

王振伟, 王维宇, 郭朝, 等. 电感耦合等离子体串联质谱氨气模式测定土壤中的银[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1285-1287.
WANG Zhenwei, WANG Weiyu, GUO Zhao, et al. Determination of silver in soil by ICP tandem mass spectrometry ammonia mode [J].
Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1285-1287.

电感耦合等离子体串联质谱氨气模式测定土壤中的银*

王振伟¹ 王维宇¹ 郭朝² 赵志飞³ 宋娟娥³

(1. 黄河水利职业技术学院, 开封, 475000; 2. 安捷伦科技(中国)有限公司上海第一分公司, 上海, 200080;
3. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

摘要 本文建立了四酸溶样石墨消解-电感耦合等离子体串联质谱氨气反应模式测定土壤中银的方法. 通过对氢气、氧气和氨气的 3 种模式下测定结果比较, 选择了消除银干扰比较完全的氨气模式, 同时测定银元素的¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag 两个同位素以及土壤国家一级标准物质, 结果证明方法准确可靠, 方法检出限为 0.003 mg·kg⁻¹, 精密度(RSD%) 小于 3%. 本方法采用 ICP-MS/MS 技术, 在线彻底去除多原子干扰, 一个元素多同位素的测定具有数据双重验证效果. 通过与分离富集处理样品以及在线干扰校正系数法测定银的方法相比, 本方法节省了前处理时间同时具有更高的准确度.

关键词 土壤, 银, 氨气模式, 多原子离子, 电感耦合等离子体串联质谱法.

Determination of silver in soil by ICP tandem mass spectrometry ammonia mode

WANG Zhenwei¹ WANG Weiyu¹ GUO Zhao² ZHAO Zhifei³ SONG JuanE³

(1. Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng, 475000, China; 2. Agilent Technologies Shanghai First Branch, Shanghai, 200080, China; 3. Agilent Technology (China) Co., Ltd., Beijing, 100102, China)

Abstract: A determination method of silver in soil by graphite digestion procedure combining ICP-MS/MS Ammonia mode was established. ICP-MS/MS hydrogen, oxygen and ammonia model measurement results were compared. The results showed that ammonia mode could completely remove polyatomic ion interferences. Two isotopes of silver were measured simultaneously and National standard substances were analyzed. The results proved that the method was accurate and reliable. The detection limit of the method was 0.003 mg·kg⁻¹, and the precision was less than 3% (RSD%). This method used ICP-MS/MS technology completely to remove polyatomic interference online, and ¹⁰⁷Ag and ¹⁰⁹Ag isotope results could double verified the data. Compared with other works, this method saves the pre-processing time and has higher accuracy.

Keywords: soil, silver, ammonia mode, polyatomic ion, ICP-MS/MS.

土壤中银元素含量较低, 已报道的方法主要有石墨炉原子吸收光谱法、双电极发射光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法. 其中电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)因具有灵敏度高、分析速度快以及线性范围宽等优势已成为测定环境、水体、食品等样品中银及其它金属元素的首选方法^[1]. 银有两个同位素¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag, 而土壤中铅、铈等元素含量远远高于银元素的含量, 在 ICP-MS 分析时会受到来自⁹⁰Zr¹⁶O¹H、⁹¹Zr¹⁶O、⁹³Nb¹⁶O、⁹²Zr¹⁶O¹H 等的多原子重叠干扰, 往往造成土壤样本银元素测量结果偏高. 为了减少干扰, 乔波、邢智等在样品前处理时采用活性炭或者泡塑分离干扰元素并富集银元素, 随后使用 ICP-MS 进行银的测定^[2-3]. 朱志刚等采用在线干扰系数校正的方法使用 ICP-MS 分析银元素^[4]. 因电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)较 ICP-MS 具有更强的抗干扰能力.

本文采用四酸溶样石墨消解方法处理土壤样品, 分析了 ICP-MS/MS 在氢气、氧气、氨气测量模式下在线消除⁹⁰Zr¹⁶O¹H、⁹¹Zr¹⁶O、⁹³Nb¹⁶O、⁹²Zr¹⁶O¹H 等多原子离子对银测定的影响, 并用土壤国家一级标准物质进行了精密度、准确度验证实验, 为实现土壤中银元素的准确、便捷测定提供依据.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器及工作参数

8900 型电感耦合等离子体串联质谱仪(美国 Agilent 公司), 采用仪器预设的常规方法, 选择氨气模式、氧气模式、氨

* 河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2018GGJS216)资助.

Supported by Young Key Teacher Training Program for Higher Education Institutions Foundation of Henan Province(2018GGJS216).

气模式 3 个测量模式,仪器优化后的主要参数条件见表 1.

表 1 仪器主要工作参数
Table 1 ICP-MS/ MS operating parameters

参数	测量模式		
	H ₂ 模式	O ₂ 模式	NH ₃ 模式
等离子体功率	1550 W		
雾化器流速	0.85 mL·min ⁻¹		
补偿气流速	0.25 mL·min ⁻¹		
采样深度	10 mm		
碰撞反应气流速	7.0 mL·min ⁻¹	30%	30%
八极杆偏转电压/V	-18	-3	-5
轴向加速/V	1.0	1.5	0.5
歧视电压/V	0.0	-7	-7

1.2 样品和主要试剂

银、锆、铌元素标准储备液(1000 mg·L⁻¹,国家有色金属及电子材料分析测试中心,中国).优级纯盐酸、优级纯硝酸、优级纯高氯酸、优级纯氢氟酸(Merck,德国).Milli-Q 超纯水装置(Merck Millipore,德国).

土壤成分分析标准物质(地球物理地球化学勘查研究所,中国).

1.3 土壤样品前处理

称取 0.1000 g 土壤样品于聚四氟乙烯消化管中,沿消化管壁加入 1 mL 去离子水,分别加入硝酸 4 mL、高氯酸 1 mL 和氢氟酸 4 mL,将消化管放入石墨消解仪中,先升温至 120 ℃加热 0.5 h,再升温至 140 ℃保持 1 h,最后升温至 160 ℃加热 1h.敞口赶酸至白烟冒尽,冷却 5 min 后加入 2 mol·L⁻¹盐酸溶液 2 mL 溶解管内固体,用去离子水转移至 100 mL 聚丙烯离心管中并定容到刻度,混合均匀后制成待测溶液.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 测量同位素的选择

银有两个同位素,¹⁰⁷Ag 自然丰度为 51.84%,¹⁰⁹Ag 自然丰度为 48.16%,从 ICP-MS 元素分析灵敏度角度考虑,两根谱线灵敏度相当,都可以作为 ICP-MS 的分析谱线.从 ICP-MS 元素分析干扰角度考虑,¹⁰⁷Ag 有来自⁹⁰Zr¹⁶O¹H、⁹¹Zr¹⁶O 的多原子干扰,¹⁰⁹Ag 有来自于⁹³Nb¹⁶O、⁹²Zr¹⁶O¹H 的多原子干扰.全国不同地区土壤中 Zr、Nb 含量不同,对 Ag 的干扰程度不尽相同,为了验证试验条件下的干扰消除效果,同时分析土壤中¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag,如果两个同位素分析结果相近,可以初步说明选取的实验条件对多原子干扰的消除效果较彻底.

2.2 测量模式的选择

ICP-MS/MS 中最常用的反应模式有氢气模式、氧气模式和氨气模式,根据文献[5]中化学键结合能数据可知,NbO 和氧气的反应焓变小于 0,可以自发和氧结合:NbO⁺+O₂→NbO₂⁺+O(ΔH_r=-0.63 eV);但是 ZrO 和氧气的反应焓变大于 0,不可自发和氧结合,因此理论上氧气模式可以消除⁹³Nb¹⁶O 的多原子干扰,但是消除⁹¹Zr¹⁶O 的多原子干扰难度较大.本实验比较了氢气、氧气和氨气消除 Zr、Nb 的多原子干扰情况,实验分别引入 1 μg·mL⁻¹的锆、铌单标溶液,在 3 种模式下观测在¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag 处产生的干扰浓度,实验结果见表 2.从表 2 可以看出,在氢气模式下 1 μg·mL⁻¹的锆、铌在¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag 处的干扰很难消除干净;在氧气模式下几乎可以消除 1 μg·mL⁻¹的锆、铌在¹⁰⁹Ag 处产生的干扰,但很难将锆在¹⁰⁷Ag处产生的干扰消除干净;而氨气模式可以将 1 μg·mL⁻¹的锆、铌在¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag 处产生的干扰完全消除,因此选定氨气模式对后续样品进行分析.

表 2 不同模式干扰消除效果对比
Table 2 Interference elimination effects of different modes

	H ₂ 模式		O ₂ 模式		NH ₃ 模式	
	¹⁰⁷ Ag 观测浓度	¹⁰⁹ Ag 观测浓度	¹⁰⁷ Ag 观测浓度	¹⁰⁹ Ag 观测浓度	¹⁰⁷ Ag 观测浓度	¹⁰⁹ Ag 观测浓度
锆单标/(μg·mL ⁻¹)	0.371	0.054	0.709	0.002	0.001	0.000
铌单标/(μg·mL ⁻¹)	0.001	1.425	0.001	0.023	0.000	0.001

2.3 分析方法评价

2.3.1 方法准确度

选择 8 个国家土壤一级标准物质,按照拟定的样品前处理条件,制备分析溶液,在优化后的串接氨气模式下测定标

准样品中银元素含量,测量结果见表 3.从表 3 可以看出¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag 结果平行性较好,和标准物质相比回收率均在 85%—115%之间,进一步确认氦气模式下可消除不同类型的多原子干扰,对¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag 测量准确度都较好.

表 3 土壤一级标准物质分析结果
Table 3 Results of National standard substances

标准物质	认定值/ (mg·kg ⁻¹)	测定值/(mg·kg ⁻¹)	
		¹⁰⁷ Ag	¹⁰⁹ Ag
GBW07408	0.060±0.009	0.062	0.061
GBW07426	0.078±0.007	0.083	0.081
GBW07427	0.067±0.006	0.076	0.075
GBW07449	0.068±0.007	0.070	0.068
GBW07451	0.074±0.006	0.062	0.062
GBW07453	0.092±0.013	0.086	0.085
GBW07385	0.109±0.005	0.118	0.116
GBW07389	0.067±0.005	0.057	0.055

2.4.2 方法检出限和精密度

按照本文土壤样品前处理方法制备样品空白 12 份,在选定仪器参数下进行测定,并计算样品空白测定结果的标准偏差,具体结果见表 4.样品稀释倍数乘以 3 倍标准偏差为方法检出限,本方法银元素检出限为 0.003 mg·kg⁻¹.

选取 GBW07408 国家土壤一级标准物质平行分析 12 次,具体结果见表 4,精密度以相对标准偏差(RSD%)计,对¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag 分别为 2.2%、2.6%.

表 4 分析方法检出限和精密度数据
Table 4 Detection limit and Precision data of the method

项目 Item	空白结果 Blank /(μg·L ⁻¹)		GBW07408 Cd/(mg·kg ⁻¹)	
	¹⁰⁷ Ag	¹⁰⁹ Ag	¹⁰⁷ Ag	¹⁰⁹ Ag
12 次测定值	-0.001、-0.001、-0.002	0.000、0.000、0.001	0.065、0.062、0.063	0.062、0.062、0.064
	-0.002、-0.002、-0.001	-0.001、0.001、0.000	0.063、0.064、0.062	0.065、0.066、0.062
	-0.001、-0.001、-0.001	0.002、0.001、0.000	0.065、0.063、0.062	0.064、0.065、0.061
	0.000、-0.003、-0.002	0.001、0.001、0.000	0.064、0.060、0.063	0.063、0.062、0.064
标准偏差(SD)	0.0008	0.0009	0.0014	0.0016
相对标准偏差(RSD)/%	—	—	2.2	2.6

3 结论(Conclusion)

本文利用四酸-石墨消解体系处理土壤样品,比较了 ICP-MS/MS 氢气模式、氧气模式、氦气模式消除锆、铌产生的多原子干扰的效果,筛选出较优的氦气模式分别测定了样品中¹⁰⁷Ag 和¹⁰⁹Ag.在选定分析条件下,对 8 个国家土壤一级标准物质的分析表明两个同位素结果吻合较好,银含量回收率都在 85%—115%以内;所建立方法的检出限达到 0.003 mg·kg⁻¹,标准物质 12 次测定的相对标准偏差 RSD%在 3%以内.本方法采用土壤样品通用前处理方法,因此除了可用于准确分析银元素外也可以同时分析其它常见金属元素,从而提高实验室土壤分析效率.

参考文献(References)

[1] 严冬,曾祥程,宋娟娥,等.电感耦合等离子体质谱测定水体中可溶性 65 元素[J].环境化学,2014,33(8):1418-1421.
YAN D,ZENG C X,SONG J E,et al. Determination of soluble 65 elements in water by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2014,34(8):1418-1421(in Chinese).
[2] 邢智,漆亮.P507 负载泡塑分离-电感耦合等离子体质谱法同时测定化探样品中银钨钼[J].岩矿测试,2014,33(4):486-490.
XING Z,QI L. Simultaneous determination of Ag, W and Mo in geochemical exploration samples by ICP-MS Using P507 loaded foam for separation[J].Rock and Mineral Analysis, 2014,33(4):486-490(in Chinese).
[3] 乔波,李中,赵新建.活性炭吸附 ICP-MS 同时测定地球化学样品中的金和银[J].光谱实验室,2012,29(6):3721-3723.
QIAO B,LI Z,ZHAO X J. Simultaneous determination of gold and silver in geochemical samples by ICP-MS with adsorption of activated carbon[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory,2012,29(6):3721-3723(in Chinese).
[4] 朱志刚,李美丽,孙元芳,等.ICP-MS 测定银的干扰现象分析与方法建立[J].分析仪器,2016(5):70-74.
ZHU Z G,LI M L,SUN Y F, et al. Analysis of interference phenomenon for determination of silver by ICP-MS[J]. Journal of Analytical Instruments, 2016(5) 70-74(in Chinese).
[5] Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS: Understanding oxygen reaction mode in ICP-MS/MS [C]. Agilent Technologies, Inc., 2012 (Published in December 20, 2012,Publication number: 5991-1708EN).