

海洋沉积物中Cu、Zn、Pb、Ba的能量色散X射线荧光光谱测定*

张秀莲 何丽娟

(中国科学院海洋研究所)

能量色散X射线荧光光谱仪是一种较为先进的化学分析仪器。我们应用此仪器,采用谱线背景作内标的方法对海洋沉积物中的Cu、Zn、Pb、Ba元素进行了测定,结果比较令人满意。本方法的准确度要优于重量法、比色法,与原子吸收法相比,本法不需要经过萃取分离处理样品,方法简便、快速。因此,本方法适用于大批量样品和多元素的快速测量。

一、实验部分

(一) 仪器装置

使用美国ORTEC公司生产的6110-40型X射线荧光光谱仪。仪器内装有Si/Li半导体探测器、多道分析器及LSI-11微处理机,使用RT-11系统软件控制,配有810型宽行打印机及7010B型X-Y描绘仪。

(二) 测量步骤

1. 实验原理: 我们所分析的海洋沉积物

属硅酸盐样品,硅酸盐的主要成份是轻元素。被分析元素Cu、Zn、Pb、Ba与Fe吸收边之间没有主要元素存在,故选择无干扰能量区11.32—11.50keV为Cu、Zn、Pb的背景内标区;Ba的能级远离Cu、Zn、Pb,我们选择靠近它且不存在干扰的能量区32.64—33.04keV为Ba的背景内标区。它们都符合 $I_B \propto \frac{1}{\mu}$ 关系^[1],故可作校正基体效应的一种手段。补偿基体效应的公式为:

$$C_i = R_1 + R_2 * (I_i / I_B)$$

式中, C_i 为分析元素的浓度, R_1 为斜率, R_2 为截距, I_i 为分析元素的强度, I_B 为谱线背景作内标的强度。

2. 测量条件: 在分析Cu、Zn、Pb、Ba元素时, $Cu_{K\alpha}$ 、 $Zn_{K\alpha}$ 、 $Pb_{L\beta}$ 的激发能比较接近,分布范围是8.980—15.870keV,而Ba元素的激发能为37.410keV。我们按此能级范围,

选择了以下两种测量条件。

第一,在测量Cu、Zn、Pb时,以Zn元素为例选择了管电压、管电流(表1)。从表1可见,峰背比值较高的一组是40kV、40 μ A,我们由此确定40kV、40 μ A为较理想的

表1 Cu、Zn、Pb的管电压、管电流选择

管电压、管电流	Zn _{Kα} 峰计数	背景计数				峰/背
	8.59keV	8.40keV	9.04keV	平均		
40kV 40 μ A	1409	102	42	72		19.57
40kV 30 μ A	1079	88	25	56.5		19.04
45kV 30 μ A	1406	114	46	80		17.58
35kV 35 μ A	806	68	21	44.5		18.11

表2 Cu、Zn、Pb的测量条件

阳极靶	过滤片	能量道数	能量区 (keV)	每道能量 (eV/cH)	光路	时间 (秒)
Mo	Mo	1024	0—40	20	空气	500

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第995号。

本文承袁汉章、赵一阳、吴景阳同志提出宝贵意见;蒋孟荣同志绘图,谨此致谢。

管电压、管电流, 其它分析条件见表2。

第二, 在测量Ba元素时, 考虑到管电压应是激发电压的2—3倍, 而本仪器允许最大电

表3 Ba的管电压选择

浓度 (ppm)	电 压	50kV	46kV
样 品			
A ₄₅₁		317	452
A ₄₅₂		635	670
A ₃₈₇₀		262	332
相关系数(r)		0.9486	0.7528

表4 Ba的测量条件

管电压 (kV)	管电流 (μ A)	阳极靶	过滤片	能量道数	能量区 (keV)	每道能量 (eV/cH)	光路	时间 (秒)
50	70	Mo	Mo	1024	0—40	40	空气	500

压为50kV, 我们做了两次管电压的测试比较(见表3), 确定50kV为管电压, 与之相应的测量条件见表4。

分析线的选择一般要选择强度最大、干扰最小¹⁾。对此, 我们把待分析元素Cu、Zn、Pb、Ba的特征峰和背景内标能量区作了以下选取:

$\text{Cu}_{K\alpha} = 7.96\text{--}8.10\text{keV}$;

$\text{Zn}_{K\alpha} = 8.54\text{--}8.70\text{keV}$;

$\text{Pb}_{L\beta} = 12.52\text{--}12.68\text{keV}$;

$\text{Ba}_{K\alpha} = 31.88\text{--}32.28\text{keV}$;

$\text{B}_{\text{Cu, Zn, Pb}} = 11.32\text{--}11.52\text{keV}$;

$\text{B}_{\text{Ba}} = 32.64\text{--}33.04\text{keV}$ 。

3. 样品的制备: 把渤海沉积物粘土样品置于105℃烘干, 磨碎; 称试样和淀粉各1克混合在玛瑙乳钵研磨至300目; 倒入 $\phi 20\text{mm}$ 的压模内, 加压120kg/cm², 压成 $\phi 20\text{mm}$ 表面光滑的圆片, 放入干燥器内备用。

4. 工作曲线的绘制: 我们用地质矿产部的地球化学水系沉积物GSD₁₋₈样品, 按测量条件进行分析, 所得的X射线强度对元素的百分含量作工作曲线图。以Cu、Zn、Pb为一组绘制成工作曲线(见图1); 以Ba为另一组绘

制的工作曲线见图2。工作曲线的相关系数r分别为: $r_{\text{Cu}} = 0.9836$; $r_{\text{Zn}} = 0.9884$; $r_{\text{Pb}} = 0.9253$; $r_{\text{Ba}} = 0.9486$ 。相关系数r值达到了0.92以上, 几乎呈线性关系。

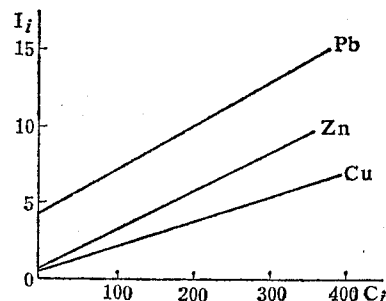


图1 Cu、Zn、Pb工作曲线

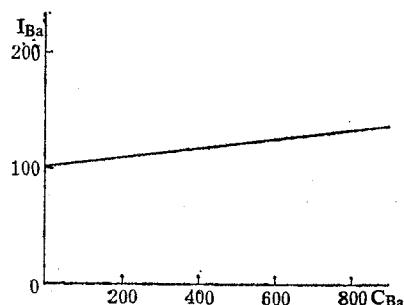


图2 Ba工作曲线

二、结果和讨论

(一) 补偿基体效应的校正

为克服基体效应, 我们分别将分析元素以背景为内标的比值校正, 校正后的工作曲线见图3—4。

经校正后的Cu、Zn、Pb、Ba的标准刻度误差显然比校正前大大降低了, 误差对比见表5。

(二) 准确度

为了检验本方法的准确度, 我们同原子吸收法^[2], 以及同直读光谱法进行了对照, 结果见表6, 7。

从表6, 7可见, Cu的相对误差<16%。

1) 袁汉章、闻宣梅、张虎云、王文爽、王少林、李明洁, 1981. X荧光光谱法在有色金属分析中的应用(华北地区有色冶金分析第一次年会资料)。

表5 标准刻度误差对比 (ppm)

Cu		Zn		Pb		Ba	
校正前	校正后	校正前	校正后	校正前	校正后	校正前	校正后
20	9	11	5	41	21	81	25

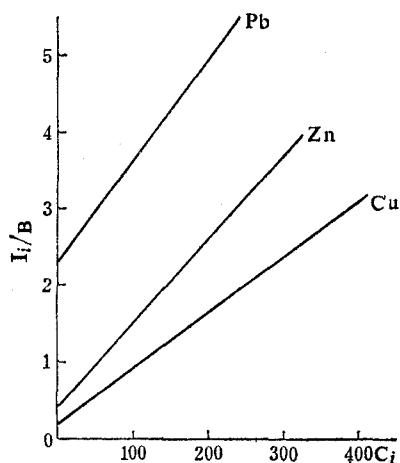


图3 Cu、Zn、Pb校正后曲线

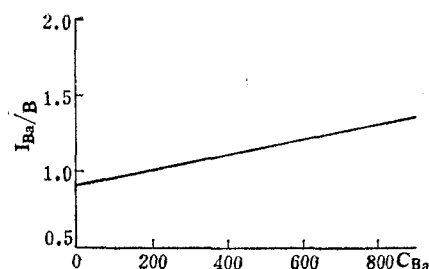


图4 Ba校正后曲线

Zn的相对误差 $<12\%$ 。Pb的含量与最低测量下限相近时,误差就会大一些,如样品P₇中含量仅有16ppm,相对误差达25%,这应该是允许的。Ba的相对误差 $<17\%$ 。

(三) 精密度

我们把渤海沉积物样品P₂、P₄、P₇及管理样土₃、A₄₅₂分别测量11次,精密度较好(表8)。

(四) 讨论

1. Pb和Ba的背景都很高,特征峰很小(见图5, 6),测量的难度比较大,在测量Ba时,因为Pb_{Lα}线与As_{Kα}线完全重叠,不易

表6 Cu、Zn、Pb分析值对比

浓 度 样 品	元 素	Cu			Zn			Pb		
		原子吸收	本 法	相对误差	原子吸收	本 法	相对误差	原子吸收	本 法	相对误差
		(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(%)
P ₂		40	42	3	102	90	12	38	34	11
P ₃		36	30	16	93	88	5.3	39	32	17
P ₄		27	29	7.4	96	96	0	29	33	14
P ₇		34	39	14.7	100	97	3	16	12	25

表7 Ba分析值对比

浓 度 样 品	元 素	Ba		
		直读光谱	本 法	相对误差
		(ppm)	(ppm)	(%)
A ₄₅₁		380	317	17
A ₄₅₂		600	636	6
A ₃₈₇₀		244	262	7
A ₁₀₆₀		300	329	10

剥谱,我们只能选用Pb_{Lβ}谱线。此峰比较小,背景却比较高,特征峰能量区的选择对Pb的

浓度值影响很大;若选得稍不适当,浓度值就会出现负值,也就是说Pb的特征峰谱线全部被背景区所淹没。对于Pb的检出限,我们用

$$L \cdot L \cdot D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{N_B}{T}} \text{ 公式推算为 } 5\text{ppm}, \text{ 而}$$

理想的最低测量下限至小也要2—3倍于此值,即10—15ppm。经多次试验,我们选12.52—12.68keV为Pb的特征峰能量区。这样,即使是接近测量限的16ppm也不至于产生负值(P₇为例),从而达到允许的误差值。在测量Ba时,我们选Ba_{Kα}谱线作为分析线;此峰没

表8 重现性 (ppm)

样品	元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均	均方 偏差 (%)
P ₂	Cu	31	42	38	45	41	41	39	35	41	38	38	39	3.70
土 ₃	Cu	36	40	47	43	46	40	44	46	51	50	45	44	4.47
P ₄	Zn	92	97	99	104	105	104	96	105	105	101	101	101	4.38
土 ₃	Zn	89	96	92	92	99	87	96	95	97	100	95	94	4.03
P ₇	Pb	11	10	12	18	13	15	16	11	22	17	15	15	3.65
土 ₃	Pb	26	37	29	31	45	23	32	37	38	47	40	35	7.42
P ₇	Ba	552	573	593	545	544	578	600	586	521	556	588	566	24.92
A ₄₅₂	Ba	653	618	612	661	602	670	626	628	624	648	662	637	22.91

含量在300 ppm以上, 误差值仍在17%以下, 这是仪器管电压不足所致。

2. 背景内标的选取应考虑两个方面。一是靠分析元素近一些, 这样做有利于克服基体效应。二是背景区选取的能量道数与分析元素特征峰的能量道数要尽可能一致。若选取的能量道数差异太大, 就会影响分析结果。

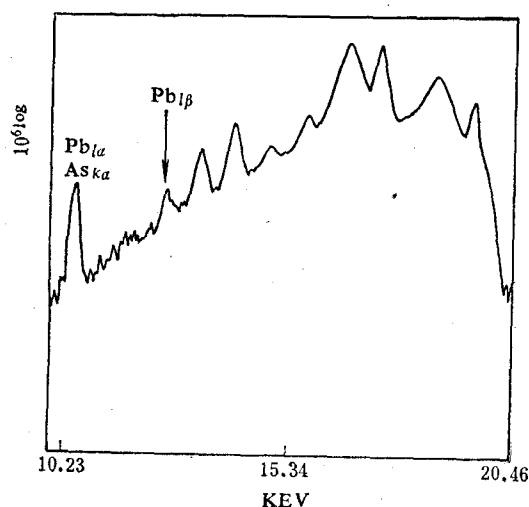


图5 Pb特征峰

有重叠干扰且本底比较平滑对称, 较之Ba_{Lα}谱线易测。但是Ba的激发能为31.00keV, 它所需要的激发电压应是激发能的2—3倍, 也就是要求管电压最小也应是60kV。由于本仪器的最大管电压只有50kV, 所以尽管试样中Ba的

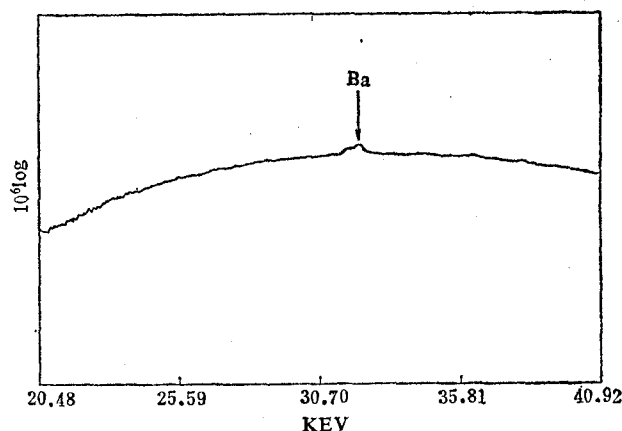


图6 Ba特征峰

3. 本方法具有简便、快速、准确等优点。

参 考 文 献

- [1] 谢忠信、赵宗铃、张玉斌、陈远盘、鄂梁恒, 1982. X射线光谱分析. 科学出版社, 第280—298页。
- [2] 吴景阳、李云飞、张湘君, 1982. 海洋沉积物中铁、锰、锌、铬、铜、镍、钴、铅和镉的原子吸收测定. 海洋学报 4 (1): 43—48。

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS Cu, Zn, Pb AND Ba IN OCEANIC SEDIMENT BY ENERGY-DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Zhang Xiulian and He Lijuan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

In this paper, energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry with thick compressed powder sample slice was used for an analogous test to measure trace elements Cu, Zn, Pb and Ba in oceanic sediments. Based on energy trace range of elements Cu, Zn, Pb and Ba, two measuring conditions were selected and the matrix of samples were determined at the same time. The ratio of background was used as internal standard. The results of measurement are satisfactory. The method is simple and readily adaptable to prompt determination for large numbers samples and multi-elements.