

海洋沉积物中钾、钠、钙、镁的连续测定*

李凤业

(中国科学院海洋研究所)

钾、钠、钙、镁是海洋沉积物中的常量元素,对海洋沉积物地球化学的研究有重要意义。以往对于碱金属钾、钠及碱土金属钙、镁元素的分析都是分别称样消化和测定的,不够方便。本文介绍对于海洋沉积物中钾、钠、钙、镁连续测定的火焰原子吸收分光光度法。该方法快速、简便。采用一次称样消化,适应于批量分析。样品经盐酸、氢氟酸、高氯酸消化后,加入氯化锶作为释放剂,稀释至100毫升后连续测定各元素。该方法曾应用于东海沉积物中钾、钠、钙、镁含量的测定。

一、仪器和试剂

1. 仪器

国产WFD-Y₂型原子吸收分光光度计,各元素的空心阴极灯,空气-乙炔火焰。

2. 标准溶液

钾标准溶液:称取在500—600℃灼烧过的氯化钾(基准试剂)1.9067克,溶于蒸馏水中后移入1升容量瓶中并稀释至刻度。此溶液每毫升含1毫克钾。

吸取上述溶液100毫升,稀释至1升,此溶液每毫升含100微克钾。

钠标准溶液:称取在500—600℃灼烧过的氯化钠(基准试剂)2.5421克,溶于蒸馏水中

后移入1升容量瓶中并稀释至刻度。此溶液每毫升含1毫克钠。

吸取上述溶液100毫升,稀释至1升,此溶液每毫升含100微克钠。

钙标准溶液:称取105—110℃烘干的碳酸钙(高纯试剂)2.4973克,加100毫升蒸馏水和10毫升盐酸,使碳酸钙溶解后移入1升容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液每毫升含1毫克钙。

镁标准溶液:称取800℃灼烧过的氧化镁(基准试剂)1.6583克,加50毫升蒸馏水和1:1盐酸20毫升溶解,移入1升容量瓶中并稀释至刻度。此溶液每毫升含1毫克镁。吸取上述溶液100毫升,稀释至1升,此溶液每毫升含100微克镁。

3. 试剂

盐酸、氢氟酸、高氯酸、25%氯化锶(所有试剂均为分析纯)。

二、测定步骤

1. 样品处理

准确称取经105℃烘干的0.1克试样,置于

* 吴景阳、李云飞同志给予热情帮助,在此表示感谢。

表1 标准系列

元素	含量单位	标准溶液系列											
K	微克/毫升	0	1	2	4	6	8	10	14	20	30		
Na	微克/毫升	0	2	4	6	8	10	12	14	20	24	30	40
Ca	毫克/毫升	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	20	24
Mg	微克/毫升	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	

铂坩锅中, 加入盐酸 3 毫升, 氢氟酸 5 毫升, 在可调电炉上加热蒸干, 加入高氯酸 2 毫升, 再加热, 并经常摇动助溶、蒸干、取下冷却,

钙时采用微富焰; 测镁时采用贫焰; 测钾、钠时是在清晰不发亮的氧化焰中进行。

2. 准确度和精密度

本文对五个标准样 GSD-1, GSD-3, GSD-4, GSD-5, S-1 进行了钾、钠、钙、镁的测定。该方法的准确度如表 3 所示。

表2 各元素的仪器测定条件

元 素 测定条件	K	Na	Ca	Mg
吸收线波长(埃)	7655	5890	4227	2852
灯电流(毫安)	14	12.5	8	8
狭缝宽	0.1	0.1	0.1	0.1
空气流量(升/分)	7.6	7.6	7.6	7.6
乙炔流量(升/分)	0.7	0.95	1.4	0.8
燃烧器位置	10	10	10	10

加入1:1盐酸 2 毫升, 用少许蒸馏水冲洗坩锅壁, 加热溶解残渣, 移入100毫升容量瓶中, 加入25%氯化锶 2 毫升, 用水稀释至刻度, 摇匀与标准溶液同时测定。

2. 样品分析

钾、钠、钙、镁可直接吸喷上述消化液于火焰中进行测定。各元素的标准系列见表 1。

选用各元素的仪器测定条件见表 2。

三、结果与讨论

1. 试样的处理与干扰的消除

原子吸收法测定钙、镁的主要干扰有硝酸根、硫酸根、磷酸根及铝、硅、铁等, 它们都抑制钙、镁的吸收。故本方法用盐酸-氢氟酸-高氯酸消化样品(氢氟酸除硅, 高氯酸除有机质), 试验证明, 用盐酸-氢氟酸-高氯酸处理样品, 不仅对钙、镁的测定效果较好, 而且也适用于钾、钠的同时测定。

另一方面, 为避免钙、镁的相互干扰, 通过加入氯化锶作为释放剂。试验证明, 在溶液中加入25%的氯化锶 2 毫升能够较有效的降低钙和镁的彼此干扰。

此外, 测定钾、钠、钙、镁时, 如含量较高则需不同程度的偏转燃烧器, 降低灵敏度, 避免稀释费时, 并且有可能带来额外的误差。钾、钠、钙、镁的测定均与火焰状态有关, 测

表3 方法的准确度

样 号	元 素	原始值 (%)	测得值 (%)	误 差 (%)	
				绝对误差	相对误差
GSD-1	K	2.30	2.22	-0.08	3.48
	Na	2.58	2.66	0.08	3.10
	Ca	3.29	3.14	-0.15	4.56
	Mg	2.50	2.14	-0.36	14.40
GSD-3	K	2.01	2.03	0.02	1.00
	Na	0.267	0.259	-0.008	3.00
	Ca	0.17	0.178	0.008	4.71
	Mg	0.41	0.409	-0.001	0.24
GSD-4	K	1.80	1.81	0.01	0.56
	Na	0.237	0.23	-0.007	2.95
	Ca	5.29	5.10	-0.19	3.59
	Mg	0.66	0.56	-0.10	15.15
GSD-5	K	1.70	1.76	0.06	3.52
	Na	0.32	0.30	-0.02	6.25
	Ca	3.76	3.69	-0.07	1.86
	Mg	0.61	0.52	-0.09	14.75
S-1	K	4.17	3.98	-0.19	4.56
	Na	2.52	2.64	0.12	4.76
	Ca	0.91	0.929	0.019	2.09
	Mg	0.265	0.229	-0.036	13.58

对五个东海沉积物样品反复四次测定, 其精密度为: 在低钙($< 3\%$)的样品中, 其相对标准偏差为0.4%; 在高钙($> 7\%$)的样品中, 其相对标准偏差为2.5%。镁在 $> 1\%$ 的高含量样品中, 其相对标准偏差为4.4%; 在 $< 1\%$ 的低含量样品中其相对标准偏差为5.7%。钾在 $< 2\%$ 的样品中其相对标准偏差为1.3%, 在 $> 2\%$ 的高含量样品中其相对标准偏差为3.8%。钠在 $> 1\%$ 的高含量样品中其相对标准偏差为3.1%。

表4 本方法与能谱法的比较

样品号	K (%)			Ca (%)		
	能谱法	本方法	相对误差	能谱法	本方法	相对误差
D-525	2.68	2.67	0.37	2.32	2.34	0.86
D-738	1.81	1.88	3.87	3.45	3.51	1.74
D-736	2.46	2.48	0.81	2.74	2.85	4.01
A-2	1.96	2.04	4.08	2.73	2.64	3.29
D-37	2.44	2.50	2.46	4.78	4.87	1.88

另外, 本方法还与X射线荧光能谱分析法¹⁾进行了比较(见表4), 从分析结果不难看出, 本方法所测结果令人满意。

本方法曾应用于东海大陆架沉积物地球化学的研究, 分别取得了东海大陆架沉积物中钾、钠、钙、镁的丰度值(见表5)。

表5 东海大陆架沉积物中钾、钠、钙、镁的丰度(%)

元 素	内陆架	外陆架	整个大陆架
K	2.02	1.58	1.77
Na	1.53	1.48	1.50
Ca	2.46	5.88	4.46
Mg	1.29	1.05	1.15

试验证明, 用原子吸收法连续测定海洋沉积物中钾、钠、钙、镁, 在准确度和精密度方面都是适用的。只是镁的误差稍大, 这可能是钙对镁的影响所致, 还需进一步探讨。

1) 能谱法样品由张秀莲、何丽娟同志分析。

CONTINUOUS DETERMINATION OF POTASSIUM, SODIUM, CALCIUM, MAGNESIUM IN MARINE SEDIMENTS (AAS)

Li Fengye

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

A rapid atomic absorption spectrophotometric (AAS) method for the continuous determination of K, Na, Ca, Mg in marine sediments is described. After hydrochloric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid digestion, strontium chloride is added as a releasing agent and all elements are analysed. AAS accuracy and precision for the elements studied is generally better. The proposed AAS method is essentially a time-saving one and it has been applied in the study of sediment geochemistry of East China Sea.