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

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，最大程度减少培训需求，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

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% HNO_3 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 (µg/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%。

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

	CRM-TMDW-A				CRM-TMDW-B			
元素/波长 (nm)	标准值 (µg/L)	实测值 (µg/L)	SD	回收率 (%)	标准值 (µg/L)	实测值 (µg/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 ±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最大程度减少昂贵的质量控制 (QC) 失败和重新分析。

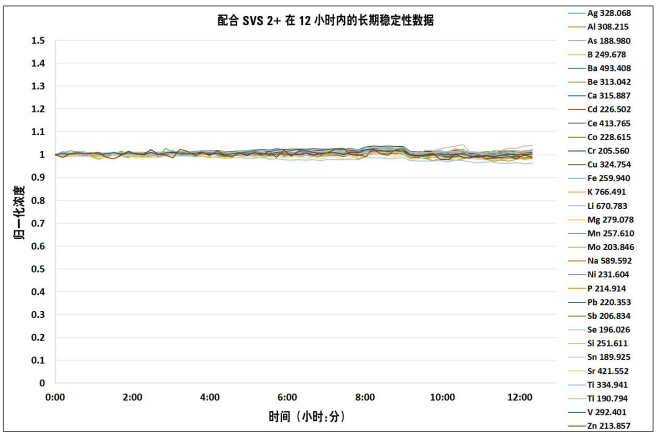


图 1. 长期稳定性（分析时间为 12 小时）

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 µg/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 可在最短的时间内提供准确度极高的结果。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、
展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014

2014 年 7 月 1 日出版
出版号：5991-4821CHCN

Agilent Technologies