**电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定海洋沉积物中的多种金属元素**

孙友宝1 宋晓红1 孙媛媛2 马晓玲1 李 剑1 陈建立1 黄涛宏1 曹 磊1

（1 岛津全球应用技术支持中心 上海 200052；2 常州工程职业技术学院材料工程技术系，常州213164）

**摘 要** 采用硝酸-盐酸-氢氟酸高压封闭消解样品，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锰结核和富钴结壳中的18种常、微量元素。实验过程中确定了最佳工作条件，选择了最佳分析谱线。实验结果表明，该方法线性相关系数良好*r*>0.999 8，方法检出限低，精密度高，RSD小于2.0%（*n*=6），可同时测定锰结壳中的多种金属元素，方法完全能满足岩石、土壤、海洋沉积物中多个元素的检测需求。

**关键词** 海洋沉积物；多元素测定；电感耦合等离子体原子发射光谱法

**Determination of the Multi-elements in the Oceanic Sediments by ICP-AES**

SUN Youbao1, SONG Xiaohong1, SUN Yuanyuan2, MA Xiaoling1, LI Jian1 , CHEN Jianli1 , HUANG Taohong1, CAO Lei1

*（*1.*Shimadzu Global COE(Center of Excellence) for Application & Technical Development, Shanghai, 200052,China;*2. *Department of Materials Engineering，Changzhou Institute of Engineering and Technology，Changzhou ,213164,China）*

**Abstract** This paper using the HF-HCl-HNO3 system with high-pressure closed digestion for samples pre-treatment, and utilizing Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) for determination the 18 multielements in the marine sediments reference material. Optimal conditions were determinated and the best spectral lines were selected. The experimental results show that, good linear relationship with linear correlation coefficient *r*>0.999 8. The detection limits of these ten elements are low, the precision of RSD less than 2%（*n*=6）, The quantitation values matched the certified value of manganese nodule GBW07296 and Co-rich crust GSMC-1. This method has the advantage of providing a simple，simultaneous determination of multiple elements，along with having a wide linearity range and low detection limit，which can be widely used in geological marine sediments samples.

**Keywords** oceanic sediment; multi-elements determination; ICP-AES

作者简介：孙友宝，男，工程师，主要从事金属材料、岩石矿物、食品药品和环境检测等领域的应用研发和

应用技术支持工作。Email：sshsyb@shimadzu.com.cn

**0引言**

开发海洋资源，保护海洋环境和维护国家的海洋权益是当今的世界潮流。当今资源与环境密不可分，但无论是矿产资源开发还是海洋环境保护，首先都要弄清其化学成分，因此分析技术研究总是前期研究工作中必不可少的重要一环[1-2]。沉积物元素地球化学成分是沉积物的特征之一, 是沉积地球化学和海洋地质学研究的重要内容[3]。锰结壳作为海洋沉积物是极具经济价值的海底固体矿产资源，锰结壳组成比较复杂，主要由铁、锰氧化物组成，富其常量、微量、痕量元素含量范围有别于其它岩石矿物[4-7]。本文采用封闭压力硝酸-盐酸-氢氟酸酸溶法[8-10]前处理锰结核和富钴结壳样品有效地解决了部分元素分析结果偏低的问题，可准确测定岩石、土壤、海洋沉积物中多个元素。

**1 实验部分**

**1.1 仪器**

ICPE-9000全谱发射光谱仪(日本 岛津制作所)。

**1.2 实验器皿及试剂**

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24 h后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO3，HF和HCl试剂均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水(电阻率为18.2 MΩ·cm)。

各元素标准溶液及混合标准溶液：由单元素标准储备溶液(1 000 mg/L，百灵威科技有限公司)逐级稀释，组合配制为标准工作溶液(见表1)。

**1.3 样品的前处理**

将锰结核GBW07296和富钴结壳GSMC-1标准品（国家海洋局第一海洋研究提供）置于烘箱内50°C烘干后，转移至玛瑙研钵中碎样待用。将粉碎后的样品于105℃烘干3小时后，冷却至室温，然后准确称取约50.00 mg样品于聚四氟乙烯内罐中，去离子水润湿样品，加入1.50 mL HNO3（摇匀）和1.50 mL HF，加盖及钢套密闭，放入烘箱中于195℃加热并保持48 h以上。冷却后取出内罐，置于电热板上蒸至湿盐状，再加入1mL HNO3蒸干（除去残余的HF）。最后再加入3mL高纯HNO3（1:1），加盖及钢套密闭，放入150℃的烘箱中保持24 h，以保证对样品的完全提取。冷却后，将提取液转移至干净的PET（聚酯）容量瓶瓶中，去离子水水稀释至25.00 mL，待测。

**1.4 仪器参数**

采用岛津独家设计的Mini型矩管(节省氩气)和真空型光室(可使用工业氩气)的ICPE-9000进行测定，采用岛津双向观测自动切换的模式，同时分析测定样品中的高低元素含量，提高了分析工作效率。

岛津独家设计的Mini型矩管分析测定条件如下：高频频率：27.12 MHz；高频发生器功率：1.2 kW；等离子气流速：10 L/min；辅助气流量：0.6 L/min；载气流量：0.7 L/min；矩管类型：Mini；雾化器类型：同心；观测方向：轴向和纵向自动切换(高低元素含量一次测定同时分析)。

**2 结果与讨论**

**2.1 标准曲线配制**

使用6%硝酸配制Al，Ba，Ce，Co，Cu，K，Na，La，Mo，Ni，P，Pb，Sr，Ti，V，Y ，Zn和Zr的不同浓度标准溶液于100 mL容量瓶中，如表1。

 表1 标准曲线浓度 /(mg·L-1)

Table 1 The Concentration of the mixed standard solutions /(mg·L-1)

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 标准曲线浓度 |
| Blank | STD1 | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 |
| Al\* | 0 | -- | 3.0 | 5.0 | 10 | 100 |
| Cu\* | 0 | -- | 3.0 | 5.0 | 10 | 50 |
| Co\* | 0 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 30 | -- |
| Pb | 0 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | -- | -- |
| Ni\* | 0 | -- | 5.0 | 10 | 20 | 50 |
| Ba\* | 0 | 0.5 | 1.0 | 5.0 | -- | -- |
| Sr\* | 0 | 0.5 | 1.0 | 5.0 | -- | -- |
| K\* | 0 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 20 | -- |
| Ti\* | 0 | -- | 1.0 | 3.0 | 10 | 50 |
| Na\* | 0 | -- | 1.0 | 3.0 | 10 | 50 |
| P\* | 0 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 20 | -- |
| Ce | 0 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | -- | -- |
| Mo | 0 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | -- | -- |
| V | 0 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | -- | -- |
| Zn\* | 0 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | -- | -- |
| Zr\* | 0 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | -- | -- |
| La | 0 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | -- | -- |
| Y\* | 0 | 0.5 | 1.0 | 3.0 | -- | -- |

注：\*表示纵向观测。

**2.2谱线选择和背景扣除**

对于像矿石这样具有复杂组成样品中元素的测定,在选择分析线时主要考虑低含量元素的灵敏度和各元素之间的谱线干扰以及是否能够合理地扣除光谱背景。背景扣除后，岛津ICPE-9000软件智能化的综合分析每条谱线测定的强度(软件自动推荐最佳分析波长)、谱图及干扰情况，选择出灵敏度适宜、稳定性好且尽量无干扰的光谱线作为最佳的分析线(见表2)。

表2 各元素最佳分析谱线和背景扣除点

Table 2 The best spectral lines and background correction points of each elements

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 最佳波长/nm | 积分开始 | 积分结束 | BG(背景)校正 | BG1 | BG2 |
| Al | 394.403 | -2 | 0 | 2点 | -5 | 3 |
| Ba | 455.403 | -2 | 0 | 2点 | -8 | 8 |
| Ce | 413.38 | -2 | -1 | 2点 | -4 | 4 |
| Co | 238.892 | -1 | 1 | 1点 | 4 | 0 |
| Cu | 324.754 | -1 | 1 | 2点 | -4 | 3 |
| K | 766.490 | -2 | -1 | 1点 | -6 | 0 |
| La | 398.852 | -2 | 0 | 1点 | 4 | 0 |
| Mo | 202.030 | -1 | 1 | 1点 | -8 | 0 |
| Na | 589.592 | -1 | 0 | 2点 | -6 | 6 |
| Ni | 221.647 | -1 | 0 | 2点 | -5 | 7 |
| P | 178.287 | -2 | 0 | 2点 | -5 | 3 |
| Pb | 220.353 | -1 | 1 | 2点 | -5 | 7 |
| Sr | 407.771 | -2 | 0 | 2点 | -8 | 7 |
| Ti | 334.941 | -1 | 0 | 1点 | 5 | 0 |
| V | 292.402 | -1 | 1 | 1点 | 4 | 0 |
| Y | 371.030 | -2 | 0 | 2点 | -8 | 2 |
| Zn | 206.200 | -1 | 1 | 2点 | -5 | 5 |
| Zr | 339.198 | -2 | 0 | 2点 | -5 | 5 |

**2.3干扰与扣除**

由于某种元素的测定值会与主要成分元素等测定元素以外的元素的光谱线发生交叠，分析值有时会产生误差。元素间校正是指对此影响进行校正。为扣除共存元素对各分析元素的干扰，采用干扰元素校正系数法，即求出共存元素对各元素的干扰校正系数Lj，将Lj带入下式对分析结果进行校正。

I=I0-∑LjIj （1）

I：测定元素的校正后强度；I0：测定元素的校正前强度；Lj：元素间校正系数系数

Ij：干扰元素的强度

本实验选择所分析锰结壳标准物质中的高含量元素进行干扰实验，根据干扰实验确认干扰元素和被干扰元素，并求出干扰系数的初步值。即分别用500 mg /L的Mn和300 mg /L 的Fe 单元素溶液进行干扰实验。从实验结果来看，被干扰元素主要有V（311.071 nm）、Co（228.616 nm）和Zn（213.856 nm）元素，以上干扰元素需要分别使用500 mg/L Mn（245.253 nm）、Mn（279.827 nm）和300 mg/L Fe（239.562 nm）的单元素溶液进行元素间干扰校正。根据公式(1) 软件对干扰元素自动进行结果校正。

**2.3样品分析结果及检出限和精密度实验**

使用ICP-AES法直接测量页岩标准品中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行10次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限(3*σ*)，见表3。实验结果表明，分析结果与标准值吻合，分析结果见表4和表5。

表3 各元素的方法检出限

Table3 The detection limited of each elements

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Al | Ba | Ce | Co | Cu | K | La | Mo | Zn |  |
| 检出限 /(mg·L-1) | 0.03 | 0.0004 | 0.002 | 0.0005 | 0.001 | 0.02 | 0.0003 | 0.0007 | 0.004 |  |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Na | Ni | P | Pb | Sr | Ti | V | Y |  | Zr |  |
| 检出限 /(mg·L-1) | 0.05 | 0.004 | 0.03 | 0.004 | 0.0001 | 0.01 | 0.0003 | 0.001 |  | 0.001 |  |

表4 锰结核GBW07296样品分析结果

Table 4 The analysis results of GBW07296 manganese nodule samples

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | GBW07296标准值 | GBW07296测定结果 | 单位 | RSD（%） |
| Al2O3 | 4.7±0.3 | 4.40 | % | 0.54 |
| Ba | 0.24±0.02 | 0.226  | % | 0.7 |
| Ce | 249±21 | 253 | μg/g | 0.48 |
| Co | 0.17±0.01 | 0.16 | % | 1.25 |
| Cu | 1.36±0.04 | 1.36 | % | 1.17 |
| K2O | 1.14±0.05 | 1.09 | % | 1.95 |
| La | 96±10 | 91.3 | μg/g | 0.68 |
| Mo | 622±37 | 590  | μg/g | 0.62 |
| Na2O | 3.03±0.14 | 2.95 | % | 0.54 |
| Ni | 1.55±0.07 | 1.55 | % | 1.18 |
| P2O5 | 0.37±0.06 | 0.33 | % | 1.94 |
| Pb | 328±33 | 308 | μg/g | 0.43 |
| Sr | 561±62 | 540  | μg/g | 0.77 |
| TiO2 | 0.54±0.04 | 0.50 | % | 0.70 |
| V | 442±51 | 414 | μg/g | 0.07 |
| Y | 84±3 | 81.60 | μg/g | 0.20 |
| Zn | 0.16±0.01 | 0.156 | % | 0.76 |
| Zr | 256±31 | 241 | μg/g | 0.33 |

表5 富钴结壳GSMC-1样品分析结果

Table 5 The analysis results of GSMC-1 Co-rich crust samples

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | GSMC-1标准值 | GSMC-1 测定结果 | 单位 | RSD（%） |
| Al2O3 | 2.1±0.1 | 2.04 | % | 0.53 |
| Ba | 0.185±0.07 | 0.177  | % | 0.62 |
| Ce | 0.132±0.07 | 0.132 | % | 0.68 |
| Co | 1.30±0.09 | 1.29 | % | 0.49 |
| Cu | 0.14±0.01 | 0.13 | % | 1.05 |
| K2O | 0.76±0.06 | 0.72 | % | 1.09 |
| La | 352±23 | 330 | μg/g | 0.73 |
| Mo | 493±22 | 474 | μg/g | 0.78 |
| Na2O | 1.47±0.08 | 1.41 | % | 0.51 |
| Ni | 0.44±0.02 | 0.44 | % | 0.30 |
| P2O5 | 1.59±0.09 | 1.60 | % | 0.2 |
| Pb | 0.15±0.01 | 0.14  | % | 1.21 |
| Sr | 0.147±0.07 | 0.149 | % | 0.52 |
| TiO2 | 2.2±0.2 | 2.13 | % | 0.59 |
| V | 603±53 | 600 | μg/g | 0.46 |
| Y | 239±9 | 237 | μg/g | 0.66 |
| Zn | 676±70 | 675 | μg/g | 0.31 |
| Zr | 656±46 | 610 | μg/g | 0.26 |

**3** **结语**

采用硝酸-盐酸-氢氟酸高压封闭消解前处理锰结壳样品，ICP-AES法测定了锰结核GBW07296和富钴结壳GSMC-1标准物质中的18种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好*r*>0.999 8，RSD均小于2.0%（n=6），该方法检出限低，简便快捷，分析结果与标准值相吻合，一次溶样可同时测定多种金属元素，方法完全能满足岩石、土壤、海洋沉积物中多个元素的检测需求。

**参考文献**

[1] 王毅民,王晓红,高玉淑,等.世界大洋地质与矿产标准物质评介[J].中国地质,2010,37(1):229-243.

[2] 吴建之, 赵宏樵,ICP-AES法同时测定大洋富钴结壳中主量元素[J].理化检验-化学分册,2000,36(7):309-312.

[3] 高晶晶,刘季花,乔淑卿,等.电感耦合等离子体-发射光谱法测定海洋沉积物中的常、微量元素[J].光谱实验室,2010,27(3):1050-1054.

[4]崔迎春,任向文,刘季花，等.中太平洋海山区富钴结壳构造与地球化学特征及意义[J].海洋科学进展,2008,26(1):35-43.

[5]赵建如,初凤友,杨克红,等.中太平洋C海山富钴结壳铁锰矿物的组成、成分特征及其成因意义[J].海洋学研究,2009,27(1):15-21.

[6]赵宏樵,郑存江,初凤友,等.富钴结壳中成矿元素的微区分布特征及其地质意义[J].海洋学研究,2009,27(2):84-89.

[7] 高晶晶,朱爱美,白亚之,等.电感耦合等离子体光谱和质谱联合测定富钴结壳中的50种元素[J].海洋科学进展,2013,31(3):398-405.

[8] 冯旭,宋晓红,段伟亚,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定超基性岩石中的微量金属元素[J].中国无机分析化学,2013,3(S0):20-21．

[9] 李剑,孙友宝,马晓玲,等.氢氟酸直接进样-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定氧化锆中多种杂质元素[J].中国无机分析化学,2013,3(S0):31-32．

[10]张保科,温宏利,王蕾,等.封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J].岩矿测试,2011,30(6):737−744.