

[研究简报]

应用离子色谱离线螯合及 ICP-MS 测定 海水中多种痕量元素

刘 刚^{1,2}, 钟少军¹, 瞿成利^{1,2}, 刘 飞^{1,2}, 徐丽君¹

(1. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

关键词 痕量元素; 海水; 离线螯合; 离子色谱; ICP-MS

中图分类号 O652.6; O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)01-0053-03

应用 ICP-MS 分析海水中的痕量元素时, 一方面海水中痕量元素的浓度极低(一些常见元素如 Co, Cu 及 Zn 等的浓度仅在 $\mu\text{g/L}$ 量级, 而稀土元素的浓度则低达 ng/L 量级), 另一方面海水中存在大量的盐分, 特别是高含量的碱金属和碱土金属等还会产生基体效应, 造成仪器进样口堵塞等问题^[1~3]. 从而对痕量元素的测定产生严重干扰. 目前国外主要是通过溶液萃取^[4,5]、共沉淀^[6]或螯合吸附^[3,7~9]等前处理手段来解决这些问题, 而国内在这方面的研究尚不多见. 本文简要介绍如何构建和运用离子色谱离线螯合系统结合 ICP-MS 方法分析海水中的痕量元素.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 超纯水(Pall[®], 电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), ICP-MS 级高纯硝酸(江苏晶玻试剂有限公司)和高纯醋酸铵(2 mol/L, 自制, 用 Fluka[®] XAD-1180 树脂及 Waters Sep-Pak[®] 固相萃取柱纯化). 多元素标准由 V, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Cd, Pb, Mo, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu 及 U 等单元素标准物质(Sigma[®]公司 AAS 级高纯)混合稀释配制而成. 离线螯合系统的构建和流路设计见图 1, 构建基于离子色谱仪(Dionex[®], ICS-2500), 包括柱箱(LC20)、梯度泵(GP50)、脉冲进样泵(DSP)和一个气控 8 通阀. 与液体接触的器材均采用 Peek 或 Teflon 材料以减少吸附. 从进样到收集, 样品都处于封闭系统中, 以避免外界环境可能带来的污染. 硬件平台通过网络与电脑相连, 并由 Chromeleon[®] 6.50 色谱工作站精确控制淋洗液的种类、流速及通道的改变和切换. 实验中所用的螯合柱为 MetPac[®] CC-1 [Dionex[®], 50 mm \times 4 mm (i. d.)], 其内部充填亚氨基双乙酸酯共聚物颗粒, 直径约 17 μm . 单柱容量为 0.4 μeq , 在 $\text{pH} = 5.2 \sim 5.6$ ^[10] 范围内对标准中所涉及的元素均有极强的螯合作用, 但对碱金属和碱土金属几乎没有任何吸附作用, 从而实现海水中的痕量元素的富集以及碱金属、碱土金属的去除. 相关痕量元素的分析由 Thermo[®] X Series I 型 ICP-MS 测定完成.

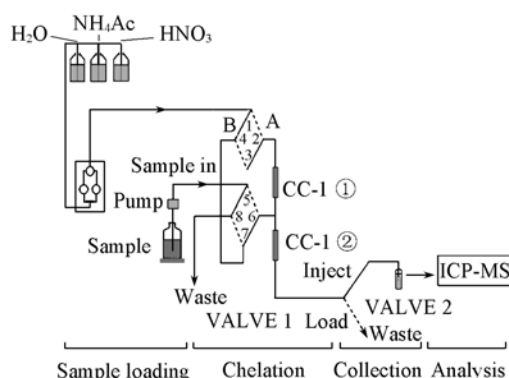


Fig. 1 Schematic diagram of the IC chelation system

1.2 实验过程 首先, 前 2 min 用于系统平衡; 接着活塞进样泵以 1 mL/min 的速度开始进样, 同时梯度泵以 1 mL/min 的速度抽提醋酸铵缓冲溶液, 醋酸铵溶液通过螯合柱①后与样品混合($\text{pH} = 5.4 \pm 0.1$), 进入螯合柱②, V 等目标元素为螯合柱所截留, 进样时间 200 min; 然后, 用 NH_4Ac 以 1 mL/min 的速度继续淋洗 3 min, 以淋洗掉吸附在柱子上的少量碱金属和碱土金属元素; 最后用

收稿日期: 2006-06-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 40376038)资助.

联系人简介: 刘 刚(1980 年出生), 男, 博士, 主要从事海洋地球化学研究. E-mail: liugang0514@163.com

1 mol/L 的 HNO_3 以 1 mL/min 速度经流路 1-4-7-6-螯合柱②淋洗 5 min, 螯合柱②上截留的目标元素被洗脱收集, 并送到 ICP-MS 上进行分析. 实验中因醋酸铵溶液先经螯合柱①后再通过螯合柱②, 而 HNO_3 则只经过螯合柱②, 从而将醋酸铵中可能残留的痕量元素截留在上面的螯合柱上. 整个过程中样品进样量(约 200 mL, 称重获得)约为输出量(5 mL, 由梯度泵精确控制)的 40 倍, 使目标元素被富集约 40 倍. 分析完成以后, 通过换算得到初始样品中各目标元素的含量. 详细的螯合过程数据见表 1.

Table 1 IC chelation and preconcentration program

Step No.	t/min	Flow rate/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Eluent composition(%)			Valve position		Comment
			H_2O	NH_4Ac	HNO_3	V1	V2	
1	0.00	0.0	—	100	—	B	Load	Starting
2	2.00	1.0	—	100	—	A		Sample loading
3	202.00	1.0	—	100	—			Alkali metal elution
4	205.00	1.0	—	—	100	B	Inject	Sample collection
5	210.00	0.5	—	—	100	A	Load	End of sample collection
6	213.00	0.5	—	—	100			Column reconditioning
7	216.00	1.0	100	—	—			
8	218.99	1.0	—	100	—			
9	219.00	0.0	—	100	—			End

2 结果与讨论

2.1 检出限和测定限 仪器检出限为质量分数为 2% 的 HNO_3 空白 10 次测定值的 3 倍标准偏差对应的浓度值, 定量测定限为样品空白 10 次测定值的 10 倍标准偏差对应样品的含量. 由检出限及测定限(见表 2)可知, 仪器的检出限低, 且经过 40 倍螯合后海水样品中的各目标元素均远远高于其测定限.

Table 2 Detection limits(DL) and quantification limits(QL)

Element	Isotope	DL/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	QL/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Element	Isotope	DL/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	QL/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
V	51	0.0021	0.098	Sm	147	0.0048	0.009
Co	59	0.0054	0.011	Eu	153	0.0006	0.007
Ni	60	0.1269	1.143	Gd	157	0.0030	0.006
Cu	65	0.1104	0.544	Tb	159	0.0003	0.003
Zn	66	0.5046	1.891	Ho	165	0.0003	0.003
Y	89	0.0015	0.005	Tm	169	0.0006	0.003
Mo	95	0.0618	1.052	Yb	172	0.0009	0.004
Cd	111	0.0048	0.063	Lu	175	0.0003	0.003
La	139	0.0030	0.012	Pb	208	0.0003	0.003
Ce	140	0.0021	0.014	U	238	0.0031	0.099
Nd	146	0.0045	0.016				

2.2 方法的可靠性 为验证分析方法的准确性, 对国际标准海水 CASS-4(Near-shore reference seawater sample from Canadian Research Council)以相同程序进行了螯合和分析, 其标准值和测定值见表 3.

Table 3 The certified values vs. detected values of different trace elements of CASS-4

Element	Isotope	Certified value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Detected value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery (%)	Element	Isotope	Certified value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Detected value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery (%)
V	51	1.180 ± 0.160	1.265		Sm	147	—	0.003	91.3
Co	59	0.026 ± 0.003	0.030		Eu	153	—	0.000	91.3
Ni	60	0.314 ± 0.030	0.375		Gd	157	—	0.001	91.3
Cu	65	0.592 ± 0.055	0.633		Tb	159	—	0.000	91.3
Zn	66	0.381 ± 0.057	0.523		Ho	165	—	0.000	91.3
Y	89	—	0.016	76.1	Tm	169	—	0.000	91.3
Mo	95	8.780 ± 0.860	9.076		Yb	172	—	0.001	91.3
Cd	111	0.026 ± 0.003	0.035		Lu	175	—	0.000	106.5
La	139	—	0.007	91.3	Pb	208	0.0098 ± 0.0036	0.021	
Ce	140	—	0.005	91.3	U	238	(3.0)*	2.530	
Nd	146	—	0.000	91.3					

* Information value only.

在 ICP-MS 分析中, 标准曲线的 5 个点的浓度分别为 0, 1, 5, 10 和 50 $\mu\text{g}/\text{L}$. 理论上 CASS-4 中的

痕量元素经过 40 倍的整合之后, V, Ni, Cu 及 Zn 在标准控制点范围内; Pb, Co 及 Cd 靠近最小标准控制点. 表 3 给出了测定结果和标准值之间的关系, 大部分元素如 V, Co, Ni, Cu 及 Mo 等的测定值都在给定的误差范围内. 而 Zn 及 Cd 则超出标准值约 20%, 对于超低浓度的元素分析来说, 这样的误差也是允许的. Pb 的误差较大, 测定值约为标准值的 3~4 倍, 这可能和 Pb 的浓度过低及试剂如硝酸中 Pb 的本底有关. 至于 U, 表 3 中所给出的仅是一个参考值. 为进一步验证本方法测定海水中稀土元素的可靠性, 将经过整合相同整合过程后的 20 $\mu\text{g/L}$ 混标作为样品进行 3 次测定, 各稀土元素的测定值均为 (20 ± 1) $\mu\text{g/L}$, 即误差小于 5%, 说明该方法适用于对水样中稀土元素的分析. 对于 CASS-4 标准海水中并未标定的 Y 和稀土等元素进行了加标回收实验(表 3), 其中 Y 的加标回收率为 76.1%, 稀土元素的加标回收率在 91.3%~106.5% 之间, 证明用该方法分析海水中的稀土元素的结果准确可靠. 由于海水中稀土元素的含量过低, 经过 40 倍整合后大部分也仅为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 左右, 因此, 另外选择了 0.01, 0.03, 0.10, 0.30 及 1 $\mu\text{g/L}$ 的低质量浓度的标准来做标准曲线, 但通过对比发现, 这样得到的稀土元素的数据和上面利用高浓度标准得到的稀土元素的数据几乎相同. 原因是整合柱对稀土元素吸附系数非常高, 且在 ICP-MS 的分析中稀土元素有着非常强的信号反应.

参 考 文 献

- [1] Beauchemin D., MacLaren J. W., Berman S. S. . Spectrochim. Acta[J], 1987, **42B**: 467—490
- [2] Heitmar E. M., Hinners T. A., Rowan J. T., *et al.* . Anal. Chem. [J], 1990, **62**: 857—864
- [3] Nicolai M., Rosin C., Tousset N., *et al.* . Talanta[J], 1999, **50**: 433—444
- [4] Zhang J., Nozaki Y. . Geochim. Cosmochim. Acta[J], 1996, **60**: 4631—4644
- [5] Shabani M. B., Akagi T., Shimizu H., *et al.* . Anal. Chem. [J], 1990, **62**: 2709—2714
- [6] Yabutani T., Ji S., Mouri F., *et al.* . Chem. Soc. Jpn. [J], 2000, **73**: 895—901
- [7] Ceccarini A., Cecchini L., Fuoco R. . Microchemical Journal[J], 2005, **79**(1/2): 21—24
- [8] Willie S. N., Sturgeon R. E. . Spectrochim. Acta[J], 2001, **56**: 1707—1716
- [9] Nicole G. Beck, Robert P. Franks, Kenneth W. Bruland. Analytica Chimica Acta[J], 2002, **455**: 11—22
- [10] Dionex Corp. . Document No. 034254[R], Reversion 04, 2002: 1—6

Determination of Multiple Trace Elements in Seawater Using Chelation Ion Chromatography and ICP-MS

LIU Gang^{1,2*}, ZHONG Shao-Jun¹, QU Chen-Li^{1,2}, LIU Fei¹, XU Li-Jun¹

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology,

Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract An off-line chelation system combined with ICP-MS technique was developed for the quantitative determination of trace elements in seawater, namely V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U and rare earth elements (REEs). The system was built based on an ion chromatography equipped with MetPac[®] CC-1 chelation columns which had a strong selective chelation to these target elements within a pH range 5.2—5.6. Acidified seawater samples and NH_4Ac (2 mol/L) were blended to meet suitable pH before being injected into the chelation column, thus target elements were retained while alkali and alkaline metals were excluded. Then chelated elements were eluted by HNO_3 (1 mol/L) and samples were collected for ICP-MS analysis. Varying the ratio of input (gen. 200 mL) to output (gen. 5 mL), the target elements which were concentrated as 40 times as their concentrations were far beyond instrumental quantification limits. At last, a certificated seawater CASS-4 was introduced and our detected values were in good agreement with those certified values.

Keywords Trace element; Seawater; Off-line chelation; Ion chromatography; ICP-MS

(Ed.: A, G)