

使用配备 ESI prepFAST 的 Agilent 7900 ICP-MS 实现高通量水分析

应用简报

环境

作者

Austin Schultz 和
Jake Unnerstall
Elemental Scientific,
美国内布拉斯加州奥马哈

Steve Wilbur
安捷伦科技有限公司,
美国华盛顿



前言

安捷伦 ICP-MS 用户可使用 Elemental Scientific (ESI) 的全自动 prepFAST M5 自动稀释系统简化环境、食品、药物及其他类型样品的常规元素分析。基于 ESI FAST 自动进样器, prepFAST M5 能够实现不连续进样, 自动稀释校准标样, 并使用精密、准确的基于注射器的稀释方法自动稀释超范围样品^[1]。

利用安捷伦 ICP-MS MassHunter 软件开发工具包 (SDK), ESI 将 prepFAST 的操作和控制集成到安捷伦 ICP-MS MassHunter 软件中 (从 4.3 版开始)。用于 ICP-MS MassHunter 的 ESI 软件插件使所有 prepFAST 功能均能够在 MassHunter 批处理软件中无缝运行。通过以这种方式全面集成 prepFAST 控制, 自动校准和自动稀释功能将成为方法的一部分。

prepFAST 作为 ICP-MS 的不连续进样装置, 非常适用于快速分析大量环境样品, 并且满足标准和法规方法的要求。许多实验室使用早已发布的美国国家环境保护局 (EPA) 方法 200.8 作为使用 ICP-MS 分析地下水、地表水、饮用水和废水的指南^[2]。使用方法 200.8 的实验室需要进行若干性能和质量控制 (QC) 测试, 以验证数据的质量。

在本研究中，利用配备 ESI prepFAST 自动稀释系统的 Agilent 7900 ICP-MS，根据 EPA 方法 200.8 QC 标准分析饮用水和瓶装水样品。这些标准包括：

- 检查超范围样品浓度结果，上限设置为最高浓度校准点的 120%，当样品浓度高于该上限时，必须对样品进行稀释与重新分析
- 内标 (ISTD) 回收率限值为 60%–125%，超范围的回收率将触发样品稀释
- 每 10 个样品进行一次连续校准验证 (CCV) 和连续校准空白 (CCB) 溶液的自动分析。CCV 回收率必须处于参考值的 $\pm 10\%$ 以内

实验部分

样品和溶液

样品列表包括三种饮用水样品：经过滤的奥马哈自来水、自来水 A 和自来水 B；七种市售瓶装水样品；以及标准参比物质 (SRM) NIST 1643f — 水中的痕量元素（未经稀释和稀释 2 倍）。针对 11 个样品中的每个样品，在 prepFAST 自动进样器样品架上各装载两个样品瓶。对全部 22 个样品进行 10 次分析，每次运行的样品顺序相同。对每个样品进行 10 次重复测定，其中不包括由超范围 QC 不合格所引起的任何重新分析。

所有溶液（稀释剂、载体溶液、清洗溶液、内标、校准标样）均使用 2% HNO₃ 和 1% HCl 配制。使用 HCl 是为了确保溶液中 Ag、Sb 和 Hg 元素的稳定性。

表 2 中列出的 29 种元素通过单一的混合标准储备液校准，该混合标准储备液经 prepFAST 系统自动稀释 100 倍、50 倍、20 倍、10 倍、5 倍、2 倍和 1 倍（未经稀释）。

使用 prepFAST 将包含 ⁷²Ge、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁷⁵Lu 的 ISTD 混合液按 20 ppb 的浓度自动加入样品中。为了模拟 ISTD 超范围样品，对其中一个瓶装水样品额外加入 21 ppb 的 Y。

仪器

利用配备标准镍接口锥的 Agilent 7900 ICP-MS 进行分析。该仪器配备 PFA-ST 雾化器，该雾化器包含在 prepFAST 系统中。安捷伦 ICP-MS 系统的标准配置中包

含四条氦气管线。除等离子体和辅助气流以外，还提供雾化器气体和补偿气管线。这种设计使雾化器气流的优化能够与总气流（将气溶胶从雾化室传输至等离子体）分开。就 PFA-ST 雾化器而言，最佳雾化器气体流速为 0.7 L/min，因此使用额外的 0.5 L/min 补偿气流以实现最佳的总载气流速。7900 采用第四代八极杆反应池系统 (ORS⁴) 碰撞/反应池，其中包括氦 (He) 模式池气体管线，用于去除大多数分析物元素的常见多原子干扰。

采用通用的等离子体模式，如 ICP-MS MassHunter 软件中内含的饮用水分析预设方法中所定义的模式。尽管与样品引入和等离子体条件相关的参数对于两种反应池模式而言是一致的，但是这两种反应池模式（无气体和 He 模式）可独立自动调谐。反应池气体流速和动能歧视值也在预设方法中进行预定义。仪器操作条件如表 1 所示。

表 1. Agilent 7900 ICP-MS 操作条件

参数	无气体	He
等离子体模式	通用	
RF 功率 (W)	1500	
采样深度 (mm)	11	
载气流速 (L/min)	0.7	
补偿气流速 (L/min)	0.5	
透镜调谐	自动调谐	
反应池气体流速 (mL/min)	0	4.5
动能歧视电压 (V)	5	

阴影参数在用于饮用水的预设方法中进行预定义



图 1. 连接到 7900 ICP-MS 的 prepFAST 系统

将 7900 ICP-MS 连接到 ESI prepFAST M5 自动稀释系统 (图 1)。该集成式系统为环境样品中痕量元素的分析提供了以下优势:

- 不连续进样使每个样品的分析时间缩短至约 2 分钟
- 通过自动进样器样品架上的单储备液实现自动化的实时校准标样配制
- prepFAST M5 可以将校准标样储备液最高稀释 400 倍, 得到多浓度校准标样。如果需要更宽的校准范围, 可以将两种不同浓度的单独标准储备液各自稀释最高 400 倍, 提供涵盖超过 4 个数量级的组合校准范围
- 规范的自动稀释: 分析人员提前在方法批处理文件中指定每个样品的稀释倍数, prepFAST 直接从自动进样器中相应地稀释样品
- 智能自动稀释: 操作人员规定超范围分析物和内标的 QC 限值。ICP-MS MassHunter 基于这些标准智能地计算任何超范围样品所需的稀释倍数。用户可以选择要检查异常值情况的元素或 ISTD。ICP-MS MassHunter 将自动检查所选元素的结果和控制限值, 并计算使最远的异常值落入校准范围内所需的最小稀释倍数。prepFAST 使用计算的稀释倍数稀释样品, 并将其添加到样品列表中进行重新分析
- 集成的 TuneSelect 阀支持选择多达四种不同的载体溶液或调谐溶液, 用于自动调谐或其他任务, 例如“启动”任务和 EPA 调谐校验。TuneSelect 阀支持无人值守的 ICP-MS 调谐和优化, 无需任何手动载气管线移动或管路连接更改

结果与讨论

校准

几种痕量元素的代表性校准曲线如图 2 (V 和 As) 和图 3 (Cd 和 Hg) 所示。在校准范围内, 所有曲线均表现出优异的线性。V 和 As 均受到氯化物基质中多原子重叠的影响 (m/z 51 处 ClO^+ 与 V^+ 重叠, 以及 m/z 75 处 ArCl^+ 与 As^+ 重叠)。

获得的 V 和 As 的仪器检测限 (IDL) 分别为 $0.036 \mu\text{g/L}$ (ppb) 和 $0.022 \mu\text{g/L}$ 。由于不连续进样的测量时间有限, 因此 IDL 基于三次重复测定得到。较低的 IDL 和亚 ppb 级背景等效浓度 (BEC) (V 和 As 分别为 0.35 ppb 和 0.06 ppb) 证明, 在 7900 ICP-MS 上采用 He 模式能有效去除 Cl 相关的干扰。

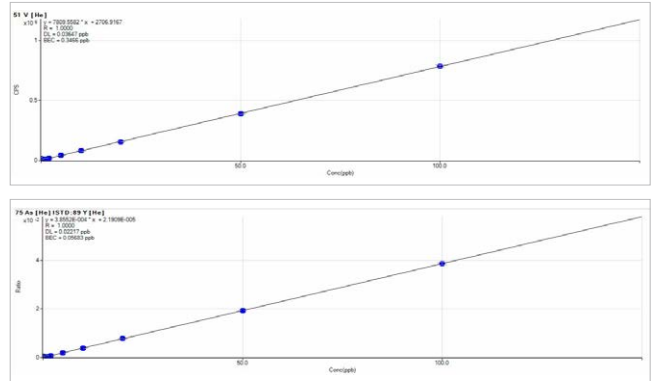


图 2. He 模式下 V 和 As 的校准曲线, 表明 Cl 干扰得到有效降低。所有标样均含 2% HNO_3 和 1% HCl

Cd 和 Hg 是环境中的关键元素, 在大部分饮用水法规中, 这两种元素的最大允许浓度最低^[3]。这些元素通常在无气体模式下测量以最大程度提高灵敏度, 但是两者都会受到某些天然基质中多原子重叠的影响 (m/z 111 处 MoO^+ 与 Cd^+ 重叠, m/z 202 处 WO^+ 与 Hg^+ 重叠)。因此, 如果能够保持灵敏度, 则 He 模式将更有利于这两种元素的测量。亚 ng/L (ppt) 级 IDL (Cd 和 Hg 分别为 0.5 ppt 和 0.8 ppt) 和低 ppt 级 BEC (Cd 和 Hg 分别为 5.2 ppt 和 7.5 ppt) 证明, 在 He 模式下这些痕量分析物可获得优异的灵敏度和较低的背景。

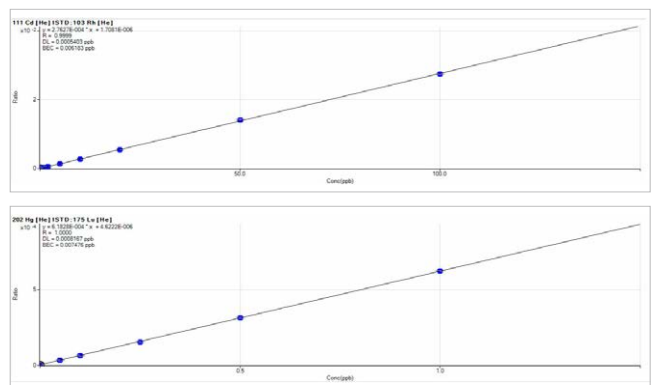


图 3. 低浓度水平下元素 Cd 和 Hg 的校准曲线。可以看出, 在 He 模式下获得了亚 ppt 级的仪器 DL, 并且在低浓度下表现出了优异的精密度和线性

方法检测限

确定了 29 种元素的方法检测限 (MDL)，其中包括 EPA 方法 200.8 中规定的所有分析物。通过分析加标校准空白 (2% HNO₃ 和 1% HCl) 的 7 次重复测定等分试样来计算 3σ MDL。根据方法 200.8 的要求，MDL 重复测定样品的加标浓度为估算的 MDL 浓度的大约 2–5 倍。

表 2. 分析物和 7900 ICP-MS MDL 列表

分析物	首选同位素	模式	7900 ICP-MS MDL (ppb)
锂 (Li)	7	无气体	0.002
铍 (Be)	9	无气体	0.001
硼 (B)	11	无气体	0.06
钠 (Na)	23	He	0.2
镁 (Mg)	24	He	0.04
铝 (Al)	27	He	0.1
钾 (K)	39	He	3.3
钙 (Ca)	44	He	4.0
钒 (V)	51	He	0.03
铬 (Cr)	52	He	0.01
锰 (Mn)	55	He	0.004
铁 (Fe)	56	He	0.05
钴 (Co)	59	He	0.001
镍 (Ni)	60	He	0.02
铜 (Cu)	63	He	0.007
锌 (Zn)	66	He	0.03
砷 (As)	75	He	0.01
硒 (Se)	78	He	0.3
锶 (Sr)	88	He	0.03
钼 (Mo)	95	He	0.003
银 (Ag)	107	He	0.003
镉 (Cd)	111	He	0.002
锑 (Sb)	121	He	0.008
钡 (Ba)	137	He	0.008
汞 (Hg)	202	He	0.01
铊 (Tl)	205	He	0.0005
铅 (Pb)	208 ⁺	He	0.0004
钍 (Th)	232	He	0.002
铀 (U)	238	He	0.0004

* 阴影单元格表示方法 200.8 中未规定的分析物

⁺ Pb 数据基于 208、207 和 206 同位素的总和

智能自动稀释超范围分析物和 ISTD

prepFAST 的操作和控制已无缝集成到安捷伦 ICP-MS MassHunter 软件中。分析人员在 ICP-MS MassHunter prepFAST 批处理窗口中指定所需的 QC 限值。如果超出超范围限值，MassHunter 将计算使超范围分析物处于校准范围内所需的适当稀释倍数，并将该稀释倍数发送至 prepFAST。在实时更新样品列表后，prepFAST 将使用计算的稀释倍数重新运行样品以作为 QC 不合格应对措施 (AOF)。该功能类似于 ICP-MS MassHunter 中的标准 QC AOF，无需分析人员进行干预。同样，如果 ISTD 信号超出用户设置的回收率范围，则对样品自动稀释 5 倍（如果需要，则稀释 10 倍），以使 ISTD 回收率回到设定范围内。

在本研究中，将 ISTD 回收率范围限值设置为更严格的 80%–120%，而非 200.8 中规定的 60%–125%。这种更严格的限值反映了某些实验室操作规程中规定的 QC 要求。向其中一个瓶装水样品加入 21 ppb 的 Y。除 20 ppb Y ISTD 之外，将加标物自动加入每个样品中。表 3 列出的理论浓度和比值表明，需要对加标样品稀释 10 倍，才可使 Y 的总浓度处于 ISTD 参比浓度 (20 ppb) 的 20% 范围内。额外添加了 21 ppb Y 的瓶装水样品获得的分析结果确认了这一理论，如表 4 所示。稀释 5 倍时，加入的 Y 仍将导致 Y ISTD 回收率超出 120% 限值，因此需要稀释 10 倍以确保样品通过 QC 校验。对于各种稀释倍数下的样品，其他内标的回收率均处于 QC 限值内。

表 3. 额外添加了 21 ppb Y 的水样在不同稀释倍数下溶液中 Y ISTD 的预期浓度和回收率

prepFAST 稀释倍数	Y 的加标浓度 (ppb)	Y 的总浓度 (ppb)	Y 的预期浓度 (ppb)	Y 的总浓度/ISTD Y 的比值
1	21.0	41.0	20.0	205%
5	4.2	24.2	20.0	121%
10	2.1	22.1	20.0	111%

表 4. 额外添加了 21 ppb Y 的瓶装水样品在各种稀释倍数下的实测 ISTD 回收率 (He 模式)

稀释	ISTD 回收率 (%)		
	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	¹⁷⁵ Lu
1	203.5	103.7	103.3
5	124.2	107.0	104.8
10	110.3	103.7	105.4

稀释准确度

在本研究中，NIST SRM 1643f（水中的痕量元素）在未经稀释和稀释 2 倍的情况下进行分析。所有的回收率均在方法 200.8 标准的 $\pm 30\%$ 以内，并且未经稀释样品和 2 倍稀释样品中的大多数标准元素的回收率在 $\pm 10\%$ 以内，如表 5 所示。

由于未经稀释和 2 倍稀释的 SRM 中 Ba 浓度比 100 ppb 的最高校准浓度高 20% 以上，因此在每次分析了稀释 1 倍或 2 倍的 SRM 后，将触发对样品的 10 倍自动稀释。同样，当稀释倍数为 10 倍时，标准元素获得了优异的回收率，如表 5 所示。

表 5. 使用不同稀释倍数的 NIST 1643f 进行回收率测试 (n = 20)

元素	模式	预期值 (ppb)	未经稀释的 1643f		稀释 2 倍的 1643f		自动稀释 10 倍的 1643f	
			测得的平均值 (ppb)	回收率 (%)	测得的平均值 (ppb)	回收率 (%)	测得的平均值 (ppb)	回收率 (%)
7 Li	无气体	17.4	21.6	124	18.6	107	17.5	101
9 Be	无气体	14.0	15.9	113	14.6	104	14.0	100
11 B	无气体	157.9	171.2	108	147.6	93	170.0	108
23 Na	He	20740.0	20188.3	97	20237.4	98	19652.7	95
24 Mg	He	8037.0	8071.8	100	7863.1	98	7553.2	94
27 Al	He	141.8	148.1	104	146.5	103	140.5	99
39 K	He	2034.0	2135.3	105	2037.8	100	1929.0	95
44 Ca	He	32300.0	30178.4	93	30028.9	93	29053.3	90
51 V	He	37.9	37.9	100	36.6	97	35.0	92
52 Cr	He	20.4	18.8	92	19.2	94	18.4	90
55 Mn	He	39.0	37.6	97	38.1	98	37.1	95
56 Fe	He	98.1	97.5	99	99.0	101	96.1	98
59 Co	He	27.1	25.9	96	26.7	99	26.1	96
60 Ni	He	62.4	60.0	96	61.8	99	60.9	98
63 Cu	He	22.8	22.0	97	21.9	96	21.9	96
66 Zn	He	78.5	76.5	97	78.1	99	77.0	98
75 As	He	60.5	58.3	96	58.9	97	57.1	94
78 Se	He	12.0	12.2	102	12.4	104	11.7	98
88 Sr	He	323.1	329.4	102	325.6	101	307.5	95
95 Mo	He	121.4	116.0	96	114.2	94	108.9	90
107 Ag	He	1.1	0.9	88	1.0	89	0.9	83
111 Cd	He	6.6	6.1	93	6.0	92	5.7	87
121 Sb	He	58.3	59.6	102	58.3	100	55.4	95
137 Ba	He	544.2	516.8	95	515.4	95	490.1	90
202 Hg	He	不适用	< DL	不适用	< DL	不适用	< DL	不适用
205 Tl	He	7.4	7.0	94	7.0	94	6.8	91
208 Pb	He	19.6	18.3	93	18.5	94	17.9	91
238 U	He	不适用	< DL	不适用	< DL	不适用	< DL	不适用

超范围样品的智能自动稀释

将 ICP-MS MassHunter 方法设置为在任何分析物的实测浓度超出最高浓度校准标样 20% 以上时自动稀释样品。AOF 规定应使用计算得出的自定义稀释倍数重新分析样品，使所有元素的浓度低于最高浓度校准点。

本研究中分析的一种自来水样品中 Ca、Na、Mg 和 Cu 的浓度比 10000 ppb（对于 Cu 为 100 ppb）的最高校准标样浓度高 20% 以上，超出了高于最高浓度校准点的可接受限值（表 6）。在分析未经稀释的样品后，超范围结果立即触发样品的自动重新运行，以对其进行 20 倍稀释，使所有分析物均处于校准范围内。

表 6. 由 Ca、Na、Mg、Sr 和 Cu 触发的超范围样品分析

元素	模式	校准范围 QC 限值 (ppb)	未经稀释的自来水 (ppb)	报告的稀释 20 倍的自来水 (ppb)
7 Li	无气体	120	71.8	67.2
9 Be	无气体	120	0	0
11 B	无气体	12000	153.1	145.3
23 Na	He	12000	75494*	73708
24 Mg	He	12000	44844*	42091
27 Al	He	12000	19.4	18.0
39 K	He	12000	6752	6776
44 Ca	He	12000	129064*	131390
51 V	He	120	0.08	0
52 Cr	He	120	0.1	0.04
55 Mn	He	120	0.7	0.6
56 Fe	He	12000	5.3	4.1
59 Co	He	120	0.05	0.04
60 Ni	He	120	0.4	0.4
63 Cu	He	120	769.8*	852.0
66 Zn	He	120	21.9	22.6
75 As	He	120	0.4	0.2
78 Se	He	120	0.5	0.3
88 Sr	He	120	1254*	1152
95 Mo	He	120	2.8	2.5
107 Ag	He	120	0.01	0.03
111 Cd	He	120	0.005	0.01
121 Sb	He	120	0.09	0
137 Ba	He	120	57.0	52.3
202 Hg	He	120	0.002	0
205 Tl	He	120	0.001	0
208 Pb	He	120	1.30	1.26
238 U	He	120	1.65	1.63

* 表示未经稀释的样品中浓度高于校准范围上限 20% 以上的分析物

QC 回收率测试

在分析序列中，每 10 个样品后自动测量所有分析物的连续校准验证 (CCV) 回收率，如图 4 所示。所有 CCV 回收率均处于 EPA 方法 200.8 中规定的 $\pm 10\%$ 范围以内。

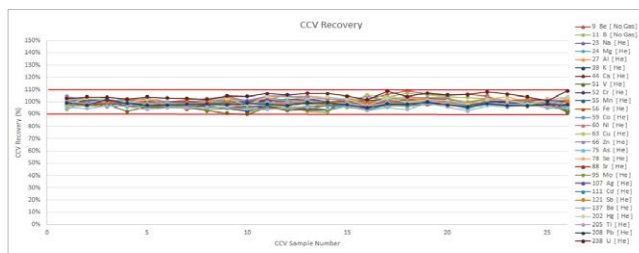


图 4. 11 小时序列中的 CCV 回收率 (B、Na、Ca、Al、K、Mg 和 Fe 为 2 ppm; Hg 为 1 ppb; 所有其他元素为 20 ppb)。红线为 $\pm 10\%$ 的控制限值

图 5 中所示的 ISTD 回收率曲线包括三个除了添加 ISTD 外，还特意额外添加了 Y 的样品。添加了三种不同浓度的 Y: 7、14 和 21 ppb，表明由于 ISTD 超范围，将对加标样品进行适当的稀释。

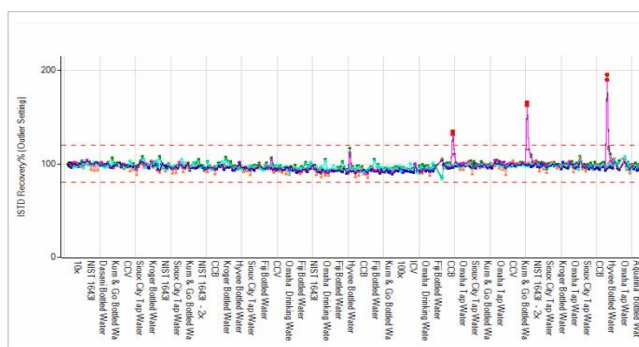


图 5. 内标回收率曲线，其中三个样品的 Y 加标浓度逐渐提高（7、14 和 21 ppb）以触发针对超范围 ISTD 回收率的自动稀释。红线为本研究中所用的自定义的 $\pm 20\%$ 控制限值

在图 6 所示的 ISTD 回收率曲线中，去除了特意添加了 Y 的三个样品。在此图中，所有 ISTD 回收率均处于红线所示的 $\pm 20\%$ 范围内。

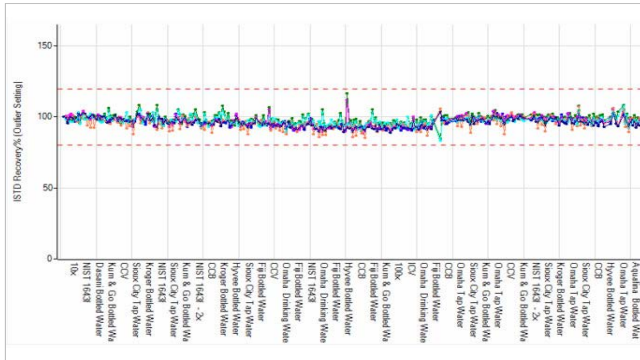


图 6. 内标回收率曲线，其中去除了 Y 加标样品。红线为 $\pm 20\%$ 的控制限值

结论

Agilent 7900 ICP-MS 与 ESI prepFAST M5 自动稀释系统相结合实现了高度自动化，从而简化了常规元素分析，其优势包括：

- 由单一多元素标准储备液进行自动校准
- 使用两种不同浓度的多元素标样进行扩展的自动校准
- 自动稀释 ISTD 回收率超出设定范围的样品
- 自动稀释以确保样品结果处于用户自定义的高于最高浓度校准标样的限值以内
- 如果 CCV 回收率超过 QC 限值，则进行自动稀释

使用由 ESI 开发的插件，在 ICP-MS MassHunter 软件中完全集成 prepFAST 的操作和控制，使自动校准和自动稀释功能成为方法的一部分。无需手动稀释标样和样品，减少了样品前处理时间，降低了样品污染的风险以及由于 QC 不合格和超范围结果导致的重新运行需求。通过这种方式简化样品前处理可以提高数据质量的可信度，同时显著提高易用性和分析效率。使用 prepFAST 的不连续进样功能，还可以提高样品通量。

参考文献

1. Austin Schultz and Paul Field, prepFAST ICP-MS: Environmental, ESI publication, <http://www.icpms.com/products/prepfast.php> (2017 年 6 月访问)
2. U.S. EPA Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by ICP-MS, Revision 5.4, 1994
3. Tetsushi Sakai 和 Ed McCurdy, Agilent 7900 ICP-MS 简化饮用水分析，安捷伦应用简报，2014，5991-4938CHCN

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

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

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、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7月4日，中国出版

出版号：5991-8148ZHCN