

# 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

黄志勇<sup>1,3</sup>, 陈发荣<sup>1</sup>, 沈金灿<sup>1</sup>, 庄峙厦<sup>1,4</sup>, 王小如<sup>1,4\*</sup>, Frank S. C. Lee<sup>2</sup>

(1. 厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 香港浸会大学化学系, 香港;

3. 集美大学生物工程学院, 福建 厦门 361021;

4. 国家海洋局第一研究所, 山东 青岛 266061)

**摘要:** 5-磺基-8-羟基喹啉用作微柱流动注射在线分离、富集和电感耦合等离子体质谱分析流程中的螯合剂, 与铅反应生成铅螯合物被硅酸镁吸附剂吸附, 实现痕量铅的分离、富集。对联用系统的参数如螯合剂用量、淋洗条件、洗脱条件和进样量等进行最优化, 测定标准水样和加标海水的铅回收率分别为 101% 和 97.9%, 相对标准偏差为  $\pm 0.98\%$ , 检测限为  $0.204 \mu\text{g/L}$ 。可应用于生物、环境等高盐样品中铅的在线分离测定。

**关键词:** 质谱学; 痕量铅测定; 电感耦合等离子体质谱; 海水; 微柱流动注射; 同位素稀释

**中图分类号:** O 657.63; P 734.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)02-337-06

微柱流动注射 (MFI) 与电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 联用技术, 常用于在线富集、分离和测定海水中的微量铅<sup>[1,2]</sup>, 该联用技术可避免因海水中大量的可溶性盐造成 ICP-MS 的炬管、采样锥等沉积堵塞而使信号不稳定问题。常规的 MFI-ICP-MS 测量方法均采用峰面积或峰高直接进行外标法或内标法定量, 此法常因峰缺陷或峰变形等产生误差, 而采用同位素稀释法进行测量, 则可获得准确的结果。

本工作拟利用铅与 5-磺基-8-羟基喹啉在一定的 pH 条件下具有良好的螯合作用及螯合物在吸附柱中有一定的富集能力 (富集因子 26)<sup>[3]</sup>, 希望通过用微柱吸附铅与 5-磺基-8-羟基喹啉生成的螯合物实现分离、富集样品中的痕量铅, 用 MFI-ICP-MS 在线测定海水中的微量铅, 并对体系的 pH 值、淋洗和洗脱等实验参数进行

最优化, 达到建立灵敏、准确和实用的痕量铅测定方法的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

#### (1) 主要仪器

ICP-MS: HP4500 series300 型, 美国 Agilent 公司产品; ISIS (Integrated sample introduction system) 流动注射装置, 美国 Agilent 公司产品。

微柱: 内径 3 mm, 长 50 mm 的聚四氟乙烯 (Teflon) 管, 内填充硅酸镁盐等吸附剂, 两端装填有玻璃棉, 再用 Teflon 管 ( $\Phi 5 \text{ mm}$ ) 与流动注射系统相连, 30 r/min 的流速为 3 mL/min。所有连接的管线应尽可能短, 以减少死体积。

#### (2) 主要试剂

收稿日期: 2002-11-22

基金项目: 福建省中药标准化项目 (2000F001); 建泽泻 GAP 重大项目 (2002Y024) 和科技部中药重中之重项目 (99-929-02-13)

作者简介: 黄志勇 (1963~), 男 (汉族), 福建永春人, 在读博士, 副教授, 原子光谱质谱专业

E-mail: zhyhuang@jnu.edu.cn

\* 通信作者: 王小如, 教授, 电话: 0592-2186401, E-mail: xrwang@xmu.edu.cn



铅同位素标准物质 (SRM 981) 和富集铅同位素稀释剂 (SRM 982) (美国国家标准局): 均经优级纯  $\text{HNO}_3$  溶解后配制而成; 1 000 mg/L 铊 (Tl) 标准储备液 GSB G62070-90(8101): 国家钢铁材料测试中心提供; 0.1% 5-磺基-8-羟基喹啉 (8-HQS) (纯度 98%, Acros, USA): 直接用超纯水溶解配制; 实验所用的试剂均采用优级纯或分析纯试剂; 超纯水 ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ): 由 Minipore 装置制得。

海水取自厦门大学附近海域, 取回后即过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜, 使用时调节 pH 为中性。

### 1.2 ICP-MS 工作条件

以  $10 \mu\text{g/L}$  的 Li, Y, Ce, Tl 混合标准溶液对仪器条件进行了最优化, 最优化参数列于表 1。

### 1.3 实验方法

联用系统各部分的管线示于图 1。由于 ISIS

系统只提供双泵两个六通阀的装置, 为完成富集、淋洗、洗脱和冲洗步骤, 实验利用了仪器本身的蠕动泵作为第三个泵。流动注射系统的操作程序和参数列于表 2。系统操作过程由四个步骤组成, 首先由泵 1 将样品、5-磺基-8-羟基喹啉和酸度调节剂泵入混合器中混合再进入微柱进行富集; 第二步, 泵 2 将淋洗液水泵入柱中进行淋洗, 去除基体物质; 第三步, 利用仪器系统的蠕动泵 (泵 3) 将酸洗脱液泵入洗脱吸附在柱中的铅螯合物并导入 ICP-MS 中进行铅的分析; 第四步, 泵 2 将淋洗液水泵入柱中将残留在柱中的酸洗脱液冲洗干净使柱呈中性。

取一定量的海水, 加入铅的同位素稀释剂 SRM 982 及内标元素 Tl, 用  $6 \text{ mol/L}$  氨水或 2%  $\text{HNO}_3$  调节溶液的 pH 至 7 左右或进行在线调节, 按表 2 设定的分析程序测定铅 208 和 206 同位素的比值。

表 1 ICP-MS 的仪器工作条件及参数

Table 1 Instrumental conditions and data acquisition parameters of ICP-MS

参 数 (Parameters)	数 值 (Value)
射频功率	(RF power) 1 200 W
采样深度	(Sampling depth) 6.8 mm
等离子气	(Plasma gas) 16 L/min
辅助气	(Auxiliary gas) 1.0 L/min
载气	(Carrier gas) 1.0 L/min
雾化器	(Nebulizer) Concentric
雾化室	(Spray chamber) 玻璃, 双通道
采样锥直径	(Diameter of sampler cone) 0.8 mm
截取锥直径	(Diameter of skimmer cone) 0.4 mm
获取数据类型	(Acquisition mode) 同位素比值分析
获取点数/质量数	(Points/mass) 1
扫描次数	(No. of sweeps) 1 000
驻留时间/206	(Dwell time/206) 10 ms
驻留时间/208	(Dwell time/208) 5 ms
总获取时间/重复	(Total acquisition time/replicate) 24.5 s
重复次数	(No. of replicates) 1

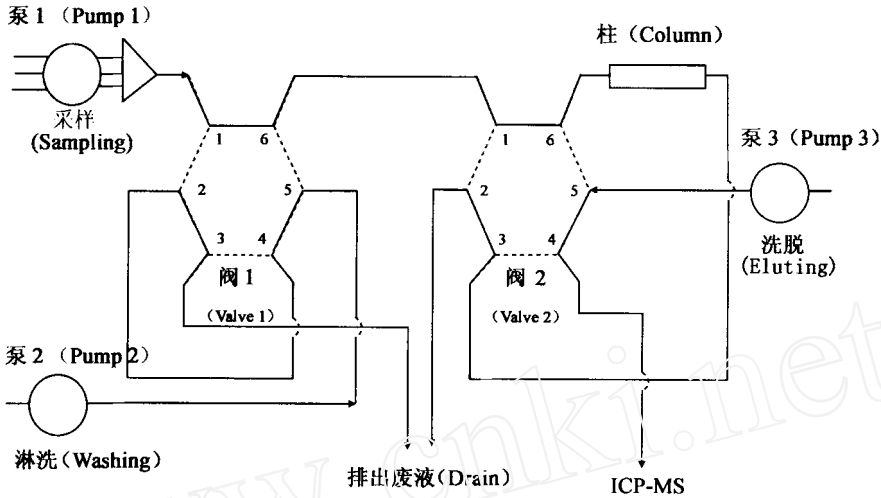


图 1 流动注射分析示意图

“—”——采集状态; “...”——注入状态

Fig 1 Sketch of flow injection analysis

“—”——Loading; “...”——Injection

表 2 流动注射操作程序及参数

Table 2 Manipulation and operational parameters of FI system

步骤 (Step)	t/s	u/(r · m · min <sup>-1</sup> )		阀位		说明 (Description)
		泵 1 (Pump 1)	泵 2 (Pump 2)	阀 1 (Valve 1)	阀 2 (Valve 2)	
1	60	30	0	采集(Loading)	采集(Loading)	样品在柱中进行富集
2	80	0	30	注入(Inject)	采集(Loading)	淋洗除去柱中基体
3	150	0	0	注入(Inject)	注入(Inject)	洗脱
4	30	0	30	注入(Inject)	采集(Loading)	冲洗微柱呈中性

## 2 结果与讨论

### 2.1 MFI-ICP-MS 中铅的同位素稀释测定方法

测量同位素比值的同位素稀释法, 不是根据被测元素的某一同位素的绝对量来测量, 而是利用被测元素的两个同位素的相对丰度比, 因而可避免因洗脱峰的峰形欠佳、分析物不能定量被洗脱等造成的误差。

同位素稀释法是由 Rittenberg 等于 1940 年提出, Gest 等和 Hintenberger<sup>[4-6]</sup> 分别作了理论阐述并讨论了一般计算式。其方法是在分析样品中加入已知量的与待测元素的某一同位素相应的富集同位素, 使之与样品成分同位素混合均匀从而改变样品中的待测元素同位素的丰度比, 用质谱法测定混合后样品的同位素比值, 即可确定待测元素在样品中的浓度。

R 为测得的同位素比值(参比同位素/富集

同位素)。由质量守恒定律, 得式(1):

$$R = \frac{N_x \cdot A + N_y \cdot A_s}{N_x \cdot B + N_y \cdot B_s} \quad \text{或} \quad N_x = N_y \cdot \frac{A_s - B_s \cdot R}{B \cdot R - A} \quad (1)$$

式(1)中,  $N_x$ 、 $N_y$  分别为样品中待测元素和所加入的同位素稀释剂相应元素的原子总数;  $A$ 、 $B$  分别为待测元素的参比同位素和与稀释剂富集同位素对应的同位素的天然丰度;  $A_s$ 、 $B_s$  分别为稀释剂中与待测元素的参比同位素相对应的同位素和富集同位素的丰度。

由于样品中待测元素的相对原子量  $M$ 、同位素稀释剂中与待测元素相应元素的相对原子量  $M_s$  已知, 待测元素样品量  $W$ 、 $L$  和加入的同位素稀释剂样品量  $W_s$ 、 $L_s$  可以通过称量获得; 样品中待测元素的含量为  $C$ ,  $\mu\text{g/L}$ ; 稀释剂相应元

素含量为  $C_s, \mu\text{g/L}$ , 已知; 阿伏加德罗常数  $N_A$ ,  $\text{mol}^{-1}$ ; 则:

$$N_x = \frac{C \cdot W \cdot N_A}{M}; N_y = \frac{C_s \cdot W_s \cdot N_A}{M_s} \quad (2)$$

整理式(1)、(2)可得同位素稀释法的定量公式为:

$$C = C_s \cdot \frac{M}{M_s} \cdot \frac{W_s}{W} \cdot \frac{A_s - B_s \cdot R}{B \cdot R - A} \quad (3)$$

式中,  $M$  为样品中待测元素的相对原子量;  $M_s$  为同位素稀释剂中相应元素的相对原子量;  $W$  为待测元素样品量,  $L$ ;  $W_s$  为所加入的同位素稀释剂样品量,  $L$ ; 稀释剂样品相应元素的浓度为  $C_s, \mu\text{g/L}$ 。只要测得  $R$  就可计算出待测元素的浓度  $C, \mu\text{g/L}$ 。

实验用  $10 \mu\text{g/L}$  SRM 982 溶液测定溶液铅的同位素比值, 结果示于图 2。在洗脱时间为  $90 \sim 160 \text{ s}$  内铅的同位素比  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  几乎不变 ( $S_r < 0.5\%$ ), 此时铅的同位素比值只与  $^{208}\text{Pb}$  和  $^{206}\text{Pb}$  的相对丰度有关, 而与铅的浓度大小无关。根据这一特点, 扣除质量歧视效应后便可准确测定溶液的铅同位素比值。

## 2.2 铅螯合作用的适宜酸度范围

铅与 5-磺基-8-羟基喹啉(8-HQS) 的螯合作用受介质酸度的影响。实验用  $6 \text{ mol/L}$  的硝酸或氨水作为酸度调节液来调节螯合溶液的 pH 值, 考察酸度对铅与 8-HQS 螯合作用的适宜酸度范围, 测量流出液 pH 值与峰面积信号强度的变化规律, 结果示于图 3。当  $\text{pH} < 5$  时, 信号强度弱, 这是由于酸度高时, 质子取代溶液中的金属与螯合剂结合形成有机弱酸, 这与文献[3]报导的结果是一致的。但当溶液的 pH 值较大时, 信号强度也较弱, 且峰形变差, 这可能是产生的螯合物不稳定的缘故。本实验采用 pH 为  $6 \sim 9$ 。

## 2.3 淋洗时间

在 ICP-MS 测定中, 虽然基体对铅不产生多原子离子干扰和同量异位素干扰, 但是高含量的可溶性盐将在 ICP-MS 的炬管、采样锥、截取锥及在离子透镜上沉积而影响分析的准确性和稳定性。实验采用水淋洗除去基体的结果表明: 不同的时间淋洗几乎不影响铅的信号强度, 说明铅螯合物在微柱中能被牢固地吸附。实验采用的淋洗步骤是在  $30 \text{ r/min}$  下淋洗  $80 \text{ s}$ 。在此淋洗条件下, 测定了淋洗液中的几种基体元素浓度与海水中的浓度, 并进行比较, 结果列于表 3, 表明大

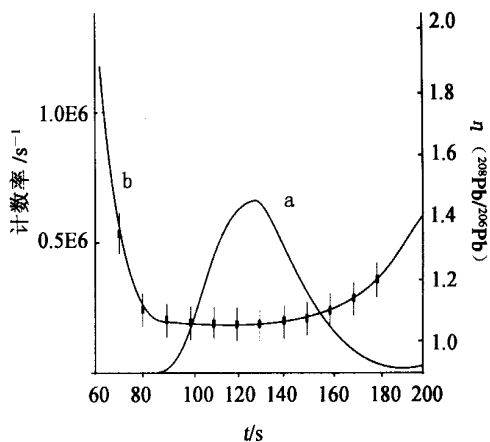


图 2 铅洗出曲线中同位素比值分布图

(用  $10 \mu\text{g/L}$  SRM 982 铅标准溶液和  $0.1\%$  8-HQS 进行试验)

a——铅面积信号与洗出时间的关系;

b——铅同位素比值与洗出时间的关系

Fig 2 Distribution of Pb isotopic ratio in eluting curve

( $10 \mu\text{g/L}$  SRM 982 Pb standard and  $0.1\%$  8-HQS were used)

a——Counts of area v. s. eluting time;

b——Pb isotopic ratio v. s. eluting time

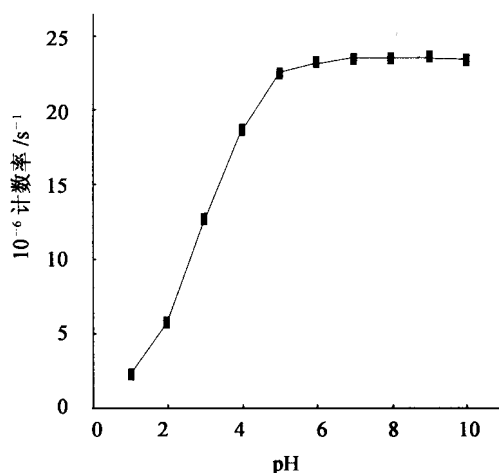


图 3 pH 值对螯合反应的影响

(用  $10 \mu\text{g/L}$  SRM 982 Pb 标准溶液和  $0.1\%$  8-HQS 进行试验)

Fig 3 Effect of pH on the chelating reaction

( $10 \mu\text{g/L}$  SRM 982 Pb standard and  $0.1\%$  8-HQS were used)

部分基体元素都被除去。

表 3 洗脱液和海水中的基体比较

Table 3 Matrix concentration in elute and seawater

元素 (Element)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		脱盐系数 (Desalt efficiency)
	淋洗液 (Eluant)	海水 (Seawater)	
Na	1.544	4.645	3.008
Mg	3.507	853.3	243
K	0.4102	315.2	768
Ca	0.4804	213.3	444
Sr	0.01326	4.686	353

#### 2.4 5-磺基-8-羟基喹啉螯合剂用量的影响

痕量铅要在微柱中被富集, 首先须与 5-磺基-8-羟基喹啉进行螯合, 产生的螯合物被 C18 硅胶吸附在柱中, 因此螯合剂的用量选择必须是使铅的信号强度尽可能的大。考虑到 5-磺基-8-羟基喹啉在水中的溶解性, 实验考察了其质量浓度在 0.01% ~ 0.3% 对铅螯合作用的影响, 结果发现在此浓度范围内铅的信号强度几乎不变。为保证在测定过程中有足够量的螯合剂, 本实验选择在固定流速 (30 r/min) 条件下使用 0.1% 的质量浓度。

#### 2.5 其它条件实验

对流动注射装置调整进样连接方法, 试验进样速度和时间对分析的影响, 发现随着进样速度或进样时间的增加, 铅的信号强度几乎成线性增大。但进样速度太大及进样时间太长, 铅信号出现增幅减缓, 此现象与苏星光等<sup>[3]</sup>的试验结果是一致的。本实验采用转速为 30 r/min, 进样时间为 60 s。

此外, 实验考察了不同硝酸浓度对洗脱的影响, 结果表明当硝酸的浓度大于 2%, 铅的螯合物已基本能被洗脱。实验采用 3% 的硝酸作为洗脱液。

#### 2.6 方法的检测限

用 50 mL 超纯水作为空白, 以铊作为内标元素, 按上述分析方法连续 6 次测定铅同位素比值, 按公式计算方法得到的铅浓度作为空白值, 以 3 倍的相对标准偏差作为铅的检出限, 结果为 0.2038  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 2.7 标准水样和海水中铅的测定

用 50 mL 经处理的海水, 按上述分析方法进行测定并进行加标回收试验。同时取标准水样 0.5 mL 用同样的方法进行测定, 测量结果分别列于表 4 和表 5。

表 4 用同位素稀释流动注射的 ICP-MS 测定海水中铅的结果

Table 4 Concentration of trace Pb in seawater by D-FI-ICP-MS

Pb	$\rho(\text{Pb})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			Y/%
	Add (SRM 981 Pb 标准)	Add (SRM 982 Pb 标准)	测定值 (Found)	
0.9878 ± 0.0387	22.652	28.204	23.1508 ± 0.5897	97.9

表 5 用同位素稀释流动注射 ICP-MS 测定标准水样 (GBW 08607) 中铅的结果

Table 5 Measurement result of certified reference water (GBW 08607) by D-FI-ICP-MS

元素 (Element)	V (样品) /mL	m (RM 982 Pb 标准) Add/ng	$\rho(\text{Pb})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		Y/%	$s_r/\%$
			测定值 (Found)	确认值 (Certified)		
Pb	1	141.02	104.073	103.0	101.0	0.98

### 3 结论

建立了用微柱流动注射在线分离、富集海水中的微量铅, 并用电感耦合等离子体质谱进行同位素稀释分析测量的方法。用所建立的方法测定标准水样和加标海水的回收率分别为 101%

和 97.9%, 相对标准偏差  $s_r < \pm 0.98\%$ , 检测限为 0.204  $\mu\text{g/L}$  ( $3\sigma, n=6$ )。本方法具有准确度高、操作简便等优点, 能有效除去基体物质的干扰, 可应用于生物、环境等高盐样品中铅的在线分离测定。

## 参考文献:

- [1] Willie SN, Lam JWH, Yang L, et al On-line Removal of Ca, Na and Mg From Inodiacetate Resin for the Determination of Trace Elements in Seawater and Fish Otoliths by Flow Injection ICP-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 447: 143~ 152
- [2] Dirce Pozebon, Valder Luiz Dressler, Adilson José et al Comparison of the Performance of FI-ICP-MS and FI-ETV-ICP-MS Systems for the Determination of Trace Elements in Sea Water [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 438: 215~ 225
- [3] 苏星光, 张寒崎, 梁 枫, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中镉铜铅的在线富集预处理[J]. *分析测试学报*, 1999, 18(4): 32~ 35
- [4] 杨朝勇, 庄峙厦, 谷 胜, 等. 同位素稀释法电感耦合等离子体质谱在痕量元素分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2001, 20(2): 87~ 92
- [5] Jarvis KE, Gray AL, Houk RS 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997, 10
- [6] Hintenberger H. Electromagnetically Separated Mass Spectrometry (M L Smith, Ed) [M]. Butterworths London 1956, 177

## Determination of Trace Lead in Seawater Using Isotope Dilution by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

HUANG Zhi-yong<sup>1,3</sup>, CHEN Fa-rong<sup>1</sup>, SHEN Jin-can<sup>1</sup>,  
ZHUANG Zhi-xia<sup>1,4</sup>, WANG Xiao-ru<sup>1,4</sup>, Frank S. C. LEE<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, The Key Laboratory of Analytical Science of Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Hong Kong, China;

3. College of Bioengineering, Jinan University, Xiamen 361021, China;

4. First Institute Oceanography, S. O. A., Qindao 266061, China)

**Abstract** The chelating reaction of lead with 8-hydroquinoline-5-sulfonic acid (8-HQS) is used for measuring trace lead in seawater. The detection limits of this method estimated with  $3\sigma$  of the procedure blank is  $0.204 \mu\text{g/L}$ . The recovery of spiked Pb standard in seawater is 97.9%. The relative standard deviation ( $s_r$ ) is  $\pm 0.98\%$ . The certification reference water (GBW 08607) is used to assess the accuracy of this method. The result is in good agreement with the certified value and the recovery is 101%. The parameters of the hyphenated technique, such as the concentration of 8-HQS, sample loading time and speed, washing time, eluent acid concentration and instrumental parameters of MFI-ICP-MS are optimized. This method can be recommended to determine the trace lead concentration in high salt matrix of samples.

**Key words** mass spectrometry; determination of trace lead; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); seawater; micro-flow injection (MFI); isotope dilution (ID)