

原子吸收法测定海洋沉积物碳酸盐组分中的 Ca, Mg, Na, Fe, Mn*

韩桂荣 李凤业

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

收稿日期: 1989年11月25日

关键词: 沉积物, 原子吸收分光光度法, 碳酸盐组份

提要 本文介绍了以原子吸收法测定海洋沉积物碳酸盐组分中 Ca, Mg, Na, Fe, Mn 的方法。经室温干燥的样品以 10^3 mol/m^3 HCl 消化后, 加入 KCl 至 K^+ 含量达 0.5% 作为释放剂, 进行测定。方法省时, 结果可靠, 回收率为 88—105%, 相对标准偏差 $< 3\%$ 。

关于海洋沉积物中某些金属含量的测定、研究较多, 并已有统一的方法¹⁾。但对海洋沉积物碳酸盐组分中金属含量的测定, 报道较少。研究海洋沉积物碳酸盐组分中 Ca, Mg, Na, Fe 和 Mn, 对了解生物沉积作用及海洋沉积物地球化学有着重要意义^[2]。

Rai, Perrin, Ray 和 Barber 曾采用醋酸作为浸取液测定了石灰岩、白云岩碳酸盐组分中各金属的含量^[4-7]。由于醋酸酸性较弱, 对某些碳酸盐矿物溶解所需时间长, 用量大, 浸取后, 为了测定需要, 往往还得进行蒸发浓缩。因此, 采用醋酸浸取法不仅费时, 而且费事。Robinson^[8]认为, 以 10^3 mol/m^3 盐酸作为浸取液, 对石灰岩和白云岩中碳酸盐组分的测定, 效果较好。

本文作者采用 10^3 mol/m^3 盐酸作为浸取液, 以原子吸收法^[2,3]对海洋沉积物碳酸盐组分中 Ca, Mg, Na, Fe, Mn 进行了研究和探讨, 亦得到令人满意的结果。

作者以此方法对中国东海沉积物碳酸盐组分 Ca, Mg, Na, Fe, Mn 含量进行了实测, 认为此方法具有简便、快速、可对多种元素连续测定的特点, 适合于海洋沉积物碳酸盐组分的批量分析。

I. 标准溶液及仪器

I.1. 标准溶液

Ca 标准溶液 称取在 105—110℃ 干燥过的碳酸钙 2.4973g, 加入蒸馏水 100cm³, 以 10 cm³ 浓盐酸溶解, 以蒸馏水定容至 1dm³。此溶液含 Ca 量为 1mg/cm³。

Mg 标准溶液 称取 800℃ 灼烧过的氧化镁 1.6583g, 加入 50cm³ 蒸馏水, 以 20cm³ 1:1 盐酸溶解, 定容至 1dm³。此溶液含 Mg 量为 1mg/cm³, 使用时稀释至 100μg/cm³。

Na 标准溶液 称取 500—650℃ 灼烧过的氯化钠 2.5421g, 以蒸馏水溶解并定容至 1dm³。此溶液含 Na 量为 1mg/cm³, 使用时稀释至 100μg/cm³。

Fe 标准溶液 称取 110℃ 干燥过的 Fe₂O₃ 1.4297g, 加入 20ml 浓盐酸, 低温加热溶解, 冷却后以蒸馏水定容至 1dm³。此溶液含 Fe 量为 1mg/cm³, 使用时稀释至 100μg/cm³。

Mn 标准溶液 称取二氧化锰 1.5825g, 溶

* 本文承赵一阳研究员指导, 李云飞同志参加部分实验工作, 在此表示感谢。

1) 海洋调查规范, 1975。国家海洋局。

解于 20cm³ 浓盐酸中, 以蒸馏水定容至 1dm³。此溶液含锰量为 1mg/cm³, 使用时稀释至 100 μg/cm³。

释放剂 称取氯化钾 95.33g, 溶解于 500 cm³ 蒸馏水中。此溶液含钾量为 10%。

1.2. 仪器

原子吸收分光光度计, WFD-Y₂ 型, 北京第二光学仪器厂生产。

各测定元素相应的空心阴极灯。

II. 测定步骤

II.1. 样品处理

准确称取风干磨细的沉积物样品约 0.2g 于 100cm³ 聚乙烯杯中, 在室温下加入 10³mol/m³ 盐酸 50cm³, 放置 2h。放置期间不时用塑料棒搅拌。2h 后过滤, 以蒸馏水洗涤滤渣。收集滤液及清洗液至 100cm³ 容量瓶中, 加入 5cm³ 释放剂, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。此时, 由释放剂加入到溶液中钾的含量相当于 0.5%。

II.2. 标准系列

Ca, Mg, Na, Fe, Mn 的标准系列配制条件与样品须保持一致。本文采用 Ca, Mg, Na, Fe, Mn 混合标准溶液, 配制系列见表 1。

表 1 Ca, Mg, Na, Fe, Mn 混合标准系列

Tab. 1 The standard solution series of mixture Ca, Mg, Na, Fe and Mn

元素	标准系列(单位: mg/cm ³)
Ca	0, 1, 2, 5, 8, 12, 18
Mg	0, 1, 3, 6, 10, 15
Na	0, 1, 3, 6, 10, 15, 20
Fe	0, 1, 3, 6, 10, 15
Mn	0, 1, 2, 4, 6, 10

II.3. 测定

对于各元素含量的测定, 将标准系列与已处理样品在原子吸收分光光度计上同时进行。测定时仪器条件见表 2。

表 2 各元素测定时仪器条件

Tab. 2 The AAS state for the determination of the elements

元素	Ca	Mg	Na	Fe	Mn
仪器条件					
波长 (Å)	4 227	2 852	5 890	3 719	2 795
灯电流 (mA)	14	8	12.5	12	12
狭缝	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
空气流量 (L/min)	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
乙炔流量 (L/min)	1.4	0.8	0.95	1.1	1.2
燃烧器位置	10	10	10	10	10

III. 结果与讨论

III.1. 回收实验

为检验本方法准确度, 我们对 6 个东海沉积物样品进行了标准加入回收实验, 结果见表 3。

表 3 回收实验结果

Tab. 3 The recovery of Ca, Mg, Na, Fe and Mn

a. 钙回收结果

样品号	含量(%)	加入量(%)	加入后(%)	回收率(%)
D-33	2.41	1.99	4.36	98.0
		1.99	4.36	98.0
D-161	1.98	1.992	3.91	96.9
		1.989	3.90	96.5
D-488	2.38	1.996	4.22	92.2
		1.990	4.21	92.0
D-556	2.52	1.980	4.54	102.0
		1.986	4.52	100.7
D-9	3.06	0.248 4	3.28	88.6
		0.248 8	3.30	96.5
D-204	0.67	0.249 0	0.92	100.4
		0.249 0	0.90	92.4

b. 镁回收结果

样品号	含量(%)	加入量(%)	加入后(%)	回收率(%)
D-33	0.595	0.298 1	0.895	100.6
		0.297 9	0.878	95.0
D-161	0.299	0.299 3	0.598	99.9
		0.298 8	0.597	99.7
D-488	0.515	0.299 4	0.799	94.9
		0.298 5	0.803	96.5
D-556	0.532	0.297 0	0.842	104.4
		0.297 9	0.845	105.1
D-9	0.313	0.099	0.406	93.9
		0.100	0.412	99.0
D-204	0.576	0.101	0.677	100.0
		0.100	0.677	101.0

d. 铁回收结果

样品号	含量(%)	加入量(%)	加入后(%)	回收率(%)
D-33	0.334	0.248 4	0.571	95.4
		0.248 3	0.571	95.4
D-161	0.258	0.249 0	0.503	98.4
		0.248 6	0.503	98.6
D-488	0.424	0.249 5	0.644	88.2
		0.248 8	0.647	89.6
D-556	0.268	0.247 5	0.505	95.8
		0.248 3	0.509	97.1
D-9	0.560	0.248 4	0.777	87.4
		0.248 8	0.778	87.6
D-204	0.397	0.248 6	0.609	85.3
		0.249 6	0.623	90.5

c. 钠回收结果

样品号	含量(%)	加入量(%)	加入后(%)	回收率(%)
D-33	1.230	0.098 9	1.33	101.1
		0.100	1.33	100.0
D-161	0.388	0.099 0	0.485	98.0
		0.099 1	0.478	90.8
D-488	0.750	0.099 0	0.844	94.9
		0.099 3	0.846	96.7
D-556	0.752	0.100	0.853	101.0
		0.099 9	0.851	99.0
D-9	1.384	0.099 4	1.480	96.6
		0.099 5	1.473	89.4
D-204	0.540	0.099 6	0.640	100.4
		0.099 0	0.632	92.9

e. 锰回收结果

样品号	含量(%)	加入量(%)	加入后(%)	回收率(%)
D-33	0.0357	0.099 4	0.137	101.9
		0.099 3	0.136	101.0
D-161	0.0157	0.099 6	0.106	90.7
		0.099 5	0.105	90.8
D-488	0.0412	0.099 8	0.132	91.0
		0.099 5	0.131	90.3
D-556	0.0300	0.099 0	0.121	91.9
		0.099 3	0.120	90.6
D-9	0.0312	0.099 4	0.134	103.4
		0.099 5	0.126	95.3
D-204	0.0386	0.099 5	0.134	95.9
		0.099 9	0.134	95.9

3. 检验结果表明, 所有测定元素回收率均在 88%—105% 范围之内, 约 2/3 的测值回收率为 95%—105%。

III.2. 精度实验

对 4 个东海沉积物样品进行了方法精度检验(表 4)。结果表明, 所有测定元素相对偏差

基本上小于 3%。我们认为, 对于海洋沉积物中所测元素含量, 此误差是允许的。

III.3. 实际应用

通常, 一般采用醋酸作为浸取液, 测定某些岩石成分中碳酸盐组分^[4-7]。Robinson^[8]发现, 以 10^3 mol/m^3 盐酸为浸取液, 对白云岩和石灰

岩样品的测定,可与 3^3mol/m^3 醋酸浸取液得到一致的结果。但醋酸用量却大得多,且浸取时间长,对某些岩石成分,如白云岩,甚至需要数天时间才能浸取完全,这样就会给浸取过程中防止沾污带来困难,而采用 10^3mol/m^3 盐酸,仅需 2h 便可将碳酸盐组分完全溶解,避免了使用醋酸带来的麻烦。

表 4 精度实验结果¹⁾

Tab. 4 The results of precision test

a. 钙的精度实验

结果	样品号	D-33	D-161	D-488	D-556
测定次数					
1		2.39	2.04	2.35	2.38
2		2.41	1.98	2.38	2.51
3		2.28	2.02	2.50	2.45
4		2.40	2.15	2.36	2.46
5		2.45	1.89	2.27	2.62
6		2.52	1.82	2.43	2.70
平均值		2.41	1.98	2.38	2.52
标准偏差		0.078 8	0.116 4	0.077 8	0.118 8
相对标准偏差		0.032 7	0.058 8	0.032 7	0.047 2

b. 镁的精度实验

结果	样品号	D-33	D-161	D-488	D-556
测定次数					
1		0.590	0.310	0.495	0.489
2		0.585	0.299	0.515	0.530
3		0.605	0.297	0.521	0.528
4		0.592	0.305	0.510	0.545
5		0.596	0.295	0.519	0.539
6		0.602	0.289	0.530	0.550
平均值		0.595	0.299	0.515	0.532
标准偏差		0.007 54	0.007 44	0.011 85	0.018 53
相对标准偏差		0.012 7	0.024 9	0.023 0	0.034 8

对同时含有 Ca, Mg 的溶液进行原子吸收测定时,会相互产生干扰。Whitehead^[9] 认为 K^+ 可以避免其干扰。Robinson^[8] 确定当溶液中 K^+ 浓度为 0.5% 时,可降低 Mg 对 Ca 的干扰,并且完全消除 Ca 对 Mg 的干扰。本文通过实验得知,以 50cm^3 10^3mol/m^3 盐酸作为浸取液,浸取海洋沉积物碳酸盐组分后,加入 KCl 至 K^+ 含量达 0.5%,测定时亦能得到较好结果。

c. 钠的精度实验

结果	样品号	D-33	D-161	D-488	D-556
测定次数					
1		1.14	0.385	0.767	0.735
2		1.30	0.405	0.754	0.744
3		1.23	0.365	0.760	0.760
4		1.30	0.375	0.750	0.747
5		1.23	0.388	0.740	0.750
6		1.18	0.410	0.731	0.774
平均值		1.23	0.388	0.750	0.752
标准偏差		0.063 9	0.017 2	0.013 2	0.013 6
相对标准偏差		0.051 9	0.044 3	0.017 5	0.018 1

d. 铁的精度实验

结果	样品号	D-33	D-161	D-488	D-556
测定次数					
1		0.329	0.255	0.418	0.260
2		0.324	0.249	0.410	0.280
3		0.331	0.258	0.430	0.268
4		0.336	0.260	0.424	0.270
5		0.335	0.260	0.436	0.263
6		0.346	0.264		
平均值		0.334	0.258	0.424	0.268
标准偏差		0.007 5	0.005 2	0.010 1	0.007 7
相对标准偏差		0.022 5	0.020 2	0.023 9	0.028 7

c. 锰的精度实验

测定次数	结果	样品号	D-33	D-161	D-488	D-556
1			0.034 8	0.017 0	0.041 0	0.030 5
2			0.035 8	0.016 0	0.042 9	0.029 1
3			0.037 0	0.015 8	0.040 5	0.031 0
4			0.035 2	0.016 0	0.041 0	0.030 0
5			0.034 5	0.014 8	0.040 0	0.030 2
6			0.036 7	0.014 7	0.041 5	0.029 4
平均值			0.035 7	0.015 7	0.041 2	0.030 0
标准偏差			0.001 02	0.000859	0.000997	0.000700
相对标准偏差			0.028 6	0.054 7	0.024 2	0.023 3

1) 本表各项测定值单位均为百分含量。

在进行原子吸收测定时, 我们发现, 对于 Ca, Mn, 可采用微富焰, 灵敏度较高; 而对于

Mg, 则应采用贫焰; 测 Fe 时火焰必须适中, 过贫或者过富都会影响测定结果。当被测元素含量较高时, 可采用偏转燃烧器的办法降低测定读数。

本文作者采用此方法对渤海、东海的部分沉积物样品进行了测定^[1], 结果证明此方法对于海洋沉积物碳酸盐组分的测定是适用的, 已将此方法应用于长江三角洲柱状样品分析, 南海西部、南黄海和辽东湾部分海区地质调查与评价。

为了探讨海洋沉积物碳酸盐组分与总量的关系, 我们还测定了东海沉积物部分样品中各元素的总含量, Ca, Mg 和 Na 的总量采用原子吸收法测定^[2], Mn 和 Fe 则采用分光光度比色法。所得结果列于表 5。根据分析结果可知, 所测样品中 Ca 主要是以 CaCO_3 形式存在; Mg, Na, Mn 在碳酸盐组分中的含量处于 20—60% 的范围, 而 Fe 的碳酸盐组分相对含量较低, 均在 12% 以下。

表 5 东海沉积物样品元素碳酸盐组分含量及总含量①

Tab. 5 The comparison of total and carbonate fraction contents of the elements in the sediments of East China Sea

含量 (%)	元素	Ca			Mg			Na			Mn			Fe		
		T	C	C/T	T	C	C/T	T	C	C/T	T	C	C/T	T	C	C/T
站号																
D-33		2.84	2.41	0.85	1.40	0.59	0.42	1.80	1.23	0.68	0.062	0.036	0.58	4.13	0.33	0.080
D-161		2.25	1.98	0.88	0.78	0.29	0.37	1.59	0.39	0.25	0.053	0.016	0.30	2.93	0.26	0.089
D-9		3.35	3.08	0.92	1.57	0.31	0.20	2.29	1.38	0.60	0.068	0.031	0.46	4.49	0.56	0.124
D-204		0.79	0.67	0.85	1.13	0.58	0.51	1.11	0.54	0.49	0.069	0.039	0.57	3.73	0.27	0.105

① T 表示总量, C 表示碳酸盐组分, C/T 表示碳酸盐组分占总量的相对含量。

参 考 文 献

- [1] 秦蕴珊、赵一阳等, 1987. 东海地质. 科学出版社, 92—112.
- [2] 吴景阳、李云飞、张湘君, 1982. 海洋沉积物中铁、锰、锌、铬、铜、镍、钴、铅和镉的原子吸收测定, 海洋学报 4: 43—49.
- [3] 李风业, 1985. 海洋沉积物中钾、钠、钙、镁的连续测

定, 海洋科学 9(1): 21—23.

- [4] Rai, M., 1965. Separation and identification of clay minerals in argillaceous and siliceous limestones, *Indian J. Technol.* 3(7): 215—218.
- [5] Perrin, R. M. S., 1964. The analysis of chalk and other limestones for geochemical studies, *Soc. Chem. Ind., Monogr.* 18: 207—221.
- [6] Ray, S., Gault, H. R. and Dodd, G. G., 1957. The separation of clay minerals from carbonate

- rocks, *Am. Mineral* 42:681—686.
- [7] Barber, C., 1974. Major and trace element associations in limestones and dolomites, *Chem. Geol.* 14: 273—280.
- [8] Robinson, P., 1980. Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestones and dolomites, *Chem. Geol.* 28: 135—146.
- [9] Whitehead, D., 1976. The determination of calcium and magnesium in carbonate rocks by atomic absorption spectrophotometry after acetic acid decomposition, *Chem. Geol.* 18: 149—153.

THE DETERMINATION OF ELEMENTS Ca, Mg, Na, Fe, Mn IN THE CARBONATE FRACTION OF MARINE SEDIMENTS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Han Guirong and Li Fengye

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

Received: Nov. 25, 1989

Key Words: Sediments, Atomic absorption spectrophotometry, Carbonate fraction

Abstract

A method is described for the rapid determination of elements Ca, Mg, Na, Fe, Mn in the carbonate fraction of marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. The sample is dried, ground and weighted, then 10^3 mol/m^3 hydrochloric acid is added at room temperature for digestion. After the solution is filtered, potassium chloride is added to the filtrate to 0.5% of K^+ as a releasing agent. All elements are analysed with flame atomic absorption spectrophotometer model WFD-Y₂ (made in Beijing, China).

The recovery rate and the relative standard deviation were tested to be within 87.6—105.1% and $<3\%$ respectively.

The method is time-saving, accurate and reliable.