

文章编号: 0254-5357(2013)01-0040-04

氨水提取-电感耦合等离子体发射光谱法测定 海洋沉积物中的氯

马生凤, 温宏利, 赵怀颖, 孙红宾, 巩爱华

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 氯的电离能高, 在等离子体中难于解离, 通常的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)光路不能彻底地将空气排出, 使得氯的光波被强烈吸收, 很难找出相应的特征谱线因而无法准确测定地质样品中的氯。本文对海洋沉积物样品用10%的氨水在超声振荡器中振荡30 min, 即可完全提取其中的氯, 用ICP-AES测定, 选择分析谱线为725.670 nm, 方法检出限为50 $\mu\text{g/g}$ (10σ , 稀释因子=100)。用海洋沉积物标准物质GBW 07313、GBW 07315、GBW 07316验证, 方法精密度(RSD, $n=7$)为4.3%~8.6%, 测定值与标准值的相对误差为2.9%~4.9%。方法简单快速, 准确度高, 实现了地质样品中氯的准确测定, 能够满足海洋地球化学研究的需要。

关键词: 海洋沉积物; 氯; 氨水提取; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: P736.211; O613.42; O657.31

文献标识码: A

海洋沉积物中的Cl是海洋地球化学研究中必测的元素, 常用的测定方法是容量法、分光光度法、离子色谱法、X射线荧光光谱法、中子活化法^[1], 这些方法流程长, 检出范围窄。GB/T 20260—2006^[2]中Cl的测定方法为硝酸银容量法, 测定范围为1%~10% (质量分数)。其他类型的样品也常采用离子色谱或离子选择电极法测定其中的Cl^[3-9]。

卤族元素Cl、Br、I的电离能高, 且在样品中含量较低, 准确测定存在困难。由于电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有较高的灵敏度及等离子体火焰极高的电离温度, 已经实现了Br、I的准确测定; 但Cl的电离能比Br、I还高, 在等离子体中难于解离, 使得ICP-MS测定Cl受到影响。李冰等^[10-11]采用 Na_2CO_3 和ZnO作为熔剂, 半熔法处理土壤、沉积物、岩石等地质样品, 热水提取以阴离子形式存在的Br、I, 阳离子交换树脂分离大量阳离子后用ICP-MS直接测定, 取得较好结果, 但未测定Cl。马新荣等^[12]采用稀氨水密封溶解-ICP-MS测定土壤、沉积物及生物样品中的Br和I, 取得满意的结果, 也未测定Cl。Agnès等^[13]应用热分解技术分解岩石样品, 离子色谱法测定F和Cl, ICP-MS

法测定Br和I。

应用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定Cl时, 也存在着电离能高等离子体中难以电离的问题, 而且一般的ICP-AES光路不能彻底地将空气排出, 使得Cl的光波被强烈吸收, 很难找出相应的特征谱线。近年来, 随着ICP-AES仪器硬件条件的不断发展, 已经有文献报道用ICP-AES测定石油、生物样品中的Cl、Br和I。Krengel-Rothensee等^[14]应用ICP-AES测定废油中的Cl、Br、I、S、P。Juliana等^[15]用ICP-AES测定牛奶中的Cl、Br和I。Matthew等^[16]用ICP-AES测定植物样品中的Cl、Br和I。本文采用稀氨水超声提取海洋沉积物中的Cl, 全封闭型光室的OPTIMA 8300电感耦合等离子体发射光谱仪测定, 实现了应用ICP-AES测定地质样品中的氯, 可以满足海洋地球化学研究的需要。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

OPTIMA 8300电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司), 采用同心雾化器及旋流

收稿日期: 2011-12-08; 接受日期: 2012-04-05

基金项目: 中国地质大调查项目(1212011120272); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目(201012CSJ06)

作者简介: 马生凤, 副研究员, 从事电感耦合等离子体发射光谱/质谱分析测试方法研究。E-mail: mashengfeng@gmail.com。

雾室。仪器参数为:等离子体射频功率 1400 W,辅助气流量 0.2 L/min,冷却气流量 11.0 L/min,载气流量 0.5 L/min,氩气吹扫光路系统,轴向观测,观测距离为 -5,溶液提升量 1.5 mL/min。

KQ-250DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 标准溶液

标准储备液:准确称取 1.6485 g 经 500℃ 灼烧 30 min 的光谱纯 NaCl 于 150 mL 烧杯中,用水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,高纯水定容,摇匀。标准储备液的浓度为 1.0 g/L。

标准工作溶液:用 1.0 g/L 标准储备液逐级稀释成浓度为 100、250、500 mg/L 的标准工作溶液,介质为 3% 的氨水。

1.3 主要试剂与器皿

10% 的氨水:用优级纯氨水配制。

实验用水:经 Milli-Q 装置纯化的高纯水,电阻率达到 18 MΩ·cm。

具刻度试管(10 mL):用 4.8 mol/L 硝酸煮沸后,去离子高纯水充分洗净,用 5% 氨水浸泡,高纯水冲洗干净,备用。

1.4 样品处理和光谱分析

称取 0.1000 g 样品于 10 mL 试管中,加入 5 mL 10% 的氨水,放入备好水的超声波清洗器中振荡 30 min。用水定容至 10 mL 并摇匀。溶液放置或用离心机离心澄清。取澄清后的溶液直接用 ICP-AES 测定,点燃等离子体并稳定 30 min 后,用标准工作溶液进行标准化。以配制的 3% 氨水空白溶液作为低点,3% 氨水介质的 100、250、500 mg/L 标准溶液作为高点,建立标准曲线,然后对处理的样品溶液进行 ICP-AES 测定。

2 结果与讨论

2.1 称样量

因为 Cl 的电离能较高,ICP-AES 测定 Cl 的灵敏度较差,所以尽量在操作过程中应避免高倍稀释。用 GBW 07313、GBW 07135、GBW 07136 分别进行了稀释因子为 100 和 20 的实验。

分别称取 0.5000 g 和 0.1000 g 样品于 10 mL 比色管中,按 1.4 节方法处理并测定。从表 1 测定结果可以看出,在两种不同稀释因子下,测定结果基本吻合,并在测定误差允许范围内。本方法选择稀释因子为 100。

2.2 溶样时间

分别称取 3 份 0.1000 g 海洋沉积物标准物质 GBW 07313、GBW 07315、GBW 07316 于 10 mL 比色管中。加入 5 mL 10% 氨水,放入备好水的超声波清洗器中,分别振荡 10、30、60、90 min 后取出冷却。用水定容至 10 mL,摇匀并离心澄清。澄清后的溶液直接用 ICP-AES 测定,从表 2 结果可见,海洋沉积物在 5 mL 10% 氨水中超声提取 30 min 即可,最终选择溶样时间为 30 min。

表 1 称样量对 Cl 溶出效果的影响

Table 1 The effect of sample quantity on Cl dissolution

标准物质 编号	$w(\text{Cl})/\%$		标准值
	称样量 0.5000 g (DF = 20)	称样量 0.1000 g (DF = 100)	
GBW 07313	3.96	4.12	4.07 ± 0.07
GBW 07315	3.91	4.07	3.9 ± 0.3
GBW 07316	3.54	3.67	3.5 ± 0.2

表 2 溶样时间对 Cl 溶出效果的影响

Table 2 The effect of dissolving time for samples on Cl dissolution

标准物质 编号	$w(\text{Cl})/\%$				标准值
	10 min	30 min	60 min	90 min	
GBW 07313	2.90	4.21	3.91	4.15	4.07 ± 0.07
GBW 07315	2.78	4.12	3.96	4.07	3.9 ± 0.3
GBW 07316	2.70	3.87	3.54	3.51	3.5 ± 0.2

2.3 氨水的浓度

分别称取 22 份 0.1000 g 海洋沉积物标准物质 GBW 07316 于 10 mL 比色管中,其中 11 份加入 5 mL 10% 氨水,另外 11 份加入 5 mL 20% 氨水,其余步骤按 1.4 节方法处理并测定。从表 3 结果可见,提取溶剂介质为 10% 氨水和 20% 氨水在 30 min 都可以溶解样品;但是氨水浓度为 20% 时,标准物质的测定值偏高,稳定性也较差。测定时氨水浓度过高,容易造成仪器不稳定甚至熄火,本文选择 10% 氨水作为提取溶剂。

2.4 标准曲线

由于氨水具有挥发性,分解样品需要消耗部分氨水,实验最终测定样品的介质浓度约为 3%,所以选择标准工作溶液的介质浓度为 3% 氨水。

点燃等离子体待仪器稳定后,以 3% 氨水空白溶液作为零点,介质为 3% 氨水的标准工作溶液 100、250、500 mg/L 进行标准化。标准曲线的相关系数(r)为 0.9992。

表 3 氨水浓度对测定结果的影响

Table 3 The effect of ammonia solution concentration on Cl dissolution

氨水浓度	w(Cl)/%			RSD/%	相对误差 RE/%
	标准值	11 次测定值	平均值		
10%	3.5 ± 0.2	3.62 3.55 3.73 3.57	3.68	2.44	5.30
		3.71 3.82 3.68 3.82			
		3.74 3.67 3.63			
20%	3.5 ± 0.2	4.24 3.85 3.95 3.79	4.02	3.34	14.8
		4.11 4.00 3.94 4.12			
		4.14 3.97 4.08			

2.5 分析谱线和方法检出限

本实验选定 2~3 条不同级次的谱线进行测定, 然后分析观察每条谱线的发射强度, 再考虑元素的检出限, 选择测定元素的最佳谱线波长, 并校准谱线。对与样品同时处理的样品空白溶液, 即 3% 的氨水测定 10 次, 以 10 倍的标准偏差再乘以稀释因子 100 计算方法检出限。最终确定 Cl 谱线的波长为 725.670 nm, 谱线级次为 {85}, 方法检出限为 50 μg/g。

2.6 方法精密度和准确度

用建立的方法独立处理并测定海洋沉积物标准物质 GBW 07313、GBW 07315、GBW 07316 各 7 次, 验证方法的精密度及准确度。从表 4 测定结果可见, 样品分析结果基本在标准值允许的误差范围内, 7 次测定的相对标准标准偏差 (RSD) 在 4.3% ~ 8.6% 之间, 测定值与标准值的相对误差 (RE) 为 2.9% ~ 4.9%。

表 4 方法精密度和准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of the method

标准物质 编号	w(Cl)/%			RSD/%	相对误差 RE/%
	标准值	7 次测定值	平均值		
GBW 07313	4.07 ± 0.07	3.91 4.39 3.97	4.19	4.7	2.9
		4.18 4.32			
		4.41 4.14			
GBW 07315	3.9 ± 0.3	3.91 4.38 3.69	4.09	4.3	4.9
		4.43 4.12			
		3.95 4.17			
GBW 07316	3.5 ± 0.2	3.94 3.46 3.15	3.64	8.6	4.0
		4.01 3.87			
		3.53 3.51			

3 结语

本文提出了一种简单快速、准确地测定海洋沉积物中非金属元素 Cl 的方法。采用 10% 氨水超声提取 30 min 即可溶出海洋沉积物中的 Cl, 利用具有全封闭型光室的电感耦合等离子体发射光谱仪

测定。与容量法、分光光度法、离子色谱法、X 射线荧光光谱法、中子活化法等以往常用的测定 Cl 的技术相比, 本方法简单快速, 操作便捷, 精确度和准确度高, 能够满足海洋地球化学研究的需要。该方法为 ICP-AES 测定其他地质样品中的 Cl 等非金属元素开辟了新路径, 也为 ICP-AES 测定卤水中 Cl 的测定提供了思路。

4 参考文献

- [1] 夏宁, 宋苏顷, 刘昌岭, 张红, 林学辉. 海底沉积物分析测试方法标准的研究[J]. 海洋科学, 2002, 26(11): 53-56.
- [2] GB/T 20260—2006, 海洋沉积物化学分析方法[S].
- [3] 俞凌云, 朱娟, 张新申. 氯离子测定方法及其应用研究[J]. 西部皮革, 2009(15): 32-42.
- [4] 张凡, 林瑛. 离子色谱法测定氯化石蜡中的总氯量[J]. 广州化学, 2009(1): 42-45.
- [5] 邓文红, 黎帆. 离子选择电极法测定海砂中氯离子[J]. 检测与监理, 2009(2): 100-101.
- [6] 朱和平. 水蒸气蒸馏-离子色谱法测定岩石中的氟和氯[J]. 矿产与地质, 1999(5): 317-319.
- [7] 蒋荣荣, 顾彦中, 姚振琴. 离子色谱法测定植物中的氯离子的方法初探[J]. 黑龙江环境通报, 2005(4): 47-48.
- [8] 时艳, 李东雷, 刘玺祥. 离子色谱法测定土壤中氯、溴[J]. 吉林地质, 2004, 23(4): 101-105.
- [9] 王宝凤, 廖洪强, 钱凯, 白宗庆, 李文, 李保庆, 陈皓侃. 离子色谱法测定配煤、焦炭和焦油中的氯含量[J]. 煤化工, 2004(2): 23-25.
- [10] 李冰, 何红蓼, 史世云, 马新荣, 温宏利, 吕彩芬. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴砷的研究 I. 不同介质及不同阴离子形态对测定信号的影响[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 161-166.
- [11] 李冰, 史世云, 何红蓼, 马新荣, 温宏利, 吕彩芬. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴砷的研究 II. 土壤及沉积物标准物质分析[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 241-246.
- [12] 马新荣, 李冰, 韩丽荣. 稀氨水密封溶解-电感耦合等离子体质谱测定土壤沉积物及生物样品中的碘溴[J]. 岩矿测试, 2003, 22(3): 174-178.
- [13] Agnès M, Beno V. Determination of halogens (F, Cl, Br, I), sulfur and water in seventeen geological reference materials [J]. *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 2003, 27(2): 163-171.
- [14] Kregel-Rothensee K, Richter U, Heitland P. Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission

spectrometry using prominent spectral lines in the 130 – 190nm range [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14: 699 – 702.

[15] Juliana N, Márcia A, Mesquita S, Pedro V, Elisabeth O. Determination of chlorine, bromine and iodine in milk

samples by ICP-OES [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18: 917 – 921.

[16] Matthew S W, Lyndon T P. Chloride analysis of botanical samples by ICP-OES [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25: 1946 – 1952.

Determination of Chlorine in Marine Sediment by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Ammonia Extraction

MA Sheng-feng, WEN Hong-li, ZHAO Huai-ying, SUN Hong-bin, GONG Ai-hua

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: It is difficult to dissociate Cl by plasma because of the high ionization energy. Since the optical path of Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) cannot produce a low enough vacuum, the light wave of Cl is absorbed intensively causing difficulty in identifying the characteristic spectrum and subsequently in obtaining an accurate measurement of Cl in geology samples. In this article, a method is described here for completely extracting Cl in marine sediment samples by 10% ammonia with 30 minutes ultrasound bath. The Cl was measured by ICP-AES with an analysis spectrum of 725.670 nm. The detection limit of this method, which was based on ten standard deviations of the blank (10σ , dilution factor = 100), was 50 $\mu\text{g/g}$ for Cl. The accuracy and precision of the method were verified by analyzing different geological certified reference materials GBW 07313, GBW 07315 and GBW 07316. The relative standard deviations (RSD, $n = 7$) of the results of independent determination GBW 07316 were 4.3% – 8.6%, and relative error ($n = 7$) were 2.9% – 7.5%. Compared with traditional methods, this method is simple, fast, easy to perform, and its precision and accuracy are suitable for marine geochemistry.

Key words: marine sediment; chlorine; ammonia extraction; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry