

# 海洋沉积物孔隙水中痕量金属元素的测试 分析方法\*

王小静<sup>1,2</sup> 刘洪娜<sup>1</sup> 任艺君<sup>1</sup> 武鸿达<sup>1</sup> 张颖<sup>1,2</sup> 刘季花<sup>1,2,3</sup> 李力<sup>1,2,3</sup>

(1. 自然资源部第一海洋研究所 山东青岛 266061; 2. 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室 山东青岛 266061;  
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室 山东青岛 266061)

**摘要** 孔隙水是沉积物-海水界面链接沉积物颗粒和上覆水体的一个重要过渡相态, 针对其研究可更好地了解痕量金属在固-液界面的早期成岩过程。近年来, 针对孔隙水中痕量元素研究的方法较为匮乏, 为此建立了一种分析测定海洋沉积物孔隙水中 7 种痕量金属元素(Mn、Cu、Zn、Ni、Cd、Co、Pb)的方法, 该方法使用 Nobias PA1 树脂进行富集分离, 再使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行测试, 可针对孔隙水中的痕量金属元素进行准确分析。通过实验结果发现该方法最优实验条件为: Nobias PA1 树脂富集时的 pH 值为 5.5~6.0, 洗脱酸浓度为 1.3 mol/L 硝酸, 体积为 1 mL。同时, 样品需进行紫外消解 4 h 以上以分解有机络合物, 该消解步骤对 Cu 和 Co 这两种元素尤其重要。该方法通过加标回收获得 Mn、Cu、Ni、Co 和 Pb 的回收率在 92%~100%, Zn 和 Cd 的回收率分别为 72% 和 82%; Mn、Cu、Zn、Ni 的方法检出限范围为 0.03~0.53 nmol/L, Cd、Co、Pb 的方法检出限范围为  $2.66 \times 10^{-3}$ ~ $8.60 \times 10^{-3}$  nmol/L, 满足孔隙水中痕量金属浓度的测试需求。同时, 根据检出限计算的结果显示, 孔隙水样品只需 1 mL, 即可应用该方法进行测试。应用该方法测试了一根采集于北黄海中部沉积物短柱的孔隙水样品, 测试结果显示其垂相分布合理、较符合早期成岩过程规律。此研究为分析海洋沉积物孔隙水中痕量金属元素提供了一种准确而简便的方法。

**关键词** 小体积孔隙水; Nobias PA1 树脂; 痕量金属元素

**中图分类号** P736 **doi:** 10.11693/hyh20220100010

沉积物-海水界面(sediment-water interface, SWI)是元素地球化学循环和生物系统耦合的主要场所(Sholkovitz, 1989; 吴丰昌等, 1996)。孔隙水作为该界面链接沉积物颗粒和上覆水体的一个重要过渡相态, 针对其研究可更好地了解固液界面生物地球化学循环过程(Elderfield *et al.*, 1987; Sholkovitz, 1989, 1992; Haley *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2015)。在早期成岩过程中, 部分以颗粒态存在的痕量金属(Cu、Pb、Zn 等)在 SWI 发生的一系列生物、物理和化学反应中(包括氧化还原、吸附和解吸、迁移和转化、有机颗粒物降解、生物扰动或者生物灌溉等), 从颗粒物释放至孔隙

水, 重新成为溶解态(Santschi *et al.*, 1990; Aller *et al.*, 1992; Kalnejais *et al.*, 2015)。孔隙水和上覆水之间由此形成的浓度梯度差, 可在固液界面产生扩散通量, 痕量金属元素可向上扩散进入水体成为“源”, 进而可能导致水体的二次污染; 也可向下进入沉积物成为“汇”(吴丰昌等, 1996; Abbott *et al.*, 2015; Dang *et al.*, 2015; Duan *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2020)。已有研究报道, 痕量金属元素从沉积物向水体的底层扩散相当于甚至超过河流输入(Kalnejais *et al.*, 2015), 但针对孔隙水中痕量金属元素的研究较少。

孔隙水通常样品量少( $\leq 10$  mL)、含盐分高, 含有

\* 国家自然科学基金, 41776095 号; 国家重点基础研究发展计划, 2013CB429704 号。王小静, 助理工程师, E-mail: wxj1130@fio.org.cn

通信作者: 李力, 研究员, E-mail: Li.Li@fio.org.cn

收稿日期: 2022-01-13, 收修改稿日期: 2022-04-11

机质含量高(0.2~4 mmol/L), 在富有机质的缺氧沉积物中更高(Lukawska-Matuszewska, 2016; Coffin *et al.*, 2017; Fox *et al.*, 2018)。目前孔隙水的采集主要是使用孔隙水采样器 Rhizon 或者离心的方式(Duan *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2021), 痕量金属元素在孔隙水中浓度可能较低(Santos-Echeandia *et al.*, 2009; Kalnejais *et al.*, 2015), 且其在采样过程中极易被污染, 无法直接稀释进行准确测定, 因此需要对孔隙水中的痕量金属元素进行预富集分离。目前针对孔隙水的测试方法较少, 但海水较多。针对海水中痕量金属元素的预富集方法包括有机溶剂萃取法(Ellwood, 2008)、共沉淀法(Wu *et al.*, 1998; Saito *et al.*, 2006)和固相萃取法(Sohrin *et al.*, 2008; Milne *et al.*, 2010)。其中, 螯合树脂富集分离高盐基体内的痕量金属元素, 再使用 ICP-MS 进行测试是目前国际研究团队最主要使用的测试方法。用于预富集分离的螯合树脂有固定化的 8-hydroxyquinoline (8HQ)树脂(Sohrin *et al.*, 2001)、Toyopearl-650 树脂(Hurst *et al.*, 2008; Milne *et al.*, 2010)以及 Dionex MetPac CC-1 树脂(Ho *et al.*, 2010)等。这些树脂应用广泛, 但还是存在碱金属和碱土金属的亲合性较高(Wang *et al.*, 2014)且元素富集的 pH 值范围较窄等问题。近年来, Nobias PA1 树脂(Hitachi High-Technology, 日本)被广泛应用于海水中微量元素以及孔隙水中稀土元素的预富集处理(Sohrin *et al.*, 2008; Biller *et al.*, 2012; Hatje *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2021)。该树脂具有乙二胺四乙酸铵(EDTriA)和亚氨基二乙酸(IDA)官能团, 对海水中的痕量金属元素具有较高的亲和力, 且负载树脂上的痕量金属元素易被硝酸洗脱, 重复利用性高(Sohrin *et al.*, 2008; Takata *et al.*, 2011)。同时, 使用该树脂前不需要进行功能团络合, 这显著区别于其他树脂(王美玲等, 2006)。

本研究旨在使用 Nobias PA1 树脂建立一种专门针对高盐分孔隙水中痕量金属元素(Mn、Cu、Zn、Ni、Cd、Co、Pb)进行测试的分析方法, 以解决孔隙水样品体积小、基质复杂和易污染等问题。本文研究分析了实验 pH 值、洗脱酸体积和浓度以及紫外消解对实验方法的影响, 报道了该方法的实验空白、检出限和标准海水物质的分析结果。在系统研究的基础上, 确定了最佳实验条件, 成功建立了孔隙水样品中 7 种痕量金属元素的分析方法, 该分析方法随后被用于测定从北黄海收集的沉积物短柱孔隙水中痕量金属元素的含量。

## 1 实验方法与样品采集

### 1.1 仪器和试剂

为避免样品污染和减少试剂空白, 所有实验过程均在自然资源部第一海洋研究所痕量金属超净实验室(千级)的百级洁净工作台完成。本研究使用的浓硝酸(HNO<sub>3</sub>)和浓盐酸(中国化工生产有限公司, 优级纯)均经过酸纯化系统(DST-1000, 美国 Savillex 公司)的蒸馏过程进行提纯。醋酸铵(NH<sub>4</sub>Ac)缓冲液由浓醋酸和浓氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) (Optima®, 美国 Fisher Scientific 公司)制备。采用痕量单元素标准溶液(High-Purity Standards 公司)配制了多元素混合标准储备液。各溶液均以 Milli-Q 水(18.2 MΩ/cm, 美国 Millipore 公司)配制。

由于孔隙水样品量有限, 紫外消解实验采用 2021 年 8 月最新采集的西太平洋中层水(1 000 m; 153.68°E, 17.80°N), 其余条件实验采用西太平洋近底的海水(133.67°E, 9.03°N)。海水由 Niskin 瓶采集后, 立即通过 AcroPak®过滤器(0.2 μm, Pall 公司)收集至预清洗好的 LDPE 瓶(Nalgene™, Fisher Scientific 公司)中, 加入超纯浓 HNO<sub>3</sub>, 酸化至 pH 值为 2。实验过程中使用的离心管(BD FALCON™, Nalgene 公司)在 10% 盐酸溶液中浸泡 24 h 后, 用 Milli-Q 水清洗 3~5 次, 晾干备用。用于储存缓冲溶液、标准溶液和样品的低密度聚乙烯(LDPE)瓶, 严格按照痕量元素和同位素海洋生物地球化学循环(GEOTRACES)手册建议的清洗流程(Cutter *et al.*, 2010)。清洗后的 LDPE 瓶装满 pH 值为 2 的 Milli-Q 水并用聚乙烯袋包装待用。

### 1.2 仪器参数设置

样品中痕量金属元素采用配备 PFA 微流量雾化器(美国 ESI 公司)的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)(iCAP-RQ, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)进行分析, 不仅可以有效提高仪器的灵敏度, 减少氧化物的干扰, 还可以对微量样品(0.5 mL)进行分析。仪器的工作条件见表 1。实验分析过程中, 使用含有 2% HNO<sub>3</sub> 的标准溶液获得痕量金属元素的标准曲线。为确定仪器空白和校正基线漂移, 每 10 个样品重复分析 1 次 2% HNO<sub>3</sub> 空白和随机标准溶液。为监测仪器稳定性并避免样品基体干扰, 在样品中加入 In 内标(10 ng/mL)进行校正。

### 1.3 实验预富集过程

本研究主要通过两种方式进行孔隙水中痕量金属元素的预富集实验, 即采用手动控制的预富集系

表 1 本研究中电感耦合质谱(ICP-MS)的工作条件  
Tab.1 Operating conditions of the inductively couple mass spectrometry in this study

仪器参数	工作条件
RF 功率	1 550 W
冷却气流量	14.0 L/min
辅助气流量	0.80 L/min
载气流量	1.02 L/min
四级杆偏压(Pole bias)	-1.00 V
检测器压力(Analog)	-1 650 V
驻留时间	50 ms
测量元素	$^{55}\text{Mn}$ , $^{60}\text{Ni}$ , $^{63}\text{Cu}$ , $^{66}\text{Zn}$ , $^{59}\text{Co}$ , $^{112}\text{Cd}$ , $^{208}\text{Pb}$

统(Biller *et al.*, 2012)和离线模式的自动预富集系统(seaFAST®, 美国 ESI 公司)。采用 seaFAST 的离线模式进行洗脱液体积和紫外消解条件改变的实验, 不仅避免了引进污染的可能性, 而且能准确控制洗脱体积(通常 1 mL)(Hathorne *et al.*, 2012; Behrens *et al.*, 2016)。由于 seaFAST 比较难实现实验 pH 值和洗脱酸浓度条件的改变, 因此采用手动控制的预富集系统进行 pH 值和洗脱酸浓度的影响实验。

手动控制的预富集系统采用 Biller 等(2012)中描述的实验装置, 如图 1 所示。Nobias-PA1 树脂填充后, 经过严格的酸清洗过程(Biller *et al.*, 2012)。样品预富集前, 先用 10 mL 1mol/L HNO<sub>3</sub> 清洗整个富集系统, 然后加入~3 mL NH<sub>4</sub>Ac 缓冲溶液调节树脂至实验最优 pH 条件。紧接着将 5 mL 孔隙水样品用 Milli-Q 水 (pH=2) 稀释至 10 mL, 称重并调节好 pH 后在 0.5 mL/min 的泵速下通过树脂, 然后在相同的泵速下载入 3 mL NH<sub>4</sub>Ac 缓冲溶液去除树脂上残余的 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup> (Sohrin *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2014)。最后用 1mol/L 洗脱硝酸(E-HNO<sub>3</sub>)(含 10 ng/mL In 内标)在高纯氮气压力下(3~5 psi)洗脱树脂上富集的痕量金属元素至预称重的 15 mL 离心管中待测。样品之间, 采用 10 mL 1 mol/L HNO<sub>3</sub> 清洗整个富集系统。使用后, 管路及树脂浸泡在 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 中。

采用离线模式的 seaFAST 系统进行条件实验时, 由于 10 mL 定量环中需要初始样品的体积为 12~13 mL, 因此我们将 6.5 mL 孔隙水样品稀释至 13 mL。同时使用预富集系统对实验空白和标准海水样品(CASS-6 和 NASS-7, 加拿大国家研究委员会)进行分析, 以提供质控数据。

#### 1.4 样品的采集

2016 年 7 月在北黄海中部的 B20 站位(122.74°N, 38.20°E)采集孔隙水样品。用箱式插管采集沉积物短

柱后, 立即转移至一个充满 N<sub>2</sub> 的手套袋中。将 Rhizon 采样器(荷兰 Rhizonsphere 公司)水平插入预先在插管钻的孔中, 并与 Teflon 管和蠕动泵(LongerPump®Inc., 中国兰格)连接在一起, 形成孔隙水中痕量金属元素的洁净采样系统。在沉积物短柱上的取样间隔 0~10 cm 为 1 cm, 10 cm 以下为 2 cm。管路中前 1 mL 孔隙水用于润洗管路, 随后的孔隙水样品收集在 15 mL 离心管中, 用浓 HNO<sub>3</sub> (Optima®, 美国 Fisher Scientific 公司)酸化至 pH 值为 2, 并在分析前 4 °C 冷藏储存。

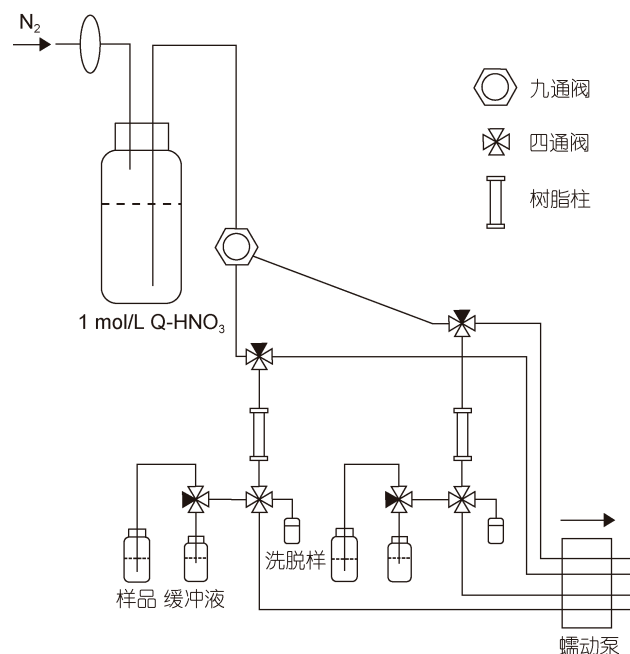


图 1 手动控制的痕量金属元素富集和洗脱装置(修改自 Biller *et al.*, 2012)

Fig.1 Scheme of the manually operated pre-concentration manifold (modified from Biller *et al.*, 2012)

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外消解

在海水中, 痕量金属元素与有机物的络合被认为是主要的络合形式。先前的一项研究表明, 自然存在的有机体会导致痕量金属元素分布中的分异, 因为在富含有机物的沿海水域中, 痕量金属元素与有机物存在强络合作用(Bruland, 1989; Ellwood *et al.*, 2000)。海水中溶解有机碳(DOC)浓度约为 0.04~0.12 mmol/L (Hansell, 1993; Hung *et al.*, 2007; Walter *et al.*, 2018), 而孔隙水中的 DOC 浓度往往高一个数量级, 大多在 0.2~4 mmol/L 范围内, 有时在富有机质缺氧沉积物中更高(Burdige *et al.*, 1994; Lukawska-Matuszewska,

2016; Coffin *et al.*, 2017; Fox *et al.*, 2018)。如果孔隙水样品中痕量金属元素的有机络合作用强到足以与 Nobias PA1 树脂有效竞争, 则可能会破坏孔隙水样中痕量金属元素的回收。

本研究中将已加入痕量金属元素混标的样品分成 6 个 13 mL, 将三个平行样品采用紫外消解仪 (5144AX-220, 美国 Jelight 公司) 进行紫外消解 4 h 以上, 以破坏样品中与痕量金属元素络合的强有机配体, 另外 3 个对照样品则不进行消解。6 个样品同时用 seaFAST 进行富集, 比较消解和未消解的样品中痕量金属元素的浓度 (图 2)。研究发现未消解的样品中 Cu 和 Co 的回收率明显较低, 分别为  $85.3\% \pm 5.02\%$  和  $62.4\% \pm 0.69\%$ 。消解以后, Cu 和 Co 的回收率分别达到  $99.3\% \pm 0.17\%$  和  $98.0\% \pm 2.98\%$ 。已有研究表明, 紫外消解对于准确定量回收 Cu 和 Co 是必须的, 因为这两种金属与有机物之间存在强烈螯合, 以致树脂官能团无法竞争过天然配体 (Saito *et al.*, 2001; Milne *et al.*, 2010; Biller *et al.*, 2012)。本研究结果表明, 为准确测定 Cu 和 Co, 需要对孔隙水样品紫外消解。

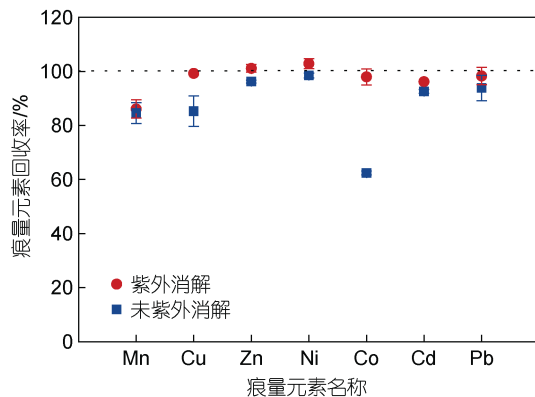


图 2 紫外消解对孔隙水中痕量金属元素回收率的影响  
Fig.2 Recoveries of pore water trace metal as a function of the ultraviolet digestion  
注: 灰色虚线表示回收率为 100%

## 2.2 pH 值条件的选择

为了研究 pH 值对孔隙水中痕量金属元素富集效率的影响, 使用  $\text{NH}_4\text{Ac}$  缓冲液调节样品和树脂的 pH 值在 4.00~6.5 之间 (4.00、4.50、5.00、5.50、5.75、6.00、6.25 和 6.50), 用于调节样品和树脂 pH 的缓冲液浓度分别为 3.70 和 0.05 mol/L。用于实验的海水样品均加入配制的 7 种痕量金属元素标准混合储备液 (最终痕量元素标准液的浓度 Cd 和 Co 为  $2 \mu\text{g/L}$ , Pb 为  $4 \mu\text{g/L}$ , Mn、Cu、Zn 和 Ni 为  $40 \mu\text{g/L}$ )。对于每个 pH 值条件下, 实验重复 2 次。洗脱体积为 1 mL, 洗

脱液为 1.3 mol/L  $\text{HNO}_3$ 。

不同 pH 值条件下痕量金属元素的回收率如图 3 所示。结果表明, 大多数元素 pH 值在 4.00~6.25 范围内, 具有较好的回收率, 均在 80%~118% 范围内。而 Mn 在  $\text{pH} < 5$  时, 回收率仅有 2%~28%。当  $\text{pH} > 6$  时, 与其他痕量金属元素相比, Co 和 Zn 的回收率明显下降, 在  $\text{pH} = 6.5$  时分别下降至 68% 和 78%。

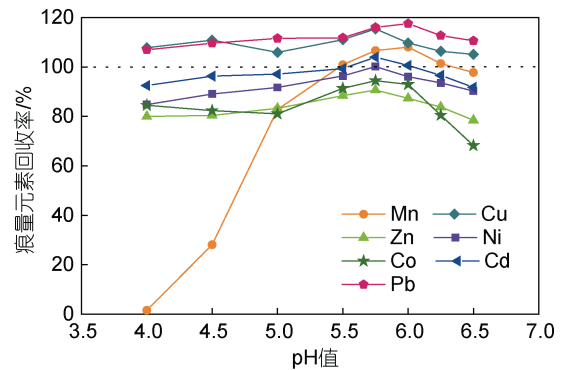


图 3 不同 pH 值下孔隙水中痕量金属元素的回收率  
Fig.3 Recoveries of pore water trace metal as a function of pH  
注: 所有元素的标准偏差  $< 5\%$ ; 使用标准混合储备液和背景海水中痕量金属元素浓度加和计算回收率, 灰色虚线表示回收率为 100%

pH 值对树脂的富集效率具有重要影响, 之前的研究表明, pH 值为 4.5~8.0 时, Nobias PA1 树脂对大多数元素均有较好的富集能力 (Sohrin *et al.*, 2008; Takata *et al.*, 2011; Biller *et al.*, 2012; Hatje *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2021)。对于大部分痕量金属元素, 最优 pH 值范围为 4.2~6.5 (Sohrin *et al.*, 2008; Takata *et al.*, 2011), Mn 在低 pH 值下回收率较低, 需保持在  $\text{pH} > 5.8$  才能达到最佳回收 (Takata *et al.*, 2011; Biller *et al.*, 2012)。本文研究结果显示, Mn 在  $\text{pH} = 4.0 \sim 5.5$  之间对 pH 值变化敏感性较高, 因此对于这 7 种目标元素的最佳 pH 值范围为 5.5~6.0, 回收率为 87%~118%。

## 2.3 洗脱体积

Biller 等 (2012) 和 Hatje 等 (2014) 的研究选用 0.4~2 mL 洗脱液作为最后的洗脱体积, 但也有人认为 0.5 mL 洗脱液不足以洗脱所有元素 (梁杰等, 2017), 因此, 海水样品通常选择  $> 1 \text{ mL}$  作为最终洗脱体积。由于孔隙水样品量较少 ( $< 10 \text{ mL}$ ), 较高的富集系数有利于得到更大的富集效率, 因此需要控制样品体积与洗脱体积的比例。小于 0.5 mL 的洗脱体积不足以用 ICP-MS 测试所有的痕量金属元素。因此, 选用一系列的洗脱体积 (0.5、1、1.5、2 mL), 测试样品回收率来确定最佳洗脱体积。实验条件为  $\text{pH} = 5.86$ , 洗脱

酸浓度为 1.3 mol/L  $\text{HNO}_3$ 。

用 seaFAST 进行预富集处理, 每个体积进行 3 次重复, 不同洗脱体积条件下痕量金属元素回收率如图 4 所示。结果表明, 0.5 mL 洗脱液足以洗脱所有的痕量金属元素, 与其他元素相比, Cd 在 0.5 mL 洗脱液中的回收率略低为 81%。随着洗脱体积的增加, 所有痕量金属元素的回收率在 93%~114% 的范围内。0.5 mL 洗脱液足以洗脱所有目标元素, 但在 ICP-MS 测试过程中, 1 mL 洗脱液可进行重复测量。因此, 1 mL 为最佳洗脱体积。

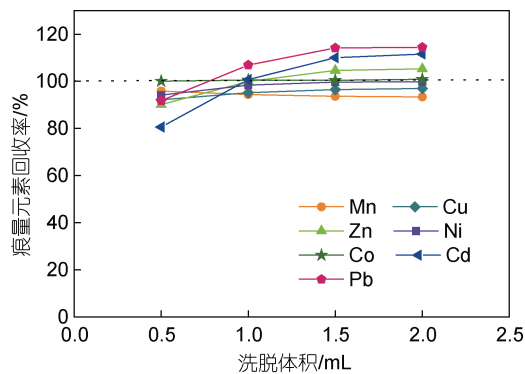


图 4 洗脱液体积对孔隙水中痕量金属元素回收率的影响  
Fig.4 Recoveries of pore water trace metal as a function of the elution volume

注: 所有元素的标准偏差 < 5%, 灰色虚线表示回收率为 100%

## 2.4 洗脱酸浓度

本实验以  $\text{HNO}_3$  作为洗脱液, 洗脱酸的浓度对元素回收率的影响至关重要。如果浓度过低, 则 1 mL 不能洗脱所有痕量金属元素; 若酸浓度过高, 测试过程中会对 ICP-MS 仪器造成损害。本研究中, 分别配制一系列浓度(0.7、1.0、1.3、1.6、2.0、2.2 mol/L)的洗脱液来测试洗脱能力。实验条件为在  $\text{pH}=5.86$ , 洗脱体积为 1 mL, 无紫外消解。

痕量金属元素的回收率随不同洗脱酸浓度的变化如图 5 所示。当洗脱酸浓度小于 1.0 mol/L 时, 除 Co 外, 其余痕量金属元素的回收率均在 110%~120% 的范围内, 而 Co 的回收率为 82%。当洗脱液浓度增加到 1.3~1.6 mol/L 时, 大部分痕量金属元素的回收率基本趋于稳定为 95%~118%, Cu 回收率稍微偏低为 89% 左右, 继续增加洗脱液浓度回收率显著降低。如上所述, 过高的酸浓度会导致 ICP-MS 仪器损坏。此外, 之前的研究表明, 过高的酸浓度会导致树脂体积收缩, 降低其寿命(刘瑶等, 2017)。因此, 选择酸浓度为 1.3 mol/L 为最佳洗脱液浓度。

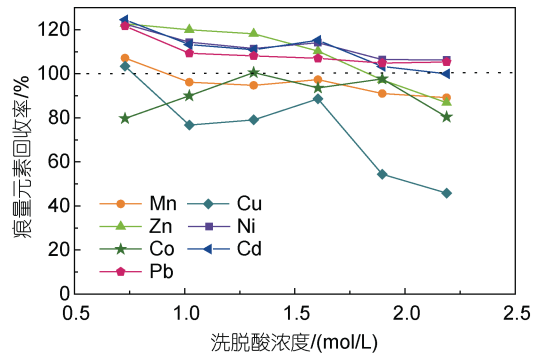


图 5 洗脱酸浓度对孔隙水中痕量金属元素回收率的影响  
Fig.5 Recoveries of pore water trace metal as a function of the eluate nitric acid concentration

注: 所有元素的标准偏差 < 5%; 使用标准混合储备液和背景海水中痕量金属元素浓度加和计算回收率, 灰色虚线表示回收率为 100%

## 2.5 质控数据

根据最佳实验条件的结果, 该方法建立的条件选择为  $\text{pH}=5.5\sim 6.0$ , 洗脱体积为 1 mL, 洗脱酸为 1.3 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 并进行紫外消解。该方法空白、检测限和回收率如表 2 所示。本研究中使用 Optima 优级纯醋酸和氨水以及本实验室二次蒸馏后的硝酸, 通过 ICP-MS 测试后的本底值均低于检出限, 因此试剂空白可忽略不计。表 2 中的方法空白主要是在预富集过程中产生的, 检测限是过程空白三倍的标准偏差。结果表明, 方法空白和检测限远低于孔隙水中痕量金属元素的浓度, 该方法适用于孔隙水中痕量金属元素的分析测试。通过在海水中加入一系列混标的方法来确定树脂对痕量金属元素的回收率 (Biller *et al*, 2012; Hatje *et al*, 2014), 大部分金属通过预富集达到的回收率在 92%~100% 的范围内, Zn 和 Cd 的回收率偏低, 分别为 72% 和 82%。本研究建立的方法对标准海水 NASS-7 和近岸海水 CASS-6 进行了测试而分析, 所得结果如表 3 所示。标准海水的分析结果与标准浓度值相比较, 表现出良好的一致性。

## 2.6 分析所需的最小孔隙水体积

样品体积的限制是分析孔隙水中痕量金属元素的一个主要影响因素。因此, 有必要确定此分析所需的最小体积。通过对黄渤海 21 根短柱孔隙水的研究发现, 渤海 B67 站位(119.94°N, 37.75°E)中痕量金属元素的浓度最低(实验室未发表数据)。基于 B67 站位孔隙水中的最低痕量金属元素浓度, 本文计算了富集 1~5 mL 孔隙水样品后在 1 mL 洗脱液中的痕量金属元素浓度(表 4)。表 4 中, 对 1 mL 样品体积的检出限(LODs)进行了计算, 结果是 5 mL 样品量时检出限的 5 倍。通过对比发现, 1 mL 孔隙水的样品量足以产



表 2 实验方法空白、检出限以及元素回收率  
Tab.2 Average procedure blanks, detection limits, and recoveries of all trace metal under optimal experimental conditions

元素	方法空白 /(nmol/L)(n=11)	检出限 /(nmol/L)	回收率/% (n=12)
Mn	0.08±0.02	0.07	97±3
Cu	0.05±0.01	0.04	93±5
Zn	0.27±0.18	0.53	72±5
Ni	0.04±0.01	0.03	92±5
Co	(2.20±0.89)×10 <sup>-3</sup>	2.66×10 <sup>-3</sup>	98±4
Cd	(2.06±1.23)×10 <sup>-3</sup>	3.70×10 <sup>-3</sup>	82±5
Pb	(11.7±2.87)×10 <sup>-3</sup>	8.60×10 <sup>-3</sup>	100±7

表 3 标准海水中(NASS-7、CASS-6)痕量金属元素的分析测试结果(单位: μg/L)

Tab.3 Results of analysis of trace metal concentrations of standard seawater samples (NASS-7, CASS-6) (unit: μg/L)

元素	NASS-7(n=20)		CASS-6 (n=13)	
	本研究	标准值 <sup>a</sup>	本研究	标准值 <sup>a</sup>
Mn	0.7200±0.0400	0.7500±0.0600	2.1300±0.0400	2.2200±0.1200
Cu	0.2070±0.0230	0.1990±0.0140	0.5350±0.0160	0.5300±0.0320
Zn	0.4400±0.0500	0.4200±0.0800	1.2400±0.0700	1.2700±0.1800
Ni	0.2390±0.0140	0.2480±0.0180	0.4160±0.0080	0.4180±0.0400
Co	0.0139±0.0006	0.0146±0.0014	0.0664±0.0025	0.0672±0.0052
Cd	0.0154±0.0007	0.0161±0.0016	0.0229±0.0007	0.0217±0.0018
Pb	0.0024±0.0004	0.0026±0.0008	0.0109±0.0008	0.0106±0.0040

注: <sup>a</sup>加拿大国家研究委员会认证的标准海水痕量金属元素值

生高于该方法的 LODs 信号值。如果能够获得足够的样品量, 则越高的样品量越有利于获得较高的灵敏度和准确性。

### 3 北黄海短柱孔隙水中痕量金属元素的分布

以本研究建立的分析方法, 对北黄海中部 B20

表 4 渤海 B67 站位孔隙水中最低痕量金属元素的浓度、假设样品体积为 1 mL 的检测限(LOD)和不同体积的 B67 站位孔隙水样品(1~5 mL)在 1 mL 洗脱液中痕量金属元素浓度(单位: nmol/L)

Tab.4 Minimum trace metal concentrations in pore water at B67 station in Bohai sea, the limit of detection (LOD) assuming sample volume of 1mL and estimated trace metal concentrations in different sample volumes (1~5 mL)(unit: nmol/L)

元素	B67 站位	1 mL 样品的检测限	不同体积 B67 样品在 1 mL 洗脱液中痕量金属元素的浓度				
			1 mL	2 mL	3 mL	4 mL	5 mL
Mn	14.7×10 <sup>3</sup>	0.35	14.7×10 <sup>3</sup>	29.4×10 <sup>3</sup>	44.1×10 <sup>3</sup>	58.8×10 <sup>3</sup>	73.5×10 <sup>3</sup>
Cu	0.62	0.20	0.62	1.24	1.86	2.48	3.10
Zn	13.70	2.65	13.70	27.40	41.10	54.80	68.50
Ni	5.83	0.15	5.83	11.70	17.50	23.30	29.20
Co	1.51	0.01	1.51	3.02	4.53	6.04	7.55
Cd	0.47	0.19	0.47	0.94	0.14	0.19	0.23
Pb	0.25	0.04	0.25	0.49	0.74	0.98	1.23

站位短柱沉积物孔隙水中的痕量金属元素进行了分析, 垂向分布如图 6 所示。由于近岸孔隙水中 Fe、Mn 元素含量较高, 采用 2% HNO<sub>3</sub> 以 1:20 稀释的方法直接测试, 其余元素采用本研究方法进行测试。本研究中, Fe、Mn 在表层即开始还原, 较高的溶解 Mn (28 μmol/L) 和 Fe (18 μmol/L) 出现在孔隙水表层 (0~1 cm)。在表层以下, 溶解 Mn 随着深度的增加逐渐降低然后保持恒定, 而溶解 Fe 分别在 0~4 cm 和 10~15 cm 出现较高的峰值。痕量金属元素在孔隙水表层均有相对较高的含量, 随后随着深度的增加而逐渐降低。溶解 Zn、Cd 和 Pb 分别在 Fe 氧化物的还原释放区(0~4 cm, 10~15 cm)出现峰值, 说明溶解 Zn、Cd 和 Pb 的循环过程受 Fe 氧化物还原释放的影响 (Rivera-Duarte *et al.*, 1994)。此外, Co、Cd 和 Pb 在短柱底部出现了较高的峰值, 这可能与有机质的分解释放有关。总体来讲, 痕量金属元素的垂向分布符合早期成岩过程规律(Froelich *et al.*, 1979; Canfield *et al.*, 2009)。

对研究区孔隙水中痕量金属做 Pearson 相关性分析, 结果如表 5 所示。统计结果发现 Cu、Ni 和 Co 这三种金属之间有显著性正相关( $R>0.86$ ,  $P<0.01$ ), 但它们与 Fe 和 Mn 无显著相关性, 说明孔隙水中这三种元素有相同的来源, 更多可能来自有机质分解释放而不是 Fe/Mn 氧化物的还原释放(Klinkhammer *et al.*, 1982; Widerlund, 1996)。此外, Zn 与 Fe 之间有显著正相关( $R=0.78$ ,  $P<0.01$ ), 说明孔隙水中 Zn 受到 Fe 氧化物还原释放的影响。而 Cd 与 Mn 之间也存在正相关( $R=0.49$ ,  $P<0.05$ ), 说明孔隙水中 Cd 受 Mn 氧化物还原释放的影响更大。Pb 在统计学上与其他元素均无相关性, 说明除了 Fe/Mn 氧化物还原释放以外可能还受到其他因素的影响。

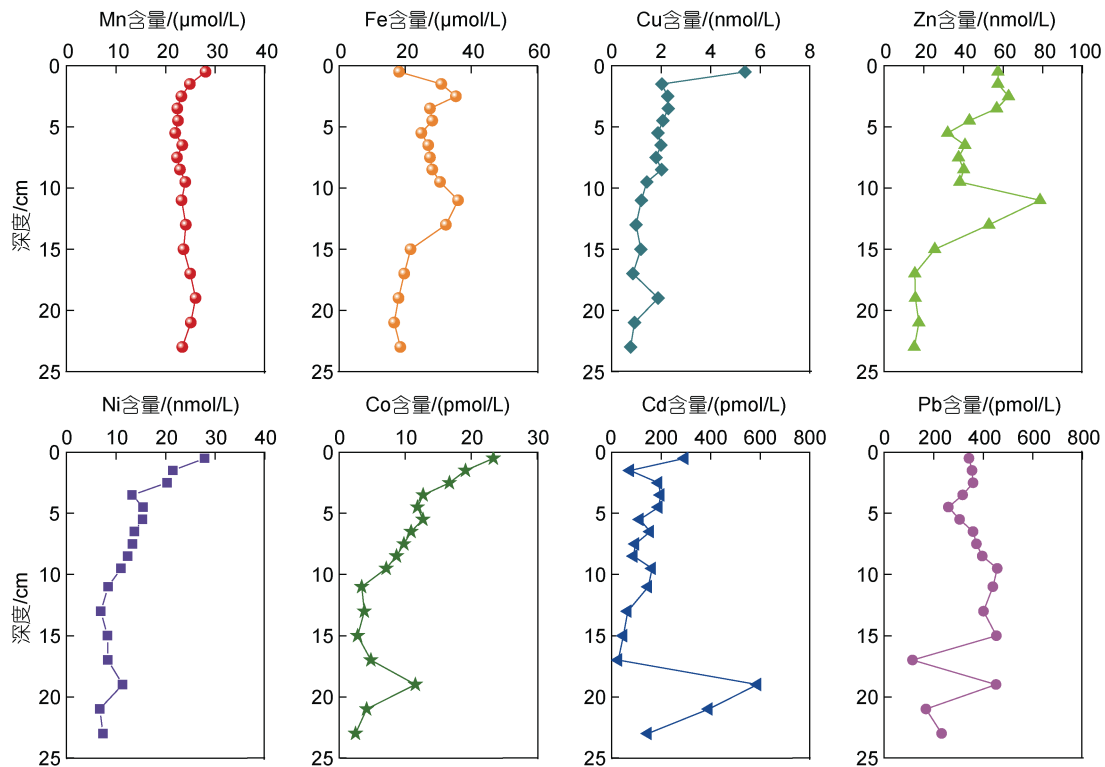


图 6 北黄海 B20 站位孔隙水中痕量金属元素的垂直分布

Fig.6 Vertical profiles of the dissolved trace metal concentrations in pore water at B20 in the North Yellow Sea

表 5 北黄海 B20 站位孔隙水中痕量元素的 Spearman 相关性分析

Tab.5 The spearman correlation among the trace metals in pore water at B20 in the North Yellow Sea

	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Co	Cd	Pb
Fe	1.00							
Mn	-0.50*	1.00						
Cu	-0.09	0.47	1.00					
Zn	0.78**	-0.10	0.40	1.00				
Ni	0.12	0.33	0.88**	0.47	1.00			
Co	0.08	0.33	0.86**	0.42	0.97**	1.00		
Cd	-0.44	0.49*	0.25	-0.22	0.09	0.22	1.00	
Pb	0.47	-0.05	0.16	0.42	0.10	0.09	0.06	1.00

注:\*\*表示在置信度为 0.01 以内显著性相关;\*表示在置信度为 0.05 以内显著性相关。

#### 4 结论

本研究建立了一种对海洋沉积物孔隙水中 7 种痕量金属元素(Mn、Cu、Zn、Ni、Cd、Co、Pb)进行分析测定的方法,该方法应用 Nobias PA1 树脂进行富集分离,并用等离子体质谱(ICP-MS)进行了准确测定。通过实验确定了最优实验条件为: Nobias PA1 树脂富集时的 pH 值为 5.5~6.0,洗脱酸浓度为 1.3 mol/L HNO<sub>3</sub>, 体积为 1 mL。同时孔隙水样品需进行紫外消解 4 h 以上来破坏有机物对痕量金属元素的络合,特别是 Cu 和 Co。本方法对 Mn、Cu、Ni、Co

和 Pb 的回收率在 92%~100%, Zn 和 Cd 的回收率分别为 72%和 82%; Mn、Cu、Zn、Ni 的检出限范围为 0.03~0.53 nmol/L, Cd、Co、Pb 的检出限范围为  $2.66 \times 10^{-3} \sim 8.60 \times 10^{-3}$  nmol/L, 根据检出限的计算结果,孔隙水样品仅需 1 mL 即可满足痕量金属元素浓度的测试需求。应用该方法对北黄海中部沉积物短柱(25 cm)孔隙水中痕量金属元素进行了分析,结果显示其垂向分布合理、符合早期成岩过程规律。本研究为分析海洋沉积物孔隙水中的痕量金属元素提供了一种准确而简便的方法。

## 参 考 文 献

- 王美玲, ITO M, 2006. NOBIAS chelate-PA1 吸附剂固相萃取 ICP-AES / ICP-MS 测定高盐试样中的金属离子[C] // 2006 全国核材料学术交流会议论文集. 成都: 中国核学会: 361-366.
- 刘瑶, 宋金明, 林强, 等, 2017. 离线固相萃取整合富集分离-ICP-MS 测定海水中的稀土元素[J]. 海洋科学, 41(9): 34-40.
- 吴丰昌, 万国江, 蔡玉蓉, 1996. 沉积物 - 水界面的生物地球化学作用[J]. 地球科学进展, 11(2): 191-197.
- 梁杰, 何会军, 麻洪良, 等, 2017. NOBIAS PA1 螯合树脂富集—ICP-MS 定量测定近海水体中的稀土元素[J]. 海洋科学, 41(10): 58-66.
- ABBOTT A N, HALEY B A, MCMANUS J, *et al*, 2015. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154: 186-200.
- ALLER R C, ALLER J Y, 1992. Meiofauna and solute transport in marine muds [J]. *Limnology and Oceanography*, 37(5): 1018-1033.
- BEHRENS M K, MURATLI J, PRADOUX C, *et al*, 2016. Rapid and precise analysis of rare earth elements in small volumes of seawater - method and intercomparison [J]. *Marine Chemistry*, 186: 110-120.
- BILLER D V, BRULAND K W, 2012. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Marine Chemistry*, 130-131: 12-20.
- BRULAND K W, 1989. Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific [J]. *Limnology and Oceanography*, 34(2): 269-285.
- BURDIGE D J, HOMSTEAD J, 1994. Fluxes of dissolved organic carbon from Chesapeake Bay sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16): 3407-3424.
- CANFIELD D E, THAMDRUP B, 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away [J]. *Geobiology*, 7(4): 385-392.
- CHEN J B, ALGEO T J, ZHAO L S, *et al*, 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China [J]. *Earth-Science Reviews*, 149: 181-202.
- COFFIN R B, SMITH J P, YOZA B, *et al*, 2017. Spatial variation in sediment organic carbon distribution across the Alaskan Beaufort Sea Shelf [J]. *Energies*, 10(9): 1265.
- CUTTER G, ANDERSSON P, CODISPOTI L, *et al*, 2010. Sampling and Sample-Handling Protocols for GEOTRACES Cruises [M]. Virginia, USA: GEOTRACES: 41-42. <http://www.geotraces.org/library-88/geotraces-policies/170-sampling-and-sample-handling-protocols-for-geotraces-cruises10>.
- DANG D H, LENOBLE V, DURRIEU G, *et al*, 2015. Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: insight on the effect of manganese and iron (oxy)hydroxides, sulphide and organic matter [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 92(1/2): 113-124.
- DUAN L Q, SONG J M, LIANG X M, *et al*, 2019. Dynamics and diagenesis of trace metals in sediments of the Changjiang Estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 675: 247-259.
- ELDERFIELD H, SHOLKOVITZ E R, 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 82(3/4): 280-288.
- ELLWOOD M J, 2008. Wintertime trace metal (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb and Co) and nutrient distributions in the Subantarctic Zone between 40°–52°S; 155°–160°E [J]. *Marine Chemistry*, 112(1/2): 107-117.
- ELLWOOD M J, VAN DEN BERG C M G, 2000. Zinc speciation in the northeastern Atlantic Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 68(4): 295-306.
- FOX C A, ABDULLA H A, BURDIGE D J, *et al*, 2018. Composition of dissolved organic matter in pore waters of anoxic marine sediments analyzed by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Frontiers in Marine Science*, 5: 172.
- FROELICH P N, KLINKHAMMER G P, BENDER M L, *et al*, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7): 1075-1090.
- HALEY B A, KLINKHAMMER G P, 2003. Complete separation of rare earth elements from small volume seawater samples by automated ion chromatography: method development and application to benthic flux [J]. *Marine Chemistry*, 82(3/4): 197-220.
- HANSELL D A, 1993. Results and observations from the measurement of DOC and DON in seawater using a high-temperature catalytic oxidation technique [J]. *Marine Chemistry*, 41(1/2/3): 195-202.
- HATHORNE E C, HALEY B, STICHEL T, *et al*, 2012. Online preconcentration ICP-MS analysis of rare earth elements in seawater [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(1): Q01020.
- HATJE V, BRULAND K W, FLEGAL A R, 2014. Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1@resin: method development and application in the San Francisco Bay plume [J]. *Marine Chemistry*, 160: 34-41.
- HO T Y, CHIEN C T, WANG B N, *et al*, 2010. Determination of trace metals in seawater by an automated flow injection ion chromatograph pretreatment system with ICPMS [J]. *Talanta*, 82(4): 1478-1484.
- HUNG J J, WANG S M, CHEN Y L, 2007. Biogeochemical controls on distributions and fluxes of dissolved and particulate organic carbon in the Northern South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(14/15): 1486-1503.
- HURST M P, BRULAND K W, 2008. The effects of the San Francisco Bay plume on trace metal and nutrient distributions in the Gulf of the Farallones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): 395-411.
- KALNEJAI S L H, MARTIN W R, BOTHNER M H, 2015. Porewater dynamics of silver, lead and copper in coastal sediments and implications for benthic metal fluxes [J].



- Science of the Total Environment, 517: 178-194.
- KLINKHAMMER G, HEGGIE D T, GRAHAM D W, 1982. Metal diagenesis in oxic marine sediments [J]. Earth and Planetary Science Letters, 61(2): 211-219.
- LI L, ZHEN X T, WANG X J, *et al*, 2020. Benthic trace metal fluxes in a heavily contaminated bay in China: does the sediment become a source of metals to the water column? [J]. Environmental Pollution, 257: 113494.
- LIU H N, LI L, WANG X J, *et al*, 2021. Determination of rare earth elements in pore water samples of marine sediments using an offline preconcentration method [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 81(4): 553-563.
- LUKAWSKA-MATUSZEWSKA K, 2016. Contribution of non-carbonate inorganic and organic alkalinity to total measured alkalinity in pore waters in marine sediments (Gulf of Gdansk, S-E Baltic Sea) [J]. Marine Chemistry, 186: 211-220.
- MILNE A, LANDING W, BIZIMIS M, *et al*, 2010. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS) [J]. Analytica Chimica Acta, 665(2): 200-207.
- RIVERA-DUARTE I, FLEGAL A R, 1994. Benthic lead fluxes in San Francisco Bay, California, USA [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(15): 3307-3313.
- SAITO M A, MOFFETT J W, 2001. Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work [J]. Marine Chemistry, 75(1/2): 49-68.
- SAITO M A, SCHNEIDER D L, 2006. Examination of precipitation chemistry and improvements in precision using the  $Mg(OH)_2$  preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater [J]. Analytica Chimica Acta, 565(2): 222-233.
- SANTOS-ECHEANDIA J, PREGO R, COBELO-GARCÍA A, *et al*, 2009. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn) [J]. Marine Chemistry, 117(1/2/3/4): 77-87.
- SANTSCHI P, HÖHENER P, BENOIT G, *et al*, 1990. Chemical processes at the sediment-water interface [J]. Marine Chemistry, 30: 269-315.
- SHOLKOVITZ E R, 1989. Artifacts associated with the chemical leaching of sediments for rare-earth elements [J]. Chemical Geology, 77(1): 47-51.
- SHOLKOVITZ E R, 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water [J]. Earth and Planetary Science Letters, 114(1): 77-84.
- SOHRIN Y, KINUGASA M, OKAMURA K, *et al*, 2001. Determination of trace metals in the ocean by MAF-8HQ column extraction-ICP-MS [J]. Analytical Sciences, 17(S1): 1-4.
- SOHRIN Y, URUSHIHARA S, NAKATSUKA S, *et al*, 2008. Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin [J]. Analytical Chemistry, 80(16): 6267-6273.
- TAKATA H, AONO T, TAGAMI K, *et al*, 2011. Determination of naturally occurring uranium concentrations in seawater, sediment, and marine organisms in Japanese estuarine areas [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 287(3): 795-799.
- WALTER S R S, JAEKEL U, OSTERHOLZ H, *et al*, 2018. Microbial decomposition of marine dissolved organic matter in cool oceanic crust [J]. Nature Geoscience, 11(5): 334-339.
- WANG B S, LEE C P, HO T Y, 2014. Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: the influence of low level Mg and Ca [J]. Talanta, 128: 337-344.
- WIDERLUND A, 1996. Early diagenetic remobilization of copper in near-shore marine sediments: a quantitative pore-water model [J]. Marine Chemistry, 54(1/2): 41-53.
- WU J F, BOYLE E A, 1998. Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after  $Mg(OH)_2$  coprecipitation [J]. Analytica Chimica Acta, 367(1/2/3): 183-191.

## DETERMINATION OF TRACE METALS IN POREWATER SAMPLES OF MARINE SEDIMENTS

WANG Xiao-Jing<sup>1,2</sup>, LIU Hong-Na<sup>1</sup>, REN Yi-Jun<sup>1</sup>, WU Hong-Da<sup>1</sup>,  
ZHANG Ying<sup>1,2</sup>, LIU Ji-Hua<sup>1,2,3</sup>, LI Li<sup>1,2,3</sup>

(1. *First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China*; 2. *Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China*; 3. *Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266061, China*)

**Abstract** Porewater is an important transitional phase between sediment particles and overlying water at the sediment-seawater interface, and the study of porewater can provide a better understanding of the early diagenetic process of trace metals. In recent years, the methods for trace metals in pore water are relatively scarce. Therefore, a highly sensitive and precise method for the determination of 7 trace metals (Mn, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Pb) in porewater of marine sediment was established. The method uses Nobias PA1 resin pre-concentrated trace metals in porewater samples, and then the samples are analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The experiment results show that the optimal experimental conditions could be reached when pH in the pre-concentration step was 5.5~6.0, the elution solution volume was 1 mL, and the elution acid concentration was 1.3 mol/L HNO<sub>3</sub>. In addition, the samples shall be ultraviolet digested for more than 4 h to destroy organic complexes, which procedure is especially important for Cu and Co. The recoveries of Mn, Cu, Ni, Co, and Pb were 92%~100%, whilst those of Zn and Cd were 72% and 82%, respectively. The detection limits were also reported; for Mn, Cu, Zn, and Ni, it was 0.03~0.53 nmo/L, whilst for Cd, Co, and Pb, it was  $2.66 \times 10^{-3}$ ~ $8.60 \times 10^{-3}$  nmol/L, which satisfies the needs for porewater analysis, and only 1 mL of porewater sample is required for the measurement and calculation of dissolved trace metals. This method was applied to test a porewater sample collected from a short sediment column in the middle of the North Yellow Sea. The test results show that its vertical distribution is reasonable and more in line with the law of early diagenesis. This method provides an accurate and simple way to analyze the seven trace metals in marine porewater samples in a minimum sample volume of 1 mL.

**Key words** small volume pore water; Nobias PA1 resin; trace elements