

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00581

Carius 管密封溶样-等离子体质谱法测定环境样品中 镓、锗、砷、硒、碲、锡、锑、铊、汞、铅和铋

徐鹏 孙亚莉*

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要 利用 Carius 管密封溶样技术,建立了王水分解-等离子体质谱直接测定环境样品中 Ga, Ge, As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Pb 和 Bi 的分析方法。在 190 °C 下加热分解样品,稀释后可直接进行元素的分析测定。仪器测量时,乙醇不仅对 As, Se 和 Te 的检测信号有较明显的增敏作用,而且对复合离子 ArCl^+ 的形成还有一定的抑制作用。实验发现,3% 乙醇增敏效果最好,分析信号强度可提高 2~4 倍。基于样品流程空白,所得方法检出限 (3σ , $DF=1000$) 为 $0.001 \mu\text{g/g}$ (Cd) ~ $0.281 \mu\text{g/g}$ (Pb)。本方法应用于一系列土壤和水系沉积物国家标准物质,所得分析结果与推荐值相吻合,方法精度 ($RSD, n=3$) 优于 5%。

关键词 等离子体质谱;重金属;乙醇;Carius 管溶样;环境样品

1 引言

随着人类对重金属(如 Pb, Hg, Cd, Sb, As)和分散金属(如 Se, Te, Ge, Ga)的需求,相关的开采、冶炼、加工日益增多,它们对大气、水、土壤的污染已引起了人们的关注。这些元素在环境样品中的丰度是环境评价体系的重要指标,而可靠的分析方法既能提供准确数据,又是正确评价环境体系的前提条件。

因汞、砷等元素具有易挥发特性,样品分解通常采用密封或低温溶样技术,尤其是密封溶样,不仅酸用量少,而且还明显降低了污染机会,保证了化学过程的低空白^[1,2]。密封溶样多采用 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 或 HF-HNO_3 分解样品。但因 HF 的存在,样品溶解后不宜直接进行仪器分析。而加热除 HF 又会造成低沸点元素的挥发损失。所以目前仍采用王水低温溶样方法,但该技术溶样效率低。微波消解虽然是有效的样品分解方法,但对大批量样品,微波消解也不能很好地满足快速分析要求。在分析仪器方面,尽管等离子体质谱(ICP-MS)具有检出限低、分析速度快、动态线性范围宽、谱线干扰少等优点,但 As (9.81 eV), Se (9.75 eV), Te (9.01 eV) 等元素因电离电位高,电离程度较低,所以灵敏度较差。此外,在氩等离子体中,质荷数小于 80 的元素易受多原子复合离子的干扰,如 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 干扰 ^{75}As ; $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ 干扰 ^{80}Se ; $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ 干扰 ^{78}Se ; $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ 干扰 ^{77}Se 等。为了解决 As, Se 等元素的分析难题,分析者在氩等离子体中引入少量氮气^[3]、甲烷^[4]、乙烯^[5]、三氟甲烷^[6]、乙醇^[7];或改进进样技术,如采用电热蒸发或流动注射氢化物法^[8,9]、碰撞反应池技术^[10,11]、氢化物发生法^[12~14]。氢化物发生法是较常用的分析技术,但是能形成氢化物的 Ge, As, Se, Sn, Sb, Hg 和 Te, 因最佳氢化物生成条件不同,采用其 ICP-MS 同时测定目前仍有难度。利用碳原子使等离子体中离子生成过程发生变化的特性^[15],如采用乙醇溶液进行 ICP-MS 测定,不仅能提高灵敏度,而且对复合离子的生成还有一定的抑制作用^[16,17]。在此基础上,本方法借鉴成熟的 Carius 管密封溶样技术^[18],采用单球玻璃管密封溶样,并对乙醇介质的增敏效应进行优化,结合复合离子干扰在线校正,实现了 Ga, Ge, As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Pb 和 Bi 的 ICP-MS 的直接测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

P-E Elan 6000 型 ICP-MS 质谱仪;单球玻璃管(长 15 cm, 外径 1 cm, 内径 0.8 cm, 底球外径 2.5 cm)。Milli-Q 高纯水;纯化 HNO_3 (13.6 mol/L);纯化 HCl (8 mol/L);乙醇(优级纯)。

2009-08-31 收稿;2009-11-30 接受

本文系中国科学院“百人计划”项目和中国科学院重要方向项目(No. KZCX2-YW-JS103)资助

* E-mail: yalisun@gig.ac.cn

2.2 仪器工作参数

RF 发射功率 1175 W, 雾化器氦气流量 0.83 L/min, 等离子体氦气流量 15 L/min, 辅助氦气流量 1.2 L/min; 透镜电压: 自动聚焦; 质谱扫描方式: 跳峰; 每个质量积分时间: 100 ms; 数据测量组数: 3 组。分析元素的被测同位素分别是 ^{71}Ga , ^{74}Ge , ^{75}As , ^{82}Se , ^{111}Cd , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{126}Te , ^{202}Hg , ^{208}Pb 和 ^{209}Bi 。

2.3 标准溶液的配制

原始标准储备液购自美国 AccuStandard 公司, 各元素浓度为 100 mg/L。逐级稀释, 再制成一系列的 1% 王水-3% 乙醇介质的标准工作液, 其中标准 1 (STD1) 含 Ga, As, Se, Cd, Hg, Pb 和 Bi, 浓度分别为 0, 2, 5, 10 和 50 $\mu\text{g/L}$; 标准 2 (STD2) 含 Ge, Sn, Sb 和 Te, 浓度为 0, 2, 5, 10 和 20 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 样品制备

准确称取 0.25 g 样品于单球玻璃管中, 缓慢加入 2.5 mL 王水 (已静置无剧烈反应)。于通风柜中放置 1 h 后, 用氧气-乙炔火焰将玻璃管的顶端熔化密封, 移至金属钢套中, 于 190 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱保温 15 h。冷却后, 打开玻璃管。取 0.5 mL 上层清液, 用水定容至 10 mL, 摇匀后, 再从中取 1 mL 至离心管中, 加 0.15 mL 乙醇, 加水定容至 5 mL, 待测。所有分析溶液均含 10 $\mu\text{g/L}$ Rh 内标。经王水密封消解的样品, 离心去除清液, 残渣用水洗 3 次后, 用水转移至 17 mL Teflon 溶样器中。加热蒸至近干, 加 1.5 mL HNO_3 和 3 mL HF, 密封, 放置电热板上, 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热 4 h。冷却后, 打开溶样器, 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热至近干, 加 1 mL HNO_3 , 加热近干, 再重复 1 次, 最后用 1% 王水-3% 乙醇溶液提取, 并定容至 10 mL, 待测。

3 结果与讨论

3.1 乙醇的增敏作用

本实验分别测定了含 1% ~ 5% 乙醇的分析溶液。相比无乙醇的分析液, 乙醇对 As, Se 和 Te 具有较明显的增敏作用, 其它元素增敏效果不明显 (图 1)。3% 乙醇的增敏效果最好。As, Se 和 Te 的信号强度分别是其在不含乙醇溶液中信号强度的 3 倍、2 倍和 4 倍。所以选择含 3% 乙醇的分析溶液。

在 2% HNO_3 和 2% HNO_3 -3% 乙醇为介质的分析溶液中, 复合离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的信号强度均随 HCl 浓度的增加而增强 (图 2)。然而含乙醇的溶液却显示了较低的 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 信号强度, 这说明乙醇对 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的形成有抑制作用。

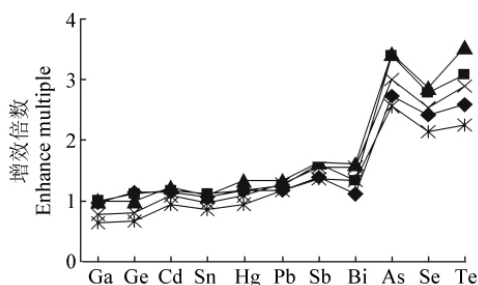


图 1 乙醇浓度对元素分析信号的影响

Fig. 1 Effect of ethanol concentrations on analyte signal
乙醇浓度 (Concentration of ethanol): (◆) 1%; (■) 2%; (▲) 3%; (×) 4%; (*) 5%。

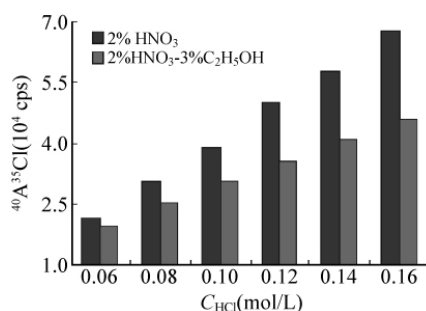


图 2 2% HNO_3 和 2% HNO_3 -3% 乙醇溶液中含不同浓度 HCl 时的 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 信号强度

Fig. 2 Signal intensity of $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ in 2% HNO_3 and 2% HNO_3 -3% ethanol solutions containing different concentrations of HCl

3.2 质谱干扰和校正

分析同位素同量异位素干扰按仪器自带软件进行自动校正。复合离子干扰的校正略微复杂, 通常需要先进行复合离子产率的测定。如 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}$ 对 ^{202}Hg 的干扰, 需要在仪器最佳化后, 样品分析前, 用一定浓度的 W 标准溶液测定其氧化物 WO 的产率, 再利用这一产率对氧化物干扰作在线校正。因分析溶液含 1% 王水, 复合离子 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 对单同位素元素 ^{75}As 的干扰非常明显 (图 2), 其干扰的校正结合复合离子 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 的信号强度进行在线扣除。

本实验测定了一系列不同浓度的 Hg 和 As 溶液,其中含 10 $\mu\text{g/L}$ W 和 1% 王水-3% 乙醇。校正前后的结果见表 1。与真值相比,未经校正的结果与真值明显不同,而校正后的结果与真值基本吻合,可以满足分析要求。事实上,W 的氧化物干扰校正需要提前获得氧化物产率,所以其干扰校正并不是真正意义上的在线校正。而且氧化物产率会随分析时间和仪器条件的不同而变化,建议每次分析必须进行氧化物产率的测定。以下是同一批样品分析过程中 5 次测定 40 $\mu\text{g/L}$ W 标准溶液所得的氧化物产率 ($K = {}^{202}I_{\text{WO}}/{}^{186}I_{\text{W}}$) 为:1.11%, 1.12%, 1.18%, 1.17% 和 1.14%。相对标准偏差为 3%,与 5% 的分析方法精度相比,氧化物干扰校正基本可以满足分析要求。

3.3 方法的检出限和样品分析

按上述分析流程,所得 10 个样品空白的平均结果为全流程平均,并以 3σ 计算其检出限,结果见表 2。以本方法检测一系列土壤和沉积物国家标准物质,其中土壤样品包括 GBW07404, GBW07423 和 GBW07430; 沉积物样品包括 GBW07305, GBW07306, GBW07309, GBW07310, GBW07312, GBW07318, GBW07343, GBW07344 和 GBW07345。每种标准物质平行制备 3 份,测定结果显示,除 Ge 外,它们的测定值与标准值相吻合。表 3 仅列出了沉积物标样 GBW07305, GBW07309 和土壤标样 GBW07423 的分析结果与推荐值。这些分析结果显示,本方法的分析精度 (RSD) 优于 5%。

表 2 被测元素的试剂空白和检出限

Table 2 Blank and detection of limit of detected elements by this method

元素 Element	Ga	Ge	As	Se	Cd	Sn	Sb	Te	Hg	Pb	Bi
空白值 Blank (ng/g)	21.3	64.1	159	33.7	1.5	40.0	35.2	56.7	23.7	339	6.7
检出限 Detection of limit (ng/g)	4.4	20	68	7.5	1.3	9.3	4.7	11	7.2	280	3.4

3.4 硅酸盐相中的 Ge

国家标准物质的分析结果显示 Ge 的回收率明显偏低(表 3),平均 64.8%。对王水密封溶样后的不溶残渣,采用 HF 进一步分解,结果显示 Ge 的残留量达 30% 以上。水系沉积物例 GBW07309 和 GBW07312, Ge 的残留量高达 60%。这是因为 Ge 和 Si 的离子半径相近,性质相似,故 Ge 容易置换硅酸

表 3 国家标准物质分析结果

Table 3 Analytical results of certified standard reference materials

元素 Elements	GBW07305		GBW07309		GBW07423	
	标准值 Certified ($\mu\text{g/g}$)	测定值 Found ($\mu\text{g/g}$)	标准值 Certified ($\mu\text{g/g}$)	测定值 Found ($\mu\text{g/g}$)	标准值 Certified ($\mu\text{g/g}$)	测定值 Found ($\mu\text{g/g}$)
Ga	20.3 \pm 1.2	20.50 \pm 0.30	14 \pm 0.9	12.6 \pm 0.1	16.7 \pm 1.7	14.97 \pm 0.01
Ge	1.4 \pm 0.4	1.07 \pm 0.02	1.3 \pm 0.2	0.778 \pm 0.001	1.32 \pm 0.09	0.824 \pm 0.014
As	75 \pm 11	74.2 \pm 1.2	8.4 \pm 1.4	8.40 \pm 0.01	8.4 \pm 1.3	9.07 \pm 0.08
Se	0.4 \pm 0.11	0.38 \pm 0.01	0.16 \pm 0.06	0.147 \pm 0.004	0.15 \pm 0.03	0.154 \pm 0.007
Cd	0.82 \pm 0.07	0.830 \pm 0.011	0.26 \pm 0.05	0.233 \pm 0.002	0.10 \pm 0.02	0.087 \pm 0.003
Sn	4.6 \pm 1.2	3.76 \pm 0.04	2.6 \pm 0.5	2.146 \pm 0.003	3.4 \pm 0.5	3.73 \pm 0.04
Sb	3.9 \pm 0.7	3.85 \pm 0.01	0.81 \pm 0.23	0.739 \pm 0.003	1.10	0.989 \pm 0.018
Te	0.12 \pm 0.03	0.142 \pm 0.001	0.04	0.047 \pm 0.001	0.035	0.0307 \pm 0.0013
Hg	0.1 \pm 0.02	0.095 \pm 0.001	0.083	0.0828 \pm 0.0020	0.032 \pm 0.003	0.0363 \pm 0.0010
Pb	112 \pm 13	103.7 \pm 1.7	23 \pm 4	18.4 \pm 0.2	25 \pm 3	21.4 \pm 0.4
Bi	2.4 \pm 0.4	2.55 \pm 0.04	0.42 \pm 0.06	0.420 \pm 0.002	0.29 \pm 0.06	0.312 \pm 0.008

表 1 不同浓度的 Hg 和 As 在 10 $\mu\text{g/L}$ W-1% 王水-3% 乙醇溶液中的分析结果

Table 1 Analytical data of different concentrations of Hg and As in 10 $\mu\text{g/L}$ W-1% aqua regia-3% ethanol solutions

浓度 Concentration	As ($\mu\text{g/L}$)		Hg ($\mu\text{g/L}$)	
	未校正 Uncorrected	校正 Corrected	未校正 Uncorrected	校正 Corrected
0.1	0.131	0.080	0.237	0.112
0.2	0.267	0.181	0.343	0.218
0.3	0.385	0.282	0.449	0.324
0.4	0.483	0.386	0.555	0.431
0.5	0.587	0.516	0.650	0.528

盐矿物中的 Si 以同型混合晶的形式赋存于硅酸盐矿物中,使得王水不能有效地将这部分 Ge 溶出。

3.5 小结

王水密封溶样,电感耦合等离子体质谱测定,显著地降低了流程空白,实现了环境样品中 Ga, Ge, As, Se, Cd 等元素的快速分析。除 Ge 外,标准物质的测定结果与标准值吻合。本方法简单易操作,可满足环境样品中重金属元素的分析要求。本方法采用一次性玻璃管,适合大批量样品的分解。

References

- 1 Jenner G A, Longerich H P, Jackson S E, Fryer B J. *Chemical Geology*, **1990**, 83(1-2): 33 ~ 148
- 2 Liang Q, Jing H, Gregoire D C. *Talanta*, **2000**, 51(3): 507 ~ 513
- 3 Beauchemin D, Craig J M. *Spectrochimica Acta Part B*, **1991**, 46(5): 603 ~ 614
- 4 Hill S J, Ford M J, Ebdon L. *J. Anal. At. Spectro.*, **1992**, 7(8): 1157 ~ 1165
- 5 Ebdon L, Ford M J, Hutton R C, Hill S J. *Applied Spectroscopy*, **1994**, 48(4): 507 ~ 516
- 6 Platzner I, Sala J V, Mousty F, Trincerini P R, Poletini A L. *J. Anal. At. Spectro.*, **1994**, 9(6): 719 ~ 726
- 7 Goossens J, Vanhaecke F, Moens L, Dams R. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 280(1): 137 ~ 143
- 8 Sturgeon R E, Gregoire D C. *Spectrochimica Acta Part B*, **1994**, 49(12-14): 1335 ~ 1345
- 9 Fairman B, Catterick T. *J. Anal. At. Spectro.*, **1997**, 12(8): 863 ~ 866
- 10 SHI Yan-Zhi(施燕支), WANG Yin-Feng(王英锋), HE Run-Juan(贺闰娟), CHEN Deng-Yun(陈登云). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, **2005**, 25(6): 955 ~ 959
- 11 Dufailly V, Noel L, Guerin T. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 611(2): 134 ~ 142
- 12 Powell M J, Boomer D W, McVickers R J. *Anal. Chem.*, **1986**, 58(13): 2864 ~ 2867
- 13 Branch S, Corns W T, Ebdon L, Hill S, Oneill P. *J. Anal. At. Spectro.*, **1991**, 6(2): 155 ~ 158
- 14 Narasaki H, Cao J Y. *Analytical Sciences*, **1996**, 12(4): 623 ~ 627
- 15 Allain P, Jaunault L, Mauras Y, Mermet J M, Delaporte T. *Anal. Chem.*, **1991**, 63(14): 1497 ~ 1498
- 16 Dressler V L, Pozebon D, Curtius A J. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 379(1-2): 175 ~ 183
- 17 Hu Z C, Hu S H, Gao S, Liu Y S, Lin S L. *Spectrochimica Acta Part B*, **2004**, 59(9): 1463 ~ 1470

Determination of Ga, Ge, As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Pb and Bi in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Combined with Carius Tube Digestion

XU Peng, SUN Ya-Li*

(Key Laboratory of Isotope Geochronology and Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract A method was developed for the determination of Ga, Ge, As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Pb and Bi in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Using the Carius Tube technique, samples were digested using aqua regia at 190 °C for 15 h and analyzed after direct dilution of the supernatant. The effect of ethanol on analytical sensitivity was evaluated and the optimal effect was obtained by using 3% ethanol, which could make the intensity of As, Se and Te increase by a factor of 2 to 4. In addition, ethanol could play some function in suppression of the formation of the polyatomic ArCl^+ . The method was applied to a series of certified reference materials and the analytical results were consistent with their certified values. The precision for this method is better than 5%. The limits of detection (3σ criteria) were obtained within the range of 0.001 $\mu\text{g/g}$ (Cd) to 0.281 $\mu\text{g/g}$ (Pb).

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometry; Heavy metal; Ethanol; Carius tube digestion; Environmental sample

(Received 31 August 2009; accepted 30 November 2009)