

王佳翰, 李正鹤, 杨峰, 等. 偏硼酸锂碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定海洋沉积物中 48 种元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 306 - 315.

WANG Jia - han, LI Zheng - he, YANG Feng, et al. Simultaneous Determination of 48 Elements in Marine Sediments by ICP - MS with Lithium Metaborate Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 306 - 315.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202006050085】

偏硼酸锂碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定海洋沉积物中 48 种元素

王佳翰, 李正鹤, 杨峰, 杨秀玖, 黄金松

(中国人民武装警察部队黄金第九支队, 海南 海口 571127)

摘要: 海洋沉积物常用的分析方法如敞开消解或高压密闭消解结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)或电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定, 粉末压片或熔片结合 X 射线荧光光谱法(XRF)测定, 分别存在消解不完全、速度慢、检出限高等缺点, 导致样品前处理效率低、待测元素少。针对上述问题, 本文采用偏硼酸锂为熔剂分解样品, 5% 硝酸浸取, 用 ICP-MS 法进行测定, 建立了一种快速分析海洋沉积物中 48 种元素的方法。使用海洋沉积物国家标准物质作为高点绘制标准工作曲线, 确定了助熔剂偏硼酸锂用量、稀释倍数、各待测元素的分析同位素及内标元素、仪器测定模式及个别元素的干扰校正方程等, 得到最佳分解条件及测定条件。结果表明: 由于高温损失, P、As、Se、Cd、Hg 等元素无法得到准确结果, 可改用微波消解等方式前处理后再进行测定; Cu、Zn、Cr、Ni、Co 等共计 48 种元素使用本法均能得到准确结果, 各元素方法精密度(RSD)均小于 9.7%。本方法应用于分析海洋沉积物国家标准物质 GBW07333、GBW07314、GBW07335、GBW07336, 测定值和认定值相符; 分析海洋沉积物实际样品, 各元素加标回收率介于 83.6% ~ 118.6%。本方法可测定元素多, 极大提高了分析效率, 适合大批量样品分析。

关键词: 海洋沉积物; 碱熔; 偏硼酸锂; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 海洋沉积物多元素分析常用的技术手段很难在兼顾前处理效率的同时, 得到各元素足够低的检出限。
- (2) 碱熔法处理海洋沉积物样品, 缩短了前处理时间, 且分解完全, 结合 ICP-MS 实现 48 种元素的同时测定。
- (3) 通过优化实验流程和仪器条件, 为海洋沉积物中多元素测定提供了一种快速准确的方法。

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

海洋沉积物中含有丰富的金属矿产资源, 如多金属结核^[1-2]、富钴结壳^[3-4]、多金属硫化物^[5-6]、稀土^[7]等, 未来在金属矿产资源勘探方面, 海洋沉积物具有重大潜力。此外, 海洋沉积物中元素分析, 对研究沉积物物质来源^[8-10]、古海洋^[11-13]以及海底资源环境^[14-16]等具有重要意义。因此, 海洋沉积物中各种元素的准确分析十分必要。

目前海洋沉积物多元素分析手段主要包括两类。一类是高压密闭消解、敞开消解后使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)或电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定。如 Begum 等^[17]使用敞开消解和密闭消解进行前处理, 使用 ICP-MS 测定了海洋沉积物样品中包括稀土元素在内的 33 种元素。高晶晶等^[18]、王初丹等^[19]也开展了类似的研究。

收稿日期: 2020-06-05; 修回日期: 2020-09-12; 接受日期: 2020-12-07

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20191027)

作者简介: 王佳翰, 硕士, 工程师, 从事地质样品分析研究工作。E-mail: wangjiahanhao@163.com。

再如孙友宝等^[20]使用高压密闭法消解海洋沉积物,结合ICP-OES测定了其中18种常微量元素。另一类是压片或熔片后使用X射线荧光光谱(XRF)测定。如Ahmed等^[21]分别使用微波消解结合ICP-MS以及粉末压片结合XRF测定海洋沉积物中的11种常量和微量元素。张颖等^[22]使用粉末压片制样,XRF测定海洋沉积物中38种元素。孙萱等^[23]采用熔片制样,结合XRF测定海洋沉积物中10种主量元素。以上方法各有特点,如高压密闭法结合ICP-MS测定海洋沉积物,能够得到极低的检出限;敞开消解法的优势在于消解时间较高压密闭法短。压片或熔片结合XRF测定,使得前处理过程非常方便。但是以上方法共同的缺点是很难在兼顾前处理效率的同时,得到各元素足够低的检出限,而碱熔法结合ICP-MS,则能有效弥补该不足。

本文采用碱熔法处理海洋沉积物样品,使用灵敏度高、线性范围宽且能多元素同时分析^[24-25]的ICP-MS测定其中48种元素。样品通过碱熔处理,缩短了前处理时间,能够彻底分解海洋沉积物,利用ICP-MS检出限低的特点,能够实现海洋沉积物中常量和微量造岩元素、轻金属元素和微量难熔元素、稀土元素的同时测定。探讨了实验流程和仪器条件的优化选择,为海洋沉积物中多元素测定提供了一种快速、准确的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICAP-Q型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司)。仪器主要工作参数为:入射功率1550W,雾化气流速1.03L/min,冷却气流速14.0L/min,进样泵速40r/min,辅助气流速0.8L/min,采样深度150mm,采样锥直径1.0mm,扫描方式为跳峰。石墨坩埚:由光谱纯石墨棒车制,内径14mm,壁厚3mm,高30mm。

1.2 标准溶液和主要试剂

⁷²Ge、¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re单元素内标储备液(美国ThermoFisher公司):浓度为1000 μ g/mL。

内标混合溶液:⁷²Ge、¹⁰³Rh、¹⁸⁷Re,浓度均为10ng/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2%(体积分数,下同)硝酸。

39种元素混合标准溶液:由各单元素标准储备溶液配制而成,其中,Tm、Lu、Mo、Tb、Ho、Ta、Eu、Sb浓度为1 μ g/mL,W、Bi、U、Yb、Er、Dy、Gd、Hf、Sm、Cs、Pr、Th、Be、Sc、Co浓度为10 μ g/mL,Ga、Nb、Pb、

Y、Cu、Nd、Ni、La、Ce、Cr、Zn、V、Rb、Sr浓度为100 μ g/mL,Zr、Ba浓度为1000 μ g/mL。

Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Mn、Ti、Si单元素标准溶液:浓度为1000 μ g/mL。所有单元素标准溶液均由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供。

偏硼酸锂为优级纯,盐酸、硝酸均为MOS级,并经双瓶亚沸蒸馏纯化;高纯液氩(质量分数>99.999%)。

实验用水为超纯水(电阻率不小于18M Ω ·cm)。

1.3 实验样品

海洋沉积物实际样品(样品1、样品2):采自海南省琼海海域,样品布点、采样、制备均按照GB17378.3—2007和DZ/T0255—2014的相关规范执行,实际样品中各元素含量范围与国家标准物质基本一致。

海洋沉积物标准物质GBW07333、GBW07314、GBW07316、GBW07335、GBW07336、GBW07334、GBW07313、GBW07315:分别由国家地质实验测试中心、国家海洋局第二海洋研究所、中国大洋矿产资源研究与开发协会、国家海洋局第二海洋研究所等单位研制。海洋沉积物国家标准物质种类较少,以上标准物质包括黄海、南海以及其他近海、深海的海洋沉积物,且基本包含了各待测元素的含量范围。

1.4 分析方法

准确称取0.1000g样品置于5mL石墨坩埚中,加入0.400g偏硼酸锂,混匀。将坩埚置于1000 $^{\circ}$ C高温炉中熔融15min,取出坩埚,立即将熔融物倒入装有15mL5%硝酸的烧杯中,迅速将烧杯置于超声波清洗机超声数分钟使熔融物溶解。移入250mL塑料容量瓶中,用5%的硝酸定容后摇匀,同时随同样品制备空白。

以空白溶液作为低点,与样品同时熔融的海洋沉积物标准物质GBW07316、GBW07334、GBW07313、GBW07315作为高点,上机测定得到各元素标准工作曲线。采取三通阀在线添加的方式加入内标混合溶液,在选定的ICP-MS仪器工作条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 偏硼酸锂用量

碱熔前处理过程中,偏硼酸锂的用量会对元素测定结果产生重要影响。加入量不足,可能会导致样品无法分解完全;而加入量太大,则可能会引入过

多的盐类,容易带来基体效应,且易导致空白过高。本文通过调整偏硼酸锂与样品的比例,分别加入0.200、0.300、0.400、0.500g偏硼酸锂,并分析海洋沉积物标准物质GBW07314中的Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W几种难熔元素,以期选择最优加入量。通常来说,地质样品分解不完全时,样品中难熔金属元素会偏低,因此通过难熔金属元素测定结果可以看出样品是否分解完全。各元素测得结果见表1。通过表1可看出,偏硼酸锂加入量为0.400g以下时,Zr、Hf、Nb、Ta不同程度地偏低,并且实际测定过程中发现,偏硼酸锂加入量不足会导致部分样品较难脱坩。考虑到偏硼酸锂加入量过大可能会导致干扰,因此确定其最优加入量为0.400g。

表1 不同偏硼酸锂加入量对GBW07314中难溶元素分析结果的影响

Table 1 Effect of different LiBO₂ addition on analysis results of refractory elements in GBW07314

元素	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值($\mu\text{g/g}$)			
		0.200g 偏硼酸锂	0.300g 偏硼酸锂	0.400g 偏硼酸锂	0.500g 偏硼酸锂
Zr	229	111	172	225	209
Hf	6.2	2.74	3.04	6.41	6.80
Nb	19.1	4.25	6.83	18.6	17.2
Ta	1.2	0.436	0.702	1.23	1.38
W	2.1	1.24	1.69	2.02	2.14
Mo	0.64	0.177	0.415	0.603	0.612

2.2 稀释倍数的选择

碱熔会引入大量的盐类,产生基体效应,且可能会存在少量残渣堵塞雾化器,故较高的稀释倍数对测定较为有利,但稀释倍数太高又会导致部分元素灵敏度不足,且可能存在背景干扰。目前ICP-MS测定海洋沉积物的稀释倍数介于1000~4000倍^[7,14,18-19]。本文考察了两种稀释倍数对样品测定结果的影响,按照选定的实验方法将海洋沉积物标准物质GBW07314碱熔后,一组用5%硝酸稀释至100mL(稀释倍数为1000倍),另一组稀释至250mL(稀释倍数为2500倍),每组平行测定6次,结果表明,稀释至250mL后结果更加稳定,各元素相对标准偏差(RSD)均小于5%,这是由于高稀释倍数更有利于避免基体干扰^[26];而稀释至100mL多数元素也能得到准确结果,但Nb、La、Ce等元素的RSD超过10%,且稀释倍数低容易造成雾化器堵塞,因此本文选择将溶液稀释至250mL。

2.3 损失的元素

碱熔需要高温熔融,尤其是偏硼酸锂碱熔所需的温度更高、时间更长,这可能会影响部分元素测得结果。经多次实验发现,除了未定值元素外,碱熔后样品中P、As、Se、Cd、Hg等元素均无法得到准确结果,甚至无法绘制标准曲线,原因是因为这些元素在高温下易挥发损失^[27-31],因此这部分元素可用其他方法处理或检测,如微波消解^[32]、水浴^[33]、敞开消解^[34]、共沉淀分离^[35]以及原子荧光光谱法、X射线荧光光谱法^[36]等。也有文献指出,Pb元素在高温下会损失^[37],但经实验表明,对于海洋沉积物标准物质和实际样品,Pb都能得到准确结果。这可能是因为海洋沉积物中S元素含量较高,与Pb形成稳定化合物^[38],从而能被准确测定。

2.4 干扰的消除

2.4.1 标准工作曲线的绘制

标准工作曲线是获得准确结果的前提。目前地质样品分析方法中除XRF外,大多均采用标准溶液制作曲线^[39],虽曲线相关系数较高,但是标准溶液和实际样品组成成分相差太大,结果很容易因基体效应造成较大误差。本文采用海洋沉积物标准物质绘制标准工作曲线,大大降低了基体效应带来的干扰,此外也可以消除前处理引入的不确定误差,使结果更准确^[40]。此外,使用标准物质绘制工作曲线还具有以下优点:①结果可直读,避免了数据换算,尤其是以氧化物含量为结果的主量元素;②避免了繁杂的配制和测定步骤。通常配制混合标准溶液时,会根据元素是否易水解、含量高低等进行分组配制,上机时再逐组绘制标准曲线,逐一测定,步骤较为繁琐。而采用海洋沉积物标准物质绘制标准曲线,仅需随样品制备一次,所有待测元素均可绘制出标准曲线,提高了效率。当然,采用标准物质绘制曲线也有缺点,如个别标准物质中个别元素未被定值,导致这些元素标准曲线点数较少,甚至无法测定。

2.4.2 分析同位素及内标元素的选择

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,⁴⁶Ti受到⁴⁴Ca的干扰。而选择合适的分析同位素即可有效降低干扰,原则上分析同位素要选择丰度大、干扰少的同位素。按照实验方法将海洋沉积物标准物质GBW07336制备成样品溶液,将不同分析同位素的测定结果和认定值进行比较,选定的分析同位素分

别为⁹Be、²³Na、²⁴Mg、²⁷Al、²⁹Si、³⁹K、⁴⁴Ca、⁴⁵Sc、⁴⁸Ti、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁸⁹Y、⁹⁰Zr、⁹³Nb、⁹⁵Mo、¹²¹Sb、¹³³Cs、¹³⁷Ba、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、¹⁷⁸Hf、¹⁸¹Ta、¹⁸²W、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi、²³²Th、²³⁸U,与 ICP-MS 测定地质样品推荐的质量数一致^[41]。

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。地质样品分析中常用的内标元素包括 Li、Sc、Ge、Y、Rh、In、Re、Bi 等,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,Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Zn、Ga、Rb 的内标元素选择为⁷³Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Sb、Cs、Ba 的内标元素选择为¹⁰³Rh、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Th、La、Ce、Pr、Nd、Sm、U 的内标元素选择为¹⁸⁷Re。需要说明的是,轻质量元素如 Be、Na、Mg、Al、Si、K 等没有合适的内标元素,只能用⁷³Ge 代替。为避免仪器漂移带来的结果偏差,每测定 10 个样品,可重新绘制标准曲线。

2.4.3 仪器测定模式及干扰校正

传统的 ICP-MS 在标准模式下测定某些元素如 Ti、V、Cr、Ni、Zn 时,存在比较严重的多原子离子干扰^[41]。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。本文以 Ti、V、Cr、Ni、Zn 为例,考察待测元素在标准模式(STD 模式)和动能歧视模式(KED 模式)下背景等效浓度(BEC)的变化情况,BEC 为进样后仪器自动计算。结果显示,在 STD 模式下,Ti、V、Cr、Ni、Zn 的 BEC 值分别为 4.86、4.67、58.4、9.61、46.04 μg/g;而在 KED 模式下,BEC 值分别为 0.78、1.55、18.55、3.59、8.65 μg/g。这表明采用 STD 模式分析所得 BEC 值明显比 KED 模式高出许多,这是由于存在多原子离子干扰的原因,如¹²C³⁵Cl⁺对⁴⁷Ti,³⁵Cl¹⁶O⁺对⁵¹V,⁴⁰Ar¹²C⁺、³⁵Cl¹⁶O¹H⁺对⁵²Cr,⁴⁴Ca¹⁶O⁺、⁴³Ca¹⁶O¹H⁺、²³Na³⁷Cl⁺对⁶⁰Ni,以及⁵⁰Tl¹⁶O⁺对⁶⁶Zn 均有严重干扰,进而导致测定过程中背景等效浓度变高,影响测定结果,而 KED 模式能有效改善 BEC 值。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,实际测定的结果令人满意。

本法测定的元素中,大多数元素选择合适的分析同位素即可消除干扰(见 2.4.2 节),但是少数元素干扰仍无法避免,如选择的⁴⁸Ti 是受干扰最少的

分析同位素,但是仍受到⁴⁴Ca 的干扰,所以在测定中需扣除⁴⁴Ca 的干扰才能得到准确结果。实验通过准确测定⁴⁴Ca,采用数学校正公式(式 1)来校正⁴⁴Ca 对⁴⁸Ti 产生的质谱干扰。

$$\rho_{Ti} = \rho_{Ti}^{48} - K(\rho_{Ca}^{44}) \quad (1)$$

式中:K 为干扰元素的干扰校正因子; ρ_{Ti} 为经校正后 Ti 的实际质量浓度; ρ_{Ti}^{48} 为⁴⁸Ti 的表观质量浓度; ρ_{Ca}^{44} 为⁴⁴Ca 的实际质量浓度。通过在不同浓度 Ti 标准溶液中加入不同浓度干扰元素 Ca 的方式反复试验,最终确定 K 值为 0.0896453。

2.5 分析方法评价

2.5.1 方法检出限

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,以测定结果的三倍标准偏差计算方法检出限。由表 2 结果可见,本法检出限远低于 XRF 法^[22],因此对于痕量元素的分析优势较大。由于碱熔法的处理过程加入了偏硼酸锂,待测溶液盐分高于酸溶法,导致检出限相对偏高^[18-19],但也能满足海洋沉积物各元素检测要求。

表 2 方法检出限

Table 2 Detection limit of the method

待测元素	检出限 (μg/g)	待测元素	检出限 (μg/g)
Cu	1.479	Tm	0.006
Zn	11.452	Rb	0.549
Cr	16.262	Sc	0.330
Ni	0.995	Th	0.067
Co	0.236	V	1.168
Pb	2.955	Nb	0.137
Sr	0.357	Ta	0.067
Ba	3.616	Hf	0.021
Ga	0.466	Cs	0.043
Mo	0.113	W	0.064
Zr	0.360	Sb	0.051
La	0.391	U	0.098
Ce	0.157	Tb	0.015
Nd	0.267	Bi	1.096
Sm	0.064	Be	0.430
Eu	0.008	SiO ₂ *	0.870
Ho	0.007	Al ₂ O ₃ *	0.026
Yb	0.074	Fe ₂ O ₃ *	0.033
Lu	0.006	CaO*	0.051
Y	0.442	MgO*	0.004
Pr	0.025	K ₂ O*	0.192
Gd	0.077	Na ₂ O*	0.080
Dy	0.026	MnO*	0.001
Er	0.113	TiO ₂ *	0.001

注:标注“*”的待测元素检出限单位为%。

2.5.2 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)。根据实验室常用的《地球化学普查规范(1:50000)》(DZ/T 0011—2015),元素含量在三倍检出限内, $RSD \leq 15\%$,元素含量在三倍检出限外, $RSD \leq 10\%$,本法各待测元素RSD介于1.1%~9.7%之间,满足分析要求。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,以及部分主量元素如Si和Ca,当每份平行样品分析次数为一次时(可在仪器中设置),精密度稍差。本方法在分析时,将仪器分析次数设置为三次,结果取平均值,有效改善了精密度。

2.5.3 方法准确度

将海洋沉积物国家标准物质GBW07314、GBW07333、GBW07335、GBW07336按实验方法进行处理后测定,并将测定结果和认定值比较,结果表3。将海洋沉积物实际样品2各平行称样2份,一份按实验方法进行处理,另一份用移液枪加入一定体积39种元素混合标准溶液及Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Mn、Ti单元素标准溶液(Si由于含量太高,因加标回收实验需加过多标准溶液,因此未做加标回收实验),再按实验方法进行处理,进行加标回收试验,分析结果(表3)表明,海洋沉积物标准物质待测元素测定值与认定值基本一致,实际样品各元素加标回收率介于83.6%~118.6%之间,表明本方法的准确度较高。

表3 国家标准物质测定结果及加标回收率

Table 3 Analytical results of national standard references and their spiked recovery

待测元素	GBW07314		GBW07333		GBW07335		GBW07336		回收率 (%)
	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)							
Cu	31	29.9	29.1	26.5	18	16.6	23	20.8	96.2
Zn	87	85.5	114	112	79	75.4	100	95.5	91.4
Cr	86	77.8	107	98.5	78	73.9	64	57.9	91.4
Ni	34.3	32.7	46.1	42.0	36	35.7	44	42.5	87.8
Co	14.2	13.3	18.9	18.6	15	14.9	13	12.3	83.6
Pb	25	23.6	29	26.9	25	23.5	20	18.3	92.2
Sr	150	142	130	124	193	184	507	463	96.0
Ba	425	424	477	449	396	361	488	479	96.4
Ga	16.1	16.0	-	19.2	16	14.8	15.1	14.1	114.6
Mo	0.64	0.651	-	0.462	-	1.42	-	1.08	107.8
Zr	229	227	144	132	184	171	134	128	105.2
La	38	35.6	40.8	39.9	38	36.0	31	28.0	93.6
Ce	78	70.4	77.4	75.9	78	71.5	64	62.8	86.6
Nd	33	30.0	33.1	31.6	32.6	30.2	26	25.0	112.0
Sm	6.7	6.48	6.28	6.18	6.2	6.03	5.2	4.77	89.8
Eu	1.3	1.24	1.26	1.16	1.25	1.24	1.01	0.93	91.2
Ho	1	0.965	0.96	0.952	0.92	0.839	0.8	0.744	110.0
Yb	2.8	2.61	2.46	2.23	2.42	2.21	2.2	2.11	85.2
Lu	0.45	0.425	0.37	0.355	0.38	0.374	0.31	0.318	86.2
Y	27	25.2	24.9	23.7	25	25.0	23	20.7	109.4
Pr	8.7	7.98	8.32	7.51	8.3	7.59	6.8	6.26	85.2
Gd	5.6	5.46	5.44	4.98	5.4	5.09	4.5	4.08	86.2
Dy	5.4	5.18	4.59	4.43	4.8	4.74	4.1	3.97	107.2
Er	3	2.94	2.57	2.49	2.56	2.42	2.3	2.09	108.8
Tm	0.44	0.442	0.38	0.355	0.39	0.364	0.29	0.285	109.6
Rb	109.3	104	164	164	118	113	110	99.8	95.0
Sc	12.5	11.6	16.1	15.1	12	11.9	11	10.8	118.6
Th	10.2	9.52	14.2	13.2	13.6	12.6	12.6	12.0	93.4
V	103.1	95.5	131	128	95	91.3	87	85.6	109.6
Nb	19.1	18.3	17.1	16.3	13.7	13.2	12.9	12.4	116.5
Ta	1.2	1.08	1.22	1.21	-	1.62	-	1.08	110.0
Hf	6.2	6.09	5.2	4.83	5	4.91	5	4.80	97.2

(续表 3)

待测元素	GBW07314		GBW07333		GBW07335		GBW07336		回收率 (%)
	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)							
Cs	8.2	8.11	13.8	13.4	8	7.33	7.6	7.28	105.6
W	2.1	1.97	1.93	1.82	-	2.11	-	1.97	104.8
Sb	1.4	1.39	1.06	0.972	-	0.865	-	1.32	96.0
U	2.7	2.66	4.5	4.45	2.7	2.61	2.8	2.54	113.2
Tb	0.83	0.821	0.76	0.725	0.8	0.762	0.7	0.645	107.8
Be	-	2.42	-	1.61	-	1.72	-	1.71	99.2
Bi	-	0.621	0.45	0.431	-	0.515	-	1.46	110.2
SiO ₂ *	61.91	60.4	54	51.3	59.6	55.3	44.9	44.4	-
Al ₂ O ₃ *	13.07	12.58	17.42	17.32	13.1	12.06	12.1	11.9	96.2
Fe ₂ O ₃ *	5.36	5.14	6.77	6.17	5.28	5.23	4.65	4.57	91.0
CaO*	4.31	4.27	1.47	1.34	4.8	4.51	4.8	4.62	112.5
MgO*	2.5	2.43	3.08	2.84	2.51	2.4	2.51	2.31	87.5
K ₂ O*	2.48	2.44	3.53	3.36	2.71	2.63	2.71	2.65	93.5
Na ₂ O*	1.68	1.53	2.93	2.66	2.3	2.12	2.5	2.37	103.0
MnO*	0.096	0.112	0.062	0.0641	0.073	0.0754	0.3	0.274	109.9
TiO ₂ *	0.825	0.824	0.775	0.711	0.72	0.654	0.61	0.595	101.2

注: 标注“*”的待测元素认定值和测定值的数据单位为%。

3 结论

采用偏硼酸锂碱熔-ICP-MS法测定海洋沉积物样品,能够一次溶样,同时测定 48 种元素。本法相比酸溶法及 XRF 等方法,主要优点有:效率高,速度快,高温分解步骤仅需 15min;使用偏硼酸锂熔样,不引入 Na、K,使可测定元素数量增加;分解效果好,难熔元素也能够分解完全。当然,由于碱熔带来的基体效应,导致待测元素检出限不如酸溶法;此外,前处理的便利性逊于 XRF 法。

基于以上特点,本法非常适合待测元素多、分析量大的海洋沉积物样品。对于部分元素如 P、As、Se、Cd、Hg 等使用本法会因高温损失而无法得到准确结果,因此测定这些元素时还需借助水浴或微波消解等手段进行前处理。

4 参考文献

- [1] Guan Y, Sun X M, Shi G Y, et al. Rare earth elements composition and constraint on the genesis of the polymetallic crusts and nodules in the South China Sea [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2017, 91 (5): 1751-1766.
- [2] Węgorzewski A V, Grangeon S, Webb S M, et al. Mineralogical transformations in polymetallic nodules and the change of Ni, Cu and Co crystal-chemistry upon burial in sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 282: 19-37.
- [3] Wang X H, Gao Y S, Wang Y M, et al. Three cobalt-rich seamount crust reference materials: GSMC-1 to 3 [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 2003, 27 (3): 251-257.
- [4] Levin L A, Mengerink K, Gjerde K M, et al. Defining “serious harm” to the marine environment in the context of deep-seabed mining [J]. *Marine Policy*, 2016, 74: 245-259.
- [5] German C R, Petersen S, Hannington M D. Hydrothermal exploration of mid-ocean ridges: Where might the largest sulfide deposits be forming? [J]. *Chemical Geology*, 2016, 420: 114-126.
- [6] Monecke T, Petersen S, Hannington M, et al. The global rare element endowment of seafloor massive sulfide deposits [J]. 13th SGA Biennial Meeting, 2015, 3: 1261-1263.
- [7] Takaya Y, Yasukawa K, Kawasaki T, et al. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 5763.
- [8] Li J R, Lius F, Feng X L, et al. Major and trace element geochemistry of the mid-bay of Bengal surface sediments: Implications for provenance [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(3): 82-90.
- [9] Pham D T, Gouramanis C, Switzer A D, et al. Elemental and mineralogical analysis of marine and coastal sediments from Phra Thong Island, Thailand: Insights into the provenance of coastal hazard deposits [J]. *Marine Geology*, 2017, 385: 274-292.

- [10] 冯利,冯秀丽,王晓明,等.末次盛冰期以来南海西北陆坡沉积物来源及其常微量元素对古气候变化的响应[J].中国海洋大学学报,2020,50(6):88-100.
Feng L, Feng X L, Wang X M, et al. Sediment provenance and climate change since the last glacial maximum record by major and trace elements in the northwestern slope of the South China Sea[J]. Periodical of Ocean University of China, 2020, 50(6): 88-100.
- [11] Santos I R, Favaro D I, Schaefer C E, et al. Sediment geochemistry in coastal maritime Antarctica (Admiralty Bay, King George Island): Evidence from rare earths and other elements[J]. Marine Chemistry, 2007, 107(4): 464-474.
- [12] Xu F J, Hu B Q, Dou T G, et al. Sediment provenance and paleoenvironmental changes in the northwestern shelf mud area of the South China Sea since the mid-Holocene[J]. Continental Shelf Research, 2017, 144: 21-30.
- [13] 贾福福,沙龙滨,李冬玲,等.西伯利亚极地海域第四纪以来古海洋环境研究进展[J].极地研究,2020,32(2):250-263.
Jia F F, Sha L B, Li D L, et al. Review of research on quaternary paleoceanography of the Siberian arctic seas[J]. Chinese Journal of Polar Research, 2020, 32(2): 250-263.
- [14] Yasukawa K, Nakamura K, Fujinaga K, et al. Rare-earth, major, and trace element geochemistry of deep-sea sediments in the Indian Ocean: Implications for the potential distribution of REY-rich mud in the Indian Ocean[J]. Geochemical Journal, 2015, 49(6): 621-635.
- [15] Iijima K, Yasukawa K, Fujinaga K, et al. Discovery of extremely REY-rich mud in the western North Pacific Ocean[J]. Geochemical Journal, 2016, 50(6): 557-573.
- [16] 曾志刚,陈祖兴,张玉祥,等.海底热液活动的环境与产物[J].海洋科学,2020,44(7):143-155.
Zeng Z G, Chen Z X, Zhang Y X, et al. Seafloor hydrothermal activities and their geological environments and products[J]. Marine Sciences, 2020, 44(7): 143-155.
- [17] Begum Z, Balaram V, Ahmad S M, et al. Determination of trace and rare earth elements in marine sediment reference materials by ICP-MS: Comparison of open and closed acid digestion methods[J]. Atomic Spectroscopy, 2007, 28(2): 41-50.
- [18] 高晶晶,刘季花,张辉,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J].岩矿测试,2012,31(3):425-429.
Gao J J, Liu J H, Zhang H, et al. Determination of rare earth elements in the marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 425-429.
- [19] 王初丹,罗盛旭.硝酸-氢氟酸消解 ICP-MS 测定海洋沉积物中多种金属元素[J].桂林理工大学学报,2016,36(2):337-340.
Wang C D, Luo S X. Determination of metal elements in marine sediments by nitric acid-hydrofluoric acid digestion and ICP-MS[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(2): 337-340.
- [20] 孙友宝,宋晓红,孙媛媛,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定海洋沉积物中的多种金属元素[J].中国无机分析化学,2014,4(3):35-38.
Sun Y B, Song X H, Sun Y Y, et al. Determination of multiple metallic elements in oceanic sediments by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(3): 35-38.
- [21] Ahmed A Y, Abdullah P, Wood A K, et al. Determination of some trace elements in marine sediment using ICP-MS and XRF (A comparative study)[J]. Oriental Journal of Chemistry, 2013, 29(2): 645-653.
- [22] 张颖,朱爱美,张迎秋,等.波长与能量色散复合式X射线荧光光谱技术测定海洋沉积物元素[J].分析化学,2019,47(7):19.
Zhang Y, Zhu A M, Zhang Y Q, et al. Fast analysis of major and minor elements in marine sediments by wavelength and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(7): 19.
- [23] 孙萱,宋金明,于颖,等.熔融制样 XRF 法测定海洋沉积物中 10 种主量元素的条件优化[J].海洋环境科学,2020,39(6):902-908.
Sun X, Song J M, Yu Y, et al. Optimum conditions for the determination of 10 main elements in marine sediments by the fused bead-X-ray fluorescence spectrometry[J]. Marine Environmental Science, 2020, 39(6): 902-908.
- [24] 王娜,徐铁民,魏双,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J].岩矿测试,2020,39(1):68-76.
Wang N, Xu T M, Wei S, et al. Determination of rare earth elements in ultra-fine rock and soil samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 68-76.
- [25] 王蕾,何红蓼,李冰.碱熔沉淀-等离子体质谱法测

- 定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 86-92.
- Wang L, He H L, Li B. Multi-element determination in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after fusion-precipitation treatment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(2): 86-92.
- [26] 罗磊, 付胜波, 肖洁, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含重晶石的银铅矿中的铅[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2): 203-207.
- Luo L, Fu S B, Xiao J, et al. Determination of lead in argentium ores containing barite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(2): 203-207.
- [27] 杨辉, 王书言, 黄继勇, 等. 同时检测土壤中铅镉铬汞砷重金属元素含量方法的优化[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 74-79.
- Yang H, Wang S Y, Huang J Y, et al. Optimization of simultaneous detection method for heavy metal elements content of Pb, Cd, Cr, Hg and As in soil[J]. Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science), 2020, 41(1): 74-79.
- [28] 杨常青, 张双双, 吴楠, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法和质谱法测定高有机质无烟煤中汞砷的可行性研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(5): 481-487.
- Yang C Q, Zhang S S, Wu N, et al. Feasibility study on content determination of mercury and arsenic in high organic anthracite by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry and mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 481-487.
- [29] 苗雪雪, 苗莹, 龚浩如, 等. 不同消解方法测定植株中磷含量的比较研究[J]. 中国农学通报, 2019, 35(20): 132-137.
- Miao X X, Miao Y, Gong H R, et al. Digestion methods for determining phosphorus content in plants[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2019, 35(20): 132-137.
- [30] 汪勇先, 秦俊法, 吉倩梅, 等. 不同的干燥和灰化过程中生物样品微量元素损失的放射性示踪研究——I. 锌、钼、镉和硒[J]. 分析化学, 1985, 13(3): 54-57.
- Wang Y X, Qin J F, Ji Q M, et al. Investigation on the loss of trace elements in biological materials in different drying and ashing procedures by using radioactive tracers. I: Zn, Mo, Cd and Se[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1985, 13(3): 54-57.
- [31] 冯婧. 重金属元素分析消解技术在镉、砷检测中的应用比较[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(16): 143-148.
- Feng J. Comparison and application of digestion methods of heavy metals on cadmium and arsenic determination[J]. Food Research and Development, 2017, 38(16): 143-148.
- [32] 任玲玲, 谭胜楠, 李建朝. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定烧结除尘灰中9种元素[J]. 冶金分析, 2020, 40(6): 75-80.
- Ren L L, Tan S N, Li J C. Determination of nine elements in sintering dedusting ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(6): 75-80.
- [33] 刘珂珂, 霍现宽, 褚艳红, 等. 超声辅助-王水提取法在测定土壤中重金属元素的应用[J]. 冶金分析, 2019, 39(1): 48-53.
- Liu K K, Huo X K, Chu Y H, et al. Application of ultrasonic-assisted aqua regia extraction in the determination of heavy metal elements in soil[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(1): 48-53.
- [34] 禹莲玲, 郭斌, 柳昭, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高锡地质样品中的痕量镉[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 77-84.
- Yu L L, Guo B, Liu Z, et al. Determination of low-content cadmium in Sn-rich geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 77-84.
- [35] 董学林, 贾正勋, 汪慧平, 等. 共沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿石中硒和碲[J]. 冶金分析, 2016, 36(3): 6-10.
- Dong X L, Jia Z X, Wang H P, et al. Determination of selenium and tellurium in polymetallic ore by coprecipitation separation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(3): 6-10.
- [36] 范爽, 郭超, 张百慧, 等. 基于实验室间协作实验评估土壤中重金属能量色散X射线荧光光谱分析方法性能[J]. 冶金分析, 2020, 40(8): 8-21.
- Fan S, Guo C, Zhang B H, et al. Evaluation of analytical method performance for determination of heavy metals in soils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry based on inter-laboratory collaborative experiments[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(8): 8-21.
- [37] 张瑞仙, 崔智勇, 王建绣, 等. 高压罐消解和湿法消解测定食品中铅的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(17): 2468-2470.
- Zhang R X, Cui Z Y, Wang J X, et al. Comparison

- between high pressure tank digestion and wet digestion in the determination of lead in food[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26 (17): 2468 - 2470.
- [38] 徐浩然,张瑞娜,胡济民,等. 硫和硫化物对垃圾焚烧过程中 Pb 迁移分布的影响[J]. 环境工程学报, 2019,13(1):175 - 182.
Xu H R, Zhang R N, Hu J M, et al. Influence of sulfur and sulfide on migration and distribution of lead in waste incineration process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 175 - 182.
- [39] 邱海鸥,郑洪涛,汤志勇. 岩石矿物分析[J]. 分析试验室, 2014, 33(11): 1349 - 1364.
Qiu H O, Zheng H T, Tang Z Y. Analysis of rocks and minerals [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(11): 1349 - 1364.
- [40] 门倩妮,沈平,甘黎明,等. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP - MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铌钽铅锆 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 59 - 67.
Men Q N, Shen P, Gan L M, et al. Determination of rare earth elements and Nb, Ta, Zr, Hf in polymetallic mineral samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry coupled with open acid dissolution and lithium metaborate alkali fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 59 - 67.
- [41] 李占江. 金银及有色金属地勘矿冶分析手册 [M]. 北京:地质出版社, 2013: 490 - 495.
Li Z J. Handbook for geological prospecting and metallurgy of gold, silver and nonferrous metals [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2013: 490 - 495.

Simultaneous Determination of 48 Elements in Marine Sediments by ICP - MS with Lithium Metaborate Fusion

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

HIGHLIGHTS

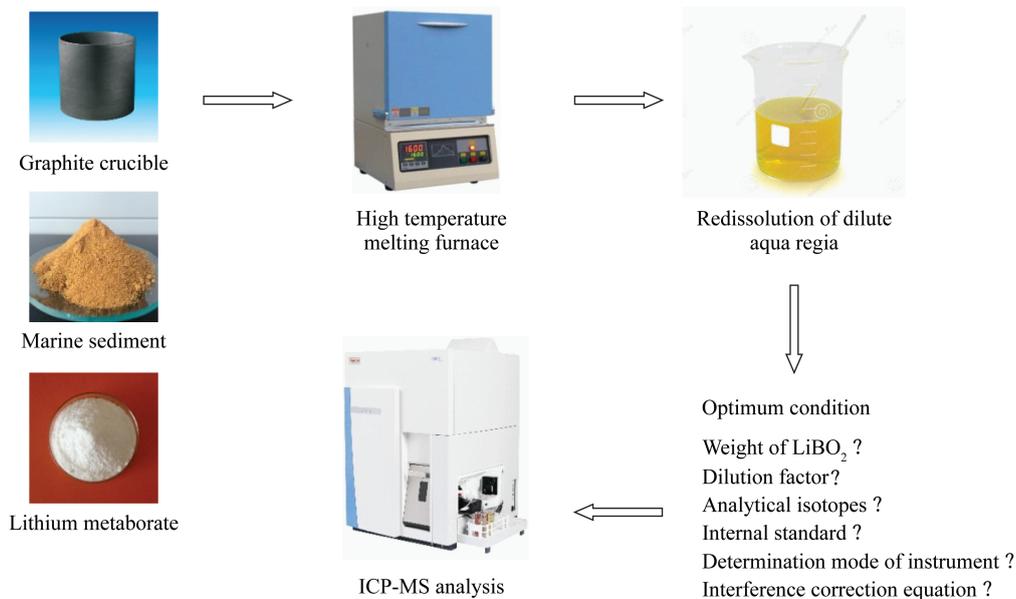
- (1) It was difficult to obtain a low detection limit of each element in marine sediment by the common analysis methods of multi - element analysis when the efficiency of pretreatment was considered at the same time.
- (2) The pretreatment time could be shortened and the decomposition of marine sediment was complete by alkali fusion. The simultaneous determination of 48 elements in marine sediments has been realized by ICP - MS.
- (3) The optimization of experimental procedure and instrument conditions was carried out, which provided a rapid and accurate method for the determination of multiple elements in marine sediments.

ABSTRACT

BACKGROUND: The common analysis methods of marine sediments, such as open digestion or high - pressure closed digestion combined with inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP - MS) or inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP - OES) determination, and pressed powder pellet or fusion tablets combined with XRF determination, have a low efficiency of sample pretreatment and less detectable elements. The disadvantages of incomplete digestion, slow speed and high detection limit contribute to the inefficiency of the method.

OBJECTIVES: To develop a rapid method for the determination of 48 elements in marine sediments by ICP - MS.

METHODS: Lithium metaborate was used as a flux to decompose the sample. The obtained sample was leached with 5% nitric acid and determined by ICP - MS. An analytical method for the rapid determination of 48 elements in marine sediments was established. Using the national standard reference materials of marine sediment as the high point, the standard working curve was drawn. The amount of flux LiBO_2 , dilution ratio, analytical isotope and internal standard elements of each element to be measured, instrument measurement mode and interference correction equation of individual elements were determined, an optimal decomposition conditions and measurement conditions were obtained.



RESULTS: The results showed that the accurate results of P, As, Se, Cd, Hg cannot be obtained due to high temperature loss, yet microwave digestion or other methods could be used for pretreatment to avoid loss before determination. The accurate results of 48 elements may be obtained by this method, the relative standard deviation (RSD) of each element was less than 9.7%. The measured values of the national standard references of marine sediments GBW07333, GBW07314, GBW07335 and GBW07336 were consistent with the certified values. The recoveries of each element in marine sediment samples ranged from 83.6% to 118.6%.

CONCLUSIONS: This method greatly improves the analysis efficiency, and can analyze more elements, suitable for the analysis of large numbers of samples.

KEY WORDS: marine sediment; alkali fusion; lithium metaborate; inductively coupled plasma - mass spectrometry