

文章编号: 0254-5357(2015)03-0302-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.03.007

电感耦合等离子体发射光谱法测定西藏日多温泉地热水中 11 种主次量元素

王 祝^{1,2}, 李明礼^{1,2}, 邵 蓓^{1,2}, 卓玛曲西^{1,2}, 姜贞贞^{1,2}, 刘高令^{1,2}, 多 吉³

- (1. 西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室, 西藏 拉萨 850033;
2. 国土资源部拉萨矿产资源监督检测中心, 西藏 拉萨 850033;
3. 西藏自治区国土资源厅, 西藏 拉萨 850000)

摘要: 西藏地热水的矿化度普遍较高, 矿物质种类丰富, 本文建立了采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 同时测定西藏日多温泉地热水中 11 种主次量元素 (钾钠钙镁硅硼锂锶砷铁和硫酸根) 的分析方法。使用双向观测模式可确保不同浓度元素的同时检出, 且地热水采用 1% 硝酸介质保存, 在 5 周时间内 11 种元素含量的测定值基本稳定。方法检出限为 0.0006 ~ 0.0162 mg/L, 加标回收率为 95.5% ~ 105.8%, 精密度 (RSD, $n=10$) 均小于 6%, 实际水样的测试结果与传统方法基本吻合。本方法为西藏温泉的水文地球化学研究提供了大量可靠的数据。

关键词: 地热水; 主次量元素; 电感耦合等离子体发射光谱法; 保存介质; 保存时间; 硝酸

中图分类号: P641; O657.31 **文献标识码:** B

地热水是地下水在长期运动过程中吸收地球内部的热能而形成的, 由于温度及压力对水溶解性能的影响, 一般具有矿物质种类丰富及矿化度普遍较高的特点, 含有一些特殊的化学成分、气体、放射性物质及微量元素等, 常见的是富含无机盐的水溶液, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等离子分布最为广泛, 它们的含量约占地热水中离子总数的 90% 以上。

地热水的检测方法主要参考 DZ/T 0064《地下水水质检验方法》及 GB/T 8538《饮用天然矿泉水检验方法》采用火焰原子吸收光谱法、滴定法、分光光度法、离子色谱法等进行分析, 主要缺点是一份试样溶液不能同时测定多种元素, 分析步骤繁杂。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 在地表水、地下水、矿泉水及卤水等水质检测中得到了广泛应用^[1-6], 用于测定地热水在 20 世纪 80 年代已有报道, 如孔令仙等^[7]测定地热水中稀土和难熔金属元素钽铌钨钨钨钨钨, 认为地热水中碱金属、碱土金属和有机试剂酒石酸的存在对待测元素谱线强度

存在影响。谢小凤等^[8]应用 ICP-OES 法直接测定地热温泉水样中的 7 种元素 (钾钠钙镁硅硼), 基体干扰无或很小。陈国娟^[9]将地热水样品用浓硝酸酸化混匀后用 ICP-OES 直接测定 8 种微量元素 (铁锰锂铜铅锌镉铬), 此法线性范围宽、检出限低并具有较好的准确度和精密度。

西藏地处藏南-滇西高温地热带, 属于地中海-喜马拉雅地热带的一部分, 地热显示区内水热活动强烈, 地热水矿化度普遍较高^[10-11], 除了常见的地热水标志性元素外, 研究发现西藏地区地热水中的锶、砷、铁、硫酸根含量也普遍偏高。因此本文以日多温泉地热水为研究对象, 在前人研究基础上增加了该区地热水中的 4 个代表性元素 (锶砷铁和硫酸根), 建立了 ICP-OES 直接测定地热水中 11 种主次量元素 (钾钠钙镁硅硼锂锶砷铁和硫酸根) 的分析方法。另外, 针对西藏地区高海拔低气压的测试环境, 试验并确定了仪器的最佳工作条件, 讨论了 ICP-OES 法测定地热水中的硫酸根的可行性, 研究了保存介质和保存时间对待测元素稳定性的影响。

收稿日期: 2014-09-19; 修回时期: 2015-05-11; 接受时期: 2014-05-20

基金项目: 国土资源部公益性基金项目 (201211035)

作者简介: 王祝, 硕士, 工程师, 主要从事岩矿分析及质量管理工作。E-mail: wang.zhu825@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),采用十字交叉雾化器,轴向、径向双向观测模式,经高海拔低气压条件下(海拔 3700 m)多次试验和优选,确定了仪器最佳工作条件为:功率 1350 W,冷却气流量 15.0 L/min,辅助气流量 0.20 L/min,雾化气流量 0.67 L/min,进样量 1.50 mL/min,雾化器压力 105 kPa,积分时间 2~10 s。

1.2 主要试剂

硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$):优级纯;盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$):优级纯。

多元素混合标准储备溶液:选用相应浓度的有证混合标准溶液、单标溶液,并稀释至所需浓度;也可自行配制单元素标准储备溶液并混合成多元素标准储备溶液。本研究采用的多元素混合标准储备溶液如下。

标液 1:As、B、Fe、Li、Sr,浓度均为 100 mg/L;标液 2:K、Na、Ca、Mg,浓度均为 500 mg/L;标液 3:SiO₂,浓度为 200 mg/L;标液 4:SO₄²⁻,浓度为 1000 mg/L。各标液的介质均为 5% 硝酸。

实验用水:去离子水。

1.3 样品采集及处理

本研究测定用的地热水样品采集于西藏拉萨市墨竹工卡县日多温泉,地热水泉口温度 82℃,矿化度 1200 mg/L。采样容器采用高聚乙烯塑料瓶,样品采集为原样、硝酸酸化样、盐酸酸化样。硝酸酸化样为以容积为 1 L 的塑料瓶采集地热水样后,在采样现场加入 10 mL 硝酸,使得样品酸度<2。盐酸酸化样为容积为 1 L 的塑料瓶采集地热水样后,在采样现场加入 10 mL 盐酸,使得样品酸度<2。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

不同类型地热水中各成分的含量均有所差异,Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪具有双向观测模式,在实际样品测试中可根据信号强度选择恰当的观测模式。为了保证较高的灵敏度和尽量宽的线性范围,本方法通过试验对比选择了灵敏度高、干扰少的谱线作为分析谱线,并采用了不同的观测模式。各待测元素分析波长和观测模式为:As 188.979 nm,轴向;B 249.677 nm,轴向;Ca 317.933 nm,径向;Fe 259.939 nm,轴向;K 766.490 nm,径向;Li 670.784 nm,径向;Mg 279.077 nm,径向;Na

589.592 nm,径向;S 181.975 nm,轴向;Si 251.611 nm,轴向;Sr 407.771 nm,径向。

2.2 方法检出限及测定范围

在选定的仪器条件下,对样品空白进行 10 次连续测定,以 3 倍标准偏差计算出方法的检出限,采用 3 倍检出限作为方法的测定下限,以标准曲线的最高点作为方法测定上限。方法检出限(0.0006~0.0162 mg/L)及测定范围见表 1。在实际样品测试中,如样品中的元素含量超过方法测定上限,可根据实际情况对样品进行稀释。

表 1 方法检出限及检测范围

Table 1 Detection limit and measured range of the elements				
测定元素	标准系列浓度 (mg/L)	相关系数	方法检出限 (mg/L)	测定范围 (mg/L)
As	0,1,5,50	1.0000	0.0102	0.031~50
B	0,1,5,50	1.0000	0.0057	0.018~50
Ca	0,5,50,100,500	0.9992	0.0054	0.017~500
Fe	0,1,5,50	0.9999	0.0006	0.002~50
K	0,5,50,100,500	0.9994	0.0252	0.076~500
Li	0,1,5,50	0.9999	0.0012	0.004~50
Mg	0,5,50,100,500	0.9996	0.0162	0.049~500
Na	0,5,50,100,500	0.9995	0.0162	0.049~500
S(SO ₄ ²⁻)	0,50,200,500	0.9999	0.078	0.24~500
Si(SiO ₂)	0,10,20,100	0.9998	0.0036	0.011~100
Sr	0,1,5,50	0.9999	0.0012	0.0036~50

2.3 方法加标回收率和精密度

分别取日多温泉地热水原样及硝酸酸化样,进行加标回收实验,并计算回收率。由表 2 分析结果可见,硝酸酸化样加标回收率为 95.5%~105.8%,优于原样加标回收率 93.5%~108.0%,说明采用 ICP-OES 对地热水进行测定的方法准确度可以得到保证。

取日多温泉地热水硝酸酸化样,同一实验室同一仪器不同时间对水样测定 10 次,计算各元素含量的相对标准偏差(RSD)。由表 2 分析结果可见,各元素的 RSD 均小于 6%,说明本方法精密度好。

2.4 方法比对试验

由于缺少地热水标准物质作为质量监控,因此采用不同方法测定结果比对的方式来验证 ICP-OES 测定数据的准确性。验证方法依据《地下水水质检验方法》(DZ/T 0064):K、Na、Li、Sr、Fe 采用原子吸收光谱法,Ca、Mg 采用 EDTA 滴定法,B 采用甘露

醇－碱滴定法,As 采用原子荧光光谱法,SiO₂采用硅钼蓝比色法,SO₄²⁻采用离子色谱法。由表 3 分析结果可见,ICP－OES 与传统方法测定的数据基本吻合。

2.5 地热水中 SO₄²⁻的测定

由于地表水和地下水中的 S 主要以 SO₄²⁻形态存在,其他形态的 S 含量较低且需要现场固定,采用 ICP－OES 测定地表水和地下水中的全硫近似代替

SO₄²⁻不仅大大缩短了分析周期,并且可获得较为满意的精密度和准确度^[5-6]。对西藏地区部分温泉研究发现,地热水中大多都含有硫化物(表 4,硫化物的测定依据 DZ/T 0064.66—93《地下水水质检验方法 碘量法测定硫化物》),采用 ICP－OES 法测定的 SO₄²⁻结果偏高,为了保证测试结果的准确,采用 ICP－OES 法测定地热水中的 SO₄²⁻时,需通过差减法计算水中的 SO₄²⁻含量,计算公式为: $\rho_{\text{硫酸根S}}=\rho_{\text{全S}}-\rho_{\text{硫化物S}}$ 。

表 2 方法加标回收率和精密度

Table 2 Recovery and precision tests of the method

元素	原样			回收率 (%)	硝酸酸化样			回收率 (%)	测定低值 (mg/L)	测定高值 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	RSD (%)
	加标前量 (μg)	加标量 (μg)	加标后量 (μg)		加标前量 (μg)	加标量 (μg)	加标后量 (μg)					
As	33.4	20	52.1	93.5	37.4	20	56.5	95.5	1.80	1.92	1.86	2.0
B	744	100	851	107.0	764	100	864	100.0	35.2	40.6	38.2	4.5
Ca	1516	2000	3452	96.8	1496	2000	3612	105.8	69.3	77.0	73.9	3.4
Fe	—	—	—	—	13.2	20	34.3	105.5	0.59	0.71	0.66	5.4
K	552	200	744	96.0	544	200	736	96.0	25.7	29.1	26.9	3.5
Li	45.6	20	67.2	108.0	44.8	20	65.8	105.0	2.14	2.35	2.24	3.0
Mg	77	200	287	105.0	75.6	200	285	104.8	3.59	4.03	3.73	5.4
Na	6600	2000	8546	97.3	6540	2000	8502	98.1	307.5	348	324	4.2
S(SO ₄ ²⁻)	5320	4000	9339	100.5	5460	4000	9421	99.0	260.4	281	272	2.7
Si(SiO ₂)	1570	800	2422	106.5	1572	800	2410	104.8	73.6	79.7	77.5	2.7
Sr	44.2	20	63.6	97.0	43.6	20	63.7	100.5	2.05	2.29	2.16	3.3

表 3 ICP－OES 与传统方法测定结果比较

Table 3 A comparison of analytical results with ICP-OES and traditional methods

测定方法	元素含量(mg/L)									
	As	B	Ca	Fe	K	Li	Mg	Na	S(SO ₄ ²⁻)	Si(SiO ₂)
本方法	1.87	37.3	74.8	0.65	26.8	2.21	3.89	348	269	79.5
传统方法	1.83	36.8	72.0	0.61	25.9	2.33	3.84	367	284	83.4

注:B、Ca、Mg、SO₄²⁻、SiO₂对比测定采用原样,其他元素测定采用硝酸酸化样。

表 4 西藏部分温泉水中硫含量分布

Table 4 Sulfur distribution in some geothermal springs of Tibet

温泉名称	所属地区	水化学类型	硫酸根(SO ₄ ²⁻)	硫化物(S ²⁻)	测定误差 (%)
			含量(mg/L)	含量(mg/L)	
羊八井温泉	拉萨地区	Na－HCO ₃ －Cl	70	0.48	1.9
日多温泉	拉萨地区	Na－SO ₄ －Cl－HCO ₃	279	0.57	0.6
德仲温泉	拉萨地区	Ca－Na－HCO ₃	48.5	0.21	1.2
邱桑温泉	拉萨地区	Na－Ca－HCO ₃	12.6	<0.02	0
色温泉	山南地区	Na－HCO ₃	33.6	0.06	0.5
拉普温泉	山南地区	Na－Cl－HCO ₃	40.4	0.72	5.0
邛多江温泉	山南地区	Na－HCO ₃	10.6	0.18	4.8
曲普温泉	阿里地区	Na－HCO ₃	87.8	4.18	13.4
塔格架温泉	日喀则地区	Na－HCO ₃	79.1	0.84	3.0
康布温泉	日喀则地区	Na－Cl－HCO ₃	19.3	<0.02	0
曲卓木温泉	日喀则地区	Na－Ca－HCO ₃ －Cl－SO ₄	333	<0.02	0
曲孜卡温泉	昌都地区	Na－HCO ₃	44.9	0.03	0.2

注:本表中数据来源于国土资源部公益性基金项目——西藏典型地热田地热水资源科学利用研究(201211035)。

3 保存介质和保存时间对测定结果的影响

天然水在贮存期间,其中的成分由于物理、化学平衡条件的改变、生物和微生物作用、水解沉淀以及容器吸附等作用特别容易产生变化,致使分析结果偏高或偏低^[12-13]。由于温度、压力等保存条件改变,地热水中矿物组分可能因沉淀、吸附、溶解度降低、形态转化等发生变化,为尽可能保证样品代表性,本文对样品的保存介质和保存时间进行了研究。

分别对原样、1%硝酸酸化样、1%盐酸酸化样进行连续5周的测试对比(酸化样均为采样现场酸化处理)。测试结果对比显示,在5周时间内,地热水中除As、B、Fe外的其他8种待测元素的原样、酸化样测试结果基本无差异;As、B、Fe原样测试结果明显低于酸化样测试结果(图1),这可能是由于采样后原样中As、B、Fe三种元素随着环境的变化水解沉淀或者在器壁表面上吸附造成的;在5周时间内原样中Fe的浓度降低非常明显,在第2天取样瓶内就出现铁红色沉淀,在第14天基本达到最低值(图1c)。测试结果对比表明,样品酸化可防止元素水解沉淀或器壁吸附等造成的失少现象,所有待测元素浓度在5周的保存时间内无明显下降;两种酸化水样测试结果相差不大,综合考虑其他元素的测定特别是采用ICP-MS法测定时盐酸介质可能存在干扰,因此选择1%硝酸作为地热水样品的保存介质。

分别对原样、1%硝酸酸化样、1%盐酸酸化样进行连续5周的测试比较,酸化样均为采样现场酸化处理,地热水中各待测元素的浓度随保存时间的变化情况见图1。可以看出,地热水中各组分浓度除As、B、Fe外,其他元素的原样、酸化样测试结果基本无差异。As、B、Fe原样测试结果明显低于酸化样测试结果(图1a、b、d),这可能是由于采样后原样中

As、B、Fe三种元素随着环境的变化水解沉淀或者在器壁表面上吸附造成的^[12-13]。在5周的时间内,原样中的Fe浓度降低非常明显,在第2天取样瓶内就出现铁红色沉淀,在第14天基本达到最低值(图1d)。测试结果对比显示,样品酸化可防止元素水解沉淀或器壁吸附等造成的失少现象,所有待测元素浓度在5周的保存时间内无明显下降;两种酸化水样测试结果相差不大,综合考虑其他元素的测定特别是采用ICP-MS法测定时盐酸介质可能存在干扰,因此选择1%硝酸作为地热水样品保存介质。

4 结论

本文建立了ICP-OES同时测定西藏日多温泉地热水中11种主次量元素(钾钠钙镁硅铝锂锶钾铁和硫酸根)的方法,方法检出限低、准确度高、精密度好,与传统方法测试结果基本吻合。由于西藏地热水中普遍含有硫化物的原因,地热水中硫酸根含量需通过差减法计算得出;地热水样品保存条件实验表明1%硝酸酸化水样在5周时间内元素含量不会产生显著变化。本方法高效、可靠、实用性强,在西藏温泉的水文地球化学研究中提供了大量可靠数据。

5 参考文献

[1] 叶义昌,云作敏. 电感耦合等离子体发射光谱法测定饮用天然矿泉水中微量元素[J]. 长春工程学院学报(自然科学版),2006,7(4):85-86.
Ye Y C, Yun Z M. Determination of Microelements in Natural Mineral Drinking Water by ICP-AES[J]. Journal of Changchun Institute & Technology (Natural Science), 2006,7(4):85-86.
[2] 袁挺侠. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水中钡、铍、硼、钒、钴、钛、钼7种微量元素[J]. 中国环境

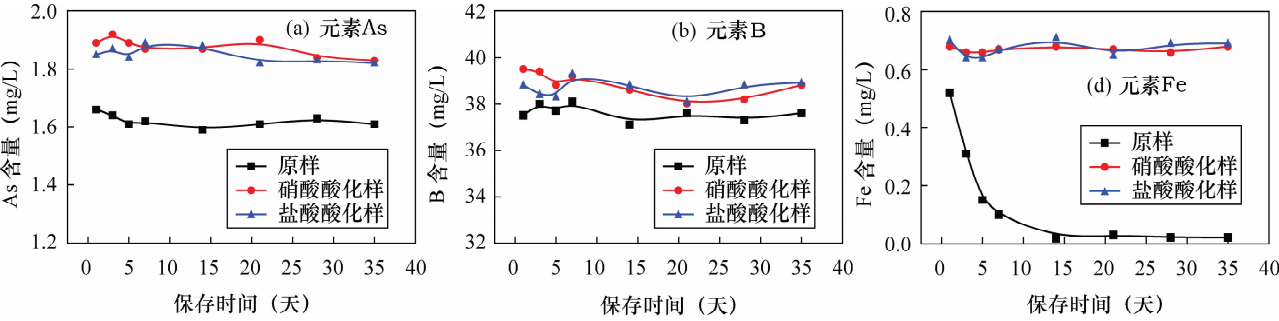


图1 地热水中As、B、Fe元素浓度随保存时间的变化情况
Fig.1 Concentration of As, B and Fe in geothermal waters in different storage time

- 监测,2011,27(1):32-34.
- Yuan T X. Determination of Seven Microelements Such as Ba, Be, B, V, Co, Ti, Mo in Water with ICP-AES Process [J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(1): 32-34.
- [3] 宋继芳. 电感耦合等离子体发射光谱法测定油田水中的硼[J]. 岩矿测试, 2012, 31(4): 613-616.
- Song J F. Determination of Boron in Oil Field Water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(4): 613-616.
- [4] 郭琳, 赵怀颖, 温宏利, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定卤水中锂钠钾钙镁硼硫氯[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 824-828.
- Guo L, Zhao H Y, Wen H L, et al. Simultaneous Determination of Li, Na, K, Ca, Mg, B, S, Cl in Brine by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(5): 824-828.
- [5] 阳国运, 唐裴颖. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水和地下水中的硫酸根[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 176-178.
- Yang G Y, Tang P Y. Determination of Sulfate in Surface Water and Underground Water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2): 176-178.
- [6] 王玉功, 倪能, 杨发旺. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水和地下水中的硫酸根、磷酸根和硼酸[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 35-38.
- Wang Y G, Ni N, Yang F W. Determination of Sulfate, Phosphate and Borate in Surface Water and Underground Water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(4): 35-38.
- [7] 孔令仙, 谭保凤. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地热水中稀土和难熔金属元素[J]. 稀有金属, 1982(3): 48-51.
- Kong L X, Tan B F. Determination of Rare Earth and Elements in Geothermal Water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rare Metals, 1982(3): 48-51.
- [8] 谢小凤, 罗明标, 施媛媛. ICP-AES法直接测定地热水样中的钾、钠、钙、镁、硅、锂、硼的研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(6): 701-706.
- Xie X F, Luo M B, Shi Y Y. The Research on the Determination of K, Na, Ca, Mg, Si, Li, B in the Samples of Hot Spring by ICP-AES Method [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2000, 17(6): 701-706.
- [9] 陈国娟. 电感耦合等离子体发射光谱测定地热水中8种微量元素[J]. 化学与黏合, 2014, 36(2): 153-154.
- Chen G J. Determination of the Content of Eight Trace Elements in Geothermal Water by ICP-AES Method [J]. Chemistry and Adhesion, 2014, 36(2): 153-154.
- [10] 周训, 金晓媚, 梁四海等编著. 地下水科学专论[M]. 北京:地质出版社, 2010: 52-72.
- Zhou X, Jin X M, Liang S H, et al. Monoscience of Groundwater [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010: 52-72.
- [11] 李学礼, 孙占学, 刘金辉编著. 水文地球化学[M]. 北京:原子能出版社, 2010: 167-171.
- Li X L, Sun Z X, Liu J H. Hydrogeochemistry [M]. Beijing: Atomic Press, 2010: 167-171.
- [12] 裘松. 天然水的采样和样品保存[J]. 环境科学, 1980(2): 76-81.
- Qiu S. Sampling and Preservation Method of Natural Water [J]. Environmental Science, 1980(2): 76-81.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration. Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods [M]. Beijing: China Environment Science Press, 2002.

Determination of 11 Major and Minor Elements in Geothermal Water of the Riduo Hotsprings from Tibet by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

WANG Zhu^{1,2}, LI Ming-li^{1,2}, SHAO Bei^{1,2}, ZHUO MA Qu-xi^{1,2}, JIANG Zhen-zhen^{1,2},
LIU Gao-ling^{1,2}, DUO Ji³

- (1. Central Laboratory, Bureau of Geology and Exploration of Tibet Autonomous Region, Lhasa 850033, China;
- 2. Lhasa Supervision and Inspection Center of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Lhasa 850033, China;
- 3. Department of Land and Resources of Tibet Autonomous Region, Lhasa 850000, China)

Abstract: Geothermal water in Tibet has a high degree of mineralization with abundant mineral substances. Simultaneous determination of potassium, sodium, calcium, magnesium, silicon, boron, lithium, strontium, arsenic, iron and sulfate radical in geothermal water of Riduo Hotspring by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) was developed in this study. Analytical conditions were optimized by application of two-way observation mode to ensure simultaneous determination of the multi-elements in geothermal water. In addition, geothermal water was preserved in 1% nitric acid and the results of 11 elements after five weeks are stable. This method has a detection limit of 0.0006 – 0.0162 mg/L, recoveries of 95.5% – 105.8% by standard addition, and relative standard deviation (RSD, $n = 10$) of less than 6%. The analytical results were in good agreement with those obtained by traditional methods. This method provides a number of reliable data for hydrogeochemical research on geothermal water in Tibet.

Key words: geothermal water; major and minor elements; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; preservation medium; preservation time; nitrate