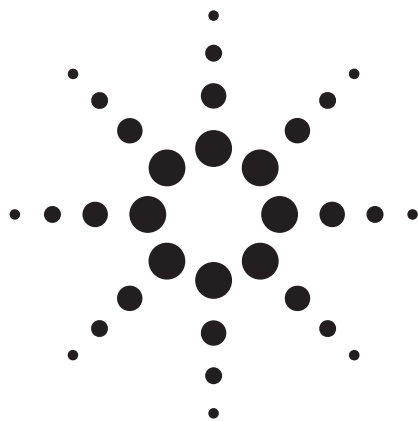


Agilent 7500 系列 ICP-MS 的高基体样品引入 (HMI) 附件的性能特点



产品概述

引言

高基体样品中多种痕量元素的测定一直是一个困难的分析挑战。ICP 光学发射光谱 (OES) 具有优良的基体承受能力和多元素同时分析能力, 但灵敏度不足, 而且易受到复杂的光谱干扰。ICP-MS 具有难以逾越的灵敏度和较少的干扰, 但对可溶固体含量必须限制到大约 0.1% 或更低。

我们将 ICP-MS (以及 ICP-OES) 的稳定性和其它性能对于高溶解固体的耐受能力定义为“耐用性”。在 ICP-MS 中, 这种耐用性是通过测量调谐的 CeO^+/Ce^+ 比值来评价的, CeO^+/Ce^+ 比值越低意味着该等离子体越耐用。

安捷伦最先研发了许多新技术以改善其耐用性, 包括一种最优化的低流速样品引入系统, 该系统的炬管内径较宽 (2.5 mm), 采用数字驱动的 27 MHz 射频发

生器。这些创新技术使 Agilent 7500 八极杆反应池系统 (ORS) 比其他任何 ICP-MS 都具有更好的高基体样品分析性能, CeO^+/Ce^+ 比值大约 1%, 而其他仪器一般是 2%-3%。不过, 即使拥有这些创新技术, 但为了获得最佳的稳定性, 仍需限制总溶解固体 (TDS)。一般来讲, 这意味着样品的稀释会随之带来一些缺点, 包括检出限变差, 样品污染的可能性增加, 制备时间增加以及废液体积增加等。

为了避免常规稀释法的这些缺点, 安捷伦研发了一种处理高基体样品的新技术: “气溶胶稀释法”。这种新的高基体引入 (HMI) 附件将 Agilent 7500 ORS 已有的良好耐受性与气溶胶稀释方法相结合, 使 7500 ORS 能够直接分析 1% 的 TDS 样品 (或更高, 取决于基体), 消除了稀释步骤及其相应缺点。等离子体的耐受性比常规的 ICP-MS 得到显著改善 (CeO^+/Ce^+ 降到 0.2%), 大大减少了基体的抑制效应, 使得 ICP-MS 对高基体样品的分析结果比以往更为可靠和准确。

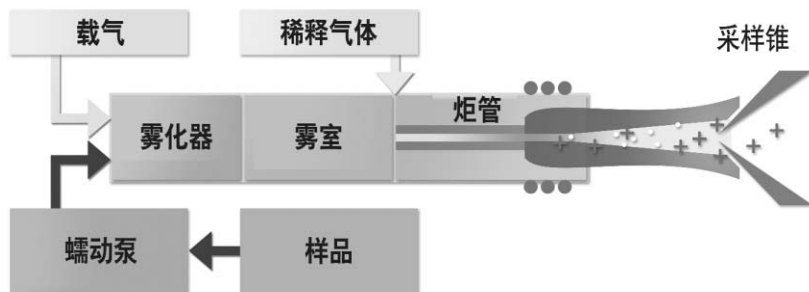


图 1. HMI 组成示意图

HMI 的工作原理

7500 ORS/HMI 将 7500 ORS ICP-MS 已有的耐用性和在线的气溶胶稀释相结合，实时减少了 ICP 接口处的基体和溶剂浓度，而不必采用常规的稀释法。这样做的好处是既获得了稀释法的优点，又避免了其大部分的缺点。基体抑制几乎被消除，而 CeO^+/Ce^+ 降到前所未有的最低水平。HMI 硬件由一套改进的炬管组成，在雾室和炬管之间插入一路稀释气（图 1）。雾化器流量被减少，样品气溶胶的量减少了，加入的稀释气体维持了进入炬管的总载气流量。吸入的样品溶液可能是 1% 或更高的 TDS，但由于气溶胶的产生大大减少，所以等离子体不会因过量的样品基体而超载。相对于常规的稀释法，气溶胶稀释法的好处是水或其它的溶剂同时也被稀释，因此获得了温度高得多，更稳定的等离子体。这种耐用性的增强是改善 ICP-MS 对基体特别高和多种基体的样品准确进行常规分析的关键所在。

样品分析结果

图 2 是未稀释的 NASS-5 海水标准物质加入一个 10-ppb 的多元素标准溶液获得的相对信号与 1% 的硝酸中加入相同的多元素标准溶液所获得的信号的比较。7500cx ORS ICP-MS 按不同的等离子体耐用性条件优化：2% CeO^+/Ce^+ （代表非安捷伦系统的普通性能），1% 的 CeO^+/Ce^+ （7500cx 的普通性能），0.2% 的 CeO^+/Ce^+ （使用 HMI）。可以看出，在 2% 的 CeO^+/Ce^+ 时，NASS-5 海水基体中检测到信号损失极大（抑制效应），对于 Sc 和 Ba，其抑制为 50%，而对于 Zn（高电离电位元素），抑制增加到 85%（只剩下 15% 的信号）。比较耐用的 7500cx 控制基体的能力要好得多，但对于所有分析元素仍存在着 50% 到 60% 的抑制。而采用了 HMI 技术后，抑制效应几乎被消除，最差的情况是 In（只有 15% 的抑制）。

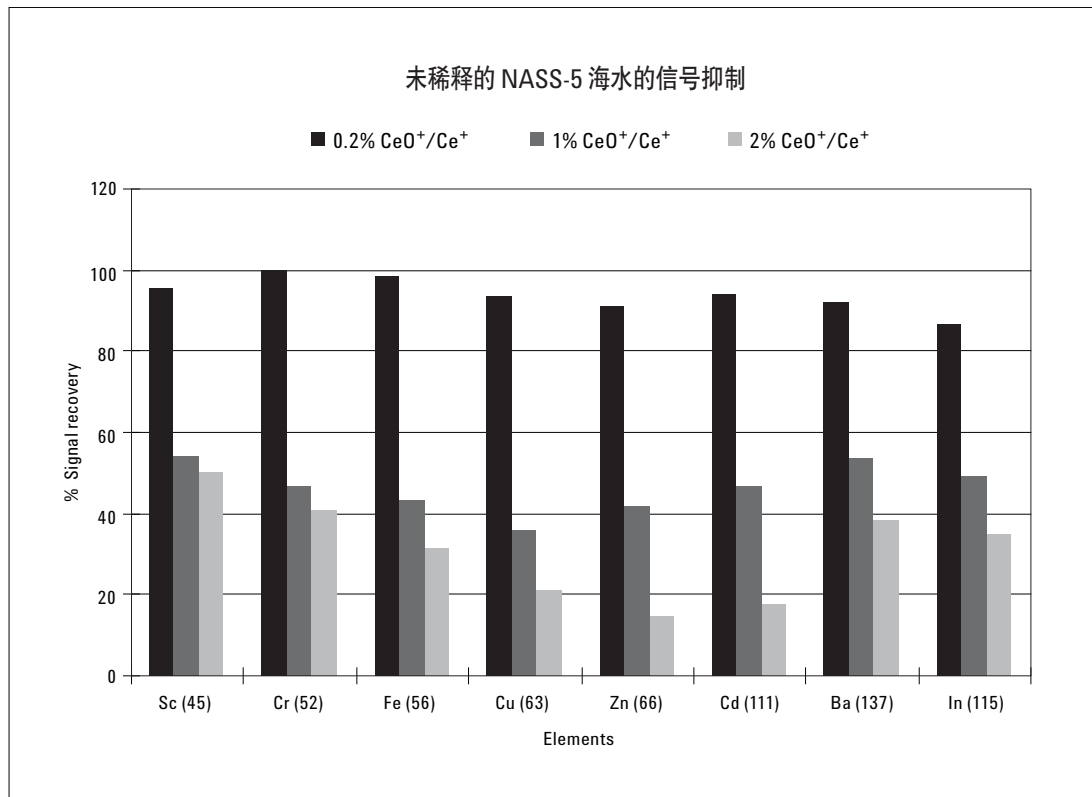


图 2. 10 ppb 多元素标准溶液加入未稀释的 NASS-5 海水，等离子体在三种不同的耐用条件下测定的相对信号抑制 (CeO^+/Ce^+ 水平：2% 代表一般 ICP-MS；1% 代表 7500cx；0.2% 代表 HMI)

需要指出，图 2 中的任何数据都没有经过内标校正。这意味着 HMI 技术可以用 1% 硝酸介质的校准溶液分析未经稀释的海水，获得可接受的回收率，没有任何报道说明其它 ICP-MS 能做到这一点。高含量的易电离元素的存在（此例中大约 3%TDS，主要是 NaCl）对 Zn 的信号几乎没有什么影响，证明了 HMI 改善了等离子体的稳定性。

图 3 是 HMI 改善等离子体耐用性的又一个例子。该图显示对 Zn 浓度从 0 到 1%（即 1000 ppm）的系列溶液检测一些元素的信号回收率情况。给出了不同 Zn 基体含量时痕量元素的信号。尽管没有采用任何内标校正，即使在 1% Zn 基体中，抑制效应也小于 20%。除此之外，所有元素都非常接近——不存在与质量有关的抑制效应。请注意，Zn 的浓度两次从 0

到 10000 ppm 变化，而两组样品的回收率曲线是一致的。抑制效应最小和与质量相关的灵敏度变化最小意味着 HMI 可以用一个简单的水溶液校准标准，分析样品基体从 0% 到 1% 的金属（此例是 Zn）。当使用内标时，所需要的校正少得多，这就增加了准确度，也使选择合适的内标更容易。由于不需要接近的基体匹配，所以分析效率也得以提高。

基体沉积在接口锥和透镜上将导致长期稳定性变差，需要经常维护和反复调谐。HMI 组件由于大大减少了沉积物，所以增强了长期稳定性，减少了维护和反复调谐过程。图 4 是在氢气模式和氦气模式下，含 1% Cu 的 10% HNO₃ 溶液样品进样 150 次测定 5 个内标元素的归一化内标回收率的情况。

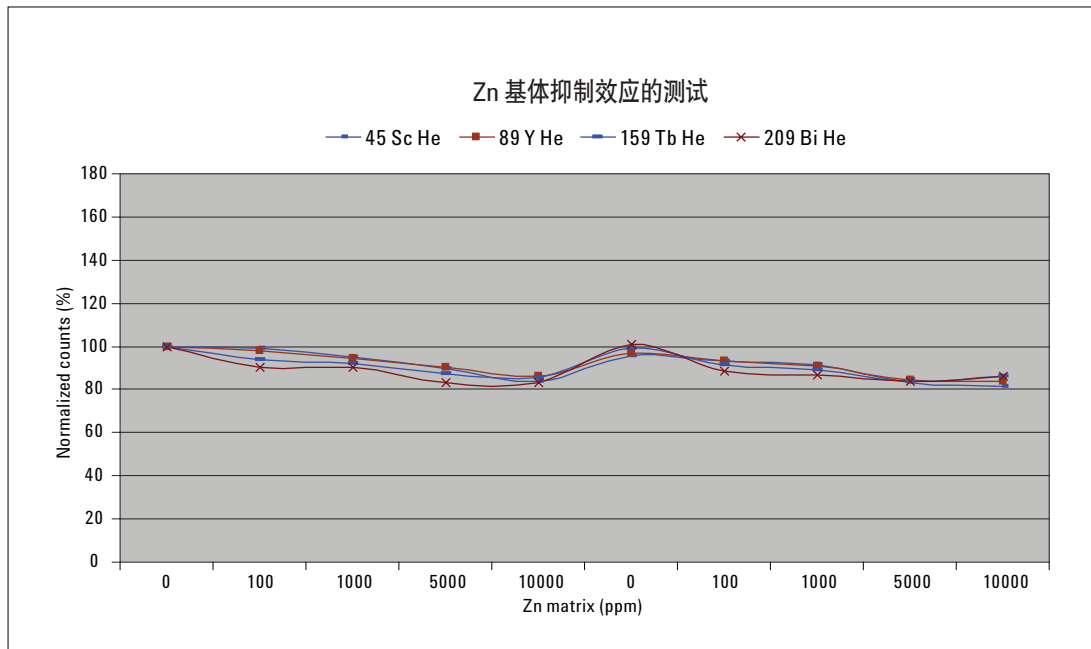


图 3. 在 Zn 从 0 到 10000 ppm 浓度递增的溶液中加入 4 种不同质量数的元素（Sc, Y, Tb 和 Bi），测得的元素归一化响应。分析是按照 Zn 的浓度从 0 到 10000 ppm 递增的序列进行，然后再重新按此序列分析

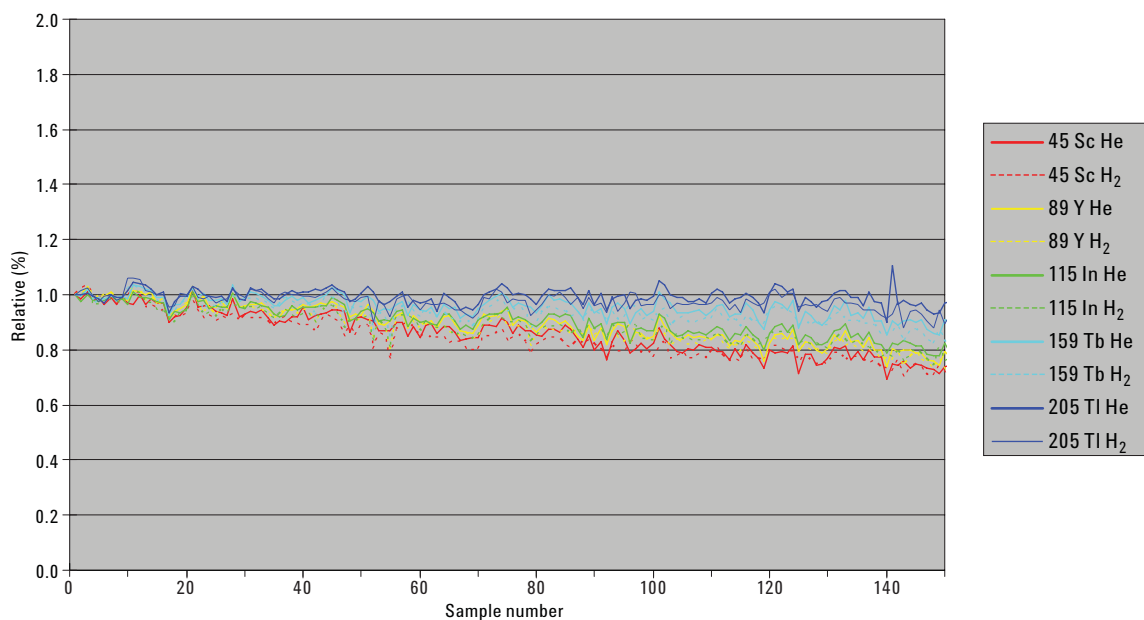


图 4. 内标元素在 150 次样品测定中的信号稳定性: 含 1% Cu 的 10% HNO_3 溶液

较低氧化物水平的好处

CeO^+/Ce^+ 水平几乎普遍被用于衡量等离子体耐受性的指标, 但低氧化物水平也有一个直接的分析好处: 减少了干扰。图 5 是标准的 7500cx 和配备 HMI 的 7500cx 仪器上, MoO 对 Cd 的干扰影响比较。7500cx 的 CeO^+/Ce^+ 已经较低, 是 1%, 而采用了 HMI 以后, CeO^+/Ce^+ 降到了 0.2%, 显著改善了 Mo

存在时 Cd 的准确度。在普通 7500cx 条件下, 当存在 2 ppm Mo 时, 1 ppb Cd 标样的测得值接近 5 ppb。采用 HMI 后, 可以准确测量至 Mo 含量高于 2 ppm 的基体中 1 ppb Cd。在地质应用中, CeO^+/Ce^+ 水平的降低能改善中等质量和重质量稀土元素 (REE) 的定量分析, 因为来自 BaO^+ 和低质量数 REE 的氧化物干扰会显著减少。

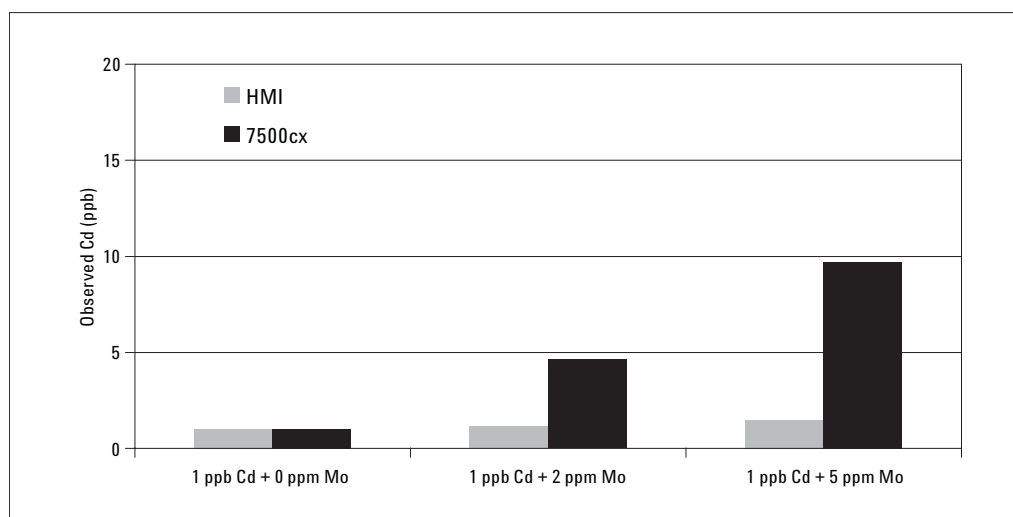


图 5. 标配的 7500cx 和配备 HMI 的 7500cx 条件下, 增加 Mo 的浓度 (Mo 的浓度为 0 ppm, 2 ppm, 5 ppm), MoO 对 1 ppb Cd 的干扰影响

易于使用

实际上，HMI 的安装和操作相当简单。精心设计的软件自动调谐和最优化过程：用户只需选择所需要的等离子体耐用性水平即可，化学工作站软件自动调用所有合适的设置。一旦 HMI 固定了，7500 ORS ICP-MS 仍然可以以标准模式对较低基体样品进行分析，常规模式与 HMI 模式的条件可以在一组分析序列中自动切换，期间不需要关闭任何气路。由于 HMI 是一种稀释技术，灵敏度会相应降低。不过，等离子体耐用性的改善允许使用比常规法更低的稀释倍数。另外，由于消除了常规样品稀释和空白制备带来的不准确度和污染问题，所以该方法总体准确度更好，检出限得到了改善。

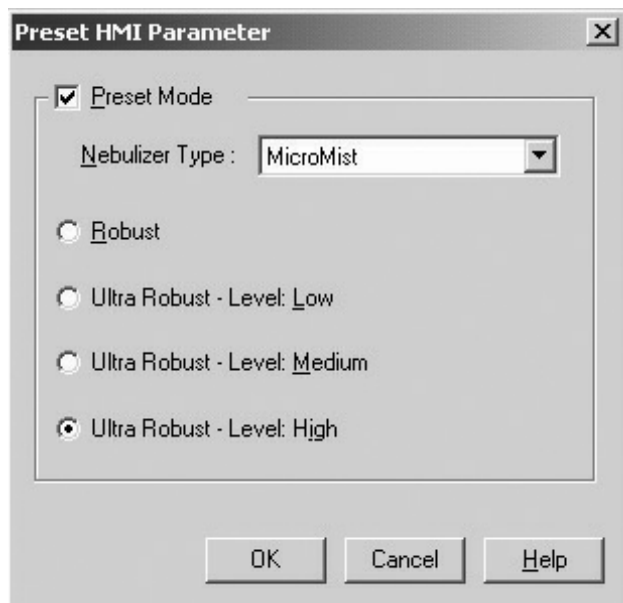


图 6. HMI 控制界面。可以选择 Robust（无气溶胶稀释）或 Ultra Robust（采用三种水平的气溶胶稀释）

HMI 的应用

真正消除基体的信号抑制是 ICP-MS 的一项非常重大的进步：它意味着不再需要采用基体匹配的方法来校正电离抑制效应。当测量多种类型的未知基体样品时，准确度大大改善，内标的选择也得以简化。HMI 可以处理传统 ICP-OES 能分析的基体样品，但用 ICP-OES 分析这些样品时，大多数情况下，通常甚至要使用为 ICP-OES 制备的高基体消解液。由此使用 HMI 消除了额外的样品制备工作。由于等离子体更稳定，所以样品基体解离更为高效，这就意味着可以减少对接口和透镜的日常维护。HMI 的应用包括：

- 高纯金属中杂质
- 土壤消解液（ICP-OES 制备液）
- 未稀释海水直接分析
- RoHS 限定的样品
- 垃圾沥出液毒性特征溶出程序（TCLP）制备液
- 地质样品消解法和熔融法
- 高 TDS 地下水
- 食品样品
- 药品基体
- 需要高盐缓冲剂的 HPLC-ICPMS 应用

如需详细信息

有关使用配置 HMI 的 Agilent 7500ex ICP-MS 采集的应用数据可登录安捷伦资料库：
www.agilent.com/chem/icpms

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2008

2008年1月25日 中国印刷
5989-7737CHCN