

F-HZ-DZ-TR-0139

土壤—砷 锑 铋 硒 碲的测定—乙醇增强氢化物发生 ICP-MS 法

1 范围

本方法适用于地质样品土壤及生物和植物样品中砷，锑，铋，硒，碲的测定。方法的检出限为(3σpg/mL): As 71, Sb 10, Bi 9, Se 6, Te 8。

2 原理

用电感耦合等离子体(ICP)作为离子源，借助电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)仪器分辨率高，干扰少，检出限低的特点，采用乙醇增强氢化物发生系统与 ICP-MS 仪器联用(见图 1)，实现了在折衷条件下同时测定土壤试样中较难测定的砷等 5 个元素，其灵敏度比直接溶液雾化法提高 4~17 倍。并详细研究了硼氢化钠浓度，酸度，载气流速对分析元素的影响，以及乙醇增强效应的最佳浓度和过渡元素对氢化物元素的化学干扰。

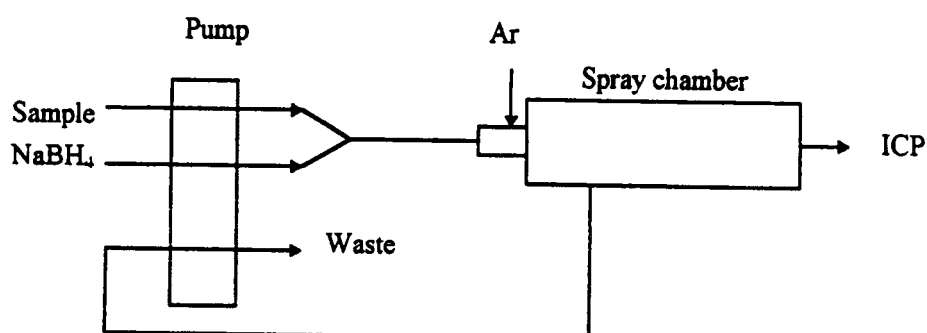


图 1 氢化物发生系统示意图

3 试剂和材料

- 3.1 盐酸(ρ 约 1.19g/mL)。
- 3.2 硝酸(ρ 约 1.42g/mL)。
- 3.3 氢氟酸(ρ 约 1.15g/mL)。
- 3.4 高氯酸(ρ 约 1.67g/mL)。
- 3.5 过氧化氢(30%)。
- 3.6 无水乙醇。
- 3.7 碘化钾。
- 3.8 硫脲。
- 3.9 抗坏血酸。
- 3.10 硼氢化钠。
- 3.11 还原剂：硼氢化钠[5g/L，内含 0.5g/L 氢氧化钠和乙醇(4+96)，现用现配]。
- 3.12 预还原剂：硫脲+抗坏血酸(80g/L+100g/L，现用现配)。
- 3.13 亚沸蒸馏水。

4 仪器

- 4.1 电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)仪器，仪器参数列于表 1。
- 4.2 氢化物发生系统。

采用仪器原有的溶液雾化系统的雾化室作为气液分离器，用一个经改进的同心雾化器取代原气动雾化器，将引入硼氢化钠的毛细管与原有的试样引入管通过 Y 型三通管与一根混合线圈相连，硼氢化钠与试样溶液分别由多道蠕动泵送入，经过混合线圈并由改进的雾化器引

入雾室进行气液分离，气态物由氙气送入炬管激发，废液经蠕动泵排出(见图 1)。

表 1 HG-ICP-MS 仪器工作参数

项目	参数	项目	参数
射频发生器		质谱仪及测量条件	
输出功率	1350W	采样锥(Ni)	1.2mm
反射功率	<5W	截取锥(Ni)	1.0mm
冷却气(Ar)	15L/min	分辨率	0.8 μ
辅助气(Ar)	1.5L/min	分析方式	脉冲计数
载气(Ar)	0.8L/min	扫描次数	5
氢化物发生条件		测量点/峰	5
蠕动泵速度	100r/min	扫描时间/u	2s
样品提升量	1.8mL/min	测量次数	3
还原剂提升量	1.8mL/min	校准方式	外标法
还原剂浓度	0.5%	内标元素	Ge

5 试样的制备

将样品粉碎至粒度 100 μ m~74 μ m，在干净的房间风干。称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 试样溶液的制备

实验了王水水浴溶解和微波高压密封消解两种方法。微波炉为实验室微波炉系统,HPV80 高压消解罐。

方法 1: 称取 0.25g 风干土样(精确至 0.0001g)于 25mL 比色管中，加入 5mL 新配制的王水，在水浴中加热溶解 2h。将溶液冷却至室温，取出试管用亚沸蒸馏水稀释至刻度，备用。分取上述制备好的溶液 2mL 到 10mL 比色管中，加入 1mL 盐酸，锆内标 500ng，5mL 预还原剂，然后用亚沸蒸馏水稀释至刻度，室温下放置 1h。此溶液用于测定砷，铋，铊。

方法 2: 称取 0.25g 风干土样(精确至 0.0001g)于 HPV80 消解罐中，加入 4mL 硝酸，0.5mL 过氧化氢，0.5mL 氢氟酸，1mL 高氯酸，用紧盖工具拧紧盖。按以下程序重复消解 2~3 次；10%功率 10min，25%功率 10min，40%功率 10min，50%功率 20min。取出消解罐并冷却，用开盖工具打开盖，将罐内溶液全部倒入聚四氟乙烯坩埚中，在电炉上加热至刚冒白烟，取下加入 1mL 硝酸，继续加热至刚冒白烟，重复加硝酸 2~3 次，使有机物完全破坏，最后加入 1mL 硝酸，用亚沸水冲入到 25mL 比色管中备用。分取 5mL 溶液于 10mL 比色管中，加入锆内标 500ng，4mL 盐酸，用亚沸水稀释至刻度并在水浴中加热 30min，此溶液用于测定硒、碲。

6.2 标准溶液的制备

首先用光谱纯金属或化合物制备单个元素的储备液。然后稀释成浓度为 0，10ng/mL 的混合元素的标准溶液，并含内标锆 500ng/mL，酸度和预还原剂等介质严格与试样一致。

6.3 分析元素同位素及干扰信息列表 2。

表 2 分析同位素及干扰信息

元素	质荷比(m/z)	相对丰度(%)	干扰信息
As	75	100	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺
Bi	209	100	
Sb	121	57.25	
Sb	123	42.75	¹²³ Te(0.87)
Se	77	7.50	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁶ ArH ⁺
Se	78	23.61	⁷⁰ Ar, ³⁸ Ar, ⁷⁸ Kr(0.35)
Se	82	8.84	⁸² Kr(11.56)
Te	125	6.99	
Te	126	18.71	¹²⁶ Xe(0.09)
Te	128	31.79	¹²⁸ Xe(1.92)
Te	130	34.49	¹³⁰ Xe(4.08), ¹³⁰ Ba(0.10)

7 结果计算

将测出各元素的结果，按下式进行水份校正。

$$w(x) = \frac{\rho}{m \times K}$$

w(x)——某个被测出元素的质量分数，μg/g。

ρ ——测出元素的质量浓度，μg/g。

m——测定样品的质量，g。

K——水份系数。

8 精密度

取一个试样重复测定 10 次，其 RSD%为：As 1.21%，Bi 1.60%，Sb 2.16%，Se 2.44%，Te 2.26%。

注 1：本法首先将乙醇作增强剂用于 HG-ICP-MS 中，使砷，铋，硒，碲的灵敏度提高 4~17 倍，比 AFS 法的检出限低 1~2 个数量级。

注 2：本法选择能形成氢化物的锆为内标元素，不仅显著地改善了精密度，而且也提高了测定的准确度。

9 参考文献

- [1] 李冰等. 乙醇增强氢化物发生 ICP-MS 法测定砷铋铋硒和碲的研究. 一九九七年度岩矿测试科研及试验成果汇编.地矿部岩矿测试技术研究所, 1998, 12~21.