

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 对矿泉水进行硫同位素分馏分析

应用简报

食品安全，地球化学

作者

Naoki Sugiyama

安捷伦科技公司
日本东京



前言

稳定同位素地球化学是地质学的一个分支，主要研究天然材料的年龄、它们的来源以及自形成以来所经历的过程^[1]。稳定同位素分析也用于生物地球化学研究中监测生态系统中的元素循环^[2]以及鉴定食品溯源和考古学中的地理/地区差异。在稳定同位素研究所关注的元素（氢、碳、氮、氧和硫）中，使用 ICP-MS 进行水溶液分析仅能实现硫的测定，而采用传统四极杆 ICP-MS 测硫的测定也较为困难。



Agilent Technologies

自然界中硫的两种主要稳定同位素的相对丰度相差极大，其中 ^{32}S 的丰度为 94.99%，而 ^{34}S 为 4.25%，因此 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比值可用于表征样品。在硫的稳定同位素分析中，计算 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 相对于标准物质的同位素比值的变化，以 ^{34}S 丰度的偏差值或 δ 形式进行报告，所用标准物质为来自代亚布罗峡谷陨石的陨硫铁（硫化铁）矿，称为 δVCDT （维也纳代亚布罗峡谷陨硫铁）。 ^{34}S 丰度的自然变化用千分率或“千分比”（‰）来表示，由于存在氧化还原反应，此变化约为 -50‰ 至 +40‰（偶尔也会更大）。天然 S 同位素分馏的一些示例值见表 1^[3]。

表 1. 自然界中的硫同位素分布

来源	相对于 VCDT 的 $\delta^{34}\text{S}$ (‰)
火成岩	0
沉积岩	-40 至 +40
海水 SO_4	+21
大气 SO_4	-30 至 +30
地表水/地下水 SO_4	-22 至 +135
土壤（有机硫）	-30 至 +30
蔬菜（有机硫）	-34 至 +32
动物（有机硫）	-10 至 +22
化石燃料（有机硫）	-11 至 +28

硫同位素比 (IR) 分析大都通过气相同位素比质谱 (IRMS) 来完成，但是 ICP-MS 技术的最新发展极大地提高了该技术准确测量低浓度硫的能力。在本研究中，我们考察了新型高灵敏度 ICP-MS 仪器 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 分析矿泉水中低浓度 S IR 时的性能。在 MS/MS 模式下操作 ICP-MS/MS 可消除 O_2^+ 对 S 的质谱干扰，实现对两种硫同位素的测量，从而提供一种更快速、更简便的 S 同位素分析技术。

实验部分

硫 IR 分析方法：质量歧视校正、基质效应和背景控制

要利用 ICP-MS 实现精准的 IR 分析，必须对仪器的质量歧视进行校正，并且必须控制样品基质效应。

使用样品-标准品交叉进样对仪器进行质量歧视校正是 ICP-MS 同位素比分析中的典型方法。在每个样品之前和之后测量已知 S 同位素组成的标准溶液，利用两次标准品测量得到的平均 IR 对样品 IR 进行校正。采用 0.5 ppm 的 IAEA-S-1 溶液作为质量歧视校正标准品^[4]。

样品基质也会影响 ICP-MS 中不同质量离子的相对传输，进而影响质量歧视和测得的 IR。为了消除这种影响，可使用螯合技术在分析之前去除样品基质^[5]。或者，可使用一致的基质来稀释所有样品和标准品以减小样品基质组成的差异。在本研究中，使用含 50 ppm 钙 (Ca) 和 100 ppm 氯化钠 (NaCl) 的溶液对质量歧视标准品和样品进行稀释。该稀释剂的使用可以减小基质差异，否则基质差异会引起质量歧视的波动。基质空白中的 S 浓度约为 0.7 ppb，这一浓度不足以影响 IR 分析的准确度。

使用一致的基质进行样品稀释，避免了耗时的基质去除过程。8900 ICP-MS/MS 的高灵敏度和低 S 背景使这种基质稀释方法得到了应用。硫普遍存在于实验室消耗品、备件和许多仪器组件中，通常会导致较高的元素背景信号。为最大程度减小 ICP-MS 硬件的影响，8900 #100（高级应用配置）ICP-MS/MS 氩气流路中的关键组件已经被惰性更高的材料所替代。这样成功减小了 S（和 Si）的背景信号，最终 S、Si（和 P）的检测限指标为 < 50 ppt¹。在最近的一项研究中，使用 8900 #100 ICP-MS/MS 以 10^4 cps/ppb 的灵敏度测量 S，得到超纯水中 S 的背景等效浓度 (BEC) 低于 100 ppt^[6]。

仪器

采用配备标准 Ni 锥和 x 透镜的 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#100, 高级应用配置)。采用 PFA 雾化器替代标准玻璃同心雾化器, 在自吸模式下运行, 可得到更高的信号精度。

使用 Agilent 8900 #100 在 MS/MS 质量转移模式下以 O_2 作为反应池气体, 对两种丰度最高的 S 同位素 ^{34}S 和 ^{32}S 进行测量^[6]。通过将 S^+ 转移至新的质量数, 消除了 m/z 32 处 $^{16}O_2^+$ 对 S 的主要同位素 $^{32}S^+$ 以及 m/z 34 处 $^{16}O^{18}O^+$ 对次要 ^{34}S 同位素的多原子干扰。 S^+ 易于与 O_2 池气体反应形成产物离子 SO^+ , 而 O_2^+ 干扰物质不会以相同的途径与 O_2 池气体反应。因此, 在 $M + 16$ amu 处测量 SO^+ 产物离子不会受到干扰 (m/z 48 处为主要 $^{32}S^{16}O^+$ 同位素产物离子, m/z 50 处为 $^{34}S^{16}O^+$)。调谐条件和方法参数汇总于表 2。

表 2. Agilent 8900 ICP-MS/MS 调谐和方法条件

	调谐参数	值
等离子体	RF 功率 (W)	1550
	采样深度 (mm)	8.0
	雾化器气体流速 (L/min)	0.90
	尾吹气流速 (L/min)	0.30
透镜	提取电压 1 (V)	-80
	提取电压 2 (V)	-150
	Omega 透镜电压 (V)	10.0
	Omega 偏置电压 (V)	-120
反应池	八极杆偏置电压 (V)	-5.0
	轴向加速 (V)	2.0
	动能歧视 (V)	-8.0
	反应池气体	氧气
	反应池气体流速 (mL/min)	0.45

	方法参数	值
数据采集	积分时间 (s)	^{32}S 和 ^{34}S 分别为 1 和 5
	扫描次数	1000
	重复次数	10
冲洗	1% HNO_3 冲洗时间 (s)	20
	50 ppm Ca/100 ppm NaCl 冲洗时间 (s)	30
蠕动泵	提升时间 (s)	30
	稳定时间 (s)	30

图 1 展示了使用 MS/MS 方法获得的硫的谱图, 可以清楚地看到该方法对于 ^{32}S 和 ^{34}S 具有高灵敏度和低背景。

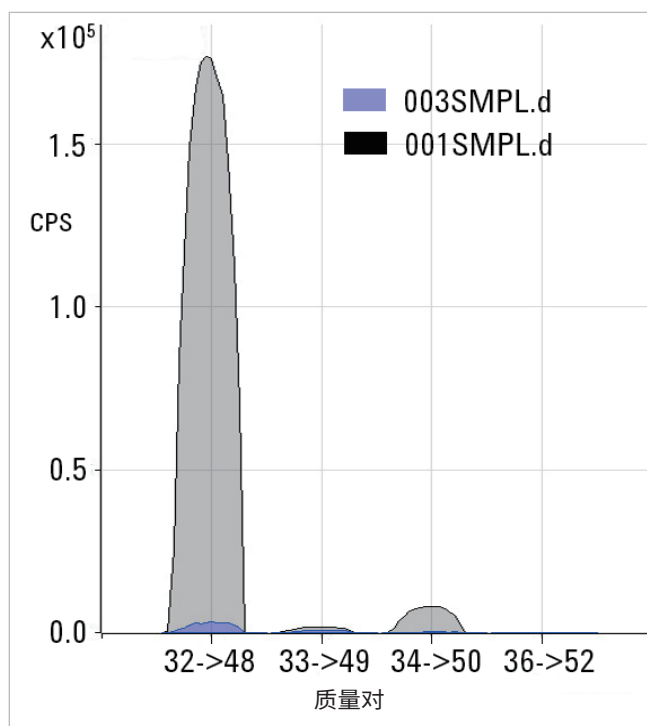


图 1. 10 ppb 硫溶液 (灰色) 和空白溶液 (蓝色) 的 MS/MS 谱图

1. 出厂测试期间, 在每台 Agilent 8900 高级应用和半导体配置仪器上均对该指标值进行了验证

样品与样品前处理

硫同位素有证标准物质 (CRM) IAEA-S-1 ($^{34}\delta_{\text{VCDT}} = -0.3\text{‰}$) 和 IAEA-S-2 ($^{34}\delta_{\text{VCDT}} = +22.7\text{‰}$) 购自美国国家标准技术研究院 (NIST, Gaithersburg, MD, USA)。将每种 CRM 缓慢溶解于稀硝酸中, 并稀释至适当的浓度。基质空白为含 50 ppm Ca (SPEX Certiprep, US) 和 100 ppm NaCl (Wako Pure Chemical Industries Ltd, Japan) 的 1% 硝酸溶液 (Tampure 100: Tama Chemicals Co. Ltd, Japan)。该溶液也用于稀释标准品和样品。

将海水和矿泉水样品稀释 10–2000 倍, 使 S 浓度在 0.2–0.8 ppm 范围内。浓度匹配有利于准确的同位素比分析, 因为在这些浓度下, ^{32}S 以模拟模式进行测量, 而 ^{34}S 以脉冲计数模式进行测量。浓度匹配还消除了由检测器死时间引起的任何潜在误差 (对于质量数 32, 仪器默认死时间为 36.3 ns)。

结果与讨论

合成样品分析

配制硫同位素 CRM IAEA-S-1 和 IAEA-S-2 以及两种 CRM 的两种混合物, 得到理论 $^{34}\delta_{\text{VCDT}}$ 值为 -0.3、5.4、11.2 和 22.6 的四个样品。每种混合物的 S 浓度为 0.5 ppm。对 S IR 进行六次测量 (按照前述方法用标准品进行校正)。

图 2 展示了 IAEA-S-1 质量歧视标准品的原始 IR 数据以及 CRM 混合样品校正后的 IR 数据。测定四种 CRM 混合物的平均 $^{34}\delta$ 值和误差 (标准偏差的两倍), 并对各种混合标准品的实测值与理论值作图。结果如图 3 所示, 图中表明获得了良好的线性。

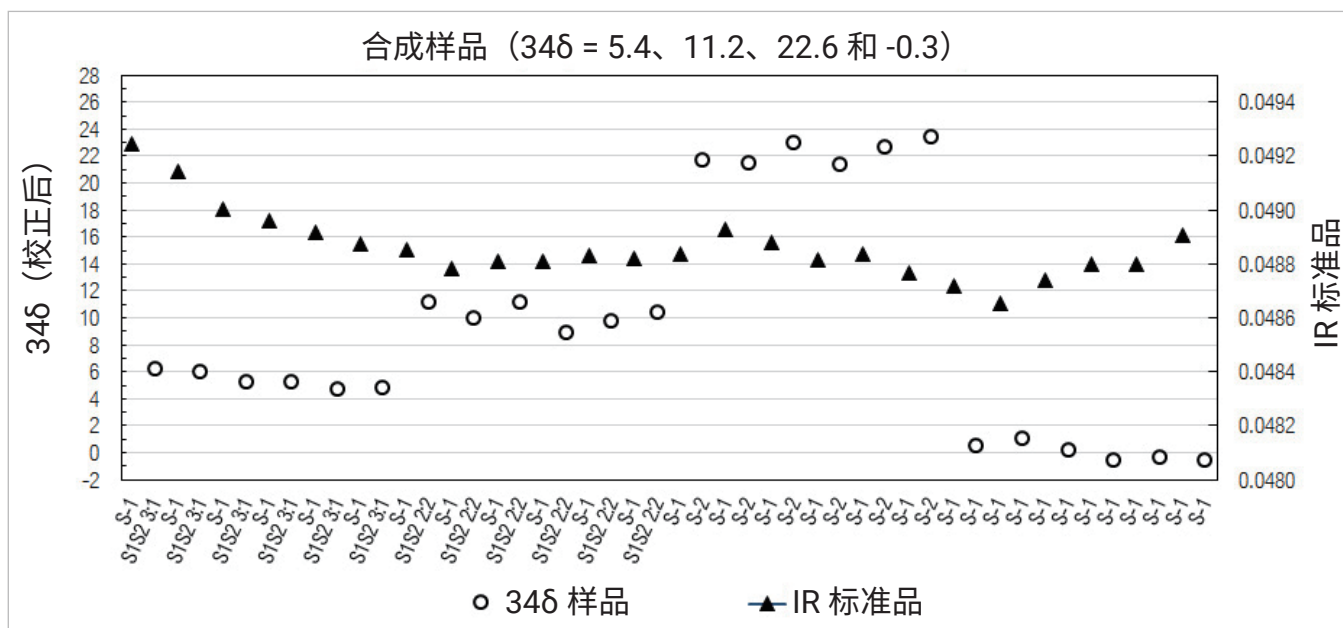


图 2. 交叉进样质量歧视标准品 IAEA-S-1 的原始 IR 分析结果 (三角形) 和四种同位素 CRM 混合物在六次独立测量中得到的校正后的 S IR 结果 (点)

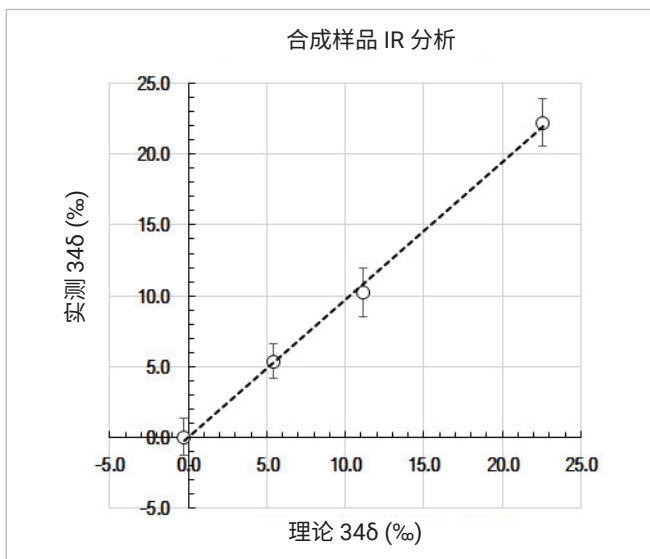


图 3. 四种 IAEA CRM 混合物的硫 IR 分析平均结果

水样分析

三种不同品牌的矿泉水购自日本东京当地的商店。配制矿泉水样品进行分析，同时对日本河水 CRM JSAC 0301（购自日本分析化学会）、采集自日本北部 IKAHO 温泉的泉水、NASS 5 海水 CRM（加拿大国家研究委员会）以及 Tamapure-AA 100 高纯度硫酸 (Tama Chemicals Co., Ltd.) 进行分析。

在进行 IR 测量之前，对每个样品中的硫浓度进行检测以确定适当的稀释倍数。样品的稀释倍数如表 3 所示。每个样品测量 10 次，计算平均值和标准偏差。图 4 展示了平均 IR 和 IR 误差（标准偏差的两倍）。

表 3. 稀释倍数

样品	稀释倍数
矿泉水 A	10
矿泉水 B	10
矿泉水 C	1000
JSAC 0301: 日本河水 CRM	10
IKAHO 温泉水	1000
NASS 5	2000
高纯度硫酸	50000

结果表明所有样品（包括三个不同品牌的矿泉水）的硫同位素比存在明显差异。从海水标准物质中测得的 $^{34}\delta$ 值为 +21.5‰，与全球海水的平均海水硫酸盐值 +21‰ 十分一致（见表 1 和参考文献 3）。

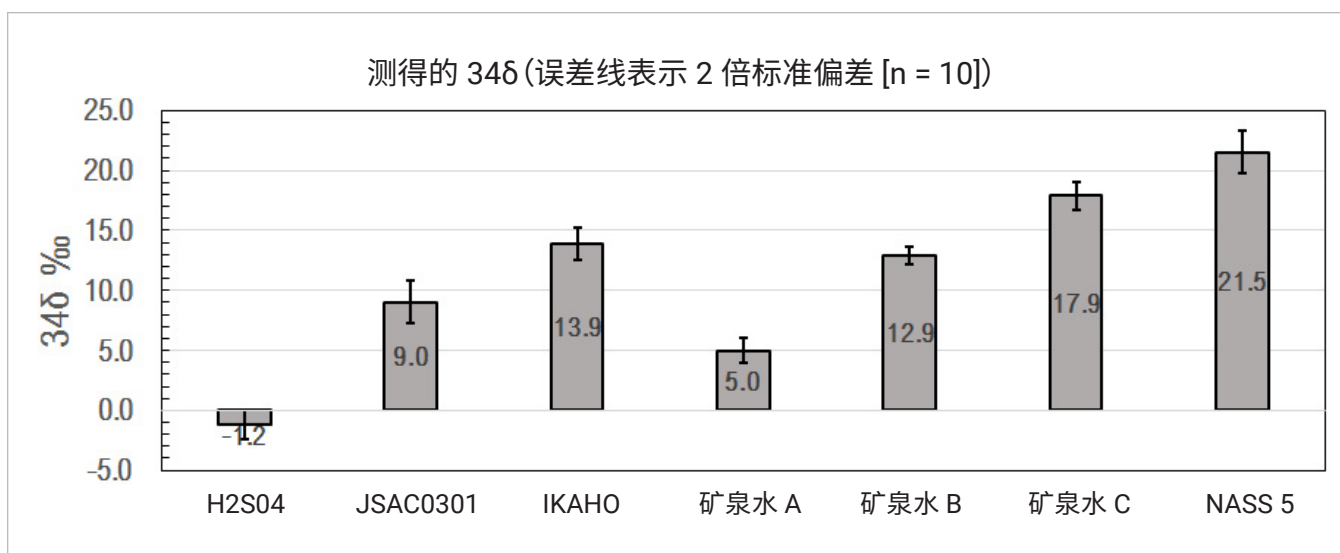


图 4. 从硫酸、河水 CRM、泉水、3 种市售矿泉水（品牌 A、B 和 C）和海水 CRM 中测得的硫 IR

这种硫同位素分析的新型快速 ICP-MS/MS 方法可用于鉴定水源的自然特征、监测季节和生物地球化学变化并测定人造硫源对环境的影响。

结论

Agilent 8900 高级应用配置 ICP-MS/MS 非常适合于 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 同位素比分析，其能够为自然系统中的样品表征或监测人为影响提供有价值的信息。8900 ICP-MS/MS 提供了低背景和高灵敏度的硫分析技术，使我们开发出一种只需在分析之前用基质空白稀释样品的新方法。采用样品/标准品交叉进样校正所有仪器的质量歧视或漂移。

通过在 MS/MS 模式下操作 8900 ICP-MS/MS 并以 O_2 作为反应池气体，成功避免了由于 O_2^+ 与 $^{32}\text{S}^+$ 和 $^{34}\text{S}^+$ 重叠所引起的质谱干扰问题。将此 S IR 分析方法应用于各种样品，包括三种矿泉水、一种河水 CRM、一种海水 CRM、一种温泉水和高纯度硫酸，获得了 1‰–1.5‰（标准偏差的两倍）的优异同位素比精度。

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

参考文献

1. J. Ryu, R.A.Zierenberg, R.A. Dahlgren et al, 2006, Chemical Geology 229 : 257-272 [2]
2. R. Tostevin, A. V. Turchyn, J. Farquhar, D. T. Johnston, D. L. Eldridge, J. K. B. Bishop and M. McIlvin, 2014, Earth and Planetary Science Letters, 396, 14-21
3. T.B. Coplen et. Al., 2002, Pure and Applied Chemistry, 74 (10), 1987-2017
4. National Institute of Standards and Technology certificate sheet for Reference Material 8554 - IAEA-S-1 (Sulfur Isotopes in Silver Sulfide), https://www-s.nist.gov/srmors/view_msds.cfm?srm=8554
5. X. K. Zhu, A Makishima, Y. Guo et al, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, 220, 21-29
6. K. Nakano, 使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 测定超低含量的磷、硫、硅和氯, 安捷伦应用简报 5991-6852CHCN (2016)

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，2016

2016年9月14日，中国出版
出版号：5991-7285ZHCN



Agilent Technologies