

电感耦合等离子体原子发射光谱法及在海水分析中的应用

熊孝先 姜传贤 李明兹

(中国科学院海洋研究所)

近十年来,我国科技工作者对电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行了研究及应用^[1]。辽宁铁岭电子设备厂^[2]等单位也研制了GP₆-DL₂型(≈27MHz, 6KW)自激式高频发生器,并进行了商品化生产。除ICP外用作AES激发光源的等离子炬尚有直流等离子体喷焰(DCP),微波等离子炬(MWP,它包括电容耦合微波等离子炬和微波感应等离子炬),但是DCP检测能力略低于ICP,精密度亦较差,而MWP化学干扰和电离干扰等基体影响都比较严重,所以使用仍不太广泛。本文仅就ICP-AES的一般特点及在海水分析中的应用作一综述。

ICP是利用高频感应加热原理,使流经石英管的工作气体(Ar、N₂、空气等)电离,产生火焰状的等离子体(图1)。炬管内ICP涡流区最高温度可达16000K以上。

电感耦合等离子体原子发射光谱法的主要

优点是: 1. 检出限低。对水溶液(0.05M HCl介质)来说,多数元素检出限可达0.1—1mg/ml,与AAS相比,ICP-AES检出限一般低于火焰AAS,但有些元素不如无火焰AAS。2. 精密度好。当被分析元素的浓度为其检出限的100倍时,百分相对标准偏差可低达1%以下,而在检出限的5—10倍时,约为4—8%。3. 动态范围宽。一般来说,工作曲线的线性范围可达4—5个数量级。4. 基体效应小。在AAS中经常遇到的“形成稳定化合物的干扰”,一般在ICP-AES中是可以忽略的。在电弧(及火焰)光源中存在的“电离干扰”,在ICP光源中亦不明显。5. 不用电极,避免了污染。

现在ICP-AES已作为一种先进的多元素同时分析技术广泛地应用于冶金、地质、环境生物与临床医学、食品和农业等方面。在淡水和污水分析方面也日益增多。

海水中含有较大量的钠盐如(2.72% NaCl)以及钙和镁盐等(如0.162% CaSO₄, 0.0123% CaCO₃, 0.381% MgCl₂, 0.166% MgSO₄, 0.0076% MgBr₂等),而其它元素多数含量均很少。所以应用ICP-AES测定海水中痕量元素,其主要困难是: 1. 多数元素在海水中浓度较低,直接测定有困难。2. 海水含盐量一般都在3%以上,因而喷雾器和炬管导入试样效率降低,甚至常常会使气动雾化器的喷嘴等阻塞。3. 碱金属和碱土金属含量太大,例如, Ca、Mg等元素的强发射线可能产生很强的杂散光,导致背景和噪声大,并使电子-离子连续光谱辐射背景加

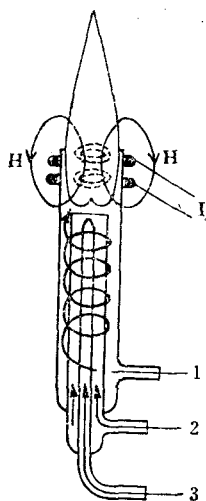


图1 ICP炬工作示意
1. 切向冷却氢气; 2. 辅助
氢气; 3. 载气氩和样
品气溶胶

1) 陈新谋等, 1978。GP₆-DL₂型高频发生器鉴定会资料。

深。所以在进行测定之前,一般必须采用预分离富集技术。

关于海水中微量和痕量元素的富集以及较大含量成份的分离技术多用研究,很多人已把用于海水光度分析和 AAS 分析等的分离富集技术成功地应用于海水的 ICP-AES 分析中来。富集的主要要求是:具有较高的富集系数;使大多数痕量元素同时富集;去掉大量氯化物,碱金属和碱土金属。

虽然许多分离、富集技术均可采用,但目前应用较多的是溶剂萃取和离子交换两种方法。

1. 溶剂萃取法

溶剂萃取法的特点是简便、快速、分离效果较好,早已在海水分析中广泛应用。

有很多人研究过螯合萃取的富集方法。例如, Ward 等人研究了用螯合萃取法以 50 倍的比率富集海水中微量元素时的基体影响, ICP-AES 测定检出限、光谱干扰及物理干扰。 Sugimae^[6] 采用三氯甲烷萃取 DDTC 与 Pb、Zn、Cd、Ni、Mn、Fe、Cu 和 V 生成的络合物,研究了萃取时 pH 的影响。在 pH3.8 条件下,除 Mn 以外,上述其它元素都能定量萃取。 Miyazaki 等^[7] 则以 DIBK 为萃取剂,并将其直接导入 ICP。他们曾研究了 30 多种有机溶剂,其中以 DIBK 在水中的溶解度最小,富集倍数最高,并有易于导入 ICP 的优点。而对螯合剂的研究表明,以 APDC 为最好。他们用此种技术测定了海水中的 Cu、Cd、Fe、Mo、Ni、V 和 Zn,富集倍数为 100 倍。 Berman 等人^[2] 用氯仿和 APDC 萃取分离金属螯合物,用 ICP-AES 测定了海水中 Zn、Ni、Mn、Fe、Cu 和 V,除 V 以外,其它 5 种痕量元素的萃取率为 97—99%,而 V 的萃取率只有 $83 \pm 5\%$,所以对于 V 的测定结果,必须进行校正。

Kinrade 和 Vanloon 则提出了用 APDC-DDTC 混合试剂浓缩海水中痕量金属元素的方法。

Mcleode 等^[4] 量取 500g 海水样品,用氯仿和 APDC-DDTC 萃取,再用 HNO₃ 反萃取,

可使痕量金属元素浓缩 250 或 500 倍。他们用这种方法测定了日本海、太平洋和大西洋水中 Cu、Fe、Mo、Ni、V、Zn 和 Cd 7 种痕量元素。

APDC-DDTC 混合试剂能够络合很多金属元素,并且萃取时 pH 范围比较宽, pH 对两种试剂的影响也基本相同。 Danielson 等^[3] 在 pH5 条件下萃取了海水中 Cd、Co、Cu、Fe、Ni、Pb 和 Zn。

总之,用 APDC-DDTC 萃取很多金属元素,在 pH2—6 范围内都没有多大影响,但萃取 Mo 和 V 时,特别是 Mo, pH 影响较大,萃取 Mo 的适宜 pH 值为 4。因此为了定量地萃取 Mo 和 V,必须严格地控制 pH 值。

在萃取过程中,当 $\text{pH} > 4$ 时, Fe^{3+} 很容易水解,致使其它痕量元素可能与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀。为了避免 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的形成,可加入醋酸盐,使其与 Fe^{3+} 形成水溶性络合物。例如,在 pH6.2 时,可在 0.5% 柠檬酸铵溶液中定量地萃取 Pb、Zn、Cd、Ni、Mn、Fe 和 Cu。

有人指出,金属螯合物被萃取在氯仿中后,可直接将有机相喷雾至 ICP 中,实践证明,在等离子体内,氯仿会使信号发生很大的变化,所以痕量元素应溶解在适当浓度的 HNO₃ 或 HCl (最好溶解在 HNO₃ 中)中,然后再导入 ICP。

我们曾经量取一定体积的海水样品(经孔径为 0.45μ 微孔滤膜过滤),用稀 HNO₃ 稀释后,直接进样,测定了 Ca、Sr、Mg、Na 和 B; 而用氯仿和 APDC-DDTC 萃取测定了 Cu 和 Fe。

2. 离子交换法

含有苯乙烯二乙烯基苯的亚氨基二醋酸盐共聚物树脂 Chelex-100 对于 Cu、Fe 和其它重金属元素表现出远远超过 Na、Mg、Sr、Ca 和 Ba 的交换能力。因此可以用来富集海水中的 Fe、Mn、Zn、Cu 和 Ni 等,缺点是对碱金属和碱土金属仍有一定的亲和力。

Berman 等人^[2] 取 225—1000ml 已过滤和酸化的海水,用 1N 醋酸铵缓冲溶液处理,再用 2M 氨水和 0.5M HCl 溶液调 pH 值为 5.4,水样通过 Chelex-100 树脂柱,流速为 $1.5-2.0\text{ml}/$

min, 再用醋酸铵缓冲溶液洗脱大量的 Ca 和 Mg 等金属元素, 然后用 5M HNO₃ 洗脱 Fe、Mn、Cu、Zn 和 Ni 等。在洗脱 Ca 和 Mg 的同时, Mn、Cu 和 Ni 会有少量的损失, 为了减小这种误差, 他们采用标准加入法。

孟兰香等人¹⁾采用国产 D401 型螯合树脂, 富集了沿海海水中 Co、Cu、Fe、Ni、Zn 和 Pb 等痕量元素, 交换率均为 95%。D401 型螯合树脂是一种羧酸型螯合树脂, 它对二价金属离子有较好的选择性吸附能力, Ca 和 Mg 在树脂上也被定量地吸附, 作者用乙酸钠-乙酸缓冲溶液 (pH5.4) 淋洗树脂上的 Ca 和 Mg。

3. 其它富集法

Vanderborcht 等人 (1977) 提出了用结合在硅胶上的 C₁₈ 吸附的 8-羟基喹啉, 络合浓缩水中痕量元素的新方法。后来, Hiroto Watanabe 等人 (1981) 用该法从海水中富集了 Cd、Zn、Pb、Ni、Mn、Fe 和 Cu。他们认为, 本法既比离子交换法快速, 又能定量地富集, 他们曾分别用 AAS、质谱法 (MS) 和 ICP-AES 三种方法进行对比测定, 结果都很好。

共沉淀法也被作为 ICP-AES 的一种预富集方法加以研究。本法也有同时富集多元素的优点, 但一般共沉淀剂都残留在富集后的溶液中, 对 ICP-AES 法测定会带来麻烦, 故很少用。

液相色谱富集法与 ICP-AES 联用因设备复杂, 目前在海水分析中的应用仍不够广泛。

从 ICP-AES 分析的检出限与海水中元素的含量对照表²⁾可以看出, 如果将 1L 未污染的海水浓缩 20 倍, 除 K、Na、Ca、Mg、Sr、B 和 Ba 常量元素外, 一般用 ICP-AES 还能测出的元素有 Fe、Cu、Mn、Zn、Ni 和 Al 6 种痕量元素。而从海水浓缩液中金属元素的浓度与 ICP-AES 检出限对比图 (图 2) 发现, 在实线以上的元素含量大于检出限, 虚线以上的元素含量大于检出限的 5 倍。Pb、Cd 和 Co 位于实线以下, 说明这 3 个元素的含量都低于检出限, 所以用 ICP-AES 测定上述 3 元素是困难的。

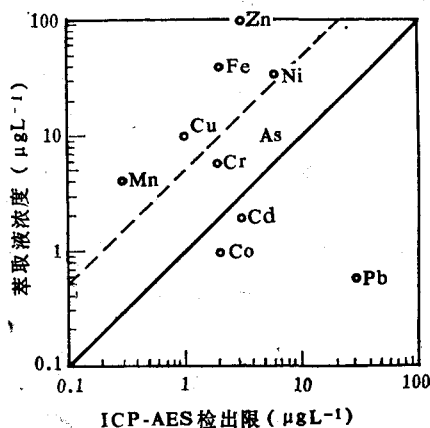


图 2 海水浓缩液中金属元素的浓度与 ICP-AES 检出限对比

(用气动雾化器, 浓缩 20 倍; 据 Berman, S. S. 等, 1980)

ICP-AES 是目前先进的分析技术之一。在分析化学领域内, 有人把 70 年代誉为“ICP”热, 但在海水分析领域内, 应用还相对较少, 今后应大力开展 ICP-AES 在海水分析中的应用研究。

参 考 文 献

- [1] 朱锦方等, 1980. 感应耦合高频等离子体发射光谱分析的研究与应用. 化学学报 38(5): 481.
- [2] Berman, S. S., et al., 1980. Mass spectrometry of nickel carbonyl for modeling of automobile catalysts. Anal. Chem. 52: 488.
- [3] Danielson, L., et al., 1978. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. Anal. Chim. Acta. 98: 47.
- [4] Mcleode, C. W., et al., 1981. Simultaneous determination of trace metals in sea water using dithiocarbamate preconcentration and ICP-AES. Analyst 106(1261): 419.
- [5] Miyazaki, A., et al., 1982. Simultaneous determination of heavy metals in waters by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction into diisobutyl Ketone. Anal. Chim. Acta 144: 213.
- [6] Sugimae, A., 1980. Determination of trace elements in sea water by inductively-coupled plasma emission spectrometry. Anal. Chim. Acta. 121: 331.

1) 孟兰香等, 1983. 离子交换富集, ICP-AES 法测定海水中 6 种痕量元素。

2) 地矿部情报所, 国外感耦等离子体发射光谱分析的近年进展。