

原子吸收法测定大洋沉积物中多种金属元素^①

叶华东^② 姚海蕙

广州海洋地质实验测试中心 广州 510760

摘要 应用火焰原子吸收法对大洋沉积物中的 Fe、Mn、Cu、Co、Ni、Pb、Zn、Ca、Mg、K、Na、Cr 和 Rb 13 个元素进行直接测定,对测试工作条件、介质、酸度和共存元素干扰等方面进行了综合考察。各元素测定的 RSD($n=10$) $\leq 1.2\%$,经标准物质分析验证,结果与标准值相符,应用此法为待定值大洋沉积物标样 GSMS_2 和 GSMS_3 提供了定值数据,结果与初定值相符。

关键词 大洋沉积物 火焰原子吸收 金属元素 标准物质

大洋现代表层沉积物的分布受水深、地形、海流等环境因素的影响,其类型主要有硅质软泥、硅质粘土和钙硅质软泥三种。硅质软泥和硅质粘土中多金属结核的丰度、品位都较高^[1]。因此研究大洋沉积物类型机制、地球化学基本特征和测定其金属元素化学组成含量的技术方法,已成为当今海洋地质研究的重要课题之一。

根据大洋沉积物广含金属元素的地球化学特征^[2]和大洋沉积物取之不易,样品十分宝贵的情况,笔者利用原子吸收灵敏度高、用样量少、不需分离、快速简便的优点,通过对其测定条件、介质、酸度和干扰等方面进行综合考察后,拟定出 Fe、Mn、Cu、Co、Ni、Pb、Zn、Ca、Mg、Cr、Rb、K、Na 13 个金属元素的火焰原子吸收测定方法。各元素测定的相对标准偏差($n=10$) $\leq 1.2\%$,经标准物质验证,结果与标准值相吻合,方法经多年大批量生产考验,质量符合要求,并用于海洋地质标样研制(大洋沉积物 GSMS_2 和 GSMS_3)中的定值测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器 日立 Z-8000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计。

标准溶液 分别用光谱纯 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 、高纯金属铅、金属锌、金属铜、高纯 CaCO_3 、 MgO 、 KCl 、 NaCl 、基准试剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 Rb_2SO_4 配制成 $\rho=1\text{ g/L}$ 的单元素或氧化物储备溶液,0.6 mol/L HCl 介质。

工作溶液 分别由各元素储备溶液稀释成 0.05~0.2 mg/L 工作溶液,0.2 mol/L HCl 介质。

SrCl_2 溶液 $\rho(\text{SrCl}_2)=100\text{ g/L}$ 水溶液。

Na_2SO_4 溶液 $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4)=100\text{ g/L}$ 水溶液。

K_2SO_4 溶液 $\rho(\text{K}_2\text{SO}_4)=25\text{ g/L}$ 水溶液。

1.2 仪器工作条件和标准系列

1.2.1 仪器工作条件

经试验后选定的仪器最佳工作条件列于表 1。

① 中国大洋矿产资源研究与开发协会八五综合研究课题(DY85_05_03)。

② 叶华东 男,高级工程师;姚海蕙 女,高级工程师,两人都从事海洋地质化学分析。

表 1 工作条件^①

元素	$\lambda_{\text{分析线}} / \text{nm}$	$i_{\text{灯}} / \text{mA}$	$W^{②} / \text{nm}$	$P_{\text{乙炔}} / \text{kPa}$
Fe	248.3	10	0.2	30
Ca	422.7	7.5	1.3	25
Mg	202.5	7.5	1.3	30
K	404.4	7.5	1.3	30
Na	330.2	5	0.4	25
Mn	279.6	7.5	0.4	30
Rb	780.0	5	1.3	25
Cu	324.8	7.5	1.3	25
Co	240.7	10	0.2	30
Ni	232.0	12.5	0.2	25
Pb	283.2	7.5	1.3	25
Zn	213.8	5	1.3	20
Cr	359.3	7.5	1.3	40

①空气压力 160 kPa, 燃烧器高度 7.5 mm, 吸收状态 ZAA, 测量状态 AAS(CONC), 积分计算方式。②光谱带宽。

1.2.2 标准系列

分取不同量的标准溶液, 共配制 4 个标准系列, 各系列的组分、质量浓度范围及介质列于表 2。按仪器工作条件分别测量各元素的吸光度, 绘制标准曲线。

表 2 标准系列

序号	组分	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	介质
S1	Cu	0~6	0.24 mol/L HCl
	Pb	0~1	
	Ni Zn Co	0~2	
	MnO Fe ₂ O ₃	0~20	
	Na ₂ O K ₂ O	0~120	
S2	CaO MgO	0~12	0.24 mol/L HCl + 14 g/L SrCl ₂
S3	Cr(VI)	0~2	0.24 mol/L HCl + 10 g/L Na ₂ SO ₄
S4	Rb	0~2	0.24 mol/L HCl + 3.5 g/L K ₂ SO ₄

2 结果与讨论

2.1 酸介质和酸度的选择结果

对 HCl HNO₃ HClO₄ H₂SO₄ H₃PO₄ 介质及酸度进行了试验。结果表明, 在 HCl 或

HNO₃ 介质中稳定性较好。酸度对各元素测定均有不同程度的影响, 随着酸度增高, 各元素吸光度略呈下降趋势。0.6 mol/L 以内的 HCl, 对 Cr、Co、Ni、Cu、Pb、Zn 测定无影响; 0.48 mol/L 以内的 HCl, 对 K、Na、Rb、Fe、Mn 测定无影响; 0.36 mol/L 内的 HCl, 对 Ca 测定无影响; 0.24 mol/L 内的 HCl, 对 Mg 测定无影响。为便于操作, 试液和标准系列选用 0.24 mol/L HCl 介质酸度。

2.2 干扰及消除

针对大洋沉积物的共存元素进行干扰试验。结果表明: 在 50 mL 溶液中共存元素的含量为 Al 15 mg; Fe 10 mg; Ca、Mg、K、Na 各 5 mg; Mn、Ti、P、Ba、Co、Cr、Cu、Pb、Zn、Ni、Li、Rb、Cs 各 1 mg 以下时, 相互间对 Cu、Co、Ni、Pb、Zn、K、Na 的测定无明显影响。

在 50 mL 溶液中, 下列含量的共存元素不干扰 Fe、Mn 的测定: Mn 50 mg(对 Fe 的测定); Fe 50 mg(对 Mn 的测定); Al 20 mg; Ca、Mg、K、Na、Ti、Cu、Co、Ni、Pb、Zn、Cr、P、Ba 各 1 mg 时。

Ca、Mg 测定时, 在 50 mL 溶液中, 加入 7 mL $\rho(\text{SrCl}_2) = 100 \text{ g/L}$ 的 SrCl₂ 溶液条件下, 共存 Fe、Mn 各 3 mg; Al 1 mg; K、Na、P、Ti 各 0.2 mg; Cu、Co、Ni 各 0.1 mg; Pb、Zn、Ba 各 0.02 mg 不干扰测定。

Fe、Mn 等一些元素对原子吸收测定 Cr 结果产生负影响, 加入一定量的 Na₂SO₄ 溶液, 可消除干扰。在 50 mL 溶液中, 允许存在下列量的共存元素: Fe、Al、Na 各 30 mg; Mn、K、Ca、Mg、Si、Ti 各 20 mg; Cu、Co、Ni、Pb、Zn、Li、Ba、Sr 各 10 mg。

在测定 Rb 时, 加入一定量的 K₂SO₄ 溶液, 可消除 K 的增感作用, 减弱 Ca、Na、Mg、Sr 的干扰。

3 样品分析

3.1 分析手续

称取 180 目经 105~110 °C 烘干 5 h 的试样 0.5000 g, 置于铂金坩埚中, 放入马弗炉, 从低温升起至 400~500 °C 灼烧 20 min, 除去有机物, 取出冷却。少许水润湿, 加 5 mL HCl, 2 mL HClO₄, 8 mL HF, 置电热板上加热分解至冒白烟, 经常摇动, 必要时补加 5 mL HF, 继续加热至分解完全并蒸发至白烟冒尽。准确加入 2 mL 6 mol/L HCl, 微热溶解, 加入 20 mL 水, 继续加热溶解盐类, 至试液清亮。冷却后移入 50 mL 容量瓶中, 用水定容。此为 A 液。

在 A 液中直接测定 Cu、Co、Ni、Pb、Zn。

移取 A 液 10 mL 于干燥的 10 mL 比色管中, 加入 1.4 mL K₂SO₄ 溶液, 摇匀后测定 Rb。计算 Rb 的结果时, 乘系数 1.14 校正与标准系列体积的一致。

移取 A 液 10 mL 于干燥的 10 mL 比色管中, 加入 1 mL Na₂SO₄ 溶液, 摇匀后测定 Cr。计算 Cr 的结果时, 乘系数 1.1 校正与标准系列体积的一致。

移取 A 液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 2 mL 6 mol/L HCl, 用水稀释至刻度, 摇匀。此为 B 液。在此 B 溶液中直接测定 MnO、K₂O、Na₂O。

分取 B 液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 补加 6 mol/L HCl 至溶液中 $c(\text{HCl})$ 最后为 0.24 mol/L, 加 7 mL SrCl₂ 溶液, 用水稀释至

刻度, 摇匀后测定 CaO、MgO。

分取 B 液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 2 mL 6 mol/L HCl, 用水稀释至刻度, 摇匀后测定 Fe₂O₃。

按表 1 的工作条件, 在测定各元素和组分时, 同时测定各元素和组分标准系列吸光度。

3.2 分析结果

3.2.1 方法的精密度

对海底沉积物标准物质 GBW 07313 (GSMS_1) 重复取样 10 次, 各元素和组分测定的相对标准偏差 (RSD) 列于表 3。

表 3 精密度试验结果

组分	$w_B/10^{-6}$			RSD/ %	组分	$w_B/10^{-2}$			RSD/ %
	$\bar{x}$	SD				$\bar{x}$	SD		
Cu	428	3.8	0.9		Fe ₂ O ₃	6.78	0.070	1.1	
Co	86.8	0.7	0.8		CaO	1.76	0.014	0.8	
Ni	146	1.3	0.9		MgO	3.22	0.025	0.8	
Pb	30	0.3	1.0		MnO	0.42	0.005	1.1	
Zn	158	1.3	0.8		K ₂ O	2.86	0.034	1.2	
Cr	60.6	0.4	0.6		Na ₂ O	4.92	0.050	1.0	
Rb	95.6	1.1	1.2						

3.2.2 方法的准确度

用本方法对大洋沉积物标样 GBW 07313 和特定值的沉积物标样 GSMS_2、GSMS_3 及一些水系沉积物标样进行测定和验证, 结果分别列于表 4 和表 5。

表 4 样品中痕量元素分析结果

组 分	$w_B/10^{-6}$									
	GBW 07305		GBW 07306		GBW 07313		GSMS_2		GSMS_3	
	标准值	本法值	标准值	本法值	标准值	本法值	初定值	本法值	初定值	本法值
Co	18.9±0.9	18	24.4±0.8	25.1	92.2±1.2	91.4	81±3	75.8	53±2	50.8
Cr	70±3	72	190±7	195	58.4±1.3	59.1	59±3	57.3	38±3	46
Cu	137±3	140	383±5	379	424±8	428	357±9	352	231±5	231
Ni	34±1.2	33	78±2	79	150±4	147	165±6	160	108±5	112
Pb	112±4	115	27±2	28	29.3±1.1	29	37±3	34.6	22±3	18.9
Rb	118±4	116	107±4	109	97.3±2.6	96	73±3	73.4	50±3	47.3
Zn	243±7	239	144±3	142	160±3	162	137±7	144	142±9	145

表 5 样品中主、微量元素分析结果

 $w_B/10^{-2}$

组 分	GBW 07305		GBW 07306		GBW 07313		GSMS_2		GSMS_3	
	标准值	本法值	标准值	本法值	标准值	本法值	初定值	本法值	初定值	本法值
TFe ₂ O ₃	5.86	5.75	5.88	6.02	6.58	6.46	5.93±0.06	5.95	3.81±0.05	3.80
MgO	0.98	0.84	3.00	2.88	3.38	3.22	3.02±0.04	2.98	2.04±0.03	1.96
CaO	5.34	5.52	3.87	4.05	1.71	1.80	5.74±0.08	5.60	22.61±0.18	22.48
MnO	0.12	0.11	0.10	0.10	0.43	0.42	0.59±0.01	0.58	0.40±0.01	0.38
Na ₂ O	0.40	0.39	2.31	2.22	4.81	4.98	4.43±0.07	4.44	3.75±0.05	3.62
K ₂ O	2.10	2.21	2.44	2.54	2.95	2.98	2.32±0.04	2.20	1.61±0.04	1.63

4 参考文献

- 1 梁德华 主编. 太平洋中部多金属结核研究文集(一). 北京: 地质出版社, 1992. 145~ 171.
- 2 Von Stackelberg U. Sedimentation, Hiatus and Develop-

ment of Manganese: Valdivia Site Va_13/2, Northern Central Pacific Ocean. *Marine Science*. 1979, 9: 559.

(收稿日期: 1996_01_10 修回日期: 1996_09_16)

Determination of Metal Elements in Deep Sea Sediments by AAS

Ye Huadong, Yao Haihui

(Guangzhou Marine Geological Test Center, Guangzhou, 510706)

Determination of Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, Ca, Mg, K, Na, Cr and Rb in deep sea sediments by flame_AAS is reported in this paper. The analyzing conditions for each elements was optimized and the interferences from coexistent elements were discussed in details. The method was verified by determination of these elements in national standard reference marine sediments. The results were in good agreement with certified values with precision (RSD) of $\leq 1.2\%$ ($n=10$) for different elements.

Key words: deep sea sediment, flame_atomic absorption spectrometry(AAS), metal elements, reference materials