

应用能量色散X射线荧光光谱法测定 海洋沉积物Rb、Sr元素的方法研究*

张秀莲 何丽娟

(中国科学院海洋研究所)

刘亚文 马淑兰 韩俊英

(中国科学院高能物理研究所)

能量色散X射线荧光光谱法是一门新的应用技术。其优点是全自动化,分析快速,定性定量准确,并可同时进行多元素的分析。

应用能量色散X射线荧光分析,我们采用粉末压片厚样法对东海海洋沉积物中Rb、Sr元素进行了模拟测试,确定其基体的组成与地质矿产部研制的水系沉积物标准样GDS₁₋₈基本一致,研制成一套适用于分析Rb、Sr的标准样。通过测试,Rb、Sr的分析检测限分别为0.005%和0.002%,相对误差都在10%以下,表明我们所建立的方法是可行的。在目前还没有海洋沉积物Rb、Sr的标准值时,可用这一测试结果作参考值,以解决海洋沉积物Rb、Sr元素的测试问题。这一方法的建立,也为今后进一步探讨中国大陆架海区沉积物中Rb、Sr元素的分布规律提供了一定依据。

一、实验原理与装置

我们使用的样品是厚样,基体效应主要来自试样成分对分析谱线强度的影响。分析谱线的理论公式为:

$$I_A = K_A \cdot C_A \quad (1)$$

式中, I_A 为样品A的强度; K_A 是比例常数; C_A 是样品A的含量。

式(1)表明,在没有基体效应的情况下,分析元素的含量与其谱线强度之间才成线性关系。如 K_A 不是一个常数时,就必须对样品的基体进行校正。我们利用Mo靶的康普顿峰作内标,以克服Rb、Sr的基体效应。为此,我们使用了程序中设置的RATIO比值校

正。其公式为:

$$C = R_1 + R_2 \cdot [I/I_{内}] \quad (2)$$

式中, C 为待测元素的浓度; R_1 为截距; R_2 为斜率; I 为待测元素的强度; $I_{内}$ 为内标元素的强度。

本方法利用标准试样线性拟合,经基体校正后的工作曲线,求出未知样的含量。

实验所用仪器是美国ORTEC公司生产的6110-40型X射线荧光能谱仪。它主要由三个部分组成,即激发源及样品室,多道波高分析器和PDP11/03微型计算机。外围设备有高灵敏度Si/Li半导体探测器,面积为28mm²,利用同位素Fe⁵⁵作激发源,激发能量为5.9KeV,计数1000,Mn K α 线测得分辨率为154eV;小功率双靶(Mo, W) X射线管及三个不同的过滤片(Mo, 空白, Cu)。仪器的飘移小于0.25%,并配有RT-11 PIP ORACL会话程序。

二、实验步骤

(一) 制样

为了探讨海洋沉积物微量元素Rb、Sr的分布特征,我们对东海、冲绳海槽部分样品(Z₁₋₁)进行了模拟,根据它们基体的组成状况,研制了一套适于分析Rb、Sr的标准样。

1. 模拟未知样。首先对地质矿产部的标

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第766号。

本文承赵一阳、袁汉章、杨治家同志提出宝贵意见,蒋孟荣同志绘图,谨此一并致谢。

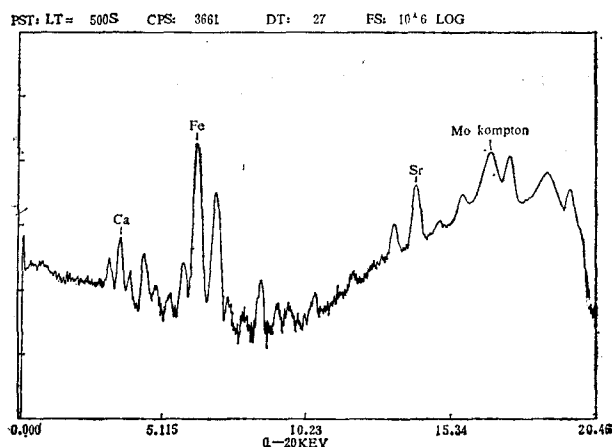


图1 GDS₁样品的主要成分

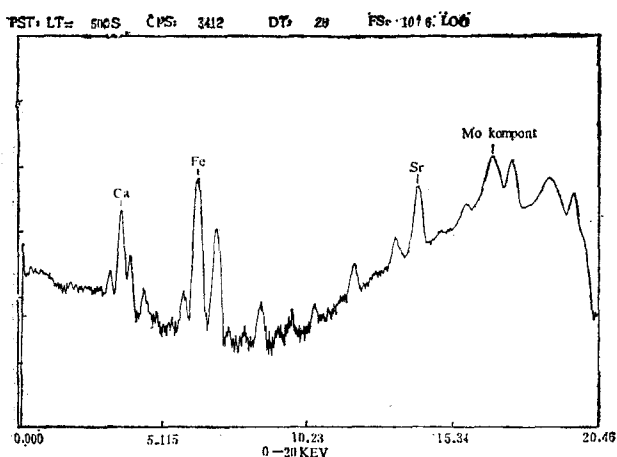


图2 Z₁₋₁样品的主要成分

样(GDS₁)和海洋沉积物样品(Z₁₋₁)进行预处理,模拟定性分析预测。从荧光屏上的能量图显示出主要基体元素: Fe K α 的峰累计数为9863, Ca K α 的峰累计数为505, Mo 靶康普顿峰累计数为15977。经把它们的基体组成

表1 标样的基体成分

氧化物	规格	含量(%)
SiO ₂	99.99%	60
Al ₂ O ₃	分析纯	15
Fe ₂ O ₃	分析纯	10
MgCO ₃	EMK	5
CaO	99.99%	5
Na ₂ CO ₃	EMK	2.5
K ₂ CO ₃	分析纯	2.5

及含量范围与地质矿产部研制的水系沉积物GDS₁₋₈作了比较,两者在含量范围及基体组成方面都是相似的(见图1、2)。

2. 标样的制备。我们在模拟测试未知样的基础上,首先参照桂林冶金地质所的沉积物标样重新加工配制7个标准试样。配制基体成分见表1。

其次,选用适量基体,并加上其他元素的适量成分配制成标样,配制比例见表2。

再次,将混合的试剂称0.95克并加入可溶性淀粉0.95克,在玛瑙乳钵研磨成300目以下的均匀颗粒,接着倒入 ϕ 20mm的压模内,加压8吨,压成总重为1.9克、厚为4mm、 ϕ 20mm的表面光滑又均匀的圆片。

3. 样品的制备。用于测试的样品是东海大陆架区和冲绳海槽的表层样品。样品为湿样,主要由粉砂质粘土或粉砂所组成。制样时,先在低温(50°C)下烘干,磨碎后称0.95克粉样和0.95克淀粉混合后用玛瑙乳钵研磨,用制标样的同一方法加工压制成圆片。

4. 样品重量的选择。我们选用1.9

表2 标样待测元素成分

元素	混合物	规格	含量(%)
Ti	K ₂ TiF ₆	EMK	1.00
Cr	K ₂ CrO ₇	保证纯	0.40
Ni	Ni ₂ O ₃	分析纯	0.20
Ba	BaO	分析纯	0.20
Zn	ZnO	保证纯	0.12
Mn	Mn ₃ O ₄	光谱纯	0.14
Cu	CuO	光谱纯	0.04
Pb	PbO	保证纯	0.04
Zr	ZrO ₂	99.9%	0.06
Co	Co ₂ O ₃	光谱纯	0.06
Ce	CeO ₂	光谱纯	0.04
Rb	RbCl	光谱纯	0.20
Sr	SrCl ₂	分析纯	0.20

克试样是通过饱和和质量厚度试验后求得的。因为X射线激发能是随着元素的原子序数增加而增大的;原子序数越大,需要激发能也要增大。Rb的K α 为13.394KeV, Sr的K α 为14.164 KeV。我们将同一样品分别称出0.5、0.7、0.9、1.0、1.4、2.0克并制成6个样品,在同一测试条件下,用较大的激发能测试。测试结果列于表3。其积分面积与重量之间的关系绘制成图3。

表3 样品重量对应积分面积

重量(克)	0.5	0.7	0.9	1.0	1.4	2.0
Sr的积分面积	16086	18736	19745	27739	29471	29817

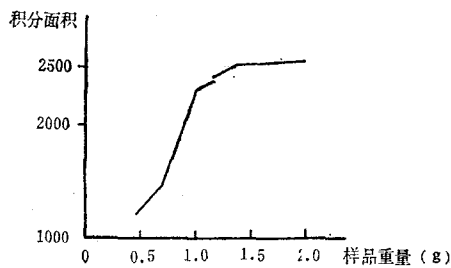


图3 样品重量与积分面积的坐标关系

从图3可以看出,待测元素Sr在1.4克以后,相关曲线成水平直线,表明该点以后已达到饱和和质量厚度。为了扣除制样中的微量损耗,维持样品的足够量,所以我们选的试样重量为1.9克。

(二) 测试条件

选择好匹配条件是分析样品的关键一环。我们从四个方面选择最佳匹配条件。

1. 选用Mo靶和Mo过滤片。因为Mo的K α 峰能量比Rb、Sr能量大且又相近,对Rb、Sr的激发效率也最高,故靶材选用Mo。为了消除管子特征谱线的干扰和抑制靶材中某些杂质的光谱,须选用Mo过滤片。我们选择存储器为1024道,能量范围0—20KeV,每道能量为20eV。

2. 选用管电压45KV、电流30 μ A。管电压及管电流的选择是通过Sr K α 峰在4组不同的电压、电流测得峰计数与背景计数之比求得。

经比较,选择45KV、30 μ A为最好(见表4)。

表4 管电压管电流的选择

管电压、管电流	特征峰计数	背景计数			峰/背
	14.18 KeV	13.74 KeV	14.54 KeV	平均	
40KV 40 μ A	10548	482	643	562.5	18.7
40KV 30 μ A	7913	345	509	427	18.5
45KV 30 μ A	10853	415	577	496	21.9
35KV 35 μ A	6254	309	436	372.5	17.0

3. 选用1000秒的测试时间。测试微量元素时适当地延长时间,就能缩小强度的计数统计误差。强度的计数统计误差的公式为:

$$\Delta I \% = \frac{\sqrt{N+2B}}{N} \times 100 \quad (3)$$

式中, $\Delta I \%$ 为随机计数误差变化的强度误差百分数;N为感兴趣峰的净计数;B为背景计数。

$$I = \frac{N}{t}$$

I为强度;t为获得数据的活时间。为了有效激发Rb、Sr,我们以LT₁标样做了两种测试时间的试验,试验数据见表5。

表5 测试时间的试验数据

元素	时间(秒)	每秒净计数	背景每秒计数	强度的计数统计误差
Rb	1000	190.7358	9.60320	0.4550
	500	187.1062	9.90780	0.6385
Sr	1000	229.3481	14.67190	0.5127
	500	224.1522	15.12390	0.7593

从表5可见,Rb、Sr在1000秒的强度计数统计误差都要比500秒小,故可选用1000秒作为测试时间。

4. 测试Rb、Sr应以它们K α 峰的半高宽作为感兴趣范围。因为它们是相邻的两个峰并处在Mo靶的康普顿峰自然延伸趋势的斜坡上。它们可以选择同一个本底区域(见表6)。

测试条件被设置以后,按照ORACL对话框程序用最小二乘法的线性拟合工作曲线进行分析,由计算机进行数据处理,由打印机打出样

表6 兴趣区与背景区

元素	K α 感兴趣区 (KeV)	背景低能区 (KeV)	背景高能区 (KeV)
Rb	12.26—13.48	11.82—12.32	14.52—14.66
Sr	14.02—14.26	11.82—12.32	14.52—14.66

品的测试结果。

三、实验结果

测试结果表明, Rb、Sr的工作曲线拟合相当好, 它们的线性相关系数分别为0.9996和0.9995, 几乎近似1; 标准刻度误差分别为0.0026和0.0024, 浓度的计数统计平均误差都是0.0003。标样的分析结果见表7、8。

表7 标样Rb的分析结果

标样	每秒 净计数	标准浓度 (%)	计算浓度 (%)	绝对误差	计算统计 误差
LT ₁	190.7358	0.200	0.1984	-0.0016	0.0005
LT ₂	99.1986	0.100	0.1019	0.0019	0.0004
LT ₃	75.1881	0.075	0.0765	0.0015	0.0003
LT ₄	51.3025	0.050	0.0514	0.0014	0.0003
LT ₅	25.6497	0.025	0.0243	-0.0017	0.0002
LT ₆	9.7604	0.010	0.0076	-0.0024	0.0002
LT ₇	-1.3070	0	0.0041	-0.0041	0.0001

表8 标样Sr的分析结果

标样	每秒 净计数	标准浓度 (%)	计算浓度 (%)	绝对误差	计算统计 误差
LT ₁	229.3481	0.200	0.1979	-0.0021	0.0005
LT ₂	119.2052	0.100	0.1009	0.0009	0.0003
LT ₃	93.0602	0.075	0.0779	0.0029	0.0003
LT ₄	63.8273	0.050	0.0521	0.0021	0.0003
LT ₅	33.5656	0.025	0.0255	0.0005	0.0002
LT ₆	14.6738	0.010	0.0088	-0.0012	0.0002
LT ₇	1.0626	0	-0.0032	-0.0032	0.0002

在标准样 Rb、Sr 的工作曲线上, 标定出地质矿产部水系沉积物样 GDS₁、GDS₃、GDS₈的浓度值, 结果与其标准值相比, 误差

比较大, 这个误差就是来自基体效应。为了消除基体的影响, 我们采用 Mo 靶的康普顿散射峰作内标; 经用本计算机带有的 RATIO 比值程序进行校正, 基体效应基本被克服。测得的浓度值与其标准值相比, 相对误差 $\leq 10\%$ 以下(见表9、10)。

表9 校核标样Rb的准确度

参 考 标准样	测试值 (%)	校正后值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)
GDS ₁	0.0092	0.01247	0.0113	10
GDS ₃	0.0050	0.00869	0.0081	7
GDS ₈	0.0148	0.01388	0.0135	2.8

表10 校核标样Sr的准确度

参 考 标准样	测试值 (%)	校正后值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)
GDS ₁	0.0587	0.05121	0.0530	3.4
GDS ₃	0.0065	0.00870	0.0090	3.3
GDS ₈	0.0020	0.00470	0.0051	7.8

由表9、10可知, 微量元素Rb、Sr相对误差 $< 10\%$ 以下, 证明我们研制的标准样及建立的测试方法是完全可行的。现将我们应用该方法测试东海大陆架区及冲绳海槽部分沉积物样的结果列于表11。

从表11看出, Rb 的含量为: 东海内陆架 $>$ 外陆架 $>$ 冲绳海槽。Sr的含量却相反, 即东海内陆架 $<$ 外陆架 $<$ 冲绳海槽。这一变化趋势与大陆架区沉积物分布规律相吻合。

为了证实表11测试结果的可信性, 我们又取3个选自东海(D₄₂₅)、冲绳海槽(Z₁₋₁)样品及地质矿产部水系沉积物标样(GDS₁), 将Rb、Sr重复测试11次。测试结果表明, 其偏差都小于1.9%, 证明精密性是好的(见表12)。

通过对海洋沉积物微量元素Rb、Sr的测试方法研究, 还有以下几点认识:

1. 用Mo靶激发Rb、Sr, 一定要扣除本

表11 东海及冲绳部分沉积样测试结果 (单位: ppm)

含 量 元 素	站 位	东海内陆架区				东海外陆架区				冲绳海槽			
		D ₄₂₅	D ₄₅₆	D ₄₈₈	D ₅₅₄	D ₁₀₅	D ₁₅₇	D ₄₆₀	D ₅₆₀	Z ₁₋₁	Z ₁₋₂	Z ₁₋₃	Z ₁₋₄
Rb		116	140	138	131	101	96	105	93	70	60	76	77
Sr		134	119	121	126	210	339	224	257	572	791	434	547
总计		250	259	259	257	311	435	329	350	642	851	510	624

表12 重 现 性 (单位: ppm)

样 品	元 素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平 均	偏 差 (%)
GDS ₁	Rb	125	126	124	120	122	125	121	124	122	122	121	123	1.60
	Sr	512	507	501	510	504	510	508	516	502	501	508	507	0.95
D ₄₂₅	Rb	116	111	119	118	118	115	116	118	117	116	115	116	1.90
	Sr	134	133	136	138	139	135	138	135	135	139	136	136	1.50
Z ₁₋₁	Rb	70	73	72	72	73	72	74	72	72	71	73	72	1.50
	Sr	572	580	586	585	587	589	591	555	582	577	580	582	1.00

底。

2. 若Rb、Sr的含量小于50ppm时, 测试时间要适当增加。

3. 仪器开机1小时后, 要重复测试浓度偏差, 使仪器漂移保持在小于0.25%以内。

4. 实验结果证实东海大陆架区沉积物中Rb、Sr的含量与中国大陆的岩石样Rb、Sr含量十分相近。

主要参考文献

- [1] 陈远盘, 1981. 理化检验化学手册. 第一机械工业部上海材料研究所出版社, 第33页。
- [2] 张家骅等, 1981. 放射性同位素X射线荧光分析. 原子能出版社, 第132—156页。
- [3] Kazuko Matsumoto and Keiichiro Fuwa., 1979. Analytical Chemistry 51 (14): 2355—2358.

MEASUREMENT OF TRACE ELEMENTS Rb AND Sr IN OCEANIC SEDIMENT BY ENERGY-DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Zhang Xiulian and He Lijuan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Liu Yawin, Ma Shulan and Han Junying

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

Abstract

In this paper, Energy-dispersive X-ray fluorescence Spectrometry and thick compressed powder sample slice were used for an analogous test to measure trace element Rb and Sr in oceanic sediment in the East China Sea. The matrix of the sample has been determined and the standard sample for analysing elements Rb and Sr has been prepared. The results of measurement are as follows: The measuring limits of concentration of elements Rb and Sr are 0.005% and 0.002% respectively. The relative error for each element is less than 10% and the relative deviation is less than 1.9%. This method provides some bases for resolving the distribution of elements Rb, Sr in oceanic sediment in continental shelf of the China Sea.