

第31卷 第4期
2012年8月

海洋环境科学
MARINE ENVIRONMENTAL SCIENCE

Vol. 31, No. 4
August 2012

【技术与方法】

共沉淀-离心-X射线荧光法快速测定表层海水中的 Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb

朱勇 彭园珍 黄勇明 李炎 袁东星

(厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室 环境科学研究中心 福建 厦门 361005)

摘要: 基于共沉淀的富集作用,采用自制的离心管离心沉淀,以手持式X射线荧光仪(XRF)测定,由此建立了表层海水中Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb的共沉淀-离心-XRF快速分析方法。测定时间为5 min/样;线性范围125 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$,可以满足近岸表层海水中铁和锰的分析要求;基底加标200 $\mu\text{g/L}$ 回收率为94.5% ~ 116%;连续7次测定6种金属浓度均为500 $\mu\text{g/L}$ 的海水加标样品,相对标准偏差(RSD)为2.86% ~ 5.85%。与ICP-MS法比较,测定结果无显著性差异。本方法具有化学试剂污染小、方便快捷、可现场快速测定方法等优点。该方法已成功应用于厦门西港和福建九龙江河口表层海水中可溶态铁锰的现场测定,并在现场以手持式XRF对颗粒物中铁锰进行了测定,获得了该海域颗粒物和海水中的铁锰分布。

关键词: 共沉淀;离心;XRF;海水;现场测定

中图分类号: P734 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2012)04-0594-05

Rapid determination of Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb in seawater by co-precipitation-centrifuge-X-ray fluorescence spectrometer

ZHU Yong, PENG Yuan-zhen, HUANG Yong-ming, LI Yan, YUAN Dong-xing

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Based on the enrichment of co-precipitation with a self-made centrifugal tube and detection with a portable X-ray fluorescence spectrometer (XRF), a rapid method for determination of iron (Fe), nickel (Ni), manganese (Mn), copper (Cu), zinc (Zn) and lead (Pb) in surface seawater was established. The analysis time was 5 min per sample. The linear range was 125 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$, and it fulfilled the requirements for the analysis of iron and manganese in coastal surface seawater. The recoveries were between 94.5% ~ 116% with a sample spiked at 200 $\mu\text{g/L}$; and the relative standard deviations (RSD) were 2.86% ~ 5.85% ($n=7$) at 500 $\mu\text{g/L}$. Compared with the ICP-MS method, there was no significant difference between the determination results. The method has the advantages of being less contaminated from the chemical reagents, convenient and fast, and practicable in the field. The method was successfully applied in Xiamen western harbor and Jiulongjiang estuary in Fujian Province to measure dissolvable iron and manganese in surface seawater on boat. With the portable XRF, particulate iron and manganese were determined in field as well. The distributions of iron, manganese in particles and seawater were obtained.

Key words: co-precipitation; centrifuge; X-ray fluorescence (XRF); seawater; in-field determination

目前常用的水样中重金属测定方法有原子吸收光谱法(AAS)^[1]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[2]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3]等。这些方

法用于海水分析时,受高盐基底干扰大,样品预处理步骤复杂,不太可能实现船载或现场分析。流动注射分析与分光光度法的结合实现了金属元素的船载式测定,但该

收稿日期:2011-08-14,修订日期:2011-10-19

基金项目:近海海洋环境科学国家重点实验室自主创新研究课题(MELRI1001)

作者简介:朱勇(1987-),河南省南阳市人,博士研究生,主要从事环境化学研究。E-mail: 493948013@qq.com

通讯作者:袁东星, E-mail: yuandx@xmu.edu.cn

方法只能针对单一金属进行^[4],且化学试剂用量较大,受海水基底干扰较严重。近海海域突发性重金属污染事件的监测和深海热液的追踪,均要求现场快速地测定重金属。因此,研究能够应用于现场的快速测定方法,具有重要意义。采用共沉淀的重金属的富集方法,在海水重金属的测定中应用较为广泛,待测元素经共沉淀后,通常采用虹吸、离心或者过滤法将沉淀与基底分离。离心法因为分离快、消耗时间较少,在共沉淀中应用较为广泛^[5-6]。本研究通过离心富集金属氢氧化物共沉淀物,然后使用手持式XRF进行测定(Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Pb),需水样40 mL,需时5 min,简单快速,在现场即可完成。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂-仪器:手持式X射线荧光仪(NITON XL3t900,美国Thermo Scientific公司);低速台式大容量离心机(TDL-40B,无锡市瑞江分析仪器有限公司);CTD综

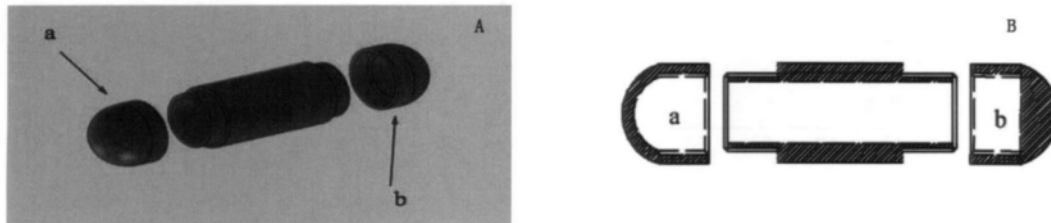


图1 自制离心管

(A 立体图; B 剖面图; a、b 离心管端盖)

Fig. 1 Schematic diagram of designed centrifuge tube

(A 3-D view; B profile; a、b caps of centrifuge tube)

1.2 实验步骤

1.2.1 样品的采集和颗粒态重金属的现场测定

用聚氯乙烯采样桶采集表层海水,同时使用CTD测定各站位的温度、盐度和深度。将水样分为两份分别储存于500 mL聚乙烯瓶中,一份酸化保存,带回实验室测定可溶态重金属的含量;另一份现场用50 mm × 0.45 μm微孔滤膜过滤,取出滤膜,并用手持式XRF在“薄膜样品模式”下测定60 s,获得颗粒态重金属的数据。

1.2.2 实验室测定

1.2.2.1 标准工作曲线的绘制 先将离心管a端盖(见图1)旋紧,分别向离心管中准确移入0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mL的20 mg/L金属混标使用液,用台湾海峡陈化海水(盐度为28)稀释至40 mL,加入0.9 mL 2 mol/L NaOH溶液后,在离心管b端盖(见图1)内侧底部放置一张盐酸浸泡过的滤膜,将b端盖旋上离心管,颠倒混匀。以b端盖朝下置于离心机中,离心3 min(1 800 r/min)后,旋开b端盖,倒出溶液,取出滤膜,用手持式XRF在“薄膜样品模式”下测定60 s,记录数据并绘制标准工作曲线。

1.2.2.2 可溶态重金属的测定 用50 mm × 0.45 μm微孔滤膜过滤酸化保存的水样,准确量取水样40 mL,按照

合测量系统(SBE-917 Plus,美国海鸟公司);过滤器(300-4050,美国Nalgene公司);隔膜真空泵(GM-033 II,天津腾实验设备有限公司);50 mm × 0.45 μm微孔混合膜(上海市新亚净化器件厂),经10% (v/v) HCl浸泡24 h后备用;自制45 mL离心管,见图1(材料为PTFE,Φ=25 mm,a端盖与b端盖设计不同,a端盖内底部呈弧状,目的是增加离心管容积,b端盖内底部为平面状,为方便放置过滤膜和离心,若离心管足够大,也可让a端盖与b端盖同样式,则两端盖可混用)。试剂:取自Unique-R30系统(厦门锐思捷科学仪器有限公司)的超纯水(18.20 MΩ·cm);Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb的单标储备液(1 000 mg/L,国家标准物质研究中心);金属混合标准溶液按所需浓度用0.1 mol/L HCl(GR,广州化学试剂厂)溶液稀释单标储备液后混合而成,其中6种金属浓度均为20 mg/L;2 mol/L NaOH(AR,国药集团化学试剂有限公司);1 mol/L HCl。

绘制标准曲线的操作步骤,共沉淀、离心,并用手持式XRF测定,通过工作曲线的回归方程计算6种金属的浓度。

1.2.2.3 总悬浮物(TSM)的测定 参照《海洋监测规范》^[1]。

2 结果

2.1 参数优化

2.1.1 NaOH溶液用量

NaOH为共沉淀试剂,与镁离子形成沉淀的同时,共沉淀目标重金属离子。在1.2.2所述条件下,在样品中加入NaOH溶液至其浓度于40.0~60.0 mmol/L范围内,对NaOH的用量进行优化,结果如图2所示。NaOH用量过低,可能会导致共沉淀不完全;NaOH用量过高,则会形成大量的沉淀,沉淀过程中可能将目标金属离子包藏,从而影响XRF的测定。实验最终确定向样品中加入0.9 mL 2 mol/L NaOH,样品中NaOH的最终浓度为45.0 mmol/L。

2.1.2 离心参数

保持其他参数如1.2.2所述,在离心时间1~10 min,离心速率1 400~2 200 r/min的范围内对离心时间和离心速率进行优化,结果示于图3。离心时间过长整体分析

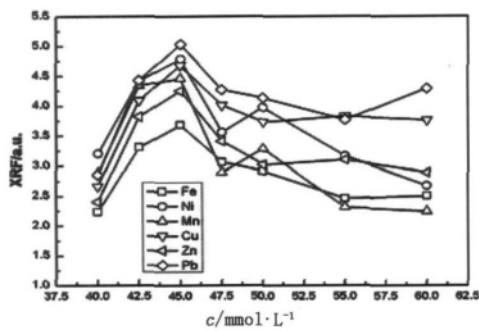


图2 样品中NaOH浓度对信号值的影响

Fig. 2 Effect of NaOH concentration solution on signal

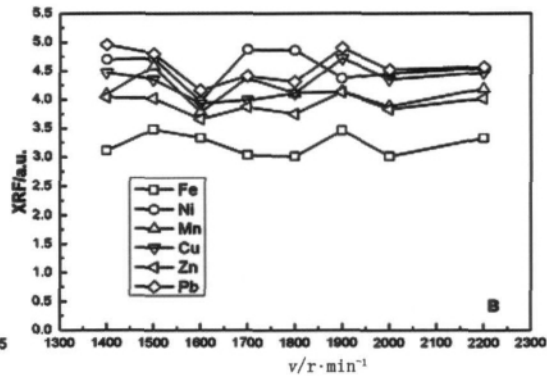
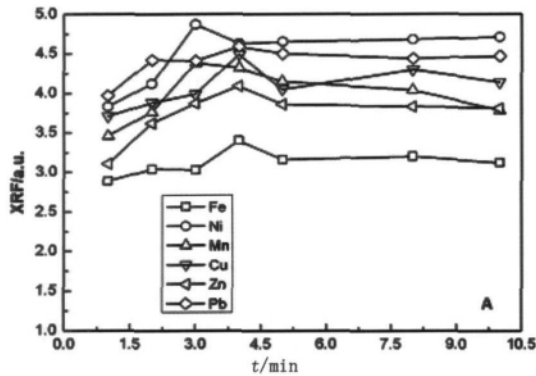


图3 离心时间(A)和离心速率(B)对信号值的影响

Fig. 3 Effect of centrifugation time (A) and centrifugation speed (B) on signal

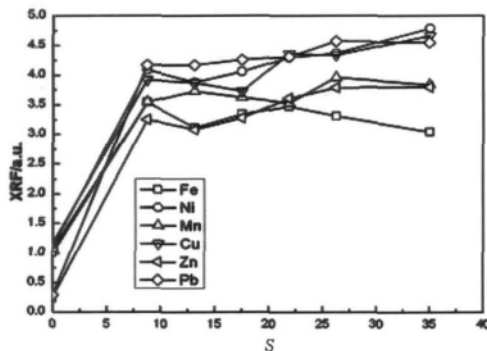


图4 盐度对信号值的影响

Fig. 4 Effect of salinity on signal

2.2 工作曲线、平行性和检测限

在1.2.2所述的最优实验条件下,配制6种重金属的工作曲线溶液,浓度范围为0 μg/L ~ 1 000 μg/L, XRF测定结果列于表1。结果可知,各重金属的工作曲线线性良好,线性范围为125 μg/L ~ 1 000 μg/L。手持式XRF本是一种快速定性和半定量的仪器,用于本方法测定,定量结果令人满意。

对空白海水(台湾海峡陈化海水)连续测定12次,得到XRF响应值的标准偏差(SD),以3倍的空白标准偏差除以工作曲线斜率,得到本方法的检测限。连续测定6种重金属浓度均为500 μg/L的海水加标样品,相对标准偏差(RSD)为2.86% ~ 5.85% (n=7)。结果列于表1。

时间延长,时间过短或离心速率太小可能导致离心不完全。而当离心速率过大时,膜上的共沉淀物质集中在离心管靠近地面的一侧,分布不均匀,影响XRF的准确测定。最终确定离心时间为3 min,离心速率为1 800 r/min,相应于约720 g。

2.1.3 盐度

配制不同盐度(0~35)的水样,其他参数同1.2.2所述,考察盐度对信号的影响,示于图4。当盐度大于7.5时,XRF测定值基本不随盐度发生明显变化。结果显示将本方法用于海水或河口水测定时,可以不必对盐度进行调整。

表1 工作曲线和各重金属检测限

Tab. 1 Calibration curve and MDL of heavy metals

元素	工作曲线	R ² (n=7)	检测限 /μg·L ⁻¹	RSD/(%) (n=7)
Fe	y=0.003 8x+0.609 0	0.992 3	62	5.85
Ni	y=0.00 71x+0.296 2	0.995 1	35	2.86
Mn	y=0.005 9x+0.242 4	0.998 0	29	4.84
Cu	y=0.005 8x+0.772 9	0.990 7	14	3.80
Zn	y=0.007 2x-0.266 6	0.996 6	7	4.17
Pb	y=0.007 8x-0.054 6	0.994 9	15	3.26

2.3 基底加标回收率

分别以采自厦门九龙江的海水水样为基底,加入1 mL 20 mg/L的Fe标准使用溶液(预试验中只有Fe检出,故只加入Fe标),基底加标回收率在94.5%~116%之间,结果列于表2。

表2 Fe的加标回收率

Tab. 2 Results of recovery test

水样	测定值 /μg·L ⁻¹	加标浓度 /μg·L ⁻¹	加标测定值 /μg·L ⁻¹	回收率 /(%)
S01	74.7	200	275	100.2
S02	116	200	305	94.5
S03	206	200	438	116
S04	77.1	200	277	100
S05	150	200	364	107
S06	91.8	200	312	110.1
S07	123	200	349	113
S08	109	200	299	95

2.4 方法的应用

2.4.1 厦门西港水样的现场分析

本方法于2011年7月应用于厦门西港沿岸表层海水中可溶态 Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb 的现场测定,并在现场以

手持式 XRF 对颗粒物中的 Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb 进行测定,结果列于表3。只有 Fe、Mn 检出,颗粒态样品中两者的分布呈良好的正相关关系 ($n=9, P < 0.01$)。仅在部分站位检出了可溶态 Fe、Mn。

表3 厦门西港沿岸部分可溶态与颗粒态铁锰的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Tab. 3 Concentration of particulate and dissolvable iron and manganese in open sea of Xiamen western harbor

站位		X01	X02	X03	X04	X05	X06	X07	X08	X09
颗粒态	Fe	916.5	685.8	649.8	587.0	650.0	684.0	315.4	276.8	462.9
	Mn	40.5	30.5	28.8	26.2	27.2	30.6	11.7	10.0	17.2
可溶态	Fe	92.3	30.8	20.4	4.1	10.8	31.6	ND	ND	ND
	Mn	61.7	25.2	47.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:“ND”表示“未检出”。

做各站位颗粒态 Fe、Mn 的浓度与站位离岸距离的变化趋势图(见图5),由图可见,站位离岸距离越远,颗粒态 Fe、Mn 的浓度越低,反之,则浓度越高。颗粒态 Fe、Mn 的浓度受陆源影响严重,在站位 X06 出现异常,主要是由于该站位处于船舶的锚地,Fe、Mn 浓度因船舶的影响而较高。

2.4.2 福建九龙江河口水样的实验室与现场分析

本方法于2010年11月应用于福建九龙江河口表层海水中可溶态 Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb 的实验室测定,并在现场以手持式 XRF 完成对颗粒物中 Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb 的测定。现场测定颗粒物中重金属含量,只有 Fe、Mn 检出;海水加酸保存并带回实验室后测定可溶态重金属,各样品的 Fe 均可检出, Mn 部分检出,结果如图6所示。

在河口入海处,由于海水淡水交汇,河口区各种物理要素(TSM、流速等)及化学要素(盐度、pH等)急剧变化,水流变缓,盐度增大,pH增加,重金属将水解、凝聚并与胶体物质交换、吸附,最终被载带在沉积物上,使水体中金属含量降低^[7-8]。从各个站位的盐度与颗粒物中 Fe、Mn 含量的变化趋势图(图7)可以明显发现,在 S01~S06 站位,随着盐度的增加,Fe、Mn 的含量逐渐减少,在接近外海的 S06 站位为最小值,这与陈水土等^[9]得到的结论一致。S07 点出现异常,较高盐度下的 Fe、Mn 浓度却有所增加,原因可能是该站位所处位置是船舶的锚地,Fe、Mn 浓度受到来自船舶的影响。

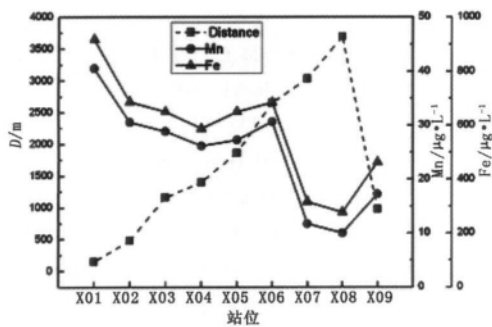


图5 颗粒物中 Fe、Mn 含量随离岸距离的变化趋势
Fig. 5 Particulate iron, manganese as a function of distance

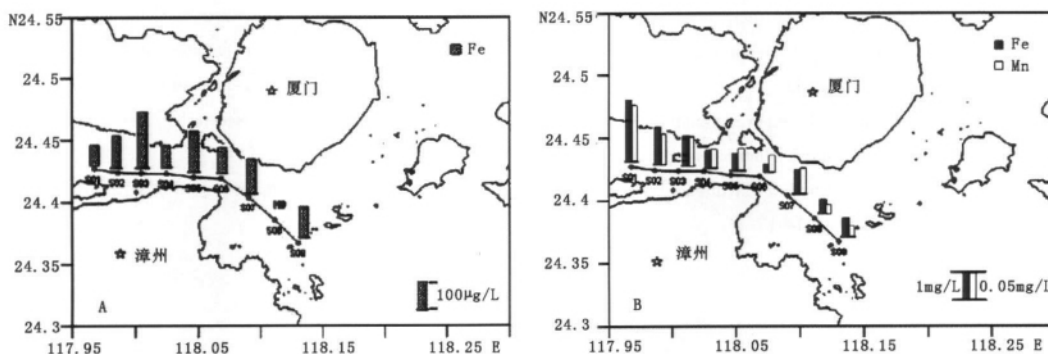


图6 福建九龙江河口铁锰分布

(A, 可溶态/实验室测定; B, 颗粒态/现场测定)

Fig. 6 Distribution of iron and manganese in Jiulongjiang Estuary

(A, dissolvable/in lab; B, particulate/on field)

2.5 ICP-MS 方法的比对-取两批次采得的样品,用本研究建立的方法测定了可溶态和颗粒态的 Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb,同时根据文献^[10]中的预处理方法处理样品,用 ICP-MS 进行测定。汇总两种方法得到的测定结果,剔除

未检出的数据,将数据分别归类,进行曲线拟合,并使用 t 检验法^[11]进行相关性检验,结果列于表4。置信度为 95% 时, $t_{计算} > t_{0.05}$,说明两种方法无显著差异。

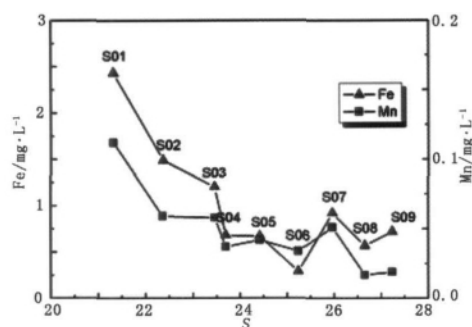


图7 颗粒物中铁锰含量随盐度变化趋势

Fig.7 Particulate iron manganese as a function of salinity

表4 本方法与 ICP-MS 法测定结果的比较

Tab.4 Comparison of analytical results with proposed method and ICP-MS method

金属元素		拟合曲线方程	R	n	t _{计算}	t _{0.05}
颗粒态	Fe	$y = 0.7116x - 0.0875$	0.9756	14	21.9	2.179
	Mn	$y = 0.3087x + 0.0253$	0.6172	14	2.72	2.179
可溶态	Fe	$y = 1.231x - 21.86$	0.9898	20	29.47	2.101
	Mn	$y = 1.581x - 26.58$	0.9846	12	17.80	2.228

参考文献:

- [1] GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分:海水分析[S].
- [2] EPA Method 6020A Inductively coupled plasma-mass spectrometry[S].
- [3] EPA Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[S].
- [4] LI Z H, LI D H, OSHITA K, et al. Flow-injection determination of hydrogen peroxide based on fluorescence quenching of chromotropic acid catalyzed with Fe(II) [J]. Talanta, 2010, 82 (4): 1225-1229.
- [5] SOYLAK M, SARACOGLU S, DIVRIKLI U, et al. Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples [J]. Talanta, 2005, 66 (5): 1098-1102.
- [6] DONER G, EGE A. Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 547 (1): 14-17.
- [7] JOHNSON K S, GORDON R M, COALE K H. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? [J]. Marine Chemistry, 1997, 57 (3/4): 137-161.
- [8] SAAD M A H, HASSAN E M. Heavy metals in the Rosetta Estuary of the Nile and the adjoining Mediterranean waters: Evidence of removal of dissolved heavy metals from waters as a result of possible binding to suspended matter [J]. Hydrobiologia, 2002, 469 (1): 131-147.
- [9] 陈水土, 杨慧辉, 高素华. 九龙江口和厦门西港海域若干重金属元素的生物地球化学特性 [J]. 台湾海峡, 1993, 04: 376-384.
- [10] NAKATSUK S, OKAMURA K, NORISUYE K, et al. Simultaneous determination of suspended particulate trace metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in seawater with small volume filtration assisted by microwave digestion and flow injection inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 594 (1): 52-60.
- [11] 罗旭. 化学统计学基础 [M]. 辽宁人民出版社, 1985.

3 结论

建立了快速测定表层海水中 Fe、Mn、Cu、Zn、Ni、Pb 的共沉淀-离心-XRF 法, 与 ICP-MS 法比较, 测定结果无显著性差异。本方法最大的优点是操作简捷、污染小, 非常适用于海洋现场较高浓度的重金属快速分析。此外, 因为 XRF 是无损分析法, 现场测定后的样品还可带回实验室进行进一步的分析测定。同时, 由于本方法检测限较高, 在提高灵敏度方面有待做进一步的研究。