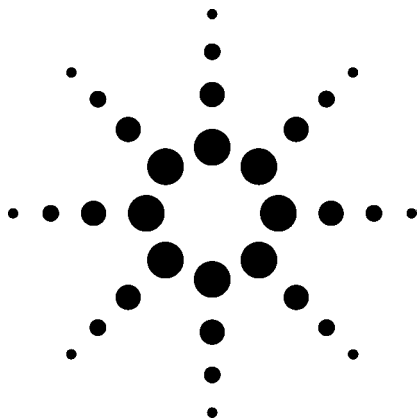


7500ce ORS-ICP-MS分析碳酸盐基体中的硫

应用



地球化学

作者

Craig Jones
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA 95052
USA

Silke Severmann
University of California
Riverside, CA 92501
USA

摘要

本文采用7500ce八极杆反应池系统(ORS)，以氙气为反应池气体，简要介绍了四种样品的碳酸盐基体中硫所有的三个同位素的初步研究方法和测定结果。氙气与氧气反应以降低氧气对质量数32，33和34造成的多原子干扰。从而可以实现对每个硫同位素质量数的测定，进而获得良好的重现性结果。

引言

加利福尼亚大学研究组最初的兴趣源于对海水和空隙水中碳酸盐基体中硫(CAS)浓度的测量。目的是确定硫的同位素组成，以及CAS中硫的总浓度。其原理基于海水中硫酸盐中的硫在碳酸盐矿石沉积的过程中与

其结合进入碳酸盐，CAS的硫的同位素组成与原始海水中的硫的同位素组成相同。因此从同位素组成可以估算海水中原始硫的浓度，进而为区域原始矿物学提供有价值的信息。

以前测量CAS的技术(重量法，比色法以及ICP-AES)对于浓度大于1000 ppm的样品能提供合理的结果，但低于此浓度时，这些方法之间的相关性就很差。由于CAS是非常重要的地质数据来源，本工作对更为灵敏的基于碰撞/反应池(CRC) ICP-MS的方法进行了评价。

ICP-MS测定硫

硫有三个同位素，质量数为32，33和34。硫的每个同位素都会受到氧的多原子干扰如： $^{16}\text{O}_2^+$ ， $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ ， $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ ， $^{17}\text{O}_2^+$ 。其它可能的干扰包括： $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ ， $^{15}\text{N}^{17}\text{O}^+$ ， $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ ， $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ， $^{15}\text{N}^{18}\text{O}^+$ ， $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ ， $^{15}\text{N}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ ， $^{15}\text{N}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ ， $^{32}\text{S}^1\text{H}^+$ 和 $^{33}\text{S}^1\text{H}^+$ 。用ICP-MS测定硫的新方法是优化等离子体条件(高流速载气和长采样深度)使其形成稳定的 SO^+ 分子离子，然后测定质量48。用CRC仪器也可以进行类似的测量，硫与氧气在反应池反应形成 SO^+ 。然而，更为可靠的方法是应用CRC条



Agilent Technologies

件来减少多原子粒子的背景强度，从而可以直接测定硫的天然同位素如图1所示。这两个谱图显示了硫的三个天然同位素质量数，多原子粒子背景消除的情况。如下图（空白溶液）所示，采用氙气为反应气，减少了常规背景粒子的干扰。上面的谱图给出了硫的天然模式，表明对于所有三个硫同位素都有效除去了背景粒子。为了获得最好的检出限，选择丰度最大的同位

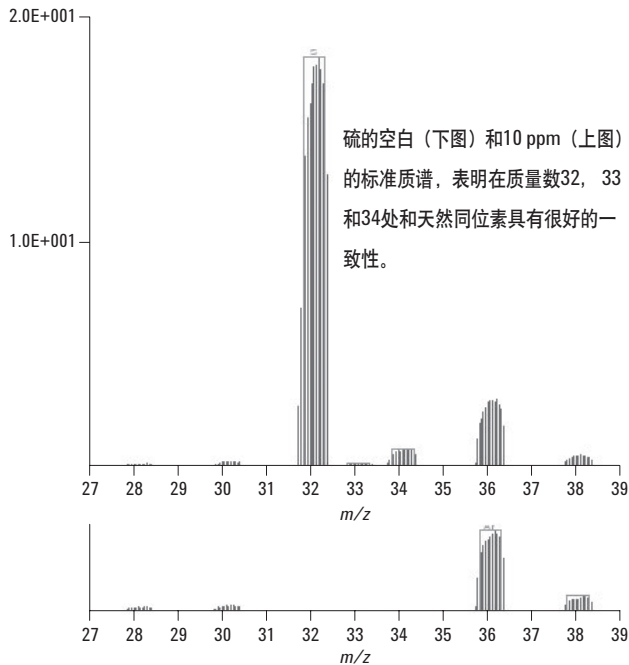


图 1. 7500ce ORS通过在反应池中加入Xe，消除了硫的所有三个同位素上的多原子干扰的谱图。两个谱图的数值比例相同。没有采用干扰校正公式

素32和34采集数据（相对同位素丰度分别为94.93%和4.29%）。

样品制备和仪器

加州大学研究组为安捷伦公司提供了四个样品和一个制备空白。样品溶液由100g碳酸钙（方解石）溶解于1 L 4M HCl中制备而成。由于碳酸盐中硫的浓度较低，所以溶解100g方解石以保证样品溶液中含数微克的硫。然后将样品稀释以降低HCl和碳酸钙的浓度。为使钙浓度低于1000 mg/L（2%硝酸介质），选择稀释倍数为40（总稀释倍数为400）。

所有样品用标配的Agilent 7500ce型ICP-MS测定，该仪器配置微流雾化器（适合于高基体样品）和Scottt型双层石英雾室。仪器条件列见表1。

所有仪器条件用ICP-MS化学工作站软件自动优化，包括反应池气体流量，炬管位置，样品引入系统参数。样品引入采用Cetac ASX-520自动进样器。

表 1. Agilent 7500ce ORS ICP-MS的仪器参数

参数	值
前级功率	1500 W
等离子气流速	15.0 L/min
辅助气流速	1.0 L/min
雾化器流速	0.80 L/min
尾气气流速	0.20 L/min
采样深度	8.0 mm
雾化室温度	2 °C
Xe池气体流速	0.25 mL/min

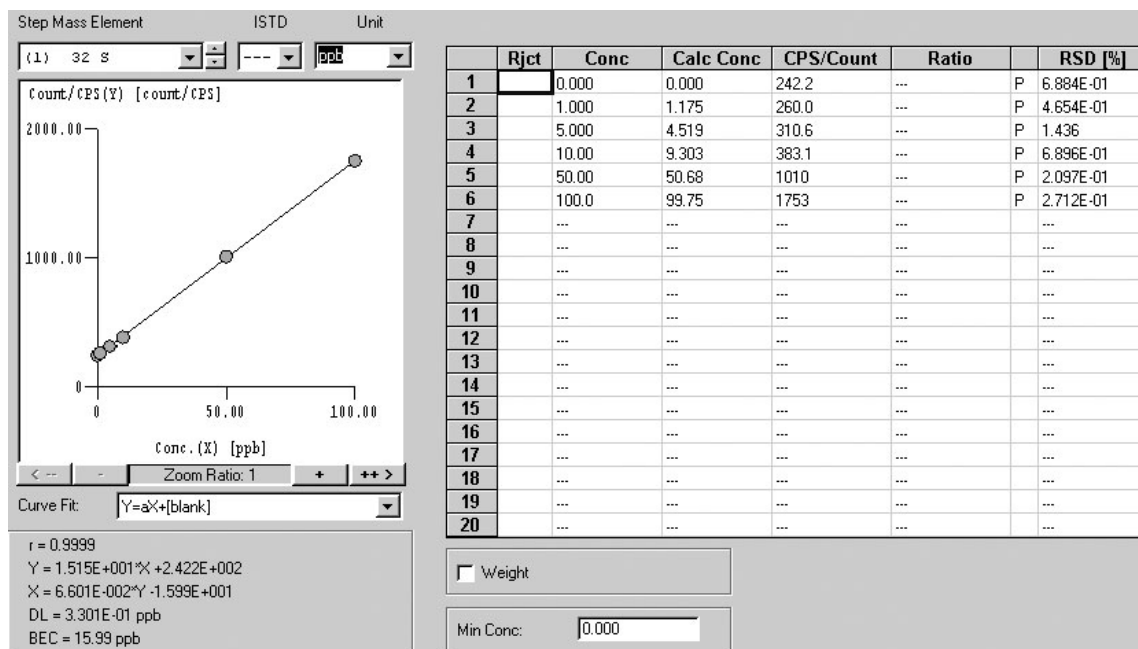
结果和讨论

采用7500ce ORS，在反应池中加入0.25 mL/min氙气，测定了1.0% HNO₃介质中浓度为1, 5, 10, 50, 和100 ppb的硫。校准曲线（图2）表明该方法降低了硫的检出限(DLs)和背景等效浓度(BECs) (³²S: DL 0.33 ppb, BEC 16 ppb; ³⁴S: DL 1.7 ppb, BEC 10 ppb)。

表2是四个不同碳酸盐基体样品中硫的分析结果。将样品BG-4进一步稀释，证实7500ce可以定量不同基体中极低含量的硫。结果（表3）表明其重现性很好。

每个基体批次测定之后，分析了一个连续校准核查(CCV)样品以确保分析期间校准仪器的稳定性。在完成分析后对亚ppb浓度的硫和相关的空白(CCB)获得了很好的回收率。这证明了Agilent 7500ce能够测定低于ppb浓度的硫。

³²S 校准曲线 (Xe 模式)



³⁴S 校准曲线 (Xe 模式)

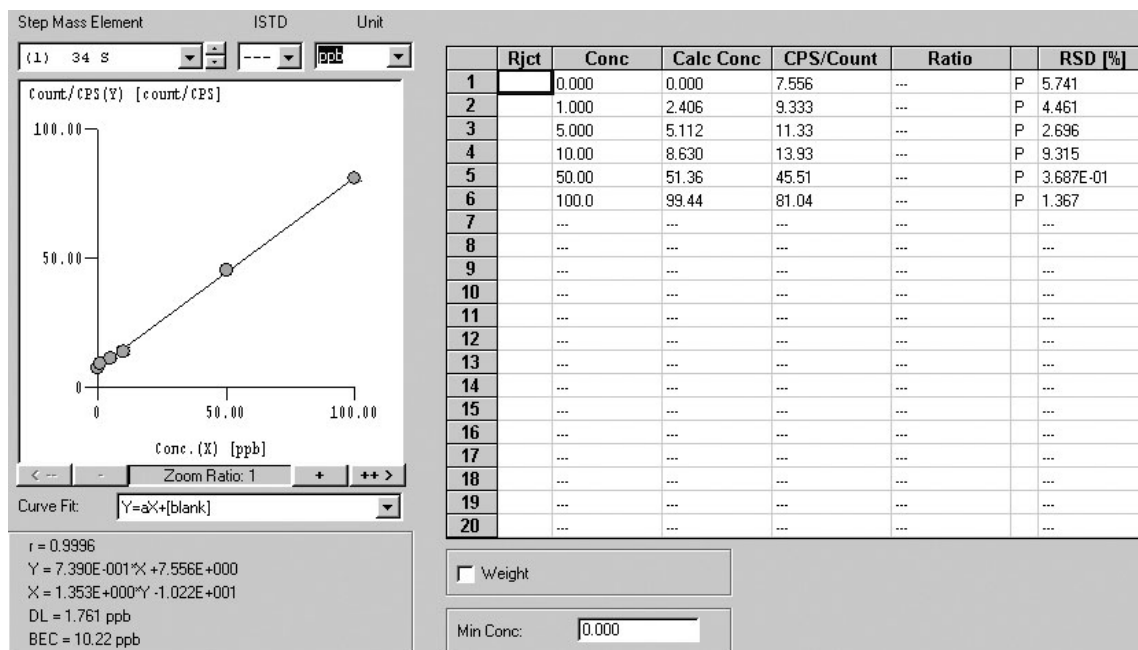


图 2. ³²S和³⁴S的校准曲线

结论

本初步研究表明, Agilent 7500ce ORS能够分析复杂基体中硫。通过使用可选的第三种反应池气体流量控制器引入氙气作为反应气体, 消除了氧基多原子的干

扰。因此可以准确定量测定复杂地质样品基体中的³²S和³⁴S, 不采用干扰校正公式, 检出限为几个ppb。

表 2. 四个样品中硫的分析数据。硫的浓度以原料固体方解石中浓度表示。样品数据扣除了空白

元素 / 质量	样品 BG-1	样品 BG-2	样品 BG-3	样品 BG-4
稀释因数	400	400	400	400
³² S	0.040 mg/kg	2.74 mg/kg	32.67 mg/kg	343.06 mg/kg
³⁴ S	N/D	2.93 mg/kg	30.77 mg/kg	334.98 mg/kg

N/D未检出

表 3. BG-4多重稀释因数得到的结果

元素 / 质量	样品 BG-4	样品 BG-4	样品 BG-4
稀释因数	400	1000	1250
³² S	343.06 mg/kg	344.66 mg/kg	342.26 mg/kg
³⁴ S	334.98 mg/kg	341.38 mg/kg	332.68 mg/kg

表 4. CCV和CCB硫的分析结果

元素 / 质量	CCV 50 ppb	CCB (ppb)	CCV % 回收率
³² S	51.14	0.1932	102.28
³⁴ S	52.23	0.327	104.46

更多信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问我们的网站：

www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对这一材料里可能有的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本材料中的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司 2006

中国印刷
2006年8月1日
5989-5318CHCN