

姜贞贞, 刘高令, 王祝, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高海拔地区地热水中的微量元素[J]. 岩矿测试, 2016, 35(5): 475-480.

JIANG Zhen-zhen, LIU Gao-ling, WANG Zhu, et al. Determination of Trace Elements in Thermomineral Waters of a High Altitude Area by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 475-480. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.05.005]

电感耦合等离子体质谱法测定高海拔地区地热水中的微量元素

姜贞贞^{1,2}, 刘高令^{1,2}, 王祝^{1,2}, 李明礼^{1,2}, 卓玛曲西^{1,2}, 邵蓓^{1,2}, 董锐³, 王伟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. 青海柴达木青元泛镁科技有限公司, 青海 德令哈 817000)

摘要: 西藏地区地热水矿化度较高,且西藏地区海拔高分压低,造成电感耦合等离子体质谱/发射光谱仪(ICP-MS/OES)的工作条件与低海拔地区不同,因此测定样品时无法采用与低海拔地区相同的测定方法。本文通过优化仪器的工作条件、加入内标元素和建立干扰校正方程等方法,消除了低分压和高矿化度的影响,建立了ICP-MS同时测定高海拔地区地热水中的12种微量元素的方法,并对地热水中的放射性元素铀进行检测。测定元素校准曲线的相关系数都在0.9995以上,方法检出限为0.012~0.128 μg/L,相对标准偏差(RSD)为1.2%~6.8%,样品加标回收率为95.7%~106.5%。结合本课题组前期的研究成果,本文提出,ICP-MS法更适合较高矿化度地热水中微量和痕量元素的测定,ICP-OES法则适用于主量元素的测定,两种方法的结合,可建立高海拔地区地热水的分析技术体系。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 高海拔地区; 地热水; 高矿化度; 微量元素

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** B

地热水由于处于地壳深处受地热作用而形成,因此富含偏酸和溴、铜、锶、锂等有益于人体健康的矿质元素,具有一定的矿化度。地热水受地质条件所影响,具有很强的地域性。不同地区的温泉具有不同的物理(如:温度、电导等)和化学(如:pH、微量元素等)性质。地热水的水化学特征是其最基本和最重要的性质之一,对其研究将有助于更好地保护和开发利用这种资源。西藏地处青藏高原,作为现今构造活动最强烈的地区之一,区域内构造发育,岩浆活动和变质作用强烈,热矿水的矿化度普遍较高,其中锶、锂、铷、铯等微量元素的含量也较高,对这些微量元素的准确测定是反映热矿水化学特征、推测地下热储温度、建立地热热储概念模型、研究地热水循环机制、探究热矿水形成机理等研究的基础。

国内外对地热水样的研究和微量元素的测定通

常采用同位素比值质谱(IRMS)^[1]、火焰原子吸收光谱法或石墨炉原子吸收光谱法^[2-3]、X射线荧光光谱法(XRF)^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[5-7]。火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法主要缺点是一次只能测定一个元素,分析周期长,容易造成样品的污染。XRF法是将水样预富集在一种共聚物(苯乙烯二乙烯基苯)作为吸附剂的螯合物固相萃取圆片上,然后通过XRF法测定,这种分析方法的前处理过程繁杂,对分析条件的要求较高。本课题组的王祝等^[8]应用ICP-OES法测定了西藏日多温泉中11种主次量元素,该方法经高海拔低气压条件下多次试验和优选,确定了仪器最佳工作条件;同时通过实验选择了适合的待测元素的分析波长和观测模式,从而保证了测定的较高灵敏度、尽量宽的线性范围和最少的谱线干扰,消除了高矿

收稿日期: 2015-12-01; 修回日期: 2016-05-30; 接受日期: 2016-09-28

基金项目: 国土资源部公益性基金资助项目(201211035)

作者简介: 姜贞贞, 硕士, 工程师, 主要从事水样的分析测试工作。E-mail: 336816155@163.com。

化度对测定的影响。本方法能多元素同时测定,但是检出限较高,有些微量元素无法检出。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)则可以做到在一份试样溶液中同时对其所含的全部元素一次性检测,具有操作简单、检出限低、分析速度快、线性范围宽及结果准确、可靠等特点^[9-11],由于西藏地区海拔高、分压低,且该地区的地热水矿化度较高^[12-13],对地热水进行ICP-MS测定时需要克服低分压和高矿化度的影响。低分压会影响仪器的雾化器流速,本文在确保较高测定灵敏度、较低氧化物和双电荷产率的条件下,确定了雾化器的流速及仪器的最佳工作条件;高矿化度会产生较高的基体效应和难熔氧化物、同量异位素及多原子离子的干扰,本文通过加入内标元素,选择丰度高、干扰少的测量同位素,建立干扰校正方程等方法解决了这一问题,实现了在高海拔地区使用ICP-MS对高矿化度地热水中的微量元素进行直接测定。

1 实验部分

1.1 实验仪器、工作条件及材料

实验仪器:DCR-e型电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司)。仪器工作条件:射频功率1300 W,等离子气流量16 L/min,辅助气流量1.1 L/min,雾化器流量0.58 L/min,离子透镜电压8.25 V,采样锥孔径1.1 nm,截取锥孔径0.9 nm。

实验材料:100 mL聚乙烯塑料瓶,经洗涤剂洗净后用10%硝酸浸泡一夜,再洗净晾干,备用。

硝酸:优级纯。

1.2 标准溶液制备

标准溶液I:铝、砷、钡、铍、铋、钙、镉、钴、铬、铈、铜、铁、镓、铟、钾、锂、镁、锰、镍、铅、硒、钠、银、铈、铊、钒、铀(10 mg/L)。购自美国PerkinElmer公司,用3%的硝酸逐级稀释成浓度为0.10、1.00、10.00、100.00、1000.00、5000.00 μg/L的标准溶液。

标准溶液II:硼、锆、钼、铌、磷、铯、硫、硅、钽、钛、钨、锆(10 mg/L)。购自美国PerkinElmer公司,用3%的硝酸逐级稀释成0.10、1.00、10.00、100.00、1000.00 μg/L的标准溶液。

1.3 样品前处理

所取水样先用0.45 μm滤膜进行过滤,后保存在3%的硝酸溶液中,储存于100 mL聚乙烯塑料瓶中,水样采集后尽快分析。

1.4 样品检测

仪器抽真空达到较佳真空状态时,点火,稳定后

用调谐液调整仪器各项指标,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等指标达到测定要求后,编辑方法,选择合适的测定元素及其质量数和内标。将试剂空白、标准系列、样品溶液、质控样品分别引入仪器,由计算机采集数据、绘制标准曲线,给出测定结果。

2 结果与讨论

2.1 高矿化度对测定的影响

2.1.1 仪器工作参数的优化

由于所分析的地热水样矿化度较高,测定时所产生的氧化物和双电荷会很高,从而对测定结果产生影响,所以需要调节仪器条件使氧化物和双电荷产率控制在3%以内。用含10 μg/L的Ba、Be、Ce、Co、In、Mg、Pb、Rh、U调谐溶液优化仪器参数。西藏地区海拔较高,气压较低,雾化器流速与低海拔地区有较大区别,这主要是由于对同一雾化器,所加的压力越小则液体在旋转室的旋转运动速度越慢,单位时间喷出的液体亦越少,即压力越小,流量越小。

2.1.2 内标元素的选择

在ICP-MS分析中,内标元素能有效监控和校正分析信号的短期和长期漂移,并对基体效应应具有明显的补偿作用。由于所测样品的矿化度较高,其基体效应比较明显,选择合适的内标元素能够克服高矿化度对测定的影响。内标元素的选择原则是被测定的溶液中不含所选择的内标元素,内标元素受到的干扰因素尽可能少,质谱行为尽可能与被测元素一致等,基本符合上述条件的内标元素有¹¹⁵In、¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re。采用¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re双内标元素校正系统,¹⁰³Rh用以校正质量数<160的元素,¹⁸⁷Re用以校正质量数>160的元素,可明显补偿基体效应和接口效应。

2.1.3 元素的测量同位素的选择及干扰消除

ICP-MS分析的干扰主要来自于难熔氧化物、同量异位素及多原子离子干扰,测量对象尽可能选择不受干扰,且丰度较高的同位素进行测定。对氧化物干扰严重的同位素,可通过测定氧化物的产率建立校正方程进行校正。多原子离子的干扰通过减空白的方法扣除,同量异位素的干扰可由测试软件根据有关同位素丰度比自动给予校正。方法中各元素的测量同位素为:⁷Li、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁹⁸Mo、¹¹⁴Cd、¹³⁸Ba、¹³³Cs、²⁰⁸Pb、²³⁸U。其中⁷⁵As、⁹⁸Mo和¹¹⁴Cd干扰校正方程分别为: $^{75}\text{As} - ^{77}\text{As} \times 3.127 + ^{82}\text{As} \times 2.5485$, $^{98}\text{Mo} - ^{101}\text{Ru} \times 0.1106$ 和 $^{114}\text{Cd} - ^{117}\text{Sn} \times 0.0846$ 。

为了验证此方法用于测定地热水样品是否可靠,为此采用了两种方法进行验证。首先模拟所取地热水的主要化学组成配制了一份溶液,并用此溶液作为基体,配制含量为100 $\mu\text{g/L}$ 的内控样品,在优化的仪器条件下对此内控样品进行测定;其次将所测样品进行逐级稀释测定,测定结果见表1。从

表1的结果可以看出,内控样的测定值与真值之间的偏差不大并且逐级稀释的样品与原样之间呈现明显的倍数关系,实验证明,在优化后的仪器条件下和加入内标后高矿化度对水样的测定基本无影响,此方法用于测定地热水样品是可靠的。

表1 内控样和稀释样品测定结果

Table 1 Analytical results of internal control and diluted samples

分析项目	元素测定值($\mu\text{g/L}$)											
	Li	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd	Ba	Cs	Pb	U
内控样测定值	103.0	106.4	97.6	102.5	102.1	104.6	97.2	102.0	99.6	103.8	106.4	98.0
原样测定值	1968	3.68	7.85	1977	284	1907	0.502	0.294	75.6	1985	0.364	0.172
稀释2倍后	988	1.78	3.97	990	144	961	0.257	0.151	38.3	996	0.188	0.088
稀释5倍后	396	0.74	1.61	391	58	386	0.104	0.060	15.4	399	0.074	0.035

2.2 方法检出限及测定范围

在选定的仪器条件下,各元素的检出限按3%优级纯硝酸空白溶液重复测定12次,测得的标准偏差的3倍确定,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的测定上限。方法检出限及测定范围见表2,可见用ICP-MS测定具有检出限很低的优点,12种金属元素的定量下限均低于《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中的限值,能满足分析要求。

2.3 方法加标回收率和精密度

取硝酸酸化的地热水样直接测定,然后根据各个元素含量,加入不同量标准进行加标回收试验,计算的回收率在95.7%~106.5%之间(表3)。

在优化的仪器条件下,取地热水样一份,重复测量10次,计算各个元素测量平均值和相对标准偏差(RSD),考核方法精密度,结果见表3。

表2 方法检出限及检测范围

Table 2 Detection limit and measured range of the method

测定元素	标准系列浓度($\mu\text{g/L}$)	相关系数	检出限($\mu\text{g/L}$)	检测范围($\mu\text{g/L}$)
Li	0,10,100,1000,5000	0.999	0.127	0.381~5000
Cu	0,0.1,1,10,100	0.999	0.065	0.195~100
Zn	0,0.1,1,10,100	0.997	0.041	0.123~100
As	0,10,100,1000,5000	0.999	0.128	0.384~5000
Rb	0,10,100,1000	0.998	0.075	0.225~1000
Sr	0,10,100,1000,5000	0.998	0.067	0.201~5000
Mo	0,0.1,1,10	0.999	0.049	0.147~10
Cd	0,0.1,1,10	0.997	0.059	0.177~10
Ba	0,10,100,1000	0.999	0.091	0.273~1000
Cs	0,10,100,1000,5000	0.999	0.051	0.153~5000
Pb	0,0.1,1,10	0.995	0.073	0.219~10
U	0,0.1,1,10	0.995	0.012	0.036~10

表3 方法加标回收率和精密度试验

Table 3 Recovery and precision tests of the method

元素	回收率试验				精密度试验			
	加标前量($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标后量($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)	测定高值($\mu\text{g/L}$)	测定低值($\mu\text{g/L}$)	平均值($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)
Li	1968	2000	3981	100.6	1985	1957	1965	4.6
Cu	3.68	5	8.53	97.0	3.98	3.51	3.71	4.1
Zn	7.85	10	18.14	102.9	8.33	7.42	7.76	1.4
As	1977	2000	3957	99.0	1984	1956	1970	6.8
Rb	284	200	477	96.5	294	266	285	6.2
Sr	1907	2000	3931	101.2	1921	1857	1893	5.5
Mo	0.502	1	1.567	106.5	0.522	0.447	0.491	5.6
Cd	0.294	0.5	0.802	101.6	0.304	0.274	0.288	4.8
Ba	75.60	100	171.32	95.7	81.2	70.5	77.6	5.2
Cs	1985	2000	4003	100.9	2004	1941	1994	6.1
Pb	0.364	0.5	0.848	96.8	0.188	0.149	0.167	4.0
U	0.172	0.2	0.383	105.5	0.392	0.307	0.331	1.2

各元素的相对标准偏差均小于7%,说明本法精密度高,可以满足测试的要求。

2.4 方法对比实验

目前对地热水的检测还没有统一的标准,同时也缺少地热水的标准物质作为质量监控,因此需要采用不同的方法进行对比实验来验证 ICP-MS 测定数据的准确性。验证方法依据《地下水水质检验方法》(DZ/T0064)和《生活饮用水标准检验方法》(GB/T5750.6—2006):Li、Cu、Zn、Sr、Cd、Pb 采用火焰原子吸收分光光度法,Rb、Cs 采用火焰发射光谱法,Ba 采用无火焰原子吸收分光光度法,As 采用氢化物发生原子荧光光谱法,Mo 采用催化极谱法,放

射性元素 U 采用 ICP-OES 法;同时与本课题组开发的 ICP-OES 法进行了对比测定。由表 4 的分析结果可见 ICP-MS 法与传统方法的测定结果基本吻合。

与 ICP-OES 法的对比测定结果可以看出,ICP-MS 具有检测限低、线性范围宽的特点,而 ICP-OES 的检出限较高,对一些元素无法检出;且 ICP-OES 的线性范围较 ICP-MS 窄,因此 ICP-MS 更适合较高矿化度地热水中微量和痕量元素的测定,ICP-OES 则适用于主量元素的测定。因此,ICP-MS 与 ICP-OES 两种方法的结合,可建立高海拔地区地热水的分析技术体系。

表 4 ICP-MS 与 ICP-OES 和传统方法测定结果比较

Table 4 A comparison of analytical results with ICP-MS, ICP-OES and traditional methods

测定方法	元素含量(μg/L)											
	Li	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd	Ba	Cs	Pb	U
本方法	1968	3.68	7.85	1977	284	1907	0.502	0.294	75.6	1985	0.364	0.172
ICP-OES 法	2021	未检出	未检出	1982	263	1992	未检出	未检出	77	1962	未检出	未检出
传统方法	1933	3.72	7.67	1943	277	1876	0.488	0.307	80.3	1931	0.338	未检出

3 结论

本研究通过实验优化了仪器条件,解决了较高矿化度地热水中微量元素的测定问题,建立了采用 ICP-MS 法直接测定地热水体中 12 种元素的方法。实验结果表明,本方法高效可靠、操作简便,简化了样品的前处理过程,测定结果与传统测试方法相吻合,具有检出限低、精密度好、加标回收率高等优点,为西藏温泉的水文地球化学研究提供了翔实、可靠的数据支撑。

4 参考文献

[1] Wynna J G, Sumralla J B, Onac B P. Sulfur Isotopic Composition and the Source of Dissolved Sulfur Species in Thermo-mineral Springs of the Cerna Valley, Romania[J]. Chemical Geology, 2009, 271(1-2): 31-43.

[2] Nikic Z, Vidovic M. Hydrogeological Conditions and Quality of Ground Waters in Northern Banat, Pannonian Basin[J]. Environmental Geology, 2007, 52(6): 1075-1084.

[3] 李凤贞, 黄志广, 李仕培, 等. 石墨炉原子吸收测定水中铝的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(9): 1062-1063.

Li F Z, Huang Z G, Li S P, et al. Determination of Aluminum in Water by Graphite Furnace Atomic

Absorption [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2006, 16(9): 1062-1063.

[4] 陈景伟, 宋江涛, 赵庆令, 等. 薄膜吸附制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中的溴[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 570-574.

Chen J W, Song J T, Zhao Q L, et al. Determination of Bromine in Brine by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Film Adsorption Pretreatment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5): 570-574.

[5] Pantic T P, Birkeb M, Petrovic B, et al. Hydrogeochemistry of Thermal Groundwaters in the Serbian Crystalline Core Region [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 159: 101-114.

[6] Apollaro C, Dotsika E, Marini L, et al. Chemical and Isotopic Characterization of the Thermomineral Water of Terme Sibarite Springs (Northern Calabria, Italy) [J]. Geochemical Journal, 2012, 46(2): 117-129.

[7] 王玉功, 拉毛吉, 毛振才. 电感耦合等离子体-发射光谱法(ICPAES)快速测定饮用水中 8 种微量元素[J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(3): 161-163.

Wang Y G, La M J, Mao Z C. Rapid Determination of 8 Kinds of Trace Elements in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2008, 14(3): 161-163.

- [8] 王祝,李明礼,邵蓓,等. 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[J]. 岩矿测试,2015,34(3):302-307.
Wang Z, Li M L, Shao B, et al. Determination of 11 Major and Minor Elements in Geothermal Water of the Riduo Hotsprings from Tibet by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3):302-307.
- [9] 张保科,王蕾,马生凤. 电感耦合等离子体质谱法测定含气天然矿泉水中的铬[J]. 岩矿测试,2013,32(4):568-571.
Zhang B K, Wang L, Ma S F. Quantification of Cr in Natural Sparkling Mineral Waters by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4):568-571.
- [10] 王俊平,马晓星,方国臻,等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中6种痕量重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(10):2827-2829.
Wang J P, Ma X X, Fang G Z, et al. Determination of Six Heavy Metals Elements in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10):2827-2829.
- [11] 王庚,彭婧,史红星,等. 电感耦合等离子体质谱同时测定沉积物中12种重金属元素[J]. 环境化学,2011,30(11):1945-1948.
Wang G, Peng J, Shi H X, et al. Simultaneous Determination of Twelve Heavy Metals in Sediment by ICP-MS [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11):1945-1948.
- [12] 田原,余成群,雒昆利,等. 西藏地区天然水的水化学性质和元素特征[J]. 地理学报,2014,69(7):969-982.
Tian Y, Yu C Q, Luo K L, et al. Water Chemical Properties and The Element Characteristics of Natural Water in Tibet, China [J]. Acta Geographica Sinica, 2014, 69(7):969-982.
- [13] 李明礼,多吉,王祝,等. 西藏日多温泉水化学特征及其物质来源[J]. 中国岩溶,2015,34(3):209-216.
Li M L, Duo J, Wang Z, et al. Hydrochemical Characteristics and Material Sources of the Riduo Thermal Spring in Tibet [J]. Carsologica Sinica, 2015, 34(3):209-216.

Determination of Trace Elements in Thermomineral Waters of a High Altitude Area by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

JIANG Zhen-zhen^{1,2}, LIU Gao-ling^{1,2}, WANG Zhu^{1,2}, LI Ming-li^{1,2}, ZHUOMA QU-xi^{1,2},
SHAO Bei^{1,2}, DONG Rui³, WANG Wei³

(1. Central Laboratory of Bureau of Geology and Exploration Tibet, Lhasa 850033, China;

2. Lhasa Supervision and Inspection Center of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources,
Lhasa 850033, China;

3. Chaidamu Qingyuan Fan Mei Technology Co. Ltd, Chaidamu 817000, China)

Highlights:

- Simultaneous determination of 12 kinds of trace elements in thermomineral water with hypersalinity of high altitude area by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry was developed.
- The radioactive element uranium in thermomineral water was detected.
- The combination of ICP-MS and ICP-OES can establish a system of analytical techniques of thermomineral water in high altitude areas.

Abstract: The mineralization extent of thermomineral water in Tibet is relatively high, together with high altitude and low air pressure, resulting in the differences in the working conditions of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) between Tibet and low altitude areas. Therefore, the measuring method in low altitude areas cannot be used in Tibet. By optimizing the working conditions of the instrument, adding internal standard, and establishing an interference correction equation, the influences of low pressure and hyper-salinity are eliminated. Simultaneous determination of 12 trace elements in thermomineral water by ICP-MS was developed in this study. At the same time, the radioactive element uranium in thermomineral water was also detected. Correlative factors of the calibration curve were all above 0.9995. The detection limits of this method were 0.012 – 0.128 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviations were 1.2% – 6.8%, and the recoveries of spiked samples were 95.7% – 106.5%. Combining with previous findings of this program, ICP-MS is more suitable for measuring trace elements in thermomineral water of hyper-salinity, while ICP-OES is suitable for the determination of major elements. The combination of these two methods can form a system of analytical techniques of thermomineral water in high altitude areas.

Key words: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; high altitude area; thermomineral water; hyper-salinity; trace elements