

【技术与方法】

微波消解-ICP-MS同时测定海洋沉积物中50种元素

王佳翰, 李正鹤, 黄金松, 杨峰, 杨秀玖

(中国人民武装警察部队黄金第九支队, 海南海口 571127)

摘要: 海洋沉积物样品经微波消解处理后, 使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定其中 50 种元素, 以空白溶液和海洋沉积物标准物质做两点标准曲线, 优化了微波消解条件, 确定了待测元素分析同位素及内标元素、仪器测定模式。结果表明, 绝大部分待测元素检出限在 $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下, 各待测元素相对标准偏差为 $1.2\% \sim 12.4\%$ 。通过分析海洋沉积物国家标准物质, 测定值和认定值吻合, 实际样品各元素加标回收率为 $81.0\% \sim 118.1\%$ 。本方法能同时分析海洋沉积物中 50 种元素, 具有极低的检出限, 前处理方便、高效, 且分解效果好, 非常适合小批量海洋沉积物样品的快速分析。

关键词: 海洋沉积物; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 元素

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2021)04-0611-08

Simultaneous determination of 50 elements in marine sediments by microwave digestion ICP-MS

WANG Jia-han, LI Zheng-he, HUANG Jin-song, YANG Feng, YANG Xiu-jiu
(No.9 Geological Part of Chinese Armed Police Force, Haikou 571127, China)

Abstract: The marine sediment samples were decomposed by microwave digestion and 50 elements in it were determined by ICP-MS. The two-point standard curves were plotted by blank solution and marine sediment reference materials. The microwave digestion conditions were optimized, and the analytical isotopes, internal standard elements and instrument determination modes were determined. The results showed that the detection limit of most of the elements was below $0.1 \mu\text{g/g}$, and the *RSD* of each elements were between 1.2% and 12.4% . The measured value was consistent with the certified value through the analysis of national standard references of marine sediments, and the recovery of each elements in the actual sample was between 81.0% and 118.1% . 50 kinds of elements in marine sediments could be measured at the same time with very low detection limit in this method, and it was very suitable for rapid analysis of small batch of marine sediment samples because of convenience, high efficiency, and good decomposition effect.

Key words: marine sediment; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; elements

海洋水体中的重金属大部分在吸附、絮凝、沉降等物理和化学作用下以颗粒态形式转移至沉积物中, 最终通过食物链影响人类健康^[1]。此外, 海洋沉积物中可能含有多金属结核^[2-4]、富钴结壳^[5]、多金属硫化物^[6]、稀土^[2]等, 因此, 海洋沉积物元素分析, 对于海底污染防控及金属矿产

资源勘探具有重要意义。

海洋沉积物组成较为复杂, 而且与陆地沉积物相比具有高盐特征^[7]。相比其他地质样品, 海洋沉积物多元素同时分析的研究相对较少。目前常用的分析手段包括火焰原子吸收光谱法 (FAAS)^[8-9]、电感耦合等离子体原子发射光谱法

收稿日期: 2020-07-07, 修订日期: 2020-11-20

基金项目: 中国地质调查局地调项目 (DD20191027, DD20208012)

作者简介: 王佳翰 (1989—), 男, 海南海口人, 工程师, 硕士, 主要从事地质样品分析研究工作, E-mail: wangjiahao@163.com

(ICP-OES)^[10]、X 射线荧光光谱法(XRF)^[11-13]以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[14]等,其中,能多元素同时分析且具有极低检出限的手段,ICP-MS 几乎是唯一选择。

海洋沉积物常用的前处理方式如高压密闭酸溶^[15]、敞开酸溶^[14]等都有一定的弊端,前者消解时间至少需要 55 h,严重影响分析效率,尤其是样品数量不多的情况下更是如此,而后者则容易消解不完全,导致部分元素结果偏低,如难熔元素铌、钽、锆、钨、钼以及稀土元素等。微波消解技术具有消解完全、消解速度快等优点,在样品数量不多时,使用微波消解处理海洋沉积物,极其高效。

本文采用微波消解处理海洋沉积物样品,使用 ICP-MS 同时测定其中 50 种元素。相比其他方法,本方法主要优点有:极低的检出限,能同时分析主量、微量、痕量元素;前处理方便、高效,分解效果好,难熔元素、稀土元素等也能分解完全。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

ICAP-Q 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司); MASTER 型微波消解仪(上海新仪公司)。

仪器使用调谐液调整仪器各项指针,使仪器灵敏度(cps)、相对标准偏差(RSD,%)、氧化物产率(%)、双电荷产率(%)、峰形以及分辨率等各项指针达到更高精确值,选出最佳仪器工作条件(见表 1)。

表 1 ICP-MS 工作参数

Tab.1 Working parameters of ICP-MS

工作参数	数值	工作参数	数值
入射功率/W	1 550	雾化气流量/L·min ⁻¹	1.03
冷却气流量/L·min ⁻¹	14.0	进样泵速/r·min ⁻¹	40
辅助气流量/L·min ⁻¹	0.8	采样深度/mm	150
采样锥直径/mm	1.0	扫描方式	跳峰
截取锥直径/mm	0.7	扫描次数	30
停留时间/ms*	10		

注: *Ta、W、Sb、U、Tb 等超痕量元素停留时间为 30 ms; 主量元素 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Mn、Ti 停留时间为 4 ms

1.2 主要试剂及材料

海洋沉积物实际样品(样品 1、样品 2)采自海南省琼海海域。黄海海洋沉积物标准物质 GBW07333、近海海洋沉积物标准物质 GBW07314、深海沉积物标准物质 GBW07316、海洋沉积物标准物质 GBW07335 和 GBW07336,分别由国家地质实验测试中心、自然资源部第二海洋研究所、中国大洋矿产资源研究与开发协会等单位研制。

⁷²Ge、¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re 单元素内标储备液(赛默飞公司): 1000 μg/mL; 内标混合溶液: ⁷²Ge、¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re 质量浓度均为 10 ng/mL,由 ⁷²Ge、¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re 单元素内标储备液混合后逐级稀释而成,介质为 3%(体积分数,下同)HNO₃。

HCl、HNO₃、HF 等均为 MOS 级,并经双瓶亚沸蒸馏纯化;超纯水(电阻率不小于 18 MΩ·cm)。

1.3 实验方法

称取样品 0.1000 g 置于消解罐中,加入 2 mL HNO₃、6 mL HCl、5 mL HF、1 mL H₂SO₄,混匀后放入微波消解仪中并按既定程序消解,消解完全后将消解罐置于 250 ℃ 温控电热板上赶酸,待液体近干时加入 7 mL 现配王水至溶液清亮,用蒸馏水转入 250 mL 容量瓶中并用 3%HNO₃ 定容至标线,混匀后待测。同时随样品制备空白。

以空白溶液作为低点,随样品同时消解的海洋沉积物标准物质 GBW07316 作为高点,上机测定得到各元素两点标准工作曲线。采取三通阀在线加入内标混合溶液,在选定的仪器工作条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

本文采用海洋沉积物标准物质 GBW07316 绘制标准工作曲线,与采用标准溶液做曲线相比,具有以下优点:(1)结果可直读,避免了数据换算;(2)避免了标准系列溶液繁杂的配制和测定步骤;(3)大大降低了基体效应带来的干扰,如主量元素 Fe、Mg、Ca、Al 会严重抑制 Nb、Ta、Hf、La、Ce 等元素^[16],配制标准溶液时,这种巨大干扰就无法避免;(4)仪器信号发生漂移时重新绘制标准曲线更方便。因此,本文采用海洋沉积物

标准物质 GBW07316 作为高点绘制标准曲线。

2.2 混合酸

不同混合酸会对微波消解效果产生重要影响。本研究分别考察了 2 mL HNO₃+6 mL HCl、2 mL HNO₃+6 mL HCl+5 mL HF、2 mL HNO₃+6 mL HCl+5 mL HF+1 mL H₂SO₄、8 mL HNO₃+5 mL HF+1 mL H₂SO₄ 这 4 种混合方式对国家标准物质 GBW07314 的消解效果,其中,仅用 HNO₃+HCl 混合酸消解时消解罐里残留了

大量沉淀,而后面 3 种混合酸消解后溶液皆澄清透明,进一步上机分析待测元素,结果差别较大的元素见表 2。结果表明,不加 HF 消解时有大量沉淀残留,样品无法完全消解;不加 H₂SO₄ 时,Cr、Ni、Nb、Cd 这 4 种元素的结果明显偏低;混合酸中同时含有 HNO₃ 和 HCl 时,某些元素如部分稀土元素、Rb、Ba、U 的分析结果比仅加 HNO₃ 效果略好。因此,本方法采用 2 mL HNO₃+6 mL HCl+5 mL HF+1 mL H₂SO₄ 的方案。

表 2 不同混合酸消解后 GBW07314 分析结果

Tab.2 Analysis results of GBW07314 after digestion with different mixed acids

组分	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	2 mL HNO ₃ +6 mL HCl+	2 mL HNO ₃ +6 mL HCl+	8 mL HNO ₃ +5 mL HF+
		5 mL HF	5 mL HF+1 mL H ₂ SO ₄	1 mL H ₂ SO ₄
		测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ba	425	407.7	426.3	403.9
Zr	229	220.1	234.8	189.4
La	38	37.54	40.06	32.23
Ce	78	79.67	79.17	72.62
Nd	33	35.73	31.35	23.82
Rb	109.3	106.4	104.4	84.5
U	2.7	2.497	2.527	1.814
Cd	0.2	0.107	0.1920	0.1296
Nb	19.1	10.88	19.21	20.27
Pb	25	26.75	24.88	24.15
Cr	86	58.86	85.82	87.65
Ni	34.3	16.93	32.39	34.08
TiO ₂ *	0.825	0.8123	0.8293	0.7538

注: *表示待测组分结果为(%)

值得注意的是,理论上来说,加入 H₂SO₄ 时,Pb 会形成沉淀导致结果偏低。但经实验验证,海洋沉积物标准物质和实际样品中的 Pb 都能得到准确结果,这可能是因为生成的 PbSO₄ 能复溶于王水中。

2.3 微波消解条件

微波消解时,消解温度和时间直接影响元素溶出效果。固定其他条件不变,在不同条件下消解海洋沉积物实际样品,静置 2 h 后观察消解效果,结果见表 3。综合考虑消解效果和效率,最终选择的微波消解条件为条件 3。

2.4 损失的元素

微波消解后的赶酸过程可能会导致部分元

素损失。多次实验结果表明,除未定值元素外,微波消解后样品中 Hg、Se、As、B 等元素无法得到准确结果,甚至无法绘制标准曲线,这说明这些元素在赶酸过程中挥发损失。也有文献指出,低温条件下(110 ℃)赶酸,Hg、As 等元素不会损失^[17],但经笔者实验,低温赶酸所需时间很长,普通电热板需要 24 h 以上,严重影响分析效率,因此 Hg、As、B、Se 等元素可改用其他方法测定。

2.5 分析同位素及内标元素

由于海洋沉积物的复杂性,各元素部分分析同位素可能会受到严重的质谱干扰,如,⁴⁰Ca 受到⁴¹K 的干扰,¹³⁶Ba 受到¹²⁹Xe 及¹⁴⁰Ce 的干扰,⁶⁴Zn 受到⁶⁰Ni 的干扰,⁵⁴Fe 受到⁵²Cr 的干扰,

表 3 不同微波消解条件消解结果

Tab.3 The digestion results under different microwave digestion conditions

不同条件	时间/min	温度/℃	实验效果
条件1	5	100	底部有沉淀
	10	200	
	5	180	
条件2	10	100	底部有少量沉淀
	20	150	
	10	150	
条件3	10	100	澄清透明
	20	200	
	10	180	
条件4	15	100	澄清透明
	30	200	
	15	180	

⁴⁶Ti 受到⁴⁴Ca 的干扰,而选择合适的分析同位素可有效降低干扰。原则上分析同位素要选择丰度大、干扰少的同位素,按照该原则结合待测元素实际测定效果,选定的分析同位素见表 4。选择合适的内标元素能补偿基体效应带来的干扰,

并能有效地监控和校正分析信号的漂移。内标元素选择原则是质量数与被测元素相近,同时丰度高、无干扰。基于这个原则,各元素对应的内标元素见表 4。值得注意的是,轻质量元素如 Be、Na、Mg、Al、K 等即使使用了内标,仍不可避免地产生漂移,因此,每测 10 个样重新绘制标准曲线可解决轻质量元素的漂移问题。

2.6 仪器测定模式

传统的 ICP-MS 在标准模式下测定某些元素时,存在比较严重的多原子离子干扰^[18],动能歧视模式(KED)是在 ICP-MS 的碰撞池中引入 He 与多原子干扰离子发生碰撞,从而降低干扰,改善检出限。经多次实验发现,使用标准模式(STD 模式)测定时,Sc、V、Cr、Ni、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr、Ba、Pb 等元素检出限较高,本文以 Sc、V、Cr、Ni、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr、Ba、Pb 为例,分析待测元素在 STD 模式和 KED 模式下检出限的变化情况,结果见图 1。由图 1 可见,Sc、V、Cr、Ni、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr、Ba、Pb 采用 KED 模式检出限较低,由于待测元素数量较多,为方便起见,所有元素统一使用 KED 模式进行测定。

表 4 待测元素分析同位素及内标元素

Tab.4 Analysis isotopes and internal standards of the measured elements

待测元素	分析同位素	内标元素	待测元素	分析同位素	内标元素	待测元素	分析同位素	内标元素
Li	7	⁷³ Ge	Zn	66	⁷³ Ge	Eu	153	¹⁸⁷ Re
Be	9	⁷³ Ge	Ga	71	⁷³ Ge	Gd	157	¹⁸⁷ Re
Na	23	⁷³ Ge	Rb	85	⁷³ Ge	Tb	159	¹⁸⁷ Re
Mg	24	⁷³ Ge	Sr	88	¹⁰³ Rh	Dy	163	¹⁸⁷ Re
Al	27	⁷³ Ge	Y	89	¹⁰³ Rh	Ho	165	¹⁸⁷ Re
P	31	⁷³ Ge	Zr	90	¹⁰³ Rh	Er	166	¹⁸⁷ Re
K	39	⁷³ Ge	Nb	93	¹⁰³ Rh	Tm	169	¹⁸⁷ Re
Ca	44	⁷³ Ge	Mo	95	¹⁰³ Rh	Yb	172	¹⁸⁷ Re
Sc	45	⁷³ Ge	Cd	111	¹⁰³ Rh	Lu	175	¹⁸⁷ Re
Ti	48	⁷³ Ge	Sb	121	¹⁰³ Rh	Hf	178	¹⁸⁷ Re
V	51	⁷³ Ge	Cs	133	¹⁰³ Rh	Ta	181	¹⁸⁷ Re
Cr	52	⁷³ Ge	Ba	137	¹⁰³ Rh	W	182	¹⁸⁷ Re
Mn	55	⁷³ Ge	La	139	¹⁸⁷ Re	Pb	208	¹⁸⁷ Re
Fe	57	⁷³ Ge	Ce	140	¹⁸⁷ Re	Bi	209	¹⁸⁷ Re
Co	59	⁷³ Ge	Pr	141	¹⁸⁷ Re	Th	232	¹⁸⁷ Re
Ni	60	⁷³ Ge	Nd	146	¹⁸⁷ Re	U	238	¹⁸⁷ Re
Cu	63	⁷³ Ge	Sm	147	¹⁸⁷ Re			

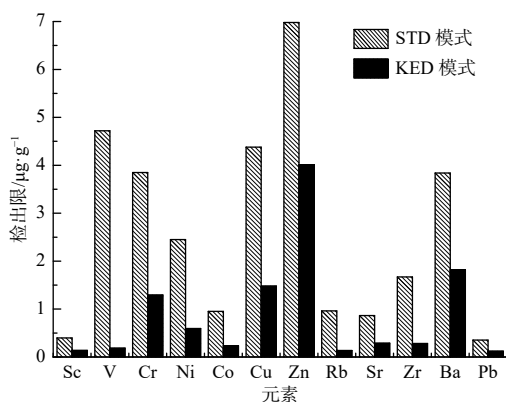


图1 不同模式下各元素检出限

Fig.1 The detection limit of each elements in different modes

值得注意的是,部分元素如 ^{48}Ti 除选择干扰最少的分析同位素外,还需在仪器中利用自带软件扣除 ^{44}Ca 的干扰才能得到准确结果。

2.7 方法的线性方程和检出限

按照实验方法,绘制两点标准曲线,并对全流程空白溶液连续测定12次,以测定结果的3倍标准偏差计算方法检出限,校准曲线线性方程和方法检出限见表5。

2.8 方法精密度

将海洋沉积物实际样品1平行称取12份,按实验方法进行测定,计算其相对标准偏差(RSD),结果见表6。结果表明,所有元素 RSD 为1.2%~12.4%。值得注意的是,部分易受干扰的元素如V、Cr,含量很低的元素如Ta,部分轻质量元素如Ca,当分析次数为一次时(可在仪器中设置),精密度较差。本方法在分析时,将仪器分析次数设置为3次,结果取平均值,有效改善了精密度。

2.9 方法准确度

将海洋沉积物实际样品2各平行称取两份,一份按实验方法进行处理,另一份加入0.05 g海洋沉积物国家标准物质GBW07316,然后再按实验方法进行处理,进行加标回收实验,结果见表6。将海洋沉积物国家标准物质GBW07333、GBW07314、GBW07335、GBW07336按实验方法进行处理后测定,并将结果和认定值比较,结果见表7。结果表明,海洋沉积物标准物质测定值与认定值基本一致,实际样品各元素加标回收率为81.0%~118.1%,表明本法准确度较高。

表5 校准曲线线性方程和方法检出限

Tab.5 Linear equation and detection limit of the method

元素	线性方程	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	元素	线性方程	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	元素	线性方程	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Li	$y=8632x+9313$	0.031	Zn	$y=1349x+25468$	4.011	Eu	$y=11763x+37$	0.007
Be	$y=8487x+452$	0.028	Ga	$y=4010x+401$	0.073	Gd	$y=3549x+53$	0.027
Na_2O^*	$y=45920335x+3120468$	0.006	Rb	$y=7506x+2812$	0.136	Tb	$y=19273x+16$	0.002
MgO^*	$y=5263640x+160573$	0.008	Sr	$y=8182x+10314$	0.289	Dy	$y=4194x+43$	0.005
Al_2O_3^*	$y=10978216x+382334$	0.025	Y	$y=7687x+432$	0.028	Ho	$y=16890x+40$	0.006
P_2O_5^*	$y=6212x+42118$	0.035	Zr	$y=2666x+1206$	0.283	Er	$y=5818x+46$	0.008
K_2O^*	$y=46219109x+11786026$	0.026	Nb	$y=6401x+180$	0.009	Tm	$y=17189x+16$	0.001
CaO^*	$y=1645489x+171588$	0.011	Mo	$y=1265x+159$	0.053	Yb	$y=4083x+13$	0.011
Sc	$y=8266x+23032$	0.138	Cd	$y=1359x+86$	0.066	Lu	$y=16919x+20$	0.003
TiO_2^*	$y=52603020x+59209$	0.001	Sb	$y=4953x+531$	0.011	Hf	$y=3956x+46$	0.011
V	$y=10492x+8356$	0.184	Cs	$y=17341x+535$	0.015	Ta	$y=4268x+56$	0.005
Cr	$y=6502x+68581$	1.294	Ba	$y=934x+4309$	1.82	W	$y=7429x+69$	0.018
MnO^*	$y=82704385x+31912$	0.0001	La	$y=13275x+1359$	0.053	Pb	$y=7207x+21520$	0.122
Fe_2O_3^*	$y=1896215x+42118$	0.005	Ce	$y=12738x+3857$	0.088	Bi	$y=19547x+397$	0.015
Co	$y=5462x+14316$	0.236	Pr	$y=20109x+287$	0.012	Th	$y=9561x+306$	0.012
Ni	$y=1614x+3965$	0.549	Nd	$y=3917x+312$	0.032	U	$y=10962x+122$	0.014
Cu	$y=4003x+58711$	1.479	Sm	$y=3691x+40$	0.022			

注: *表示待测组分结果为(%)

表 6 加标回收率实验结果

Tab.6 Recovery test results

元素	本底值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/(%)	<i>RSD</i> /(%)
Cu	63.85	115.5	185	104.9	4.6
Zn	118.9	71	187.3	96.4	3.6
Cr	123	19	142.7	103.6	3.8
Ni	39.96	54	97.92	107.3	2.7
Co	15.99	26.5	44.9	109.1	4
Pb	31.63	11	41.13	86.3	3
Sr	84.72	333.5	392.5	92.3	4.2
Ba	734.3	1250	1922	95	1.2
Ga	8.895	6	15.02	102	4.9
Mo	0.9472	2.85	3.481	88.9	7.5
Zr	306.9	47	356.7	106	7.1
Cd	0.5674	0.15	0.6917	82.9	9.3
La	69.17	22	88.07	85.9	3.9
Ce	35.02	27.5	63.07	102	3.3
Nd	71.92	25.5	98.41	103.9	4
Sm	9.272	6	15.28	100.1	6.6
Eu	4.738	1.5	6.25	100.8	10.6
Ho	2.618	1.2	3.986	114	11.1
Yb	2.153	2.9	5.288	108.1	11.5
Lu	0.4496	0.45	0.933	108.6	8.3
Y	54.41	34.5	95.14	118.1	6.5
Pr	18.46	6	25.14	111.4	5.3
Gd	11.19	6	17.93	112.2	3.4
Dy	12.96	5.5	18.52	101.2	4.6
Er	1.017	3.15	4.005	94.9	12.4
Tm	0.732	0.48	1.173	91.9	6.4
Rb	110.8	25	139.5	114.7	4.5
Sc	14.09	7.5	22.16	107.6	6.5
Th	17.29	3.5	21.06	107.6	8.4
V	116.1	34.5	149	95.3	3.3
Nb	5.076	3.45	8.652	103.6	12.3
Ta	2.237	0.21	2.437	97.2	10.7
Hf	5.86	1.15	7.127	110.2	9.6
Cs	7.977	2.25	10.14	96.1	8.6
W	4.118	2.05	6.087	96	11.6
Sb	4.474	0.65	5	81	12.2
U	3.802	0.55	4.31	92.3	9.1
Tb	0.4955	1	1.59	109.5	12.1
Be	4.934	0.75	5.689	100.7	9.9

续表 6

元素	本底值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	加入量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率/(%)	RSD/(%)
Bi	0.8142	0.29	1.055	84.7	4
Li	52.71	17.5	67.07	82	6.9
Al ₂ O ₃ *	10.61	3.85	14.25	94.7	4.6
Fe ₂ O ₃ *	2.753	1.91	4.459	89.5	4.6
CaO*	2.579	11.3	12.55	88.2	6.4
MgO*	2.989	1.02	3.922	91.5	4
K ₂ O*	4.364	0.81	5.245	109.4	3.8
Na ₂ O*	2.396	1.88	4.392	106.4	2.7
MnO*	0.1027	0.2	0.3224	109.9	1.6
TiO ₂ *	0.8198	0.2	1.01	97.4	2.2
P ₂ O ₅ *	0.2353	0.17	0.3749	84.6	4.2

注: *表示待测组分结果为(%)

表 7 海洋沉积物国家标准物质测定结果

Tab.7 Determination results of national standard references of marine sediments

元素	GBW07314		GBW07333		GBW07335		GBW07336	
	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Cu	31	30.01	29.1	29.57	18	18.66	23	23.64
Zn	87	90.89	114	105.1	79	80.36	100	92.81
Cr	86	86.26	107	105.3	78	71.58	64	65.96
Ni	34.3	33.09	46.1	46.45	36	34.23	44	43.93
Co	14.2	13.66	18.9	18.17	15	14.57	13	13.61
Pb	25	24.46	29	28.31	25	25.14	20	19.20
Sr	150	146.1	130	130.0	193	188.7	507	529.6
Ba	425	420.7	477	458.4	396	376.8	488	502.6
Ga	16.1	16.63	—	14.83	16	16.65	15.1	14.54
Mo	0.64	0.6201	—	0.6289	—	0.7368	—	0.6641
Zr	229	234.8	144	138.0	184	175.8	134	140.3
Cd	0.17	0.1684	0.28	0.2805	0.2	0.1999	0.31	0.3224
La	38	38.81	40.8	40.01	38	32.09	31	29.78
Ce	78	80.11	77.4	80.07	78	76.41	64	65.42
Nd	33	33.14	33.1	29.38	32.6	32.34	26	24.77
Sm	6.7	6.432	6.28	6.011	6.2	6.434	5.2	5.049
Eu	1.3	1.328	1.26	1.083	1.25	1.281	1.01	1.005
Ho	1	1.008	0.96	0.9426	0.92	0.9609	0.8	0.8244
Yb	2.8	2.703	2.46	2.419	2.42	2.147	2.2	2.264
Lu	0.45	0.4681	0.37	0.3593	0.38	0.3677	0.31	0.3102
Y	27	26.76	24.9	25.66	25	24.96	23	20.78
Pr	8.7	8.987	8.32	8.271	8.3	8.012	6.8	6.811
Gd	5.6	5.655	5.44	5.286	5.4	5.574	4.5	4.691
Dy	5.4	5.853	4.59	4.594	4.8	4.717	4.1	4.004

续表 7

元素	GBW07314		GBW07333		GBW07335		GBW07336	
	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	认定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测得值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Er	3	3.129	2.57	2.611	2.56	2.555	2.3	2.221
Tm	0.44	0.4286	0.38	0.3805	0.39	0.3795	0.29	0.2923
Rb	109.3	111.7	164	158.8	118	114.3	110	101.2
Sc	12.5	11.86	16.1	15.94	12	12.56	11	10.84
Th	10.2	10.47	14.2	14.11	13.6	13.65	12.6	12.55
V	103.1	100.7	131	124.8	95	92.73	87	83.65
Nb	19.1	19.60	17.1	17.12	13.7	14.09	12.9	12.42
Ta	1.2	1.197	1.22	1.210	—	1.146	—	1.107
Hf	6.2	6.406	5.2	5.014	5	4.903	5	4.801
Cs	8.2	7.793	13.8	14.46	8	7.974	7.6	7.785
W	2.1	2.104	1.93	1.963	—	1.906	—	2.181
Sb	1.4	1.231	1.06	1.108	—	1.602	—	1.306
U	2.7	2.800	4.5	4.939	2.7	2.778	2.8	2.489
Tb	0.83	0.8987	0.76	0.7512	0.8	0.8239	0.7	0.7322
Be	—	1.976	—	2.054	—	2.094	—	1.513
Bi	—	1.473	0.45	0.4620	—	2.500	—	0.5294
Li	—	104.3	88.5	90.75	—	82.49	—	54.69
Al ₂ O ₃ *	13.07	12.99	17.42	18.27	13.1	13.26	12.1	12.17
Fe ₂ O ₃ *	5.36	5.258	6.77	7.092	5.28	5.476	4.65	4.591
CaO*	4.31	4.356	1.47	1.403	4.8	4.846	4.8	4.949
MgO*	2.5	2.534	3.08	3.217	2.51	2.587	2.51	2.520
K ₂ O*	2.48	2.538	3.53	3.494	2.71	2.677	2.71	2.701
Na ₂ O*	1.68	1.703	2.93	3.027	2.3	2.347	2.5	2.450
MnO*	0.096	0.09454	0.062	0.06448	0.073	0.07064	0.3	0.3122
TiO ₂ *	0.825	0.8231	0.775	0.8101	0.72	0.7203	0.61	0.6390
P ₂ O ₅ *	0.148	0.1421	0.121	0.1269	0.12	0.1165	0.13	0.1288

注: —表示该元素没有认定值

3 结 论

(1)采用海洋沉积物标准物质和空白溶液绘制两点标准工作曲线, 不仅便利, 而且能有效降低基体干扰。

(2)海洋沉积物消解采用 2 mL HNO₃+6 mL HCl+5 mL HF+1 mL H₂SO₄ 的方案, 且最佳消解条件为 100 ℃ 消解 10 min, 再升温至 200 ℃ 保持 20 min, 而后再 180 ℃ 保持 10 min。

(3)Hg、Se、As、B 等元素由于在赶酸过程中挥发损失而无法得到准确结果。部分元素在

动能歧视模式(KED)下进行测定, 效果比普通模式更好。

(4)方法检出限很低, 大部分元素在 0.1 μg/g 以下, 精密度和准确度均可以满足实际分析要求。

(5)本方法前处理快速, 检出限极低, 除部分元素因赶酸损失或未定值外, 大部分元素同时测定均能得到满意结果。当样品数量不太多时, 本方法在保证准确度的同时极大地提高了分析效率。当然, 由于微波消解仪容量限制, 本方法不太适合大批量海洋沉积物样品分析。

(下转第 624 页)