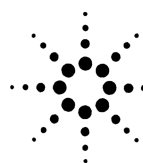


John Cauduro, Andrew Ryan.使用 Agilent 5100 同步垂直双向观测 ICP-OES 按照 US EPA 200.7 方法对水中痕量元素进行超快速测定[J].
环境化学,2015,34(3):593-595



安捷伦科技 (Agilent)

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

John Cauduro Andrew Ryan

(安捷伦科技公司, 墨尔本, 3169, 澳大利亚)

摘 要 采用 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+ 高效率切换阀系统,遵循 EPA 200.7 方法针对饮用水中的 26 种元素进行检测,可获得低至 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppb) 的出色方法检测限,回收率在 90%—110%之间,12 h 的方法长期稳定性低于 1.3% RSD, 只需一次运行即可分析所有元素,该仪器的样品测定时间降至 58 s,每个样品的氦气消耗量降低了 50%.

关键词 Agilent 5100 SVDV ICP-OES EPA 200.7 饮用水 CRM;标准参考物质.

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、氦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%.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,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 10^{-2} 水平以及 10^{-9} 水平的元素.

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.本文遵循 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.

1 实验部分

1.1 实验仪器

使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有的测量,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.

Agilent 5100 SVDV ICP-OES 仪器操作参数:读取时间 20 s;重复次数 2 次;样品吸入延迟 0 s;稳定时间 10 s;冲洗时间 0 s;泵速 $12\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$;快速泵关闭;RF 功率 1.50 kW;辅助气流量 $1.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;等离子体气体流量 $12.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;雾化气流量 $0.7\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;观测高度 5 mm;离峰背景校正.

SVS 2+ 切换阀系统设置:样品定量环体积 1.0 mL;定量环吸入延迟时间 7.0 s;进样泵泵速 $355\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ (重新填充), $355\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ (移动), $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ (进样);样品停留时间 6.6 s,气泡注射时间 6.8 s.

1.2 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.以含痕量金属的饮用水 (TMDW) 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.

1.3 干扰校正

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.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.

2 结果和讨论

2.1 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.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,须稀释样品方可报告结果.表 1 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%.

2.2 方法检测限 (MDL)

根据 EPA 方法 200.7 修订版 5 规定的程序测定每个元素的方法检测限 (MDL).在 3 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,结果见表 1.

表 1 5100 SVDV ICP-OES 的浓度上限和方法检测限 (μg·L⁻¹)

元素/波长/nm	浓度上限	方法检测限	元素/波长/nm	浓度上限	方法检测限
Ag /328.068	50	2.8	Mn /257.610	10	0.1
Al /308.215	200	3.4	Mo 203.846	100	1.2
As/ 188.980	50	3.7	Na /589.592	500	0.9
B / 249.772	200	0.1	Ni /231.604	50	8.2
Ba/ 493.409	25	0.04	P /214.914	500	21.6
Be/ 313.042	5	0.9	Pb/ 220.353	200	3.2
Ca /315.887	100	0.2	Sb /206.834	200	1.4
Cd /226.502	50	4.7	Se /196.026	50	0.4
Ce /413.765	100	3.7	Si /251.611	200	10.1
Co /228.616	100	0.5	Sn /189.925	100	0.1
Cr /205.552	50	0.6	Sr/ 421.552	2.5	0.1
Cu/ 324.754	100	0.5	Ti /334.941	25	3.6
Fe /259.940	50	0.5	V /292.401	100	2.5
K /766.491	200	1.9	Zn /213.857	10	0.4
Li /670.784	20	0.1	Tl /190.794	100	0.3
Mg/ 279.079	500	4.6			

2.3 CRM 回收率

为了检验分析方法的准确性,对两种 TMDW CRM 进行了分析.TMDW-A 和 TMDW-B 7 次分析的均值见表 2,结果表明所有元素回收率均在 90%—108%范围内,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.

表 2 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.

元素/波长/nm	CRM-TMDW-A				CRM-TMDW-B			
	标准值/ (μg·L ⁻¹)	实测值/ (μg·L ⁻¹)	SD	回收率/%	标准值/ (μg·L ⁻¹)	实测值/ (μg·L ⁻¹)	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

续表2

元素/波长/nm	CRM-TMDW-A				CRM-TMDW-B			
	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SD	回收率/%	标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SD	回收率/%
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

2.4 样品通量

在分析全部元素时,传统 DV 仪器需水平测定 1 次,垂直再测定 1 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 s,这意味着每个样品的氦气消耗量还不到 21 L.每天可以分析更多样品,而且每个样品的氦气成本也大大降低.为了分析全部元素,传统 DV 系统每个样品需读数 2、3 次甚至 4 次,也就是说,5100 SVDV ICP-OES 的氦气消耗量比传统 DV 系统少大约 50%.

2.5 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 SVDV ICP-OES 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.结果表明,在整个工作表运行期间,所有元素的回收率均落在 $\pm 10\%$,% RSD(相对标准偏差)小于 1.3%,说明仪器在 12 h 内具有优异的长期稳定性(如图 1).

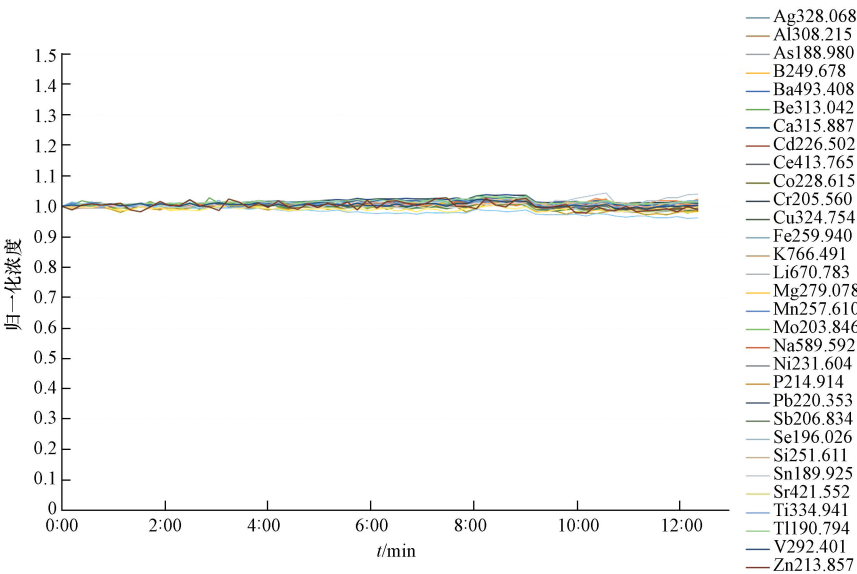


图1 长期稳定性(分析时间为 12 h)

3 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,样品测定时间降至 58 s.而且每个样品的氦气消耗量降低了 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的等离子体观测,无需像上一代 DV 仪器一样进行多次读数.因此,5100 SVDV 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 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppb) 的方法检测限.两种 TMDW CRM 的 26 种元素回收率均在 90%—108% 范围内,而且所有元素在 12 h 内均获得了 RSD 低于 1.3% 的稳定.