

电感耦合等离子体质谱测定海水中的锂、铷、硼、锶

殷学博^{1,2}, 王晓媛², 李三忠¹, 曾志刚²

(1.中国海洋大学 海洋地球科学院, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院 海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 测定海水中的 Li、Rb、B、Sr 不需要像痕量元素一样采用复杂的分离富集方法, 去除基体元素, 富集目标元素, 而是直接将海水稀释 50 倍, 优化电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)参数, 提高测试灵敏度后, 在线加入内标 Re 上机测试, Li、Rb、B、Sr 的方法检测限(3σ)分别为 0.75, 0.25, 14.0 和 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。连续测试 10 次海水样品, 计算相对标准偏差(RSD), Li 为 1.47%, B 为 3.13%, Rb 为 2.05%, Sr 为 2.01%; 并进行加标回收率实验, 回收率在 96.5%~105%之间。结果表明, 该操作简单, 测定速度快, 数据稳定, 可靠, 满足海水中这 4 种元素的测试要求。测定了大西洋底层海水(距离海底 200 m)中这 4 种元素, 数据偏差小于 2.65%, 低于方法测试标准偏差, 该层位水体稳定, 无变化。

关键词: 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 稀释; 海水; 微量元素

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2013)10-0086-04

海水中元素的化学行为在水质监测和地球化学循环研究等方面有非常重要的意义, 其测试技术与方法是海洋学家研究的内容之一。目前应用比较广的测试方法有分光光度法、原子吸收光谱法(AAS)、离子色谱法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)等, 但是这些方法前处理复杂, 使用大量的试剂, 造成空白本底较高, 测试效率偏低, 只能针对性地测试某一元素, 限制了这些方法在海水测试中的应用, 并且有些仪器方法只能测定海水中的常量元素(K、Ca、Na、Mg 等), 灵敏度或检出限无法满足海水中微量元素准确测定的要求^[1]。20 世纪 80 年代发展起来的 ICP-MS, 性能优越, 检测限极低($\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$), 方法简单, 可同时实现元素周期表中除非金属元素外所有元素的全谱分析, 是微量元素分析领域中最先进的仪器^[2]。但在海水元素测试方面受到一定的限制, 主要因为基体复杂, 含有约 3.5% 的盐分, 直接测定会造成雾化器、采样锥、截取锥堵塞^[3-4], 对 ICP-MS 损坏较严重, 影响元素分析的准确度和精密度, 缩短仪器的使用寿命; 海水中痕量元素(Cd、Pb、Co、Ni、Zn、Mn、REE 等)含量超微, 一些元素含量低于仪器检测限, 海洋分析学家采取分离富集方法, 有效去除基体元素, 实现痕量元素富集, 达到准确测试的目的^[5-8], 海水中微量元素 Li、Rb、B、Sr 含量相对较高, 为 0.10~8 mg/L 量级, 并且海水中 Na、Cl、Mg、K、Ca 等基体元素形成的多

原子分子 NaAr^+ 、 MgAr^+ 、 ClO^+ 、 NaCl^+ 等不会给这 4 种元素的测试带来干扰, 通过优化仪器条件, 海水直接稀释 50 倍, 实现 ICP-MS 准确稳定测试, 经样品平行测定与加标回收测定, 回收率在 96.5%~105% 之间。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

美国 PE 公司 ELAN DRC II 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS): 采样锥(孔径 1.1 mm)和截取锥(孔径 0.9 mm)均为铂锥, scott 交叉雾化室, 雾化气流速 0.82 L/min, 辅助气流速 1.2 L/min, 等离子气流速 15 L/min, 透镜压 6 V, ICP 射频功率 1 200 W, 脉冲压 1 250 V, 模拟压 -2 350 V, 灵敏度($1 \times 10^{-9} \text{ In}$) > 50 000 cps, CeO^+/Ce^+ 为 2.1%, $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$ 为 2.9%, 背景值(220) < 2.0 cps。

1.2 试剂与标准溶液

实验用水为英国 ELGA 公司超纯水机制出的纯水; 硝酸为电子纯硝酸; 实验所用贮存样品及标准

收稿日期: 2012-10-10; 修回日期: 2013-01-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No. 2013CB42 9700); 国际海域资源调查与开发“十二五”项目(Nos. DY125-12 R-02); 山东省自然科学基金项目(No. JQ200913)

作者简介: 殷学博(1977-)男, 硕士, 工程师, 主要从事元素测试与应用研究, 电话: 13863990240, E-mail: re_hero@163.com

溶液等器皿均为酸化处理过的聚乙烯瓶或离心管;将美国 PE 公司生产的 10 mg/L 的 Li、Rb、Sr 混合标准溶液与 Environmental Express 公司生产的 1 000mg/L 的 B 单元素标准溶液,逐级稀释成 1、5、10 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,做标准曲线,并依据海水中这 4 种元素含量配置标准溶液 A(Li, 175 $\mu\text{g/L}$; Rb, 125 $\mu\text{g/L}$; B, 0.4 mg/L; Sr, 0.8 mg/L。)与标准溶液 B (Li, 1750 $\mu\text{g/L}$; Rb, 1250 $\mu\text{g/L}$; B, 4.0 mg/L; Sr, 8.00 mg/L。);在线加入 10 $\mu\text{g/L}$ 的 Re 做内标,校正仪器信号漂移。

1.3 样品前处理

实验海水为近岸海水,采到的水样经过 0.45 μm 的滤膜过滤并酸化到 $\text{pH}<2$,冷藏保存,到达实验室内后,取出酸化后的海水,准确移取 0.2 mL,制备 29 个平行样,其中 10 个平行样加入 0.2 mL 标准溶液 A, 10 个平行样加入 0.2 mL 标准溶液 B, 0.5% 的硝酸稀释至 10 mL,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 测定条件选择

仪器的灵敏度与检测限密切相关($L=kS_b/S$, 其中 S_b 为空白多次测定的标准偏差; S 为测定方法的灵敏度; k 为根据一定置信水平确定的系数)。同时仪器的信号强度与仪器稳定性相关,优化仪器条件参数,通过调节雾化器流速,模拟信号电压与脉冲信号电压,使得 In 的强度大于 50 000 cps,氧化物和双电荷比率小于 3%,该参数优化降低了仪器的检测限,提高了测试信号的稳定性,适合微量元素测试要求。

可溶性固体总量小于 0.1%(W/V)时,基体效应不会对 ICP-MS 测试信号存在影响^[9],海水的盐度一般在 3.5%左右,稀释 50 倍后为 0.07%小于 0.1%,不会影响测试信号变化。在线内标 Re 监控仪器信号变化过程中,强度稳定,都为 66 000 cps 左右,进一步说明稀释后海水高盐度的基体抑制测试信号变化。

2.2 元素的仪器检出限

本实验方法检出限为连续测试 10 次 0.5% 的电子纯硝酸空白溶液,所得测定值的 3 倍标准偏差(σ)相当浓度,乘以稀释因子所得的分析物浓度。Li、Rb、B、Sr 的仪器检出限分别为, Li 0.75 $\mu\text{g/L}$, Rb 0.25 $\mu\text{g/L}$, B 14.0 $\mu\text{g/L}$ 与 Sr 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。远低于海水稀释后的溶液浓度,可以满足测试这些元素方法检测限的要求。

2.3 精密度及回收率

表 1 为海水 9 个平行样中 Li、Rb、B、Sr 的测试值,4 种元素相对标准偏差都小于 5%,其中 Li 为 1.47%, B 为 3.13%, Rb 为 2.05%, Sr 为 2.01%。

表 2 中海水中 Li、Rb、B、Sr 元素为加入标准溶液 A 后测试的数据,4 种元素的相对标准偏差分别为: Li 4.0%, B 2.73%, Rb 2.0%, Sr 2.26%。对其取平均值后,计算加标回收率, Li 为 99.5%, B 为 107%, Rb 为 105%, Sr 为 106%。

表 1 9 个平行水样中锂、铷、硼、锶的测定结果

Tab.1 Determination of Li, Rb, B and Sr in nine duplicate samples

项目	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
a ₁	178	4.09	110	7.08
a ₂	177	4.27	106	6.99
a ₃	179	4.37	110	7.29
a ₄	183	4.18	108	7.19
a ₅	177	4.15	105	6.98
a ₆	176	4.14	104	6.91
a ₇	182	3.96	106	6.84
a ₈	175	4.02	106	6.98
a ₉	179	4.03	107	7.10
标准偏差	2.6	0.1	2.2	0.1
平均值	178	4.13	107	7.04
相对标准偏差 (%)	1.47	3.13	2.05	2.01

表 2 加入标准溶液 A 10 个水样中锂、铷、硼、锶的测定结果

Tab.2 Determination of Li, Rb, B and Sr in ten samples after standard solution A addition

项目	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
b ₁	357	4.50	245	8.03
b ₂	350	4.40	235	7.84
b ₃	366	4.56	246	8.04
b ₄	371	4.59	242	8.02
b ₅	386	4.72	245	8.15
b ₆	337	4.52	237	7.74
b ₇	346	4.58	235	7.74
b ₈	347	4.60	234	7.75
b ₉	339	4.37	228	7.59
b ₁₀	368	4.77	240	7.95
标准偏差	16	0.12	5.88	0.18
平均值	357	4.56	239	7.88
相对标准偏差 (%)	4	2.73	2	2.26
加标量	175	0.40	125	0.80
回收率 (%)	99.5	107	105	106

表 3 为海水中加入标准溶液 B 后测试 Li、Rb、B、Sr 的数据。4 种元素相对标准偏差都小于 5%，其中 Li 为 2.0%，B 为 2.86%，Rb 为 3.0%，Sr 为 2.31%。对其取平均值后，计算加标回收率，Li 为 103%，B 为 96.5%，Rb 为 102%，Sr 为 102%。

2.4 大西洋海水中 Li、Rb、B 与 Sr 的测定

对 2005 年环球航次“DY105-17A”取得的 6 个站位底层 CTD 采水(距离海底 200 m)测试结果，大西洋海水含量比较稳定，Li 的含量在 175 ~ 179 $\mu\text{g/L}$ 之间，标准偏差为 1.63 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 0.92 %；硼的含量变化较大在 4.49 ~ 4.80 mg/L 之间，标准偏差为 0.12 mg/L ，相对标准偏差为 2.65%；Rb 含量在 119 ~ 125 $\mu\text{g/L}$ 之间，标准偏差为 2.28 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 1.85%；Sr 含量在 7.71 ~ 8.21 mg/L 之间，标准偏差为 0.17 mg/L ，相对标准偏差为 2.20%；可以看出大西洋底部海水中 Li、Rb、B 与 Sr 元素含量稳定，几乎没有变化，其变化量也在 ICP-MS 测试数据范围内，从数据结果可以看出大西洋底层海水成分均一，无变化。

表 4 大西洋海水中锂、铷、硼、锶的测定结果

Tab.4 Determination of Li, Rb, B and Sr in Atlantic seawater samples

样品编号	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
Mar-CTD3-a5s	176	4.55	124	7.92
Mar-CTD4-a5s	179	4.66	125	8.07
Mar-CTD5-a5s	178	4.49	122	7.71
Mar-CTD6-a5s	179	4.49	123	7.92
Mar-CTD7-a5s	177	4.53	119	8.09
Mar-CTD9-a5s	175	4.80	125	8.21

3 结论

采用直接稀释法测定海水中的 Li、Rb、B 与 Sr 元素，方法简单，样品消耗少，仅仅需要 0.2 mL 样品，准确稀释至 10 mL，即可上机测试，所稀释溶液中可溶性固体总量小于 0.1%，测试过程中不会对仪器造成堵塞与损伤，根据在线内标 Re 元素分析，不存在基体效应而引起的信号漂移现象。另海水基体中 Na、Cl、Mg、K、Ca 等元素形成的多原子分子 NaAr^+ 、 MgAr^+ 、 ClO^+ 、 NaCl^+ 等不会给这 4 种元素的测试带来干扰，测试过程中不需要进行干扰校正处理。

实验过程采用的试剂为电子纯硝酸与高纯水，空白低，在操作中带来外来污染几率低，通过 10 次空白溶液的测试，得到方法检测为：Li 0.75 $\mu\text{g/L}$ ，Rb 0.25 $\mu\text{g/L}$ ，B 14.0 $\mu\text{g/L}$ 与 Sr 0.10 $\mu\text{g/L}$ ，完全满足这些元素准确测试的要求；精密度高，相对标准偏差在

表 3 加入标准溶液 B 10 个水样中锂、铷、硼、锶的测定结果

Tab.3 Determination of Li, Rb, B and Sr in ten samples after standard solution B addition

项目	Li($\mu\text{g/L}$)	B(mg/L)	Rb($\mu\text{g/L}$)	Sr(mg/L)
c ₁	2021	8.41	1381	15.4
c ₂	1950	7.80	1308	14.5
c ₃	2009	7.91	1368	15.1
c ₄	2056	8.05	1402	15.3
c ₅	2096	8.24	1437	15.7
c ₆	2055	8.12	1410	15.5
c ₇	1984	7.77	1350	15.0
c ₈	1964	7.79	1358	15.0
c ₉	1986	7.74	1383	15.3
c ₁₀	2019	8.12	1413	15.5
相对偏差	45	0.23	37.14	0.35
平均值	2014	7.99	1381	15.24
相对标准偏差 (%)	2	2.86	3	2.31
加标量	1750	4.00	1250	8.00
回收率 (%)	103	96.5	102	102

1.47% ~ 4.0%；准确度好，加标回收法检验方法的准确度，回收率在 96.5% ~ 105%，Li 与 Rb 的回收率分别为 99.5%与 105%，B 与 Sr 的回收率为 96.5%与 102%。

对 2005 年环球航次“DY105-17A”取得的 6 个站位底层 CTD 采水(距离海底 200 m)测试分析，这 4 个元素的标准偏差在 0.92% ~ 2.65%，小于该方法的测试的标准偏差，看出大西洋距离海底 200 m 深度海水均一，无变化。

参考文献：

- [1] 汪春，农晋琦. 水中矿物元素的 ICP—MS 分析[J]. 分析测试学报, 2002, 21(5): 94-97.
- [2] 杨朝勇，吴熙鸿，谷胜，等. 碳 18 键合硅胶柱流动注射电感耦合等离子体质谱联用技术及其在海水分析中的应用[J]. 分析化学, 2001, 29(3): 283-286.

- [3] 陈树榆, 孙梅, 余明华. 脱线柱预富集 ICP—MS 法测定南极水样中的痕量元素[J]. 分析试验室, 2002, 21(1): 16-20 .
- [4] Ardini F, Magi E, Grotti M. Determination of ultratrace levels of dissolved metals in seawater by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after ammonia induced magnesium hydroxide coprecipitation [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 706(1): 84-88.
- [5] Freslon N, Bayon G, Birot D, et al. Determination of rare earth elements and other trace elements(Y, Mn, Co, Cr)in seawater using Tm addition and Mg(OH)₂ co-precipitation[J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 582-587.
- [6] Kuhn M, Kriews M . Improved detection of transition and rare earth elements in marine samples with the CETAC DSX-100 preconcentration/matrix elimination system and ICP-MS[J] . *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 367: 440-444 .
- [7] Hirata S, Ishida Y, Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 438: 205-214 .
- [8] Hirata S, Kajiya T, Aihara M, et al . Detemination of rare elements in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry[J] .*Talanta*, 2002, 58: 1185-1194 .
- [9] 戴特(Date A R), 格雷(Gray A L). 电感耦合等离子体质谱分析的应用[M]. 李金英译. 北京: 原子能出版社, 1998: 23-24.

Determination of Li, Rb, B and Sr in seawater by ICP-MS

YIN Xue-bo^{1, 2}, WANG Xiao-yuan², LI San-zhong¹, ZENG Zhi-gang²

(1. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266071, China; 2. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Oct., 10, 2012

Key words: ICP-MS; dilution; seawater; trace element

Abstract: Determination of Li, Rb, B and Sr in seawater does not need to use complicated methods used for determination of trace elements in seawater such as chelation-separation and standard addition calibration. It can be performed briefly by diluting seawater by 50 times directly, tuning the sensitivity of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and adding internal standard Re on line. The examination limit (3 σ) for Li, Rb, B and Sr was 0.75, 0.25, 14.0 and 0.10 $\mu\text{g/L}$ respectively. After 10 times continuous determination of seawater samples, the relative standard deviation (RSD) was calculated: the RSD of Li was 1.47%, B was 3.13%, Rb was 2.05% and Sr was 2.01%. The standard was added to assess the recovery of experiment and the recovery rate was from 96.5% to 105%. The results show that this method is simple, fast, and the data is stable, accurate and reliable, which well met the requirement for determination of these elements in seawater. We have measured these four elements in Atlantic bottom water (from the Underwater at 200 meters). The data deviation was less than 2.65%, which was lower than the standard deviation of the method. The seawater in this layer is steady and there is no change.

(本文编辑: 康亦兼)