

您是否需要 对 ICP-OES 样品 进行多次测量？

如何避免浪费时间的重复测量



Luke 的故事

Luke (化名) 是 Always Right Labs 的分析人员。他的工作包括利用 ICP-OES 分析样品, 以及运行气相色谱系统和执行其他实验室任务。Luke 拥有多年的经验, 但他并不认为自己是任何一种技术方面的专家。如果他在某种仪器上遇到麻烦, 通常会向经验更丰富的分析人员寻求帮助。

该实验室为众多客户分析样品 — 从为食品公司进行产品质量控制检测到为地方政府机构进行水样检测。公司以向客户提供准确、及时的结果而感到自豪。这些客户通过分析结果确保其产品满足技术指标, 并确定是否放行产品以供消费。错误的结果可能会对 Always Right Labs 的声誉产生重大影响。

Luke 遵循所有标准质量控制规范。他精心配制样品和标样, 以避免污染和引入误差。然而, 尽管他付出了最大的努力, 但经常还是不得不重新测定样品。造成这一问题的原因主要是 QC 校验失败、分析过程出错, 或某些样品的结果不正确。某些时候, Luke 必须对多达 20% 的样品进行重新测定。有时, 他甚至会使用另一种技术 (如 ICP-MS) 测定样品, 对结果进行交叉检查。这样既让人倍感压力, 又非常耗时, 经常需要他加班工作。同时也造成了结果交期延后, 客户对此很不满意。

Luke 非常希望能减少必须重新测量样品的次数, 这样他才能够投入更多时间完成其他工作, 从而创造更大价值。

幸运的是, Luke 可以通过多种方法来提高分析过程的可靠性。本电子书介绍了造成样品必须重新测量的最常见的原因以及如何避免这些问题。

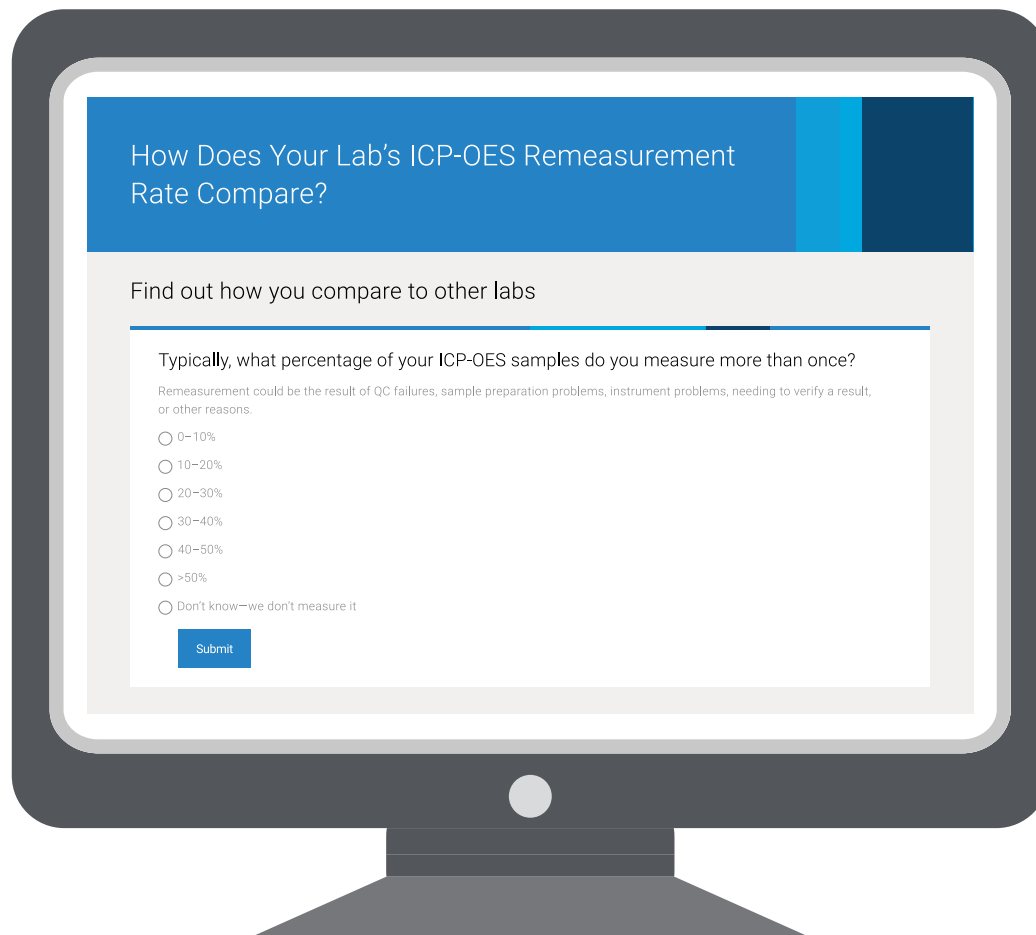
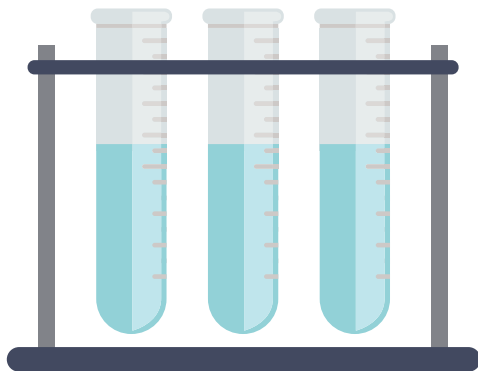


Luke 经常发现自己由于 QC 校验失败或其他问题需要对样品进行重新测量, 从而浪费了大量时间。

实验室中有多少样品需要重新测量？

在 2019 年的一项在线调查中，200 多名调查对象反馈了他们需要多次测量的 ICP-OES 样品的百分比。

他们表示，平均需要对 15% 的样品进行重新测量。有趣的是，超过 15% 的调查对象并未衡量过他们需要重新测量的样品比例，因此也不知道自己在这方面浪费的时间或付出的成本有多少。



重新测量 ICP-OES 样品的成本有多高？

大多数实验室都了解仪器停机的成本 — 发生故障或计划性维护意味着无法运行样品。但是，必须多次测量样品带来的成本有多高？

使用法规方法或实验室创建的方法时，如果 QC 失败，则可能需要重新运行校准、仪器性能检测 (IPC)、空白，然后重复分析最后 10 多个样品。对于更难以分析的样品，重新运行样品可能包括重新消解样品以及 ICP-OES 分析。

“大多数实验室都了解仪器停机的成本。但是，必须多次测量样品带来的成本有多高？”

这一重复工作的成本包括多个方面：

明显的成本：

实验室消耗品和备件，包括氩气、电费、试剂
员工工资

不太明显的成本：

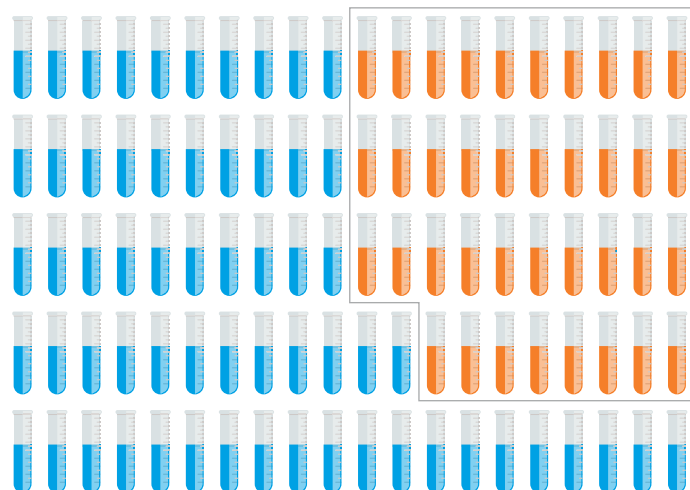
运行其他创收样品的机会减少
由于工作不满意以及需要加班工作而增加了员工流动率
由于结果延迟或错误而导致声誉下降甚至失去客户



计算重新测量样品的影响

250

个样品/周



15%

由于某种原因需要重新测量 —
每周需重新测量 38 个样品。



测量一个样品在使用快速仪器
进行 ICP-OES 测量时相当常见。

38 个样品 × 2.5 分钟等于



一年总共需要 82 个小时或两个
工作周！

从示例中可以看出，重新测量样
品的成本确实不可忽视。

必须重新测量样品的常见原因以及如何避免这些问题

很多原因都可能导致您不得不二次测量样品。测量过程中可能发生样品混淆或其他问题。您可能只有在 QC 溶液分析失败或者检查结果并注意到异常时才会发现问题。无论出于何种原因，重新测量样品都非常费时、令人倍感压力且成本高昂。

必须重新测量样品的原因通常分为两类：**仪器相关问题和样品相关问题**。样品相关问题包括从样品消解和前处理到样品基质问题和样品混淆的各种问题。

下文介绍了如何避免其中最常见的问题，从而节省时间。

QC 溶液

不熟悉 QC 溶液？无法区分内标和仪器性能检测溶液？这些术语的定义可参见 US EPA 方法 200.7 的第 5 页（单击[此处访问](#)）以及 US EPA 方法 6010c（单击[此处访问](#)）



仪器相关问题

1. 雾化器堵塞

问题与原因

水溶液中的细小颗粒可能不可见，但它们会堵塞雾化器。沉积到雾化器喷嘴的盐颗粒也可能导致堵塞。这两种来源的颗粒均可能导致玻璃同心雾化器喷嘴处的毛细管部分或完全堵塞。这些堵塞会导致许多性能问题，从而不可避免地导致必须重新测量样品。

雾化器部分堵塞的典型表现是连续校准验证 (CCV) 溶液的结果发生漂移。通常会在整个分析过程中定期监测 CCV 溶液。

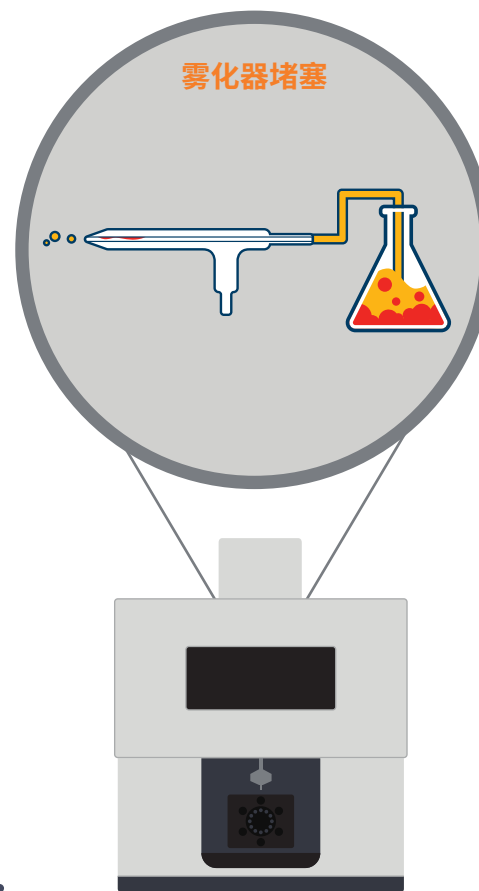
雾化器完全堵塞则会导致完全没有信号，无法得到任何结果，因此很容易诊断。

您可以在分析运行过程中同时观察 CCV 结果和样品结果，避免由于雾化器堵塞而导致不得不重新测量样品。

如何应对？

如果您经常遇到雾化器堵塞，可以考虑采取以下措施：

- 对样品进行过滤或离心
- 将自动进样器针头深度设置为仅伸入溶液一小段距离。此设置将最大程度减少试管底部的颗粒被针头吸起的可能性
- 将所用的雾化器类型更换为使用大内径样品管线的雾化器
- 使用氩气加湿附件保持雾化器喷嘴湿润。湿润的喷嘴意味着固体不会沉积到雾化器的末端。这将减少总溶解态固体 (TDS) 含量高的溶液所引起的堵塞



2. 炬管问题

问题与原因

仪器炬管维护不当而产生的问题可能导致需要重新测量样品。吸取强基质样品（例如 100 g/L 溶液）会导致晶体沉积到炬管的中心管中。这些沉积物可能导致炬管中心管部分堵塞，信号降低。如果监测各种 QC 溶液，信号向下漂移则表明炬管可能发生了堵塞。

不同的 QC 可以采集如下漂移信号：

- 频繁监测实验室对照样品 QC 溶液中的有证标准物质 (CRM)，将显示回收率下降。信号漂移也会表现为内标比下降
- 质量控制校验溶液（例如，连续校准验证溶液 (CCV)）的回收率差（低）也表明信号漂移

如何应对？

如果仪器测量校准溶液时不再产生相同的读数，则表明发生漂移，并且很可能发生堵塞。水平炬管出现这种情况的频率最高，而垂直炬管能更好地避免这种情况。将炬管与直径较大的中心管配合使用，可防止堵塞。

在每天开始分析时运行自动化仪器性能测试，它将基于制造商设置的值指示通过或失败，从而指明任何灵敏度问题。如果使用正确的溶液通过了灵敏度测试，则表明炬管是洁净的，并已正确组装和安装。

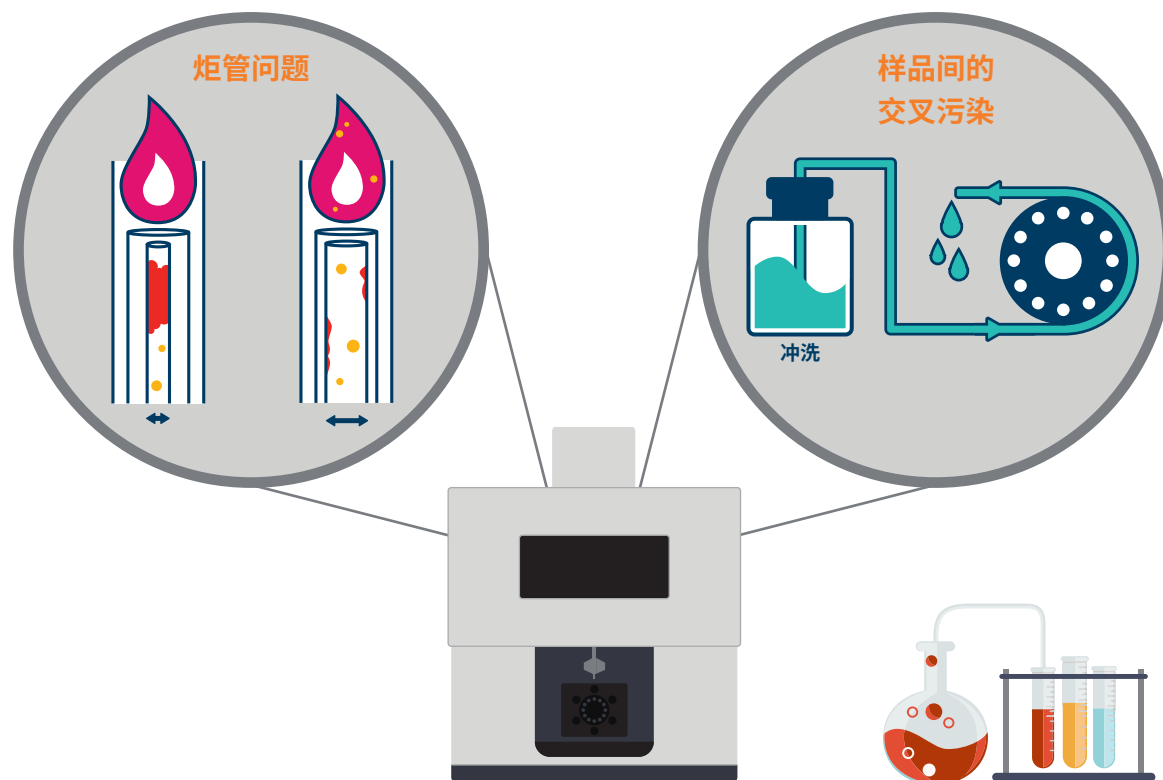
3. 样品之间的交叉污染

问题与原因

样品批次中意外存在的高基质样品中高吸收性或“粘性”元素（例如，B、Mo、W）的残留会导致下一个样品被污染。这种污染会导致结果偏高、出错。

如何应对？

在整个分析过程中定期监测连续校准空白，将有助于鉴别意外的交叉污染。但是，除非在序列中非常频繁的进行监测，否则很难利用这种方法鉴别所有由交叉污染引起的问题。使用自动确定的冲洗持续时间，将能有效保护每个样品免受交叉污染的影响。



4. 仪器性能不达标

问题与原因

如果仪器或辅助系统（例如，氩气或冷却水）发生故障，分析性能将受到影响。这种情况会影响结果灵敏度、精密度、线性动态范围以及其他方面的性能。

这些问题可能难以发现和解决。在发现问题原因之前，您可能不得不重新测量许多样品。

如何应对？

为避免由于仪器问题而不得不重新测量样品，请务必在每天开始分析之前运行自动化仪器性能测试。

5. 方法设置不正确

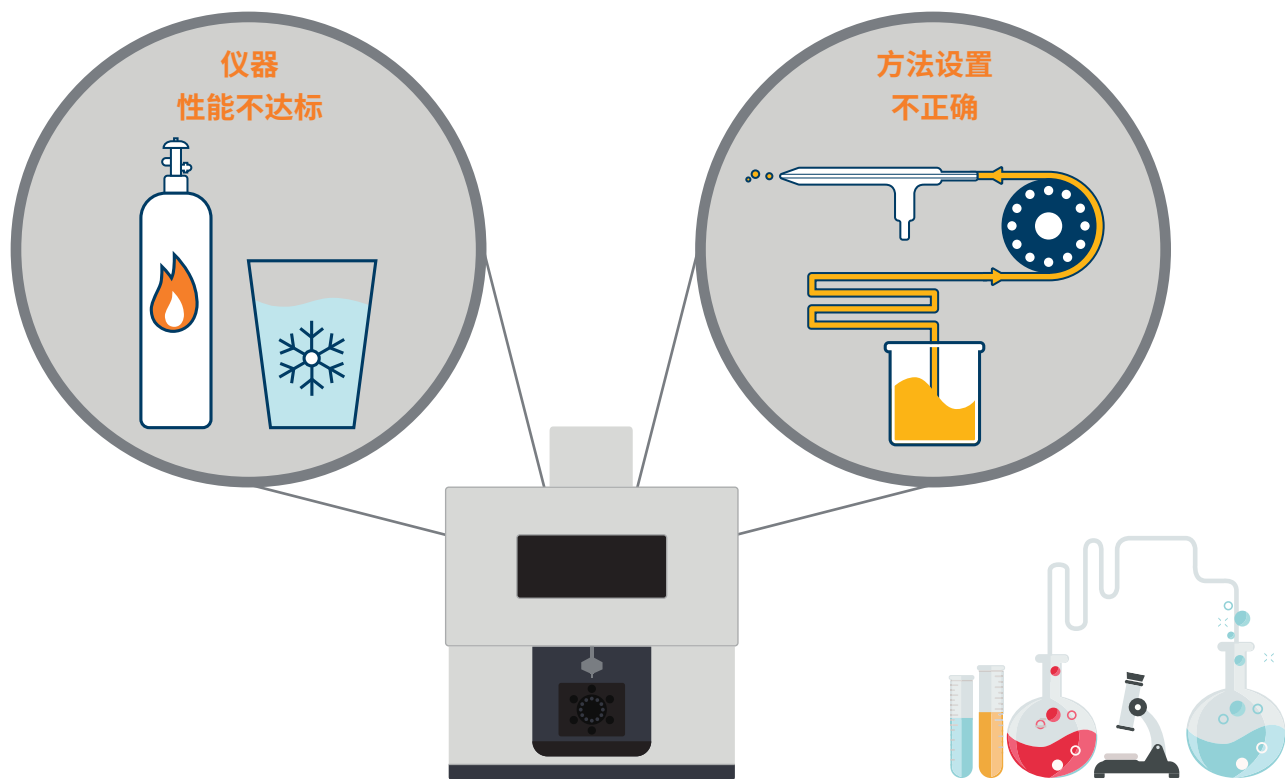
问题与原因

仪器方法设置（例如，气体流速、RF 功率、泵速、延迟时间）会严重影响分析结果。例如，RF 功率和进入等离子体的氩气流速不足，将导致等离子体温度不够高。这样无法激发样品中的所有原子和离子，从而导致发射强度下降和灵敏度降低。这将影响痕量分析物的精密度。精密度有时会超出实验室阈值，发生这种情况时，意味着需要对样品进行重新测量，从而造成时间浪费。

如何应对？

为避免发生此类情况，可以将有证标准物质 (CRM) 作为实验室对照样品 (LCS) 添加到序列中进行分析。在方法开发过程中，应尽量包括基质与样品基质类似的 CRM。测量 CRM 时，应当在痕量水平获得良好的回收率为目标（假设痕量水平符合制造商的仪器性能指标）。如果无法在痕量水平获得良好的回收率，则需要对该方法进行进一步优化。

方法中的样品泵速或延迟时间设置可以通过监测 QC 溶液的精密度进行评估。开始分析前，对这两项设置进行测试。为测试泵速和提升延迟时间是否正确，手动启动高泵速并测定溶液从自动进样器试管传输至雾化室所需的时间。测得的时间为提升延迟时间。高泵速也应手动插入方法中。



6. 前置光路窗片变脏

问题与原因

前置光路窗片是位于炬管腔室和容纳仪器光学组件的腔室之间的玻璃窗片。积聚在窗片上的污染物将减少进入光学元件和到达检测器的发射光的量。前置光路窗片变脏将导致灵敏度下降。

灵敏度下降会引起精密度降低，这可能导致必须重新测量样品，尤其是那些包含痕量分析物的样品。监测 QC 样品结果的精密度能识别出这一问题。然而，许多分析性能问题都会导致结果精密度差。这使得很难准确确定具体的某个原因。

如何应对？

在仪器的定期维护计划中应包括清洁前置光路窗片。每天运行自动化仪器性能测试也能发现仪器的任何灵敏度损失。

7. 样品管线问题 — 连接泄漏、气泡或不正确的管线牵拉

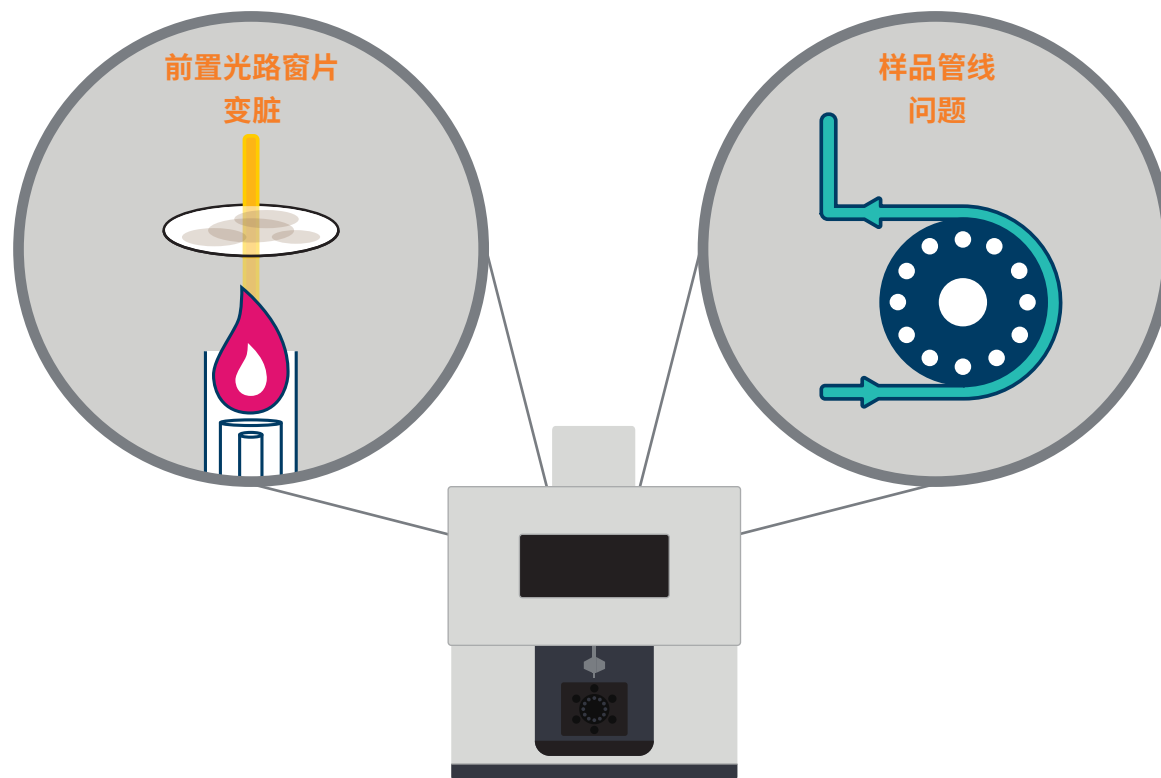
问题与原因

蠕动泵管磨损、泄漏或调整不当将导致结果精密度不佳。可以通过 QC 溶液监测精密度，但是 QC 溶液的测量通常间隔 30–40 分钟。等到 QC 溶液测试失败再解决问题也会浪费时间，因为您只有在 30–40 分钟后才会发现测试失败。

如何应对？

定期日常维护能够防止蠕动泵管出现问题。在每天开始分析时或在标准操作程序有所要求的情况下，检查蠕动泵管的弹性、圆度、连接和张力非常重要。请记住，在每天分析结束时松开蠕动泵管也可以延长其使用寿命。这些检查可以降低由于泵管问题而不得不重新测量样品的风险。还可以避免浪费时间，等待新泵管磨合。

同样，在每天开始分析时运行自动化仪器性能测试将确定结果精密度是否符合制造商的性能指标。



8. 雾化室变脏或受污染

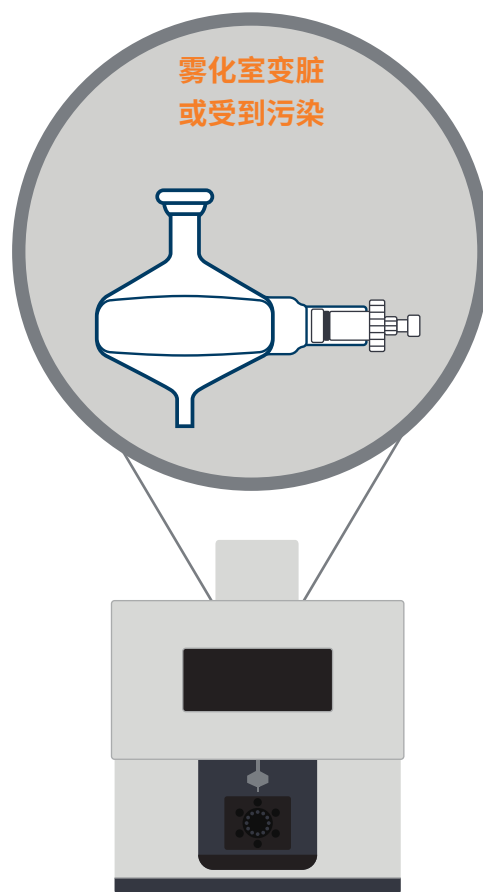
问题与原因

雾化室变脏或受污染将导致排废效果不佳，并使吸入等离子体的气溶胶不均匀。通过观察溶液如何沿雾化室内部向下流动可以发现这一问题。液体应均匀成膜地沿雾化室向下流动。如有液滴落下而不是形成膜，则说明雾化室较脏。

脏的雾化室排废效果不佳，会导致精密度下降。可以使用 QC 溶液或内标来监测精密度，但问题是 QC 溶液通常间隔 30 分钟。如果要通过 QC 溶液测试失败来发现问题，那么您将浪费 30 分钟的时间。

如何应对？

将雾化室清洁作为日常维护的一部分。此外，您还应当在每天开始分析时运行自动化仪器性能测试。该操作将确定结果精密度是否符合制造商的性能指标。



如何清洁雾化室

此视频提供了有关选择和清洁 ICP-OES 雾化室的信息

www.agilent.com/en/video/spraychamber



样品相关问题

1. 光谱干扰

问题与原因

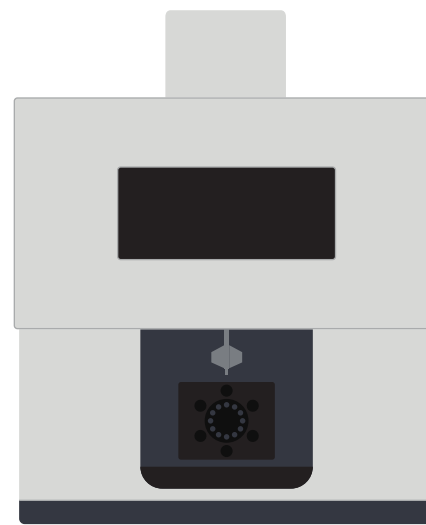
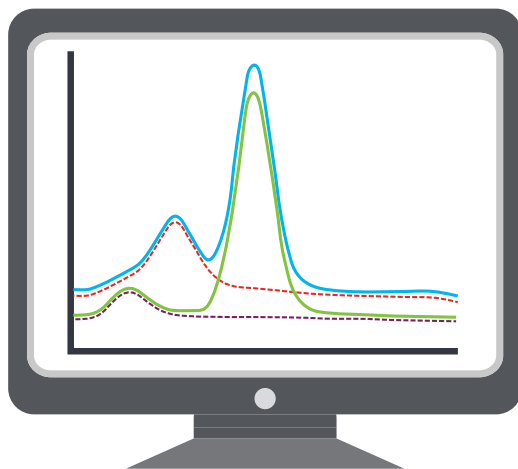
在 ICP-OES 的整个波长范围内，存在数万条元素原子和离子发射谱线。除目标分析元素以外的元素所发射的谱线有时会导致结果偏高。分析完全未知的样品时，通常会发生这种情况。此类样品可能包含整个范围内的“隐藏”元素，这些元素的发射谱线可能与需要测量的元素的发射谱线重叠。您所测量的元素的浓度也可能出乎意料地高，从而造成干扰。这种干扰将会影响您的结果。

如何应对？

使用以下方法防止光谱干扰对结果造成影响。

- 如果您不清楚样品的组成，则为每种要测量的元素选择多条发射谱线。这一简单的策略是建立质量控制以鉴别和避免干扰的好方法。获得同一元素在多个波长下的浓度结果时，需要检查该元素的每条发射谱线是否给出相同的结果。未知的光谱干扰会导致结果偏高。应剔除任何异常结果。在具有相同结果的波长中，选择具有最佳分析性能的波长获取测量值。分析性能由精密度（即，低 %RSD）、灵敏度（即，SRBR 最大化）和无光谱干扰引起的明显肩峰（即，平滑的高光谱图峰形）表示

- 如果怀疑存在光谱干扰问题，并且清楚造成干扰的元素，则需要配制溶液并确定元素间校正 (IEC) 因子以校正干扰
- 使用另一种简单的替代方法可以不用确定 IEC 因子，那就是开发谱图卷积模型。有关如何执行此操作的指南，请参见 ICP-OES 软件的在线帮助



2. 校准问题

问题与原因

手动配制校准标样会引入误差。这些误差将导致得到错误的线性回归曲线，因而计算得到的未知样品浓度也是错误的。造成校准误差的某些原因如下所述：

- 未经校准的移液器
- 未经充分清洗/浸泡的被污染的玻璃器皿
- 直接从储备液容器中移液，会对储备液造成交叉污染。应始终将储备液倒入到单独的管中，并丢弃倒出未使用的储备液
- 由单元素储备液配制多元素标样时，意外选择了错误的储备液
- 多元素标样中的必要元素缺失或倍增
- 储备液过期
- 由于储存不当导致储备液或标样降解
- 试剂质量不佳
- 使用不正确的酸进行稳定

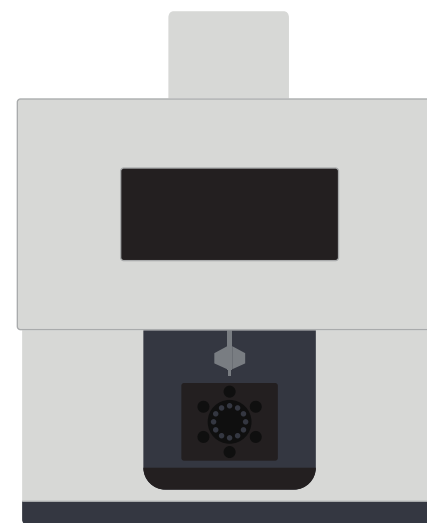
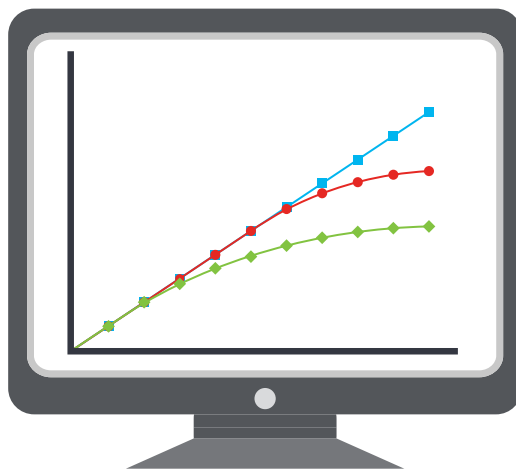
如何应对？

为确保校准的准确度，请尝试以下操作：

- 通过测量由不同供应商提供的储备液制得的初始校准验证样品，对校准标样的准确度进行检查
- 由单元素储备液配制多元素标样时，务必检查分析证书 (CoA) 上的污染水平，确保该污染水平可以忽略不计
- 建议使用 ICP 质量级标准品。避免使用原子吸收光谱质量级标准品，因为它们通常包含较高浓度的污染物，并且可能由与其他元素不相容的盐制得
- 以稀硝酸作为基质的包含 Mo、Ti、Sb 和 Sn 元素的校准标样，它们的配制频率应更频繁。因为此类校准标样的稳定性较差，因此建议采取这一做法
- 使用加权校准拟合可提高低浓度分析物结果的准确度，在宽浓度范围内进行测量时尤其如此

通过标准操作程序 (SOP) 记录良好的实验室程序，有助于避免因校准溶液配制错误而引起的许多问题。校准问题的解决方案包括：

- 为所有移液器添加参考编号，以及重新校准日期的电子记录。在每个移液器上粘贴重新校准日期标签
- 使用完实验室器皿后，按照严格且经过验证的方案进行清洁
- 利用多元素储备标准品配制校准溶液
- 以电子方式记录储备液的有效期，这样实验室质量体系可以在储备液过期后触发对其的弃置操作



3. 空白、标样和样品污染

问题与原因

空白、标样和样品受到化学污染的一个指示是，以相同方法配制的实验室试剂空白的 QC 回收率不正确。其他指示包括实验室对照样品 (LCS) 的结果不佳，或与基质加标重复样品 (MSD) 的可比性差。

污染可能由多种原因造成：

- 采样程序不佳
- 试剂被污染
- 消解和储存容器不够洁净
- 实验室级净水器存在问题

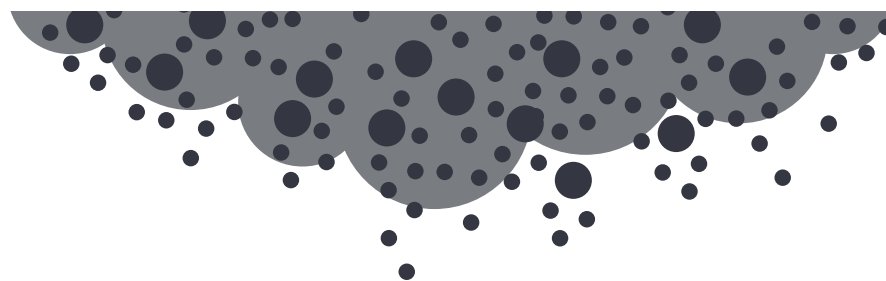
在仪器的样品引入系统中，一个样品与另一个样品的交叉污染也非常常见。当样品中存在高浓度的吸收性元素时，通常会发生交叉污染。在这种情况下，将观察到结果偏高、不准确和精密度差。第一次重复测定时将观察到较高的发射响应，第二次重复测定时响应降低，然后信号趋于稳定。

如何应对？

为了更好地识别污染问题，需要定期运行经过完整前处理的消解的重复样品，以识别污染。还可以检查空白溶液的强度，并将该值与前一次分析中运行的空白溶液进行比较。如果读数过高，则更换空白溶液，因为它可能已被污染。

如果样品被前一个样品交叉污染，则需要延长样品之间的冲洗时间。

为防止污染，需要确保实验室 SOP 中存在有关如何采集样品和处理样品以及如何清洗实验室器皿的说明。然后，您只需确保遵循 SOP！



4. 样品前处理问题和混淆

问题与原因

样品前处理不正确会导致结果错误。您可能忘记在消解之前加入某种酸。例如，在尝试消解铂族元素时，需要 HCl 以及 HNO₃。您也可能使用了与所要分析的元素化学性质不兼容的酸。例如，在分析 Ba 或 Pb 时，将 H₂SO₄ 加入样品中会导致这些元素从溶液中沉淀出来。

如何应对？

为识别样品前处理问题，每次分析时都应始终包括一个与目标样品具有类似基质的实验室对照样品 (LCS)。确保采用与样品相同的方式对有证标准物质进行前处理。然后，您将获得具有已知元素浓度的样品，该样品可用于检测样品前处理中的问题。

技巧：

如果您的样品消解程序中要使用盐酸，则在 ICP 方法中加入氯的检测。这样有助于您解决问题 – 检测不到 Cl？某人在样品前处理过程中忘记加入盐酸了。



5. 高基质样品

问题与原因

如果样品中包含大量元素，且元素的浓度各不相同，则可能发生一些复杂的相互作用。这种情况可能会对结果产生增强或抑制作用。例如，高浓度易电离元素 (EIE)，如碱金属 Na 和 K 甚至碱土金属元素 Ca 和 Mg 可能增强或抑制其他分析物的结果。

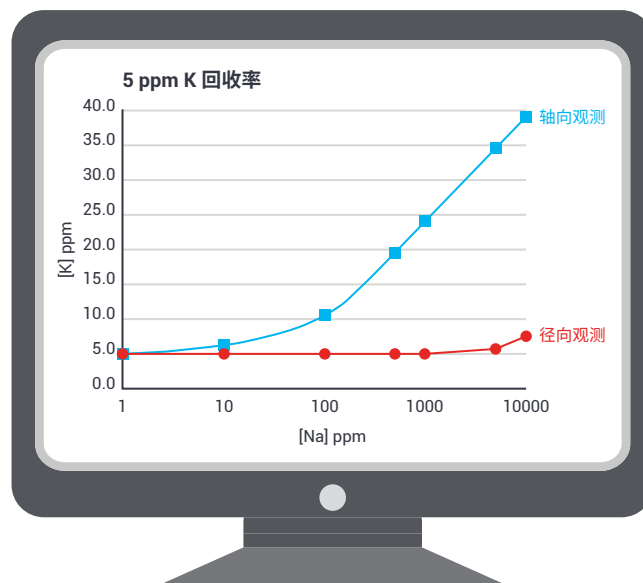
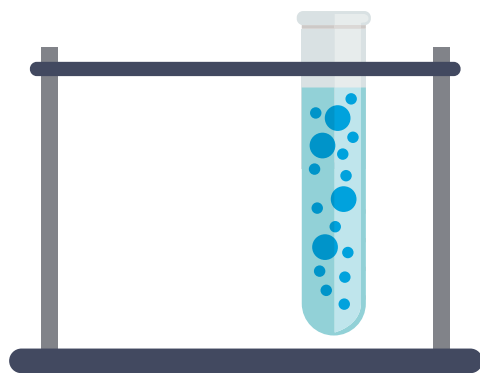
在分析之前，快速鉴定未知样品中是否存在碱金属或碱土金属元素并确定其大致浓度非常重要。这一步骤使您能够制定策略以适应不同的浓度。

基质加标重复样品 (MSD) 回收率不佳是识别是否发生 EIE 干扰的一个好方法。对于大多数分析物，EIE 干扰将对结果产生抑制作用。就碱金属和碱土金属元素而言，结果将高于其应有的水平。

如何应对？

避免 EIE 产生影响的一些策略包括：

- 使用内标元素并启用内标校正
- 再次获得良好的回收率可能只需对样品进行稀释。此建议是假设稀释后的目标元素浓度不会低于仪器的方法检测限 (MDL)
- 使校准标样的基质与样品基质相匹配。如果样品完全未知，则此方法并非总是适用
- 通过径向观测等离子体来测量样品



随着样品中 Na 浓度的增加，K 的回收率会变差。当以轴向观测模式观测等离子体时，这种影响非常明显。

6. 超量程样品

问题与原因

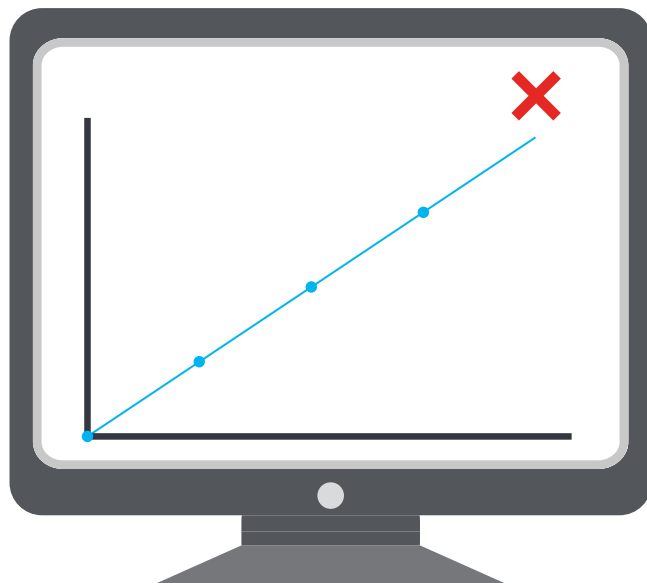
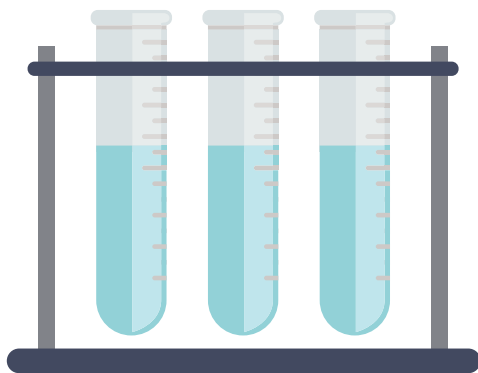
意外的高浓度分析物可能意味着实测样品浓度会超出校准范围。这种情况是重新测量样品的常见原因。这在结果中很容易识别，因为会出现一个错误标记，表明结果超出了校准范围。在未检查超量程浓度的校准线性的情况下，不应报告超出校准范围的结果。

为消除此错误，可以进行简单稀释后测定或再额外添加浓度标样作为样品并检查扩展范围的线性。执行稀释时，应注意避免引入污染。

如何应对？

一些简单的方法可以立即避免超量程问题。

- 现代 ICP-OES 仪器使您能够在宽波长范围内进行监测。您可以针对要测量的元素选择多条发射谱线。元素在某些谱线下灵敏度非常高，而在另一些谱线下灵敏度降低。如果在某些波长下出现超量程预警，只需切换为该分析物的灵敏度更低的谱线即可，而无需进行稀释
- 如果您不想改用灵敏度较低的波长，则使用与 ICP-OES 软件集成的自动稀释器。然后，将自动稀释任何超量程样品
- 通过径向观测等离子体来测量高浓度样品



了解更多信息：

www.agilent.com

如需获取技术问题的答案和安捷伦社区的资源，请访问：

community.agilent.com

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，2019

2019年9月24日，中国出版

5994-1263ZHCN

