

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.010>



天然水中硫代钨酸盐的分析方法

赵倩¹, 郭清海^{1,2*}, 郭伟²

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430078

摘要:天然水中硫代钨酸盐的分析对钨的环境地球化学研究具有重要意义。建立了利用反相离子对色谱-电感耦合等离子质谱同时测定天然水中钨酸盐(WO_4^{2-})和 4 种硫代钨酸盐($\text{WO}_3\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 WOS_3^{2-} 、 WS_4^{2-})的方法,并采用电喷雾-高分辨质谱对这 5 种钨化合物进行鉴定。采集富硫化物地热水样品经干冰速冻并在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻保存运输至实验室后,在厌氧环境下解冻后,利用优化的色谱及质谱条件在 30 min 内完成 5 种钨化合物的分离和测定。以钨酸盐作为其他钨化合物的标准建立工作曲线,在 $0.001\sim 20\text{ mg/L}$ 浓度范围内具有良好线性关系(相关系数 $R^2>0.999$), WO_4^{2-} 、 $\text{WO}_3\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 WOS_3^{2-} 、 WS_4^{2-} 检出限分别为 0.82 、 0.34 、 0.22 、 0.79 和 $0.62\text{ }\mu\text{g/L}$ 。本方法具有灵敏度高、重现性好等优点,为天然水中硫代钨酸盐的检测和研究提供了一种有效途径。

关键词:硫代钨酸盐;天然水;反相离子对色谱-电感耦合等离子质谱;同时检测;分析化学。

中图分类号: O658

文章编号: 1000-2383(2023)01-376-09

收稿日期: 2021-10-29

An Analysis Method of Thiotungstates in Natural Water

Zhao Qian¹, Guo Qinghai^{1,2*}, Guo Wei²

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: Analysis of thiotungstates in natural water is of great importance for systematically investigating the environmental geochemistry of tungsten. In this paper, a method based on a system combining reversed-phase ion pair chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry is proposed to simultaneously determine the concentrations of tungstate (WO_4^{2-}) and four thiotungstates (including $\text{WO}_3\text{S}_2^{2-}$, $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$, WOS_3^{2-} and WS_4^{2-}). The speciation analyses of these five tungsten compounds were performed by a high-resolution electrospray ionization mass spectrometer. Sulfide-rich geothermal water samples were snap frozen at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ and transported to the laboratory. After thawing under anaerobic conditions, the five tungsten compounds were separated and determined within 30 min using optimized chromatographic and mass spectrometric conditions. The working curves were established using tungstate as the standards for the other tungsten compounds, with good linear relation (correlation coefficient $R^2>0.999$) in the concentration range of $0.001\sim 20\text{ mg/L}$. The limits of detection (LOD) for tungstate, monothiotungstate, dithiotungstate, trithiotungstate and tetrathiotungstate were $0.82\text{ }\mu\text{g/L}$, $0.34\text{ }\mu\text{g/L}$, $0.22\text{ }\mu\text{g/L}$, $0.79\text{ }\mu\text{g/L}$ and $0.62\text{ }\mu\text{g/L}$, respectively. This method has the advantages of high sensitivity and good reproducibility, and provides an effective way for the detection and research of thiotungstates in natural water.

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 41772370)。

作者简介:赵倩(1993-),女,博士研究生,主要从事地热环境中钨的环境地球化学研究。ORCID: 0000-0001-6325-0048. Email: 1909034746@qq.com

* 通讯作者:郭清海, E-mail: qhguo2006@gmail.com

引用格式:赵倩,郭清海,郭伟,2023.天然水中硫代钨酸盐的分析方法.地球科学,48(1):376-384.

Citation: Zhao Qian, Guo Qinghai, Guo Wei, 2023. An Analysis Method of Thiotungstates in Natural Water. *Earth Science*, 48(01): 376-384.

Key words: thiotungstate; natural water; reversed-phase ion pair chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; simultaneous analysis; analytical chemistry.

0 引言

钨的毒性乃至致癌性在近年来引起了相关研究者的密切关注(Strigul *et al.*, 2009; Roedel *et al.*, 2012; Kelly *et al.*, 2013). 天然水是钨存在的重要环境介质,因此,天然水中钨的含量范围、形态分布及其环境和健康效应研究具有重要意义(郭清海和杨晨,2021). 钨在水中的含量上限、迁移能力、毒性等都与其形态密切相关. 在天然水中,钨一般以含氧络阴离子(WO_4^{2-})的形式存在;但在富硫化物天然水中,钨酸盐(WO_4^{2-})中的氧会被硫逐级取代并形成硫代产物,即硫代钨酸盐($\text{WO}_n\text{S}_{4-n}^{2-}$, $n = 0 \sim 4$; Mohajerin *et al.*, 2014),硫代钨酸盐可成为钨的不可忽视的重要存在形态. 在某些强还原性天然水(如静海相沉积物孔隙水、岩浆热源型地热水)中,有足够的硫化物参与硫代反应形成硫代钨酸盐(Mohajerin *et al.*, 2014). 钨酸盐转化为硫代钨酸盐后更难以被含水层中含铁矿物所吸附,因此会促进水环境中钨的含量及其迁移能力的增加(Lee *et al.*, 2006; Couture *et al.*, 2013; Mamindy-Pajany *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2015; Mohajerin *et al.*, 2016). 综上,硫代钨酸盐的形成不但是水环境中钨的形态转化和迁移的关键环节,客观上也可能增进水中钨的负面环境效应;因此,对天然水中硫代钨酸盐的环境地球化学过程开展系统研究具有不言而喻的重要意义.

天然水样品中硫代钨酸盐的定量分析是开展其环境地球化学研究的必要前提. 然而,当前天然水中硫代钨酸盐的有效定量测试方法并不完备,遑论对硫代钨酸盐在天然水系统中地球化学行为的研究. Weiss *et al.*(1988)利用反相离子对色谱(RP-IPC)通过等度淋洗分离不同形态的硫代钨化合物,并利用紫外检测器(UV)实现了对实验室制备的3种硫代钨酸盐溶液的检测. Mohajerin *et al.*(2014)使用紫外-可见分光光度法(UV-VIS)测定了水溶液中4种硫代钨酸盐之间相互转化的化学平衡常数,用于预测在富硫化物水中钨的形态分布(Guo *et al.*, 2019). 与UV-VIS相比,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有元素特异性和痕量检出限的优势(Dai *et al.*, 2017),是天然水中痕量级钨及其形态

分析方法研究的可尝试选择. Planer-Friedrich *et al.*(2020)利用反相离子对色谱-电感耦合等离子体质谱联用系统(RP-IPC-ICP-MS)在梯度淋洗条件下定量分析美国黄石公园和冰岛热泉水样中硫代钨酸盐含量,但其测试结果存在钨酸盐特征峰分裂现象以及钨酸盐与一硫代钨酸盐的分离效果差等问题,对各个钨形态分析的准确性有较大影响.

本文在 Planer-Friedrich *et al.*(2020)的研究基础上开展了水中(包括实验室配制溶液和天然水样品)钨形态检测方法优化的系统研究,旨在建立基于 RP-IPC-ICP-MS 同时检测天然水中钨酸盐和4种硫代钨酸盐的方法,用采自云南的富硫化物热泉样品对该方法的有效性进行了验证,并利用该技术讨论了代表性天然水样品中钨形态在空气条件下的转化过程.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

离子色谱仪(ICS6000, ThermoFisher Scientific);电感耦合等离子体质谱(iCAP RQ, ThermoFisher Scientific);电喷雾-高分辨质谱(QE, ThermoFisher Scientific);手套箱(上海跃进医疗器械有限公司).

钨酸钠 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硫化钠 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aladdin, CAS No: 1313-84-4);四硫代钨酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (Sigma-Aldrich, CAS No: 13862-78-7);盐酸 HCl(优级纯,中国平煤神马集团开封东大化工有限公司);碳酸钠 Na_2CO_3 (优级纯,天津市光复科技发展有限公司);四丁基氢氧化铵 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH})$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (色谱纯, $\geq 99.8\%$,天津市光复精细化工研究所),钨标准溶液(GSB 04-1760-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心).

1.2 实验方法

1.2.1 硫代钨酸盐溶液的配制 为避免 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中 S(II)的氧化和钨溶液中硫代钨酸盐向钨酸盐的形态转化,实验过程中所有溶液的配制均使用经过高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$)脱氧处理1 h以上的超

纯水 (18.25 mΩ/cm), 溶液的配制、保存、取样过程均在手套箱中完成。配制 100 μM Na₂WO₄·2H₂O 溶液可得到以 WO₄²⁻ 为主要形态的钨溶液; 配制 100 μM (NH₄)₂WS₄ 溶液得到含有 WS₄²⁻ 的钨溶液; 配制 100 μM Na₂WO₄·2H₂O 和 4 mM Na₂S·9H₂O (S (II)/W 摩尔比=40:1) 混合溶液 (取 0.033 0 g Na₂WO₄·2H₂O 和 0.961 g Na₂S·9H₂O 溶于 1 L H₂O), 用 HCl 调节 pH=5 后装于厌氧瓶中封口保存数十天, 可得到同时含有 WO₄²⁻、WO₃S²⁻、WO₂S₂²⁻、WOS₃²⁻、WS₄²⁻ 五种钨形态的溶液。

1.2.2 含硫代钨酸盐的天然水样品的采集和相关水化学分析 在国内选择排泄富硫化物地热区 (云南腾冲热海、云南龙陵邦腊掌), 采集水化学类型不同的富硫化物热泉样品共 2 件。与硫代砷、硫代锑、硫代钼相似, 硫代钨为钨的不稳定形态, 在天然水中的形成和转化受到 pH 值、氧化还原电位 (Eh)、硫化物含量等水环境条件的控制 (庄亚芹等, 2016)。水样的温度、pH、Eh 用 Hach LDOTM HQ10 便携式水质分析仪在现场测定, 硫化物含量用 Hach sension2 便携式比色计在现场测定。用于阳离子/微量元素分析的水样一般在现场进行酸化处理 (用分析纯浓 HNO₃ 滴入样品至其 pH 小于 1), 但水中钨在酸性条件下易发生聚合反应形成多聚钨或从水中沉淀, 从而影响样品中溶解态钨的总量及其形态分布; 在氧化环境中, 水中硫代钨则可发生脱硫反应向钨酸盐转化。因此, 本次研究用 15 mL 冻存管采集水样后在采样现场用干冰将其快速冷冻, 样品运回实验室后转至 -20 °C 冰箱低温保存; 该方法已被证明是保存天然水样品中硫代化合物 (如硫代砷酸盐、硫代锑酸盐) 形态的最佳方法 (Planer-Friedrich *et al.*, 2007, 2011; 严克涛等, 2022)。临近测试前, 在手套箱中快速解冻样品; 用 0.22 μm 滤膜过滤解冻样品后立即进行检测。

1.2.3 ESI-HRMS 条件 流动相为乙腈-0.1% 甲酸水 (V/V=5:5), 流速为 0.3 mL/min, 时长 2 min, 进样体积 15 μL, 采用负离子全扫描模式, 质荷比范围 $m/z = 245 \sim 315$, 分辨率为 70 000。

1.2.4 RP-IPC 条件 Deonex IonPac NS1 色谱分析柱 (250×4 mm, 10 μm) 和 Deonex IonPac NG1 保护柱 (35×4 mm, 10 μm); 进样量为 200 μL 或 500 μL; 流速为 1.0 mL/min; 柱温 30 °C; 以 2 mM (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄N(OH) 与 1 mM Na₂CO₃ 混合溶液 (流动相 A) 和乙醇 (流动相 B) 进行梯度洗脱, 梯

度洗脱程序为: 0~15 min, 流动相 B 由 12% 随时间线性增加到 23.5% (梯度陡度 $T_1 = (23.5\% - 12\%) / 15 = 0.008$); 15~23 min, 流动相 B 由 23.5% 随时间线性增加到 35% (梯度陡度 $T_2 = (35\% - 23.5\%) / (23 - 15) = 0.014$); 23~24 min, 流动相 B 由 35% 随时间线性减少到 12%; 24~28 min, 流动相 B 保持 12% 不变。

1.2.5 ICP-MS 条件 PFA 雾化器; 1.0 mm 中心管; Pt 采样锥和 Pt 截取锥; 用 Thermo Scientific Qtegra 软件的 tQuant 模式连续采集信号; RF 功率 1 550 W; 雾化室温度 1.6 °C; 雾化器流量 0.705 L/min; 冷却气流量 14 L/min; 辅助气流量 0.8 L/min; CCT 模式下检测离子 m/z 184W.16O, 其氧气流量为 0.438 mL/min; 除碳氧气添加量为 15.09%。

2 结果与讨论

2.1 钨酸盐-硫化物混合溶液中钨形态分布的 ESI-HRMS 鉴定

采用电喷雾高分辨质谱对实验室配制的钨酸盐-硫化物混合溶液进行硫代钨酸盐形态鉴定, 测试其一级电离产物即 HWO₄⁻、HWO₃S⁻、HWO₂S₂⁻、HWOS₃⁻、HWS₄⁻, 结果如图 1 所示, HWO₄⁻、HWO₃S⁻、HWO₂S₂⁻、HWOS₃⁻、HWS₄⁻ 主要质谱峰均出现, 且各个形态测试的主要质谱峰相对含量与理论质谱峰天然丰度基本吻合, 说明此溶液同时含有钨酸盐和 4 种硫代钨酸盐。

2.2 RP-IPC-ICP-MS 条件的优化

反相离子对色谱法常用的流动相为水、无机缓冲盐、离子对试剂与甲醇、乙腈等极性有机溶剂的混合物。对于硫代钨酸盐的测试, 在流动相中加入与被测离子 (WO_nS_{4-n}²⁻, $n = 0 \sim 4$) 相反电荷的离子对试剂四丁基氢氧化铵 (TBA⁺), 使之形成疏水性离子对化合物 (TBA⁺-WO_nS_{4-n}²⁻), 从而增加样品离子 (WO_nS_{4-n}²⁻) 在固定相中的溶解度, 同时在固定相中的离子对 TBA⁺-WO_nS_{4-n}²⁻ 发生可逆反应生成 TBA⁺、WO_nS_{4-n}²⁻, TBA⁺、WO_nS_{4-n}²⁻ 重新溶解在流动相中, WO_nS_{4-n}²⁻ 随流动相前行; 而后, 样品中的 WO_nS_{4-n}²⁻ 与流动相中的 TBA⁺ 结合, 再次生成 TBA⁺-WO_nS_{4-n}²⁻……, 如此周而复始。WO_nS_{4-n}²⁻ 在固定相和流动相中发生多次分配, 各硫代钨形态因其不同的分配能力而分离, 疏水性弱的形态先被淋洗出, 疏水性强的形态则会在色谱柱上有更长时间的保留。Bidlingmeyer *et al.* (1979) 指出硫代化合物

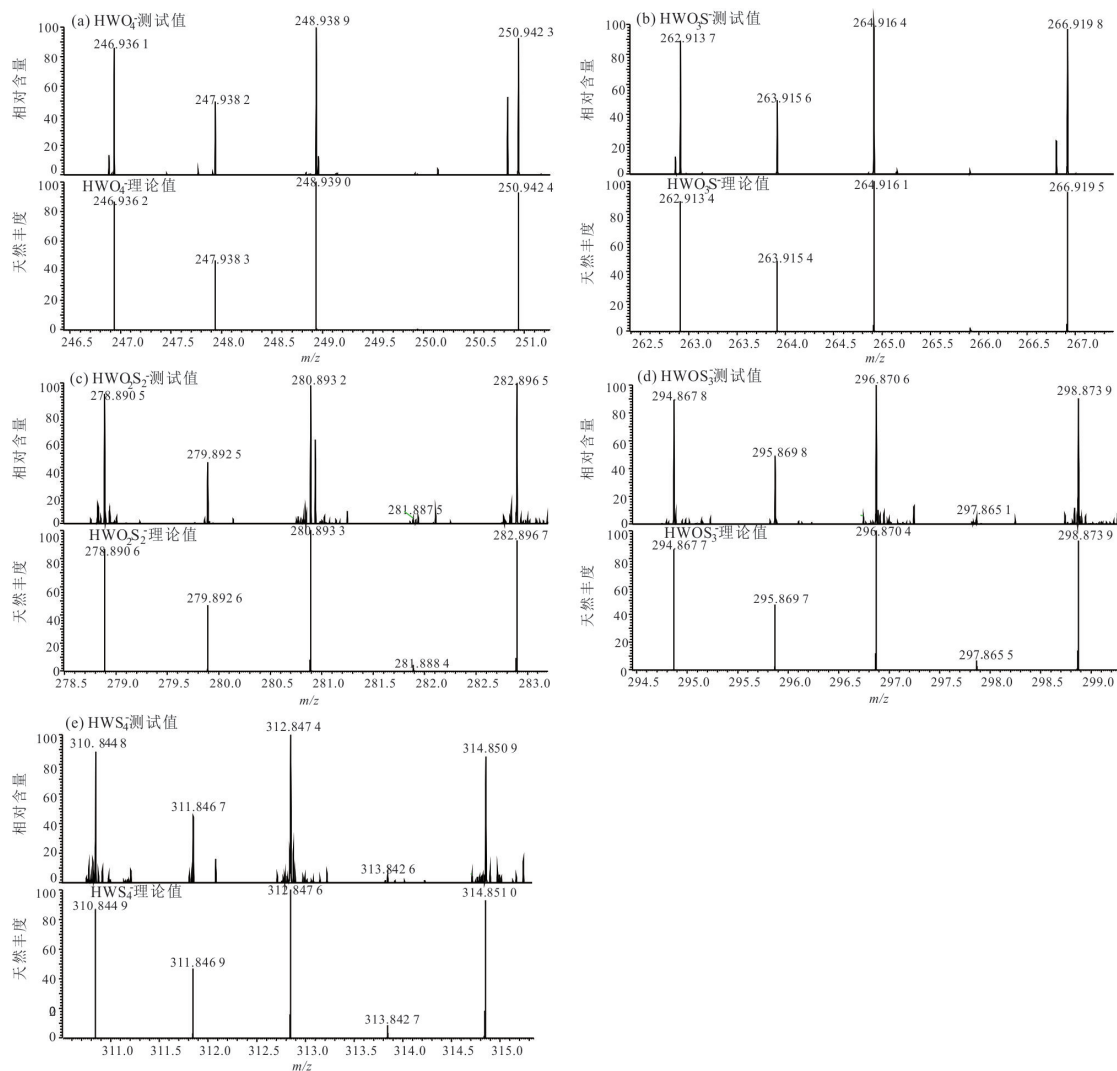


图1 负离子模式下钨酸盐-硫化物混合溶液质谱图

Fig.1 Mass spectrum of a tungstate-sulfide mixed solution obtained using a high-resolution electrospray ionization mass spectrometer (ESI-HRMS) in negative mode

的保留时间随被氧原子替代的硫原子数目的增加而增加,因此钨酸盐和硫代钨酸盐的保留时间顺序为 $\text{WO}_4^{2-} < \text{WO}_3\text{S}^{2-} < \text{WO}_2\text{S}_2^{2-} < \text{WOS}_3^{2-} < \text{WS}_4^{2-}$. 常用的有机溶剂有甲醇、乙腈、乙醇、异丙醇等,其洗脱能力依次增强(表1). 甲醇的洗脱能力较弱,不适用于硫代钨酸盐的分离,而洗脱能力较强的乙腈、异丙醇可以增加流动相的极性,从而有效促进 $\text{WO}_n\text{S}_{4-n}^{2-}$ 快速洗脱,但遗憾的是乙腈和异丙醇对 WO_4^{2-} 和 WO_3S^{2-} 的分离效果不理想(Planer-Friedrich *et al.*, 2020). 因此,本研究选用洗脱能力介于乙腈和异丙醇之间的乙醇作为有机改进剂,尝试提高 WO_4^{2-} 和 WO_3S^{2-} 的分离度. 先用低强度流动相(即低浓度乙醇)和较小梯度陡度(T_1)开始洗脱,待保留时间较小的 WO_4^{2-} 和

WO_3S^{2-} 以良好的分离度分离后,再逐渐增加流动相洗脱强度(即提高乙醇浓度)和梯度陡度(T_2),使分离度较好但保留较强的 $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 WOS_3^{2-} 、 WS_4^{2-} 快速洗脱. 此外,在流动相中添加了碳酸钠,以减少 $\text{WO}_n\text{S}_{4-n}^{2-}$ 的保留时间并改善峰形. 流动相中高浓度乙醇进入 ICP-MS 后,火焰会呈现绿色,加入适量氧气(除碳氧气添加量为 15.09%)燃烧去除乙醇中的碳元素并使火焰变为白色(氧气含量也不宜过高,否则会导致熄火).

RP-IPC-ICP-MS 测试实验室制备硫代钨酸盐溶液的结果如图 2a 所示,钨酸盐(峰 0)和各硫代钨酸盐(峰 1~4)之间分离度较好,但钨酸盐的峰出现分裂现象、形成驼峰,这可能是溶液中复杂的高盐基质效应导致的结果. 若把定量环换成 200 μL ,则

表 1 反相色谱法常用溶剂的强度因子

Table 1 Intensity factors of common solvents used in reversed-phase chromatography

试剂	水	甲醇	乙腈	乙醇	异丙醇
溶剂强度因子	0.0	3.0	3.2	3.6	4.2

峰形恢复正常(图 2b),说明进样体积的减少可明显改善峰形,该条件适用于实验室配制的高盐高浓度钨(W含量 $>10 \mu\text{mol/L}$)样品分析.然而,开展具体研究时的实际测试对象是总钨和各种硫代钨含量低得多的天然水样品(通常W含量 $\leq 10 \mu\text{mol/L}$),与 $200 \mu\text{L}$ 定量环相比, $500 \mu\text{L}$ 定量环明显提高信号值,更能满足钨含量相对偏低的天然水样品中硫代钨形态的分析需求.

根据分析结果,钨酸钠固体溶于水后溶液中

仅含 WO_4^{2-} (图 2c),四硫代钨酸铵固体溶于水后其中主要钨形态则包括 $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 WO_4^{2-} 、 WS_4^{2-} ,且含有少量 WO_3S^{2-} 和 WOS_3^{2-} (图 2d). WO_4^{2-} 、 WO_3S^{2-} 、 $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 WOS_3^{2-} 、 WS_4^{2-} 的保留时间依次为 620 s 、 790 s 、 $1\ 045 \text{ s}$ 、 $1\ 335 \text{ s}$ 、 $1\ 545 \text{ s}$ (表 2).

2.3 分析方法性能

由于缺乏商业化的一、二、三、四硫代钨酸盐标准溶液,而仅有的商业化四硫代钨酸铵固体溶于水后水中出现包括四硫代钨酸盐在内的钨的多种形态(图 2d),对水中钨形态定量分析时很难采用硫代钨酸盐标准曲线.因此,选用 $1\ 000 \text{ mg/L}$ 的钨标准溶液(此溶液中钨酸盐为唯一钨形态)作为各种硫代钨形态的标准(即假定 ICP-MS 对不同形态钨的响应差异所产生的影响可忽略不计).以 H_2O 作为空白,用称重法稀释一系列浓度梯度,通过信号峰

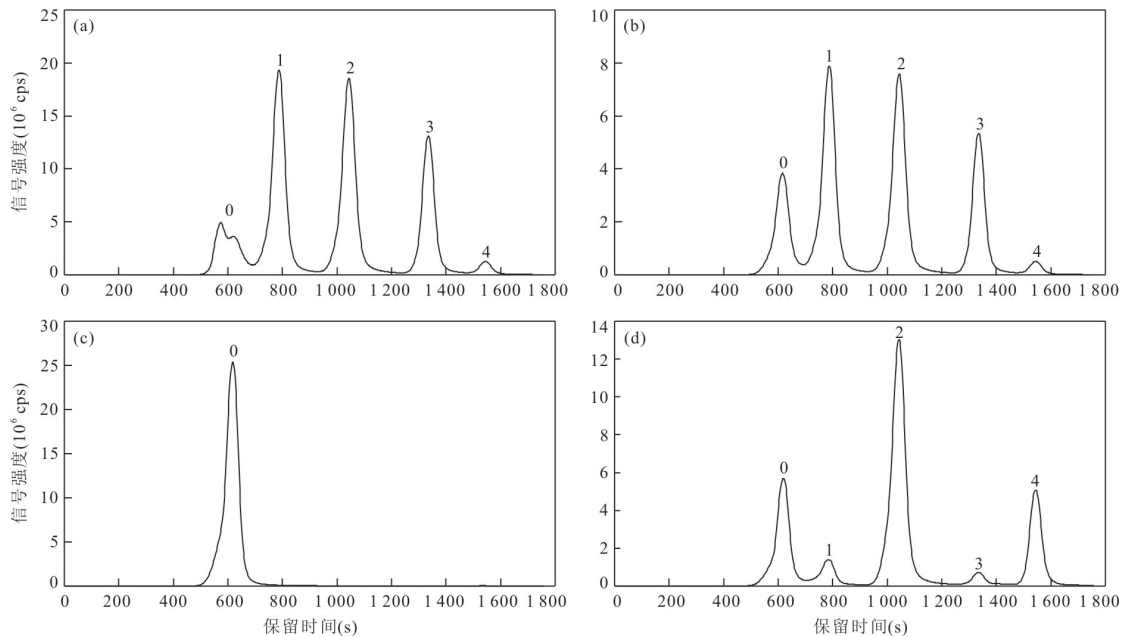


图 2 实验室配制钨相关溶液的 RP-IPC-ICP-MS 图

Fig.2 RP-IPC-ICP-MS chromatograms of the tungsten-bearing solutions prepared in the laboratory
a, b. $100 \mu\text{M Na}_2\text{WO}_4$ 与 $4 \text{ mM Na}_2\text{S}$ 混合溶液, 盐酸调 $\text{pH}=5$, 其中定量环分别为 $500 \mu\text{L}$ (图 a)、 $200 \mu\text{L}$ (图 b); c. $100 \mu\text{M Na}_2\text{WO}_4$ 溶液, 定量环= $200 \mu\text{L}$; d. $100 \mu\text{M (NH}_4)_2\text{WS}_4$ 溶液, 定量环= $200 \mu\text{L}$. “0”代表钨酸盐, “1~4”代表一至四硫代钨酸盐

表 2 RP-IPC-ICP-MS 联用法测试实验室配制硫代钨溶液色谱峰结果

Table 2 Analytical RP-IPC-ICP-MS results of the thiotungstates solutions prepared in the laboratory

峰	钨形态	化学式 ^a	保留时间(s)	结果
0	钨酸盐	$\text{H}_n\text{WO}_4^{2-n}$	620	单峰($200 \mu\text{L}$)/驼峰($500 \mu\text{L}$)
1	一硫代钨酸盐	$\text{H}_n\text{WO}_3\text{S}^{2-n}$	790	单峰
2	二硫代钨酸盐	$\text{H}_n\text{WO}_2\text{S}_2^{2-n}$	1 045	单峰
3	三硫代钨酸盐	$\text{H}_n\text{WOS}_3^{2-n}$	1 335	单峰
4	四硫代钨酸盐	$\text{H}_n\text{WS}_4^{2-n}$	1 545	单峰

注: a. 实际水溶液中受 pH 值的影响存在多种质子化形式($n=0\sim 2$), 为方便文中均写为脱质子形式即 $n=0$.

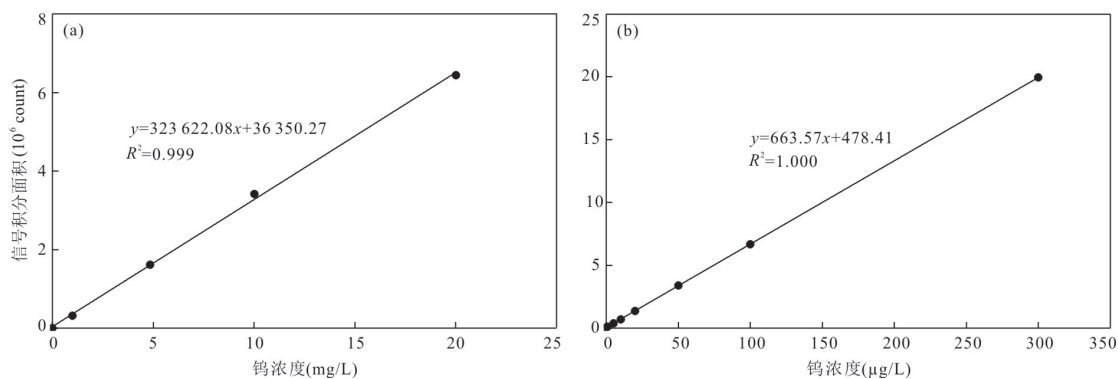


图 3 硫代钨形态测试标准曲线

Fig.3 Calibration curves for quantitative analysis of thio tungstates

a. 测试实验室配制溶液时钨标液浓度梯度为 1、5、10、20 mg/L, 定量环=200 μL; b. 测试天然水样品时钨标液浓度梯度为 1、5、10、20、50、100、300 μg/L, 定量环=500 μL

表 3 实验室配制溶液硫代钨测试结果

Table 3 Quantitative analysis of thio tungstates in the solutions prepared in the laboratory

实验室配制溶液	WO ₄ ²⁻ (mg/L)	WO ₃ S ²⁻ (mg/L)	WO ₂ S ₂ ²⁻ (mg/L)	WOS ₃ ²⁻ (mg/L)	WS ₄ ²⁻ (mg/L)	钨形态之 和(mg/L)	总钨 (mg/L)	回收率 (%)
100 μM Na ₂ WO ₄ 与 4 mM Na ₂ S 混合溶液, 盐 酸调 pH=5	2.9 (RSD=4.20%)	6.7 (RSD=3.01%)	5.3 (RSD=1.73%)	3.4 (RSD=2.05%)	0.4 (RSD=0.33%)	18.7	18.9	98.94
100 μM (NH ₄) ₂ WS ₄ 溶 液	4 (RSD=3.41%)	1.4 (RSD=4.48%)	9.2 (RSD=1.40%)	0.6 (RSD=3.26%)	4.4 (RSD=0.28%)	19.6	19.1	102.62
100 μM Na ₂ WO ₄ 溶液	18.7 (RSD=2.04%)	0 (RSD=1.18%)	0 (RSD=0.37%)	0 (RSD=0.52%)	0 (RSD=0.11%)	18.7	17.9	104.47

积分面积与钨浓度(经测试钨标准溶液保留时间与 WO₄²⁻一致)的关系建立钨形态测试拟合标准曲线(图 3; 相关系数 R² 在 0.999~1.000 之间), 并据此钨浓度-积分面积关系曲线计算出样品中各种钨形态浓度. 实验室配制溶液(图 2b~2d)根据图 3a 中方程式计算的结果见表 3.

利用 ICP-MS 测试总钨含量已被广泛应用于相关研究(Cui *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2019). 因此, 以钨元素浓度梯度溶液作为标准溶液, 单独用 ICP-MS 测试样品中总钨浓度, 并与通过 RP-IPC-ICP-MS 测得的各种钨形态的浓度之和进行对比, 计算回收率(各个钨形态浓度之和与总钨浓度的比值), 可有效评价钨形态测试的准确度. 实验室配制溶液回收率在 98.94%~104.47% 之间, 各个钨形态浓度的相对标准偏差(RSD, n=3) ≤ 4.48% (表 3).

电感耦合等离子体质谱仪的检出限可用贝塞尔公式(式 1)求得, 即采用空白样品测量结果的 k 倍(一般取 2 或 3)标准偏差所对应的浓度作为分析目标的检出限(李海峰, 2010).

$$D_L = (k \cdot s) / b, \tag{1}$$

式中: D_L 为钨检出限(μg/L), s 为空白(H₂O)信号值的标准偏差, b 为钨拟合标准曲线(图 3b)的斜率, k 取经验值 3. 最终求得钨酸盐、一硫代钨酸盐、二硫代钨酸盐、三硫代钨酸盐、四硫代钨酸盐检出限分别为 0.82 μg/L、0.34 μg/L、0.22 μg/L、0.79 μg/L、0.62 μg/L, 该检出限可基本满足天然水中硫代钨形态分析的要求.

2.4 天然水测试结果

在本次研究涉及的 2 个热泉中, 热海地热区文光泉(WGQ)为酸性泉, 用 ICP-MS 测得其总钨含量为 2.2 μg/L, 用 RP-IPC-ICP-MS 测得的各种钨形态含量之和为 2.4 μg/L(根据图 3b 的峰面积-钨浓度关系曲线计算), 回收率达 109.09%, 各个钨形态浓度的相对标准偏差(RSD, n=3) ≤ 4.46%. 文光泉中钨形态测试结果如图 4a 所示, 仅出现钨酸盐的特征峰. 邦腊掌地热区氡氟泉(LL10)总钨含量为 267.8 μg/L, 总硫化物高达 8 mg/L(S(II)/W 摩尔比=172), 钨形态分析结果见图 4b; 同时含有钨酸盐

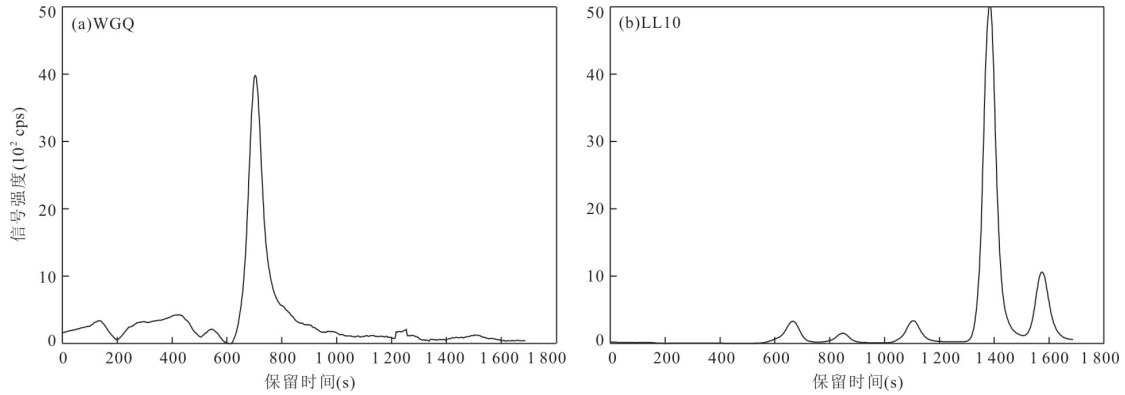


图 4 天然水样品硫代钨酸盐的 RP-IPC-ICP-MS 图

Fig.4 RP-IPC-ICP-MS chromatograms of thiotungstates in natural water samples

表 4 热泉样品的硫代钨和相关水化学指标分析结果

Table 4 Analysis results of thiotungstates and relevant hydrogeochemical parameters in representative hot spring samples

泉名	地热区	T (°C)	pH	Eh (mV)	硫化物 (mg/L)	WO ₄ ²⁻ (μg/L)	WO ₃ S ²⁻ (μg/L)	WO ₂ S ₂ ²⁻ (μg/L)	WOS ₃ ²⁻ (μg/L)	WS ₄ ²⁻ (μg/L)	钨形态之和 (μg/L)	总钨 (μg/L)	回收率 (%)
WGQ	热海	41	5.52	-41	1.4	2.4 (RSD=4.46%)	0 (RSD=2.57%)	0 (RSD=0.81%)	0 (RSD=1.22%)	0 (RSD=4.41%)	2.4	2.2	109.09
LL10	邦腊掌	91	8.36	-306	8.0	15.0 (RSD=4.20%)	7.7 (RSD=2.35)	13.2 (RSD=2.13%)	175.7 (RSD=3.54%)	62.5 (RSD=3.79%)	274.2	267.8	102.35

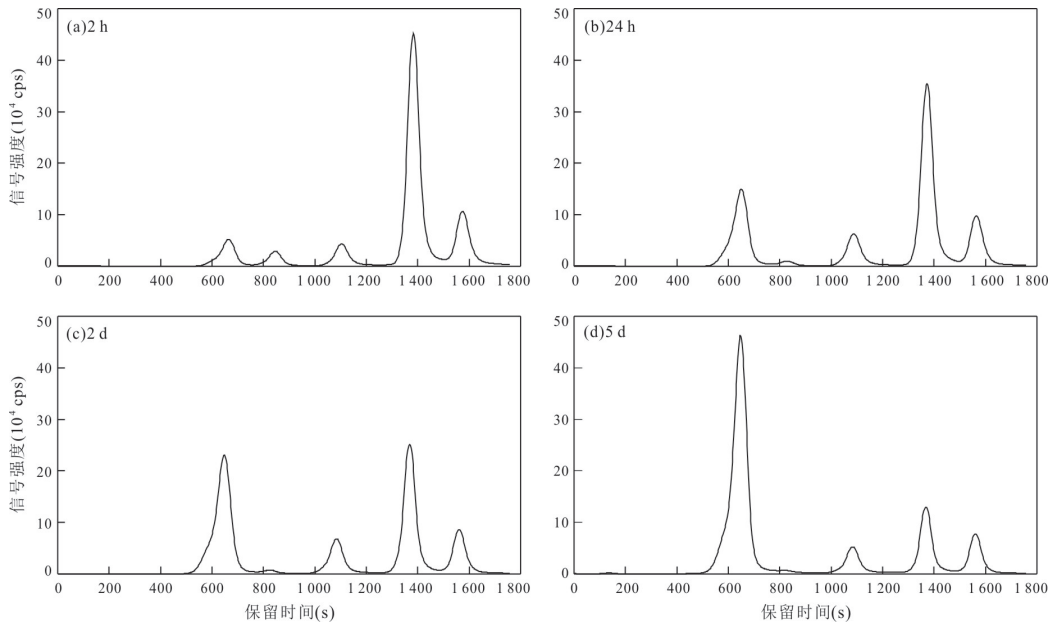


图 5 天然水样 LL10 解冻后置于空气中硫代钨形态随时间变化的 RP-IPC-ICP-MS 图

Fig.5 RP-IPC-ICP-MS chromatograms reflecting the thiotungstates speciation change with time in a natural water sample (LL10) which was stored at room temperature and under oxic condition after thawing

和 4 种硫代钨酸盐,其中三硫代钨酸盐为主要形态 (含量达 175.7 μg/L;表 4),占总钨形态的 64%,其后

依次为四硫代钨酸盐 (62.5 μg/L)、钨酸盐 (15.0 μg/L)、二硫代钨酸盐 (13.2 μg/L),一硫代钨

表 5 天然水样 LL10 解冻后置于空气中硫代钨形态相对含量结果

Table 5 Change of relative contents of various thiotungstates in a natural water sample (LL10) which was stored at room temperature and under oxic condition after thawing

接触空气时间	WO ₄ ²⁻ (%)	WO ₃ S ²⁻ (%)	WO ₂ S ₂ ²⁻ (%)	WOS ₃ ²⁻ (%)	WS ₄ ²⁻ (%)
<5 min	5	3	5	64	23
2 h	8	5	6	57	23
24 h	22	2	9	47	20
2 d	36	2	10	34	18
5 d	57	2	8	20	13

酸盐含量最低(7.7 μg/L),仅占总钨的3%。该样品中钨形态之和为274.2 μg/L,回收率为102.35%,各个钨形态浓度的相对标准偏差(RSD, n=3)≤4.20%。

2.5 代表性天然水样品中钨形态在空气条件下的转化

热泉排泄后,其中硫代钨酸盐将进一步在富氧大气环境中发生形态转化,本文选择了一个具有代表性的富硫代钨酸盐热泉(氡氟泉; LL10),用快速冷冻法采回实验室,在手套箱解冻完全后再置于空气中在室温条件下保存,探究其中各种硫代钨形态的含量随时间的变化。该工作对于检验用于硫代钨检测的天然水样品的现场保存方法的有效性具有重要意义。

该样品(解冻前在-20℃冰箱保存128 d)在手套箱解冻、过滤后,立即测试(记为暴露空气<5 min)其形态分布,结果见图4b,硫代钨酸盐占总钨的95%,其中三硫代钨酸盐高达64%(表5)。在接触空气的全过程中(共5 d),二硫代钨酸盐含量并未减少,反而略有上升(从5%增至8%),应是部分三硫代钨酸盐和四硫代钨酸盐向其转化的结果;三硫代钨酸盐最不稳定,减少了44%(从64%降至20%),成为向钨酸盐转化的主要贡献者;与三硫代钨酸盐相比,四硫代钨酸盐较稳定,减少了10%(从23%降至13%);一硫代钨酸盐最稳定,从起初的3%稍降至2%。本实验结果说明在现场用干冰快速冷冻水样并在测试前一直冷冻保存是保证其中钨形态分布稳定的有效方法;反之,在空气条件下,硫代钨酸盐将快速向钨酸盐转化。

3 结论

经ESI-HRMS鉴定,实验室配制钨酸盐-硫化物混合溶液同时含有钨酸盐和一、二、三、四硫代钨酸盐。利用上述实验室制备溶液,确定和优化了基于梯度洗脱反相离子对色谱-电感耦合等离子质谱联用法(RP-IPC-ICP-MS)同时分析水环境中钨酸盐和4种硫代钨酸盐的测试条件,各个钨形态的色谱峰峰形和分离度均良好。以钨标准溶液分别建立了实验室制备溶液(W含量>10 μmol/L)和天然水样品(通常W含量<10 μmol/L)的硫代钨酸盐测试标准曲线,对3个实验室制备溶液和2个天然水样品中的硫代钨酸盐进行分析,回收率在98.94%~109.09%之间。本方法具有灵敏度高、重现性好等优点,为天然水中硫代钨酸盐的研究奠定了坚实基础。此外,利用该技术讨论了代表性天然水样品中钨形态在空气条件下的转化过程,结果表明在空气环境中硫代钨酸盐(特别是三硫代钨酸盐)会向钨酸盐快速转化,因此采样现场快速冷冻继以在测试前一直冷冻保存(-20℃)是采集用于硫代钨酸盐定量测试的天然水样品的必要步骤。

References

- Bidlingmeyer, B. A., Deming, S. N., Jr Price, W. P., et al., 1979. Retention Mechanism for Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 186: 419-434. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)95264-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)95264-6)
- Couture, R. M., Rose, J., Kumar, N., et al., 2013. Sorption of Arsenite, Arsenate, and Thioarsenates to Iron Oxides and Iron Sulfides: A Kinetic and Spectroscopic Investigation. *Environmental Science & Technology*, 47(11): 5652-5659. <https://doi.org/10.1021/es3049724>
- Cui, M. M., Johannesson, K. H., 2017. Comparison of Tungstate and Tetrathiotungstate Adsorption onto Pyrite. *Chemical Geology*, 464: 57-68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.11.034>
- Dai, M. N., Bao, Z. A., Chen, K. Y., et al., 2017. Simultaneous Measurement of Major, Trace Elements and Pb Isotopes in Silicate Glasses by Laser Ablation Quadrupole and Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Earth Science*, 28(1): 92-102. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0742-8>
- Guo, Q. H., Li, Y. M., Luo, L., 2019. Tungsten from Typical Magmatic Hydrothermal Systems in China and Its

- Environmental Transport. *Science of the Total Environment*, 657: 1523–1534. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.146>
- Guo, Q.H., Yang, C., 2021. Tungsten Anomaly of the High-Temperature Hot Springs in the Daggyai Hydrothermal Area, Tibet, China. *Earth Science*, 46(7): 2544–2554 (in Chinese with English abstract).
- Kelly, A. D. R., Lemaire, M., Young, Y. K., et al., 2013. In Vivo Tungsten Exposure Alters B-Cell Development and Increases DNA Damage in Murine Bone Marrow. *Toxicological Sciences*, 131(2): 434–446. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfs324>
- Lee, M. K., Saunders, J. A., Wilkin, R. T., et al., 2006. Geochemical Modeling of Arsenic Speciation and Mobilization: Implications for Bioremediation. *ACS Symposium Series*, 915: 398–413. <https://doi.org/10.1021/bk-2005-0915.ch029>
- Li, H.F., 2010. Comparison of Several Calculation Methods of Detection Limit. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 27(6): 2465–2469 (in Chinese with English abstract).
- Mamindy-Pajany, Y., Bataillard, P., Séby, F., et al., 2013. Arsenic in Marina Sediments from the Mediterranean Coast: Speciation in the Solid Phase and Occurrence of Thioarsenates. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22(8): 984–1002. <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.770441>
- Mohajerin, T. J., Helz, G. R., Johannesson, K. H., 2016. Tungsten-Molybdenum Fractionation in Estuarine Environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 105–119. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.030>
- Mohajerin, T. J., Helz, G. R., White, C. D., et al., 2014. Tungsten Speciation in Sulfidic Waters: Determination of Thiotungstate Formation Constants and Modeling Their Distribution in Natural Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144: 157–172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.08.037>
- Planer-Friedrich, B., Forberg, J., Lohmayer, R., et al., 2020. Relative Abundance of Thiolated Species of As, Mo, W, and Sb in Hot Springs of Yellowstone National Park and Iceland. *Environmental Science & Technology*, 54(7): 4295–4304. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00668>
- Planer-Friedrich, B., London, J., McCleskey, R. B., et al., 2007. Thioarsenates in Geothermal Waters of Yellowstone National Park: Determination, Preservation, and Geochemical Importance. *Environmental Science & Technology*, 41(15): 5245–5251. <https://doi.org/10.1021/es070273v>
- Planer-Friedrich, B., Scheinost, A. C., 2011. Formation and Structural Characterization of Thioantimony Species and Their Natural Occurrence in Geothermal Waters. *Environmental Science & Technology*, 45(16): 6855–6863. <https://doi.org/10.1021/es201003k>
- Roedel, E. Q., Cafasso, D. E., Lee, K. W. M., et al., 2012. Pulmonary Toxicity after Exposure to Military-Relevant Heavy Metal Tungsten Alloy Particles. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 259(1): 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2011.12.008>
- Strigul, N., Galdun, C., Vaccari, L., et al., 2009. Influence of Speciation on Tungsten Toxicity. *Desalination*, 248 (1–3): 869–879. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.016>
- Weiss, J., Möckel, H. J., Müller, A., et al., 1988. Retention of Thio- and Selenometalates in Mobile-Phase Ion Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 439(1): 93–108. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)81678-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)81678-2)
- Yan, K.T., Guo, Q.H., Luo, L., 2022. Methylation and Thiolation of Arsenic in Tengchong Hot Springs. *Earth Science*, 47(2): 622–632 (in Chinese with English abstract).
- Yang, N. F., Welch, K. A., Mohajerin, T. J., et al., 2015. Comparison of Arsenic and Molybdenum Geochemistry in Meromictic Lakes of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica: Implications for Oxyanion-Forming Trace Element Behavior in Permanently Stratified Lakes. *Chemical Geology*, 404: 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.03.029>
- Zhuang, Y.Q., Guo, Q.H., Liu, M.L., et al., 2016. Geochemical Simulation of Thioarsenic Speciation in High-Temperature, Sulfide-Rich Hot Springs: A Case Study in the Rehai Hydrothermal Area, Tengchong, Yunnan. *Earth Science*, 41(9): 1499–1510 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 郭清海, 杨晨, 2021. 西藏搭格架高温热泉中钨的水文地球化学异常. *地球科学*, 46(7): 2544–2554.
- 李海峰, 2010. 检出限几种常见计算方法的分析 and 比较. *光谱实验室*, 27(6): 2465–2469.
- 严克涛, 郭清海, 罗黎, 2022. 腾冲热泉中砷的甲基化和硫化过程. *地球科学*, 47(2): 622–632.
- 庄亚芹, 郭清海, 刘明亮, 等, 2016. 高温富硫化物热泉中硫代砷化物存在形态的地球化学模拟: 以云南腾冲热海水热区为例. *地球科学*, 41(9): 1499–1510.