

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对 S 元素的定量方法

► 李巧连

(分析测试中心元素分析组 电话: 62554625 Email: liqiaolian@iccas.ac.cn)

S 元素定量分析最常用的方法是采用氧瓶燃烧滴定法或元素分析仪法,但这两种方法只适用于 S 含量高于 5‰的样品,对于含量低于 5‰的样品无法准确定量,所以我尝试建立一个检测限更低的 S 元素定量方法。目前应用最广的元素定量方法是电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS),但是 ICP-MS 只适用于金属元素与除 C、H、O、N、S、P、Si 及卤素以外的部分非金属元素的定量分析。ICP-MS 不适合用于 S 元素定量主要有两方面的原因,一方面是因为 S 属于非金属元素,电离能较高 (10.360 eV), Ar 等离子体提供的能量对 S 的电离效率不高;另一方面是 ^{32}S 受多原子离子 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 干扰非常严重 (表 1), 会造成测试结果不准确。

日常测试一般采用在体系中加入 He 气的碰撞模式 (KED) 来消除多原子离子的干扰,所以优先采用 KED 模式对 S 元素进行测试,以检测该方法的准确性 (具体参数见表 2)。

表1、 S元素及其干扰离子的质量数和丰度

离子	质量数	丰度
^{32}S	31.9721	95.05
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	31.9898	99.525

表2、 ICP-MS测试参数

参数	数值	参数	数值
RF 功率	1550 W	冷却气流速	14 L/min
采样深度	5 mm	辅助气流量	0.8 L/min
雾化室温度	2.5 °C	碰撞气流速	4.9 L/min
雾化气流速	1 L/min	反应气流速	0.2 L/min

从表3可以看出, KED模式下 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{32}\text{S}^+$ 的干扰影响很大, 低于5 ppm的标液和空白标液的强度相差很小, 这说明KED模式并不能有效的消除 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 的干扰。测试不同浓度的S标准溶液 (标样空白及标样1-6), 建立KED模式下溶液浓度 (ppm = $\mu\text{g/g}$) 及其对应的 ^{32}S 离子强度 (cps = counts per second) 的线性关

系，建立S元素标准曲线。从图1看到标准曲线的线性很差，其背景等效浓度高达13.23 ppm（表4），所以用KED模式对S元素进行定量不准确。

表3、KED模式下S标准溶液的浓度及对应的离子强度

样品编号	³² S 浓度 (ppm)	³² S 强度 (cps)
标样空白		395754
标样1	0.482	403793
标样2	0.767 (0.948)	413023
标样3	2.112 (2.471)	442863
标样4	6.457 (5.057)	550826
标样5	8.480 (9.537)	601771
标样6	19.409 (19.198)	905708

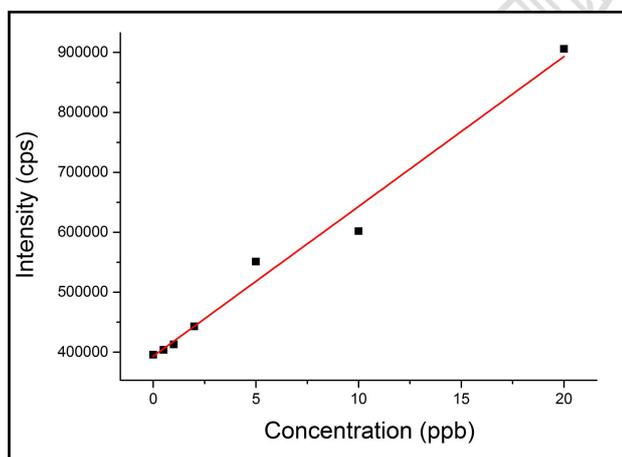


图1、KED模式下S元素标准曲线

表4、KED模式的检测方法参数

元素	线性范围 ($\mu\text{g/g}$)	相关系数	检出限 (ng/g)	背景等效浓度 ($\mu\text{g/g}$)	在线内标
S	0.5 - 19	0.9888	93.58	13.23	Ge

我尝试在ICP-MS体系中加入一种气体，让待测离子和气体发生充分的反应后，将待测离子质量数迁移来到达消除干扰的目的，称之为反应模式（CCT）。在体系中加入 O_2 与S发生充分的反应，待测离子质量数从 ^{32}S 迁移到 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ，从表5看到CCT模式下 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ 的信号强度比KED模式下 ^{32}S 的信号强度明显降低。测试不同浓度的S标准溶液（标样空白及标样1-9），建立CCT模式下溶液浓度（ppb = ng/g ）及其对应的 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ 离子强度（cps）的线性关系，建立S元素标准曲线，而

且标准曲线线性参数达到0.999，背景等效浓度从KED模式的13.23 ppm降低至10.61 ppb（表6）。这说明CCT模式可以明显降低干扰（测试参数见表2）。

表5、CCT模式下S标准溶液的浓度及对应的离子强度

样品编号	$^{32}\text{S} + ^{16}\text{O}$ 浓度 (ppb)	$^{32}\text{S} + ^{16}\text{O}$ 强度(cps)
标样空白	17.360	1971
标样1	52.549 (50.930)	5434
标样2	87.881 (89.160)	11714
标样3	237.470 (249.500)	18508
标样4	516.959 (501.810)	47944
标样5	964.164 (948.000)	97689
标样6	2642.159 (2471.000)	180748
标样7	5193.267 (5057.000)	485692
标样8	9418.309 (9536.999)	960038
标样9	19441.841(19185.000)	1809132

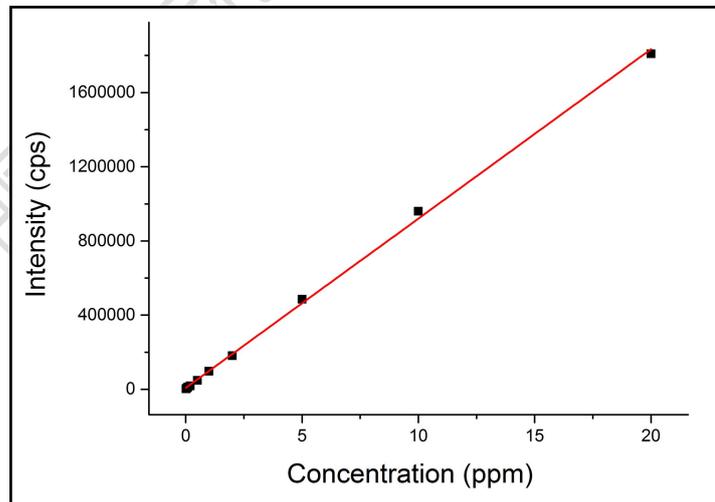


图2、CCT模式下S元素标准曲线

表6、CCT模式的检测方法参数

元素	线性范围 (ng/g)	相关系数	检出限 (ng/g)	背景等效浓度 (ng/g)	在线内标
----	----------------	------	---------------	------------------	------

S	20 - 19000	0.999	0.535	10.61	Ge
---	------------	-------	-------	-------	----

用标准物质对该方法的准确度进行验证。硫标准样品准确称量后，按照表7参数进行消解赶酸，按照表8用2%的HNO₃水溶液重量法配制样品溶液（2% HNO₃水溶液：100 ml超纯水+2 ml HNO₃）。

S标准溶液1000 μg/ml，用2%的HNO₃水溶液梯度重量法梯度稀释。Ge标准溶液1000 μg/ml，用2%的HNO₃水溶液重量法稀释至10 ppb，在线加入样品。

表7、样品消解及赶酸参数

溶剂	消解温度(°C)	消解时间(min)	赶酸温度(°C)	赶酸时间(min)
HNO ₃ 8ml	150	5	160	90
	220	30		

表8、样品测试及加标回收率测试结果

样品编号	称重(mg)	定重(g)	取重(g)	终重(g)	S测试值(ng/g)	S含量(%)	S回收率(%)
^a IV4-1	6.06	53.04581	1.00570	29.70775	618.48	15.99	101.09
IV4-2	4.22	51.83231	1.32909	28.25468	606.86	15.85	100.16
^b 3	3.46	48.86143	1.00288	29.31229	723.39		96.50
4	3.38	51.32204	1.01430	29.75239	716.51		108.10

^a IV4为标准物质（S = 15.82%），IV4-1、IV4-2为平行样。

^b 3、4 为样品加标样：样品中加入浓度 1000 μg/ml 的 S 标准溶液 0.5 ml，与样品一起消解。

从表8中可以看到，S标准样品经微波消解前处理后得到的上机溶液测试后得到的S元素含量与其理论值的绝对误差为1.4%，误差非常小，且样品的加标回收率均达到100% ± 1.1%（表8），说明用ICP-MS测试硫元素的方法是可行的，测试结果非常准确，而且该方法检测限可低至ppb量级，非常适合样品中痕量硫元素的定量检测。