



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115308012 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211060802.2

(22) 申请日 2022.08.31

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 邓茜文 夏焱 孙广义 姚珩  
冯新斌

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569  
专利代理师 王苗苗

(51) Int. Cl.  
G01N 1/40 (2006.01)  
G01N 1/44 (2006.01)  
G01N 1/34 (2006.01)  
G01N 21/31 (2006.01)  
G01N 27/62 (2021.01)

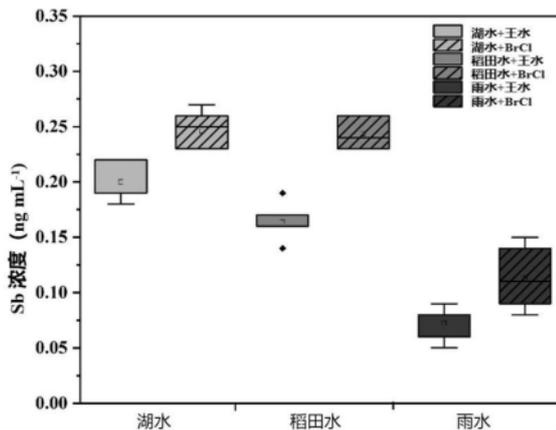
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种低锑含量水体中锑同位素测定的前处理方法

(57) 摘要

本发明涉及分析检测技术领域,提供了一种低锑含量水体中锑同位素测定的前处理方法。本发明采用BrCl对低锑含量水体样品中的有机质进行消解,然后采用固相萃取装置对消解液中的锑进行富集纯化,得到富集纯化液。本发明提供的方法对有机质的消解效果好,对大体积样品溶液中锑的富集效果好,且不会引起锑同位素的分馏,能够实现低含量水体样品中锑同位素的准确检测。本发明提供的方法针对锑含量<0.1 μg/L的天然水体进行前处理和锑同位素检测,填补了目前对低锑含量淡水区水体中锑同位素测定的空缺。



1. 一种低锑含量水体中锑同位素测定的前处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

将低锑含量水体样品和BrCl溶液混合进行消解处理,得到消解液;所述BrCl溶液的体积为低锑含量水体样品体积的1%~10%;

采用固相萃取装置将所述消解液进行富集纯化,得到富集纯化液;所述富集纯化采用的树脂为巯基树脂,洗脱液为盐酸溶液;

所述低锑含量水体样品中锑的含量 $<0.1\mu\text{g/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的前处理方法,其特征在于,所述低锑含量水体样品的体积为20mL~1L;所述BrCl溶液的浓度为0.25g/mL。

3. 根据权利要求1所述的前处理方法,其特征在于,所述消解的温度为130~140℃,时间为72~96h。

4. 根据权利要求1~3任意一项所述的前处理方法,其特征在于,所述消解处理完成后,还包括使用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液中和剩余的BrCl,所述 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液的浓度为0.25g/mL。

5. 根据权利要求4所述的前处理方法,其特征在于,所述富集纯化前,还包括将中和后的消解液与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合进行还原反应,所述还原反应的时间为4h以上;所述中和后的消解液与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合所得体系中盐酸的浓度为0.5mol/L,碘化钾和抗坏血酸的浓度均为5mg/mL。

6. 根据权利要求5所述的前处理方法,其特征在于,所述固相萃取装置为CNW 12位固相萃取真空装置。

7. 根据权利要求1或6所述的前处理方法,其特征在于,所述固相萃取装置的上样流速为1~2mL/min;所述洗脱用盐酸溶液的浓度为6mol/L。

8. 根据权利要求1或5所述的前处理方法,其特征在于,所述洗脱前,还包括使用6mol/L、0.5mol/L和2.5mol/L的盐酸溶液清洗树脂柱。

9. 根据权利要求1或5所述的前处理方法,其特征在于,所述富集纯化后,还包括将所得富集纯化液与双氧水混合进行二次消解,然后将所得样液蒸至近干,之后将所得样品与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合,得到待测液;所述待测液中盐酸的浓度为3mol/L,碘化钾和抗坏血酸的浓度均为5mg/mL。

10. 一种低锑含量水体中锑同位素测定的方法,其特征在于,包括以下步骤:

按照权利要求1~9任意一项所述的前处理方法对低锑含量水体进行前处理,然后采用HG-AFS法或HG-MC-ICP-MS法分别对锑含量和锑同位素进行检测。

## 一种低锑含量水体中锑同位素测定的前处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及分析检测技术领域,尤其涉及一种低锑含量水体中锑同位素测定的前处理方法。

### 背景技术

[0002] 锑(Sb)是一种具有毒性以及致癌性的类金属元素。人类的工业化活动如:锑矿的开采、冶炼、煤燃烧和刹车片磨损等,均会导致大量的锑排放到环境中,锑污染逐渐引起了人们的广泛关注。锑已被美国环境保护署(EPA)和欧盟的巴塞尔公约列为全球优先污染物。环境中高浓度的锑对人类的健康有重大风险,有必要制定有效的方法来控制锑的污染。而水生生态系统是Sb生物地球化学循环中最活跃的界面,在全球Sb循环中起着重要作用。人类活动排放的锑是造成环境锑污染的重要原因,例如锑矿的开采不仅会造成周围水体的污染,还会造成偏远地区水生生态环境的污染。有研究表明,喜马拉雅山脉的冰芯在工业时代的锑显著增加,这意味着锑可以通过大气在全球进行长距离运输。为了研究锑的生物地球化学循环,控制水生环境中锑的污染,对偏远地区低锑含量水域的研究也是非常必要的。近年来的研究表明,环境系统中的生物过程、还原、吸附过程、蒸发以及沉淀等过程均可能导致显著的锑同位素分馏。这些观察结果表明,锑同位素可能是揭示环境中锑的来源、转化、迁移和生物地球化学过程的一种有用的环境示踪剂。

[0003] 据我们所知,文献中关于水生环境中锑同位素组成的研究报道较少,相关报道主要集中在采矿污水和海水,目前还没有任何关于低含量淡水区水体锑( $<1\mu\text{g/L}$ )的同位素研究。Resongles等人(Resongles,Eléonore,et al."Antimony isotopic composition in river waters affected by ancient mining activity."Talanta 144(2015):851-861.)基于TCF方法建立了the thiol-cellulose powder(TCP)方法,并应用于河水样的同位素分析。但涉及的河流是被矿区污染的河流,Sb含量较高( $32\mu\text{g/L}$ )。Li等人(Li,Shuyang,et al."Anew purification method based on a thiol silica column for high precision antimony isotope measurements."Journal of Analytical Atomic Spectrometry 36.1(2021):157-164.)开发了一种新的利用thiol silica gel column进行高精度Sb同位素分析的纯化程序,并用于测定河流水样中的Sb同位素组成,但仅涉及被污染的河流。Farlii等人(Colin,Ferrari,et al."Asingle-step purification method for the precise determination of the antimony isotopic composition of environmental,geological and biological samples by HG-MC-ICP-MS."Journal of Analytical Atomic Spectrometry 36.4(2021):776-785.)基于TCP方法建立了一种single-steppurification的方法,分析人体血液和尿液中的Sb含量。然而,Sb的浓度较高,分别为 $26\text{g/L}$ 和 $51\text{g/L}$ ,并且在该方法中没有给出详细的消解过程。

[0004] 可见,目前在水生生态系统中没有测定低含量锑同位素的系统方法。由于目前的方法是采用硝酸和双氧水对样品进行消解,在 $2\text{mL}$ 样品中需要加入 $2\text{mL}$ 的硝酸和 $0.4\text{mL}$ 的双氧水,该方法针对小体积的水体样品可以有效消解,但是针对大体积的水体样品,想要实现

对有机物的完全消解就要按照比例增加硝酸和双氧水的用量,而硝酸和双氧水用量过大会增加空白值,导致检测结果的准确性降低,并且此操作不合理。因此,目前的方法不能有效地消解超过20mL体积的水体样品,很难测量自然界低含量淡水中的铈同位素。为了进一步了解天然水体(如湖泊、河流)中铈的生物地球化学循环的研究,有必要解决低含量水体中铈同位素的测定问题。

## 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种低铈含量水体中铈同位素测定的前处理方法。本发明提供的前处理方法能够对大体积低铈含量水体样品进行有效消解,并对铈进行有效富集,且不会造成铈的同位素分馏,填补当前国内外对低含量淡水区水体铈同位素测定的空缺。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 一种低铈含量水体中铈同位素测定的前处理方法,包括以下步骤:

[0008] 将低铈含量水体样品和BrCl溶液混合进行消解处理,得到消解液;所述BrCl溶液的体积为低铈含量水体样品体积的1%~10%;

[0009] 采用固相萃取装置将所述消解液进行富集纯化,得到富集纯化液;所述富集纯化采用的树脂为巯基树脂,洗脱液为盐酸溶液;

[0010] 所述低铈含量水体样品中铈的含量 $<0.1\mu\text{g/L}$ 。

[0011] 优选的,所述低铈含量水体样品的体积为20mL~1L;所述BrCl溶液的浓度为0.25g/mL。

[0012] 优选的,所述消解的温度为130~140 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为72~96h。

[0013] 优选的,所述消解处理完成后,还包括使用 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液中和剩余的BrCl,所述 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液的浓度为0.25g/mL。

[0014] 优选的,所述富集纯化前,还包括将中和后的消解液与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合进行还原反应,所述还原反应的时间为4h以上;所述中和后的消解液与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合所得体系中盐酸的浓度为0.5mol/L,碘化钾和抗坏血酸的浓度均为5mg/mL。

[0015] 优选的,所述固相萃取装置为CNW 12位固相萃取真空装置。

[0016] 优选的,所述固相萃取装置的上样流速为1~2mL/min;所述洗脱用盐酸溶液的浓度为6mol/L。

[0017] 优选的,所述洗脱前,还包括使用6mol/L、0.5mol/L和2.5mol/L的盐酸溶液清洗树脂柱。

[0018] 优选的,所述富集纯化后,还包括将所得富集纯化液与双氧水混合进行二次消解,然后将所得样液蒸至近干,之后将所得样品与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合,得到待测液;所述待测液中盐酸的浓度为3mol/L,碘化钾和抗坏血酸的浓度均为5mg/mL。

[0019] 本发明还提供了一种低铈含量水体中铈同位素测定的方法,包括以下步骤:

[0020] 按照上述方案所述的前处理方法对低铈含量水体进行前处理,然后采用HG-AFS法或HG-MC-ICP-MS法对分别对铈含量和铈同位素进行检测。

[0021] 本发明提供了一种低铈含量水体中铈同位素测定的前处理方法,包括以下步骤:

将低锑含量水体样品和BrCl溶液混合进行消解处理,得到消解液;所述BrCl溶液的体积为低锑含量水体样品体积的1%~10%;采用固相萃取装置将所述消解液进行富集纯化,得到富集纯化液;所述富集纯化采用的树脂为巯基树脂,洗脱液为盐酸溶液;所述低锑含量水体样品中锑的含量 $<0.1\mu\text{g/L}$ 。本发明采用BrCl对低锑含量水体样品中的有机质进行消解,消解效果好,BrCl溶液的用量少,能够实现对大体积水体样品的有效消解,且不会影响后续检测结果的准确性;同时本发明采用固相萃取装置对消解液中的锑进行富集和纯化,富集效果好,不会引起锑的分馏。目前本领域水体锑同位素测定的前处理方法中,只涉及到高含量锑的污染水体( $>1\text{mg/L}$ ),本发明提供的方法针对锑含量 $<0.1\mu\text{g/L}$ 的水体,具体为天然水体(包括湖水、稻田水和雨水等),填补了目前对低含量淡水区水体锑同位素测定的空缺。进一步的,本发明采用BrCl进行消解,试剂用量少,成本低。

[0022] 本发明还提供了一种低锑含量水体中锑同位素测定的方法,包括以下步骤:按照上述方案所述的前处理方法对低锑含量水体进行前处理,然后采用HG-AFS法或HG-MC-ICP-MS法分别对锑含量和锑同位素进行检测。采用本发明的方法对低锑含量水体进行前处理后,能够实现锑含量和锑同位素的准确检测。本发明对锑标准溶液、天然水体样品进行了实验,验证了本发明方法的可行性,实验结果表明,采用本发明的方法对超纯水加标样品中锑同位素进行测定,锑回收率为 $100\pm 5\%$  ( $n=44, 2\text{SD}$ ),且不会造成锑的同位素分馏, $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ 同位素比值的精度小于 $0.4\epsilon$  ( $2\sigma$ );同时,对湖水、稻田水和雨水等天然水体中的锑含量进行测试,结果表明锑的回收率均较高,不会造成样品的锑损失。

## 附图说明

[0023] 图1为本发明中采用固相萃取装置进行富集纯化时的示意图;

[0024] 图2为实施例1中采用超纯水为样品时不同消解方法和不同中和剂的回收率测试结果;

[0025] 图3为实施例1中采用湖水、雨水和稻田水为样品时不同消解方法的锑浓度测试结果;

[0026] 图4为实施例2中采用超纯水样品时锑回收率测试结果;

[0027] 图5为实施例2中采用超纯水样品时锑同位素测试结果;

[0028] 图6为实施例4中锑回收率与锑同位素值的关系图。

## 具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种低锑含量水体中锑同位素测定的前处理方法,包括以下步骤:

[0030] 将低锑含量水体样品和BrCl溶液混合进行消解处理,得到消解液;所述BrCl溶液的体积为低锑含量水体样品体积的1%~10%;

[0031] 采用固相萃取装置将所述消解液进行富集纯化,得到富集纯化液;所述富集纯化采用的树脂的巯基树脂,洗脱液为盐酸溶液;

[0032] 所述低锑含量水体样品中锑的含量 $<0.1\mu\text{g/L}$ 。

[0033] 本发明将低锑含量水体样品和BrCl溶液混合进行消解处理,得到消解液。在本发明中,所述低含量水体样品中锑的含量 $<0.1\mu\text{g/L}$ ;所述低含量水体样品优选为天然水体,具体为湖水、稻田水和雨水等;所述低锑含量水体样品的体积优选为 $20\text{mL}\sim 1\text{L}$ ,在本发明的

具体实施例中,所述低锑含量水体样品的体积可以为20mL、100mL、200mL、500mL或1L;所述BrCl溶液的体积优选为低锑含量水体样品体积的1%~10%,优选为1%~5%;所述BrCl溶液的浓度优选为0.25g/mL。本发明优选根据水体样品中有机质的含量调节BrCl溶液的添加量,有机质含量越高,BrCl溶液的添加量越多,以将水体样品中的有机质完全消解为准;在本发明的具体实施例中,当低锑含量水体样品中有机质的含量为0~30mg/L时,BrCl溶液的加入量优选为水体样品体积的1~10%。本发明对所述BrCl溶液的配制方法没有特殊要求,采用本领域技术人员熟知的方法即可。

[0034] 在本发明中,所述消解处理的温度优选为130~140℃,更优选为130~135℃,所述消解处理的时间优选为72~96h,更优选为72~86h;所述消解处理在密闭条件下进行。BrCl具有强氧化性,能够将水体样品中的有机质进行消解,从而将与有机物等物质结合的锑分离出来,使络合态的锑变成游离态的锑,同时因为BrCl的氧化性强,得到的游离态的锑为五价锑。

[0035] 在本发明中,所述消解处理完成后,优选还包括使用 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液中和消解液中剩余的BrCl,所述 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液的浓度优选为0.25g/mL,溶剂为超纯水;在本发明中,所述BrCl溶液为黄色,加入 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液中和后转变为无色,在本发明的具体实施例中,向消解液中加入 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液,溶液颜色变为无色且静置5~10min后不会变黄,则认为中和完全。

[0036] 得到消解液后,本发明还优选将所得消解液与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合进行还原反应,所述还原反应的时间优选为4h以上,更优选为4~6h;所述氧化处理液与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合所得体系中盐酸的浓度优选为0.5mol/L,碘化钾和抗坏血酸的浓度均优选为5mg/mL(记为0.5M HCl+0.5% (w/v) KI-AA体系)。本发明优选在消解液中加入3mol/L的盐酸和10% (w/v) KI-AA溶液,根据样品的体积调节两种溶液以及超纯水的加入量,配成0.5M HCl+0.5% (w/v) KI-AA溶液体系,其中10% (w/v) KI-AA溶液由1g KI、1g AA和10mL超纯水配制得到。本发明通过加入盐酸和KI-AA溶液配制成还原剂,将样品中的锑全部还原成三价态,并且将还原体系中的盐酸和KI-AA浓度控制在上述范围内,以满足后续富集纯化步骤的上样要求,使得样品的中的锑与巯基树脂结合,避免锑的流失。

[0037] 还原反应完成后,本发明采用固相萃取装置将还原后的消解液进行富集纯化,得到富集纯化液。在本发明中,利用固相萃取装置富集纯化时采用的树脂为巯基树脂,在本发明的具体实施例中,所述巯基树脂的型号为Cleanert SH,孔径为60 Å,粒径为40μm,购买自天津博纳艾杰尔科技有限公司(中国);所述固相萃取装置优选为CNW 12位固相萃取真空装置。在本发明中,所述固相萃取装置的上样流速优选为1~2mL/min;所述洗脱用盐酸溶液的浓度优选为6mol/L;所述洗脱前,优选还包括依次使用6mol/L、0.5mol/L和2.5mol/L的盐酸溶液清洗树脂柱,其中所述6mol/L、0.5mol/L的盐酸溶液是在上样前对树脂柱进行清洗,2.5mol/L的盐酸溶液是在上样后对树脂柱进行清洗,下面进行详细说明。

[0038] 本发明优选先在CNW 12位固相萃取真空装置上方的树脂柱中加入巯基树脂,然后采用6mol/L和0.5mol/L的盐酸溶液对树脂柱进行清洗;所述清洗用6mol/L的盐酸溶液和巯基树脂的用量比优选为4mL:1~2g,所述清洗用0.5mol/L的盐酸溶液和巯基树脂的用量比优选为8mL:1~2g;在清洗时,本发明优选将盐酸溶液分次加入,每次的用量优选为1mL。

[0039] 采用0.5mol/L的盐酸溶液对树脂柱清洗完毕后,在树脂柱上端用管子连接到装有样品溶液的特氟龙瓶中,调节流速为1~2mL/min进行上样;然后使用2.5mol/L的盐酸溶液清洗树脂柱,所述清洗用2.5mol/L的盐酸溶液和巯基树脂的用量比优选为6mL:1~2g,清洗时优选将盐酸溶液分次加入,每次的用量优选为1mL;本发明在上样后、洗脱前采用2.5mol/L的盐酸溶液对树脂柱进行清洗,能够去除如Sn等干扰元素。

[0040] 树脂柱清洗完成后,采用6mol/L的盐酸溶液进行洗脱;在本发明中,所述洗脱用盐酸溶液和巯基树脂的用量比优选为8mL:1~2g,洗脱时,优选每次加入盐酸溶液1mL。将洗脱液进行收集,即得到富集纯化液。图1为本发明中采用固相萃取装置进行富集纯化时的示意图。

[0041] 富集纯化完成后,本发明优选将所得富集纯化液与双氧水混合进行二次消解,然后将所得样液蒸至近干,之后将所得样品与盐酸、超纯水、碘化钾-抗坏血酸溶液混合,得到待测液;所述待测液中盐酸的浓度为3mol/L,碘化钾和抗坏血酸的浓度均为5mg/mL(记为3M HCl+0.5% (w/v) KI-AA体系);在本发明中,采用所述二次消解的温度优选为100℃,时间优选为4h,所述二次消解优选在密闭条件下进行;所述富集纯化液和双氧水的体积比优选为4:1;所述双氧水的浓度优选为35wt%。过柱时会有微量有机质进入富集纯化液中,本发明采用双氧水对过柱后的样品进行再次消解,避免有机质造成对实验数据的影响。双氧水消解完成后,本发明将样液蒸至近干,具体为蒸至湿盐状,然后再与盐酸、超纯水和碘化钾-抗坏血酸溶液混合。本发明优选向蒸除溶剂后的样品中加入6mol/L的盐酸、超纯水以及10% (w/v) KI-AA溶液,通过调节加入量使所得待测液中的成分浓度满足上述要求。

[0042] 本发明还提供了一种低锑含量水体中锑同位素测定的方法,包括以下步骤:

[0043] 按照上述方案所述的前处理方法对低锑含量水体进行前处理,然后采用HG-AFS法(原子光谱法)或HG-MC-ICP-MS法(多接收器等离子体质谱法)进行检测,其中HG-AFS法用于测定锑含量,HG-MC-ICP-MS法用于测定锑同位素。

[0044] 在本发明中,所述HG-AFS法优选通过标准曲线法测试锑含量,即对不同浓度的锑标准溶液进行测试,以锑浓度为横坐标,峰表面为纵坐标绘制标准曲线,根据待测样品的峰面积以及标准曲线确定待测样品中的锑含量。

[0045] 在本发明中,所述HG-AFS法的测试条件优选如表1所示:

[0046] 表1 HG-AFS法的测试条件

[0047] 酸性介质	3mol/LHCl溶液
还原剂	2wt%NaBH <sub>4</sub> -0.5wt%NaOH
样品或标准品酸度	3mol/LHCl溶液
灯管电流	60~70mA
光电倍增管负高压	280~300V
载气流速	400mL/min
保护气流速	900~1000mL/min
雾化器预热温度	200℃

[0048] 在本发明中,所述HG-MC-ICP-MS法中采用的质谱仪具体为Nu Plasma II MC-ICP-MS,本发明对HG-MC-ICP-MS法和HG-AFS法中采用的氢化物发生器没有特殊要求,采用本领域技术人员熟知的即可。

[0049] 在本发明中,所述HG-MC-ICP-MS法的测试条件优选如表2所示:

[0050] 表2 HG-MC-ICP-MS法的测试条件

	酸性介质	3mol/L的HCl溶液
	还原剂	0.5 wt% NaBH <sub>4</sub> -0.5 wt% NaOH
	样品或标准品酸度	3mol/L的HCl溶液
	杯结构 杯质量	L4(111), L3(112), L2(113), L1(114), Ax(115), H3(118), H6(121), H7(123), H8(125)
	操作参数介绍系统(Cd)	采用50μL/min的Aridus II型PFA雾化器
	射频功率	1300 W
[0051]	冷却氩气流量	15.0 L/min
	辅助氩气流量	0.80 L/min
	样品氩气流量	0.06 L/min
	雾化器氩气流量	20 PSI
	雾化器中的扫气速率	1.8 L/min
	分析数	一组50个循环
	积分时间	10 s
	样本传输时间	60 s
	样品冲刷时间	300~600 s

[0052] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0053] 实施例中HG-AFS测试的条件见表1,HG-MC-ICP-MS测试的条件见表2,后文不再赘述。

[0054] 下列实施例中采用的溶液:

[0055] BrCl溶液(0.25g/mL)的配制:称取15.2g纯KBrO<sub>3</sub>和10.8gKBr,250℃加热12h,添加200mL超纯水,原料溶解后添加800mL经过蒸馏的浓盐酸,得到BrCl溶液。

[0056] 10% (w/v) KI-AA溶液的配制:将1g KI、1gAA溶解于10mL超纯水中,得到10% (w/v) KI-AA溶液。

[0057] Sb标准溶液采用NIST 3102a标准Sb溶液。

[0058] 实施例1水体样品的消解

[0059] 1、通过验证不同还原剂(SnCl<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>OH·HCl和抗坏血酸(AA)),来确定中和样品中BrCl的最佳中和剂

[0060] 在PFA杯中加入20mL超纯水、200μL BrCl和50ng Sb标准溶液,置于130℃电热板上密闭加热72h。待样品冷却后,分别加入SnCl<sub>2</sub>溶液(0.2g/mL)、NH<sub>2</sub>OH·HCl(0.25g/mL),和AA(0.1g/mL)来中和样品中的BrCl(中和至液体呈无色透明,且静置5~10min后不会变黄)。向所得样品中加入盐酸和10% (w/v) KI-AA,根据样品的体积配成3M HCl+0.5% (w/v) KI-AA溶液体系,还原4h以上;然后将所得样品进行HG-AFS测试,根据测试结果计算锑的回收率,进而确定最佳的中和剂。

[0061] 2、BrCl消解与王水消解的对比

[0062] 将超纯水、湖水、雨水和稻田水样品加入已知含量的铈标准溶液,随后于室温密闭静置至少24h,然后分别进行王水消解和BrCl消解。

[0063] 王水消解:向20mL样品中加入2mL王水后,于100℃电热板上密闭加热至少4h,待样品冷却,于90℃电热板上蒸至近干,然后再加入0.5mL HNO<sub>3</sub>(通过DST-1000酸净化系统蒸馏一次后使用)和1.5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35wt%),于100℃电热板上密闭加热至少4h,进行二次消解。待样品冷却,于90℃电热板上蒸至近干。之后加入6mol/L的HCl溶液和10%(w/v) KI-AA溶液,将样品转化为3M HCl+0.5%(w/v) KI-AA体系,还原至少4h,之后通过HG-AFS测定样品铈浓度。

[0064] BrCl消解:向20mL样品中加入0.2mL的BrCl溶液,置于130℃的电热板上密闭72h,待样品冷却后,加入50μLNH<sub>2</sub>OH·HCl(0.25g/mL)来中和样品中的BrCl。然后加入6mol/L的HCl溶液和10%(w/v) KI-AA溶液,将样品溶液转化成3M HCl+0.5%(w/v) KI-AA体系,还原至少4h,之后通过HG-AFS测定样品铈浓度。

[0065] 图2为采用超纯水为样品时不同消解方法和不同中和剂的回收率测试结果;图3为采用湖水、雨水和稻田水为样品时不同消解方法的铈浓度测试结果。

[0066] 图2~3中的测试结果表明,NH<sub>2</sub>OH·HCl作为BrCl的中和剂,相对于其他两种试剂而言,样品的回收率较高且相对误差较小,回收率为99.2±8%(2σ,n=16)。采用BrCl消解与采用王水消解时,超纯水加铈标准样品的铈回收率均在100%左右,表明这两种方法不会造成铈的损失与污染。但由BrCl消解的天然样品铈浓度明显高于由王水消解的天然样品铈浓度。BrCl消解的湖水浓度为0.25±0.03μg/L(2σ,n=7),稻田水浓度为0.24±0.026μg L<sup>-1</sup>(2σ,n=3),雨水浓度为0.11±0.054μg/L<sup>-1</sup>(2σ,n=9);而王水消解的湖水浓度为0.2±0.032μg/L(2σ,n=10),稻田水浓度为0.17±0.032μg/L(2σ,n=5),雨水浓度为0.07±0.024μg/L(2σ,n=8)。以上结果表明,采用BrCl消解、并且采用NH<sub>2</sub>OH·HCl作为中和剂时,铈的测试结果准确度更高,回收率更高。

[0067] 实施例2大体积低含量水体样品的富集纯化

[0068] 在200mL的超纯水中加入NIST 3102a标准铈溶液,使得铈浓度达到0.1μg/L,从而模拟天然淡水区的低含量铈浓度。加入2mL的BrCl溶液(0.25g/mL),置于130℃的电热板上密闭72h,待样品冷却后,加入0.5mL NH<sub>2</sub>OH·HCl(0.25g/mL)来中和样品中的BrCl。向中和后的样品溶液中加入盐酸和10%(w/v) KI-AA溶液,将样品溶液转化为0.5M HCl+0.5%(w/v) KI-AA体系,还原4h以上。

[0069] 于CNW 12位固相萃取真空装置上方的树脂柱中加入1g巯基树脂,随后,用4mL 6mol/L的HCl溶液进行洗涤,用8mL 0.5mol/L的HCl溶液平衡树脂柱(每次加入1mL,分别加4次和8次)。树脂柱上端用管子连接到装有样品的特氟龙瓶中,调节流速为1~2mL/min进行上样操作。待200mL样品上样完毕,用6mL 2.5mol/L的HCl溶液清洗树脂柱(每次只加入1mL),以去除如Sn等干扰元素。最后用8mL 6mol/L的HCl溶液洗脱树脂柱中的铈(每次加入1mL),将洗脱下来的溶液收集到PFA杯中。加入2mL 35wt%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>于100℃电热板上密闭4h,待冷却后于90℃电热板上蒸至湿盐状。最后往样品中加入6mol/L的HCl溶液、超纯水以及10%(w/v) KI-AA溶液,使样品达到3M HCl+0.5%(w/v) KI-AA体系。一部分用HG-AFS测定铈浓度计算回收率,另一部分用于HG-MC-ICP-MS测定铈同位素。

[0070] 将上述方法中的超纯水样品分别替换为湖水、稻田水和雨水样品,以验证此方法

是否同样适用于天然的水体样品。

[0071] 图4为采用超纯水样品时铈回收率测试结果,图5为采用超纯水样品时铈同位素测试结果。

[0072] 根据图4~5可以看出,采用本发明的方法测试超纯水加标样品时,回收率为 $100.2 \pm 5\%$  ( $2\sigma, n=9$ ),铈的同位素值为 $0.00 \pm 0.40e$  ( $2\sigma, n=9$ ),在NIST3102a铈标准溶液的同位素值范围内,说明使用本发明的方法进行200mL体积样品的纯化富集,不会导致铈的同位素分馏。

[0073] 表3为对天然水体样品进行测试的测试结果。

[0074] 表3天然水体加标实验测试结果

样品类型	样品数量	背景值 μg/L	添加的铈标准 样品含量/ng	测量值 μg/L	2σ μg/L	回收率 /%	2σ/%
稻田水	3	—	0	1.00	0.01	—	—
湖水	3	—	0	0.18	0.05	—	—
雨水	3	—	0	0.04	0.02	—	—
稻田水+Sb标	3	1.00	400	4.99	/	100.0	0.05
湖水+Sb标	3	0.18	200	2.19	/	95.4	0.00
雨水+Sb标	3	0.04	50	0.51	/	100.4	0.03

[0075] 表3中的测试结果显示,采用本发明的方法进行200mL天然样品的纯化富集,稻田水样品铈的回收率为 $100 \pm 0.05\%$  ( $2\sigma, n=3$ ),湖水样品铈的回收率为 $95.4 \pm 0.00\%$  ( $2\sigma, n=3$ ),雨水样品铈的回收率为 $100.4 \pm 0.03\%$  ( $2\sigma, n=2$ )。表明了本发明的方法可行,不会造成样品的铈损失。

[0077] 实施例3对不同有机质含量水体样品进行铈同位素测定

[0078] 采用不同浓度的人工腐殖质和天然腐殖质为样品,加铈标后进行BrCl消解,从而判断BrCl的消解能力,本实施例采用的不同浓度腐殖质样品均由腐殖质和超纯水配制得到;具体步骤如下:

[0079] 向20mL不同浓度梯度的人工腐殖质样品(5,10,15,20,30和40mg/L)和天然腐殖质样品(5,10,20和30mg/L)中加入20ng铈标准溶液,得到加标样品溶液。然后加入BrCl溶液进行消解,在消解的过程中,加入BrCl的量随有机质浓度的增加而增加,具体的加入量见表4。其他操作条件和实施例2一致,采用HG-AFS测定铈浓度计算回收率,结果如表4~表5所示。

[0080] 表4人工腐殖酸加入Sb标准溶液(NIST3102a)消解回收率

	DOM/ mg L <sup>-1</sup>	Sb初始值/ng	2σ/ ng	Sb加入量/ng	BrCl/ μL	Sb实测值/ ng	回收率/ %	2σ/ %
[0081]	5	0.23	0.038	20	200	21.25	105	0.012
	10	0.01	0.038	20	200	19.72	99	0.012
	15	0.06	0.04	20	300	20.92	104	0.012
	20	0.14	0.04	20	500	19.62	98	0.012
	30	0.00	0.04	20	1000	20.11	100	0.012
	40	0.20	0.04	20	1500	20.03	99	0.012

[0082] 表5天然腐殖酸加入Sb标准溶液(NIST3102a)消解回收率

	DOM/ mg/L	Sb 初始值/ng	Sb 加入量/ ng	BrCl/ μL	Sb 实测值 /ng	回收率 /%	2σ /%
[0083]	5	1.13	20	200	21.55	102	0.012
	10	2.26	20	200	23.37	105	0.012
	20	4.52	20	200	24.27	99	0.012
	30	6.78	20	500	25.17	94	0.012

[0084] 表4~表5中的实验结果表明,对于5~40mg/L的人工腐殖质,铈的回收率为95~105%;对于5~30mg/L的天然腐殖质,铈的回收率为94~105%。表明本发明的BrCl消解方法可行。

[0085] 实施例4高含量有机质消解情况对铈同位素分馏的影响

[0086] 为了探究高含量有机质消解不完全是否会造成铈同位素的分馏,本发明测定了不同回收率下,30mg/L的人工腐殖质样品加入20ng NIST3102a铈标准溶液后铈的同位素。

[0087] 向30mg/L人工腐殖质样品(20mL)中加入20ng NIST3102a铈标准溶液,室温下静置72h以上后,分别加入20μL~2mL之间量的BrCl溶液,置于130℃电热板上加热1~24h,通过减少BrCl溶液的加入量以及加热时间,来获得不同程度的不完全消解样品。随后加入适量的NH<sub>2</sub>OH·HCl(0.25g/mL)来中和样品中的BrCl,后续的操作方法和实施例2一致。

[0088] 所得待测液一部分用HG-AFS测定铈浓度计算回收率,另一部分用于HG-MC-ICP-MS测定铈同位素。根据得到的实验结果,以回收率为横坐标,铈同位素值为纵坐标作图,所得结果如图6所示。

[0089] 图6中的结果表明,当回收率大于80%,则不会发生铈的同位素分馏。

[0090] 实施例5使用CNW 12位固相萃取真空装置和不使用装置的对比

[0091] 不使用装置:将20mL超纯水中加入20ng NIST 3102a铈标准溶液,采用人工手动上样。

[0092] 使用CNW 12位固相萃取真空装置:将200mL超纯水中加入20ng NIST3102a铈标准溶液,采用CNW 12位固相萃取真空装置上样。

[0093] 其余操作和实施例2相同。

[0094] 将纯化富集收集到的样品分别进行铈的同位素测定。结果显示,人工上样铈的同

位素值为 $-0.01 \pm 0.48\epsilon$  ( $2\sigma, n=18$ ), CNW 12位固相萃取真空装置上样铈的同位素值为 $0.00 \pm 0.40\epsilon$  ( $2\sigma, n=9$ ), 皆在标准范围内 ( $-0.4\epsilon \sim 0.4\epsilon$ )。以上结果表明, 手动上样和采用固相萃取装置上样均不会造成铈的同位素分馏, 但是手动上样无法对体积为100mL以上的水样进行上样, 而采用固相萃取装置上样, 在不会造成铈损失的同时更有利于处理大体积低浓度的样品, 有利于实现自动化操作。

[0095] 以上所述仅是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



图1

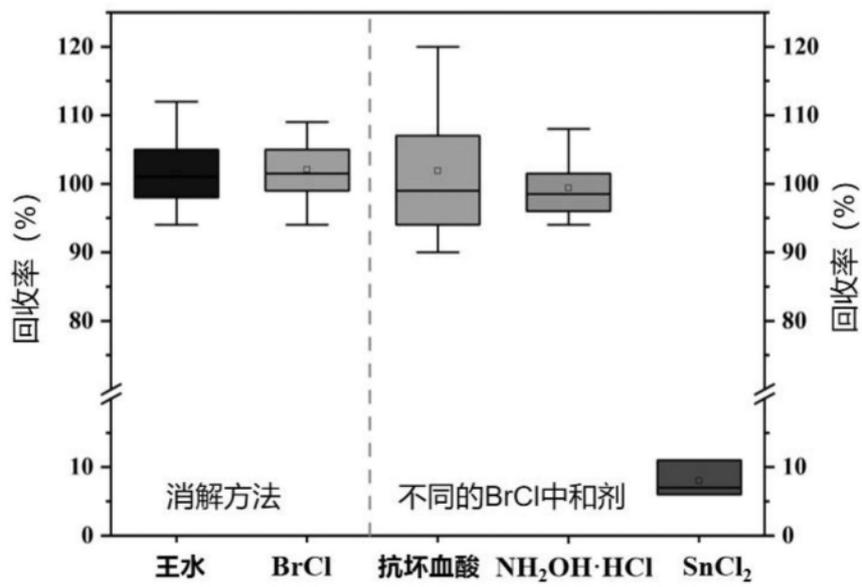


图2

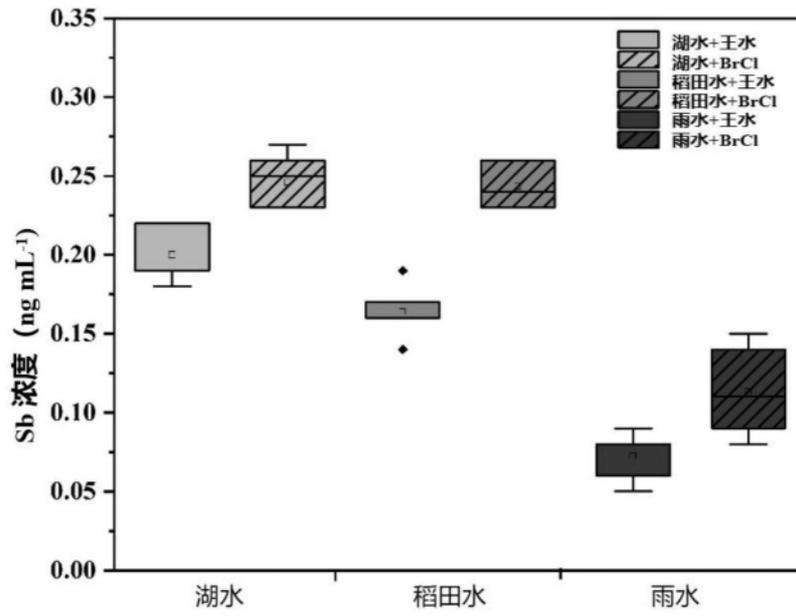


图3

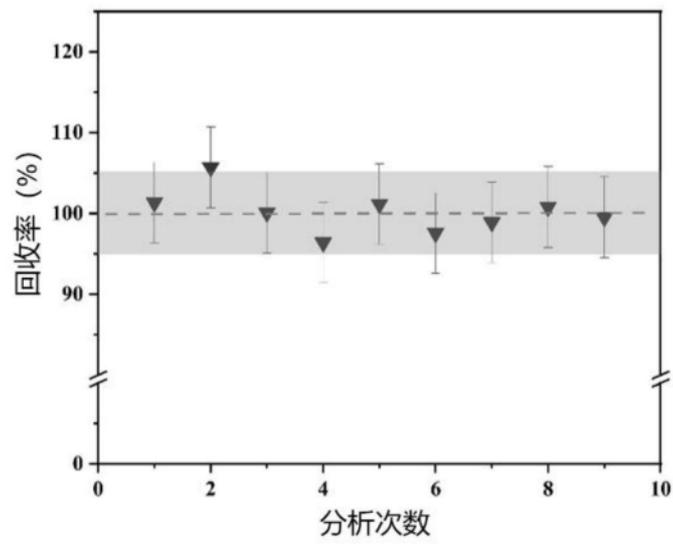


图4

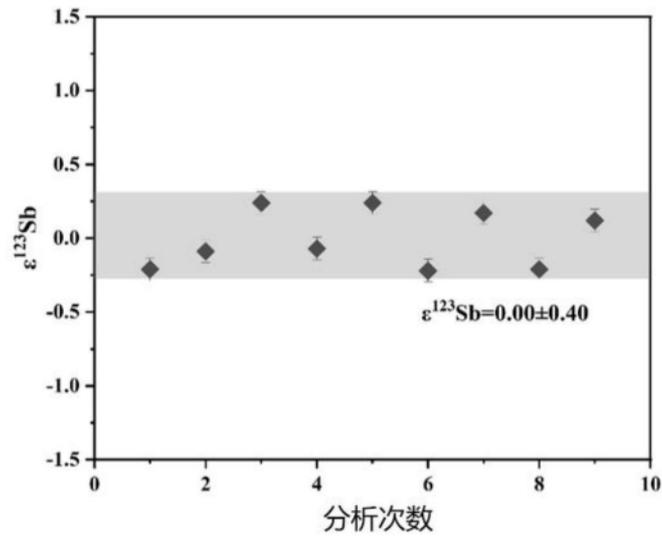


图5

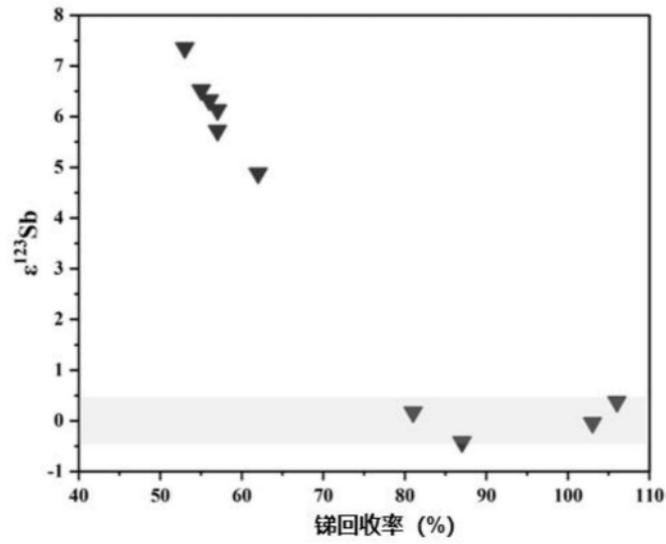


图6