP-OES 仪器通常用于分析农业样品，因为垂直炬管具有较高稳定性。然而，由此带来的较低灵敏度会导致较高的检测限。相比之下，Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 采用水平观测的垂直等离子体。该系统非常适合分析土壤等复杂的农业样品，因为 SVDV ICP-OES 的检测限比 RV ICP-OES 低得多。

Agilent 5110 SVDV ICP-OES 具有：

- 稳定性：5110 的固态射频 (SSRF) 系统在 27 MHz 下运行，耐用而稳定的等离子体能够处理各种样品，包括 DTPA 等复杂基质。SSRF 可针对等离子体中的快速变化进行调节，即使在样品提升速度通过快速泵送提高至 80 rpm 的情形下也是如此。这使得各种样品类型均可使用相同的等离子体气体流速，从而通过简化分析参数设置加快了方法开发
- 简便易用性：直观的 Agilent ICP Expert 软件采用熟悉的工作表界面，可轻松实现方法开发
- 速度和性能：SVDV 与智能光谱组合 (DSC) 技术能够在一次读数中采集等离子体的水平和垂直观测结果。Vista Chip II CCD 检测器能够在单次读数中测量所有波长，从而提供更高的精密度、缩短分析时间，并减少每个样品的氩气消耗量。总之，5110 ICP-OES 可提供快速预热、高通量、高灵敏度和极宽的动态范围

- 可靠性：5110 ICP-OES 采用垂直的即插即用式炬管，能够测量非常具有挑战性的基质。快速简单的炬管载架设计可自动完成炬管定位并连接气体，任何操作者均可实现快速启动并获得可重现的一致性能

- 灵活性：对于高通量应用，完全集成的高级阀系统 (AVS 6/7) 六通或七通切换阀可轻松添加至 5110 ICP-OES 中 [1]

本应用简报介绍了使用 Agilent 5110 ICP-OES 测定 DTPA 提取土壤样品中的微量营养元素 Cu、Fe、Mn、Zn、Co、Ni 及重金属 Cd 和 Pb。为比较样品分析时间和氩气消耗量，还使用配备集成式高级阀系统 (AVS 6) 六通切换阀的 5110 ICP-OES 生成结果。

实验部分

仪器

采用配备 SPS 4 自动进样器的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 进行所有测量。样品引入系统由 SeaSpray 雾化器、双通道旋流雾化室和 1.8 mm 内径的中心管炬管组成。仪器方法参数和分析物设置列于表 1 中。

表 1. Agilent 5110 SVDV ICP-OES 仪器和方法参数

参数	设置							
元素	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Co	Ni	Pb
波长 (nm)	324.754	234.350	293.305	213.857	214.439	228.615	231.604	220.353
雾化器	SeaSpray							
雾化气流速		0.7 L/min						
雾化室		双通道旋流						
泵速		12 rpm						
样品泵管		白色-白色						
废液泵管		蓝色-蓝色						
RF 功率		1.20 kW						
等离子体流速		12 L/min						
辅助气流速		1.0 L/min						
炬管	可拆卸 DV，带有 1.8 mm 内径的中心管							
观测高度		8 mm						
读数时间		5 s						
重复次数		3						
样品提升延迟		15 s						
冲洗时间		5 s						
稳定时间		15 s						
背景校正		拟合						

样品

提供干燥并磨碎的土壤样品。

样品前处理和校准

DTPA 提取溶液：提取溶液中含有 0.005 M 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)、0.01 M 二水合氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 0.1 M 三乙醇胺 (TEA)。将 1.97 g DTPA、1.47 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 14.92 g TEA 分别溶解于去离子水中，然后混合。使用浓盐酸将 pH 调节至 7.3，并加入蒸馏水使体积达到 1 L。

样品提取：称取 10 g 土壤，并加入 20 mL DTPA 提取溶液。振摇 120 分钟后，用直径 110 mm 的滤纸对样品进行过滤。

多元素校准标样：0.01、0.05、0.1、0.5 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cd；0.05、0.25、0.5、2.5 和 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Co 和 Ni；0.1、0.5、1.0、5.0 和 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cu、Zn 和 Pb；0.5、2.5、5.0、25.0 和 50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Mn；1.0、5.0、10.0、50.0 和 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Fe。所有校准空白和标样均用 DTPA 提取溶液制备。

加标样品：将 25 mL 最高浓度的多元素校准标样加入 25 mL 的提取土壤样品中。

食品和农业应用

工作浓度范围

所有元素均获得了线性校准结果。校准系数大于 0.999 (表 2)，各个点的校准误差均小于 10%。图 1 显示了浓度高达 50 mg/kg 的 Mn 293.305 nm 的校准曲线，其相关系数大于 0.999，且各个校准点的校准误差小于 3% (表 3)。

表 2. 波长与工作校准浓度范围

元素与波长 (nm)	浓度范围 (mg/kg)	浓度系数
Cu 324.754	0.1-10	0.999
Fe 234.350	1-100	0.999
Mn 293.305	0.5-50	0.999
Zn 213.857	0.1-10	0.999
Cd 214.439	0.01-1	0.999
Co 228.615	0.05-5	0.999
Ni 231.604	0.05-5	0.999
Pb 220.353	0.1-10	0.999

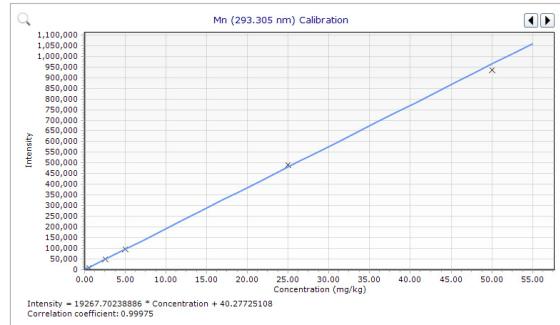


图 1. Mn 293.305 nm 的校准曲线在整个校准范围内表现出优异的线性。相关系数达到 0.99975

表 3. Mn 293.305 nm 各个校准点的校准误差 (%)

标准品	浓度 (mg/kg)	校准误差 (%)
空白	0.0	0.00
标准品 1	0.5	1.98
标准品 2	2.5	0.92
标准品 3	5.0	0.05
标准品 4	25.0	1.88
标准品 5	50.0	2.74

结果与讨论

方法检测限

表 4 所示的方法检测限 (MDL) 是基于空白 DTPA 提取溶液 10 次重复测定的 3 倍标准差，分析运行过程中的样品量为 10 g。结果为两台不同仪器上 6 次测定的平均值。各种元素的 MDL 均小于 0.025 mg/kg。

表 4. 基于样品量为 10 g 的 DTPA 提取所得到的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 方法检测限

元素	波长 (nm)	MDL (mg/kg)
Cu	324.754	0.003
Fe	234.350	0.012
Mn	293.305	0.005
Zn	213.857	0.002
Cd	214.439	0.002
Co	228.615	0.005
Ni	231.604	0.008
Pb	220.353	0.025

加标回收率

土壤提取物中的所有元素均得到测定。显示的加标回收率为两台仪器上对加标样品分析两次 (即 n = 4) 所获得的结果平均值 (表 5)。所有加标回收率均处于预期值的 ±10% 以内。

表 5. 使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 获得的 DTPA 提取土壤样品中所有元素的加标回收率

元素与波长 (nm)	DTPA 提取土壤样品 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标浓度测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
Cu 324.754	0.93	5	4.76	95
Fe 234.350	12.62	50	46.27	93
Mn 293.305	0.76	25	23.5	94
Zn 213.857	0.12	5	4.77	96
Cd 214.439	0.002	0.5	0.47	94
Co 228.615	0.07	2.5	2.37	96
Ni 231.604	0.06	2.5	2.37	95
Pb 220.353	0.55	5	4.76	95

高级阀系统：结果比较

安捷伦高级阀系统 (AVS 6) 是完全集成的切换阀系统，专为 Agilent 5110 ICP-OES 设计，可实现更简单、更快速、更经济有效的样品分析 [1, 2]。为对上述各项进行测试，使用配有 AVS 6 (6 通阀) 的 5110 重复进行加标回收率测试。使用 ICP Expert 软件中的 AVS 参数计算器对表 6 所示的阀设置进行选择。

表 6. 安捷伦高级阀系统设置

参数	设置
定量环体积	0.5 mL
泵速：阀吸取	37.5 mL/min
泵速：进样	9.9 mL/min
阀吸取延迟	4.4 s
气泡注入时间	2.2 s
预先冲洗时间	1.7 s
稳定时间	5 s
冲洗时间	0 s

使用配有 AVS 6 的 5110 获得的 DTPA 提取土壤样品中所有元素的加标回收率列于表 7 中。结果为单次分析运行中 3 次加标重复测定的平均值。所有结果处于预期值的 $\pm 10\%$ 以内，与不带阀系统的系统所采集的结果性能不相上下。

AVS 6 使样品分析时间缩短了近 50%（表 8），且不影响方法的准确度。这样大大提高了样品通量和分析效率，同时减少了氩气消耗量。

表 7. 使用配备 AVS 6 的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 获得的 DTPA 提取土壤样品中所有元素的加标回收率

元素与波长 (nm)	加标浓度 (mg/kg)	加标浓度 测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
Cu 324.754	5	4.89	98
Fe 234.350	50	47.71	95
Mn 293.305	25	23.88	96
Zn 213.857	5	4.89	98
Cd 214.439	0.5	0.49	97
Co 228.615	2.5	2.43	97
Ni 231.604	2.5	2.41	96
Pb 220.353	5	4.86	97

表 8. 每个样品的分析时间和氩气消耗量的比较

	未配备 AVS 6 的 5110	配备 AVS 6 的 5110
分析时间 (s)	59	30
每个样品的氩气消耗量 (L/样品)	17.1	8.7

结论

配有垂直炬管和 27MHz SSRF 系统的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 具备了分析 DTPA 提取土壤样品中营养元素和重金属所需的稳定性。

5110 ICP-OES 将垂直等离子体的稳定性与水平观测等离子体的灵敏度优势相结合，在较宽的浓度范围内获得了良好的线性，并获得了优异的方法检测限。该方法通过验证后获得的加标回收率处于目标值的 $\pm 10\%$ 以内，证明了所开发方法的准确度。

在配有 Agilent AVS 6 高级阀系统的 5110 ICP-OES 上运行相同的方法能够大大缩短样品分析时间并使氩气消耗量减少近 50%。

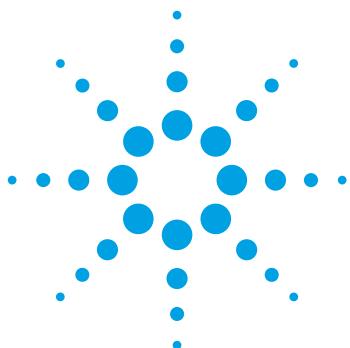
安捷伦科技公司

食品和农业应用

参考文献

1. AVS 技术概述, 安捷伦出版物, 2016, 5991-6863CHCN
2. John Cauduro, 使用安装高级阀系统的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 对土壤提取物进行超快速分析, 安捷伦出版物, 2016, 5991-6853CHCN

> 返回目录
> 搜索整个文档



使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 ICP-OES 进行植物营养元素分析

应用简报 食品检测与农业

作者

Juan A. V. A. Barros¹、Raquel C. Machado¹、Clarice D. B. Amaral¹

Daniela Schiavo²、Ana Rita A. Nogueira³ 和 Joaquim A. Nóbrega¹

1. 圣卡洛斯联邦大学化学系应用仪器分析组, São Carlos, SP, Brazil

2. 安捷伦科技公司, São Paulo, SP, Brazil

3. Embrapa Southeast Livestock, São Carlos, SP, Brazil



前言

植物中元素组成的测定对于植物组织的发育、生长和维持十分重要。Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、S、Sr、P 和 Zn 等元素在植物营养中必不可少，是组织发育、维持和植物代谢所需的重要营养元素 [1]。植物样品中常量营养元素、微量营养元素和污染物的测定对追踪营养物质和矿物质的来源不可或缺。对植物物质的化学分析有助于修复受污染的土壤或解决矿物营养不良这一严重影响人类的问题 [2, 3]。对于这类分析而言，电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 是一种极具前景的技术，因为其适用于涵盖植物中常量营养元素和微量元素的广泛浓度范围。



Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证



食品和农业应用

农艺学实验室通常需要处理大量样品。这种样品的几种关键元素必须在常见情况下在较大浓度范围内测定。采用二向色谱组合器 (DSC) 技术的 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 能够满足上述需求，在一次读数中进行水平和垂直测量，从而缩短样品分析时间。5100 SVDV 运行速度更快，减少了分析每个样品所需的氩气，从而大大节省了高通量分析实验室的成本。5100 ICP-OES 采用的 Vista Chip II 检测器的处理速度比 ICP-OES 采用的任何电荷耦合器件 (CCD) 的速度都要快（高达 1 MHz）。这款检测器提供快速预热功能、高通量、高灵敏度和极宽的动态范围。

本应用简报介绍了使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES，对微波消解苜蓿、玉米和甘蔗样品中的 Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr 和 Zn 以及一种苹果叶有证标准物质 (SRM NIST 1515) 进行的定量分析。

实验部分

仪器

所有测量均在 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 上进行，这款仪器采用二色性光谱组合器 (DSC) 技术（安捷伦科技公司），可同时实现水平和垂直观测分析。样品引入系统由 SeaSpray 雾化器、单通道旋流雾化室和 DV 1.8 mm 内径中心管炬管组成。仪器运行条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 方法和仪器运行参数

参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	15
稳定时间 (s)	15
泵速 (rpm)	12
样品管	白色/白色
废液管	蓝色/蓝色
背景校正	拟合
RF 功率 (kW)	1.5
辅助气流量 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化气流速 (L/min)	0.60
雾化器	SeaSpray®
观测高度 (mm)	8
雾化室	单通道旋流

标准品和样品前处理

所有玻璃器皿在 10% v/v HNO₃ 中浸泡至少 24 小时，然后用蒸馏-去离子水（电阻率 > 18.2 MΩ cm）清洗，以达到净化的目的。去离子水来自 Milli-Q® 水系统 (Millipore, Bedford, MA, USA)。所有溶液和空白采用超纯水和硝酸配制，其中硝酸由亚沸蒸馏装置 (Milestone) 制得。由 1000 ppm Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr 和 Zn 的单元素储备溶液分别配制成为浓度为 0、1、5、10、20、40、60 和 100 ppm 的工作标准溶液 (Qhemis, São Paulo, SP, Brazil)。

Embrapa Southeast Livestock (São Carlos, SP, Brazil) 提供玉米根、玉米和苜蓿叶样品。两个苜蓿样品在先前施用农业石膏肥料的土壤中生长。甘蔗叶由巴西甘蔗技术中心 (Piracicaba, SP, Brazil) 提供。有证标准物质 (CRM) (SRM 1515, 苹果叶) 购自美国国家标准技术研究院 (NIST, Gaithersburg, MD, USA)。将所有样品平行微波消解三次。用 8 mL HNO₃ 50% (v/v) 对 200 mg 左右的样品进行消解。消解后，加入蒸馏-去离子水和 2 mL H₂O₂ 30% (v/v)，使最终体积达到 50 mL。

结果与讨论

方法检测限和 CRM 回收率

考虑消解空白 10 次连续测量的背景等效浓度 (BEC) 和相对标准偏差 (RSD)，通过计算方法检测限 (MDL) 评估 SVDV 模式的性能 (表 2)。

值得注意的是，重要的主要营养元素 (P 和 K)、次级营养元素 (Ca、Mg 和 S) 以及微量营养元素 (B、Cu、Fe、Mn 和 Zn) 均获得了较低的 MDL 值。

表 2. 使用 5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下得到的 Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr 和 Zn 的方法检测限 (MDL) 以及背景等效浓度 (BEC)

元素与波长 (nm)	MDL ($\mu\text{g/g}$)	BEC ($\mu\text{g/L}$)
Al I (396.152)	0.07	0.18
B I (249.772)	0.64	36.2
Ba II (455.673)	0.62	0.85
Ca I (422.673)	0.09	0.41
Cu I (324.754)	1.75	11.8
Fe II (238.204)	5.85	11.0
K I (766.491)	0.03	0.51
Mg I (285.213)	0.01	0.01
Mn II (257.610)	2.98	1.30
P I (178.222)	0.03	0.05
S II (181.972)	2.32	0.006
Sr I (460.733)	1.18	3.57
Zn I (213.857)	1.40	4.26

为了验证所开发方法的准确性，对苹果叶有证标准物质 (SRM NIST 1515) 中的 Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr 和 Zn 的浓度进行了测定 (表 3)。SVDV 模式的回收率为 94.2%-108.6%，处于目标值的 $\pm 10\%$ 之内。良好的回收率证明了 5100 SVDV ICP-OES 能够准确测定植物叶片中的常量营养元素、微量元素和污染物。

SVDV 模式可同时收集水平和垂直观测的数据。同时收集所用的时间与其在单一一种观测模式下的测量时间相同。选择 SVDV 观测模式测定上文提到的植物样品消解物中的分析物 (见表 4)，这一模式下可获得较低的标准偏差值。

表 3. 使用 5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下对苹果叶有证标准物质 (SRM NIST 1515) 中 Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr 和 Zn 的测定结果 (平均值 \pm 标准偏差 $\times n^{0.5}$, $n = 3$) 以及分析物回收率

分析物	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
Al	286.00 \pm 9.00	277.0 \pm 0.01	96.9 \pm 0.3
B	27.00 \pm 2.00	27.8 \pm 0.16	102.9 \pm 0.59
Ba	49.00 \pm 2.00	46.1 \pm 0.5	94.2 \pm 0.6
Ca	15260 \pm 0.015	16290 \pm 0.015	106.8 \pm 0.13
Cu	5.64 \pm 0.24	5.80 \pm 0.058	102.9 \pm 1.02
Fe	83.00 \pm 5.00	83.4 \pm 2.32	100.4 \pm 2.80
K	16100 \pm 0.02	15323 \pm 0.09	95.2 \pm 0.3
Mg	2710 \pm 0.008	2591 \pm 0.02	95.6 \pm 0.5
Mn	54.00 \pm 3.00	52.9 \pm 1.21	98 \pm 2.24
P	1.59 \pm 0.011	1.62 \pm 0.02	101.9 \pm 0.06
S	1800**	1703 \pm 0.01	94.6 \pm 0.4
Sr	25.00 \pm 2.00	27.2 \pm 0.2	108.8 \pm 0.96
Zn	12.50 \pm 0.30	12.52 \pm 0.36	100.2 \pm 2.86

** 非标准浓度

校准线性

图 1 显示了 Al、B、P 和 S 的校准曲线，校准系数高于 0.999，各校准点的校准误差小于 10%。

食品和农业应用

表4. 使用ICP-OES在SVDV模式下对植物样品中Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn、P、S、Sr和Zn的测定结果（平均值±标准偏差，n=3）

样品	实测浓度(μg/g)						
	Al	B	Ba	Ca	Cu	Fe	K
甘蔗叶	230.0±41.9	4.54±0.10	31.7±0.10	5009±103	5.27±0.1	163.2±8.76	11821±8.60
玉米叶	10.2±0.10	33.1±0.20	0.17±0.004	3313±188	2.91±0.1	49.93±1.22	25828±652.2
玉米根	10.1±0.60	14.05±0.50	0.25±0.01	4525±108	2.70±0.1	527.3±55.5	30708±348.5
苜蓿叶(1)	292.0±30.2	27.52±0.31	58.9±0.70	13252±41.21	7.28±0.14	190.5±20.0	25948±192.7
苜蓿叶(2)	1154±3.39	33.61±0.31	31.9±0.20	10926±151.5	7.07±0.02	516.2±3.18	28466±223.4
实测浓度(μg/g)							
	Mg	Mn	P	S	Sr	Zn	
甘蔗叶	2844±6.57	69.76±3.80	1482±28.7	1617±3.46	31.87±0.43	19.04±0.26	
玉米叶	1313±46.7	30.75±0.90	4056±95.1	1228±57.2	4.43±0.04	12.37±0.45	
玉米根	2023±28.0	17.06±1.33	3984±76.5	2150±56.0	0.81±0.06	17.12±1.76	
苜蓿叶(1)	1661±4.27	20.28±0.33	3941±81.1	4188±43.4	248.3±2.30	21.80±0.14	
苜蓿叶(2)	2368±30.8	34.45±0.23	3290±16.0	3544±39.6	67.39±0.92	17.99±0.19	

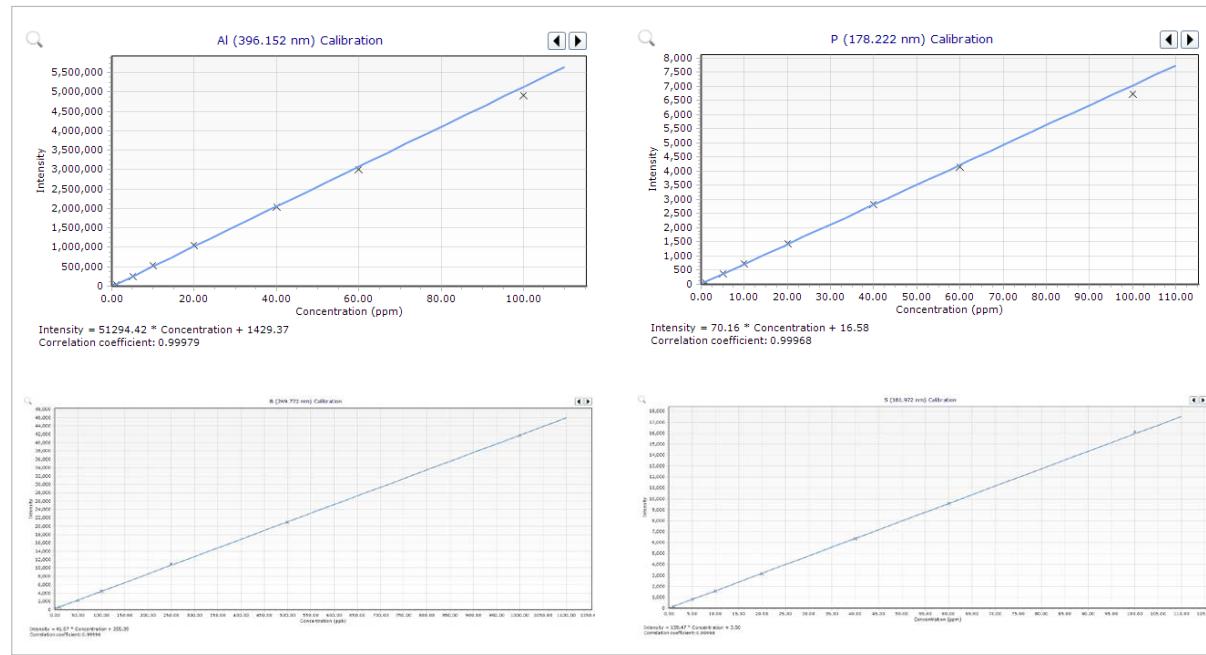


图1. 使用5100 SVDV ICP-OES对Al、B、P和S进行的校准

结论

本应用简报展示了 Agilent 5100 同步垂直双向观测(SVDV) ICP-OES 在植物营养元素分析中的性能和适用性。凭借其独特的配置和 Vista Chip II 检测器，可以在一次测量中对较宽浓度范围内的所有波长进行读取。5100 SVDV ICP-OES 具有出色的线性，并对常量营养元素 P、K、Ca、Mg 和 S 以及微量元素 B、Cu、Fe、Mn 和 Zn 获得了优异的方法检测限。有证标准物质得到的回收率处于目标值的 $\pm 10\%$ 之内，表明所开发方法在 SVDV 模式下的准确性。使用 SVDV 模式成功实现了样品消解物中分析物的测定，并获得了低标准偏差值。

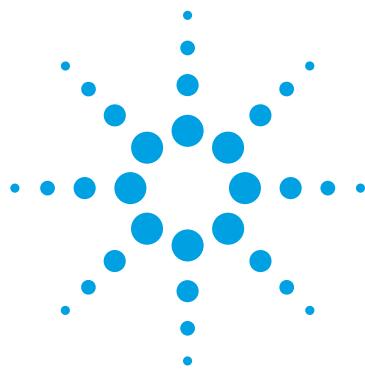
Agilent 5100 SVDV ICP-OES 具有适当的性能和灵活性，可满足农艺学实验室的高通量需求。由于同时对水平和垂直观测进行数据采集，因此 SVDV 模式下的测量时间更短，每个样品的氩气用量更少。

致谢

作者感谢巴西国家科技发展委员会 (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq)、巴西高等人才培养基金委员会 (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES – 15/2104) 和圣保罗研究基金会 (FAPESP - 2013 / 26672-5) 给予奖学金和资金支持。我们也感谢安捷伦科技公司的支持。

参考文献

- [1] R. D. Munson, Principles of plant analysis, in: Yash P. Karla (Editor), Reference methods for plant analysis, CRC Press-Taylor & Francis Group, Florida, 1998, pp. 1-24
- [2] F.C. Bressy, G.B. Brito, I.S. Barbosa, L.S.G. Teixeira, M.G.A. Korn, Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion, *Microchemical Journal*, 2013, 109, 145-149
- [3] A. A. Momen, G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis, J. A. Stratis, Use of fractional factorial design for optimization of digestion procedures followed by multi-element determination of essential and non-essential elements in nuts using ICPOES technique, *Talanta*, 2007, 71, 443-451



使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 分析牛肝

应用简报

食品检测和农业

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

为了保护公共健康和环境，动物性食品产品中各种元素（包括营养元素、微量元素和有毒元素）的测定必须遵守国家或国际监管机构的规定。例如，联合国粮农组织 (FAO) 和世贸组织 (WTO) 成立了食品法典委员会，制定了统一的国际食品标准、指南和操作规范，各国通常以此为立法的基础。需要遵循监管框架的食品检测实验室必须在日常分析中监测大量样品的各种指定元素。



Agilent Technologies

ICP-OES 仪器以其可靠性和易用性，已广泛用于许多食品检测实验室。不过，Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 技术的操作水平和性能更胜一筹，尤其体现在它的稳定性、分析速度和较低的运行成本方面。

大多数传统的双向观测 ICP-OES 系统使用水平炬管，而 5100 使用更稳定的垂直炬管。这不仅延长了炬管的使用寿命，而且也提高了系统的基体耐受能力。5100 智能光谱组合 (DSC) 技术的独特之处在于，它结合了来自垂直等离子体的水平和垂直光，一次测量即可测定所有波段。由于无需依次进行垂直和水平观测，因而分析速度得到了显著提高。高速 VistaChip II CCD 检测器的应用也提高了样品通量。5100 运行速度更快，显著减少了分析每个样品所需的氩气，从而大大节省了高通量分析实验室的成本。

Agilent 5100 使用的 ICP Expert 软件配有包含预设方法模板的软件程序，可快速、简单地进行方法开发。DSC 智能光谱组合技术进一步简化了方法开发，无需针对样品中的元素选择等离子体观测模式。操作人员仅需选择测量元素和波长，仪器会自动完成测量模式的切换，全谱一次曝光，一次分析完成。例如，样品中百分含量水平的营养元素（如钠和钾）可通过垂直观测分析，而 ppm 或 ppb 水平的其他元素（如铜或锌）可在同一次读数中通过水平观测分析，从而实现对宽浓度范围内的所有元素进行分析。仅需对样品进行 1 次测量，而传统双向观测仪器需要 2 次、3 次，甚至 4 次测量。

5100 包含即插即用型炬管系统，可自动定位炬管并进行全部的气体连接，实现快速启动，并能确保操作人员之间能进行可重现的炬管安装。在样品引入系统 (SIS) 内大幅减少仪器间的差异，这对于在多个地点操作多台仪器的实验室来说至关重要。5100 易于使用的功能缩短了操作人员的培训时间，大大简化了方法开发和仪器操作。

本简报介绍了使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行牛肝标准参比物质 (SRM) 的痕量元素分析。

仪器

所有的测量都在 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 上进行。该仪器配备有独特的智能光谱组合 (DSC) 技术以及垂直炬管，可同时实现水平和垂直观测分析。样品引入系统包含 SeaSpray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室，以及标准的 5100 双向观测炬管（可拆卸，石英材质，1.8 mm 进样器）。该仪器采用在 27 MHz 下运行的固态 RF (SSRF) 射频发生器系统，可提供稳定的等离子体，具有出色的长期分析稳定性。

仪器操作参数如表 1 所示，表 2 则列出了分析所用的波长和校准参数。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 所采用的工作参数

参数	设置
读取时间 (s)	10
重复次数	3
取样吸入延迟时间 (s)	20
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	30
快泵速 (rpm)	80
RF 功率 (kW)	1.20
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化气流速 (L/min)	0.7
观测高度 (mm)	6

食品和农业应用

实验部分

标准品和样品前处理

为了验证该方法，我们采用美国国家标准技术研究院 (NIST) 标准参比物质 (SRM) 1577 牛肝进行分析。使用 Milestone Ethos 微波消解系统对 SRM 进行消解。取约 0.5 g 的样品并准确称重后放入消解容器。随后加入 7 mL 浓 HNO_3 和 1 mL 30% H_2O_2 。使用预先加载的消解方法对样品进行消解，冷却后用去离子水定容至 50 mL。最终的酸浓度约为体积比 (v/v) 为 12% 的 HNO_3 。

使用多元素标准品制备一系列含标准品 (1、5、10、100、250 和 500 ppm) 的 1% HNO_3 溶液，并制备了 100 ppb 多元素加标的牛肝消解液。

表 2. 分析使用的波长和校准参数

元素	波长 (nm)	背景校正	校准拟合	相关系数
K	766.491	拟合	线性	0.99966
Na	589.592	拟合	线性	0.99978
Fe	238.204	拟合	线性	0.99999
Cu	327.395	拟合	线性	1.00000
Zn	213.857	拟合	线性	1.00000
Mn	257.610	拟合	线性	0.99998
Se	196.026	拟合	线性	1.00000
Pb	220.353	拟合	线性	0.99999
Cd	228.802	拟合	线性	1.00000
As	188.980	拟合	线性	1.00000
Ca	396.847	拟合	线性	0.99997
Co	238.892	拟合	线性	0.99999
Mg	279.078	拟合	线性	0.99968
Mo	202.032	拟合	线性	1.00000
Ag	328.068	拟合	线性	1.00000
Tl	190.794	拟合	线性	1.00000

结果和讨论

使用 5100 SVDV ICP-OES 测得 Na 和 K 的线性动态范围 (LDR) 表现出良好的线性 (图 1 和 2)。两种元素都可校准至 500 ppm，相关系数大于 0.999，每个校准点的校准误差小于 10%。这表明仅需一次测量，5100 SVDV ICP-OES 就可获得出色的 Na 和 K 的线性动态范围。使用传统的双向观测仪器对样品进行分析时，需要多次测量才能获得与其媲美的 LDR。

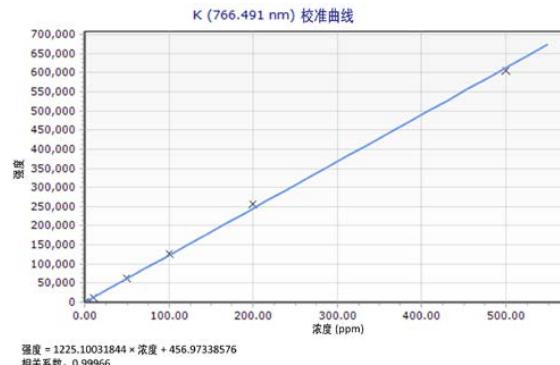


图 1. 使用 5100 SVDV ICP-OES 获得的 K 766 的校准曲线

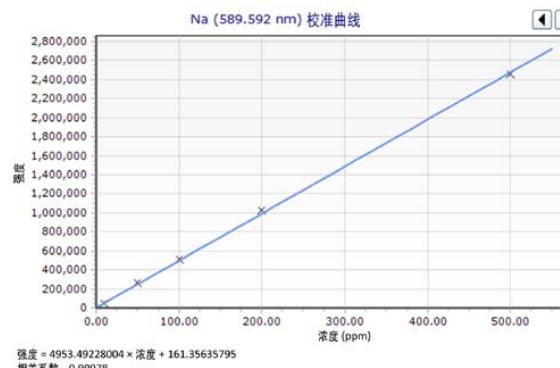


图 2. 使用 5100 SVDV ICP-OES 获得的 Na 589 的校准曲线

安捷伦科技公司
食品和农业应用

采用针对常量和痕量元素的单次测量测定了牛肝 SRM 消解物中的所有元素。SRM 的标准值和 5100 SVDV ICP-OES 的测量值列于表 3 中，表 4 给出了 SRM 中没有标准值的元素的参照值和测量值。测得的结果与标准值和参照值非常吻合，大多数结果都在标准浓度的 5% 以内。

方法检测限 (MDL) 由空白溶液十次重复分析标准差的 3 倍确定。

表 3. NIST 牛肝 1577 SRM 的分析结果

元素	MDL (mg/kg)	测量值 (mg/kg)	SD	标准值 (mg/kg)	SD	回收率 (%)
K 766	7.80	9832	5.2	9700	0.06	101
Na 589	9.08	2410	2.9	2430	0.013	99
Fe 238	0.17	258	1.9	270	20	96
Cu 327	0.16	203	1.1	193	10	105
Zn 213	0.33	131	0.56	130	10	101
Mn 257	0.008	9.8	0.01	10.3	1.0	96
Cd 228	0.13	0.26	0.02	0.27	0.04	96

表 4. NIST 牛肝 1577 SRM 的分析结果所列元素没有标准值

元素	MDL (mg/kg)	测量值 (mg/kg)	SD	参照值 (mg/kg)	回收率 (%)
Ca 396	6.0	126	0.16	123	103
Mg 279	0.83	603	2.4	605	100
Mo 202	0.18	3.4	0.05	3.2	106
Sr 407	0.01	0.142	0.002	0.140	102

对于一些痕量的元素，在 SRM 中的水平低于定量限。为了进一步验证该方法测定这些元素的性能，我们采用 100 ppb 的多元素标准品加标牛肝消解物，获得的结果如表 5 所示。本实验获得了出色的加标回收率，所有元素的回收率都在 99% 至 110% 之间。

表 5. 牛肝基质加标 100 ppb 多元素标准品的分析结果

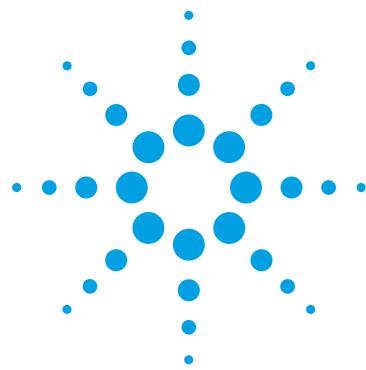
元素	MDL (ppb)	加标回收值 (ppb)	SD	加标浓度 (ppb)	加标回收率 (%)
Pb 220	4.8	109	0.003	100	109
Se 196	8.5	103	0.001	100	103
Co 238	2.0	110	0.002	100	110
Ag 328	2.1	107	0.001	100	107
As 188	12	99	0.004	100	99
Tl 190	7.7	103	0.001	100	103

结论

具有 DSC 智能光谱组合技术的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 将水平等离子体的灵敏度特性同垂直等离子体的稳定性集成到一个单一平台，从而可在一次测量中测定所有波长。这样就实现了更高的精度、更快的分析速度，并且减少了氩气消耗。

本文采用 5100 SVDV ICP-OES 分析了微波消解的牛肝 SRM 样品中的各种元素。Na 和 K 具有高达 500 ppm 的出色线性动态范围，且测得的值与标准值和参照值非常吻合。

5100 是需要具有高通量、高灵敏度的多元素技术以及宽线性动态范围的食品检测实验室的理想选择。新型直观的软件界面和硬件功能（如即插即用式炬管）可简化日常操作和方法开发，实现操作人员间以及仪器间出色的方法重现性。



根据中国标准方法使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析奶粉

应用简报

食品检测

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

牛奶的元素组成能够很好地指示环境的污染情况。牛奶在为人类提供必需元素的同时，也是有毒金属摄入的重要途径 [1]。因此，人们开发了一系列标准方法和指南以监测牛奶及牛奶类产品中的元素含量。例如，中国国家食品安全标准 GB 5413.21—2010 就规定了对婴幼儿食品、原料乳以及乳制品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定。



Agilent Technologies

奶粉中的许多常量营养元素（如 Na、K 和 Ca）的含量很高。同时还必须测定低浓度的有毒元素，因此仪器的灵敏度至关重要。为了达到有毒元素所要求的低定量限，人们倾向于使用水平观测 ICP-OES 仪器，但同时也必须考虑如何测定高浓度的常量营养元素。以往研究 [2, 3] 表明，向标样和样品中添加铯 (Cs) 内标和 Cs 离子抑制剂有助于测定高浓度的 Na 和 K 等元素。覆盖宽的测定范围的另一个途径是使用双向观测 (DV) ICP-OES 仪器，用水平观测测定痕量元素，用垂直观测测定营养元素。但是，为了分析所有元素，传统的 DV 仪器需对样品进行多次序列分析。

在本文中，我们使用拥有独特智能光谱组合 (DSC) 技术的 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES，一次读数同时完成水平和垂直光路测定，确保垂直光路测定 Na 和 K 等常量元素，同时水平光路测定痕量元素 [4]。这样一来扩展了测定的上限，降低了 Na 和 K 等营养元素的分析干扰，同时还可测定 Zn、Cu 和 Mn 等痕量元素，无需耗费额外时间，更可降低每个样品分析的氩气消耗量，获得准确而精密的数据以及无与伦比的线性动态范围 (LDR)。

本实验遵循中国 GB 5413.21—2010 标准方法，另外还通过分析美国国家标准技术研究院 (NIST) 8435 全脂奶粉标准参比物质 (SRM) 对方法的准确度和有效性进行了评估。

仪器

使用带 DSC 的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量，该仪器可同时运行水平和垂直观测分析。如需更高的操作灵活性，可从 5100 SVDV ICP-OES 的四种模式中进行选择：同步垂直双向观测、垂直双向观测、垂直观测以及水平观测。所有 5100 配置均包括一个垂直炬管和 27 MHz 自激式固态 RF 发生器，使用户得以测定包括高基质食品样品在内的非常具有挑战性的样品，而且减少了对清洁的需求，缩短了停机时间，降低了炬管的更换频率。

样品引入系统由 Seaspray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和标准 1.8 mm 炬管组成。使用 SPS 3 自动进样器输送样品。使用钇作为内标并通过三通在线添加。

仪器的操作条件见表 1。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的操作参数

参数	设置
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品吸入延迟 (s)	20
稳定时间 (s)	15
冲洗时间 (s)	30
泵速 (rpm)	15
快速泵 (rpm)	80
RF 功率 (kW)	1.3
辅助气流量 (L/min)	1.0
等离子体流量 (L/min)	12
雾化气流量 (L/min)	0.7
观测高度 (mm)	6
样品泵管	白色/白色
内标泵管	橙色/绿色
内标	所有元素均以 Y 371.029 为内标

食品和农业应用

实验部分

标样和样品前处理

本研究使用 NIST SRM 8435 全脂奶粉作为样品。向大约 1.0 g 的奶粉 SRM 中加入浓 HNO₃ (7 mL) 和 30% H₂O₂ (1 mL)，在实验室微波炉中消解。尽管 GB 5413.21—2010 方法中使用了灰化/消解的样品前处理流程，微波消解的方法也是可以接受的。待消解完后，让溶液冷却并在容量瓶中将其定容至 25 mL。最终的酸度大约为 20% v/v HNO₃，稀释比为 1:25。

根据 GB 方法，使用单标储备液制备多元素校准标样。根据表 2 中的浓度制备各个元素不同浓度的标准工作溶液。Na、K、Mg 和 Ca 的校准范围很宽，充分显示了 5100 SVDV 宽的 LDR。GB 方法允许对超出校准范围的样品进行手动稀释，但是 5100 SVDV ICP-OES 的线性动态范围非常出色，完全无需稀释样品。

结果和讨论

在分析过程中重复测定 10 次空白溶液，根据其 3 倍标准差获得方法检测限 (MDL)。如表 3 所示，5100 SVDV ICP-OES 获得的 MDL 低于 GB 方法的规定值。

表 3. 依据 GB 5413.21—2010 指南获得的方法检测限。一次分析获得全部 MDL

元素	MDL (mg/kg)	MDL (mg/100g)	GB 规定的 DL (mg/100g)
K 766.491	1.74	0.17	0.7
Ca 315.887	0.10	0.01	0.7
P 213.618	0.17	0.02	N/A
Na 589.592	0.08	0.01	1.6
S 181.972	1.11	0.11	N/A
Mg 279.078	0.08	0.01	0.2
Zn 202.548	0.006	0.0006	0.002
Sr 421.552	0.0005	0.00005	N/A
Fe 259.940	0.01	0.001	0.003
Cu 327.395	0.01	0.001	0.002
Mo 204.598	0.03	0.003	N/A
Mn 257.610	0.003	0.0003	0.005

表 2. 混标溶液的组成和浓度 (μg/mL)

校准标样	Fe	Mn	Cu	Mo	Sr	Mg	Zn	P	S	Ca	K	Na
	浓度 (μg/mL)											
1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1	1	1	1	10	10	1
2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	5	10	10	50	50	10
3	1	1	1	1	1	10	10	100	100	100	100	20
4	5	5	5	5	5	25	25	200	200	250	250	50
5						50	50	500	500	500	500	100
6									750	750	150	
7										200		

奶粉 SRM 中所测定元素的回收率介于 92%~107%，说明方法准确度很高。从表 4 的结果可以看出 5100 SVDV ICP-OES 只需一次读数即可测定 ppb 至 % 水平的元素，充分证明了它的动态范围极宽。

尽管中国的 GB 方法目前仅涉及对 8 种元素 (Ca、Fe、Zn、Na、K、Mg、Cu 和 Mn) 的测定，我们还是报告了 SRM 中 P、S、Sr 和 Mo 的结果，因为这些元素对于其他国家/地区的奶粉分析来说可能非常重要。

表 4. 使用 5100 SVDV ICP-OES 分析 NIST 奶粉 8435 SRM

元素	标准值 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	回收率 (%)
常量营养元素			
K 766.491	1.363	1.307	96
Ca 315.887	0.922	0.975	106
P 213.618	0.780	0.716	92
Na 589.592	0.356	0.353	99
微量及痕量元素			
S 181.792	0.265	0.265	100
Mg 279.078	814	749	92
Zn 202.548	28.0	28.9	103
Sr 421.552	4.35	4.37	101
Fe 259.940	1.8	1.9	107
Cu 327.395	0.46	0.46	100
Mo 204.598	0.29	0.27	92
Mn 257.610	0.17	0.18	103

结论

拥有 DSC 技术的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 可在一次读数中同时完成水平和垂直测定，分析速度快且成本效益高。只需测定一次即可分析奶粉 SRM 中的痕量有毒元素和常量营养元素，而且无需电离缓冲液。SVDV 模式下 SRM 中测定的所有元素均获得了出色的回收率，充分说明该方法在宽的动态范围内具有出色的准确度。本研究表明可以使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES，按照中国标准方法 GB 5413.21 进行奶粉分析。

参考文献

1. P. D. Kluckner, D. F. Brown, R. Sylvestre, "Analysis of milk by plasma emission spectrometry". *ICP Information Newsletter*, 1981, 7, 83
2. A. J. Ryan, Direct analysis of milk powder on the Liberty Series II ICP-AES with the axially-viewed plasma. *ICP Instruments At Work*, 1997, ICP-21
3. A. Tame and D. Hoobin , Direct Analysis of Milk Powder by Axially-Viewed Simultaneous ICP-OES (使用水平观测全谱直读 ICP-OES 直接分析奶粉) , 安捷伦应用简报, 2010, ICPES-26
4. Technical overview, Synchronous Vertical Dual View (SVDV) for superior speed and performance (技术概述, 同步垂直双向观测 (SVDV)——超快的分析速度, 卓越的分析性能) , 安捷伦出版物, 2014, 5991-4853CHCN

地球化学、采矿与金属行业应用

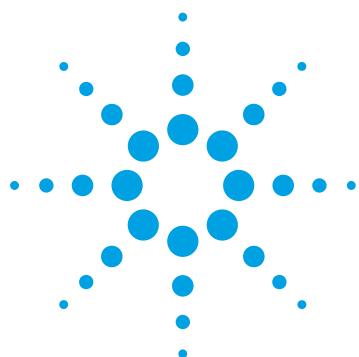
为了应对日益严峻的监管和预算挑战，测量地球化学、采矿和成品金属样品的实验室必须提供比以往更快、更可靠、更经济的准确结果。

安捷伦的 5110 ICP-OES 仪器如下解决这些内部或合同实验室的特殊需求：

分析要求	5110 提供：
高样品通量	利用同步垂直双向观测并安装 AVS 切换阀，可在不到 30 秒的时间内测量样品。与传统双向观测 ICP-OES 仪器相比节省了 55% 的时间。
快速的结果	快速获得结果，以便您快速做出决定。
每次分析的成本低	快速的样品分析可以减少高达 50% 的气体消耗。低功耗和低排放提取需求可以降低您的能源消耗成本。
可靠性	5110 耐用的设计和安捷伦全球技术支持网络，可大幅缩短仪器的停机时间。
处理高基质样品的能力	垂直炬管提供可靠的样品分析，可耐受总溶解态固体量高达 30%，减少清洁维护时间、停机时间和备用炬管的个数。
多名/不熟悉的操作人员也可轻松使用	直观的软件、一键式方法和自动算法可以执行背景和干扰校正，使样品测量更加简单。安捷伦的 IntelliQuant 功能通过一次快速扫描，即可完成半定量分析，提供样品中多达 70 种元素的近似浓度。即插即用式炬管设计确保放置点的一致性，自动仪器状态检查和自诊断功能可缩短仪器停机时间。

> 返回目录
> 搜索整个文档

地球化学、采矿与金属行业应用



使用 Agilent SVDV ICP-OES 测定地质样品中的稀土元素

应用简报 地球化学、采矿与矿物

作者

Clarice D. B. Amaral^{1,2}、
Raquel C. Machado^{1,2}、
Juan A. V. A. Barros¹、
Alex Virgilio¹、Daniela Schiavo³、
Ana Rita A. Nogueira²、
Joaquim A. Nóbrega¹

1. 圣卡洛斯联邦大学化学系应用仪器分析组，巴西圣保罗州圣卡洛斯
2. Embrapa Southeast Livestock，
巴西圣保罗州圣卡洛斯
3. 安捷伦科技公司，
巴西圣保罗州圣保罗市



前言

地质材料的化学分析不仅有助于更好地了解矿物储量，而且有助于地质和地球化学研究。地质材料中稀土元素 (REE) 的测定能够提供有关地球化学形成和起源的宝贵信息。如今，REE 在高科技和军事应用中至关重要 [1]，并且一些矿石中可能富含 REE，例如 Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th 和 Tm。



Agilent Technologies

地球化学、采矿与金属行业应用

在已有的光谱技术中，仪器中子活化分析 (INAA) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 通常用于测定矿物样品中的 REE，这是因为它们具有多元素分析能力、高灵敏度和低检测限。然而，那些技术成本昂贵，并且受到长时间辐射和谱图叠加引起的干扰。

X 射线荧光法 (XRF) 使直接分析固体成为可能，但是检测限高，不适合用于分析包含低浓度 REE 的样品 [2]。在这种背景下，电感耦合等离子体光学发射光谱 (ICP-OES) 以其多元素分析能力、宽线性动态范围和操作简便而成为一种测定 REE 不错的替代方法 [2,3]。此外，在一些情况下，应用其他仪器方法时，获取样品特征检验其他目标分析物的潜在干扰元素至关重要。例如，相比于 ICP-MS 测定双电荷物质（如 $^{150}\text{Sm}^{2+}$ 和 $^{150}\text{Nd}^{2+}$ ）产生 $^{75}\text{As}^+$ 的干扰数量级 [4]，ICP-OES 能够更灵活地选择无干扰的发射波长和观测位置。

本研究采用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES (5110 SVDV ICP-OES 也适用于本应用) 测定地质样品中的 REE (Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th 和 Tm)。在 SVDV 观测模式下，通过一次读数获取轴向和径向等离子体观测数据，5100 和 5110 仪器能够实现同步测量。同步垂直双向观测 (SVDV) 模式能够节省数据采集时间，从而减少每个样品的氩气消耗量。

实验部分

仪器

采用配备二色性光谱组合器 (DSC) 技术的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量。独特的 DSC 组件可选择并结合来自垂直定向等离子体的轴向和径向光，在一次读数中完成所有波长的测量。VistaChip II CCD 检测器拥有很宽的动态范围。分析覆盖全波长范围，这意味着选用最佳波长可不受光谱干扰。

进样系统由 SeaSpray 雾化器、单通道雾化室和内径 1.8 mm 的中心管炬管组成。仪器操作条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的运行参数

仪器参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	15
快速泵 (80 rpm)	是
稳定时间 (s)	15
泵速 (rpm)	12
样品管	白色-白色
废液管	蓝色-蓝色
RF 功率 (kW)	1.5
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.60
观测模式	径向和 SVDV
观测高度 (mm)	8
背景校正	自动

试剂和标准溶液

所有玻璃器皿在 10% v/v HNO₃ 中浸泡至少 24 h，并用蒸馏-去离子水（电阻率 > 18.2 ΩM cm）清洗，以达到净化的目的。去离子水来自 Milli-Q® 水系统 (Millipore, Bedford, MA, USA)。所有校准标样和空白采用超纯水和硝酸配制，其中硝酸是由亚沸蒸馏装置 (Milestone) 制得。10 mg/L Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Th 和 Tm 的多元素校准标样 (Agilent Technologies, USA) 用来配制 0.05-5 mg/L 浓度范围的工作标样。

样品与样品前处理

地质样品由一家商业采矿公司提供，包括 REE 浓度未知的两个样品（样品 1 和样品 2）。直接称取两种样品约 100 mg，放入 Teflon-PFA 消解罐中，然后加入 9.0 mL 王水。加入王水后，样品在室温下

地球化学、采矿与金属行业应用

静置过夜。然后按照表 2 中所示的加热程序，将样品置于密闭容器微波炉中进行消解，所用微波炉为 Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Italy)。消解后，将样品转移至 50 mL 聚丙烯瓶中，并用蒸馏-去离子水定容至总体积 50.0 mL，所得溶液中 TDS 为 0.2%。向样品 2 中加入 2.5 mg/L 的多元素校准标样，通过加入和回收样品 2 验证所提出程序的准确性。该程序平行进行三次。

表 2. 测定地质样品中 REE 的微波辅助酸消解加热程序

步骤	外加功率 (W)	时间 (min)	温度 (°C)
1	500	10	120
2	1000	20	220
3	1000	5	220

结果与讨论

方法检测限

外标校准法用于测定地质样品中的稀土元素。考虑空白样品消解液 10 次测量的背景等效浓度 (BEC) 和相对标准偏差 (RSD)，以此获得方法检测限 (MDL)。

MDL 如表 3 所示。在所有测量中，每种元素选择三个波长。SVDV 和径向观测模式下每种元素的最佳波长如表所示。MDL 值较低，一般来说，SVDV 观测模式下得到的 MDL 更低。由于地质样品的基质复杂性，传统上 REE 采用垂直等离子体径向测量。SVDV 模式能够从垂直定向等离子体中轴向读取波长，提供远低于径向观测的 MDL，是地质样品分析的理想模式。

表 3. SVDV 和径向观测模式下得到的 BEC 和 MDL 值

元素与波长 (nm)	径向 (垂直)		SVDV		
	BEC (mg/L)	MDL (mg/kg)	元素与波长 (nm)	BEC (mg/L)	MDL (mg/kg)
Dy 353.171	0.009	1.1	Dy 340.780	0.0007	0.6
Er 349.910	0.004	1.1	Er 369.265	0.00008	0.1
Eu 397.197	0.0004	0.09	Eu 397.197	0.003	2.6
Gd 336.224	0.003	0.6	Gd 335.048	0.001	0.5
Ho 341.644	0.008	0.9	Ho 339.895	0.0009	0.8
La 379.477	0.001	0.2	La 408.671	0.0007	0.5
Lu 307.760	0.003	0.7	Lu 307.760	0.0005	0.4
Nd 406.108	0.04	2.8	Nd 401.224	0.002	1.0
Pr 422.532	0.009	1.8	Pr 422.532	0.00008	0.02
Sc 363.074	0.0005	0.2	Sc 335.372	0.00005	0.05
Sm 360.949	0.008	2.7	Sm 360.949	0.002	1.3
Tb 367.636	0.01	1.7	Tb 350.914	0.0006	0.7
Th 283.730	0.02	3.7	Th 283.730	0.003	1.6
Tm 342.508	0.003	0.9	Tm 346.220	0.00008	0.08

加标回收率

加标回收率的测定用来检验所提出方法的准确度。表 4 展示的结果表明，在径向和 SVDV 观测模式下获得的准确度良好。两个样品中 La、Nd 和 Pr 的浓度高，因此需要额外进行 4 倍稀释。两种观测模式下的回收率范围为 90.1%-107%。

校准曲线的线性

所有分析物的校准相关系数大于 0.9990，并且在径向和 SVDV 模式下测得的各个校准点的误差小于 5%，线性良好。图 1 和 2 分别展示了径向和 SVDV 模式下 Lu 307.760 nm 的校准曲线。

地球化学、采矿与金属行业应用

表 4. 在 SVDV 和径向观测模式下，2.5 mg/L 加标地质样品中 REE 的加标回收率（平均值 ± 标准偏差, n = 3）

SVDV 模式		径向模式	
元素与波长 (nm)	回收率 (%)	元素与波长 (nm)	回收率 (%)
Dy 340.780	94.4±0.9	Dy 353.171	97±1
Er 369.265	97.4±0.2	Er 349.910	96.6±0.4
Eu 381.967	96.6±0.1	Eu 397.197	96.1±0.4
Gd 335.048	94.4±0.4	Gd 336.224	95.3±0.8
Ho 339.895	94.8±0.1	Ho 341.644	97.4±0.7
La 333.749	105±5	La 379.477	107±7
Lu 261.541	96.1±0.1	Lu 307.760	97.4±0.6
Nd 406.108	106±3	Nd 406.108	104±5
Pr 417.939	100±1	Pr 422.532	99±1
Sc 363.074	96.1±0.3	Sc 363.074	98.7±0.6
Sm 360.949	91.8±0.5	Sm 360.949	95.7±0.4
Tb 367.636	97.9±0.3	Tb 367.636	96.6±0.6
Th 283.730	97.4±0.4	Th 283.730	90.1±0.7
Tm 342.508	94.0±0.1	Tm 342.508	96.6±0.4

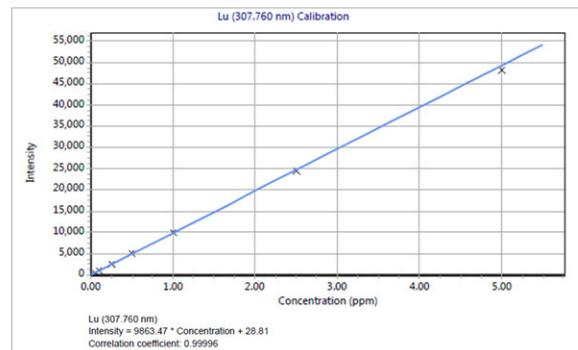


图 1. 径向模式下 Lu 307.760 nm 的校准曲线

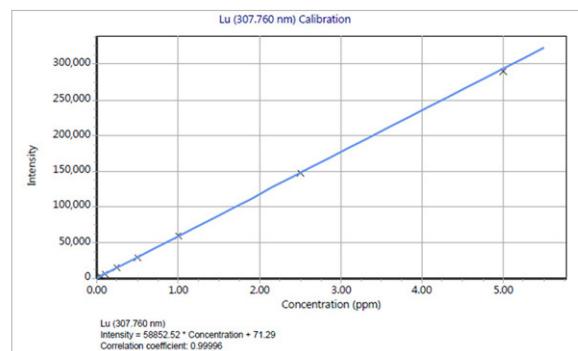


图 2. SVDV 模式下 Lu 307.760 nm 的校准曲线

样品分析

地质样品中 REE 的测定结果如表 5 所示。同样，由于样品中 La、Nd 和 Pr 的浓度高，因此有必要进行进一步稀释，也可扩大校准曲线的线性范围。

应用 t 检验表明，在 95% 置信水平下，SVDV 和径向观测模式之间不存在统计学上的显著差异。因此，表 5 中仅展示了 SVDV 模式下的结果。

对于所有分析物（Sc 除外），样品 1 中 REE 的浓度高于样品 2。ICP-OES 在 SVDV 模式下可快速测定 REE，并且加标回收率的优异结果表明，光谱干扰不是问题。对于每种元素，在径向和 SVDV 观测模式下，测量三条发射谱线需要 3 mL 样品和不到 2 min 的数据采集时间，即可获得令人满意的样品通量。

表 5. 利用 Agilent 5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下测定地质样品中的稀土元素（平均值 ± 标准偏差, n = 3）

元素与波长 (nm)	样品 1	样品 2
	测定值 (mg/kg)	
Dy 340.780	60±8	< 0.6
Er 369.265	18±4	< 0.1
Eu 381.967	148±11	58±4
Gd 335.048	330±30	< 0.5
Ho 339.895	< 0.8	< 0.8
La 333.749	8005±744	2798±150
Lu 261.541	< 0.4	< 0.4
Nd 406.108	6332±592	1730±96
Pr 417.939	2160±191	568±30
Sc 363.074	83±8	153±9
Sm 360.949	513±45	< 1.3
Tb 367.636	155±19	128±8
Th 283.730	345±30	225±13
Tm 342.508	35±4	< 0.08

地球化学、采矿与金属行业应用

结论

本研究证明 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 非常适用于测定地质样品中的 REE。

仪器的多元素分析能力和扩展波长选择范围使复杂地质样品相关的光谱干扰不再成为问题。

在 SVDV 模式下垂直定向等离子体的轴向读数意味着，在大多数情况下，地质样品中 REE 的 MDL 在 SVDV 模式下比在径向模式下低。

所提出程序的高样品通量、准确度和精密度表明，在 SVDV 观测模式下运行的 Agilent 5100 或 5110 SVDV ICP-OES 是一种简单且经济有效的测定地质样品中 REE 的替代方法。

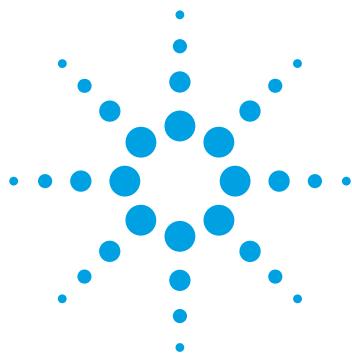
致谢

作者感谢圣保罗研究基金 (FAPESP) 资助项目 2013/26672-5 和 2014/18393-1 授予 R.C.M. 和 A.V. 助学金，感谢国家科技发展委员会 (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq) 和加强拥有高等学位人员的职业技能的协调办公室 (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES – 15/2104) 给予奖学金和财政支持。

我们也感谢安捷伦科技公司的支持。

参考文献

1. S. Al-Thyabat, P. Zhang, In-line extraction of REE from dehydrate (DH) and hemiDihydrate (HDH) wet processes, *Hydrometallurgy* 2015, 153, 30-37
2. B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko, Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2373-2390
3. M.S. Navarro, H.H.G.J. Ulbrich, S. Andrade, V.A. Janasi, Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks, *J. Alloy Compd.*, 2002, 344, 40–45
4. B.P. Jackson, A. Liba, J. Nelson, Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. *J. Anal. At. Spectrom.* 2015, 5, 1179-1183



采用 GB/T 20125-2006 标准和 Agilent 5100 ICP-OES 双向观测模式对钢及其合金进行分析

应用简报

金属分析与产品

作者

John Cauduro

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

钢铁制造商对各种金属和痕量元素进行质量控制测试，以确保其最终产品的等级和性能。中国国家标准化管理委员会使用 GB/T 20125-2006 标准“低合金钢 — 多元素的测定 — 电感耦合等离子体发射光谱法”控制所制造的钢产品质量。

不同等级的钢具有不同的元素含量指标，大多数钢和不锈钢等级规定硫的重量百分比小于 0.05%，且磷的重量百分比小于 0.04%。利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 技术能够轻松测量样品中这一浓度范围内的元素，实验室从期望能否“完成工作”进一步考虑特定仪器能否提高其样品通量、降低成本、简化样品前处理和仪器运行，以及能否在大批样品分析过程中提供可靠的结果。



Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证



Agilent Technologies

地球化学、采矿与金属行业应用

本应用简报证明了 Agilent 5100 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 仪器在使用 GB/T 20125-2006 方法分析钢铁样品时的性能和优势。该仪器在这一应用中具有许多优势，包括能够快速分析大量具有挑战性的钢铁样品。

实验部分

仪器

利用 Agilent 5100 垂直双向观测 (VDV) ICP-OES 进行此次分析，该仪器具有各种功能，可实现高样品通量并使具有挑战性的钢铁样品获得可重现的准确结果。

仪器使用 Vista Chip II 检测器，处理速度达 1 MHz，在 ICP-OES 所用的所有电荷耦合检测器 (CCD) 中具有超快的速度，可提供高通量、高灵敏度和更宽的动力范围。

仪器的垂直双向观测 (VDV) 配置支持在轴向和径向模式下进行测量。分析人员能够在轴向观测模式下测量低浓度的磷和硫等元素时获得高灵敏度，并在径向观测模式下测量百分比级浓度的镍和铬等元素，无需对样品进行稀释。参见图 2 确定每种元素所用的等离子体观测模式。

Agilent 5100 VDV ICP-OES 采用垂直炬管系统，能够处理更复杂的基质。多年来，垂直炬管已成为运行挑战性基质所公认的标准配置，因为它所需的清洁和更换频率较低 [1]。垂直炬管与 27 MHz 下运行的稳定固态射频 (SSRF) 系统相结合，提供了可靠、稳定的等离子体，能够为挑战性样品提供优异的长期稳定性。这意味着即使仪器在测量钢铁样品一整天后也可获得准确的结果。即插即用式炬管载架可自动定位垂直炬管并连接气体，以便快速启动并确保不同的操作人员获得可重现的结果。

在分析中，将 RF 功率增加至 1.5 kW 并将雾化器气体流速设置为 0.55 L/min，可提高高浓度 Fe 基质中 S 和 P 等难分析元素的检测限。等离子体气体流速默认值为较低的 12 L/min。此流速无需提高，也可轻松应对更高的 RF 功率和复杂的基质。仪器操作条件列于表 1 中。

在该应用中，5100 VDV ICP-OES 配备的进样系统包括 OneNeb 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和 5100 双向观测炬管（可拆卸，石英，1.8 mm 中心管）。样品通过 SPS 4 自动进样器引入仪器。

表 1. 仪器操作参数

参数	设置
炬管	可拆卸式双向观测炬管 (内径 1.8 mm 的中心管)
雾化器	OneNeb
雾化室	双通道玻璃旋流
读取时间 (s)	轴向 20 s, 径向 5 s
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	15
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	50
快速泵 (80 rpm)	是
雾化器气体流速 (L/min)	0.55
RF 功率 (kW)	1.5
等离子体气体流速 (L/min)	12.0
辅助气流速 (L/min)	1.0

样品前处理

通过分析两种 CRM (GH-135 6934 和 GSBH 40031-93) (中国国家钢铁材料测试中心) 验证方法，CRM 中元素的标准浓度列于表 3 中。

根据 GB/T 20125-2006 方法所述，在电热板上将 0.5 g CRM 于硝酸、盐酸和高氯酸混合酸中消解。将消解液移至 100 mL 容量瓶中，使用 18 MΩ 去离子水定容，得到约 0.5% 的 TDS。

地球化学、采矿与金属行业应用

标样前处理

利用安捷伦单元素储备液配制多元素校准标样。空白和标样均以 5000 mg/kg Fe 样品进行基质匹配，该 Fe 基质样品使用 6N 高纯度铁按照与样品相同的消解方法制得。

校正技术

由于 Mn、Mo 和 Ti 干扰物质的存在，因此对 S 需要采用干扰元素校正技术 (IEC)，另外由于 Cr 干扰物质的存在，对 As 同样需要采用 IEC。为简化分析，使用校准标样作为 IEC 分析物标样。利用与校准标样中所用基质相同的 Fe 基质配制单元素干扰物质标样。使用 ICP Expert 7 软件可轻松设置 IEC 参数，参数确定后将其存储于模板中，并在后续分析中重复使用。无需内标校正。

利用拟合背景校正 (FBC) 与离峰背景校正技术结合 [2] 可校正任何光谱干扰物质。FBC 技术简化了方法开发，无需为每种元素设定离峰背景校正点，即可确保快速、准确的校正背景。表 2 列出了每种元素所用的背景校正方法。

表 2. 每种元素所用的背景校正方法和等离子体观测模式

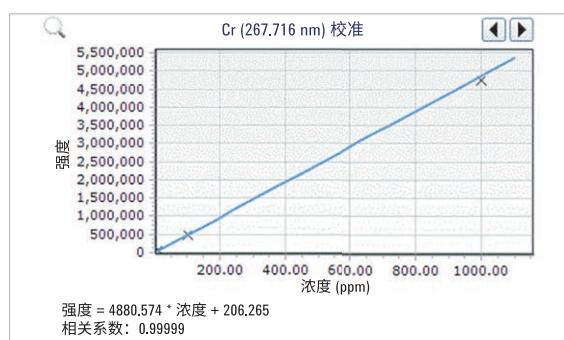
元素与波长 (nm)	采用的背景校正	等离子体观测
Al 396.152	拟合	径向
As 193.696	右侧离峰	轴向
Co 228.615	拟合	轴向
Cr 267.716	拟合	径向
Cu 327.395	拟合	轴向
Mn 257.610	拟合	径向
Mo 202.032	拟合	径向
Ni 231.604	拟合	径向
P 178.222	左侧离峰	轴向
S 181.972	拟合	轴向
Si 251.611	拟合	轴向
Ti 334.941	拟合	径向
V 309.310	拟合	轴向

结果与讨论

校准曲线的线性

在宽浓度范围内所有波长下获得的线性校准相关系数均大于 0.99999。这一高度线性意味着可测定钢样品中宽范围的预期浓度，而无需进行额外的稀释。可提高样品通量并消除潜在的稀释误差和样品污染。

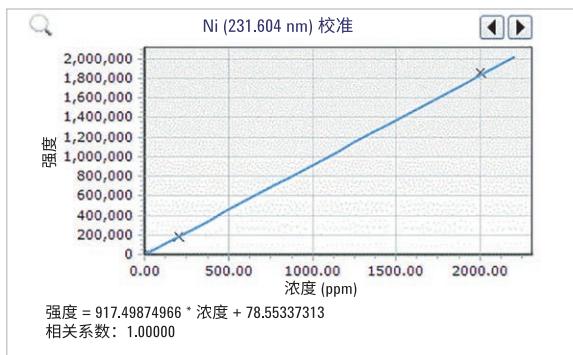
图 1-3 显示了该应用中 Cr、Ni 和 P 的典型校准曲线。



标样	浓度 (ppm)	误差 (%)
空白	0	不适用
标样 1	10	0.44
标样 2	100	0.60
标样 3	1000	2.82

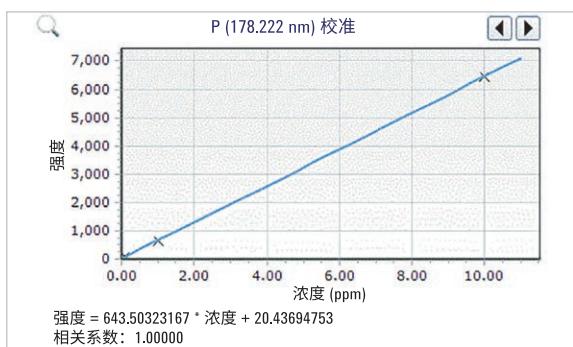
图 1. 校准曲线和标样浓度 — Cr 267.716 nm 谱线

地球化学、采矿与金属行业应用



标样	浓度 (ppm)	误差 (%)
空白	0	不适用
标样 1	20	0.08
标样 2	200	2.32
标样 3	2000	1.08

图 2. 校准曲线和标样浓度 — Ni 231.604 nm 谱线



标样	浓度 (ppm)	误差 (%)
空白	0	不适用
标样 1	0.1	5.06
标样 2	1.0	0.06
标样 3	10.0	0.14

图 3. 校准曲线和标样浓度 — P 178.222 nm 谱线

方法检测限和 CRM 回收率

在该应用中，通过将 5000 mg/kg Fe 基质空白溶液分析 10 次来测定 MDL。将 MDL 作为基质空白 10 次测量值的 3 倍 SD 来计算。该分析独立运行 3 次。

将 CRM (GH-135 6934 和 GSBH 40031-93) 重复分析两次，结果为三次单独分析的平均值。表 3 所列的结果表明回收率优异，处于标准值的 $\pm 10\%$ 范围内，证明该仪器分析带有复杂基质的样品具有高准确度。

长期稳定性测试

通过连续分析钢铁样品 8 小时，对方法的长期稳定性和精密度进行测试。结果（图 4 和表 4）显示，所有元素在 8 小时内的测量精密度为 $< 1.5\% \text{ RSD}$ 。证明 5100 系统在连续多个小时测量钢铁样品等挑战性样品时能够可靠地提供准确的测量结果。

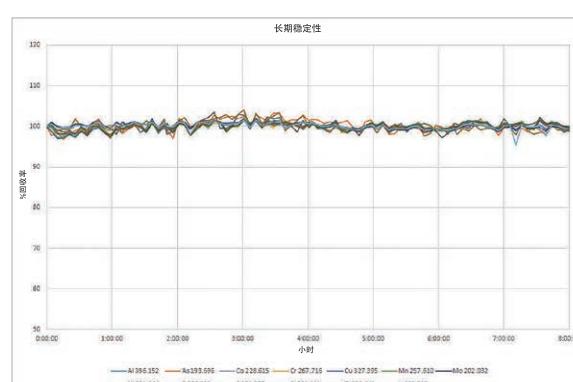


图 4. 连续分析 8 小时所得的钢铁样品的长期稳定性图

地球化学、采矿与金属行业应用

表 3. 固体样品的 MDL 与两种 CRM 中 13 种元素的回收率。MDL 在 5000 mg/kg Fe 基质中测得

	MDL (mg/kg)	CRM GH-135 6934				CRM GSBH 40031-93			
		测量值 (mg/kg)	SD (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	测量值 (mg/kg)	SD (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)
Al 396.152	3.8	30761	465	31500	97.7	183.5	1.7	170	107.9
As 193.696	2.0	38.9	1.7	不适用		66.7	1.5	66	101.0
Co 228.615	1.4	71.1	0.9	不适用		57.0	0.5	58	98.4
Cr 267.716	1.7	143030	1955	139400	102.6	370.1	3.1	350	105.7
Cu 327.395	0.23	216.3	3.7	不适用		328.6	2.8	340	96.7
Mn 257.610	0.43	4719	65	4500	104.9	5940	46	5500	108.0
Mo 202.032	2.2	18526	232	18400	100.7	57.7	2.4	59	97.8
Ni 231.604	5.2	366424	4984	358500	102.2	270.0	2.7	260	103.9
P 178.222	2.6	40.6	1.6	40	101.5	167.6	2.1	170	98.6
S 181.972	3.4	39.7	10.9	37	107.3	170.3	2.8	170	100.2
Si 251.611	1.6	4391	36	4520	97.1	2342	15	2280	102.7
Ti 334.941	0.60	25809	310	24490	105.4	2.3	0.2	不适用	
V 309.310	0.81	1007.4	7.9	不适用		4.4	0.2	不适用	

表 4. 钢铁样品的长期稳定性数据 (%RSD)

元素	Al 396.152	As 193.696	Co 228.615	Cr 267.716	Cu 327.395	Mn 257.610	Mo 202.032	Ni 231.604	P 178.222	S 181.972	Si 251.611	Ti 334.941	V 309.310
%RSD	0.88	1.47	0.76	0.93	0.71	1.04	1.05	0.88	1.24	1.35	0.79	0.92	0.88

结论

按照 GB/T 20125-2006 标准 “低合金钢 — 多元素的测定 — 电感耦合等离子体发射光谱法”，利用垂直炬管在双向观测模式下操作的 Agilent 5100 VDV ICP-OES 测量两种钢认证标准物质。

尽管样品难以分析，仪器的双向观测功能与 GB/T 方法结合可提供准确的结果，回收率处于标准值的 $\pm 10\%$ 以内。

仪器的垂直炬管和稳定的 SSRF 系统可提供长期测量稳定性，8 小时内测得的所有元素的 %RSD 均小于 1.5%。

该仪器的宽线性动态范围使其非常适用于繁忙实验室中钢样品的常规分析，因为它无需进行样品稀释，而样品稀释会延长样品前处理时间并引入发生误差的风险。

仪器附带的软件包括各种背景校正技术。通过对复杂样品基质中存在的任意光谱干扰进行校正可获得准确的结果。

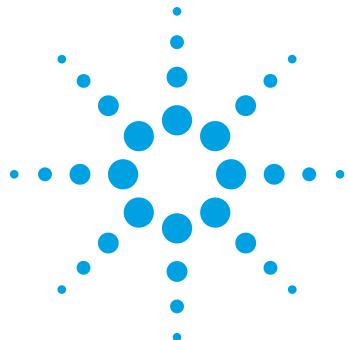
Agilent 5100 VDV ICP-OES 能够快速、准确、可靠地测量钢消解样品，适用于具有挑战性的基质和宽范围的分析物浓度。

参考文献

- “垂直炬管的优势 — 快速提供准确结果，轻松应对复杂样品”，安捷伦出版物 (2014)，5991-4854CHCN
- “拟合背景校正 (FBC) — 快速、准确的全自动背景校正”，安捷伦出版物 (2014)，5991-4836CHCN

> 返回目录
> 搜索整个文档

地球化学、采矿与金属行业应用



使用 5100 SVDV ICP-OES 对地化样品中的碱金属进行超快速测定

应用简报

地球化学、金属、采矿

作者

John Cauduro
安捷伦科技公司
澳大利亚马尔格雷夫



前言

过去一直使用火焰原子吸收系统 (FAAS) 或配备垂直炬管的径向 ICP-OES 分析地质样品。

但是这些技术却难以实现低成本、高通量地分析地化样品。地化样品中元素众多且浓度不一，需要多次稀释，尤其是使用 FAAS 时更是如此。此外，样品中还含有高浓度的总溶解固体 (TDS)，从而导致需要频繁清洗样品引入系统。

本应用简报使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 来分析含有最高 2.5% TDS 的地化样品。本文展示了该仪器的准确度和灵活性，还测定了样品测量速率和每个样品的氩气消耗量。



Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证



地球化学、采矿与金属行业应用

实验部分

仪器

5100 SVDV ICP-OES 可在同步垂直双向观测 (SVDV)、垂直双向观测 (VDV)、径向或轴向模式下运行，具有充分的灵活性，完全适应建立的方法和应用的不同要求 [1]。在本研究中，5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下运行并与 Agilent SVS 2+ 切换阀系统联用，以大大提高样品通量以及减少每个样品的氩气消耗量。

SVDV 模式可以使垂直等离子体的紫外波长在水平方向读取。对于地化样品等高基质样品，该模式非常理想，因为它能提供比通常用于地化样品的径向观测模式低得多的方法检测限 (MDL)。

本研究使用 5100 ICP-OES 配备的标准样品引入系统。该系统包括 SeaSpray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室以及标准 5100 双向观测炬管（可拆卸，石英材质，1.8 mm 进样器）。仪器的即插即用炬管载架可自动完成炬管定位并连接气体，任何操作者都能实现快速启动，重现性好。仪器运行条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 操作参数

参数	设置
炬管	标准双向观测炬管 (1.8 mm 内径进样器)
雾化器	标准 SeaSpray
雾化室	标准双通道玻璃旋流雾化室
读取时间 (s)	5
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	3
快速泵 (80 rpm)	是
背景校正	左侧或右侧背景校正
RF 功率 (kW)	1.4
雾化器流速 (L/min)	默认值：0.70
等离子体流速 (L/min)	默认值：12.0
辅助气流速 (L/min)	默认值：1.0
观测高度 (mm)	默认值：8

新型 SVS 2+ 是一个七通切换阀，通过有效缩短样品提升、稳定时间和清洗延时，使得 5100 ICP-OES 的分析效率提高一倍以上。SVS 2+ 包括一个正向置换泵，其转速高达 500 rpm，可将样品快速输送通过样品环。它还配备了一个气泡注射管，有助于样品冲洗。

SVS 2+ 操作参数如表 2 所示。

表 2. SVS 2+ 操作参数

参数	设置
定量环吸入延迟时间 (s)	4.5
进样泵泵速 (灌注, rpm)	375
进样泵泵速 (进样, rpm)	130
样品定量环体积 (mL)	0.5
样品停留时间 (s)	3.5
气泡注射时间 (s)	4.3

标准品和样品前处理

使用地化碱金属有证标准物质 (CRM) OREAS 45e（澳大利亚维多利亚州的 ORE Research & Exploration P/L 公司）验证本方法。

样品前处理过程包括将样品置于电热板上的王水 (AR) 中消解。将 1.0 g 样品于 12 mL AR 中在 60 °C 下回流 0.5 小时，然后在 110 °C 下回流 2.0 小时。用 Milli-Q 水将溶液配制成立体积 40 mL，得到最终酸浓度为 30% 的 AR，相当于 2.5% TDS。

使用 30% AR 处理所有的校准标样溶液。

使用通过 T 型接头连接至白色/白色取样管 (SVS 2+ 上的端口 7) 的橙色/绿色管吸取 20 ppm Lu 和 200 ppm Rb 的内标溶液。地化样品基本上不含 Lu，因此它是理想的内标之选。Lu 261.541 nm 波长用于校正紫外波长。

Rb 780.026 nm 波长适用于 K 校正，因为它是具有相似性质的第 1 组元素。

地球化学、采矿与金属行业应用

使用 ICP Expert v7 软件设置干扰元素校正 (IEC) 因子来校正光谱干扰。参数确定后将其存储到模板中，在后续分析中重复使用。

结果与讨论

方法检测限和 CRM 回收率

方法检测限 (MDL) 是基于 1 g 稀释到 40 mL 的样品稀释率。表 3 所示的结果是分别在 3 天中进行的 3 次测定的平均值。对于地化样品，5100 中的轴向观测垂直炬管能够实现比径向观测等离子体低得多的 MDL。

结果表明，使用 5100 ICP-OES 分析 CRM OREAS 45e 得到了优异的回收率。表 4 列出了分别在 3 天中进行 3 次测定的平均值。采用加标回收率实验测定未标示标准值的元素。所有元素的加标回收率均在 $\pm 10\%$ 内（表 5）。使用 3 次重复分析结果的平均值确定加标回收率。

表 5. 未在 CRM OREAS 45e 中认证的其他元素的加标回收率实验

元素	Ag	Cd	Mo	Ti	Zr
波长 (nm)	328.068	214.439	202.032	334.188	343.823
加标量 (mg/L)	0.25	4	5	20	0.5
加标回收率 (%)	104.3	90.9	97.8	107.0	108.9

表 3. 目标元素的 MDL (mg/kg)

元素	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
波长 (nm)	328.068	236.705	188.980	233.527	370.602	214.439	228.615	266.602	222.778	273.358	766.491
MDL (mg/kg)	0.025	0.81	0.37	0.013	0.17	0.011	0.048	0.109	0.21	3.5	8.0
元素	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Ti	Zn	Zr
波长 (nm)	277.983	294.921	202.032	588.995	230.299	213.618	220.353	181.972	334.188	334.502	343.823
MDL (mg/kg)	0.48	0.021	0.072	1.9	0.057	0.34	0.23	2.7	0.03	0.9	0.015

表 4. CRM OREAS 45e 中碱金属的回收率

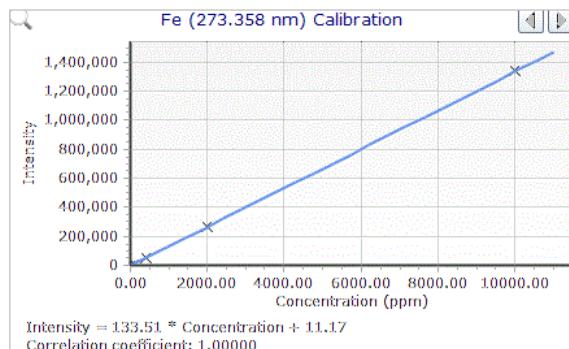
元素	Al	As	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K
波长 (nm)	236.706	188.981	233.528	370.603	228.616	266.603	222.779	273.359	766.492
标准值 (mg/kg)	33200	11.4	139	320	52	849	709	226500	530
测定值 (mg/kg)	33395	11.8	138	306	48	880	717	245789	487
SD (mg/kg)	2329	0.6	2	6	1	17	27	4139	20
%回收率	100.6	103.5	99.6	95.5	91.7	103.6	101.1	108.5	91.9
元素	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Zn	
波长 (nm)	277.984	294.922	588.996	230.3	213.619	220.354	181.973	334.503	
标准值 (mg/kg)	950	400	270	357	290	14.3	440	30.6	
测定值 (mg/kg)	974	398	244	341	301	12.9	426	29.0	
SD (mg/kg)	37	10	5	15	10	0.4	16	1.6	
%回收率	102.5	99.4	90.4	95.6	103.8	90.1	96.9	94.9	

地球化学、采矿与金属行业应用

校准线性

5100 ICP-OES 中使用的 Vista Chip II 检测器的处理速度比 ICP-OES 中使用的任何电荷耦合器件 (CCD) 的速度都要快（高达 1MHz），它能够降低出现像素饱和以及信号溢出的可能性，从而提供 8 个数量级的线性动态范围。

所有校准曲线表现出优异的线性，相关系数大于 0.999。图 1 显示了 Fe 的校准曲线，每个校准点的重读误差小于 0.5%。这表明 5110 的 27 MHz 固态射频 (SSRF) 系统在宽浓度范围内（溶液中 Fe 高达 10000 mg/L）所有波长下保持线性的能力。这种能力使得分析人员能够进行单点校准，从而简化操作。



标样	浓度 (ppm)	误差 (%)
空白	0	不适用
标样 1	100	0.05
标样 2	400	0.08
标样 3	2000	0.39
标样 4	10000	0.47

图 1. Fe 273.358 nm 波长的校准曲线

长期稳定性 (LTS)

5100 ICP-OES 中的 27 MHz SSRF 能够提供稳定的等离子体，即使对于复杂的样品也具有出色的长期分析稳定性。

为了评价本方法的长期稳定性，在 8 个小时内运行矿石样品。根据第一个样品将结果归一化至 100，结果显示于图 2 中。长期 RSD% 均低于 2.1%。样品用 Cd 加标，因为其原始浓度小于 MDL。

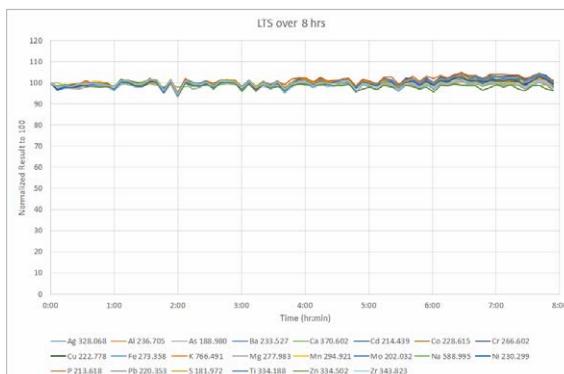


图 2. 8 小时的长期稳定性

高样品通量和低氩气消耗量

5100 ICP-OES 的样品通量通过以下优势得以显著提高：

- 可一次测量所有波长的 SVDV 模式
- 有效缩短样品提升、稳定时间和清洗延时的 SVS 2+
- 在单次测定中读取所有波长的快速 Vista Chip 2 检测器
- 样品引入系统的巧妙设计，包括尽量缩短管线的长度。从而有效减少样品提升时间和稳定时间

这些因素使本研究中样品分析时间缩短至 40 秒。这相当于每小时可分析 90 个样品，或每天 8 小时可分析 720 个样品。每个样品的总氩气消耗量仅为 14 L。

当运行未配备 SVS 2+ 的 5100 SVDV 时，额外冲洗时间（45 秒）和提升时间（12 秒）导致样品分析时间延长至 96 秒。在双向观测模式下运行时，分析时间为 113 秒。

同一仪器的不同操作模式之间的样品分析时间列于表 6 中。

地球化学、采矿与金属行业应用

表 6. 同步垂直双向观测 (SVDV) 和垂直双向观测 (VDV) 操作模式的比较

	SVDV + SVS 2+	SVDV	VDV + SVS 2+	VDV
样品间隔时间 (秒)	40	96	57	113

结论

配备垂直炬管的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 具有分析复杂地化样品所需的稳定分析性能，同时实现了快速样品通量和低氩气消耗量。

使用王水消解法对地化碱金属标准物质 OREAS 45e 进行前处理。然后使用 5100 ICP-OES 在 SVDV 模式下对其进行分析。

除了出色的 MDL、加标回收率和线性之外，使用 SVS 2+ 切换阀还实现了每个样品 40 秒的样品通量，并且分析性能同样出色。这意味着每小时可以测量 90 个样品，并将每个样品的氩气消耗量减少至 14 L。

参考文献

1. “垂直炬管的优势 — 快速提供准确结果，轻松应对复杂样品”，安捷伦出版物 (2014)，5991-4854CHCN

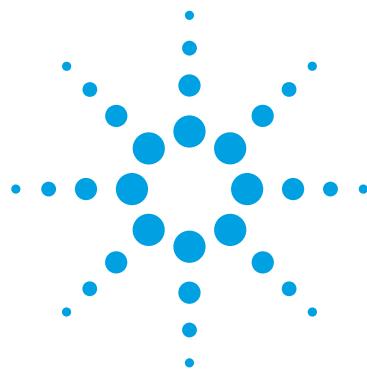
能源与化工应用

在化学或能源工业领域，痕量元素可能作为污染物或性能添加剂存在于样品中。准确测定这些痕量元素的浓度对于理解产品的质量和性能，以及大幅提高制造过程的效率和成本效益来说至关重要。

安捷伦的 5110 ICP-OES 仪器如下解决这些这些行业的特殊需求：

分析要求	5110 提供:
处理高基质样品的能力	垂直炬管提供可靠的样品分析，使总溶解态固体量高达 30%，减少清洁维护时间、停机时间和备用炬管的个数。
优异的灵敏度	元素浓度测量从低 ppb 到百分级。
可靠的分析结果	冷锥接口可减少干扰，固态射频系统可为等离子提供动力，实现长期的分析稳定性。
多名操作人员	直观的软件、一键式方法和自动算法可以执行背景和干扰校正，使样品测量更加简单。安捷伦的 IntelliQuant 功能通过一次快速扫描，即可完成半定量分析，提供样品中多达 70 种元素的近似浓度。即插即用式炬管设计确保放置点的一致性，自动仪器状态检查和自诊断功能可缩短仪器停机时间。

> 返回目录
> 搜索整个文档



使用配备高级阀系统的 Agilent 5110 垂直观测 (RV) ICP-OES 提高测定油类 样品中金属的分析效率

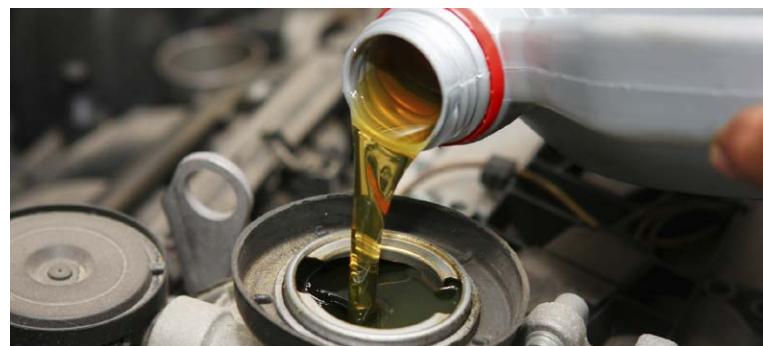
应用简报

石油化工

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

利用垂直观测等离子体 ICP-OES 测定油品中的金属是一种行之有效的技术，对于采用 ASTM 标准测试方法 D5185-13 的实验室而言尤其如此。该方法指定了 ICP-OES 作为已使用及未使用的润滑油和基础油中 22 种元素的快速测定方法以及废油中磨损金属（如 Fe、Cu 和 Al）的快速筛查方法。分析人员使用此测试监测设备的磨损状况，指示添加剂包的混合效率，或用于基础油中金属含量测定以进行质量保证 [1]。

Agilent 5110 垂直观测 (RV) ICP-OES 具有高稳定性、高分析速度和较低运行成本。在本研究中，5110 RV 配有 Agilent SPS 4 样品前处理系统和全面集成的 Agilent AVS 6 高级阀系统，后者简化了工作流程并大大提高了分析效率，且不影响准确度、精密度、稳定性和重现性。5110 RV 运行速度更快，减少了分析每个样品所需的氩气，从而大大节省了高通量分析实验室的成本。



Agilent Technologies

能源与化工应用

实验部分

仪器

本分析使用 Agilent 5110 RV ICP-OES。专用的垂直观测 (RV) 配置适用于分析有机样品。即插即用式炬管设计可自动定位垂直炬管并连接所有气体，实现快速启动的同时确保可重现的炬管安装，不受操作人员的人为差异影响。进入炬管的三条气体管线上的质量流量控制器以及恒温光学组件有利于保证发射信号的长期稳定性，如图 2 的长期稳定性曲线所示。

为分析极具挑战性的样品，RF 系统必须能够迅速适应等离子体条件的变化。5110 RV ICP-OES 中的自激式固态射频 (SSRF) 发生器可满足这些挑战并处理从甲醇或汽油等挥发性有机物到煤油等半挥发性有机物的各种有机样品。该系统的优点在于，可采用与分析水溶液相似的等离子体条件分析有机物，而无需使用较高等离子体气体流速。此外，为分析 A-Solv 等煤油型溶剂中的磨损金属，无需将氩气/氧气加入辅助气流中或使用温控雾化室。

采用 Agilent SPS 4 样品前处理系统与 6 通高级阀系统 (AVS 6) 相结合进行自动样品输送 [2]。完全集成的 AVS 6 利用高速泵以大幅缩短提升时间，利用精准气泡注入控制辅助进行稳定和冲洗，为有机样品分析提供了高通量和优异的分析性能。

AVS 6 使用正排量泵，与基于负压的泵相比仅需极少维护。该装置设置简单，易于装配和拆卸，并具有足以处理棘手样品的稳定性，是油品分析的理想选择。

本分析所用的样品引入系统为半挥发性有机物分析套件，其中包括玻璃同心雾化器、1.4 mm 内径的 RV 炬管、耐腐蚀管路和双通道玻璃旋流雾化室。

仪器运行条件在表 1a 和 1b 中列出。

对所有波长均使用拟合背景校正，无需确定每个元素的离峰背景校正点，从而简化了方法开发。

表 1a. Agilent 5110 RV ICP-OES 和 6 通高级阀系统 (AVS 6) 运行参数

参数	设置
读取时间 (s)	2
重复次数	2
样品提升延迟 (s)	4.5
稳定时间 (s)	6
冲洗时间 (s)	2 (快速泵：关闭)
泵速 (rpm)	12
RF 功率 (kW)	1.30
辅助气流量 (L/min)	1.0
等离子体流量 (L/min)	12.0
雾化器流量 (L/min)	0.65
AVS 6 设置	
定量环体积 (mL)	0.25
泵速：吸取 (mL/min)	36.0
泵速：进样 (mL/min)	10.0
气泡注入时间 (s)	2.5
预先冲洗时间 (s)	1.5

表 1b. Agilent 5110 RV ICP-OES 方法参数

参数	设置
氩气/氧气添加	不需要
雾化器	玻璃同心雾化器
雾化室	双通道旋流
炬管	有机，内径 1.4 mm
样品泵管	白色-白色 SolvaFlex
废液泵管	灰色-灰色 SolventFlex
SPS 4 冲洗溶液	Agilent A-Solv ICP 溶剂
背景校正	拟合

选择用于分析的波长列于表 2 中。这些波长根据 ASTM D5185 的建议进行选择。表 2 中还列出了方法检测限 (MDL)。它们是基于分析运行过程中重复 10 次空白溶液测量的 3 倍标准差并乘以 10 (样品稀释因子) 以得到原始样品的 MDL。

表 2. 分析所用的波长。表中还列出了原始样品的方法检测限 (MDL)

元素和谱线	MDL (mg/kg)	元素和谱线	MDL (mg/kg)
Ag 328.068	0.020	Mn 257.610	0.0035
Al 396.152	0.13	Mo 202.032	0.089
B 249.772	0.032	Ni 231.604	0.269
Ba 233.527	0.029	Na 588.995	0.456
Ca 422.673	0.068	P 213.618	0.479
Cd 226.502	0.021	Pb 220.353	0.601
Cr 267.716	0.042	Si 288.158	0.115
Cu 324.754	0.032	Sn 189.925	1.40
Fe 259.940	0.049	Ti 334.188	0.023
K 766.491	0.83	V 311.837	0.022
Mg 285.213	0.049	Zn 213.857	0.028

标准品和样品前处理

利用 Agilent A-21+K 标准品配制 0、5、10、50 和 100 ppm 的工作标准溶液。该溶液为含有 22 种 500 ppm 元素 (Ag、Al、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V 和 Zn) 的油品。利用烃油中的 5000 ppm 单元素标准品配制 Ba 和 Zn (200 ppm) 以及 Ca、Cu、Fe 和 Mg (250 ppm) 的高浓度标准溶液。这些标准品使用基础矿物油 (75 cSt) 进行基质匹配以获得恒定粘度，并用 Agilent A-Solv ICP 溶剂稀释为每种溶液中的总油浓度为 10% (w/w)。

用 A-Solv ICP 溶剂将废机油样品按 1:10 (w/w) 的比例稀释后进行分析。向样品中加入不同浓度的 A-21+K 以测试磨损金属元素和添加剂元素的回收率。对测定的所有元素均配制 25 ppm 的低浓度加标样品。为 P 和 Zn 配制 50 ppm 的高浓度加标样品，并为 Ca 配制 130 ppm 的高浓度加标样品。对于标准溶液，将样品用基础矿物油进行基质匹配，得到每种溶液中的总油浓度为 10% (w/w)。

结果与讨论

在所有波长下获得的线性校准相关系数均大于 0.999。这证明 5110 ICP-OES 能够检测油品中低浓度范围 (mg/kg) 的元素，同时还能以极高准确度和精密度监测高浓度磨损金属和添加剂。图 1 显示了浓度高达 250 ppm 的 Ca 422.673 nm 的校准曲线，其相关系数高于 0.9999，且各个校准点的校准误差小于 3%。由于该校准曲线具有优异的线性，因此能够准确测定该校准范围以上的浓度，从而突出了 5110 RV ICP-OES 所能实现的线性动态范围 (LDR)。这一扩展的 LDR 还可减少校准标样的数量，意味着能够投入更多的时间运行样品，而缩短校准所需耗费的时间。

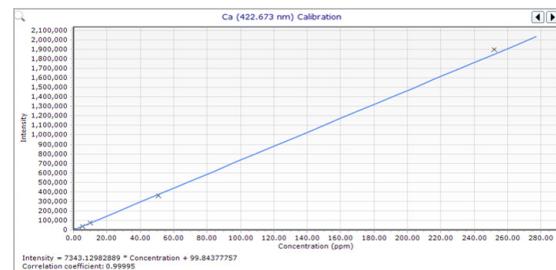


图 1. 高达 250 ppm 的 Ca 422.673 nm 的校准曲线在校准范围内表现出优异的线性，相关系数达到 0.99995

在单次运行中即可测定油类样品中的所有元素。利用配有 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 获得的加标回收率列于表 3 中。所有值均处于预期值的 $\pm 10\%$ 以内。每个样品的分析时间为 22 秒，其中包括样品之间的 2 秒冲洗时间，且每个样品进行两次重复读数。每个样品的总氩气消耗量仅为 7 L。

另外还使用未配备 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 对加标回收率进行测定，结果获得了相似的回收率。然而，其分析时间为 52 秒，而使用 AVS 6 时仅为 22 秒。由于使用 AVS 6 可节省时间，因此能够将样品通量提高一倍以上，并使氩气消耗量减半。

能源与化工应用

表 3. Agilent 5110 ICP-OES 得到的废机油中所有元素的加标回收率。5110 配备了 SPS 4 自动进样器和集成式 AVS 6

元素和谱线	机油测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标浓度测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)	元素和谱线	机油测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标浓度测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)
Ag 328.068	0.004	24.95	24.23	97%	Mn 257.610	0.023	24.95	24.40	98%
Al 396.152	0.279	24.95	24.48	97%	Mo 202.032	4.977	24.95	30.91	104%
B 249.772	3.65	24.95	28.94	101%	Ni 231.604	< MDL	24.95	26.48	106%
Ba 233.527	0.041	24.95	24.73	99%	Na 588.995	0.874	24.95	24.71	96%
Ca 422.673	78.67	133.06	215.84	103%	P 213.618	36.21	49.23	86.96	103%
Cd 226.502	0.032	24.95	24.71	99%	Pb 220.353	0.019	24.95	26.65	107%
Cr 267.716	0.026	24.95	24.72	99%	Si 288.158	0.235	24.95	25.77	102%
Cu 324.754	0.147	24.95	24.20	96%	Sn 189.925	0.126	24.95	26.16	104%
Fe 259.940	0.413	24.95	26.02	103%	Ti 334.188	0.006	24.95	26.16	105%
K 766.491	0.054	24.95	23.97	96%	V 311.837	0.001	24.95	24.47	98%
Mg 285.213	0.364	24.95	24.96	99%	Zn 213.857	41.22	49.23	88.41	96%

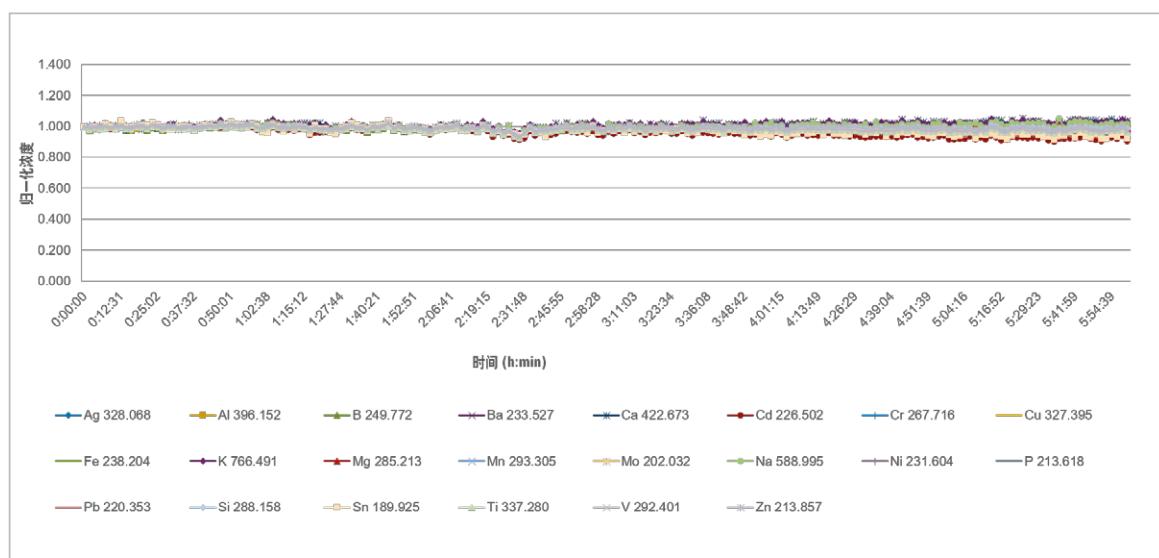


图 2. 使用配备 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 对废油样品中所有元素分析 6 小时得到的稳定性曲线

通过设置完整的分析序列（各样品之间设置 2 秒的冲洗时间）并在 6 小时内每 5 个样品测量一个废机油样品来评估 5110 RV ICP-OES 的长期稳定性。在整个运行中分析了 1000 个样品，且未进行重新校准。所有元素的稳定性曲线显示于图 2 中。

精密度处于 1.1% RSD 和 2.7% RSD 之间，与初始读数的浓度偏差小于 10%，表明 5110 RV ICP-OES 的垂直等离子体具有稳定的样品处理能力，且该仪器在使用高级阀系统 (AVS 6) 时可获得优异的精密度。

结论

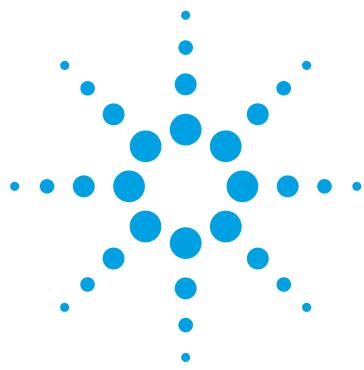
Agilent 5110 RV ICP-OES 是按照 ASTM D5185 方法测定油类样品中金属的理想仪器，该方法广泛用于从事润滑油中磨损金属和添加剂直接分析的实验室。5110 RV 相比于其他垂直观测 ICP-OES 具有许多优点：

- 当配有高级阀系统 (AVS 6) 时，每个样品的样品分析循环时间为 22 秒，每个样品的总氩气消耗量为 7 L，且不会影响准确度、精密度或稳定性
- 而使用未配备 AVS 6 的 5110 RV ICP-OES 时，每个样品的样品分析循环时间则为 52 秒
- 使用 AVS 6 时，在 6 小时内获得了优异的长期稳定性， $RSD < 3\%$
- 垂直等离子体和稳定的 27 MHz SSRF 系统具有出色的基质处理能力和稳定性
- 直观的软件界面和完全集成的阀系统可简化日常操作和方法开发

- 即插即用式炬管等硬件功能可实现操作人员间以及仪器间出色的方法重现性
- 通过 AVS 6 可缩短样品提升、稳定和冲洗时间，从而在不影响性能的前提下提高分析效率

参考文献

- ASTM D5185-13, Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)
- 使用 AVS 6 或 7 通切换阀系统降低成本并提高分析效率。安捷伦出版号 5991-6863CHCN



使用配备氧气进样和温控雾化室的 Agilent 5100 ICP-OES 对汽油进行 多元素测定

应用简报

能源与化工，石油化工

作者

Elizabeth Kulikov
安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

汽油中的痕量金属是环境污染物的一个主要来源。不仅如此，这些痕量金属还会对汽车发动机的性能带来负面影响。比如硅 (Si) 污染就是一个很棘手的问题，因为硅沉积会损坏催化转换器和氧气传感器等部件，从而导致昂贵的维修费用。

ICP-OES 因其卓越的可靠性、稳定性和灵敏度，常用于石油产品中的痕量元素测定。要成功完成分析，必须把样品特性充分考虑进去，如汽油的高挥发性。向等离子体中连续注入汽油样品会影响信号稳定性，导致炬管处积碳而使等离子体熄灭。



在本研究中，使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 分析汽油中包括硅 (Si) 在内的 21 种元素。通过向辅助氩气流加入氧气来减少矩管处的积碳、维持等离子体的稳定性以及减少有机溶剂的碳排放。将程序化温控雾化室的温度设置为 -10 °C，以减少等离子体上的蒸汽载入量，从而确保等离子体更高的稳定性。

挥发性有机样品分析

5100 SVDV ICP-OES 非常适用于分析挥发性有机样品。该仪器的固态射频 (SSRF) 系统在 27 MHz 下运行，耐用稳定的等离子体能够处理各种有机样品，包括汽油等挥发性有机物。SSRF 可以适应等离子体中的快速变化，即使在样品提升速度通过快速泵送提高至 80 rpm 的情形下也是如此。也就是说，可采用与分析水溶液相似的等离子体条件分析有机物，而无需使用较高等离子体气体流速。

5100 的垂直等离子体具有稳定的样品处理能力，可对极具挑战性的挥发性样品进行常规测量，并保证出色的等离子体稳定性。通过简便的矩管载架可自动完成矩管定位，无需进一步调整矩管或进行光学准直。该机制还可连接所有气体，实现快速启动的同时确保可重现的性能。

5100 SVDV ICP-OES 可根据已建立的方法和应用的需求在同步垂直双向观测 (SVDV)、垂直双向观测 (VDV)、径向 (RV) 或轴向 (AV) 模式下运行。通过垂直矩管径向测量汽油通常能够获得更好的样品处理结果，因此本研究在 RV 模式下运行 5100。

有机溶剂中的碳类物质可能干扰某些元素的分析。使用安捷伦的快速自动曲线拟合技术 (FACT) 对碳排放引起的复杂背景结构建模，校正所有的谱图干扰，可更为准确地测定分析物信号 [1]。

实验部分

仪器

使用配备温控雾化器和氧气进样的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 测定汽油中的 21 种元素。该仪器配备挥发性有机物样品引入系统（包括直径为 0.8 毫米的玻璃同心雾化器）、RV 矩管、耐溶剂腐蚀管线和 IsoMist 温控雾化室。在最低温度 -10 °C 下运行雾化器，另外还使用了 Agilent SPS 4 自动进样器。

5100 SVDV ICP-OES 带有三通气体控制模块，可使氩气/氧气混合气体自动通过辅助气体管线，防止矩管处积碳，从而减少碳带排放并在分析中维持等离子体状态。通过 ICP Expert 软件严格控制氩气/氧气混合气体的添加。

所使用的仪器及方法参数如表 1a、1b 所示。

表 1a. Agilent 5100 ICP-OES 操作参数

参数	设置
读取时间 (s)	15
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	30 (启动快泵)
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	45
泵速 (rpm)	10
RF 功率 (W)	1500
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.50
观测模式	径向
观测高度 (mm)	8
添加氩气/氧气	是
氩气/氧气 (%)	15
背景校正	拟合及 FACT

能源与化工应用

表 1b. Agilent 5100 ICP-OES 样品引入设置

参数	设置
雾化器	玻璃 SeaSpray 雾化器
雾化室	IsoMist 温控雾化室
炬管	挥发性有机物炬管，配有直径为 0.8 mm 的进样器
样品管	黑色/黑色 Solva Flex
废液管	灰色/灰色 Solva Flex
IsoMist 温度 (°C)	-10

标准品、样品与样品前处理

此分析采用标准加入法 (MSA)，以得到更为准确的标准品与样品浓度测定结果。汽油等复杂样品很难进行基质匹配，需采用标准加入法尽可能减少样品与标准品之间的物理和化学差异。

将等量的汽油加入到安捷伦 A21 油标准品 (100 ppm，混合于 75 cSt 烃油) 中制备浓度为 0.5 和 1 ppm 的校准标样。使用安捷伦基础矿物油 (75 cSt 矿物油) 与标准品进行粘度匹配。再用安捷伦 A-SOLV ICP 溶液将此溶液稀释 10 倍，使溶液的总油浓度为 10% (w/w)。

研究所用样品为优质无铅汽油 (PULP) 98 Ron。将大约 2.5 g 汽油用安捷伦 A-SOLV ICP 溶液稀释 10 倍 (w/w)。再用安捷伦基础矿物油对此溶液进行基质匹配，使溶液的总油浓度为 10% (w/w)。

为测定汽油中全部 21 种元素的回收率，向使用安捷伦 ICP 溶液稀释的样品中分别加入低浓度 (约 0.5 ppm) 和高浓度 (约 1 ppm) 的安捷伦 A21 油标准品。

背景校正

此项研究中，采用快速自动曲线拟合技术 (FACT) 对 P、Pb 元素进行校正，尽可能降低有机溶剂中碳物质引起的谱图干扰，改善检测限。表 2 示出了通过使用拟合及快速自动曲线拟合技术 (FACT) 进行背景校正后获得的 P、Pb 元素的方法检测限 (MDL)。结果表明，进行 FACT 背景校正后能降低检测限。

表 2. 使用拟合及 FACT 背景校正技术测定的方法检测限

元素与波长 (nm)	拟合 MDL (ppm)	FACT MDL (ppm)
P 213.618	0.386	0.065
Pb 261.417	1.363	0.119

结果与讨论

校准线性

所有分析物均获得了线性校准结果。所有波长的校准系数大于 0.999，各个点的校准误差均小于 10%。图 1 所示为 Si 288.158 nm 的校准曲线。表 3 所示为 288.158 nm 各个校准点的校准误差。

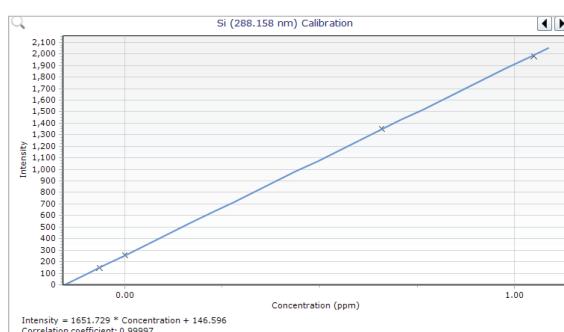


图 1. Si 288.158 nm 的校准曲线在整个校准范围内表现出优异的线性，相关系数达到 0.99997

表 3. Si 288.158 nm 各个校准点的校准误差 (%)

标准品	校准误差 (%)
试剂空白	0.00
添加浓度 1 - 0.5 ppm	0.91
添加浓度 2 - 1 ppm	0.48

表 4 所示的方法检测限 (MDL) 是通过十次空白溶液重复测定的 3 倍标准差乘以 10 (考虑到对原始汽油样品进行了 10 倍的稀释) 得到。

表 4. 原始石油样品中 21 种元素的方法检测限

元素与波长 (nm)	MDL (ppm)	元素与波长 (nm)	MDL (ppm)
Ag 328.068	0.020	Mo 281.615	0.058
Al 308.215	0.163	Na 589.592	0.067
B 249.772	0.026	Ni 221.648	0.202
Ba 493.408	0.001	P 213.618	0.065
Ca 396.847	0.008	Pb 261.417	0.144
Cd 226.502	0.018	Si 288.158	0.110
Cr 205.560	0.058	Sn 283.998	0.241
Cu 327.395	0.031	Ti 336.122	0.030
Fe 238.204	0.020	V 311.070	0.014
Mg 285.213	0.021	Zn 213.857	0.024
Mn 257.610	0.004		

表 5. 汽油中所有元素在较高和低浓度下的加标回收率

元素与波长 (nm)	汽油样品 (ppm)	加标浓度: 0.5 ppm		加标浓度: 1.04 ppm	
		实测浓度 (ppm)	回收率 (%)	实测浓度 (ppm)	回收率 (%)
Ag 328.068	< MDL	0.51	103	1.07	103
Al 308.215	< MDL	0.51	103	1.07	103
B 249.772	< MDL	0.53	105	1.09	105
Ba 493.408	< MDL	0.52	103	1.08	104
Ca 396.847	< MDL	0.52	104	1.07	103
Cd 226.502	< MDL	0.50	100	1.04	100
Cr 205.560	< MDL	0.50	100	1.06	102
Cu 327.395	< MDL	0.52	104	1.07	103
Fe 238.204	< MDL	0.51	103	1.06	102
Mg 285.213	< MDL	0.52	104	1.08	104
Mn 257.610	< MDL	0.51	103	1.07	103
Mo 281.615	< MDL	0.51	101	1.06	102
Na 589.592	< MDL	0.54	108	1.09	105
Ni 221.648	< MDL	0.51	103	1.05	101
P 213.618	< MDL	0.49	98	1.02	99
Pb 261.417	< MDL	0.53	106	1.08	104
Si 288.158	0.0117	0.54	108	1.11	107
Sn 283.998	< MDL	0.50	99	1.03	100
Ti 336.122	< MDL	0.52	103	1.07	103
V 311.070	< MDL	0.51	102	1.06	102
Zn 213.857	< MDL	0.50	100	1.03	99

加标回收率

通过加入两种不同浓度（0.5 和 1.04 ppm）的汽油样品来验证准确性。所有分析物的加标回收率均处于 98-108% 的范围内（表 5）。优异的回收率表明，5100 ICP-OES 能够在所需浓度下准确测定汽油中的所有元素。

稀释样品中只检测到 Si (0.0117 mg/kg)，其他元素浓度均低于方法检测限。

能源与化工应用

长期稳定性

通过对加标有 1 ppm A21 的汽油样品进行连续 8 小时的分析，验证了 5100 ICP-OES 的长期稳定性 (LTS)。整个运行过程共分析了 600 余种样品，无需进行重新校准。图 2 展示了所有元素的结果曲线，连续 8 小时的分析显示出 5100 ICP-OES 出色的稳定性，所有元素的回收率均在目标值的 $\pm 10\%$ 内。如表 6 所示，所有加标元素的精确度 (%RSD) 均低于 3%。结果表明，5100 ICP-OES 的垂直矩管和 27 MHz SSRF 系统组合十分稳定，在对加标汽油样品连续分析 8 小时之后仍然能够维持等离子体的状态。能够实现出色的长期稳定性还归功于向辅助氩气流加入氧气以及温控雾化室的使用，维持了高度稳定的等离子体。

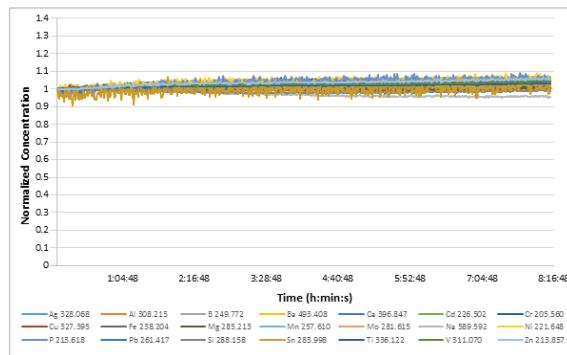


图 2. 加标汽油样品中 21 种元素的归一化浓度

表 6. LTS 结果：加标元素 (1 ppm) 的 %RSD (运行时间：8 小时)

元素与波长 (nm)	%RSD	元素与波长 (nm)	%RSD
Ag 328.068	0.57	Mo 281.615	1.42
Al 308.215	0.81	Na 589.592	1.57
B 249.772	0.51	Ni 221.648	1.83
Ba 493.408	0.52	P 213.618	2.60
Ca 396.847	0.26	Pb 261.417	1.54
Cd 226.502	1.71	Si 288.158	0.72
Cr 205.560	1.46	Sn 283.998	2.67
Cu 327.395	0.49	Ti 336.122	0.64
Fe 238.204	1.21	V 311.070	0.89
Mg 285.213	0.45	Zn 213.857	1.44
Mn 257.610	1.03		

结论

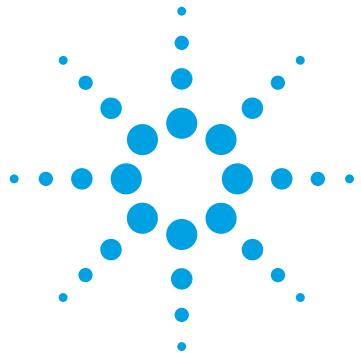
配有垂直炬管和 27 MHz SSRF 系统的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 在垂直观测模式下能够为挥发性有机样品（如汽油）分析提供所需的稳定性和耐用性。通过添加氧气和使用温控雾化器，5100 ICP-OES 方法具有以下特点：

- 在 21 种元素分析中，表现出优异的方法检测限 (亚 ppm 级)
- 在 0.5 ppm 和 1 ppm 浓度的汽油分析中，表现出优异的加标回收率
- 在对 1 ppm 的加标汽油进行连续 8 小时的分析过程中，%RSD 漂移 $< 3\%$ ，表现出优异的长期稳定性

参考文献

使用 FACT 校正软件对复杂样品进行实时光谱校正，安捷伦出版物 5991-4854CHCN, (2014)

> 返回目录
> 搜索整个文档



根据标准方法使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析乙醇燃料

应用简报

能源与化工，生物燃料

作者

Alex Virgilio¹、Clarice D. B. Amaral¹、
Daniela Schiavo²、Joaquim A. Nóbrega¹
1. 圣卡洛斯联邦大学化学系应用仪器分析
组, São Carlos, SP, Brazil
2. 安捷伦科技公司, São Paulo, SP, Brazil



数十年来，化石燃料一直是工业应用和运输的主要能源。然而，化石燃料储量的耗竭、环境污染和经济问题促使人们开发可再生、更廉价且更清洁的可替代燃料。生物乙醇是其中一种可替代燃料，由植物副产物中的糖和淀粉组分发酵得到。

不同纯度的生物乙醇均可用作燃料源。水合乙醇燃料未经处理除去水分，其中含有 93%–96% 的乙醇。它通常用于弹性（弹性燃料）或双燃料发动机中。无水乙醇经过处理除去水分，具有至少 99% 的纯度。它能够以最高 25% v/v 的比例与汽油混合。

高纯度燃料在生产、储存和运输过程中可能被元素杂质污染，因此准确定量分析其中的金属含量非常重要。根据 ASTM D4806 规范^[1] 和巴西国家石油、天然气和生物燃料管理局 (ANP) 第 19/2015 号决议^[2]，



Agilent Technologies

能源与化工应用

必须对乙醇中存在的 Cu、Fe、Na 和 S 的浓度进行控制。ASTM 和 ANP 规定的 Cu 浓度限值分别为 0.1 mg/kg 和 0.07 mg/kg，且 Fe 浓度限值为 5 mg/kg (ANP)，Na 浓度限值为 2 mg/kg (ANP)，S 浓度限值为 30 mg/kg (ASTM)。

本研究根据 ASTM D4806 和 ANP 第 19/2015 号决议方法，对 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 测定乙醇燃料样品中 Cu、Fe、Na 和 S 的准确度、精密度和长期稳定性进行了评估。

实验部分

仪器

采用具备智能光谱组合 (DSC) 功能的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量。5100 SVDV 采用 DSC，有利于在单次读数中在整个波长范围内同时测量来自等离子体的水平和垂直观测发射光，从而扩展线性工作范围，改善样品通量，并确保每个样品消耗的氩气量低于传统的同步 DV ICP-OES 系统。5100 ICP-OES 使用垂直取向的炬管以及在 27 MHz 下运行的固态射频 (SSRF) 系统提供等离子体，具有有机样品分析所需的稳定性和可靠性。该系统在 SVDV 或水平观测模式下运行的数据采集时间相同。

5100 ICP-OES 配备标准样品引入系统，其中包括玻璃同心雾化器和玻璃单通道旋流雾化室。尽管该配置常用于分析水溶液，但它也适用于分析稀释的有机样品。采用标准双向观测炬管 (1.8 mm 内径中心管)。对于样品和废液，分别采用黑色/黑色 Solva Flex 管线和灰色/灰色 Solva Flex 管线。

5100 SVDV ICP-OES 配备三通气体控制模块，可使 Ar/O₂ 混合气体自动通过辅助气体管线。在有机样品分析过程中，有时需要向等离子体中加入氧气

来消除炬管中积聚的碳。本研究中不添加氧气，且未观察到碳沉积。仪器操作条件列于表 1 中。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 操作参数

参数	设置
外加 RF 功率 (kW)	1.50
辅助气体流速 (L/min)	1.0
等离子体气体流速 (L/min)	12
雾化器气体流速 (L/min)	0.60
添加氩气/氧气	不需要
观测高度 (mm)	8
泵速 (rpm)	12
稳定时间 (s)	15
读取时间 (s)	20
重复次数	3
观测模式	SVDV
背景校正	拟合
元素与发射波长 (nm)	Cu – 324.754; 327.395 Fe – 238.204; 259.940 Na – 588.995; 589.592 S – 180.669; 181.972

标样和样品前处理

含 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 和 10.0 mg/L Cu，0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 和 40.0 mg/L Fe 和 Na，以及 0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、75.0 和 100.0 mg/L S 的多元素校准标样用以 1% v/v HNO₃ 稀释的 10% v/v 乙醇配制。仅用 1% v/v HNO₃ 稀释 10 倍来配制水合乙醇燃料样品。

为根据 ASTM 和 ANP 方法的规定检验准确度和精密度，将目标浓度的一半和目标浓度的金属元素加入乙醇燃料样品中。加标浓度为：Cu 0.03 mg/kg 和 0.07 mg/kg，Fe 2.5 mg/kg 和 5.0 mg/kg，Na 1.0 mg/kg 和 2.0 mg/kg，S 15 mg/kg 和 30 mg/kg。使用含 0.5 mg/L Cu、5 mg/L Fe 和 20 mg/L S 的 10% v/v 乙醇溶液对长期稳定性 (150 min) 进行评估。

结果与讨论

表 2. 根据 ASTM D4806 和 ANP 第 19 号决议使用 5100 SVDV ICP-OES 得到的乙醇燃料中 Cu、Fe、Na 和 S 的线性校准范围、灵敏度和方法检测限 (MDL)

元素	波长 (nm)	校准范围 (mg/L)	灵敏度 (每秒每 ppm 分析物的响应)	MDL (mg/kg)	ASTM 限值* (mg/kg)	ANP 限值** (mg/kg)
Cu	324.754	0–10.0	45615	0.02	0.1	0.07
	327.395	0–10.0	45105	0.003	0.1	0.07
Fe	238.204	0–40.0	32350	0.003	-	5.0
	259.940	0–40.0	12247	0.006	-	5.0
Na	588.995	0–40.0	16071	0.27	-	2.0
	589.592	0–40.0	8097	0.06	-	2.0
S	180.669	0–100.0	83	1.7	30.0	-
	181.972	0–100.0	139	12.7	30.0	-

* ASTM D4806 允许的最大浓度 ** ANP 第 19 号决议允许的最大浓度

通过使用 5100 系统在 SVDV 模式下对 10% v/v 乙醇空白溶液重复测量十次所得到的背景等效浓度 (BEC) 和信号背景比 (SBR)，来计算方法检测限 (MDL)。Cu、Fe、Na 和 S 的线性校准范围、灵敏度 (校准曲线的斜率) 和 MDL 如表 2 所示。对于所有发射谱线，MDL (考虑到稀释 10 倍) 均低于 ASTM D4806 和 ANP 第 19/2015 号决议中规定的限值。

校准线性

Na 和 S (图 1) 的校准曲线在校准范围内表现出优异的线性，相关系数分别为 1.00000 和 0.99997。

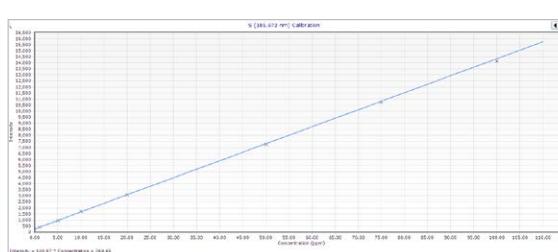
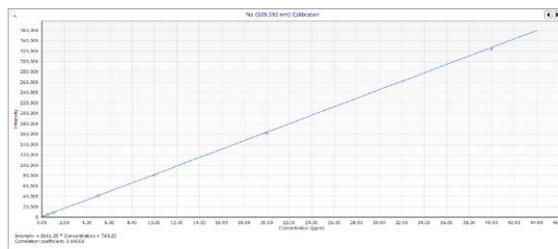


图 1. 使用 5100 SVDV ICP OES 得到的 Na (上图) 和 S (下图) 的校准曲线

长期稳定性

通过在 150 分钟内分析含 0.5 mg/L Cu、5 mg/L Fe 和 20 mg/L S 的溶液，对 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的长期稳定性进行评估，整个分析序列中的回收率均处于 $\pm 10\%$ 以内。本研究中未观察到等离子体稳定性变化。

加标回收率

表 3. 三个乙醇燃料样品中 Cu、Fe、Na 和 S 的平均加标回收率

元素	波长 (nm)	加标浓度 1			加标浓度 2		
		加标浓度 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	回收率 (%)	加标浓度 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	回收率 (%)
Cu	324.754	0.030	0.027 ± 0.001	90	0.070	0.069 ± 0.001	99
	327.395	0.030	0.032 ± 0.001	107	0.070	0.070 ± 0.001	100
Fe	238.204	2.50	2.54 ± 0.02	102	5.0	5.4 ± 0.1	108
	259.940	2.50	2.58 ± 0.02	103	5.0	5.3 ± 0.1	106
Na	588.995	1.00	0.88 ± 0.02	88	2.00	1.98 ± 0.03	99
	589.592	1.00	1.01 ± 0.02	101	2.00	2.05 ± 0.03	103
S	180.669	15.0	15.7 ± 0.2	105	30.0	31.7 ± 0.2	106
	181.972	15.0	15.9 ± 0.2	106	30.0	31.0 ± 0.2	103

对于所有分析物，在 SVDV 模式下得到的加标回收率均在 88%–108% 的范围内，且精密度（相对标准偏差）优于 3.3% ($n = 3$) (表 3)。在水平观测模式下获得了类似的结果（未示出）。回收率结果表明，5100 SVDV ICP-OES 能够在所需浓度下准确测定乙醇燃料样品中的 Cu、Fe、Na 和 S。

在稀释样品中仅检出 S (0.37–1.65 mg/kg) 和 Na (0.11–0.17 mg/kg)。

结论

方法检测限表明 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 满足分析水合乙醇燃料（经 HNO_3 稀释 10 倍后）中的 Cu、Fe、Na 和 S 的行业要求，符合 ASTM D4806 和 ANP 第 19 号决议的规定。加标回收率结果处于预期限值内，表明具有优异的准确度。精密度优于 3.3% RSD，且 2.5 小时分析过程中得到的稳定性处于预期限值 $\pm 10\%$ 以内。

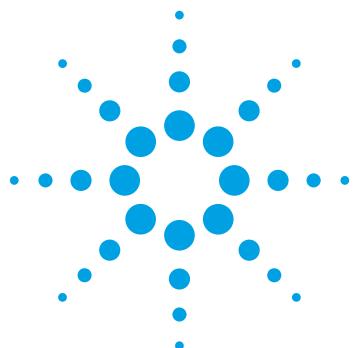
在同步垂直双向观测 (SVDV) 模式下运行的 5100 系统将垂直取向炬管的稳定性与水平观测 ICP-OES 的灵敏度相结合。先进的 DSC 技术能够在一次读数过

程中同时获得水平和垂直等离子体观测数据，从而实现快速的同步数据采集，并确保每个样品消耗的氩气量低于或不超过单向观测 ICP-OES。

参考文献

1. American Society for Testing and Materials – ASTM D4806 – Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. 2015
2. Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, Resolution ANP Resolution number 19, D.O.U. April 16, 2015

能源与化工应用



使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析生物柴油（遵循 ASTM D6751 与 EN 14214）

应用简报

石油化工

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

自 20 世纪 90 年代以来，基于源自“生物”资源（例如植物油或动物油）的烷基酯的可再生燃料的应用稳定增长。生物柴油使用“B”评定量表进行评级。B100 是指 100% 纯生物柴油，B20 表示 20% 生物柴油与 80% 石化柴油的混合物。通常，B20 或更低评级的混合燃料可用于柴油动力设备（包括汽车发动机），无需对动力设备进行改装或只需极少改装。作为成品质量保证测试的一部分，需要对生物燃料中的金属污染物进行严格控制，并且生物燃料生产商必须遵循各种规定要求（包括燃料中 Na 和 K、Ca 和 Mg、S 和 P 的最高含量）。表 1 中列出了美国 ASTM 标准 D6751（针对混合燃料的生物柴油组分）和欧盟 EN 标准 14214（针对 B100 或混合生物燃料）中规定的监管浓度。

利用配备垂直或水平观测等离子体的 ICP-OES 测定生物柴油中的金属是业内常用的一种成熟技术。



能源与化工应用

本应用简报介绍了使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 进行生物柴油分析。

借助 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES，操作人员能够基于需要测量的元素和需要实现的检测限灵活选择等离子体观测模式（垂直或水平）。

5100 SVDV ICP-OES 还具有高水平的等离子体稳定性，可提供良好的长期分析稳定性。它的快速样品分析能力可降低氩气消耗量及相关的运行成本，并且该仪器可实现出色的总体分析性能。

表 1. 美国和欧盟关于生物柴油中元素污染物的规定

金属	ASTM D6751 mg/kg	EN 14214 – 2012 mg/kg
I 组元素：Na 和 K	5 (合并值)	5 (合并值)
II 组元素：Ca 和 Mg	5 (合并值)	5 (合并值)
磷	10	4
硫	15	10

实验部分

仪器

Agilent 5100 SVDV ICP-OES 配备玻璃同心雾化器和安捷伦有机物分析工具包（包括 1.4 mm 内径中心管、耐溶剂管线和双通道旋流雾化室）。该仪器采用在 27 MHz 下运行的固态 RF (SSRF) 系统，可提供稳定的等离子体，即使在有机样品分析中也具有出色的长期分析稳定性。由于 RF 系统能够快速调整以适应等离子体条件的变化，因此 5100 SVDV ICP-OES 可使用类似于水溶液分析所用的低气流等离子体条件轻松分析从挥发性有机物（例如甲醇和汽油）到半挥发性有机物（如煤油及其他溶剂）的各种有机样品。所有测量均采用水平等离子体观测模式。利用 Agilent SPS 3 样品前处理系统自动输送样品。

5100 SVDV ICP-OES 配备三通气体控制模块，可使 Ar/O₂ 混合气体自动通过辅助气体管线。有时需要向等离子体中加入氧气以消除炬管中的碳积聚。但是，在使用煤油作为主要溶剂时，由于采用垂直取向的等离子体，因此无需加入氧气。

快速自动曲线拟合技术 (FACT)

在分析用有机溶剂稀释的样品时，由碳引起的光谱干扰会影响某些元素的测量。在本次生物柴油分析中，对 K 和 Na 谱线应用 FACT 校正以改善检测限。传统的离峰背景校正无法以足够的准确度或精密度有效测定分析物峰下的背景信号。安捷伦专利 FACT 背景校正技术无需手动确定所有元素的校正点，从而简化了方法开发过程。使用 FACT 对碳发射引起的复杂背景结构建模，能够更准确地测量分析物信号。基于空白和分析物的谱图，可轻松创建 FACT 模型。在测定溶于煤油类溶剂中的生物柴油基质中的低浓度 Na 时，FACT 能够使定量限降低一个数量级，且不增加分析时间。首先使用 FACT 背景校正，然后采用拟合背景校正得到的 Na 和 K 的 MDL 列于表 3 中，表明 FACT 背景校正能够实现更低的定量限。

所用的方法和仪器运行条件列于表 2 中。分析所选择的波长和校准参数列于表 3 中。

表 2. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 方法和仪器运行参数

参数	设置
添加 Ar/O ₂	不需要
样品管	黑色/黑色 Solva Flex
排废管	蓝色/蓝色 Solva Flex
SPS 3 清洗溶液	煤油
背景校正	拟合及 FACT
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	20
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	20 (快速泵: 开启)
泵速 (rpm)	10
RF 功率 (kW)	1.40
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.55

标样和样品前处理

由包含 20 ppm Ca、Mg、Na、K 和 P 的 Conostan 定制混合多元素生物柴油标准品 (Conostan Division, Conoco Specialty Products Inc., Ponca City, OK, USA) 配制 0.5 ppm、1 ppm 和 2 ppm 的工作标样。测量前对溶液进行振摇，确保溶液中的 P 混合均匀。

用稀释剂按 1:10 的比例稀释金属生物柴油空白，制得标样空白。

由包含 20 ppm 硫的单元素标准品 (Conostan) 单独配制硫标样。利用煤油 (D60 Recosol) 作为稀释剂。采用 Conostan 生物柴油空白使所有溶液基于重量比实现粘度匹配，使每种溶液中的总油浓度达到 10% (w/w)。B100 生物柴油样品购自当地的生物柴油经销商。为测量浓度为 0.5 ppm 的元素的回收率，在 B100 样品 (0.75 g) 中加入 0.25 g 生物柴油标准品 (20 ppm)，并用煤油 (10 g) 按 1:10 的比例进行稀释。B100 样品采用相同的方式配制，但是用生物柴油空白代替生物柴油标准品。

结果与讨论

在分析过程中重复测定 10 次标准空白溶液，根据其三倍标准差获得表 3 中列出的方法检测限 (MDL)。结果表明，该方法的灵敏度超出了美国和欧盟规定中关于测定生物柴油中 Ca、K、Mg、Na、P 和 S 所需的灵敏度。

表 3. 整个分析过程中所用的 Agilent 5100 ICP-OES 波长与校准参数。同时列出了方法检测限 (MDL)。所有结果均以溶液形式表示

元素	λ (nm)	采用的背景校正	校准范围 (mg/kg)	相关系数	MDL (ppm)
Ca	422.673	拟合	0–2	0.99995	0.004
K	766.491	FACT	0–2	0.99996	0.008
K	766.491	拟合	0–2	0.99935	0.048
Mg	279.553	拟合	0–2	0.99994	0.0004
Na	588.995	FACT	0–2	0.99991	0.002
Na	588.995	拟合	0–2	0.99996	0.048
P	213.618	拟合	0–2	0.99986	0.013
S	181.972	拟合	0–2	0.99967	0.031

校准线性

图 1 和图 2 展示了 Na 和 P 的校准曲线，并且表 3 汇总了所有 6 种元素的校准标样浓度范围和相关系数。相关系数均大于 0.999，各个校准点的校准误差均小于 10%。

能源与化工应用

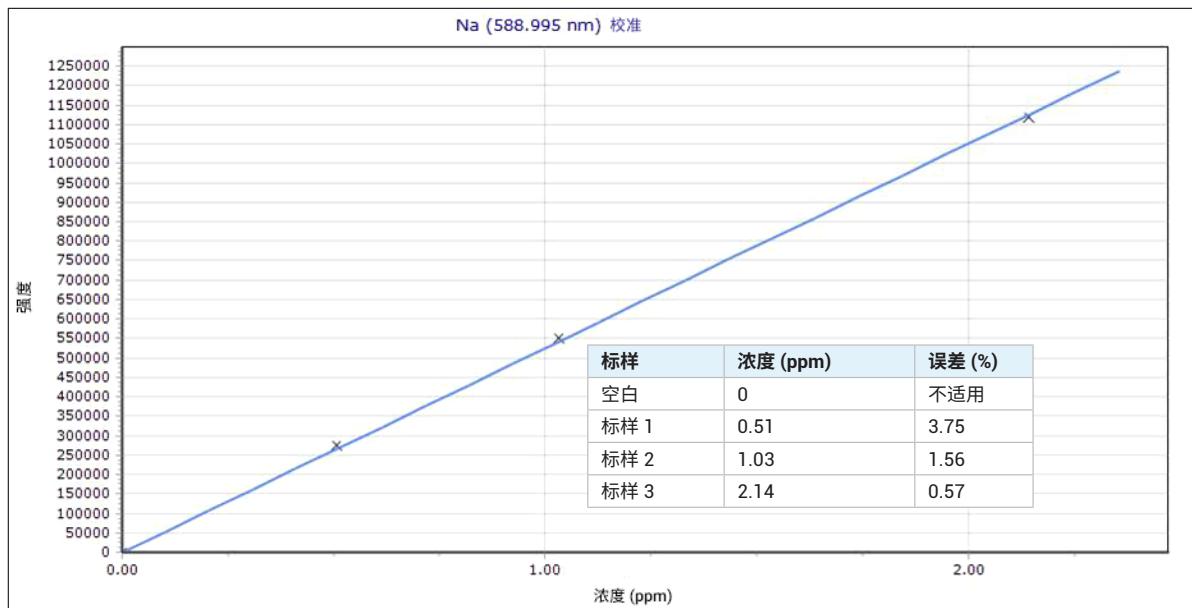


图 1. 采用 FACT 背景校正得到的 Na 588.995 nm 校准曲线在校准范围内展示出优异的线性，相关系数为 0.99991

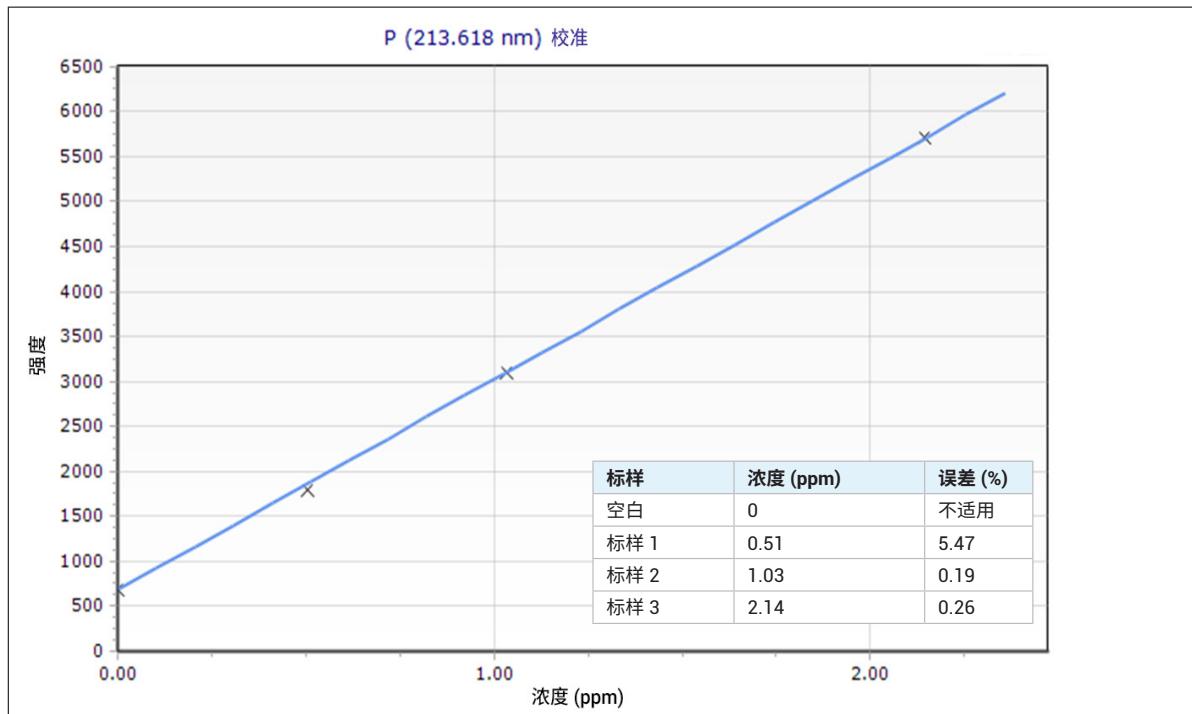


图 2. 采用拟合背景校正得到的 P 213.618 nm 校准曲线在校准范围内展示出优异的线性，相关系数为 0.99986

加标回收率

B100 样品中 6 种目标元素的加标浓度均约为 0.5 ppm，并且所有元素的回收率均处于目标值的 $\pm 5\%$ 以内（表 4）。优异的回收率表明，ICP-OES 能够在所需浓度下准确测定生物柴油燃料样品中的 Ca、K、Mg、Na、P 和 S。B100 样品中的 Ca、K、Mg、Na、P 和 S 的实测值均低于 ASTM D6751 和 EN 14214 标准中规定的监管限值。

表 4. B100 生物柴油样品中 6 种元素的实测值和加标回收率 (0.5 ppm)，
所有实测结果均为溶液中的结果

元素	λ (nm)	B100 样品 (ppm)	加标溶液 (ppm)	加标回收率 (%)
Ca	422.673	0.005	0.52	105
K	766.491	< MDL	0.49	97
Mg	279.553	< MDL	0.50	100
Na	588.995	0.005	0.49	97
P	213.618	0.39	0.90	102
S	181.972	0.26	0.79	103

高样品通量和低氩气消耗量

5100 SVDV ICP-OES 将样品间的分析周期缩短至 80 秒，相当于每小时分析 45 个样品，每个样品仅使用 27 升氩气。Agilent SPS 3 自动进样器和 5100 SVDV ICP-OES 中的快速 Vista Chip 2 检测器结合，使这一切成为可能，Vista Chip 2 检测器在单次测定中能够读取所有波长。

结论

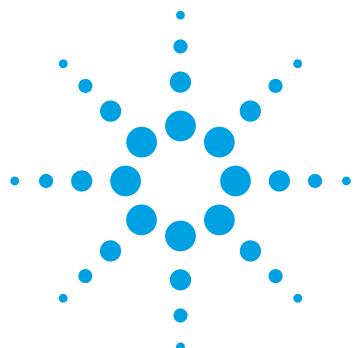
配备垂直炬管的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 采用水平观测模式，能够应对生物柴油常规分析中的挑战，具有出色的方法检测限，并在所有所选波长下获得了优异的加标回收率。

垂直取向的炬管意味着无需向混合气体中加入氧气。

该方法性价比非常高，可实现 80 秒/样品的样品通量以及 27 升/样品的低氩气消耗量。

5100 SVDV ICP-OES 所具有的 FACT 背景校正功能可校正其他方式无法解决的任何光谱干扰。这样可降低生物柴油样品中的方法检测限，并且本研究证明，在应用 FACT 背景校正时，Na 和 K 的 MDL 能够降低近一个数量级。

本研究中分析的 B100 生物柴油样品同时满足欧盟和 ASTM 标准的要求。



使用 Agilent 5100 垂直观测 (RV) ICP-OES 根据 ASTM D5185 方法 提高油样中金属测定的分析效率

应用简报

石油化工

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

利用垂直观测等离子体 ICP-OES 测定油品中的金属是一种行之有效 的技术，对于采用 ASTM 标准测试方法 D5185-13 的实验室而言尤 其如此。该方法指定了 ICP-OES 作为已使用及未使用的润滑油和 基础油中 22 种元素的快速测定方法以及废油中磨损金属（如 Fe、 Cu 和 Al）的快速筛查方法。分析人员使用此测试监测设备的磨损 状况，指示复合添加剂的混合效率，或用于基础油中金属含量测定以 进行质量保证^[1]。

Agilent 5100 垂直观测 (RV) ICP-OES 将分析性能提升到了全新水 平，尤其在稳定性、分析速度和降低运行成本方面。在本研究中， 5100 RV 配备了 Agilent SPS 3 样品前处理系统和 Agilent SVS 2+ 切 换阀系统，后者可通过缩短样品提升、稳定和冲洗时间来大幅提高效 率，且不影响准确度、精密度、长期稳定性和重复性/重现性。5100 RV 具有更快的运行速度，可减少分析每个样品所需的氩气，从而大 大节省了高通量分析实验室的成本。



Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证



Agilent Technologies

实验部分

仪器

本分析使用 Agilent 5100 RV ICP-OES。专用的垂直观测 (RV) 配置非常适合用于分析有机样品。即插即用式炬管设计可自动定位垂直炬管并连接所有气体，实现快速启动的同时确保可重现的炬管安装，不受操作人员的人为差异影响。进入炬管的三条气体管线上的质量流量控制器以及恒温光学组件有利于保证发射信号的长期稳定性，如图 2 的长期稳定性曲线所示。

为分析极具挑战性的样品，RF 系统必须能够迅速适应等离子体条件的变化。5100 RV ICP-OES 中的自激式固态射频 (SSRF) 发生器可满足这些挑战并处理从甲醇或汽油等挥发性有机物到煤油等半挥发性有机物的各种有机样品。该系统的优点在于，可采用与分析水溶液相似的等离子体条件分析有机物，而无需使用较高等离子体气体流速。采用 Agilent SPS 3 样品前处理系统与 SVS 2+ 切换阀系统相结合进行自动样品输送。

本分析所用的样品引入系统为半挥发性有机物分析套件，其中包括玻璃同心雾化器、1.4 mm 内径的 RV 炬管、耐腐蚀管路和双通道玻璃旋流雾化室。

仪器操作条件汇总于表 1a 和 1b 中，分析所选择的波长如表 2 所示。根据 ASTM D5185 的建议选择波长。为多个元素选择多个波长，证明 5100 ICP-OES 的出色性能，可以跨越经常使用的波长范围。方法检测限 (MDL) 示于表 2 中。MDL 基于分析过程中空白溶液十次重复测定的 3 倍标准差。

对所有波长均使用拟合背景校正，无需确定每个元素的离峰背景校正点，从而简化了方法开发。

表 1a. Agilent 5100 RV ICP-OES 和 SVS 2+ 切换阀系统运行参数

参数	设置
读取时间 (s)	2
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	10
冲洗时间 (s)	3 (快速泵：开启)
泵速 (rpm)	10
RF 功率 (kW)	1.30
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.65
SVS 2+ 切换阀系统运行参数	
定量环吸入延迟时间 (s)	5
进样泵泵速 (灌注, rpm)	350
进样泵泵速 (进样, rpm)	150
样品定量环体积 (mL)	0.5
样品停留时间 (s)	4
气泡注射时间 (s)	4.8

图 1b. Agilent 5100 RV ICP-OES 方法参数

参数	设置
雾化器	玻璃同心雾化器
雾化室	双通道旋流
炬管	有机，内径 1.4 mm
样品管	白色/白色 SolvaFlex
排废管	灰色/灰色 SolventFlex
SPS 3 冲洗溶液	煤油
背景校正	拟合

能源与化工应用

表 2. 分析所用的波长。同时列出了方法检测限 (MDL)

元素和谱线	MDL (mg/kg)	元素和谱线	MDL (mg/kg)	元素和谱线	MDL (mg/kg)
Ag 328.068	0.069	Fe 238.204	0.063	P 177.434	0.78
Al 308.215	0.065	Fe 259.940	0.085	P 178.222	4.6
Al 309.271	0.36	K 766.491	0.61	Pb 220.353	0.60
Al 396.152	0.12	Mg 279.553	0.068	Si 288.158	0.17
B 249.772	0.643	Mg 280.270	0.069	Si 251.611	0.43
Ba 233.527	0.042	Mg 285.213	0.066	Sn 189.925	1.92
Ba 493.408	0.064	Mn 293.305	0.058	Sn 242.170	1.55
Ba 455.403	0.058	Mn 257.610	0.063	Ti 334.941	0.074
Ca 317.933	0.35	Mo 202.032	0.065	Ti 337.280	0.069
Ca 422.673	0.40	Mo 203.846	0.20	Ti 350.490	0.21
Ca 315.887	0.38	Mo 281.615	0.092	V 292.401	0.070
Cd 226.502	0.054	Ni 221.648	0.45	V 309.310	0.049
Cr 205.560	0.12	Ni 231.604	0.23	V 310.229	0.077
Cr 267.716	0.065	Na 588.995	0.17	V 311.070	0.057
Cu 324.754	0.075	Na 589.592	0.29	Zn 202.548	0.16
Cu 327.395	0.060	P 213.618	0.62	Zn 213.857	0.18

标样和样品前处理

利用 Conostan S-21+K 标准品配制 0、5、10、25 和 50 ppm 的工作标准溶液。该溶液为含有 22 种元素 (Ag、Al、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V 和 Zn) 的油品，且浓度均为 500 ppm。这些标准溶液使用 Conostan 元素空白油 (75 cSt) 进行基质匹配以获得恒定粘度，并使用煤油稀释使每种溶液中的总油浓度为 10% (w/w)。

用煤油将废机油样品按 1:10 (w/w) 的比例稀释用于分析。向样品中加入不同浓度的 S21+K 以测试磨损金属元素和添加元素的回收率。对测定的所有元素均配制 25 ppm 的低浓度加标样品。为 P 配制 50 ppm 的高浓度加标样品，为 Zn 配制 100 ppm 的高浓度加标样品，为 Ca 配制 200 ppm 的高浓度加标样品。对于标准溶液，将样品用元素空白油进行基质匹配，使每种溶液中的总油浓度为 10% (w/w)。

结果与讨论

在所有波长下获得的线性校准相关系数均大于 0.999。图 1 展示了浓度高达 50 ppm 的 Ca 422.673 的校准曲线，其相关系数高于 0.9999，且各个校准点的校准误差小于 1%。由于该校准曲线具有优异的线性，因此可准确测定 300 ppm 的溶液加标浓度，突出展现了 5100 RV ICP-OES 所能实现的线性动态范围 (LDR)。这一扩展的 LDR 还可减少校准标样的数量，意味着能够投入更多的时间运行样品，而缩短校准所需耗费的时间。

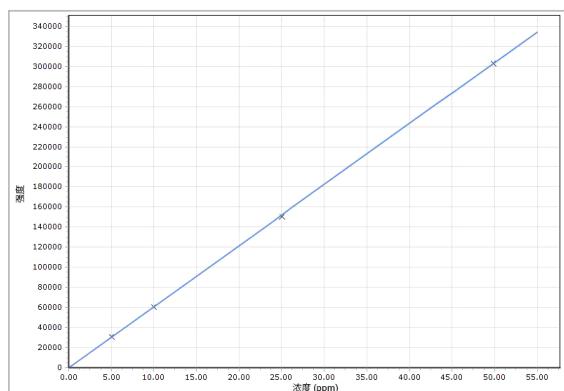


图 1. 高达 50 ppm 的 Ca 422.673 nm 的校准曲线在整个校准范围内表现出优异的线性，相关系数为 0.99998

在单次运行中即可测定油类样品中的所有元素。利用 5100 RV ICP-OES 获得的加标回收率列于表 3 中。所有结果均处于预期值的 10% 以内。每个样品的分析时间为 30 秒，其中包括样品间的 3 秒清洗时间和每个样品的三次重复读数时间。每个样品的总氩气消耗量仅为 9.5 L。

表 3. Agilent 5100 ICP-OES 得到的废机油中所有元素的加标回收率。
* <MDL = 低于方法检测限

元素和谱线	未加标样品 (ppm)	加标浓度 (ppm)	回收率 (%)	元素和谱线	未加标样品 (ppm)	加标浓度 (ppm)	回收率 (%)	元素和谱线	未加标样品 (ppm)	加标浓度 (ppm)	回收率 (%)
Ag 328.068	<MDL*	25	96	Fe 238.204	0.45	25	98	P 177.434	39	50	96
Al 308.215	0.19	25	93	Fe 259.940	0.44	25	96	P 178.222	39	50	97
Al 309.271	0.13	25	95	K 766.491	0.019	25	92	Pb 220.353	0.015	25	101
Al 396.152	0.32	25	95	Mg 279.553	0.42	25	95	Si 288.158	0.30	24	95
B 249.772	5.43	25	103	Mg 280.270	0.41	25	98	Si 251.611	0.29	24	95
Ba 233.527	0.026	25	105	Mg 285.213	0.39	25	95	Sn 189.925	<MDL*	26	104
Ba 493.408	0.021	25	93	Mn 293.305	0.026	25	100	Sn 242.170	<MDL*	24	95
Ba 455.403	0.023	25	93	Mn 257.610	0.025	25	95	Ti 334.941	0.001	24	95
Ca 317.933	106	200	104	Mo 202.032	5.76	25	100	Ti 337.280	0.003	24	95
Ca 422.673	95	200	95	Mo 203.846	5.71	25	98	Ti 350.490	0.20	24	96
Ca 315.887	106	200	105	Mo 281.615	5.64	25	97	V 292.401	<MDL*	25	98
Cd 226.502	0.038	25	102	Ni 221.648	<MDL*	25	102	V 309.310	0.008	24	96
Cr 205.560	0.014	25	99	Ni 231.604	<MDL*	25	99	V 310.229	<MDL*	25	99
Cr 267.716	0.033	25	99	Na 588.995	1.24	25	92	V 311.070	<MDL*	24	97
Cu 324.754	0.130	25	93	Na 589.592	1.06	25	91	Zn 202.548	46.1	100	98
Cu 327.395	0.127	25	93	P 213.618	39	50	99	Zn 213.857	44.8	100	97

通过设置完整的分析序列（各样品之间设置 3 秒的冲洗时间）并在 4 小时内每 10 个样品间测量一个 5 ppm 的 S21 + K 溶液来评估 5100 RV ICP-OES 的长期稳定性。在整个运行中分析了 500 个样品，且未进行重新校准。所有元素的稳定性曲线展示于图 2 中。

稳定性处于 0.5% RSD 和 2.0% RSD 之间，与初始读数的浓度偏差小于 4%，表明 5100 RV ICP-OES 的垂直等离子体具有稳定的样品处理能力，即使分析挑战性有机样品也是如此。

能源与化工应用

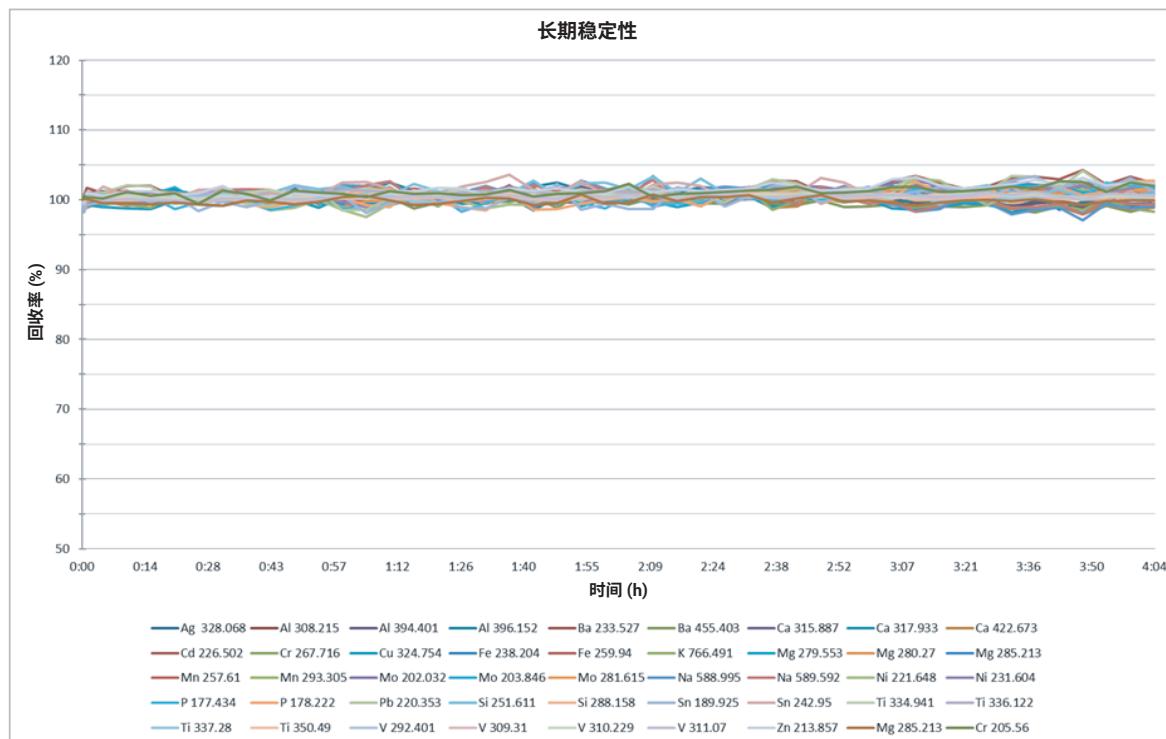


图 2. 使用 5100 RV ICP-OES 对废油样品中所有元素分析 4 小时得到的稳定性曲线

结论

Agilent 5100 RV ICP-OES 是按照 ASTM D5185 方法测定油类样品中金属的理想仪器，该方法广泛用于从事润滑油中磨损金属和添加剂直接分析的实验室。5100 RV 相比于其他垂直观测 ICP-OES 具有许多优点：

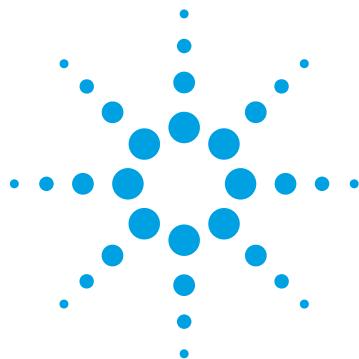
- 使用 SVS 2+ 切换阀时，每个样品的分析周期为 30 秒，每个样品的总氩气消耗量为 9.5 L，且不会影响准确度、精密度或稳定性
- 4 小时的分析时间内展现了优异的长期稳定性， $RS\Delta < 2\%$
- 垂直等离子体和稳定的 27 MHz SSRF 系统具有出色的基质处理能力和稳定性

- 直观的软件界面可简化日常操作和方法开发
- 即插即用式炬管等硬件功能可实现操作人员间以及仪器间出色的方法重现性

参考文献

- ASTM D5185-13, Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)

> 返回目录
> 搜索整个文档



作者

Mario Nerva、Nicola Cuboni

Theolab S.p.A.
C.so Europa 600/A
10088 Volpiano (TO) ITALY

使用 Agilent 5100 ICP-OES 分析浓盐水中的四种元素 (Ca、Mg、Si 和 Sr)

应用简报

特种化学品



前言

氯碱法是一种通过电解 NaCl 生产氯气和氢氧化钠（苛性钠）的工业生产方法，而氯气和氢氧化钠是工业所需的商用化学品。

最常见的氯碱法为，在膜电解槽中电解氯化钠水溶液（浓盐水）。使用的氯化钠溶液必须具有高纯度，如果其中含有任何其他金属离子，那么这些金属离子也会穿过膜并污染氢氧化钠溶液。

因此，在氯碱法工艺之前，需要通过离子交换系统对氯化钠进行处理。离子交换系统还用于将浓盐水流中的钙、镁和锶浓度降至足够低的水平，以维持膜电解槽良好的性能。离子交换系统包括三根离子交换柱以及相关联的管路、阀门和仪器。通过离子交换系统后，浓盐水中的钙含量可从 3-5 ppm 降至 20 ppb 以下。在正常操作过程中，使浓盐水流过两根串联运行



能源与化工应用

的离子交换柱（一根主离子交换柱和一根次离子交换柱）。碱性浓盐水进入离子交换柱顶部，并向下流动穿过树脂柱床。当浓盐水与树脂接触时，溶液中的钙、镁和锶离子被“交换”为树脂中的钠离子。在浓盐水中剩余的钠离子过少而无法与钙、镁和锶离子进行交换时，树脂柱床“耗尽”，导致出口浓盐水中的钙离子“穿透”色谱柱，浓度超过 20 ppb。每 8 小时对主离子交换柱下游的浓盐水进行实验室分析，以确定发生穿透的时间，而发生穿透时表明需要对该主离子交换柱进行再生。应监测钙、镁和锶的穿透情况。

本研究采用 Agilent 5100 ICP-OES，分析从净化过程不同步骤采集的氯化钠浓盐水样品中的 4 种杂质元素，以便评估以下点的纯化效率：

1. 第一个纯化塔的输入口（样品类型 A）
2. 最后一个纯化塔的输入口（样品类型 B）
3. 最后一个纯化塔的输出口（样品类型 C）

在三个不同日期采集样品，得到每种类型的样品各三个（即 A1、A2 和 A3），其中 A1 在第 1 天从第一个纯化塔的输入口采集得到，以此类推至 C3，该样品在第 3 天从最后一个纯化塔的输出口采集得到。

5100 VDV ICP-OES 非常适用于分析浓盐水。它采用垂直炬管以及在 27 MHz 下运行的固态射频 (SSRF) 系统产生稳定的等离子体，能够处理溶解态固体含量高的溶液并提供长期分析稳定性，且炬管所需的清洁和更换次数较少。

本研究对 Agilent 5100 ICP-OES 测定浓盐水中 Ca、Mg、Sr 和 Si 的准确度和稳定性进行了评估。

实验部分

仪器

使用 Agilent 5100 ICP-OES 进行所有测量。样品引入系统由 SeaSpray 玻璃同心雾化器、双通道旋流雾化室和 1.8 mm 内径中心管炬管组成。

所有测量均采用轴向等离子体观测模式。利用 Agilent SPS 3 样品前处理系统自动输送样品。仪器操作条件汇总于表 1 中，分析所选择的波长如表 2 所示。

表 1. Agilent 5100 VDV ICP-OES 方法和仪器操作参数

参数	设置
RF 功率 (kW)	1.35
辅助气流速 (L/min)	1.1
等离子体流速 (L/min)	13.5
雾化器流速 (L/min)	0.7
泵速 (rpm)	10
样品泵管	白色/白色
废液泵管	蓝色/蓝色
背景校正	拟合
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	30 (快速泵：开启)
稳定时间 (s)	15
冲洗时间 (s)	40 (快速泵：开启)
自动进样器清洗溶液	2% HCl

表 2. 分析所选择的波长

元素	波长
Ca	396.847 nm
Mg	279.553 nm
Sr	407.771 nm
Si	288.158 nm

标样和样品前处理

所有浓盐水 (30% NaCl) 样品均用纯水稀释 2 倍。

由于没有足够纯的氯化钠用于配制基质匹配标样，因此使用标准加入法 (MSA) 进行分析，从而在测定样品浓度时获得更高的准确度。

稀释前，三种类型样品中 4 种元素的典型浓度如表 3 所示。

通过在 1:2 稀释的浓盐水中加入不同体积的储备液，来配制标准加入样品。加标浓度如表 4 所示。

表 3. 稀释前浓盐水样品中分析物的典型浓度 ($\mu\text{g/L}$)

	Ca	Mg	Sr	Si
A 型	1000	10	1000	4000
B 型	10	1	20	4000
C 型	< 8	< 1	< 10	4000

表 4. 在标准加入法中加入浓盐水样品中的浓度 ($\mu\text{g/L}$)

样品 A			
Ca	Mg	Sr	Si
500	20	500	1000
1000	40	1000	2000
2000	80	2000	4000

样品 B			
Ca	Mg	Sr	Si
20	10	100	1000
40	20	200	2000
80	40	400	4000

样品 C			
Ca	Mg	Sr	Si
5	5	10	1000
10	10	20	2000
20	20	40	4000

结果与讨论

对采集的样品进行所有下列测试。

校准

图 1a、1b、1c 和 1d 表明，该方法的线性和灵敏度满足 1:2 稀释浓盐水 C1 (NaCl 浓度约为 150 g/L) 中 Ca、Mg、Si 和 Sr 的测定需求。

所有测量的元素均获得了优异的相关系数。

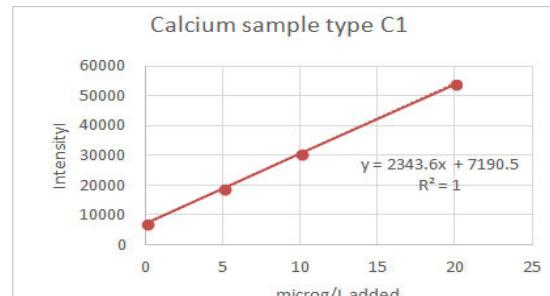


图 3a. 样品 C1 中 Ca 的标准加入曲线

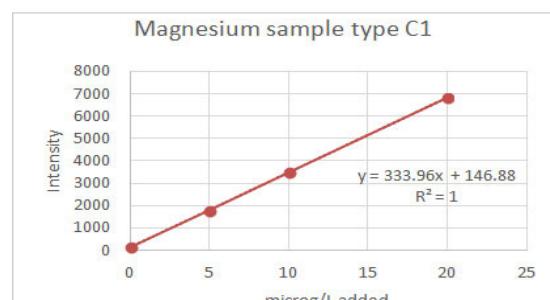


图 3b. 样品 C1 中 Mg 的标准加入曲线

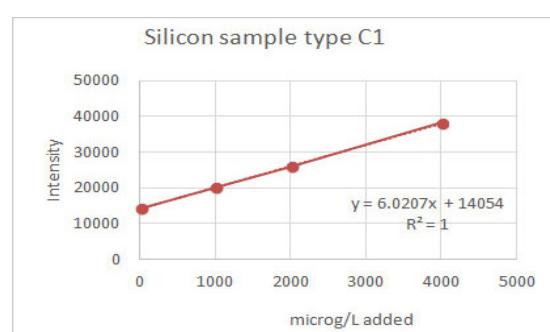


图 3c. 样品 C1 中 Si 的标准加入曲线

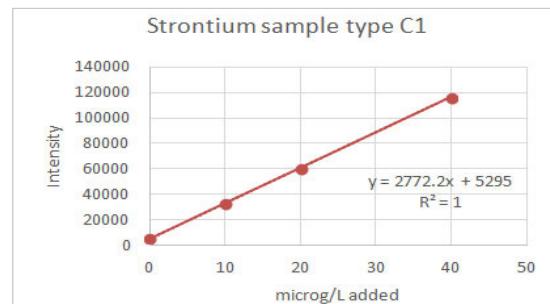


图 3d. 样品 C1 中 Sr 的标准加入曲线

能源与化工应用

纯化效率

由于样品（A、B 和 C）从离子交换纯化过程的不同步骤中采集得到，因此它们可用于测定 Ca、Mg 和 Sr 的纯化效率。表 5 示出在采样第一天获得的效率（样品 A1、B1 和 C1）。

表 5. 样品 A1、B1 和 C1 的实测浓度

元素	第一个 纯化塔的输入 (样品 A1, $\mu\text{g/L}$)	第三个 纯化塔的输入 (样品 B1, $\mu\text{g/L}$)	第三个 纯化塔的输出 (样品 C1, $\mu\text{g/L}$)
Ca	1100	6.2	6.14
Mg	4.76	0.92	0.88
Sr	821.5	17.9	3.82
Si	4938	4759	4669

重复性

为检验 5100 ICP-OES 的重复性和稳定性，在样品 C2（按照样品前处理步骤所述的方法进行稀释）中加入 10 $\mu\text{g/L}$ Ca 和 Mg 以及 5 $\mu\text{g/L}$ Sr，然后在一个半小时内测量大约 50 次。

在这段时间内分析的所有元素均获得了优异的重复性，RSD 小于 6%，如表 6 所示。

表 6. 稀释样品 C2 中加标元素的重复性结果

	Ca	Mg	Sr	Si
加标样品 C2 ($\mu\text{g/L}$)	13.53	10.78	9.95	3171
标准偏差	0.69	0.13	0.039	19.07
%RSD	5.10	1.21	0.39	0.60

表 7. 稀释样品 C3 中 4 种元素的实测值和加标回收率

样品类型 C					
元素	稀释样品 C3 中 的加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	稀释样品 C3 中的 实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标稀释样品 C3 中的 实测浓度 ($\mu\text{g/L}$) (5 次测量平均值)	未稀释样品 C3 中的 计算浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
Ca	10	3.74	13.84	7.47	101.0
Mg	10	1.72	11.80	3.43	100.9
Sr	20	1.35	21.51	2.70	100.8
Si	2000	3359	5380	6718	101.1

参考文献

“垂直炬管的优势 — 快速提供准确结果，轻松应对复杂样品”，安捷伦出版物，(2016)，5991-4854CHCN

- > 返回目录
- > 搜索整个文档

更多信息

了解更多信息：

www.agilent.com/chem/5110icpoes

安捷伦客户服务中心：

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

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，2017

2017年5月26日

5991-8147ZHCN



Agilent Technologies