

# 海洋沉积物间隙水中Cd、Pb、Cu的 差示脉冲溶出测定

廖文卓 庄国顺 陈松

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

海洋沉积物间隙水是联系水和沉积物的桥梁,它对于元素在沉积物和水相间的迁移、沉积和成岩作用都具有重要的意义。目前文献<sup>[1-5]</sup>中已报道的侧重于间隙水的主要成分(常量元素和营养盐)分析,且较多地采用原子吸收方法,对于间隙水中的痕量元素研究不多,在国内就更少见<sup>[6]</sup>。我们用高速离心方法从被冷冻保护的沉积物中分离间隙水,采用M384型极谱分析仪,使用悬汞滴电极、差示脉冲溶出技术(DSP)测定了其中的痕量元素。本文探讨了测定的方法和间隙水不同处理方法对避免干扰的影响,推出一种较适宜于海洋间隙水中Cd、Pb和Cu直接快速连续测定的方法。

## (一) 仪器与试剂

1. 仪器设备: Ptinceton Applied Research Model 384型极谱分析仪, 配备有Model 303静态汞滴电极(包括贮汞槽、毛细管工作电极, Ag-AgCl参考电极、铂丝反电极、硅硼玻璃质电解池, 导气管)和步进式记录仪。
2. 辅助设备: 带U型紫外灯的紫外光照射装置, 10 000 r/min超速离心机, 精密微量注射器, 移液管, 高纯氮气。
3. 试剂: 标准溶液按分析化学常规配制为 $1.0 \times 10^{-6}$ 和 $1.0 \times 10^{-5}$  mol/l贮存于石英容量瓶中, 所有试剂均为优级纯, 水为二次石英蒸馏水。

## (二) 条件实验

1. 样品的测定程序: 准确移取7.5ml的间隙水于25ml硅硼玻璃电解杯中, 放入一个搅拌子, 把电解杯置于电极支架上, 依表1中列出的参数值编程序, 按下仪器的运行键后测定即自动进行。运行结束后在记录仪上自动画出峰形图并打出被测元素的峰电位和峰电流值。

加入相应量的各元素的标准溶液, 仪器仍按上述参数重演一次后得出添加标准后元素的峰形图、峰电位和峰电流, 仪器中的微处理器能自动计算出所测元素的浓度值(ppb)。

### 2. 仪器参数的选择

(1) 为了适应间隙水中微量金属的检测, 确保得到满意的峰形、分辨率及测定的重现性, 经反复变换仪器的各参数值, 最后确定了本方法所采用的参数值, 如表 1 所示。本方法用标准添加法进行测定。

表1 仪器的各参数值

汞滴大小	通氮时间 (min)	富集时间 (min)	扫描电位范围		平衡时间 (s)	脉冲高度 (V)	滴汞时间 (s)	扫描增量 (mV)	电极类型	计算方法
			起始电位 (V)	终止电位 (V)						
中	4	1.5	-0.900	-0.100	30	0.050	0.5	4	悬滴汞电极	导数法

1. 使用峰定位键, 导数键及自动重演键。
2. 不采用正切键及空白扣除键。

(2) 采用上述的仪器参数所得的样品及添加标准后的峰形如图 1 和图 2 所示。

(3) 重现性: 表 2 中是采用上述参数所得的同杯试样连续七次测定的峰电流重现性数据。

由图 1、图 2 和表 2 的情况可知, 间隙水在所选用的仪器参数的测定中所得的峰形、分辨率及重现性都较为理想。

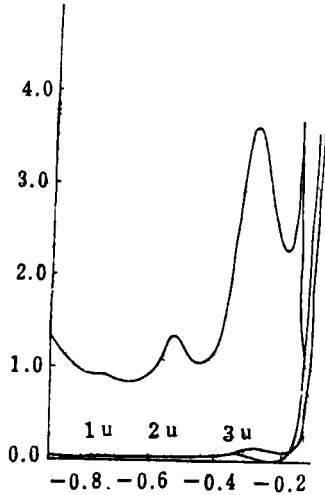


图1 样品的峰形图

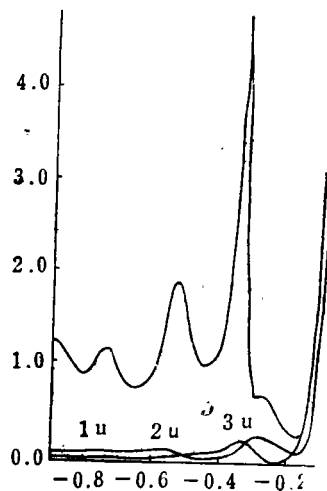


图2 添加标准后的峰形图

### 3. 峰电流与间隙水中不同Cd、Pb、Cu浓度关系

峰电流随浓度变化的研究是通过间隙水试样中加入不同浓度的标准溶液来进行的, 结果表明Cd、Pb和Cu的不同浓度峰电流有良好的线性关系, 在间隙水测定的浓度范围内采用标准添加法是可行的。

表2 同杯试样连续测定7次的峰电流值(nA)

元 素	1	2	3	4	5	6	7	平 均
Cd	0.730	0.940	0.870	0.760	0.780	0.760	0.840	0.811
Pb	21.60	21.80	22.20	23.33	24.10	22.40	24.01	22.77
Cu	23.78	21.95	22.05	22.03	22.03	21.60	22.18	22.23

样品为九龙江厦门港77号站位表层沉积物之间隙水。

### (三) 间隙水的分离、处理和测定

1. 分离: 将冷冻保护的沉积物于7000r/min下离心分离出间隙水, 经0.45 $\mu$ m膜过滤, 滤液酸化处理后用于测定其中痕量元素的含量。

2. 间隙水的酸度: 就间隙水中金属元素总量的测定和为适合ASV分析的要求(测定可还原的形式), 需要把被测元素转移为游离状态, 经过不同pH影响试验, 认为间隙水酸化至pH=1—2间为宜, 并使得测定的峰形好, 分辨率也好而且稳定。

3. 间隙水处理方法的选择: 间隙水中元素的分析关键在于避免间隙水本身所含其它成份对测定的干扰。从沉积物分离出的间隙水与海水一样存在着各种悬浮物质、胶体、无机和有机分子及各种离子等, 其中有多种多样的表面活性剂、氧化剂和催化酶及有机物质, 且浓度可能还高于海水。它们在测定中于汞电极上的吸附、解吸要对极谱电流产生影响, 为此我们进行了经0.45 $\mu$ m膜过滤与不过滤, 酸化, 加热煮沸, 水煮, 紫外光照射及时间长短等条件试验和对比, 确定了较为适宜的以分离, 过滤和酸化后经水浴煮和紫外光照射的处理方法。

4. 关于间隙水中的干扰元素: Matson<sup>[7]</sup>肯定了Cu, Pb, Cd和Zn的测定中Fe, Co和Ni的干扰, 但认为只有在浓度高于 $10^{-5}$ mol/l时才出现干扰, 可是在间隙水中Fe, Co和Ni的浓度远不及 $10^{-5}$ mol/l, 且在测试中尚未发现这些元素的干扰现象, 测定顺利并正常。

### (四) 实验结果

1. 方法的精密度是以所选择的最适宜的参数对同一份处理过的间隙水进行多次测定取得的, 其结果见表3。

表3 方法的精密度试验结果(ppb)

元 素	测 定 次 数					平 均	标准偏差	相对标准偏差%
	1	2	3	4	5			
Cd	0.256	0.234	0.226	0.201	0.276	0.239	$\pm 0.029$	$\pm 12.0\%$
Pb	2.287	2.439	2.389	2.413	2.331	2.372	$\pm 0.062$	$\pm 2.6\%$
Cu	5.060	5.196	5.027	5.386	5.214	5.177	$\pm 0.143$	$\pm 2.8\%$

2. 方法的准确度: 采用加入回收的方法来检验方法的准确度, 数据列于表4, 由结果可知三种元素的回收率还令人满意.

表4 方法的准确度试验结果(ppb)

元 素	本 底	外 加	实 际 浓 度	测定次数/实测浓度					平 均	平均回收率 %
				1	2	3	4	5		
Cd	0.436	0.2996	0.7356	0.673	0.702	0.638	0.594	0.725	0.666	90.6
Pb	1.980	2.763	4.743	4.921	5.05	5.04	5.19	4.81	5.00	105.4
Cu	13.41	4.23	17.64	17.25	17.96	16.86	18.47	18.28	17.76	100.7

### (五) 结论

1. 间隙水的不同酸度, 不同处理方法对其测定结果影响甚大, 亦说明间隙水中的痕量金属元素在不同情况下以不同形式存在, 正因为这样, 可以利用差示脉冲溶出伏安法来测定痕量元素在间隙水中的存在形式, 对于间隙水在研究元素的海水-沉积物界面过程和成岩过程中的作用更有实际意义.

2. 由精密度、回收率试验及峰电流与浓度关系曲线图表明, 所确定的方法适宜于间隙水中痕量元素测定要求, 采用标准添加法是可靠的, 该方法简便快速.

3. 间隙水过滤酸化后经水浴煮和紫外光照射能较好破坏氧化剂、催化酶和有机质的影响而避免所含其他成份对分析的干扰, 取得较能反映间隙水中元素含量(总量)的结果.

4. 整个测定过程除了仪器的参数固定外, 气体的流速、搅拌速度的均匀程度, 温度(室温)、标准加入的准确程度等因素都要影响测定结果, 为了保证测定的精度和准确度, 必须确保上述条件的一致.

### 参 考 文 献

- [1] Edward Shokovitz, Interstitial water chemistry of the santa barta basin sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37 (1973), 9: 2043.
- [2] Presley, B. J., R. R. Brooks and I. R. Kaplan, Manganese and related elements in the interstitial water of marine sediments, *Science*, 158 (1967), 3803: 906.
- [3] 廖先贵、张湘君, 渤海湾间隙水的地球化学特征, *海洋学报*, 6 (1984), 5: 615.
- [4] 李 延、朱校斌、胡兆彬, 渤海湾底质间隙水的地球化学特征及其污染状况, *海洋与湖沼*, 13 (1982), 5: 414.
- [5] Brooks, R.R., B.J. Presley and I. R. Kaplan, Trace elements in the interstitial waters of marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32 (1968), 4: 397-414.
- [6] 刘明星、顾宏堪, 东海间隙水中若干微量金属离子的分布, *海洋与湖沼*, 12 (1981), 1: 53.
- [7] Matson, W.R., Composite graphite-mercury electrode for anodic stripping voltammetry, *Analytical Chemistry*, 37 (1965), 9-13, 1594.