

文章编号: 1674-5566(2019)05-0662-09

DOI:10.12024/jsou.20181202457

自动化树脂分离富集装置与 ICP-MS 联用在海水痕量金属元素分析中的应用

谭赛章^{1,2}, 张昊飞^{1,2}, 吴康康^{1,2}, 可愚^{1,2}, 刘材材^{1,2}

(1. 国家海洋局 东海环境监测中心, 上海 200206; 2. 国家海洋局 海洋赤潮灾害立体监测技术与应用重点实验室, 上海 200206)

摘要: 基于自动化树脂分离富集装置对海水中痕量金属元素 (Cu、Pb、Zn 和 Cd) 的预分离富集技术和电感耦合等离子体质谱仪, 建立了一种适用于河口区及近岸海域海水中痕量金属元素的分析方法, 利用该方法对长江口及其邻近海域的实际海水样品进行分析。结果表明: 当海水样品 pH < 2 时, 与 pH 为 6.0 ± 0.1 的醋酸铵缓冲溶液按一定体积比例 (13:2 ~ 13:5) 混合后加载到树脂柱, 4 种目标元素 (Cu、Pb、Zn 和 Cd) 可以在树脂柱上实现稳定吸附; 以不低于 800 μL 的醋酸铵缓冲溶液冲洗吸附后的柱体, 可以有效去除碱金属、碱土金属和阴离子等干扰物质; 以不低于 600 μL 的洗脱液 (10% 的硝酸溶液) 以 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率反冲吸附后的柱体, 4 种目标元素可同时达到较高的回收率。在最优实验条件下, 新方法对 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的检出限分别为 0.014、0.002、0.049 和 0.001 $\mu\text{g}/\text{L}$, 同时表现出了自动化程度高、消耗样品和试剂体积小的优点。新方法对长江口及其邻近海域的海水中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的分析结果与海洋监测规范中的标准方法分析结果之间没有显著性差异 ($P > 0.05$), 表明该方法的稳定性强且不受盐度的影响, 适用于河口区及其邻近海域的痕量金属元素的分析工作。

关键词: 树脂; 电感耦合等离子体质谱仪; 海水; 痕量金属

中图分类号: X 55 **文献标志码:** A

由于海水中痕量金属元素 (Cu、Pb、Zn 和 Cd) 一方面具有难降解、易积累、毒性大等特点, 对海洋环境的污染不可逆转, 另一方面在生物地球化学循环中扮演重要角色, 是海洋生物生长生活必需的微量元素^[1]。能够对这些痕量金属元素进行准确测定是研究其作用机理并对其进行有效防治的重要前提, 所以痕量金属的监测分析一直是海洋环境保护领域的一项重要工作。在实际监测分析工作中, 由于海水样品中盐分的含量高, 用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 直接测定往往会引起雾化器阻塞、背景高、干扰严重等诸多问题, 造成仪器灵敏度低, 导致低含量元素测定准确度差^[2-3]。现行的 ICP-MS 分析海水中的痕量金属元素方法一般为将样品稀释 10 倍后进行基体匹配直接上机测定, 但这种方法存在

明显不足: 一方面在于采用标准加入法进行基本匹配不适用于大批量样品的测定, 另一方面由于对样品进行了稀释, 故方法检出限较高, 在分析痕量金属元素方面就体显出了它的局限性。因此, 研究人员将目光转移到样品的预分离富集技术上, 它可以减少干扰并降低检出限。

基于树脂材料的预分离富集是一种有效的、常用的预处理技术, 因其具有选择性好、材料重复使用率高和可自动化等优点, 得到了广泛关注和研究。在海水预处理领域, NOBIAS chelate-PA1 树脂 (简称 NOBIAS) 脱颖而出, 该树脂有乙二胺四乙酸铵 (EDTriA) 基团和亚氨二乙酸 (IDA) 基团, 可以与金属离子形成 5 个配位键, 因此具有很好的亲和性^[4-7]。目前国内外针对 NOBIAS 树脂的研究很多, 但主要集中在对树脂

收稿日期: 2018-12-05 修回日期: 2019-02-05

基金项目: 国家海洋局东海分局青年科技基金 (201606)

作者简介: 谭赛章 (1988—), 男, 工程师, 研究方向为海洋环境化学。E-mail: tansz@eastsea.gov.cn

通信作者: 刘材材, E-mail: liucaicai@eastsea.gov.cn

材料吸附性能的研究上,虽然取得了一定的成果,但受制于吸附装置的差异较大,并没有建立起普适性较高的方法,在海洋环境监测业务化工作中的应用也受到了限制。随着 NOBIAS 树脂材料研究的成熟,基于该树脂材料研制的自动分离装置 seaFAST 问世^[6],这一方面体现了树脂材料分离富集可自动化的特点,另一方面也为我们建立一种普适性高、可推广应用的方法提供了可能。本文在国内外研究的基础上,在 seaFAST 装置和 ICP-MS 联合应用上开展研究,优化 ICP-MS 的工作条件,探讨自动化装置对目标元素(Cu、Pb、Zn 和 Cd)的最佳分离富集条件,保证目标元素分析测定的稳定性和准确性,并结合长江口及其邻近海域的海水样品的分析,建立可以用于河口区及近岸海域的痕量金属元素的分析方法。

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

超纯硝酸:Optima Grade,购自 ThermoFisher。洗脱液:10% 硝酸(HNO₃)。清洗液:2% 硝酸(HNO₃)。海水空白:Elemental Scientific,10.5% 的超纯 NaCl 溶液,购自 ESI。

铜标准溶液:GBW(E)080122,100 mg/L,购自中国计量科学研究院。铅标准溶液:GBW(E)080129,100 mg/L,购自中国计量科学研究院。锌标准溶液:GBW(E)080130,100 mg/L,购自中国计量科学研究院。镉标准溶液:GBW(E)080119,100 mg/L,购自中国计量科学研究院。

铜、铅、锌、镉混合标准使用液:利用 1% HNO₃ 溶液将 4 种单元素标准溶液采用逐级稀释法按实验测定需要配制成 5 种不同浓度的混合标准溶液,铜、铅、锌浓度分别为 0.100 μg/L,1.00 μg/L,5.00 μg/L,10.0 μg/L,20.0 μg/L,镉浓度分别为 0.010 μg/L,0.100 μg/L,0.500 μg/L,1.00 μg/L,2.00 μg/L。

内标元素混合溶液(10 μg/L):利用 1% HNO₃ 溶液将⁴⁵Sc、¹¹⁵In、²⁰⁹Pb 单元素标准溶液(1 000 mg/L)逐级稀释而成,贮存于聚四氟乙烯瓶中,购自国家标准物质研究中心。

冰醋酸:Suprapur,购自 Merck。氨水:Suprapur,25%,购自 Merck。醋酸铵缓冲溶液:5.0 ± 0.1、6.0 ± 0.1、7.0 ± 0.1,由冰醋酸和氨水混合配制而成。去离子水:电阻率 ≥ 18.2 MΩ ·

cm 的去离子水。海水中痕量元素标准溶液(含铜、铅、镉、锌):GBW(E)080040,购自国家海洋局第二海洋研究所。

1.2 仪器设备

seaFAST:Elemental Scientific 公司研制的带 S400V 全惰性柱塞泵的树脂分离装置,海水预浓缩柱柱长容量 200 μL,树脂材料 NOBIAS chelate-PA1。ICP-MS:ThermoFisher XII 电感耦合等离子体质谱仪。Milli-Q 超纯水机:Millipore 公司。

1.3 样品准备

海水样品取自长江口及其近岸海域,采样时间为 2018 年 5 月 12 日至 18 日。水样采集后经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,约 250 mL 滤液加入 0.5 mL 超纯硝酸固定,使海水样品 pH < 2。采样要求严格按照《海洋监测规范》(GB 17378—2007)^[8]。

1.4 样品预富集

图 1 为 seaFAST 系统示意图,如图 1a 所示,系统包括自动进样器(SC4 DX)、注射系统(S400V,含 S1、S2、S3、S4 四个注射泵)、3 个多通阀(从下到上分别为 V1、V2、V3 阀)。图中:预浓缩柱用于分离富集海水样品中痕量金属元素;去除柱主要用于去除醋酸铵缓冲溶液中的痕量金属元素,降低试剂空白;浅蓝色虚线指示样品的路径图。样品预分离富集主要包括以下 4 个步骤:

(1) 上样:从左边进样针吸取样品,经 V3 充入 V2 阀 7 号(用 V2P7 表示,下同)和 V2P10 中间的 3 mL 定量环。接着,在 S1 控制下去离子水推送着 3 mL 定量环中的样品到达 V1P11, S2 控制下推送着醋酸铵缓冲溶液经过去除柱后到达 V1P5,两者混合后由 V1P4 进入样品预浓缩柱(如图 1b 所示,浅蓝色虚线代表样品,绿色虚线代表去离子水,紫色虚线代表缓冲溶液,深蓝色虚线代表样品和缓冲溶液的混合液)。

(2) 基体冲洗:S2 控制下推送醋酸铵缓冲溶液经过去除柱后到达 V1P5,由 V1P4 进入样品预浓缩柱清洗,并依次经过 V1P1、V1P10 进入废液桶;S1 控制下去离子水由 V2P9 进入 V1P11,在 V1P5 和缓冲溶液混合后由 V1P4 进入样品预浓缩柱清洗,并由 V1P1、V1P10 进入废液桶。

(3) 反向洗脱:S3 控制下推送洗脱液由 V1P1 进入预浓缩柱,然后由 V1P4 流出,经 V1P3 进入

V3P4 和 V3P5 后,通过进样针收集待测;S4 控制下推送洗脱液由 V1P5 进入去除柱,然后由 V1P8 流出,经 V1P10 进入废液桶(如图 1c 所示,红色虚线代表预浓缩柱的洗脱液,橘色虚线代表去除柱的洗脱液)。

(4) 柱子再生: S1、S2 分别控制去离子水、醋

酸铵缓冲溶液在 V1P5 混合后,由 V1P4 进入样品预浓缩柱,平衡柱子内部环境的 pH(如图 1d 所示,绿色虚线代表去离子水,紫色虚线代表缓冲溶液,棕色虚线代表去离子水和缓冲溶液的混合液)。

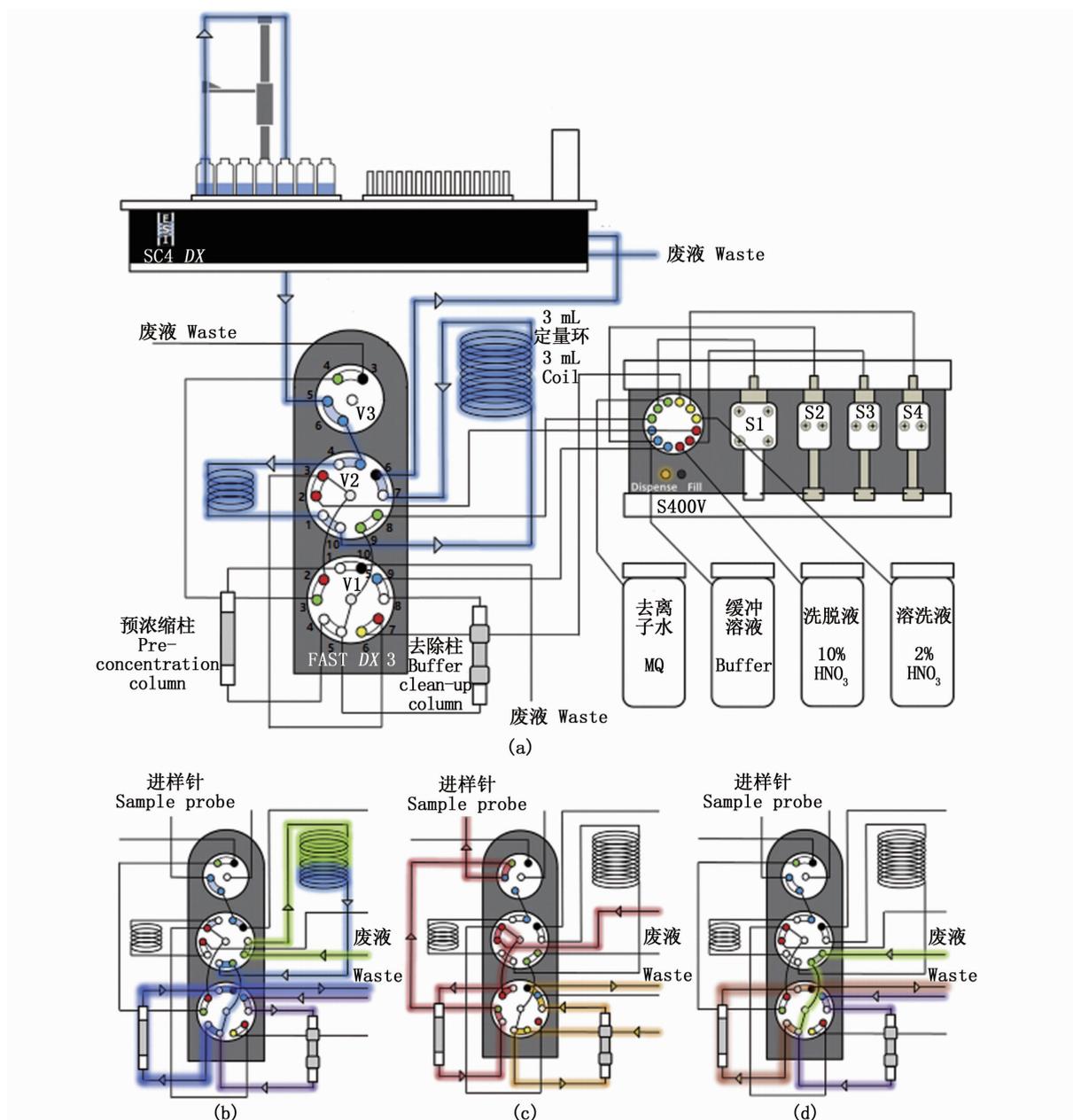


图 1 seaFAST 系统运行示意图(修改自 Rapp)

Fig. 1 Schematic set-up of seaFAST system(modified from Rapp)

1.5 ICP-MS 工作条件

1.5.1 仪器工作参数

ICP-MS 工作参数的优化由人工调谐得到,保

持低水平的氧化物离子和双电荷离子, ($^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$) < 0.03, ($^{138}\text{Ba}^{++} / ^{138}\text{Ba}$) < 0.03。具体优化参数见表 1。

1.5.2 同位素的选择

质谱分析过程中潜在的质谱干扰非常复杂^[9],针对不同的样品基质选择待测元素的同位素能最大程度地避开分析过程中的多种质谱干扰,提高分析结果的准确性。考虑到海水基体中有大量的钠(Na)、镁(Mg)、钙(Ca)离子,预处理后仍会有少量残留,在分析过程中,容易形成⁴⁰Ar²³Na⁺、⁴⁰Ar²⁴Mg⁺等分子离子,对⁶³Cu(丰度为69.17%)和⁶⁴Zn(丰度为48.89%)的测定带来干扰,因此本文在目标元素同位素选择方面遵循干扰小和灵敏度高的原则,而不是同位素丰度大的原则,各待测元素的所选同位素及其丰度分别为⁶⁵Cu(30.91%)、⁶⁶Zn(27.81%)、¹¹¹Cd(12.86%)、²⁰⁸Pb(52.38%)。

表1 ICP-MS 的操作条件

Tab.1 Operating conditions of ICP-MS

调谐参数 Tuning parameter	取值 Value
提取透镜电压 Extraction/V	-110.0
透镜1 Lens 1/V	-1 180
透镜2 Lens 2/V	-80.0
聚焦透镜 Focus/V	12.0
偏转透镜 D1/V	-43.1
偏转透镜 D2/V	-14.0
极杆补偿 Pole bias/V	-1.0
六级杆补偿 Hexapole bias/V	-1.5
雾化器流速 Nebuliser/(L/min)	0.98
透镜3 Lens 3/V	-195.3
功率 Forward power/W	1 300
ICP 水平位置 Horizontal	65
ICP 垂直位置 Vertical	425
采样深度 Sampling depth	120

1.5.3 内标元素的选择

质谱长时间测定会导致待测元素的氧化物及基体颗粒在锥体沉积造成锥孔内径变小,降低待测离子流的传输效率,使得待测元素的响应信号发生漂移,产生基体效应^[9-11]。内标元素的加入可以改善分析信号的稳定性。内标元素的选择应与待测元素有相近的电离能、相近的分子量、相近的化学性质和相近的熔沸点,这样可以补偿电离过程的影响、扩散过程的影响、原子化过程的影响和蒸发过程的影响,因此多元素的测定需要选择多内标元素来均衡所有待测元素的质

谱行为^[2]。基于以上考虑,选择了覆盖不同质量段并且与目标元素位置相近的⁴⁵Sc、¹¹⁵In和²⁰⁹Bi为混合内标元素。

2 结果与讨论

2.1 样品预富集条件

2.1.1 调节混合液的 pH

已有研究^[12-14]表明,树脂 NOBIAS 在富集海水中的金属元素(Cu、Zn、Cd 和 Pb)时,样品 pH 是影响螯合富集效率的主要因素:当 pH 在 4.0 附近,树脂上的功能基团对目标元素的吸附性能大大降低,目标金属元素的回收率也会降低;当 pH 在 7.0 附近时,海水中盐分基体去除效果降低,内标信号会有所抑制;样品 pH 在 5.0 ~ 6.0 的范围内,才会具有稳定的回收率。在本次研究中,选用的东海区近岸海水样品现场采集过滤固定后 pH < 2,样品酸化后,水体中的碳酸盐离子将以 H₂CO₃ 和溶解性 CO₂ 为主,并且在实际存在的开放体系下,H₂CO₃ 和溶解性 CO₂ 逐渐变成与大气相平衡的固定数值,pH 趋于稳定。而后海水样品需要与缓冲溶液混合后才能加载到树脂柱上进行分离富集,为了保证混合液体的 pH 在合适的范围内,需要利用 S1、S2 的流速控制海水样品和缓冲溶液的混合比例。为了避免海水样品在 pH > 2 时变成胶体,从而影响到树脂的分离富集效果^[6],需要缩短海水样品 pH 的调节时间,固定 S1 流速在最高值(2 600 μL/min),调节 S2 流速:当 S2 流速低时,混合液中缓冲溶液的比例低,混合液 pH 偏低,当 S2 流速增大时,混合液中缓冲溶液的比例增加,混合液的 pH 升高。本次研究中,配制了 pH 为 5.0 ± 0.1、6.0 ± 0.1、7.0 ± 0.1 的 3 种缓冲溶液,通过调节 S2 流速,混合液的 pH 见表 2。

通过本次实验结果可以看出:为了满足混合液 pH 在 5.0 ~ 6.0 的范围内,缓冲溶液的 pH 需要控制在 6.0 ~ 7.0;因为缓冲溶液还具有清洗树脂柱表面上残留海水盐分基质的作用,pH 需要控制在 5.0 ~ 6.0,综合考虑后缓冲溶液的 pH 需要控制在 6.0 附近,此时 S2 的流速范围可以在 400 ~ 1 000 μL/min 之间。出于节约试剂等综合考虑,选择 S2 的流速为 400 μL/min。

表 2 不同流速下混合液的 pH

Tab. 2 pH value of mixed solution at different flow rates

S1 流速 S1 flow rate/ ($\mu\text{L}/\text{min}$)	S2 流速 S2 flow rate/ ($\mu\text{L}/\text{min}$)	混合液 pH Sample-buffer mix pH			
		缓冲溶液 Buffer pH = 5.0 \pm 0.1		缓冲溶液 Buffer pH = 6.0 \pm 0.1	
2 600	100	4.00	4.57	5.38	
	200	4.17	4.82	5.74	
	300	4.25	4.94	5.92	
	400	4.30	5.02	6.06	
	500	4.35	5.07	6.16	
	600	4.38	5.11	6.23	
	700	4.41	5.15	6.30	
	800	4.44	5.18	6.33	
	900	4.46	5.21	6.37	
	1 000	4.48	5.23	6.41	

2.1.2 清洗液体积

由于海水的高盐基体形成的分子离子会对 ICP-MS 分析过程带来严重干扰,富集过程中需要尽量去除样品中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等碱金属、碱土金属和阴离子,因此树脂柱对样品中的目标金属元素吸附后,需以适量的缓冲溶液将残留在树脂柱表面上的干扰物质清洗出来。在本次研究中,选用东海海域海水样品(盐度约 20)与缓冲溶液混合后上柱吸附,然后以不同体积的缓冲溶液(300、500、600、800、1 000 μL)对树脂柱进行清洗,收集清洗后的溶液(最后流出树脂柱的 200 μL 左右),利用 ICP-MS 进行半定量扫描测定,如图 2 所示。结果表明,在清洗液总体积大于 800 μL 时,清洗液中的干扰离子含量较低且变化幅度趋稳。出于节约试剂的考虑,缓冲溶液的清洗体积选择为 800 μL 。

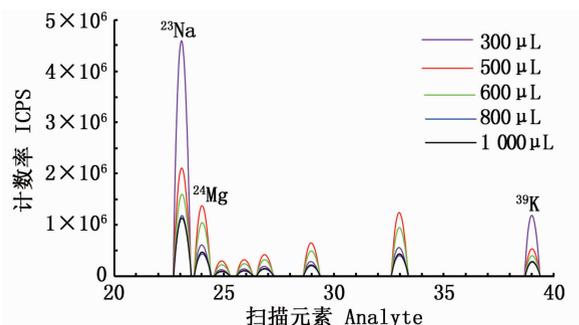


图 2 不同体积清洗液扫描结果

Fig. 2 Scan results of different volumes of cleaning solution

2.1.3 洗脱液的体积和流速

根据已有研究成果^[6-7],利用 10% 的硝酸溶液反冲,可以将树脂柱上吸附的目标金属元素洗

脱下来,为了保证洗脱效率,需要找到合适的洗脱液体积和流速,这里由 S3 控制。选用东海海域海水样品(盐度约 20)为实验对象,通过改变洗脱液的体积和流速,获得加标后的回收率如表 3 所示。

表 3 洗脱液不同体积和流速下的加标回收率

Tab. 3 Recovery at different volumes and flow rates of elution

体积 Volume/ μL	流速 Flow rate/($\mu\text{L}/\text{min}$)	回收率 Recovery/%			
		Cu	Pb	Zn	Cd
200	100	63	76	69	80
	200	54	74	67	77
	600	53	68	62	75
400	100	76	84	73	83
	200	57	84	73	80
	600	53	79	70	80
600	100	84	102	95	100
	200	83	95	93	101
	600	80	90	92	95
800	100	86	101	98	100
	200	86	96	95	95
	600	85	90	92	95
1 000	100	89	99	97	97
	200	87	97	95	98
	600	87	91	94	95

通过实验数据可以看出:4 个目标元素受洗脱液的体积和流速的影响程度存在差异,Cu 和 Zn 的受影响程度较大,Pb 和 Cd 的受影响程度较小,整体上大体积的洗脱液和低的流速可以提高元素的回收率。元素 Cu 的回收率略低于其它元素,对海水进行加热消解预处理后,元素 Cu 的回收率有所升高,这可能与海水中存在微量有机体与 Cu 形成强有机结合态有关^[15],由于有机体含量较低,本次研究中对海水样品不作加热预消解

处理。为了让 4 个元素的回收率同时达到较高的水平,满足同时定量测定的要求,洗脱液(10%的硝酸溶液)的体积不应低于 600 μL ,流速控制在 100 ~ 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。考虑到实际业务化工作中的应用,在满足仪器分析消耗体积的前提下,应尽量控制试剂消耗量和缩短分析时间,推荐的洗脱液(10%的硝酸溶液)的体积为 600 ~ 2 000 μL ,流速控制在 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。本文中洗脱液的体积在 600 μL ,流速控制在 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

2.2 方法的空白、检出限、准确度和精密度

由于实际海水样品的分析响应值(计数率)通常不仅仅是样品中待测物质的分析响应值,还包括其他因素(如试剂中杂质)的分析响应值,如果空白值偏大或不稳定,会影响该分析方法的检测下限,并严重地影响低含量样品分析结果的准确度和精密度。因此,需要确定新方法的空白值的大小及其稳定性。为了获得准确的空白值,选择海水空白(盐度稀释到约 20)代替样品,这样可以保证空白试样与样品的基质基本一致,该海水空白目标元素含量基本为零,避免了在螯合富集

再洗脱过程中增加待测元素的含量。空白试样与样品的分析过程一致,先酸化至 pH 小于 2,然后用缓冲溶液调节 pH 后上柱,洗脱液、柱的清洗和柱子再生步骤与样品处理过程保持一致。对空白试样进行 11 次平行测定,记录⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、¹¹¹Cd和²⁰⁸Pb的离子计数,用测量结果的标准偏差的 3 倍除以各元素的方法灵敏度,即为各元素的方法检出限^[16]。具体结果见表 4。4 个元素的空白值范围为 0.001 ~ 0.559 $\mu\text{g}/\text{L}$,Cu、Pb、Zn 和 Cd 的检出限分别为 0.014 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.002 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.049 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.001 $\mu\text{g}/\text{L}$,要低于原子吸收分光光度法的检出限 Cu 为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Pb 为 0.03 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Zn 为 3.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cd 为 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和阳极溶出伏安法的检出限 Cu 为 0.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Pb 为 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Zn 为 1.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cd 为 0.09 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[8]。用标准海水样品 GBW(E)080040 稀释 10 倍后作为质控样品来判断新方法的准确度和精密度,平行测定 6 次,结果见表 4。可以看出各元素相对误差均控制在 5% 以内,各元素重复测定的相对标准偏差均控制在 3% 以内。

表 4 新方法的检出限、准确度和精密度结果

Tab.4 The detection limit, accuracy and precision of the new method

元素 Element	空白值 \pm 标准偏差 ($n = 11$) Blanks \pm SD	检出限 DL	标准值(25 $^{\circ}\text{C}$) Standard value	实测平均值 Mean	相对误差 Relative error/%	相对标准偏差 RSD/%
Cu	0.122 \pm 0.005	0.014	5.12 \pm 0.409	5.04	1.6	1.4
Pb	0.025 \pm 0.001	0.002	10.20 \pm 0.614	10.60	3.9	2.0
Zn	0.559 \pm 0.016	0.049	71.60 \pm 3.070	73.10	2.1	2.4
Cd	0.001 \pm 0.000 2	0.001	1.02 \pm 0.061	1.04	2.0	1.8

2.3 长江口及其邻近海域的应用

以本研究所建立的分析方法,对 2018 年 5 月长江口及其邻近海域 15 个监测站位的表层水开展了痕量金属元素(Cu、Pb、Zn 和 Cd)的分析,15 个海水样品的盐度范围为 0.156 ~ 20.883。针对每一份海水样品,同步采用了原子吸收法(AAS)分析元素 Cu、Pb、Cd,伏安极谱法(ASV)分析元素 Zn^[8],以及利用 ICP-MS 直接分析稀释 10 倍后的海水样品,其中新方法和原吸法的分析结果统计见表 5。

对表 5 中数据进行分析可以看出,4 个元素的数值范围与历史监测数据范围基本一致^[17],并且两种方法之间均存在较好的线性关系,线性相关性均高于 0.900。对每个元素两组数据开展配

对样本的 T 检验^[18],在显著性水平为 0.05 时,每个元素的两组数据均值不存在显著差异。海水样品盐度范围较广,同时说明了新方法的稳定性不受盐度的影响,适用于河口区及近岸海域的海水样品中痕量金属元素的监测分析。

ICP-MS 直接分析稀释 10 倍后的海水样品,工作曲线是采用基体匹配外标法,分析结果表明:受基体干扰和稀释影响大部分海水样品的目标元素信号太低无法检测;元素 Cu 的仪器响应信号与盐度呈现出正相关性,检测结果与其它两种方法结果存在明显差异,表明基于稀释方法无法有效地消除基体对测定结果的干扰。针对海水中低含量的重金属元素,利用 ICP-MS 进行分析时,采用基体分离法进行预处理要比直接稀释

法有效。

表 5 本方法与海洋监测规范中标准方法的分析结果对比

Tab. 5 Detection results of metals in seawater by this method and AAS/ASV

样品 Sample	盐度 Salinity	铜 Cu/($\mu\text{g/L}$)		铅 Pb/($\mu\text{g/L}$)		锌 Zn/($\mu\text{g/L}$)		镉 Cd/($\mu\text{g/L}$)	
		新方法 Method	原吸法 AAS						
1	0.156	1.43	1.57	0.263	0.231	3.15	3.25	0.034	0.037
2	0.159	2.15	2.07	0.316	0.378	2.99	2.76	0.039	0.033
3	0.162	2.34	2.06	0.789	0.849	6.31	6.62	0.059	0.062
4	0.179	0.086	*	0.373	0.426	5.82	6.28	0.058	0.059
5	0.388	1.21	1.22	0.352	0.331	5.10	5.00	0.058	0.063
6	0.757	2.78	2.30	0.587	0.602	1.14	1.43	0.062	0.072
7	0.803	0.752	0.789	0.457	0.390	2.32	2.10	0.015	0.016
8	0.976	2.81	2.50	0.249	0.290	1.71	1.82	0.049	0.044
9	6.344	1.56	1.65	0.286	0.234	3.16	3.30	0.073	0.077
10	6.599	1.02	1.11	0.452	0.485	1.96	2.02	0.031	0.040
11	10.370	0.226	0.235	0.285	0.218	4.21	4.14	0.025	0.020
12	15.131	0.224	0.242	0.798	0.792	3.42	3.36	0.053	0.076
13	15.995	0.623	0.539	0.575	0.589	1.52	1.73	0.054	0.048
14	19.803	2.26	2.39	0.286	0.330	1.46	1.32	0.063	0.067
15	20.883	0.145	*	0.657	0.667	6.22	6.23	0.075	0.073
相关系数($n=15$)		0.986		0.976		0.994		0.929	

注: * 代表未检出

Notes: * below the detection limits

3 结论

结合 ICP-MS 工作条件的优化,对自动化的树脂分离富集装置开展了应用研究,主要结论如下:

(1)在自动化装置应用方面,当 $\text{pH} < 2$ 的海水样品与醋酸铵缓冲溶液 ($\text{pH} = 6.0 \pm 0.1$) 分别以 $2\ 600\ \mu\text{L}/\text{min}$ 和 $400 \sim 1\ 000\ \mu\text{L}/\text{min}$ 的速率混合,混合液可以满足树脂吸附的最佳 pH 条件;醋酸铵缓冲溶液作为清洗液,体积不低于 $800\ \mu\text{L}$ 时,可以保证预富集柱中的碱金属、碱土金属、阴离子有效去除;洗脱液的体积和速率会影响目标元素的加标回收率,在洗脱体积超过 $600\ \mu\text{L}$ 、洗脱速率不超过 $200\ \mu\text{L}/\text{min}$ 时,可以同时获得稳定的回收率,满足定量分析的要求。

(2)自动化装置与 ICP-MS 联用建立的新方法,目标元素 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的检出限分别为 $0.014\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.002\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.049\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.001\ \mu\text{g/L}$,优于原子吸收分光光度法和阳极溶出伏安法的检出限。通过对标准物质进行分析,新方法表现出较高的准确度和精密度;新方法在长江口及其邻近海域的应用结果表明,与海洋监测规范中标准方法的分析结果没有显著性差异,表明该

方法稳定性较强且不受盐度影响,可以应用于河口区及近岸海域痕量金属元素的分析。

参考文献:

- [1] 冯士筵,李凤岐,李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 115-116.
FENG S Z, LI F Q, LI S J. An introduction to marine science[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 115-116.
- [2] 王美玲,朱常桂,ITO M. 高盐试样中金属离子的固相萃取分离和测定[J]. 核动力工程, 2007, 28(s2): 95-98.
WANG M L, ZHU C G, ITO M. Determination of trace elements in high saline samples after solid phase extraction [J]. Nuclear Power Engineering, 2007, 28(s2): 95-98.
- [3] 黄志勇,陈发荣,沈金灿,等. 用同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定海水中的痕量铅[J]. 质谱学报, 2003, 24(2): 337-342.
HUANG Z Y, CHEN F R, SHEN J C, et al. Determination of trace lead in seawater using isotope dilution by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [M]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2003, 24(2): 337-342.
- [4] BILLER D V, BRULAND K W. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PAI resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Marine

- Chemistry, 2012, 130-131; 12-20.
- [5] 梁杰, 何会军, 麻洪良, 等. NOBIAS PA1 螯合树脂富集-ICP-MS 定量测定近海水体中的稀土元素[J]. 海洋科学, 2017, 41(10): 58-66.
- LIANG J, HE H J, MA H L, et al. Determination of REEs in the seawater adjacent to China using ICP-MS with a Nobias-chelate PA1 resin[J]. Marine Sciences, 2017, 41(10): 58-66.
- [6] RAPP I, SCHLOSSER C, RUSIECKA D, et al. Automated preconcentration of Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co, and Mn in seawater with analysis using high-resolution sector field inductively-coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 976: 1-13.
- [7] TAKANO S, TANIMIZU M, HIRATA T, et al. Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 784: 33-41.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.4—2007 海洋监测规范第4部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB 17378.4-2007 The specification for marine monitoring-part 4: seawater analysis[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [9] 殷学博, 王晓媛, 李三忠, 等. 电感耦合等离子体质谱测定海水中的锂、铷、钡、锶[J]. 海洋科学, 2013, 37(10): 86-89.
- YIN X B, WANG X Y, LI S Z, et al. Determination of Li, Rb, B and Sr in seawater by ICP-MS[J]. Marine Sciences, 2013, 37(10): 86-89.
- [10] 刘瑶, 宋金明, 林强, 等. 离线固相萃取螯合富集分离-ICP-MS 测定海水中的稀土元素[J]. 海洋科学, 2017, 41(9): 34-40.
- LIU Y, SONG J M, LIN Q, et al. Determination of trace rare earth elements in seawater by ICP-MS with solid-phase extraction treatment off-line[J]. Marine Sciences, 2017, 41(9): 34-40.
- [11] 王丹红, 林建杰, 蔡春平, 等. 在线分离富集-ICP-MS 法直接测定海水中痕量稀土元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 773-776.
- WANG D H, LIN J J, CAI C P, et al. Determination of trace rare earth element in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with online separation and enrichment technique[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(7): 773-776.
- [12] LAGERSTRÖM M E, FIELD M P, SÈGURET M, et al. Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater; Application to the GEOTRACES program[J]. Marine Chemistry, 2013, 155: 71-80.
- [13] 母清林, 方杰, 余运勇, 等. 在线稀释/预浓缩-电感耦合等离子体质谱法分析海水中 11 种痕量元素[J]. 分析化学, 2015, 43(9): 1360-1365.
- MU Q L, FANG J, SHE Y Y, et al. Determination of trace metals (Cr, Mo, Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Ni, V, Co) in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line injection technique[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(9): 1360-1365.
- [14] TAKANO S, TANIMIZU M, HIRATA T, et al. A simple and rapid method for isotopic analysis of nickel, copper, and zinc in seawater using chelating extraction and anion exchange[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 967: 1-11.
- [15] 吕海燕, 王正方, 傅和芳, 等. 浙江西沪港重金属铜的配位容量和形态分析[J]. 海洋学报, 2003, 25(3): 47-52.
- LÜ H Y, WANG Z F, FU H F, et al. Investigation of heavy metal copper complexing capacity and forms in the Xihu Harbour of Zhejiang, China[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2003, 25(3): 47-52.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. JJF 1159-2006 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. JJF 1159-2006 Calibration specification for quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometers[S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2007.
- [17] 谭赛章, 孙亚伟, 可愚, 等. 长江口及其邻近海区主要化学要素基线值变化特征[J]. 上海海洋大学学报, 2017, 26(1): 94-102.
- TAN S Z, SUN Y W, KE Y, et al. Variation characteristics of parameters baseline values for the Changjiang Estuary and its adjacent areas[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2017, 26(1): 94-102.
- [18] 赖国毅, 陈超. SPSS 17.0 中文版常用功能与应用实例精讲[M]. 北京: 电子工业出版社, 2010: 168-172.
- LAI G Y, CHEN C. The common function and application examples of SPSS 17.0[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2010: 168-172.

Determination of trace metals in seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after pre-concentration using an automated system

TAN Saizhang^{1,2}, ZHANG Haofei^{1,2}, WU Kangkang^{1,2}, KE Yu^{1,2}, LIU Caicai^{1,2}

(1. East China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration, Shanghai 200206, China; 2. Key Laboratory of Integrated Marine Monitoring and Applied Technologies for Harmful Algal Blooms, Shanghai 200206, China)

Abstract: In this study, we present an analytical approach which uses an automated pre-concentration device (seaFAST) with accurate volume loading and in-line pH buffering of the sample prior to loading onto the chelating resin (NOBIAS chelate-PA1) and subsequent simultaneous analysis of copper (Cu), lead (Pb), zinc (Zn) and cadmium (Cd) by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The available system extracts the trace metals from the seawater onto a chelation resin column, when the seawater sample $\text{pH} < 2$, mixed with the buffer solution of ammonium acetate with $\text{pH} (6.0 \pm 0.1)$ in a certain volume ratio (13:2 ~ 13:5). And the resin can be washed with the buffer solution of ammonium acetate no less than $800\mu\text{L}$, which can effectively remove alkali metals, alkaline-earth metals, anions, etc. The four target elements can achieve high recovery at the same time when the resin eluted by 10% nitric acid which is no less than $600\mu\text{L}$ at the rate of $200\mu\text{L}/\text{min}$. The detection limits of this method were $0.014\mu\text{g}/\text{L}$ (Cu), $0.002\mu\text{g}/\text{L}$ (Pb), $0.049\mu\text{g}/\text{L}$ (Zn), $0.001\mu\text{g}/\text{L}$ (Cd). The analytical technique has advantages of high automation and small volume of reagents and samples. There is no significant difference of the analytical results, which is the trace metals in seawater of Changjiang Estuary and its adjacent areas, between this method and the one of the specification for marine monitoring. It shows that this method is stable and not affected by salinity. It is suitable for the analysis of trace metals in the estuary and its adjacent areas.

Key words: resin; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; seawater; trace metal