

海底沉积物分析测试方法标准的研究*

夏 宁 宋苏顷 刘昌岭 张 红 林学辉

(国土资源部海洋地质研究所 青岛 266071)

摘要 依据海底沉积物分析测试方法标准研究的总体设计,完成了40个分析项目的21份验证报告,进行了实验室间精密度协作性检验工作。在海底沉积物 CaCO_3 、 H_2O^- 、 H_2O^+ 的分析方法研究中取得新进展,并建立了ICP-AES法测定海底沉积物中常量、微量、稀土元素分析方法。

关键词 海洋沉积物,分析方法标准

海洋地质样品的分析测试是海洋地质工作的重要组成部分,无论是资源勘查还是环境评价都离不开有关样品的分析测试。选择准确可靠的分析方法,是保证分析测试质量的关键,也是进行质量监控的重要手段之一。

1 研究背景

随着我国标准化工作的日益完善,各类分析方法和调查规范正陆续建立。但海洋地质调查中地质样品的分析测试方法标准至今仍是空白。分析方法标准研究工作的滞后,使各参加海底样品分析工作的实验室做了许多试验性的工作,投入大量人、财、物力,即使这样,还有一些项目,分析结果离散性大,不得不返工重做。

为了改变海洋地质样品分析无方法标准所造成的不利现状,原地矿部石油地质海洋地质局资助进行了先期的部分资料调研,中国大洋矿产资源研究开发协会及2000年科学技术部科技基础性工作专项资金项目共同资助进行“大洋多金属结核及海底沉积物分析测试方法标准的研究”。此项研究工作由青岛海洋地质研究所及合作单位广州海洋地质调查局共同承担。

2 海底样品特性及分析方法建立

海底沉积物,由于其形成环境的特殊性,其化学组成及性质与陆地同类沉积物相比,有其特殊性。如海底沉积物由于受海水影响,含盐分高,吸水性强;同时大量氯根的存在,对某些项目的测定也产生影响。再者,海洋地质调查研究特殊需要的某些测试项目,如碳酸钙,在岩石矿物分析中尚未建立方法标准,使

测定无“法”可循。另外,由于测试技术的不断发展,大型测试仪器的引进,与之相适应的测试方法也必须建立。如在海底样品标准物质研制过程中,大型分析仪器测试发挥了很大作用,特别是ICP-AES、ICP-MS测定数据的比率越来越高,因此作者将ICP-AES、ICP-MS进行多元素测定列入了方法标准研究之中。

我国1988年首次研制海底沉积物标准物质(GBW07313)时,所采用的主要分析方法提供数据的比率见表1;1992年研制同类标准物质(GBW07315、GBW07316)所用主要分析方法提供数据的比率见表2;两次标准物质测定常见元素分析方法汇总见表3。

表1 GBW07313 主要分析方法提供数据的比率

Tab.1 Percents of the data obtained by main analytical methods for GBW07313

方法代码	数据比率(%)
ICPAES	20.07
AAS	16.10
COL	14.40
XRF	9.18
NAA	6.80
ICPMS	3.06

* 中国大洋矿产资源研究开发协会综合研究课题(DY95-05-13)、国家科技部科技基础性工作专项基金项目资助。

第一作者:夏宁,出生于1964年,高级工程师,从事地球化学测试与研究。电话:(0532)5773903。

收稿日期:2001-12-06;修回日期:2002-03-28

表2 GBW07315、GBW07316 主要分析方法提供数据的比率

Tab.2 Percents of the data obtained by main analytical methods for GBW07315、GBW07316

方法代码	数据比率(%)	
	GBW07315	GBW07316
XRF	26.6	25.6
ICP-AES	14.5	14.5
AAS	13.9	13.8
NAA	12.8	12.7
ICP-MS	9.11	9.4
COL	5.2	5.5

从表1、表2可以看出,ICPAES,AAS分析方法在两次标准物质研制中所占比率略有下降,COL法所占比率显著降低,NAA、XRF、ICPMS所占比率明显上升,表明自动化程度高、可以实现多元素同时分析、灵敏度高、检出限低,线性范围宽的大型仪器在海底样品分析中已占主导地位。从表3可以看出,在海底沉积物分析项目中,各类仪器分析方法已占绝对优势,但有些项目,如 SiO_2 、 FeO 、 H_2O^+ 、 H_2O^- 的测定,经典的化学分析法如容量法、重量法所提供的数据仍具不可替代的地位。总之,地质样品要求测试的分析项目很多,各种分析方法都有一定的使用条件和适用范围,任何一种方法都不可能对地质样品中的数十种主要元素、微量元素和痕量元素全部进行准确的测定。因此我们在确定分析方法上是根据样品的特性,并遵循公认、准确可靠、易于掌握、有一定先进性的原则而制定的。其次,也考虑到现阶段我国仪器的普及情况。选定的研究内容,则应满足我国目前和今后一个时期海洋地质、矿产资源调查研究及海洋环境评价的需要。

海底样品标准方法的研究,是多年来大量海底样品测试特别是海底样品标准物质研制过程中测试方法、经验积累的总结,我国近半个世纪岩矿测试的宝贵经验和成熟的方法,是我们方法研究的良好借鉴。王继武等1989年、王毅民1997年、Berkovits1991年、Govindaraju1994年、Terashima等1995年已做过大量的海底沉积物分析测试研究^[1-5],本课题对已有成果进行系统的分析研究,综合整理,制定出每个项目的测试方法。对所选方法均逐一进行了试验验证,如仪器

条件的选定、共存元素的干扰、参加化学反应的条件、分析方法质量水平(测定范围、精密度、准确度、检出限)等。在完成验证工作的基础上,编写验证报告,完成分析方法标准初稿。经有关专家审阅后,按GB6379-86《测试方法的精密度通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》的要求,由经验丰富且具权威性的实验室共同进行精密度检验协作性试验,对精密度检验数据进行处理,并根据在精密度检验过程中出现的问题不断总结,进而使分析方法亦不断得以完善。

3 研究进展

本课题研究已取得阶段性成果,完成海底沉积物中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 FeO 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 MnO 、 H_2O^+ 、 CaCO_3 、 Cl^- 、 H_2O^- 等分析项目方法标准的研究;建立电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICPAES)测定海底沉积物中 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Cu 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Sr 、 Ba 、 Li 、 Rb 、 V 、 Sc 稀土元素。

本课题旨在建立海洋沉积物化学分析方法标准,本方法标准的建立,将填补海底样品分析方法标准的空白。已建立的分析方法,取得了以下进展:

3.1 建立了海底沉积物中 CaCO_3 的测定方法

通过大量方法研究及比对所建立的 CaCO_3 测定方法,经海底沉积物国家一级标准物质GBW07313、GBW07315和水系沉积物国家一级标准物质GBW07302、GBW07304、GBW07305、GBW07309验证,结果令人满意;对同一样品进行12次测定,相对标准偏差小于5%。

CaCO_3 测定方法的建立,对了解海底沉积物地球化学特征、监控海洋环境等有着重要意义。

3.2 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICPAES)测定海底沉积物中常量、微量稀土元素分析方法

海底沉积物两次标准物质研制数据汇总表明,ICPAES是仪器分析的重要组成部分,无论是数据数量还是质量,均居前列。随着测试技术的不断发展,高精度、准确、快速的仪器分析方法将是分析工作的发

表 3 海底沉积物常见项目分析方法

Tab.3 Analytical methods for components of marine sediments

分析项目	分析方法代码
SiO ₂	GR*, XRF, VOL, ICPAES
Al ₂ O ₃	VOL*, COL, ICPAES*, XRF
TFe ₂ O ₃	AAS*, COL*, XRF, ICPAES*, NAA, VOL
FeO	VOL*, COL
K ₂ O	ICPAES*, AAS*, XRF, FP
Na ₂ O	ICPAES*, AAS*, XRF, FP
CaO	ICPAES*, XRF, AAS*, VOL
MgO	ICPAES*, AAS*, XRF, VOL, GR
P ₂ O ₅	ICPAES*, XRF, COL*
TiO ₂	ICPAES*, ICPMS*, COL*, XRF, AAS
MnO	ICPAES*, AAS*, XRF, COL, VOL
H ₂ O ⁺	GR*, GC, EL
Cl ⁻	VOL*, COL*, IC, XRF, NAA
H ₂ O ⁻	GR*
CaCO ₃	AAS*, ICP*
Cu	AAS*, ICPAES*, XRF, ICPMS*, COL, POL
Co	ICPAES*, AAS*, XRF, ICPMS*, NAA, COL, POL, ES
Ni	ICPAES*, AAS*, XRF, ICPMS*, NAA, COL, POL, ES
Zn	AAS*, ICPAES*, ICPMS*, XRF, NAA, POL, AF
Sr	ICPAES*, ICPMS*, AAS, XRF, NAA, ES
Ba	ICPAES*, XRF, ICPMS*, NAA, AAS, ES
Li	ICPAES*, AAS, FP
Rb	ICPAES*, XRF, NAA, ICPMS*, AAS, FP
V	ICPAES*, ICPMS*, XRF, COL, POL, ES
Sc	ICPAES*, NAA, XRF, ICPMS*, ES
La	ICPMS*, ICPAES*, NAA, XRF, ES
Ce	ICPAES*, XRF, ICPMS*, NAA
Pr	ICPMS*, ICPAES*, NAA
Nd	ICPMS*, ICPAES*, XRF, NAA
Sm	ICPAES*, ICPMS*, NAA
Eu	ICPAES*, ICPMS*, NAA
Gd	ICPMS*, ICPAES*, NAA
Tb	ICPMS*, ICPAES*, NAA
Dy	ICPAES*, ICPMS*, NAA
Ho	ICPMS*, ICPAES*, NAA
Er	ICPAES*, ICPMS*, NAA
Tm	ICPAES*, ICPMS*, NAA
Yb	ICPAES*, ICPMS*, NAA
Lu	ICPAES*, ICPMS*, NAA
Y	ICPAES*, ICPMS*, NAA, XRF, ES

注: AAS——原子吸收光谱法; ICPAES——等离子体发射光谱法; AF——原子荧光光谱法; ICPMS——等离子体质谱法; ES——普通发射光谱法; NAA——中子活化法; FP——火焰光度法; POL——极谱法; GR——重量法; COL——分光光度法; VOL——容量法; XRF——X射线荧光光谱法; GC——气相色谱法; IC——离子色谱法; EL——电导法;
加*者为本课题经试验验证后所推荐的分析方法。

展方向,建立等离子发射光谱法进行多元素测定是非常及时的。

3.3 海底沉积物中 H_2O^- 的测定

海底沉积物盐分高,吸水性强,其主要含水矿物是粘土矿物。试验表明,与陆地沉积物不同,海底沉积物吸附水测定,样品的干燥温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 、初烘时间为 5 h ,并且要在温度和相对湿度等环境条件变化较小的情况下进行。

3.4 海底沉积物中 H_2O^+ 的测定

海底沉积物中 Cl^- 含量较高,对 H_2O^+ 的测定有干扰。当试样在高温灼烧时,与 H_2O^+ 一样, Cl^- 亦部分逸出,并与 H_2O^+ 一起冷凝生成盐酸,使测定结果偏高。本文用 AgNO_3 容量法测定 H_2O^+ 中 Cl^- 含量,对 H_2O^+ 测定结果进行校正。

目前,由国家质量技术监督局和地矿行业颁发的不同矿种的分析测试方法标准达数十种,但海底样品分析测试方法标准尚未系统建立。海洋作为一个新的矿产资源基地,随着它的开发利用和人类环境保护意识的提高以及面临着海洋地质大调查工作,海底样品

测试将越来越多。本方法标准的建立,将填补海底样品分析无方法标准的空白,无疑将会对日益发展的海洋地质事业是一个有力的促进。按同一标准分析测试,其结果具有可比性,提供了大量可信度高的信息,具有非常现实的应用价值。有利于确保海底样品的测试质量,有利于测试技术的标准化、规范化、科学化,从而实现明显的经济效益和广泛的社会效益。

参考文献

- 1 郑凯清,张仲平,张学华等.海洋沉积物中吸附水的测定,岩矿测试,2000,19(1),55~57
- 2 夏宁,宋苏顷,姚德等.多金属结核中吸附水测定的研究,岩矿测试,2001,20(4),263~266
- 3 武汉大学主编.分析化学(第三版).北京:高等教育出版社,1995.212~232
- 4 中华人民共和国国家标准.硅酸盐岩石化学分析方法.北京:中国标准出版社,1994.1~61
- 5 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析(第3版).北京:地质出版社,1991.20~57

STUDY ON STANDARD OF ANALYTICAL METHODS FOR MARINE SEDIMENT

XIA Ning SONG Suqing LIU Changling ZHANG Hong LIN Xuehui
(Institute of Marine Geology, MLNR, Qingdao, 266071)

Received: Dec. 6, 2001

Key Words: Sediment marine, Standard of analytical methods

Abstract

According to the study on standard of analytical methods for marine sediment, 21 experiment reports of 40 elements (including CaCO_3) were completed, and the analytical precision was tested among different laboratories. Some new progresses were made on the analytical methods of CaCO_3 , H_2O^- and H_2O^+ in marine sediments. The ICPAES analytical methods of the main element, trace element and rare earth element contents in marine sediments were established.

(本文编辑:李本川)