

等离子质谱(ICP-MS)对高含量元素硫样品中的微量元素分析前处理方法初探

刘长华^{1, 2}, 殷学博¹, 王晓媛^{1, 2}, 袁春伟^{1, 2}, 余少雄^{1, 2}

(1.中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 用等离子质谱(ICP-MS)分析一些特殊样品的时候, 前处理方法成为分析样品成功与否的关键, 对于高基质含量的样品测量其微量元素含量更是如此。元素硫超过99%的自然硫样品中微量元素的测定一般使用燃烧的方法去除自然硫, 但是一些易挥发性的元素也因此失去而测不出来。作者试图采用硫升华的方法去除硫基质, 通过在原样品中加入内标, 分析测定后计算内标的回收率确定出元素Be, Sn, Sc, U和稀土元素(REE)的回收率都在90%以上, 可以用升华硫方法很好地测定, 而元素Tl, Hf, W, Nb, Zr, Ta等的回收率则在75%以下, 不适合用该方法测定。

关键词: 等离子质谱(ICP-MS); 高基质; 升华; 回收率

中图分类号: P59 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2006)09-0001-05

用等离子质谱(ICP-MS)分析样品的过程中, 由于现代分析设备的先进性、自动化程度高, 使样品上机测试的过程变得十分简单^[1], 相比较而言, 样品的前处理就显得十分重要, 样品前处理效果的好坏直接影响到样品的测试准确度和精度, 甚至在测试过程中最终影响到测试仪器的正常运转等方面。对于沉积物、水样、生物样、岩石样等, ICP-MS都有了相对成熟的样品前处理方法^[2], 主要是因为这些类型的样品中各种组份相差都不是太多, 没有太高的背景值影响, 所以一般都可以得出较为理想的测试结果, 但是对于一些特殊样品, 要得出较好的测试结果就不容易了。作者建立了一种对高含量自然硫为背景基质的样品用ICP-MS测定其微量元素的预处理方法。

1 样品

自然界中很少出现单元素高度富集的样品, 但是自然硫元素在许多地方出现, 一般火山地区都会有或多或少的自然硫富集的现象^[3], 海底热液活动中也伴有少量的自然硫出现^[4,5], 作者目前研究的台湾东北部龟山岛附近海域出现的海底热液活动区有大量

的自然硫烟卤体(图1), 对于自然硫烟卤体中微量元素的分析会有助于分析自然硫的物源、自然硫富集的物理化学条件等, 但是所获得的自然硫烟卤体样品较少, 在没有获得较好的样品分析方法之前, 没有采用实际的样品进行分析试验, 而是用市场上买到的分析纯升华硫作为样品来进行微量元素测定的分析方法试验(图2), 以期获得较好的试验方案。

2 样品的前处理

元素硫是一种易燃的元素, 可以通过燃烧的方法将其去除^[6], 但是这必将影响一些易挥发性元素的损

收稿日期: 2006-05-10; 修回日期: 2006-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(40376020); 国家重点基础研究发展规划项目课题(G2000046701); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-223); 国家大洋重大专项课题(DY105-01-03-1)

作者简介: 刘长华(1977-), 男, 山东临邑人, 博士, 主要从事海洋地球化学研究, 电话: 0532-82898541, E-mail: liuchanghua@ms.qdio.ac.cn

失, 所以作者没有采用燃烧硫的方法。元素硫具有升华的性质, 作者希望通过升华来去除元素硫。元素硫在 444.6 °C 时沸腾成具 S₂ 组成的蒸汽, 可以持续地挥发掉^[7], 在本试验过程中在电热板上只是将温度设置在 200 °C, 目的是尽量减少易挥发性元素的损失。取样情况列于表 1, 共称量了 6 个升华硫粉末样品, 取样质量大约各为 1.0 g, 为了测试升华的方法是否对一些元素造成损失, 作者对 S3, S4, S5, S6 4 个样品加入了混和标准溶液, 混合标准溶液中的元素种类同表 2 中所列出的元素, Y 和 Sc 的元素质量比是 2 ng/g, 其它元素的质量比是 1 ng/g。在做完所有的前处理过程后上机测试以获得这些加入混合标准样品的回收情况, 从而确定这些元素受自然硫升华影响程度的大小。将两个原样和 4 个加入混标的样品放在温度 200 °C 的电热板上 12 h 后, 自然硫全部升华完毕, 其残渣加入 HNO₃ 定容至 20 mL, 待测。

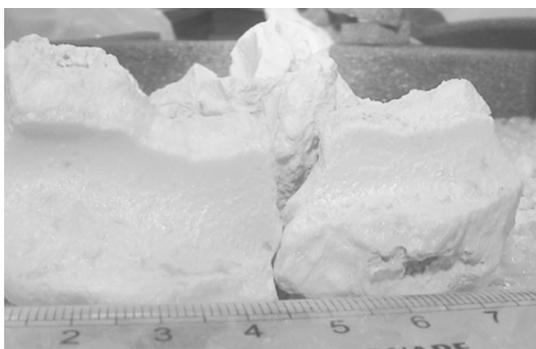


图 1 龟山岛自然硫样品
Fig.1 Native sulfur sample of Kueishantao



图 2 升华硫样品
Fig.2 Sublimation sulfur sample

表 1 升华硫样品取样情况

编号	取样质量 (g)	加入的混标①+混标②		
		体积 (mL)	质量 (g)	加入元素的质量比 (ng/g)
S1	0.989 51	未加		
S2	0.996 30	未加		
S3	1.008 00	1.0	1.008 4	5.56
S4	1.006 90	1.0	1.010 1	5.51
S5	1.008 83	0.2	0.193 1	1.03
S6	1.019 51	0.2	0.200 9	1.12

3 上机测试

使用的测试仪器是美国 PerkinElmer 公司的 Elan DRC II 等离子质谱仪, 测试结果见表 2。

4 数据分析与讨论

从表 2 中可以看出, 测试的 S1, S2 样品中微量元素的质量比明显较加入混标的样品质量比低, 而加入 1 mL 混标的 S3, S4 样品中微量元素的质量比最高, 加入 0.2 mL 混标的 S5, S6 样品中微量元素的质量比居中, 取 S1, S2 的微量元素质量比平均值 (S_{1-2}) 和 S3, S4 的微量元素质量比平均值 (S_{3-4}) 以及 S5, S6 的微量元素质量比平均值 (S_{5-6}) 做图 (图 3)。从图 3 可以看出: 元素的质量比之间呈现良好的序列关系, 说明所测得的元素质量比数据较为理想。将 S_{1-2} 作为本底值, 用 S_{3-4} 去除 S_{1-2} , 就可以获得加入混标的量在经过所有处理过程后还剩余多少, 与加入的原始混标量比较可以获得该元素的回收率。但是有些元素在未加混标的样品中没有检出, 如部分稀土元素, 我们就利用加入 0.2 mL 混标的 S5, S6 样品和加入 1.0 mL 的 S3, S4 样品之间的差值得, 即认为 S5, S6 样品是原样, S_{3-4} 去除 S_{5-6} 的剩余值后理论上应该是加入 0.8 mL 混标中所包含的元素量, 因为原样中的微量元素质量比真实值很难测得, 用后一种方法来计算加入元素的回收率是较为准确的。一般认为某一元素的回收率为 75%~125% 都是良好的^[8], 我们将计算结果列于表 3, 从表中可以看出: 元素 Be, Sn, Sc, U 和 REE 的回收率都为 90% 以上; Co, Mo, Rb, Ti, V 等元素的回收率为 80%~90%; Cs, Ni 元素的回收率



为 75%~80%；而元素 Tl, Hf, W, Nb, Zr, Ta 的回收率低于 75%，其中元素 Ta 的回收率仅仅为 0.013%，是最低的。由此可以得出在 200 °C 下用自然硫升

华的方法来去除高基质的元素硫以提高 ICP-MS 分析样品的精度对一些元素是十分有用的，如稀土元素和 Be, Sn, Sc, U 等，升华自然硫不会对这些元素造成

表 2 ICP-MS 分析升华硫的微量元素质量比

Tab.2 The trace element mass ratio data of sublimation sulfur with ICP-MS

样品编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Be	0.005	0.012	5.34	5.098	0.969	1.066
Co	0.065	0.088	5.162	4.968	1.048	1.201
Cs	0.005	未检出	4.621	3.691	0.652	0.837
Mo	0.346	0.546	5.18	5.109	1.266	1.27
Nb	0.025	0.024	1.57	2.144	0.552	0.205
Ni	0.718	未检出	5.785	5.626	2.902	1.778
Rb	0.22	0.034	4.992	4.993	1.288	1.125
Sn	0.243	0.363	4.982	4.756	1.038	0.382
Ti	10.39	10.729	15.936	15.373	11.027	12.687
V	未检出	0.262	5.4	5.093	0.865	1.689
Sc	0.213	0.167	10.862	10.985	2.154	2.184
Y	0.098	0.028	10.848	10.903	2.059	2.296
Zr	未检出	未检出	2.41	2.925	0.315	未检出
Ce	未检出	未检出	1.294	1.605	未检出	未检出
La	未检出	未检出	4.572	4.393	0.047	0.762
Nd	未检出	未检出	4.644	4.571	0.271	0.885
Pr	未检出	未检出	5.058	4.92	0.759	0.996
Tb	0.002	未检出	5.154	5.018	0.955	1.008
Hf	未检出	未检出	3.208	3.903	0.892	0.349
Ta	0.003	0.002	0.076	0.073	0.02	0.014
Tl	未检出	0.002	4.077	3.937	0.699	0.691
U	0.15	0.011	5.35	5.467	1.055	1.103
W	未检出	0.238	3.167	3.683	0.674	0.401
Dy	0.029	未检出	5.454	5.439	1.045	1.125
Er	0.014	0.002	5.46	5.449	1.019	1.118
Eu	0.009	未检出	5.554	5.542	1.049	1.143
Gd	未检出	未检出	5.385	5.334	0.927	1.104
Ho	0.003	未检出	5.365	5.409	1.016	1.088
Lu	0.003	0.002	5.401	5.426	1.031	1.073
Sm	未检出	未检出	5.379	5.312	0.901	1.073
Th	0.035	0.007	4.892	5.176	0.997	0.666
Tm	0.002	0.001	5.41	5.455	1.017	1.091
Yb	0.011	0.006	5.43	5.475	1.043	1.074

注：微量元素质量比 (ng/g)

明显的损失，从而用 ICP-MS 能测定出很好的结果，但是另外一些元素如 Tl, Hf, W, Nb, Zr, Ta 则由 于自然硫的升华而损失掉大部分，回收率小于 75%，不适合采用此法对样品进行前处理。

表 3 微量元素质量比回收率

Tab.3 The callback ratios of trace element mass ratio data by calculation

元素	回收率 (%)	元素	回收率 (%)	元素	回收率 (%)
Be	0.942	Y	0.975	W	0.647
Co	0.884	Zr	0.527	Dy	0.978
Cs	0.765	Ce	未检出	Er	0.983
Mo	0.869	La	0.914	Eu	0.998
Nb	0.332	Nd	0.903	Gd	0.974
Ni	0.755	Pr	0.922	Ho	0.972
Rb	0.849	Tb	0.920	Lu	0.978
Sn	0.933	Hf	0.658	Sm	0.977
Ti	0.851	Ta	0.013	Th	0.942
V	0.890	Tl	0.743	Tm	0.982
Sc	0.981	U	0.971	Yb	0.985

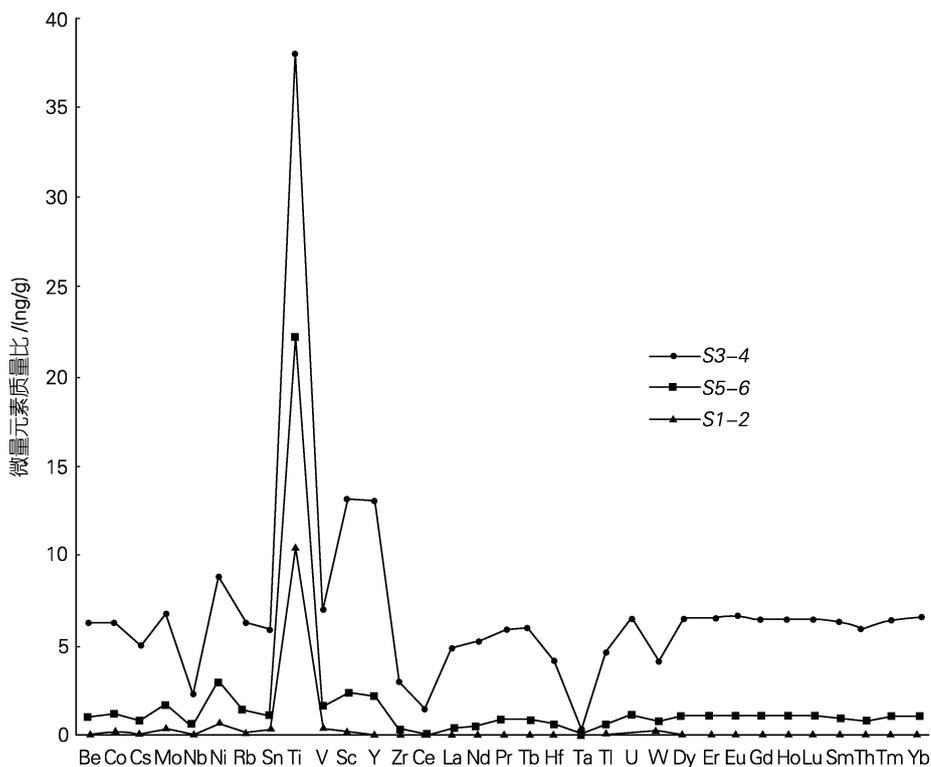


图3 升华硫中微量元素 S_{1-2} , S_{3-4} , S_{5-6} 的变化趋势

Fig.3 The change tend about sublimation sulfur trace elements in S_{1-2} , S_{3-4} , S_{5-6}

参考文献:

- [1] Gray A L, Houk R S, Jarvos K E. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [M]. England: Chapman & Hall, 1992.
- [2] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 1-3.
- [3] Alonso-Azcarate J, Bottrell S H, Tritlla J. Sulfur redox reactions and formation of native sulfur veins during low grade metamorphism of gypsum evaporites, Cameros Basin (NE Spain) [J]. *Chemical Geology*, 2001, 174: 389-402.
- [4] Marumo K, Hattori K H. Seafloor hydrothermal clay alteration at Jade in the back-arc Okinawa Trough: Mineralogy, geochemistry and isotope characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(18): 2 785-2 804.
- [5] Stuben D, Bloomer S H, Taibi N E, *et al.* First results of study of sulphur-rich hydrothermal activity from an island-arc environment: Esmeralda Bank in the Mariana Arc [J]. *Marine Geology*, 1992, 103: 521-528.
- [6] 郭富雯. 龟山岛海底热液活动初步调查[D]. 台北: 台湾中山大学, 2001.
- [7] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学(上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [8] 夏玉宇. 化验员实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

Explore the method about pretreatment of analyzing trace element within high S-rich samples with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

LIU Chang-hua^{1, 2}, YIN Xue-bo¹, WANG Xiao-yuan^{1, 2}, YUAN Chun-wei^{1, 2}, YU Shao-xiong^{1, 2}

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: May, 10, 2006

Key words: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS); high background; sublimation; callback ratio

Abstract: Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), the pretreatment method of some special samples is a key, especially to analyzing trace elements of samples contained high background. Some native sulfur samples, which contain over 99% sulfur elements, generally are burned before analyzing trace elements with ICP-MS. But a amount of volatile-easy elements will not be decided. We try to wipe off background sulfur with sulfur-sublimation method, at the same time the standard-inner is added to the samples. After analyzing we calculate the callback ratio of most elements. Finally, the callback ratios are over 90% about elements Be, Sn, Sc, U and REE, so we may apply sulfur-sublimation method to pretreat high S-rich samples for analyzing trace element with ICP-MS. Otherwise the callback ratios are below 75% about elements Tl, Hf, W, Nb, Zr, Ta, that is to say, sulfur-sublimation method is not applied to deciding these elements in high S-rich samples with ICP-MS.

(本文编辑: 刘珊珊)