



中华人民共和国国家标准

GB/T 20260—2006

海底沉积物化学分析方法

Chemical analysis methods for marine sediment

2006-06-02 发布

2006-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 总则	1
4 吸附水量的测定 重量法	1
5 化合水量的测定 重量法	2
6 碳酸钙量的测定 火焰原子吸收光谱法	4
7 氯量的测定 硝酸银容量法	6
8 主量、次量成分分析 电感耦合等离子体原子发射光谱法	8
9 稀土分量和钪量的测定 阳离子交换树脂分离富集电感耦合等离子体原子发射光谱法	10
10 微量、痕量成分分析 电感耦合等离子体质谱法	13
11 砷量、锑量、铋量的测定 氢化物-原子荧光光谱法	17
12 汞量的测定 冷蒸气-原子荧光光谱法	20
13 硒量的测定 氢化物-原子荧光光谱法	22
14 试验报告	23
附录 A (资料性附录) 主量、次量各元素分析线	25
附录 B (资料性附录) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪技术条件(一)	26
附录 C (资料性附录) 稀土分量和钪量各元素分析线	27
附录 D (资料性附录) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪技术条件(二)	28
附录 E (资料性附录) 参考测定下限	29
附录 F (资料性附录) 电感耦合等离子体质谱仪技术条件	31

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 为资料性附录。

本标准由国家海洋局提出。

本标准由国家海洋标准计量中心归口。

本标准起草单位：中国大洋矿产资源研究开发协会、青岛海洋地质研究所、核工业北京地质研究院、
州海洋地质调查局。

本标准主要起草人：夏宁、宋苏顷、武朝辉、叶华东、刘昌岭、郭冬发、张红、林学辉、沈恒培、郑凯清、
学刚、郭红、薛丽丽、周宁、高威、张宁。

4.4.1 试样量

称取 1 g 空气干燥试样,精确到 0.1 mg。

4.4.2 测定

4.4.2.1 将洗净的称量瓶半开盖置于 110℃ 的烘箱中干燥 1 h,打开烘箱门,盖好瓶盖,取出,放入干燥器内,冷却 40 min,称量。同样操作将称量瓶置于烘箱中再烘 30 min,取出,放入干燥器内,冷却 40 min,称量,直至恒量,恒量应符合 GB/T 14505 的规定。

4.4.2.2 将试样(4.4.1)置于已恒量的称量瓶中,轻轻晃动,使试样均匀地平铺于底部,半开瓶盖,置于 110℃ 的烘箱中干燥 5 h,打开烘箱门,盖好瓶盖,取出,放入干燥器内,冷却 40 min,称量。同样操作将称量瓶置于烘箱中再烘 1 h,取出,放入干燥器内,冷却 40 min,称量,直至恒量。

4.5 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{H}_2\text{O}^-)$ 计,数值以 % 表示,按式(1)计算。

$$w(\text{H}_2\text{O}^-) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——干燥前试样与称量瓶质量的准确数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后试样与称量瓶质量的准确数值,单位为克(g);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位。

5 化合水量的测定 重量法

5.1 测定范围

化合水量的测定范围为 0.5%~10%(质量分数)。

5.2 原理

试样置于平菲尔管末端的圆球内,高温灼烧,逸出的水分凝聚于中部的圆球中,其冷凝水经校正氯量后即为化合水量。

5.3 试剂

5.3.1 硝酸(0.1 mol/L)。

5.3.2 乙醇(95%)。

5.3.3 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)。

5.3.4 氯标准溶液:称取 0.824 2 g 基准氯化钠(NaCl 500℃ ±10℃ 灼烧 6 h,并于干燥器中冷却至室温),置于 250 mL 烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液氯的浓度为 0.5 mg/mL。

5.3.5 硝酸银标准滴定溶液:称取 2.40 g 硝酸银(AgNO_3 优级纯),置于 250 mL 烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 棕色容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。按下述方法标定其浓度。

移取 25.00 mL 氯标准溶液(5.3.4)于 250 mL 锥形瓶中,加 25 mL 水,1 mL 铬酸钾溶液(5.3.6),用硝酸银标准滴定溶液滴定至出现稳定的橘黄色为终点。同时取 50 mL 水作空白滴定。

硝酸银标准滴定溶液对氯的滴定度(T),数值以毫克每毫升表示(mg/mL),按式(2)计算。

$$T = \frac{c \cdot V_1}{V - V_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

c ——氯标准溶液浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——移取氯标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果保留四位有效数字。

5.3.6 铬酸钾溶液(50 g/L):5 g 铬酸钾溶于 80 mL 水中,滴加硝酸银标准滴定溶液(5.3.5)至出现橘黄色的铬酸银沉淀,放置过夜,慢速滤纸过滤后用水稀释至 100 mL,摇匀。

5.3.7 酚酞溶液(5 g/L):0.5 g 酚酞溶于 50 mL 乙醇(5.3.2)中,并用其稀释至 100 mL。

5.4 仪器

5.4.1 平菲尔管:长 150 mm~200 mm,内径 6 mm~8 mm。

5.4.2 细管长颈漏斗。

5.4.3 带有毛细玻璃管的橡皮塞。

5.4.4 滴定管。

5.4.5 天平:感量 0.1 mg。

5.5 试样

试样在 110℃干燥 5 h,置于干燥器中,冷却至室温。

5.6 分析步骤

5.6.1 试样量

称取约 0.5 g~0.7 g 试样(5.5),精确到 0.1 mg。

5.6.2 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

5.6.3 测定

5.6.3.1 试样的称取

测定前将平菲尔管、长颈漏斗洗净并烘干。称取平菲尔管的质量(m_1),通过长颈漏斗将试样(5.6.1)倒入平菲尔管末端的玻璃球中,再称盛有试样的平菲尔管质量(m_2),第二次质量与第一次质量之差,为所取试样的质量。

5.6.3.2 试样的灼烧与水的凝聚

在平菲尔管开口的一端塞上带有毛细管的橡皮塞,用浸过冷水的湿布缠住中间的空球,将管子置于水平位置上,然后使开口一端稍微向下倾斜。用喷灯从低温到高温灼烧装有试样的玻璃球,不时转动管子,使之受热均匀,以免玻璃球软化下垂,并不时向湿布处滴加冷水,使试样中逸出的水分充分冷凝。强烈灼烧 15 min 后,将末端玻璃球烧熔拉掉(不可让试样流入玻璃管中),冷却至室温。将湿布及橡皮塞取下,用干布擦干平菲尔管外壁,称其质量(m_3)。

5.6.3.3 玻璃管的烘干与称量

将带水的玻璃管中的冷凝水小心移至 250 mL 锥形瓶中,作为氯的测定溶液 A,按 5.6.3.4 条分析步骤进行氯量的测定。然后将玻璃管放入烘箱,在 105℃~110℃干燥 2 h~3 h,取出,冷却至室温,称其质量(m_4)。

5.6.3.4 氯量的测定

5.6.3.4.1 滴定

用水将溶液 A(5.6.3.3)体积调整为 50 mL,加 2 滴酚酞溶液(5.3.7),用氢氧化钠溶液(5.3.3)调至红色出现,然后再用硝酸(5.3.1)调至红色恰褪。加 1 mL 铬酸钾溶液(5.3.6),用硝酸银标准滴定溶液(5.3.5)滴定至出现稳定的橘黄色为终点。同时取 50 mL 水作空白滴定。

5.6.3.4.2 氯量的计算

计算结果以质量分数 $w(\text{Cl})$ 计,数值以 % 表示,按式(3)计算。

$$w(\text{Cl}) = \frac{T \cdot (V - V_0) \times 10^{-3}}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

T ——硝酸银标准滴定溶液对氯滴定度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——滴定溶液 A 消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——平菲尔管质量的准确数值,单位为克(g);

m_2 ——平菲尔管与试样之合量的准确数值,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位。

5.7 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{H}_2\text{O}^+)$ 计,数值以%表示,按式(4)计算。

$$w(\text{H}_2\text{O}^+) = \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} \times 100 - w(\text{Cl}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_1 ——平菲尔管质量的准确数值,单位为克(g);

m_2 ——平菲尔管与试样之合量的准确数值,单位为克(g);

$m_3 - m_4$ ——冷凝水质量(化合水与氯之合量)的准确数值,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位。

5.8 精密度

海底沉积物中化合水量测定结果的精密度见表 1。

表 1 精密度 %

成分	水平范围 m	重复性 r	再现性 R
化合水	5.14~6.00	$r = -0.81 + 0.19 m$	$R = -0.31 + 0.12 m$

6 碳酸钙量的测定 火焰原子吸收光谱法

6.1 测定范围

碳酸钙量的测定范围为 0.1%~20%(质量分数)。

6.2 原理

用 1 mol/L 乙酸钠-冰乙酸混合溶液作离子交换与碳酸盐混合相的浸取液;1 mol/L 乙酸钠溶液作离子交换相的浸取液。沸水浴分解试样,于原子吸收光谱仪波长 422.7 nm 处,分别测定两相中的钙,差减法计算碳酸钙含量。

6.3 试剂

6.3.1 冰乙酸(ρ 1.05 g/mL)。

6.3.2 乙酸钠溶液(1 mol/L):18.4 g 无水乙酸钠溶于水中,稀释至 200 mL。

6.3.3 乙酸钠-冰乙酸混合溶液(1 mol/L):18.4 g 无水乙酸钠溶于水中,加 11.5 mL 冰乙酸(6.3.1),稀释至 200 mL(pH 约为 5.7)。

6.3.4 盐酸(1+1)。

6.3.5 锶释放剂(50 g/L):152 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,稀释至 1 000 mL,摇匀。

6.3.6 氧化钙标准储备溶液:称取 0.892 4 g 碳酸钙(CaCO_3 质量分数>99.99% 120℃±5℃干燥 4 h,并于干燥器中冷却至室温),置于 400 mL 烧杯中,加 10 mL 水,盖上表面皿,从烧杯嘴慢慢加入 20 mL 盐酸(6.3.4),待溶解完全后,加热煮沸除尽二氧化碳,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液氧化钙的浓度为 1 mg/mL。

6.3.7 氧化钙标准工作溶液:移取 10.00 mL 氧化钙标准储备溶液(6.3.6)于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液氧化钙的浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 。

6.4 仪器

6.4.1 原子吸收光谱仪,配有钙空心阴极灯。

6.4.2 天平:感量 0.1 mg。

6.5 试样

试样在 110℃ 干燥 5 h,置于干燥器中,冷却至室温。

6.6 分析步骤

警告:应按照原子吸收光谱仪仪器使用规程点燃和熄灭空气-乙炔燃烧器,以避免可能的爆炸危险。

6.6.1 试样量

称取 0.1 g~0.3 g 试样(6.5),精确到 0.1 mg。

6.6.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

6.6.3 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

6.6.4 测定

6.6.4.1 测定溶液的制备

6.6.4.1.1 将试样(6.6.1)置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 乙酸钠溶液(6.3.2),盖上表面皿,沸水浴加热浸取 30 min,其间摇动 2 次,冷却后用水吹洗表面皿并用慢速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,洗涤烧杯和残渣 8 次~10 次,稀释至刻度,摇匀。

根据碳酸钙含量,分取部分溶液于 50 mL 容量瓶中,准确加入 3 mL 锶释放剂(6.3.5),2 mL 盐酸(6.3.4),用水稀释至刻度,摇匀,备测。

6.6.4.1.2 称取与 6.6.4.1.1 条相同质量的试样于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 乙酸钠-冰乙酸混合溶液(6.3.3),盖上表面皿,沸水浴加热浸取 30 min,其间摇动 2 次,冷却后用水吹洗表面皿并用慢速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,洗涤烧杯和残渣 8 次~10 次,稀释至刻度,摇匀。

分取与 6.6.4.1.1 条相同体积的溶液于 50 mL 容量瓶中,准确加入 3 mL 锶释放剂(6.3.5),2 mL 盐酸(6.3.4),用水稀释至刻度,摇匀,备测。

6.6.4.2 工作曲线的配制

在一系列 50 mL 容量瓶中,分别加入 0、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 氧化钙标准工作溶液(6.3.7),加水至 30 mL,准确加入 3 mL 锶释放剂(6.3.5),2 mL 盐酸(6.3.4),用水稀释至刻度,摇匀。该系列溶液氧化钙的浓度分别为 0、0.5 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、4 μg/mL、6 μg/mL、8 μg/mL。

6.6.4.3 测量

设置仪器最佳测量条件,按浓度从低到高的顺序,以水调零,依次测定工作曲线系列溶液中氧化钙的吸光度。以工作曲线系列每一溶液的吸光度为纵坐标,氧化钙浓度为横坐标,绘制工作曲线。

在相同条件下,测定试样溶液(包括空白和标准物质)氧化钙的吸光度,从工作曲线上分别查出乙酸钠介质测定溶液(6.6.4.1.1)和乙酸钠-冰乙酸混合介质测定溶液(6.6.4.1.2)中氧化钙的浓度。

6.7 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{CaCO}_3)$ 计,数值以 % 表示,按式(5)计算碳酸钙的含量。

$$w(\text{CaCO}_3) = \frac{[(\rho_1 - \rho_2) - (\rho_3 - \rho_4)] \cdot V_2 \cdot V \times 10^{-6}}{m \cdot V_1} \times 1.7848 \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

ρ_1 ——乙酸钠-冰乙酸混合介质测定溶液中氧化钙质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_2 ——乙酸钠-冰乙酸混合介质空白溶液中氧化钙质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_3 ——乙酸钠介质测定溶液中氧化钙质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_4 ——乙酸钠介质空白溶液中氧化钙质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

1.784 8——氧化钙换算为碳酸钙的系数。

计算结果保留到小数点后两位。

6.8 精密度

海底沉积物中碳酸钙量测定结果的精密度见表 2。

表 2 精密度 %

成分	水平范围 m	重复性 r	再现性 R
碳酸钙	0.27~5.88	$r=0.050+0.040 m$	$R=0.079+0.085 m$

7 氯量的测定 硝酸银容量法

7.1 测定范围

氯量的测定范围为 1%~10%(质量分数)。

7.2 原理

试样经碳酸钠和氧化锌混合熔剂半熔,水提取,干过滤。调节滤液 pH 值为 8 左右,以铬酸钾为指示剂,用硝酸银标准滴定溶液滴定。

7.3 试剂

7.3.1 无水碳酸钠。

7.3.2 氧化锌。

7.3.3 硝酸(0.1 mol/L)。

7.3.4 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)。

7.3.5 乙醇(95%)。

7.3.6 氯标准溶液:称取 1.648 5 g 基准氯化钠(NaCl 500℃ \pm 10℃灼烧 6 h,并于干燥器中冷却至室温),置于 250 mL 烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液氯的浓度为 1 mg/mL。

7.3.7 硝酸银标准滴定溶液:称取 4.79 g 硝酸银(AgNO_3 优级纯),置于 250 mL 烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 棕色容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。按下述方法标定其浓度。

移取 25.00 mL 氯标准溶液(7.3.6)于 250 mL 锥形瓶中,加 25 mL 水,1 mL 铬酸钾溶液(7.3.8),用硝酸银标准滴定溶液滴定至出现稳定的橘黄色为终点。同时取 50 mL 水作空白滴定。

硝酸银标准滴定溶液对氯的滴定度(T),数值以毫克每毫升(mg/mL)表示,按式(6)计算。

$$T = \frac{c \cdot V_1}{V - V_0} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

c ——氯标准溶液浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——移取氯标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果保留四位有效数字。

7.3.8 铬酸钾溶液(50 g/L):5 g 铬酸钾溶于 80 mL 水中,滴加硝酸银标准滴定溶液(7.3.7)至出现橘黄色的铬酸银沉淀,放置过夜,慢速滤纸过滤后用水稀释至 100 mL,摇匀。

7.3.9 酚酞溶液(5 g/L):0.5 g 酚酞溶于 50 mL 乙醇(7.3.5)中,并用其稀释至 100 mL。

7.4 仪器

7.4.1 天平:感量 0.1 mg。

7.4.2 滴定管。

7.5 试样

试样在 110℃ 干燥 5 h,置于干燥器中,冷却至室温。

7.6 分析步骤

7.6.1 试样量

称取 1 g 试样(7.5),准确到 0.1 mg。

7.6.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

7.6.3 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

7.6.4 测定

7.6.4.1 试样的分解

将试样(7.6.1)置于 25 mL 瓷坩埚中,加 6 g 研细的无水碳酸钠(7.3.1)与 1 g 氧化锌(7.3.2)混合均匀。经在电炉上烘烤后,移入 800℃ 高温炉中半熔 20 min~25 min。取出冷却,将熔块倒入 150 mL 烧杯中,用热水洗净坩埚(如有锰的绿色出现,可加几滴无水乙醇),加水至 70 mL~80 mL,煮沸 1 min,冷却至室温,将溶液连同沉淀一起移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,干过滤。

7.6.4.2 滴定

移取 25.00 mL~50.00 mL 溶液(7.6.4.1)于 250 mL 锥形瓶中,加水至 50 mL,加 2 滴酚酞溶液(7.3.9),用硝酸(7.3.3)和氢氧化钠溶液(7.3.4)中和至溶液刚刚变为无色,此时,溶液的 pH 值为 8 左右。加 1 mL 铬酸钾溶液(7.3.8),用硝酸银标准滴定溶液(7.3.7)滴定至出现稳定的橘黄色为终点。

7.7 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{Cl})$ 计,数值以 % 表示,按式(7)计算。

$$w(\text{Cl}) = \frac{(V_1 - V_0) \cdot T \cdot V \times 10^{-3}}{m \cdot V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

V_1 ——滴定试样溶液消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

T ——硝酸银标准滴定溶液对氯滴定度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位。

7.8 精密度

海底沉积物中氯量测定结果的精密度见表 3。

表 3 精密度

%

元 素	水平范围 m	重复性 r	再现性 R
氯	3.30~6.49	$r=0.33+0.0019 m$	$R=0.040+0.0061 m$

8 主量、次量成分分析 电感耦合等离子体原子发射光谱法

8.1 测定范围

主量、次量成分的测定范围(质量分数)见表4。

表4 测定范围 %

成分	测定范围	成分	测定范围	成分	测定范围
Al ₂ O ₃	1~20	CaO	0.1~10	Cu	0.001~0.5
Fe ₂ O ₃	0.5~10	Na ₂ O	0.1~10	Zn	0.001~0.5
MnO	0.1~5	K ₂ O	0.1~5	Sr	0.001~0.5
TiO ₂	0.1~5	Ba	0.005~2.0	V	0.001~0.2
P ₂ O ₅	0.1~5	Ni	0.001~0.5	Li	0.001~0.2
MgO	0.1~10	Co	0.001~0.5	Rb	0.005~0.2

8.2 原理

试样经氢氟酸、硝酸、高氯酸分解,盐类用盐酸溶解,制成盐酸溶液,电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。

8.3 试剂与材料

8.3.1 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

8.3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

8.3.3 高氯酸(ρ 1.68 g/mL)。警告:易爆品,小心操作!

8.3.4 盐酸(1+1)。

8.3.5 过氧化氢(30%)。

8.3.6 标准储备溶液:用光谱纯金属、金属氧化物或其盐类配制成各成分标准储备溶液,或使用市售有证单元素标准溶液。

8.3.7 氩气(纯度应不低于99.99%)。

8.4 仪器

8.4.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

8.4.2 自动控温电热板。

8.4.3 天平:感量0.1 mg。

8.5 试样

试样在110℃干燥5 h,置于干燥器中,冷却至室温。

8.6 分析步骤

8.6.1 试样量

称取0.1 g试样(8.5),精确到0.1 mg。

8.6.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

8.6.3 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

8.6.4 测定

8.6.4.1 试样的分解

将试样(8.6.1)置于铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中,用数滴水润湿,加10 mL氢氟酸(8.3.1),5 mL

硝酸(8.3.2), 2 mL 高氯酸(8.3.3), 于电热板上加热分解至高氯酸冒白烟并蒸至近干, 取下冷却, 用水冲洗坩埚壁, 补加 2 mL 高氯酸(8.3.3), 继续加热至白烟冒尽, 冷却后加 5 mL 盐酸(8.3.4)及数滴过氧化氢(8.3.5), 加热使盐类溶解并使溶液清亮, 冷却至室温, 移入 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 备测。

8.6.4.2 工作曲线的配制

分别移取标准储备溶液(8.3.6), 按表 5 稀释配制成两组混合标准溶液(STD1、STD2、STD3、STD4), 保持体积分数为 5% 的盐酸酸度; 空白标准溶液(STDLOW)是体积分数为 5% 的盐酸。

表 5 混合标准溶液各成分的浓度

标准组号	成分	质量浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STDLOW
1	Al_2O_3	50	100	200	300	空白标准 溶液
	$\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	50	100	150	200	
	$\text{MgO}, \text{K}_2\text{O}$	25	50	75	100	
	MnO, Ba	5	10	15	20	
	$\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sr}, \text{Li}, \text{Zn}, \text{Rb}$	0.5	1	1.5	2	
2	$\text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$	5	10	20	30	
	V	0.5	1	1.5	2	

8.6.4.3 测量

按附录 A、附录 B 设置仪器最佳测量条件, 依次测定工作曲线系列溶液(按浓度从低到高的顺序)和试样溶液(包括空白和标准物质), 直接打印出浓度或含量。

每测定 10 个试样溶液, 至少应测 1 次标准物质试样溶液, 每次进样的清洗时间应不低于 1 min。

8.7 结果计算

三氧化二铝、三氧化二铁(全铁)、氧化锰、二氧化钛、五氧化二磷、氧化镁、氧化钙、氧化钾、氧化钠、钡含量的计算结果以质量分数 w_b 计, 数值以百分含量(%)表示, 按式(8)计算; 铜、钴、镍、锂、锌、锶、铷、钒含量的计算结果以质量分数 w_b 计, 数值以微克每克($\mu\text{g}/\text{g}$)表示, 按式(9)计算。

$$w_b = \frac{(\rho_i - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$w_b = \frac{(\rho_i - \rho_0) \cdot V}{m} \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

ρ_i ——试样溶液中各成分质量浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中各成分质量浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试样溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值, 单位为克(g)。

三氧化二铝、三氧化二铁(全铁)、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷、氧化镁、氧化钙、氧化钾、氧化钠、钡含量计算结果保留到小数点后两位。铜、钴、镍、锌、锶、锂、铷、钒含量的计算结果小于 $100 \mu\text{g}/\text{g}$, 保留三位有效数字; 大于或等于 $100 \mu\text{g}/\text{g}$, 保留整数位。

8.8 精密度

海底沉积物中主量、次量成分测定结果的精密度见表 6。

表 6 精密度

成 分	水平范围 $m/\%$	重复性 $r/\%$	再现性 $R/\%$
Al ₂ O ₃	11.47~13.86	$r=0.45-0.015 m$	$R=1.47-0.075 m$
Fe ₂ O ₃	5.96~7.31	$r=0.26-0.008 6 m$	$R=0.45-0.017 m$
MnO	0.38~0.96	$r=0.002 0+0.062 m$	$R=0.002 1+0.11 m$
TiO ₂	0.52~0.74	$r=0.036+0.003 3 m$	$R=-0.027+0.20 m$
P ₂ O ₅	0.36~1.29	$r=-0.014+0.11 m$	$R=0.016+0.13 m$
MgO	2.91~3.75	$r=0.059+0.008 9 m$	$R=0.062+0.047 m$
CaO	1.35~5.65	$r=0.072+0.017 m$	$R=0.11+0.011 m$
Na ₂ O	4.14~6.44	$r=0.13+0.005 3 m$	$R=0.33-0.025 m$
K ₂ O	2.30~2.92	$r=0.069+0.0030 m$	$R=0.31-0.066 m$
Ba	0.19~0.87	$r=0.006 6+0.031 m$	$R=0.012+0.037 m$
成 分	水平范围/ $(\mu\text{g}/\text{g})$	重复性 $r/(\mu\text{g}/\text{g})$	再现性 $R/(\mu\text{g}/\text{g})$
Cu	345~907	$r=4.59+0.035 m$	$R=4.29+0.058 m$
Ni	102~234	$r=5.67+0.049 m$	$R=11.48+0.020 m$
Co	76.3~106	$r=17.2-0.12 m$	$R=27.5-0.18 m$
Sr	194~418	$r=8.02+0.016 m$	$R=3.89+0.058 m$
Li	47.0~82.6	$\lg r=0.40+0.23\lg m$	$R=1.47+0.17 m$
Rb	68.3~96.2	$r=-10.5+0.23 m$	$R=-6.84+0.25 m$
V	87.4~118	$\lg r=0.49+0.25\lg m$	$\lg R=0.65+0.32\lg m$
Zn	130~216	$r=2.67+0.065 m$	$R=-2.57+0.13 m$

9 稀土分量和铕量的测定 阳离子交换树脂分离富集电感耦合等离子体原子发射光谱法

9.1 测定范围

稀土分量和铕量的测定范围为 $0.1 \mu\text{g}/\text{g} \sim 3\,000 \mu\text{g}/\text{g}$ (质量分数)。

9.2 原理

试样经过氧化钠熔融,水提取,稀土元素形成氢氧化物沉淀,沉淀溶于盐酸,经强酸性阳离子交换树脂分离富集、洗提,电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。

9.3 试剂与材料

9.3.1 过氧化钠。

9.3.2 氢氧化钠溶液(0.25 mol/L)。

9.3.3 氢氧化钠溶液(4 mol/L)。

9.3.4 盐酸-过氧化氢溶液(2 mol/L 盐酸中含体积分数为 1% 的过氧化氢)。

9.3.5 酒石酸溶液(30 g/L, 含少许抗坏血酸)。

9.3.6 盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$)。

9.3.7 盐酸(1+1)。

9.3.8 盐酸(1.25 mol/L)。

9.3.9 盐酸(4 mol/L)。

9.3.10 盐酸(5 mol/L)。

- 9.3.11 盐酸(5+95)。
- 9.3.12 盐酸(1+9)。
- 9.3.13 硝酸洗提液(1.25 mol/L的硝酸中含质量浓度为20 g/L的酒石酸)。
- 9.3.14 三乙醇胺(1+1)。
- 9.3.15 无水乙醇。
- 9.3.16 过氧化氢(30%)。
- 9.3.17 EGTA溶液(0.1 mol/L)。
- 9.3.18 氯化铵溶液(50 g/L)。
- 9.3.19 草酸铵溶液(20 g/L)。
- 9.3.20 铈和各稀土元素标准储备溶液:分别称取0.191 7 g Sc_2O_3 、0.146 6 g La_2O_3 、0.153 5 g CeO_2 、0.151 0 g Pr_6O_{11} 、0.145 8 g Nd_2O_3 、0.144 8 g Sm_2O_3 、0.144 7 g Eu_2O_3 、0.144 1 g Gd_2O_3 、0.147 0 g Tb_4O_7 、0.143 5 g Dy_2O_3 、0.143 2 g Ho_2O_3 、0.142 9 g Er_2O_3 、0.142 8 g Tm_2O_3 、0.142 3 g Yb_2O_3 、0.142 1 g Lu_2O_3 、0.158 7 g Y_2O_3 (光谱纯 均经850℃灼烧1.5 h,并于干燥器中冷却至室温),置于一系列100 mL烧杯中,加20 mL盐酸(9.3.7),几滴过氧化氢(9.3.16),盖上表面皿,加热溶解(溶解 CeO_2 须反复滴加过氧化氢)。冷却至室温,用水吹洗表面皿,移入一系列250 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液铈和各稀土元素的浓度均为0.5 mg/mL。或使用市售有证单元素标准溶液。
- 9.3.21 阳离子交换树脂:强酸性阳离子1×8(聚苯乙烯-二乙烯苯磺酸) H^+ 型交换树脂,100目(0.149 mm)~200目(0.074 mm)。
- 9.3.21.1 树脂的处理:先用水浸泡树脂,然后用氢氧化钠溶液(9.3.3)浸泡过夜,用水洗涤树脂至中性,然后用盐酸(9.3.9)浸泡过夜,用水洗涤树脂至中性,再用无水乙醇(9.3.15)浸泡过夜,用水洗至中性备用。
- 9.3.21.2 树脂的再生:树脂装柱使用后,经再生后方能使用。先用10 mL氯化铵溶液(9.3.18)淋洗,然后用10 mL水洗,再用10 mL草酸铵溶液(9.3.19)淋洗,10 mL水洗后用10 mL盐酸(9.3.11)平衡备用。
- 9.3.22 离子交换柱:将已处理好的阳离子交换树脂(9.3.21.1)装入 $\Phi 0.8\text{ cm} \times 12\text{ cm}$ 玻璃交换柱中,柱底塞有玻璃纤维。使用前用10 mL盐酸(9.3.11)平衡。
- 9.3.23 氩气(纯度应不低于99.99%)。
- 9.4 仪器
- 9.4.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。
- 9.4.2 自动控温马弗炉:温度误差小于 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。
- 9.4.3 天平:感量0.1 mg。
- 9.5 试样
- 试样在110℃干燥5 h,置于干燥器中,冷却至室温。
- 9.6 分析步骤
- 9.6.1 试样量
- 称取1 g试样(9.5),精确到0.1 mg。
- 9.6.2 空白试验
- 随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。
- 9.6.3 验证试验
- 随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。
- 9.6.4 测定
- 9.6.4.1 试样的分解
- 将试样(9.6.1)置于高铝坩埚中,加6 g过氧化钠(9.3.1),用细玻璃棒搅拌均匀,再覆盖一薄层,置

于已升温至 700℃ 的高温炉中, 熔融 10 min(呈暗红色流体), 取出冷却。

将坩埚及熔融物置于预先盛有 10 mL 三乙醇胺(9.3.14)、2 mL EGTA 溶液(9.3.17)及 100 mL 水的 250 mL 烧杯中, 置电炉上加热至沸, 使融块脱落, 用水洗出坩埚并稀释至 200 mL, 冷却后用慢速定量滤纸过滤, 用氢氧化钠溶液(9.3.2)洗涤烧杯及沉淀 8 次, 再用少许水洗沉淀 1 次~2 次, 滤液弃去。用 20 mL 热盐酸-过氧化氢溶液(9.3.4)分次溶解滤纸上的沉淀于原烧杯中, 再用 40 mL 热酒石酸溶液(9.3.5)分次洗涤滤纸至无色, 最后用热盐酸(9.3.11)冲洗滤纸及烧杯壁, 使溶液体积保持 80 mL, 搅匀。

9.6.4.2 上柱分离

将溶液(9.6.4.1)倒入制备好的交换柱(9.3.22)中进行交换, 用盐酸(9.3.11)洗涤烧杯 3 次, 调节流速为 0.5 mL/min, 待流完后, 先用 50 mL 硝酸洗提液(9.3.13), 再用 25 mL 盐酸(9.3.8), 以同样的流速洗提交换柱上的杂质元素, 弃掉淋洗液。最后用 80 mL 盐酸(9.3.10)洗提交换柱上的稀土元素及钪, 溶液用 100 mL 小烧杯承接, 于电热板上低温蒸至 2 mL, 移入 10 mL 比色管中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 备测。

9.6.4.3 工作曲线的配制

分别移取钪和各稀土元素标准储备溶液(9.3.20), 按表 7 逐级稀释配制混合标准溶液 STD1、STD2、STD3、STD4, 保持体积分数为 10% 的盐酸酸度; 空白标准溶液(STDLOW)是体积分数为 10% 的盐酸。

表 7 混合标准溶液各元素浓度

元 素	质量浓度/(μg/mL)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STDLOW
Ce, La, Nd, Y	5	10	15	20	空白标准 溶液
Pr, Sc, Sm, Gd, Dy	1	2	4	6	
Yb, Er	0.5	1	2	3	
Ho, Eu, Tm, Tb, Lu	0.25	0.5	1	1.5	

9.6.4.4 测量

按附录 C、附录 D 设置仪器最佳测量条件, 依次测定工作曲线系列溶液(按浓度从低到高的顺序)和试样溶液(包括空白和标准物质), 直接打印出浓度或含量。

每测定 10 个试样溶液, 至少应测 1 次标准物质试样溶液, 每次进样的清洗时间应不低于 1 min。

9.7 结果计算

计算结果以质量分数 w_b 计, 数值以微克每克表示($\mu\text{g/g}$), 按式(10)计算。

$$w_b = \frac{(\rho_i - \rho_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

ρ_i ——试样溶液中各元素质量浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中各元素质量浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试样溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值, 单位为克(g)。

计算结果小于 $100 \mu\text{g/g}$, 保留三位有效数字; 大于或等于 $100 \mu\text{g/g}$, 保留整数位。

9.8 精密度

海底沉积物中稀土分量和钪量测定结果的精密度见表 8。

表 8 精密度

元 素	水平范围 $m/(\mu\text{g/g})$	重复性 $r/(\mu\text{g/g})$	再现性 $R/(\mu\text{g/g})$
La	53.8~121	$r = -3.06 + 0.13 m$	$R = -4.37 + 0.17 m$
Ce	78.1~93.0	$r = 7.35 + 0.014 m$	$R = 16.4 - 0.066 m$
Pr	14.6~31.2	$r = -1.14 + 0.13 m$	$R = 0.36 + 0.083 m$
Nd	64.4~142	$r = -6.07 + 0.16 m$	$R = -2.61 + 0.17 m$
Sm	15.4~31.8	$r = -1.59 + 0.17 m$	$R = -1.08 + 0.28 m$
Eu	3.71~8.16	$r = -0.092 + 0.083 m$	$R = -0.29 + 0.16 m$
Gd	15.2~33.4	$r = -0.82 + 0.12 m$	$R = -2.05 + 0.27 m$
Tb	2.42~5.35	$r = 0.34 + 0.049 m$	$R = 0.34 + 0.14 m$
Dy	14.3~30.9	$r = -0.84 + 0.13 m$	$R = -0.72 + 0.20 m$
Ho	2.87~6.33	$r = -0.18 + 0.11 m$	$R = -0.33 + 0.26 m$
Er	8.05~18.1	$r = -0.42 + 0.17 m$	$R = -0.69 + 0.21 m$
Tm	1.15~2.55	$\lg r = -1.02 + 0.67 \lg m$	$R = -0.20 + 0.28 m$
Yb	7.24~15.8	$r = -0.026 + 0.093 m$	$R = 0.42 + 0.090 m$
Lu	1.10~2.43	$r = -0.11 + 0.17 m$	$R = -0.020 + 0.14 m$
Y	79.0~185	$r = -1.84 + 0.11 m$	$R = -2.16 + 0.16 m$
Sc	20.8~31.8	$r = 2.57 + 0.005 4 m$	$\lg R = 0.31 + 0.22 \lg m$

10 微量、痕量成分分析 电感耦合等离子体质谱法

10.1 测定范围

微量、痕量元素的测定范围为 $0.02 \mu\text{g/g} \sim 10\,000 \mu\text{g/g}$ (质量分数), 各元素的参考测定下限见附录 E。

10.2 原理

试样经硝酸、氢氟酸、高氯酸密闭分解, 在开放体系中蒸发除去氢氟酸, 用盐酸加热溶解盐类, 并转化为硝酸介质, 电感耦合等离子体质谱仪测定 44 种微量、痕量元素。

10.3 试剂与材料

除说明外所用试剂均为优级纯试剂; 实验用水为一级水, 应符合 GB/T 6682 的规定; 氩气纯度应不低于 99.99%。

10.3.1 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)。

10.3.2 重蒸硝酸: 硝酸(10.3.1)经亚沸石英蒸馏器蒸馏。

10.3.3 硝酸(2+98): 用硝酸(10.3.2)配制。

10.3.4 氢氟酸($\rho 1.15 \text{ g/mL}$)。

10.3.5 高氯酸($\rho 1.68 \text{ g/mL}$)。警告: 易爆品, 小心操作!

10.3.6 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

10.3.7 标准储备溶液

用光谱纯金属、金属氧化物或其盐类配制成单元素标准储备溶液, 或使用市售有证单元素标准溶液, 或直接采用市售有证 ICP-MS 专用多元素标准溶液。

10.3.8 多元素标准溶液

用标准储备溶液(10.3.7)按表 9 配制五组多元素标准溶液, 盛于塑料瓶中。

表 9 多元素标准溶液各元素浓度

组 号	元 素	质量浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)
1	Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、La、Lu、Nd、Pr、Sc、Sm、Tb、Tm、Y、Yb	100
2	Bi、Ga、Pb、Sb、Th、Tl、U	100
3	Hf、Mo、Nb、Ta、W、Zr	100
4	Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Ti、V、Zn	100
5	Li、Be、Cd、Ba、Rb、Sr、Cs	100

10.3.9 干扰校正用单元素标准溶液

用标准储备溶液(10.3.7)逐级稀释配制成钡、锰、钛浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$; 镧、铈、钕浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的单元素标准溶液。以上溶液均含铊,其浓度为 $0.01 \mu\text{g}/\text{mL}$,介质为 2% 的硝酸(体积分数)。

10.4 仪器

10.4.1 电感耦合等离子体质谱仪

10.4.2 自动控温电热板

最高温度为 400°C ,温度误差小于 $\pm 5^\circ\text{C}$,表面有聚四氟乙烯涂层保护。

10.4.3 聚四氟乙烯密闭溶样罐

容积为 20 mL,具密封盖和过压保护功能。

10.4.4 天平:感量 0.1 mg。

10.5 试样

试样在 110°C 干燥 5 h,置于干燥器中,冷却至室温。

10.6 分析步骤

10.6.1 试样量

称取 0.05 g 试样(10.5),精确到 0.1 mg。

10.6.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

10.6.3 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

10.6.4 测定

10.6.4.1 试样的分解

将试样(10.6.1)置于聚四氟乙烯密闭溶样罐中,加 1 mL 硝酸(10.3.2),3 mL 氢氟酸(10.3.4),摇匀,加盖密闭,于自动控温电热板上 $160^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 分解 48 h,取下冷却,开启密闭盖,蒸至近干,加 1 mL 高氯酸(10.3.5),蒸至白烟冒尽。冷却后加 2 mL 盐酸(10.3.6),于自动控温电热板上加热使盐类溶解,蒸至近干,加 2 mL 硝酸(10.3.2),蒸至近干以除去氯离子。加 1.5 mL 硝酸(10.3.2),加盖旋紧密闭,于自动控温电热板上 $160^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 加热溶解 12 h。冷却后开启密闭盖,加入 0.5 mL 铊内标溶液(10.6.4.2.1),加盖摇匀,于自动控温电热板上 80°C 保温 12 h,冷却至室温,开启密闭盖,用硝酸(10.3.3)移至 50 mL 容量瓶中,并用其稀释至刻度,摇匀,备测。

必要时,可分取一定体积试样溶液进行稀释,稀释后被测试样溶液中的各元素含量应在工作曲线内。

10.6.4.2 工作曲线的配制

10.6.4.2.1 内标溶液

用标准储备溶液(10.3.7)逐级稀释配制成浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、2% 硝酸(体积分数)介质的铊单元素内标溶液。

10.6.4.2.2 空白标准溶液

取内标溶液(10.6.4.2.1)1.00 mL于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成铯浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的空白标准溶液。

10.6.4.2.3 工作曲线标准溶液 A(1 $\mu\text{g/mL}$)

10.6.4.2.3.1 取多元素标准溶液(10.3.8)1组、2组、3组、4组、5组各10.00 mL分别于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成各组元素浓度为10 $\mu\text{g/mL}$ 的五组多元素标准溶液。

10.6.4.2.3.2 取内标溶液(10.6.4.2.1)1.00 mL,多元素标准溶液(10.6.4.2.3.1)1组、2组、3组、4组、5组各10.00 mL分别于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成铯浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、各组元素浓度为1 $\mu\text{g/mL}$ 的五组多元素标准溶液(A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5)。

10.6.4.2.4 工作曲线标准溶液 B(0.1 $\mu\text{g/mL}$)

10.6.4.2.4.1 取多元素标准溶液(10.6.4.2.3.1)1组、2组、3组、4组、5组各10.00 mL分别于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成各组元素浓度为1 $\mu\text{g/mL}$ 的五组多元素标准溶液。

10.6.4.2.4.2 取内标溶液(10.6.4.2.1)1.00 mL,多元素标准溶液(10.6.4.2.4.1)1组、2组、3组、4组、5组各10.00 mL分别于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成铯浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、各组元素浓度为0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的五组多元素标准溶液(B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5)。

10.6.4.2.5 工作曲线标准溶液 C(0.01 $\mu\text{g/mL}$)

10.6.4.2.5.1 取多元素标准溶液(10.6.4.2.4.1)1组、2组、3组、4组、5组各10.00 mL分别于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成各组元素浓度为0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的五组多元素标准溶液。

10.6.4.2.5.2 取内标溶液(10.6.4.2.1)1.00 mL,多元素标准溶液(10.6.4.2.5.1)1组、2组、3组、4组、5组各10.00 mL分别于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成铯浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、各组元素浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的五组多元素标准溶液(C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5)。

10.6.4.2.6 工作曲线标准溶液 D(0.001 $\mu\text{g/mL}$)

取内标溶液(10.6.4.2.1)1.00 mL,多元素标准溶液(10.6.4.2.5.1)1组、2组、3组、4组、5组各1.00 mL分别于100 mL容量瓶中,用硝酸(10.3.3)稀释至刻度,配成铯浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、各组元素浓度为0.001 $\mu\text{g/mL}$ 的五组多元素标准溶液(D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5)。

10.6.4.3 测量

按附录F设置仪器最佳测量条件,依次测定工作曲线1~工作曲线5。

将空白标准溶液(10.6.4.2.2)、工作曲线标准溶液(D_1 、 C_1 、 B_1 、 A_1)依次引入ICP-MS仪器进行测定,得到工作曲线1。

将空白标准溶液(10.6.4.2.2)、工作曲线标准溶液(D_2 、 C_2 、 B_2 、 A_2)依次引入ICP-MS仪器进行测定,得到工作曲线2。

将空白标准溶液(10.6.4.2.2)、工作曲线标准溶液(D_3 、 C_3 、 B_3 、 A_3)依次引入ICP-MS仪器进行测定,得到工作曲线3。

将空白标准溶液(10.6.4.2.2)、工作曲线标准溶液(D_4 、 C_4 、 B_4 、 A_4)依次引入ICP-MS仪器进行测定,得到工作曲线4。

将空白标准溶液(10.6.4.2.2)、工作曲线标准溶液(D_5 、 C_5 、 B_5 、 A_5)依次引入ICP-MS仪器进行测定,得到工作曲线5。

每次进样的清洗时间应不低于2 min。

在相同条件下,测定试样溶液(包括空白和标准物质),直接打印出浓度或含量。每测定10个试样溶液,至少应测1次标准物质试样溶液,每次进样的清洗时间应不低于5 min。

待试样测定完毕,进行干扰系数的测定。其方法如下:

将干扰校正用单元素标准溶液(10.3.9)视为试样溶液,测定各元素的浓度。将测得各元素浓度与干扰校正用单元素标准溶液(10.3.9)浓度之比,得到干扰元素j(钡、锰、钛、镧、铈、铍)对被测各元素i的干扰系数 $\alpha_{(i/j)}$ 。

10.7 结果计算

计算结果以质量分数 w_b 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(11)和式(12)计算。

$$\rho_i = \rho_{mi} - \alpha_{(i/j)} \times \rho_{mj} \dots\dots\dots(11)$$

$$w_b = \frac{(\rho_i - \rho_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- ρ_i ——经干扰校正后试样溶液中各元素(i)质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- ρ_{mi} ——未经干扰校正的试样溶液中各元素(i)质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- ρ_{mj} ——试样溶液中干扰元素(j)质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- $\alpha_{(i/j)}$ ——干扰元素j对被测元素i的干扰系数;
- ρ_0 ——空白溶液中各元素质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V——试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果小于100 $\mu\text{g/g}$,保留三位有效数字;大于或等于100 $\mu\text{g/g}$,保留整数位。

10.8 精密度

海底沉积物中微量、痕量元素测定结果的精密度见表10。

表10 精密度

元 素	水平范围 $m/(\mu\text{g/g})$	重复性 $r/(\mu\text{g/g})$	再现性 $R/(\mu\text{g/g})$
Mn	2921~7716	$r=50.2+0.030 m$	$\lg R=1.32+0.37\lg m$
Ti	3 207~4 477	$r=-660+0.23 m$	$R=912-0.14 m$
Ba	1 740~8 474	$r=86.5+0.012 m$	$R=307+0.037 m$
Sr	189~400	$r=11.0+0.004 0 m$	$\lg R=0.82+0.35\lg m$
Cu	356~905	$\lg r=0.80+0.31\lg m$	$\lg R=1.08+0.41\lg m$
Pb	30.5~40.1	$r=-1.41+0.13 m$	$R=-2.27+0.23 m$
Zn	142~220	$\lg r=0.71+0.32\lg m$	$\lg R=0.96+0.44\lg m$
Co	75.5~114	$\lg r=0.42+0.21\lg m$	$\lg R=0.50+0.27\lg m$
Ni	111~252	$r=4.54+0.031 m$	$R=-24.8+0.30 m$
V	89.2~125	$\lg r=0.46+0.23\lg m$	$\lg R=0.64+0.31\lg m$
Mo	2.96~22.3	$\lg r=-0.44+0.37\lg m$	$\lg R=-0.23+0.42\lg m$
Li	46.5~85.2	$\lg r=0.28+0.16\lg m$	$\lg R=0.53+0.31\lg m$
Be	1.68~2.07	$r=0.35-0.065 m$	$R=1.21-0.44 m$
Cr	38.3~82.5	$\lg r=0.37+0.23\lg m$	$\lg R=0.50+0.28\lg m$
Ga	18.7~24.9	$\lg r=0.068+0.060\lg m$	$R=-3.92+0.32 m$
Rb	67.3~100	$r=-0.023+0.043 m$	$R=-18.9+0.36 m$
Zr	146~210	$\lg r=0.63+0.28\lg m$	$R=77.6-0.28 m$
Nb	10.4~13.4	$r=-2.96+0.32 m$	$R=-1.93+0.26 m$

表 10 (续)

元 素	水平范围 $m/(\mu\text{g/g})$	重复性 $r/(\mu\text{g/g})$	再现性 $R/(\mu\text{g/g})$
Cd	0.17~0.70	$r=0.066+0.092 m$	$R=0.014+0.94 m$
Sb	1.97~2.81	$r=0.065+0.14 m$	$R=0.47+0.28 m$
Bi	0.74~0.99	$r=0.055+0.011 m$	$R=0.23-0.095 m$
Cs	5.43~9.17	$r=-0.24+0.081 m$	$R=-0.21+0.15 m$
La	54.5~120	$\lg r=0.32+0.19\lg m$	$\lg R=0.42+0.25\lg m$
Ce	86.0~99.1	$\lg r=0.47+0.24\lg m$	$\lg R=0.50+0.26\lg m$
Pr	15.7~35.2	$r=0.62+0.024 m$	$\lg R=0.23+0.19\lg m$
Nd	63.3~148	$r=1.52+0.040 m$	$R=-2.49+0.12 m$
Sm	15.2~33.7	$r=0.73+0.019 m$	$R=0.49+0.036 m$
Eu	3.88~9.04	$r=0.20+0.019 m$	$R=-0.13+0.11 m$
Gd	15.5~37.0	$\lg r=0.066+0.095\lg m$	$R=-3.35+0.31 m$
Tb	2.47~5.63	$r=0.10+0.033 m$	$R=-0.019+0.092 m$
Dy	14.4~33.3	$r=1.46-0.0083 m$	$R=0.17+0.16 m$
Ho	2.88~6.84	$r=0.049+0.057 m$	$R=-0.41+0.29 m$
Er	7.88~19.2	$r=0.78+0.016 m$	$R=-1.47+0.39 m$
Tm	1.14~2.61	$r=0.075+0.027 m$	$R=-0.18+0.30 m$
Yb	7.43~17.1	$r=1.18-0.030 m$	$R=-0.78+0.25 m$
Lu	1.10~2.68	$r=0.046+0.043 m$	$R=-0.099+0.23 m$
Y	81.0~192	$r=0.79+0.047 m$	$R=20.5-0.048 m$
Sc	23.5~36.0	$\lg r=0.14+0.10\lg m$	$\lg R=0.26+0.18\lg m$
Hf	3.74~4.68	$r=-0.14+0.12 m$	$R=-1.13+0.44 m$
Ta	0.73~1.13	$r=-0.065+0.22 m$	$R=-0.11+0.49 m$
W	4.84~6.26	$r=2.39-0.30 m$	$R=9.43-1.39 m$
Tl	0.96~2.10	$r=0.043+0.017 m$	$R=0.034+0.085 m$
Th	9.78~16.6	$\lg r=0.048+0.13\lg m$	$\lg R=0.25+0.29\lg m$
U	1.68~2.25	$r=-0.36+0.27 m$	$R=0.22+0.067 m$

10.9 质量保证与控制

10.9.1 应严格控制全流程空白小于测定下限的 3 倍,这是保证获得本标准测定下限的关键。否则,测定下限应根据全流程空白值重新确定。

10.9.2 采用体积分数为 2%硝酸介质,对大多数元素的 ICP-MS 测定是合适的。但海底沉积物中锰、钛、钡、镧、铈、钕的含量较高,容易形成 ArO 、 MN 、 MO 、 MAr 、 MH 、 M^{++} 等干扰物,干扰镓、铟、铊、铋、铪、铟等元素的测定。本标准采取干扰系数法校正上述六种元素对其他元素可能产生的干扰。

10.9.3 采用高分辨率 ICP-MS 仪器、方式 2 进样(附录 F)或化学分离测定稀土元素,可以不校正钡对重稀土元素的干扰。

11 砷量、铈量、铋量的测定 氢化物-原子荧光光谱法

11.1 测定范围

砷量的测定范围为 $0.2 \mu\text{g/g} \sim 20 \mu\text{g/g}$ (质量分数);

锑量、铋量的测定范围为 $0.1 \mu\text{g/g} \sim 10 \mu\text{g/g}$ (质量分数)。

11.2 原理

试样经王水沸水浴分解,加入硫脲-碘化钾溶液,使砷、锑还原成三价。在酸性介质中,硼氢化钾将砷、锑、铋转化为氢化物,原子荧光光谱仪测定。

11.3 试剂与材料

除说明外所用试剂均为优级纯试剂,实验用水为二次蒸馏水,氩气纯度应不低于 99.99%。

11.3.1 氢氧化钾(分析纯)。

11.3.2 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)。

11.3.3 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

11.3.4 盐酸(1+1)。

11.3.5 王水(1+1)。用时现配。

11.3.6 硼氢化钾溶液(7 g/L):2 g 氢氧化钾(11.3.1)溶于 200 mL 水中,加 7g 硼氢化钾(分析纯)并使之溶解,用水稀释至 1 000 mL。用时现配。

11.3.7 硫脲-碘化钾溶液(50 g/L):5 g 硫脲(分析纯)和 5 g 碘化钾(分析纯)溶于水,并稀释至 100 mL,用时现配。

11.3.8 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

11.3.9 酒石酸溶液(分析纯 50 g/L)。

11.3.10 砷标准储备溶液:称取 0.660 2 g 三氧化二砷(As_2O_3 105℃干燥 2 h,并于干燥器中冷却至室温),置于 200 mL 烧杯中,加 10 mL 氢氧化钠溶液(11.3.8),温热使之溶解,加 10 mL 盐酸(11.3.4),冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液砷的浓度为 1 mg/mL。

11.3.11 砷标准工作溶液:移取砷标准储备溶液(11.3.10),用水逐级稀释配制成浓度为 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 砷标准工作溶液。用时现配。

11.3.12 锑标准储备溶液:称取 0.598 6 g 三氧化二锑(Sb_2O_3 105℃干燥 2 h,并于干燥器中冷却至室温),置于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 盐酸(11.3.3),加热溶解。冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,补加 50 mL 盐酸(11.3.3),用酒石酸溶液(11.3.9)稀释至刻度,摇匀。此溶液锑的浓度为 1 mg/mL。

11.3.13 锑标准工作溶液:移取锑标准储备溶液(11.3.12),逐级稀释配制成浓度为 $0.2 \mu\text{g/mL}$ 锑标准工作溶液,并保持体积分数为 20%的盐酸酸度。用时现配。

11.3.14 铋标准储备溶液:称取 0.500 0 g 光谱纯金属铋,置于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 硝酸(11.3.2),加热溶解。冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液铋的浓度为 1 mg/mL。

11.3.15 铋标准工作溶液:移取铋标准储备溶液(11.3.14),逐级稀释配制成浓度为 $0.25 \mu\text{g/mL}$ 铋标准工作溶液,并保持体积分数为 2%的盐酸酸度。用时现配。

11.4 仪器

11.4.1 原子荧光光谱仪,配有砷、锑、铋特种空心阴极灯。

11.4.2 天平:感量 0.1 mg。

11.5 试样

试样在 110℃干燥 5 h,置于干燥器中,冷却至室温。

11.6 分析步骤

11.6.1 试样量

称取 $0.1 \text{ g} \sim 0.5 \text{ g}$ 试样(11.5),精确到 0.1 mg。

11.6.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

11.6.3 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

11.6.4 测定

11.6.4.1 测定溶液的制备

将试样(11.6.1)置于 25 mL 比色管中,加 10 mL 王水(11.3.5),摇动比色管使试样散开,置于沸水浴中加热分解 1 h,其间摇动 2 次,取下,冷却至室温,用酒石酸(11.3.9)稀释至刻度,摇匀。

分取部分上清液于 25 mL 比色管中,补加盐酸(11.3.4)至体积分数为 20% 的酸度,加 5 mL 硫脲-碘化钾溶液(11.3.7),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,备测。此溶液用于测定砷、锑。

原液用于测定铋。

11.6.4.2 工作曲线配制

在一系列 50 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 的砷(11.3.11)、锑(11.3.13)标准工作溶液,加 10 mL 盐酸(11.3.3),10 mL 硫脲-碘化钾溶液(11.3.7),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,备测。该系列溶液砷(锑)质量浓度分别为 0(0) $\mu\text{g/mL}$ 、0.005(0.002) $\mu\text{g/mL}$ 、0.01(0.004) $\mu\text{g/mL}$ 、0.02(0.008) $\mu\text{g/mL}$ 、0.03(0.012) $\mu\text{g/mL}$ 、0.04(0.016) $\mu\text{g/mL}$ 、0.05(0.020) $\mu\text{g/mL}$ 、0.06(0.024) $\mu\text{g/mL}$ 。

在一系列 50 mL 容量瓶中,分别取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 的铋标准工作溶液(11.3.15),加 20 mL 王水(11.3.5),用水稀释至刻度,摇匀。该系列溶液铋质量浓度分别为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.002 5 $\mu\text{g/mL}$ 、0.005 $\mu\text{g/mL}$ 、0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、0.015 $\mu\text{g/mL}$ 、0.02 $\mu\text{g/mL}$ 、0.025 $\mu\text{g/mL}$ 、0.03 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.6.4.3 测量

仪器参考测量条件见表 11。

表 11 仪器参考测量条件

测定元素	As	Sb	Bi
灯电流	40 mA~60 mA	40 mA~60 mA	40 mA~60 mA
辅助灯电流	40 mA~60 mA	40 mA~60 mA	—
负高压	260 V~300 V	260 V~300 V	260 V~320 V
原子化器预加热温度	200℃	200℃	100℃~200℃
载气流量	800 mL/min~1 000 mL/min	800 mL/min~1 000 mL/min	800 mL/min~1 000 mL/min
硼氢化钾加液时间	7 s	7 s	7 s
积分时间	15 s	15 s	15 s

设置仪器最佳测量条件,按浓度从低到高的顺序,依次取 2 mL 工作曲线系列溶液注入氢化物发生器中,加硼氢化钾溶液(11.3.6),测定砷、锑、铋的荧光强度。以工作曲线系列每一溶液的荧光强度为纵坐标,砷、锑、铋的浓度为横坐标,分别绘制砷、锑、铋的工作曲线。

在相同条件下,测定试样溶液(包括空白和标准物质)中砷、锑、铋的荧光强度。从工作曲线上分别查出其相应砷、锑、铋的浓度。

11.7 结果计算

计算结果以质量分数 w_b 计,数值以微克每克表示($\mu\text{g/g}$),按式(13)计算铋的含量;按式(14)计算砷、锑的含量。

$$w(\text{Bi}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

ρ_1 ——试样溶液中铋质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中铋质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

$$w(\text{As 或 Sb}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V \cdot V_2}{m \cdot V_1} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

ρ_1 ——测定溶液中砷、锑质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中砷、锑质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

11.8 精密度

海底沉积物中砷量、锑量、铋量测定结果的精密度见表 12。

表 12 精密度

元 素	水平范围 $m/(\mu\text{g/g})$	重复性 $r/(\mu\text{g/g})$	再现性 $R/(\mu\text{g/g})$
砷	4.72~10.3	$r=0.21+0.044 m$	$R=-0.31+0.15 m$
锑	0.88~2.12	$r=0.092+0.059 m$	$R=0.56-0.033 m$
铋	0.45~0.93	$r=0.082-0.009 3 m$	$R=0.021+0.18 m$

12 汞量的测定 冷蒸气-原子荧光光谱法

12.1 测定范围

汞量的测定范围为 10 ng/g~10 $\mu\text{g/g}$ (质量分数)。

12.2 原理

试样经王水沸水浴分解,加入高锰酸钾,使四价硒和碲氧化成六价以消除干扰,氯化亚锡为还原剂,原子荧光光谱仪测定。

12.3 试剂与材料

除说明外所用试剂均为优级纯试剂,实验用水为二次蒸馏水,氩气纯度应不低于 99.99%。

12.3.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

12.3.2 盐酸 (ρ 1.19 g/mL)。

12.3.3 王水(1+1)。用时现配。

12.3.4 重铬酸钾溶液(分析纯 50g/L)。

12.3.5 高锰酸钾溶液(分析纯 10g/L)。

12.3.6 草酸溶液(分析纯 10 g/L)。

12.3.7 氯化亚锡溶液(100 g/L):50 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分析纯)加热溶解于 50 mL 盐酸(12.3.2)中,待溶液清亮后,煮沸 5 min~10 min,冷却后用水稀释至 500 mL。

12.3.8 汞标准储备溶液:称取 0.135 4 g 氯化高汞(HgCl_2 于干燥器中放置过夜),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(12.3.1),低温加热溶解,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加 1 mL 重铬酸钾溶液(12.3.4),用水稀释至刻度,摇匀。此溶液汞的浓度为 1 mg/mL。

12.3.9 汞标准工作溶液:移取汞标准储备溶液(12.3.8),逐级稀释配制成质量浓度为 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 的汞标准工作溶液,并保持体积分数为 10%的硝酸酸度。用时现配。

12.4 仪器

12.4.1 原子荧光光谱仪:配有汞特种空心阴极灯。

12.4.2 天平:感量 0.1 mg。

12.5 试样

取空气干燥试样,在称样的同时,按本标准第 4 章进行吸附水量的测定,最终以干态计算结果。

12.6 分析步骤

12.6.1 试样量

称取 0.1 g~0.5 g 试样(12.5),精确到 0.1 mg。

12.6.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

12.6.3 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

12.6.4 测定

12.6.4.1 试样的分解

将试样(12.6.1)置于 25 mL 比色管中,加入 10 mL 王水(12.3.3),摇动比色管使试样散开,置于沸水浴中加热分解 1 h,其间摇动 2 次,取下,冷却至室温,加 1 mL 高锰酸钾溶液(12.3.5),摇匀,放置 20 min,用草酸溶液(12.3.6)稀释至刻度,摇匀,澄清,备测。

12.6.4.2 工作曲线的配制

在一系列 25 mL 比色管中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 汞标准工作溶液(12.3.9),10 mL 王水(12.3.3),用水稀释至刻度,摇匀。该系列溶液汞的质量浓度分别为 0 μg/mL、0.0005 μg/mL、0.001 μg/mL、0.002 μg/mL、0.004 μg/mL、0.006 μg/mL。

12.6.4.3 测量

仪器参考测量条件如下:

载气流量:800 mL/min~1 000 mL/min;负高压:200 V~240 V;灯电流:30 mA~40 mA;原子化器预加热温度:200℃;积分时间:15 s。

设置仪器最佳测量条件,按浓度从低到高的顺序,依次加入 2 mL 氯化亚锡溶液(12.3.7)及 2 mL 工作曲线系列溶液于氢化物发生器中,测定汞的荧光强度。以工作曲线系列每一溶液的荧光强度为纵坐标,汞的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

在相同条件下,测定试样溶液(包括空白和标准物质)中汞的荧光强度。从工作曲线上查出其相应汞的浓度。

12.7 结果计算

12.7.1 按式(15)校正试样量。

$$m = m_1 \times [1 - w(\text{H}_2\text{O}^-)] \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

m ——校正吸附水后试样质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——空气干燥试样质量的数值,单位为克(g);

$w(\text{H}_2\text{O}^-)$ ——试样吸附水量的质量分数,%。

计算结果保留四位有效数字。

12.7.2 计算结果以质量分数 $w(\text{Hg})$ 计,数值以微克每克表示($\mu\text{g/g}$),按式(16)计算汞的含量。

$$w(\text{Hg}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V}{m} \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

ρ_1 ——试样溶液中汞质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中汞质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——校正吸附水后试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

12.8 精密度

海底沉积物中汞量测定结果的精密度见表 13。

表 13 精密度

元 素	水平范围 $m/(\mu\text{g/g})$	重复性 $r/(\mu\text{g/g})$	再现性 $R/(\mu\text{g/g})$
汞	0.023~0.93	$r=0.005\ 1+0.14\ m$	$R=0.024+0.16\ m$

13 硒量的测定 氢化物-原子荧光光谱法

13.1 测定范围

硒量的测定范围为 10 ng/g~10 $\mu\text{g/g}$ (质量分数)。

13.2 原理

试样经硝酸、氢氟酸、高氯酸分解,蒸至近干,加盐酸并加热使硒(VI)还原为硒(IV),加 Fe^{3+} 消除干扰,原子荧光光谱仪测定。

13.3 试剂与材料

除说明外所用试剂均为优级纯试剂,实验用水为二次蒸馏水,氩气纯度应不低于 99.99%。

13.3.1 氢氧化钾。

13.3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

13.3.3 硝酸(1+1)。

13.3.4 氢氟酸 (ρ 1.15 g/mL)。

13.3.5 高氯酸(ρ 1.68 g/mL)。警告:易爆品,小心操作!

13.3.6 盐酸 (ρ 1.19 g/mL)。

13.3.7 盐酸(1+1)。

13.3.8 Fe^{3+} 盐溶液(10 g/L):4.84 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分析纯)溶于 10 mL 盐酸(13.3.7)中,用水稀释至 100 mL。

13.3.9 硼氢化钾溶液(7 g/L):2 g 氢氧化钾(13.3.1)溶于 200 mL 水中,加 7 g 硼氢化钾(分析纯)并使之溶解,用水稀释至 1 000 mL。用时现配。

13.3.10 硒标准储备溶液:称取 0.100 0 g 光谱纯硒粉,置于 200 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加 20 mL 硝酸(13.3.3),于自动控温电热板上低温加热溶解。取下,加入 3 mL 高氯酸(13.3.5),加热至高氯酸冒白烟,取下冷却,用水吹洗表面皿和烧杯壁,继续加热至冒白烟。冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液硒的质量浓度为 1 mg/mL。

13.3.11 硒标准工作溶液:移取硒标准储备溶液(13.3.10),逐级稀释配制成质量浓度为 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 的硒标准工作溶液,并保持体积分数为 10% 的盐酸酸度。用时现配。

13.4 仪器

13.4.1 原子荧光光谱仪:配有硒特种空心阴极灯。

13.4.2 天平:感量 0.1 mg。

13.4.3 自动控温电热板:温度误差小于 $\pm 5^\circ\text{C}$,表面有聚四氟乙烯涂层保护。

13.5 试样

试样在 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 5 h,置于干燥器中,冷却至室温。

13.6 分析步骤

13.6.1 试样量

称取 0.1 g~0.5 g 试样(13.5),精确到 0.1 mg。

13.6.2 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

13.6.3 验证试验

随同试样分析与被测样品性质相同或相近的标准物质。

13.6.4 测定

13.6.4.1 试样的分解

将试样(13.6.1)置于聚四氟乙烯坩埚中,加入 5 mL 氢氟酸(13.3.4),10 mL 硝酸(13.3.2),1 mL 高氯酸(13.3.5),于电热板上(低于 200℃)加热至高氯酸冒白烟时取下,加 5 mL 水及 7 mL 盐酸(13.3.6),将溶液加热至近沸并保持 10 min,使硒(VI)还原为硒(IV),冷却至室温,移入 25 mL 比色管中,加 1 mL Fe³⁺ 盐溶液(13.3.8),用水稀释至刻度,摇匀,澄清,备测。

13.6.4.2 工作曲线的配制

在一系列 25 mL 比色管中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 的硒标准工作溶液(13.3.11),加 8 mL 盐酸(13.3.6)、1 mL Fe³⁺ 盐溶液(13.3.8),用水稀释至刻度,摇匀。该系列溶液硒的质量浓度分别为 0 μg/mL、0.000 5 μg/mL、0.001 μg/mL、0.002 μg/mL、0.004 μg/mL、0.006 μg/mL、0.008 μg/mL。

13.6.4.3 测量

仪器参考测量条件如下:

载气流量:800 mL/min~1 000 mL/min;负高压:270 V~320 V;灯电流:80 mA~100 mA;原子化器预加热温度:200℃~300℃;硼氢化钾溶液加液时间:7 s;积分时间:15 s。

设置仪器最佳测量条件,按浓度从低到高的顺序,依次取 2 mL 工作曲线系列溶液注入氢化物发生器中,加硼氢化钾溶液(13.3.9),测定硒的荧光强度。以工作曲线系列每一溶液的荧光强度为纵坐标,硒的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

在相同条件下,测定试样溶液(包括空白和标准物质)中硒的荧光强度。从工作曲线上查出其相应硒的浓度。

13.7 结果计算

计算结果以质量分数 $w(\text{Se})$ 计,数值以微克每克表示($\mu\text{g/g}$),按式(17)计算硒的含量。

$$w(\text{Se}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots(17)$$

式中:

ρ_1 ——试样溶液中硒质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中硒质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

13.8 精密度

海底沉积物中硒量测定结果的精密度见表 14。

表 14 精密度

元 素	水平范围 $m/(\mu\text{g/g})$	重复性 $r/(\mu\text{g/g})$	再现性 $R/(\mu\text{g/g})$
硒	0.082~0.64	$r=0.005\ 5+0.25\ m$	$R=-0.004\ 4+0.56\ m$

14 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 试样；
- b) 使用的标准(包括发布或出版年号)；
- c) 使用的方法(如果标准中包括几个方法)；
- d) 分析结果及其表示；
- e) 与规定分析步骤的差异；
- f) 在试验中观察到的异常现象；
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
主量、次量各元素分析线

主量、次量各元素分析线见表 A.1。

表 A.1 主量、次量各元素分析线

元素	分析线/nm	元素	分析线/nm
Al	396.152	Cu	324.754
Fe	259.940	Co	228.616
Mn	257.610	Ni	231.604
Ti	334.941	Ba	413.066
P	214.914	Sr	407.771
Mg	285.213	Li	670.784
Ca	317.933	Rb	780.023
Na	589.592	V	292.402
K	766.490	Zn	213.856

附录 B

(资料性附录)

电感耦合等离子体原子发射光谱仪技术条件(一)

B.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪主要技术指标见表 B.1

表 B.1 主要技术指标

波长扫描范围	180 nm~800 nm
光电倍增管波长范围	180 nm~800 nm
一级色散率倒数	<0.3 nm/mm
实际分辨率	<11 pm

B.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考测量条件见表 B.2

表 B.2 参考测量条件

高频发生器输出功率	1 kW
反射功率	<3 W
炬型	石英、可拆式、三轴同心
冷却气流量	12 L/min~14 L/min
载气流量	0.3 L/min~0.5 L/min
护套气流量	0.3 L/min
提升量	0.7 mL/min~1.2 mL/min
积分时间	500 ms
观测高度	负载线圈上方 15 mm
入射狭缝	30 μ m
出射狭缝	50 μ m

附录 C

(资料性附录)

稀土分量和钪量各元素分析线

稀土分量和钪量各元素分析线见表 C.1。

表 C.1 稀土分量和钪量各元素分析线

元素	分析线/nm	元素	分析线/nm
La	408.672	Dy	353.170
Ce	418.660	Ho	345.600
Pr	422.293	Er	369.265
Nd	406.109	Tm	313.126
Sm	359.260	Yb	369.419
Eu	381.967	Lu	261.542
Gd	342.247	Y	371.030
Tb	350.917	Sc	361.384

附录 D
(资料性附录)

电感耦合等离子体原子发射光谱仪技术条件(二)

D.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪主要技术指标见表 D.1

表 D.1 主要技术指标

波长扫描范围	180 nm~450 nm
光电倍增管波长范围	180 nm~450 nm
一级色散率倒数	<0.3 nm/mm
实际分辨率	<11 pm

D.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考测量条件见表 D.2

表 D.2 参考测量条件

高频发生器输出功率	1 kW
反射功率	<3 W
炬型	石英、可拆式、三轴同心
冷却气流量	12 L/min~14 L/min
载气流量	0.3 L/min~0.5 L/min
护套气流量	0.3 L/min
提升量	0.7 mL/min~1.2 mL/min
积分时间	500 ms
观测高度	负载线圈上方 15 mm
入射狭缝	30 μ m
出射狭缝	50 μ m

附 录 E
(资料性附录)
参考测定下限

参考测定下限见表 E.1。

表 E.1 参考测定下限

元素	溶液检出限 D. L/(ng/mL)	工作曲线背景等效质量 浓度 BEC/(ng/mL)	溶液测定下限/(ng/mL)	样品测定下限/($\mu\text{g/g}$)
Li	0.54	0.27	0.60	0.60
Be	0.20	0.02	0.21	0.21
Sc	0.04	0.05	0.06	0.06
Ti	7.04	1.39	7.2	7.2
V	2.03	0.28	2.0	2.0
Cr	9.90	2.48	10.2	10.2
Mn	2.12	0.13	2.1	2.1
Co	0.21	0.00	0.21	0.21
Ni	0.45	0.71	0.84	0.84
Cu	0.42	2.37	2.4	2.4
Zn	6.33	9.29	11.2	11.2
Ga	0.05	0.16	0.17	0.17
Rb	0.13	0.04	0.14	0.14
Sr	0.23	5.83	5.8	5.8
Y	0.04	0.13	0.14	0.14
Zr	0.05	3.38	3.4	3.4
Nb	0.05	0.10	0.11	0.11
Mo	0.02	0.05	0.05	0.05
Cd	0.08	0.11	0.14	0.14
Sb	0.09	0.02	0.09	0.09
Cs	0.02	0.01	0.02	0.02
Ba	0.78	2.06	2.2	2.2
La	0.04	0.06	0.07	0.07
Ce	0.07	0.05	0.09	0.09
Pr	0.02	0.13	0.13	0.13
Nd	0.03	0.14	0.14	0.14
Sm	0.02	0.03	0.04	0.04
Eu	0.03	0.02	0.04	0.04
Gd	0.02	0.01	0.03	0.03

表 E.1 (续)

元素	溶液检出限 <i>D. L.</i> /(ng/mL)	工作曲线背景等效质量 浓度 <i>BEC</i> /(ng/mL)	溶液测定下限/(ng/mL)	样品测定下限/($\mu\text{g/g}$)
Tb	0.02	0.08	0.08	0.08
Dy	0.03	0.08	0.08	0.08
Ho	0.02	0.05	0.06	0.06
Er	0.02	0.05	0.06	0.06
Tm	0.02	0.03	0.04	0.04
Yb	0.02	0.04	0.05	0.05
Lu	0.02	0.03	0.03	0.03
Hf	0.04	0.00	0.04	0.04
Ta	0.08	0.18	0.20	0.20
W	0.03	0.03	0.05	0.05
Tl	0.06	0.24	0.25	0.25
Pb	6.06	5.58	8.2	8.2
Bi	0.02	0.05	0.06	0.06
Th	0.09	0.12	0.16	0.16
U	0.02	0.19	0.19	0.19

附录 F

(资料性附录)

电感耦合等离子体质谱仪技术条件

F.1 电感耦合等离子体质谱仪主要技术指标见表 F.1

表 F.1 主要技术指标

质量范围	5 amu~254 amu	氧化物离子干扰	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+ / ^{138}\text{Ba}^+ < 0.002$
分辨率 R	300~10 000	双电荷离子干扰	$^{138}\text{Ba}^{2+} / ^{138}\text{Ba}^+ < 0.03$
暗噪音	小于 0.5 cps	灵敏度(^{115}In)	$R=300, > 1 \times 10^5 \text{ cps}/(\mu\text{g}/\text{mL})$; $R=3\ 000, > 1 \times 10^7 \text{ cps}/(\mu\text{g}/\text{mL})$; $R=8\ 000, > 1 \times 10^6 \text{ cps}/(\mu\text{g}/\text{mL})$
检出限(^{238}U)	$< 10 \times 10^{-13} \text{ g}/\text{mL}$	稳定性 RSD	短期(10 min), $RSD < 1.0\%$; 长期(4 h), $RSD < 5\%$

F.2 电感耦合等离子体质谱仪参考测量条件及主要干扰见表 F.2

表 F.2 参考测量条件及主要干扰

元素	被测同位素质量	分辨率	主要干扰
Li	7	300	
Be	9	300	
Sc	45	300	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$, $^{27}\text{Al}^{18}\text{O}$
Ti	49	300	
V	51	300	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
Cr	52	4 000	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$
Mn	55	300	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{40}\text{Ar}$
Co	59	300	$^{23}\text{Na}^{36}\text{Ar}$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$
Ni	60	300	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{24}\text{Mg}^{36}\text{Ar}$
Cu	65	300	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}$
Zn	66	300	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$
Ga	71	4000	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}$, $^{35}\text{Cl}^{36}\text{Ar}$
Rb	85	300	$^{45}\text{Sc}^{40}\text{Ar}$, $^{69}\text{Ga}^{16}\text{O}$
Sr	88	300	$^{48}\text{Ti}^{40}\text{Ar}$, $^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ar}$
Y	89	300	$^{49}\text{Ti}^{40}\text{Ar}$
Zr	90	300	$^{54}\text{Fe}^{36}\text{Ar}$
Nb	93	300	$^{55}\text{Mn}^{38}\text{Ar}$, $^{53}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$
Mo	97	300	$^{57}\text{Fe}^{40}\text{Ar}$, $^{61}\text{Ni}^{36}\text{Ar}$
Cd	111	300	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$

表 F.2 (续)

元素	被测同位素质量	分辨率	主要干扰
Sb	121	300	
Cs	133	300	95Mo38Ar
Ba	137	300	97Mo40Ar
La	139	300	
Ce	140	300	100Mo40Ar
Pr	141	300	
Nd	146	300	130Ba160
Sm	147	300	
Eu	151	3 000	135Ba160,133Cs180
Gd	157	300	141Pr160,139La180
Tb	159	300	143Nd160
Dy	161	300	145Nd160
Ho	165	300	149Sm160
Er	167	300	150Sm160,150Nd160
Tm	169	300	
Yb	171	300	155Gd160
Lu	175	300	135Ba40Ar,139La40Ar,159Tb160
Hf	177	300	137Ba40Ar,139La38Ar,141Pr36Ar,161Dy160
Ta	181	300	141Pr40Ar,165Ho160
W	182	300	142Nd40Ar,142Ce40Ar,166Er160
Tl	205	300	165Ho40Ar
Pb	208	300	168Er40Ar,168Yb40Ar
Bi	209	300	169Tm40Ar
Th	232	300	
U	238	300	

电感耦合等离子体质谱仪其他参考测量条件如下:

- ICP 条件:载气流量 0.99 L/min;冷却气流量 13.00 L/min;射频功率 1 350 W;辅助气流量 0.85 L/min;玻璃同心雾化器;带水冷的玻璃雾室。
- MS 条件:镍锥,孔径 0.8 mm;双聚焦磁质谱系统;分辨率 300~10 000。
- 进样方式:方式 1,采用玻璃同心雾化器、玻璃雾室和蠕动泵进样;方式 2,膜去溶进样装置进样。除特别指明外,均为方式 1 进样。