

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0074 - 03

熔片制样 - X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物样品中主次量组分

徐婷婷, 夏 宁, 张 波

(青岛海洋地质研究所实验测试中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 采用混合熔剂熔融制备样片, 用 Axios X 射线荧光光谱仪测定海洋沉积物样品中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 MnO 、 BaO 、 Ni 、 Cu 、 V 、 Cr 和 Zn 等 16 种组分, 用理论 α 系数校正基体效应, 分析方法的精密度 ($\text{RSD}, n=12$) 为 Cu 和 Cr 小于 6%, 其余大多数主次量组分小于 2%。方法用海洋沉积物国家一级标准物质验证, 测定值与标准值相符。

关键词: X 射线荧光光谱法; 主次量组分; 海洋沉积物; 熔融片

中图分类号: O657.34; P736.211 文献标识码: B

Determination of Major and Minor Components in Sea Sediment Samples by Fused Bead-X-ray Fluorescence Spectrometry

XU Ting-ting, XIA Ning, ZHANG Bo

(The Center of Testing, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: A method for the determination of major and minor elements including SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 , MnO , BaO , Ni , Cu , V , Cr and Zn in sea sediment samples by Axios X-ray fluorescence spectrometer with mixed flux fusion pellets was proposed. The matrix effect was corrected using theoretical alpha coefficient method. The precision of the method are less than 6% for Cu and Cr and less than 2% for most other major and minor components. The method has been applied to the determination of major and minor components in National Standard Reference Materials (sea sediments) and the results are in agreement with the certified values.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; major and minor component; sea sediment; fused bead

海洋沉积物包括近海沉积物和大洋沉积物。近海沉积物的组分以砾石、粉砂、黏土为主, 粒度较粗; 大洋沉积物以黏土、硅(钙)质生物沉积、火山沉积、多金属结核为主要类型, 粒度较细。采用传统的化学分析方法对其成分进行分析, 周期长、操作繁杂, 而 X 射线荧光光谱法(XRF)具有制样简单、非破坏性、分析速度快、重现性好等特点, 能同时进行多元素测定, 在地质样品分析中应用广泛^[1-11]。本文采用熔融法制样, 用 X 射线荧光光谱法对海洋沉积物中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 MnO 、 BaO 、 Ni 、 Cu 、 V 、 Cr 和 Zn 等 16 种组分进行测定, 获得了很好的精密度和准确度。

1 实验部分

1.1 仪器及元素测量条件

Axios X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司), 高功率

4 kW、60 kV、120 mA, 高透过率, SST 超尖锐长寿命陶瓷端窗(75 μm)铑靶 X 光管, Dell optipex GX 270 计算机, SuperQ 4.0 D 软件, 光谱仪一次最多可放 68 个样品, HP 6500 彩色打印机。GGB-2 型高频感应熔样机(国家地质实验测试中心研制)。

各元素测量条件见表 1。

1.2 样品的制备

1.2.1 熔样条件的选择

(1) 熔样比例

分别采用混合熔剂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiBO}_2 - \text{LiF}$, 质量比 45:10:5)与样品为 10:1、12:1、15:1 的熔样比例, 在其他条件完全相同的情况下, 熔融制备玻璃样片。实验显示, 10:1 的熔样比例, 熔融物的流动性较差, 熔片脱坩困难, 且熔融物对铂黄($w_{\text{Pt}} 95\% + w_{\text{Au}} 5\%$)合金坩埚的腐蚀较大; 12:1 和 15:1 的熔样比例, 熔融物的流动较好, 熔片脱坩容易。考虑到轻元素 Na 和低含量元素测量误差, 本实验选择 12:1 的熔样比例。

收稿日期: 2007-06-28; 修订日期: 2007-08-08

作者简介: 徐婷婷(1979-), 女, 河南信阳市人, 工程师, 从事分析测试工作。E-mail: nipall@sina.com。

表 1 被分析元素的测量条件^①
Table 1 Measurement condition of elements by XRF

元素	分析线	晶体	准直器 /μm	探测器	电压 U/kV	电流 i/mA	2θ/(°)		t/s		PHA	
							峰值	背景	峰值	背景	LL	UL
Si	Kα	PE 002	550	F-PC	30	120	109.233	111.792	24	10	24	78
Al	Kα	PE 002	550	F-PC	30	120	145.079	147.604	26	12	22	78
Fe	Kα	LiF 200	150	Duplex	60	60	57.5162	58.6016	20	10	15	72
Ca	Kα	LiF 200	150	F-PC	30	120	113.117	114.743	30	10	30	73
K	Kα	LiF 200	550	F-PC	30	120	136.685	138.738	30	14	31	74
P	Kα	Ge 111	550	F-PC	30	120	141.070	138.658	14	16	25	78
Ti	Kα	LiF 200	150	F-PC	40	90	86.1602	85.0466	30	10	28	69
Mn	Kα	LiF 200	150	Duplex	60	60	62.9768	64.5462	40	20	15	72
Ba	Lα	LiF 200	150	F-PC	40	90	87.1632	88.4588	40	20	30	71
Ni	Kα	LiF 200	150	Duplex	60	60	48.6704	49.5934	40	10	18	70
Cu	Kα	LiF 200	150	Duplex	60	60	45.0094	46.6902	40	20	20	69
V	Kα	LiF 200	150	Duplex	40	90	76.9598	78.2528	30	14	30	74
Cr	Kα	LiF 200	150	Duplex	60	60	69.3518	70.6736	30	14	32	73
Zn	Kα	LiF 200	150	SC	60	60	41.7644	42.7858	30	10	20	73
Rh	Kα.c	LiF 200	150	SC	60	60	18.4342		10		26	78
Na	Kα	PX 1	550	F-PC	30	120	27.7390	30.0268	60	20	35	66
								26.2994				
Mg	Kα	PX 1	550	F-PC	30	120	22.9710	24.4462	40	14	35	65
								21.0692				

① Na、Mg 为两点扣背景; F-PC 为流气正比计数器, SC 为闪烁计数器, Duplex 为串联 F-PC 和封闭正比计数器; PHA 为脉冲高度分析器, LL 为下甄别阈, UL 为上甄别阈。

(2) 熔样温度

按混合熔剂与样品 12 : 1 的熔样比例, 分别在 1150℃、1100℃、1080℃、1050℃、1020℃ 熔样, 结果表明, 1150℃ 和 1100℃ 熔样, 熔片易裂; 1080℃、1050℃ 和 1020℃ 熔样, 熔片不裂。考虑到 Si、Al 在低温熔样不完全等因素, 选择 1080℃ 熔样。

1.2.2 熔片时气泡的驱赶

由于海洋沉积物样品有机质含量较高, 在用熔融法制样时, 产生大量气泡, 且很难赶净。经多次试验, 在到达温度熔样机开始摇动后, 立刻加入 40 mg NH₄I 粉末, 则使坩埚内的熔融物流动性变得极好, 在熔样机摇摆时, 能露出坩埚的底部, 便于驱赶气泡。

1.2.3 熔融片的制备

海洋沉积物样品在 120℃ 的烘箱内烘 8 h, 以便除去含量较高的吸附水。

称取烘过的样品 0.4000 g、混合熔剂 4.8000 g 和 1.0 g NH₄NO₃ 放于铂黄 (w_{Pt} 95% + w_{Au} 5%) 合金坩埚中, 搅拌均匀, 放于熔样机上, 在 700℃ 预氧化 2 min, 使还原物充分氧化, 保护铂黄合金坩埚免受腐蚀, 然后升温至 1080℃, 熔融及摇动 5 min, 在摇动开始后加入 40 mg NH₄I, 熔融物立刻变稀, 便于驱动和赶尽气泡, 让熔融物在坩埚中自动成形, 冷却后自动剥离, 制备好的熔融片贴上标签待测。

1.3 标准样品的选择和制备

选用海洋沉积物标样 GBW 07313 ~ GBW 07316、GBW 07333 ~ GBW 07336, 土壤标样 GBW 07407, 岩石标样 GBW 07108 作为校准样品。由于校准样品少, 存在组分含量范围较窄和含量梯度变化较大的缺陷, 因此用这些校准样品按一定比例混合研磨制备人工合成标样作为补充。各组分的含量范围见表 2。

表 2 校准样品中各元素的含量范围

Table 2 Concentration ranges of elements in calibration samples

组分	w _B /%	组分	w _B /%	组分	w _B /10 ⁻⁶
SiO ₂	15.6 ~ 69.13	K ₂ O	0.2 ~ 3.52	Ni	18 ~ 276
Al ₂ O ₃	5.03 ~ 29.26	P ₂ O ₅	0.05 ~ 0.48	Cu	15.3 ~ 424
Fe ₂ O ₃	2.52 ~ 18.82	TiO ₂	0.33 ~ 3.37	V	36 ~ 131
MgO	0.26 ~ 5.18	MnO	0.06 ~ 0.59	Cr	32 ~ 410
CaO	0.16 ~ 35.41	BaO	0.04 ~ 0.49	Zn	45 ~ 160
Na ₂ O	0.08 ~ 4.81				

1.4 基体效应与谱线重叠校正

使用熔融法制样虽然消除了粒度、矿物效应和减少了基体效应, 但由于海洋沉积物中组分的含量变化很大, 仍需进行基体效应校正。所用的数学公式为:

$$C_i = D_i - \sum L_{ik} Z_k + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} Z_j) \tag{1}$$

式(1)中, C_i 为未知样品中分析元素 i 的含量; D_i 为分析元素 i 的校准曲线的截距; L_{ik} 为干扰元素 k 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_k 为干扰元素 k 的含量或计数率; E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率; n 为共存元素的数目; α_{ij} 为基体校正因子; Z_j 为共存元素的含量; i、j 和 k 分别为分析元素、共存元素和干扰元素。

2 结果与讨论

2.1 检出限

根据表 1 中各分析元素的测量时间, 按下式计算检出限 (L_D):

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \tag{2}$$

式(2)中, m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t_b 为背景的计数时间。

由于 I_b 和 m 与样品的基体有关, 不同的样品因组分和含量不同, 散射的背景强度也不同, 因而检出限也不同, 而且 m 还会受到谱线重叠干扰影响。因上述因素, 计算出的元素检出限与实际能报出的结果会有较大差别。为了克服上述缺点, 则选用几个含量接近于检出限的同类标样, 各制备一个样片, 按表 1 的测量条件, 重复测定 12 次, 计算出各标样中含量最低的元素所对应的标准偏差 σ, 以 3 倍标准偏差 3σ 为本法的检出限 (表 3)。采用此法计算出来的检出限与实际能报出的结果基本相同。

表 3 方法的检出限

Table 3 Detection limits of the method

组分	L _D /(μg · g ⁻¹)		组分	L _D /(μg · g ⁻¹)	
	理论值	测定下限		理论值	测定下限
SiO ₂	91.8	810	TiO ₂	14.0	60
Al ₂ O ₃	40.6	330	MnO	5.85	30
Fe ₂ O ₃	12.3	60	BaO	27.4	90
MgO	22.6	180	Ni	2.12	60
CaO	10.4	60	Cu	2.19	30
Na ₂ O	39.4	210	V	2.38	30
K ₂ O	22.5	90	Cr	7.51	60
P ₂ O ₅	5.09	30	Zn	1.83	30

2.2 精密度和准确度

使用熔片法对海洋沉积物标样 GBW 07313 重复制备 12 个样片,按表 1 测量条件分别对 12 个样片进行测量,然后将其中的一片重复测量 12 次,将所得的结果进行统计。由表 4 结果可见,Cu 和 Cr 的精密度(RSD) <6%;绝大多数主、次量组分的 RSD <2%。

本法经海底沉积物 GBW 07313、深海沉积物 GBW 07316 和海洋沉积物 GBW 07335 等国家一级标准物质验证,表 5 结果表明,测定值与标准值相符。

表 4 精密度试验^①
Table 4 Precision test of the method

组分	仪器精密度		方法精密度		组分	仪器精密度		方法精密度	
	\bar{x}	RSD/%	\bar{x}	RSD/%		\bar{x}	RSD/%	\bar{x}	RSD/%
SiO ₂	53.94	0.03	53.59	0.25	TiO ₂	0.66	0.002	0.65	0.003
Al ₂ O ₃	13.77	0.02	13.70	0.08	MnO	0.42	0.001	0.41	0.002
Fe ₂ O ₃	6.42	0.003	6.39	0.03	BaO	0.47	0.003	0.47	0.003
MgO	3.33	0.009	3.31	0.02	Ni	142	1.27	142	1.91
CaO	1.70	0.003	1.68	0.01	Cu	401	1.55	402	5.76
Na ₂ O	4.86	0.01	4.81	0.03	V	100	0.37	100	0.47
K ₂ O	2.96	0.005	2.96	0.02	Cr	62.1	5.01	57.5	5.91
P ₂ O ₅	0.44	0.002	0.44	0.003	Zn	149	1.51	149	1.78

① \bar{x} 为 12 次测定的平均值,质量分数 SiO₂ ~ BaO 为%,Ni ~ Zn 为 10⁻⁶。

表 5 准确度试验^①
Table 5 Accuracy test of the method

组分	GBW 07313		GBW 07316		GBW 07335	
	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法
SiO ₂	53.86	53.83	31.6	31.81	59.6	59.73
Al ₂ O ₃	13.75	13.77	7.7	7.79	13.1	13.07
Fe ₂ O ₃	6.58	6.41	3.81	3.87	5.38	5.24
MgO	3.38	3.33	2.04	2.04	2.51	2.49
CaO	1.71	1.70	22.6	22.71	4.80	4.57
Na ₂ O	4.81	4.83	3.75	3.88	2.35	2.15
K ₂ O	2.95	2.95	1.61	1.62	2.71	2.70
P ₂ O ₅	0.45	0.44	0.33	0.34	0.12	0.12
TiO ₂	0.67	0.66	0.39	0.40	0.72	0.69
MnO	0.43	0.42	0.40	0.40	0.075	0.073
BaO	0.49	0.46	0.28	0.29	0.044	0.041
Ni	150	142	108	116	36	29.4
Cu	424	401	231	248	18	12.3
V	112	99.7	69	82.4	95	93.7
Cr	58.4	60.5	38	39.1	79	69.6
Zn	160	151	142	149	79	71.9

① 表中数据的质量分数 SiO₂ ~ BaO 为%,Ni ~ Zn 为 10⁻⁶。

3 结语

采用混合熔剂制备熔融玻璃片,用 X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中主次量组分,通过理论 α 系数校正基体效应,方法简便、快捷、准确。

在制样过程中,120℃ 烘样 8 h,以便除去含量较高的吸附水。采用 12:1 的熔样比例,控制熔样温度为 1080℃,在熔样机摇动开始后,定量加入 40 ~ 80 mg NH₄I,可以改善熔融物流动性,便于消除气泡,保证熔融片的质量。

4 参考文献

[1] Lee R F, Mcconchie D R. Comprehensive Major and Trace Elements Analysis of Geological Material by X-ray Fluorescence Using Low Dilution Fusion [J]. *X-ray Spectrometry*, 1982, 11 (2):55-63.

[2] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. *岩矿测试*, 2004, 23 (1):19-24.

[3] 陈永君,王亚平,许春雪,等. 少量树木年轮样品的 X 射线荧光光谱分析[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(4):315-319.

[4] 于波,严志远,杨乐山,等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等 36 个主次痕量元素[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1):74-79.

[5] 欧阳伦熬. X 射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主次量组分[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(4):303-306.

[6] 张爱芬,马慧侠,李国会. X 射线荧光光谱法测定铝矿石中主次痕量组分[J]. *岩矿测试*, 2005, 24(4):307-310.

[7] 李国会,卜维,樊守忠,等. 熔融法 X 射线荧光光谱法测定硅酸盐样品中的硫等 20 个元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 1994, 14(1):105-110.

[8] 李国会,王晓红,王毅民. X 射线荧光光谱法测定大洋多金属结核中多种元素[J]. *岩矿测试*, 1998, 17(3):197-201.

[9] 才书林,李洁,郭玉林. 大洋底多金属结核样品中主次微量元素 X 射线荧光光谱测定[J]. *分析试验室*, 1991, 10(5):11-14.

[10] 裴立文,陶光仪,吉昂. 大洋锰结核中主次及痕量元素的 X 射线荧光光谱分析[J]. *分析化学*, 1991, 19(9):1057-1061.

[11] 徐婷婷,张波,张红,等. X 射线荧光光谱法同曲线测定海洋沉积物和陆地地化样品中的 29 个主次痕量元素[J]. *海洋地质动态*, 2007, 23(2):31-36.