

X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中的 41 种元素及氧化物

孙 萱, 宋金明, 温廷宇, 刘 瑶

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 海洋沉积物样品具有盐分含量高、吸水性强、基体复杂、不同元素浓度差异悬殊等特点, 其元素定量分析无论在样品前处理以及分析测试方法都有不少问题。特别是常微量元素很难用同一种方法进行测定, 波长色散 X 射线荧光光谱可以很好的解决这一难题。因此, 本文构建了粉末压片制样波长色散 X 射线荧光光谱法直接测定海洋沉积物样品中 41 种元素或其氧化物(Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P 、 S 、 Cl 、 K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 As 、 Br 、 Rb 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Cd 、 Sn 、 Sb 、 Ba 、 La 、 Hf 、 W 、 Pb 、 Bi 、 Ce 、 Nd 、 Th 、 U)的方法。样品在 30 t 的压力下保压 30 s, 制备的样片坚固光滑、吸潮性小。针对海洋地质样品的多样性, 通过多种校准标准品拟合曲线进行测量, 降低了检出限, 优化了测量条件。用经验系数、理论 α 系数与经验系数相结合和康普顿散射内标法校正元素间的基体效应。对土壤成分标准物质 GBW07408 和海洋沉积物成分标准物质 GBW07315 进行精密度考察, 大部分元素的方法精密度提高至 0.16%~3.87%, 绝大多数主次痕量元素的测量精密度(RSD)小于 4%, 方法检出限为 0.8~220 $\mu\text{g/g}$ 。对渤海湾三个站位沉积物样品 41 种元素或其氧化物测定, 结果表明, 测定方法的重复性好, 经国家一级标准物质验证, 表明方法准确可靠, 能满足日常分析要求。该方法对水系沉积物、土壤等陆地地化样品同样适用。

关键词: 波长色散 X 射线荧光光谱法; 粉末压片制样; 主次痕量元素; 基体效应; 海洋沉积物

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2018)04-0079-10

DOI: 10.11759/hyxx20171207001

沉积物是海洋环境物质的最终归宿, 其组分可参与海洋生态系统的物质循环, 通常由硅质碎屑、碳酸盐、钙质生物和硅质生物等沉积物组成。沉积物化学成分复杂, 含有多种常量和微量元素, 通过对其元素含量、元素组合、分布及其赋存状态的测定分析, 对揭示海洋沉积物的化学组成、循环作用和化学演变研究, 探明元素的迁移转化过程、元素的分散与富集规律、沉积物的物质来源具有重要意义, 同时对寻找和评价海洋沉积矿产有指导作用, 还可以对海洋环境保护提供科学依据^[1-9]。近年来随着我国海洋科学研究的不断深入, 海洋矿产资源勘探与开发、海洋环境监控、海底环境科学研究的持续发展, 海洋沉积物中的主次痕量组分的分析备受关注。

由于海洋沉积环境调查具有调查海域广、样品量大、检测项目多、分析精度要求高等特点, 传统的以手工方法为主的海洋沉积物样品分析测试方法已经很难满足海洋地质工作发展的需要。目前海洋沉积物中主次痕量组分的测定主要采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以及原子荧光光谱法(AFS)、原子吸收分

光光度法(AAS)^[10-14], 使用这些方法测定同一样品中 40 余种元素至少使用 5 种以上的样品消解方法, 即使几组样品前处理同时进行也至少需要 1 天时间, 而且使用硝酸、高氯酸等强酸, 大量的化学试剂的使用是环境污染的潜在威胁。同时受线性范围的限制, 高含量样品还须进行稀释才能测定, 导致误差的增加。这些方法存在着流程长、劳动强度大、速度慢而不适合大批量样品的多元素同时测定等缺点。X 射线荧光光谱法(XRF)是根据原子在 X 射线的能量作用下受到激发, 从而发射出特征谱线这一原理,

收稿日期: 2017-12-07; 修回日期: 2018-03-05

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(Y5KY01101L); 山东省-国家基金委联合基金(U1606404); 青岛国家海洋实验室深海预研专项(2016ASKJ14)

[Foundation: Technology Innovation Project of the Instrument and Equipment of the CAS, No. Y5KY01101L; the National Natural Science Foundation of China-Shandong Joint Fund, No.U1606404; the Preliminary Deep Sea Research Project of Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, No. 2016ASKJ14]

作者简介: 孙萱(1983-), 女, 山东青岛人, 工程师, 硕士, 主要从事 X 射线荧光光谱的方法开发研究, 电话: 0532-82873867, E-mail: sunxuan@ qdio.ac.cn, 宋金明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn.

将物质发射出的特征谱线进行收集、分析,实现对物质中的元素的定性、定量分析的一种现代仪器分析方法。具有制样简单、非破坏性、分析速度快、重现性好等特点,适用于各类固体中主次痕量元素同时测定,广泛应用于地质、冶金、环境样品的分析^[15-18]。张立新等^[19]采用X射线荧光光谱法分析铁矿石中19种组分,通过标准物质、光谱纯物质、人工合成样品及化学定值样品制作校准曲线并进行分段回归。对铁矿石样品进行精密度试验考察,各组分测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)在0.13%~7.7%。李小莉等^[20]建立了粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素的方法,对土壤、水系沉积物和岩石标准样品进行分析,测定值和认定值一致。徐婷婷等^[21-22]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。采用粉末压片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,通过多种校准样品拟合同曲线测量,方法简便、灵敏、准确,检出限低,显著改善了 Cl 、 As 等元素的检测范围。

利用XRF分析海洋沉积物样品的制样方法主要有粉末压片法和玻璃熔融法两种。在样品制作上,粉末压片法制样简单、耗时较少、利于批量制样、分析成本低,在日常的检测工作中应用广泛。而玻璃熔融法整个制作过程较复杂、耗时较长、不易形成高质量的玻璃片、实验成本较高,多用于常量元素的高精度测量。

本文采用粉末压片法制备分析样片,用土壤、水系沉积物、海洋沉积物等标准物质共同建立分析曲线、通过优化仪器工作参数条件,讨论了背景扣除、谱线重叠以及基体效应的校正等问题,建立了波长色散X射线荧光光谱法(WDXRF)同时测定海洋沉积物中 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P 、 S 、 Cl 、 K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Sc 、 Ti 、 V 等41种元素或其氧化物含量的方法,经国家一级标准物质分析验证,结果令人满意。方法简便、灵敏、准确,检出限低,可以满足大批量海洋地质类样品的多元素分析要求。

1 材料和方法

1.1 实验仪器及测量条件

S8 Tiger 波长色散X射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司),超薄铍端窗(75 μm)超尖锐铍靶X射线光管,

SPECTRA plus 定量分析软件, ECW-8FF 循环冷却水系统(洛阳森谱特电气设备有限公司), AP-40T 压样机(洛阳森谱特电气设备有限公司), GM-S 振动磨(洛阳森谱特电气设备有限公司), 硼酸(分析纯, 国药集团有限公司)。

海洋沉积物样品主量元素质量分数变化范围很大,例如 SiO_2 为5.05%~65%, CaO 为0.24%~54%, 次痕量元素间的差别也很大(10^{-6} 到 10^{-2})。为了对样品中的41种元素进行测量,必须对各元素的分析条件(包括元素的激发、分析的特征谱线、背景位置、干扰谱线、准直器、探测器的脉冲高度分布PHA)作仔细的选择^[23-25]。对于主量元素,仪器SPECTRA plus软件会根据各元素在标样中的最大含量,自动选择适合的分析条件。在优化分析条件时,只需根据软件提供的分析条件作一些细小变化。对于主量元素主要考虑以下2点:(1)最高计数率不要超过1500 kcps;(2)PHA会出现pile-up(堆积),要将PHA的窗口打开一些。在测试条件的选取上,痕量元素的测试条件尤为突出。痕量元素分析线左右无干扰时,直接采用衰减器和粗准直器来提高该元素的分析灵敏度;痕量元素分析线左右存在较弱的干扰时,适当延长测试时间,并根据测试元素的含量范围和性质适当调整仪器相关工作条件,来提高荧光强度和峰背比,确保测试结果的稳定性和重现性;痕量元素分析线左右存在较强的干扰时,直接采用SPECTRA plus定量分析软件智能提供的测试参数,通过多个标准样品谱图的扫描,选取最佳背景位置对谱峰进行背景校正。各元素的仪器分析条件见表1。

1.2 样品制备

将采集的海洋沉积物样品用研磨机粉碎,研磨时采用碳化钨磨样罐,转速为850 r/min,碎样时间3 min。海洋沉积物样品粒度细并含有较高的氯化物和结晶水,易吸收水分,在105℃烘干样品,水分不易除去。经试验需把粉碎后的样品在120℃的烘箱内烘8小时,取出后置于干燥器内冷却至室温,称取5 g粒径小于0.075 mm的试样放入模具中,均匀放入硼酸粉末镶边垫底,由于硼酸对X射线荧光没有吸收不参与分析仅作为镶边垫底的材料,所以对硼酸的纯度、粒度和用量没有要求。压力为30 t,保压30 s,减压取出。试样片表面应光滑,无裂纹。制成外径为40 mm、内径为32 mm的样片,于样片背面写上编号,放入干燥器中待测。

表 1 XRF 仪器分析条件

Tab. 1 Analysis of the working conditions of elements by XRF instrument

元素	分析线	分析晶体	准直器/ μm	探测器	电压/kV	电流/mA	$2\theta/(\circ)$		PHA	
							峰值	背景	LL	UL
Na	K α	XS-55	0.46	Gas	30	120	24.822		40	250
Mg	K α	XS-55	0.46	Gas	30	120	20.634	22.778	40	160
Al	K α	PET	0.23	Gas	30	100	144.563		40	250
Si	K α	PET	0.23	Gas	30	40	108.990		40	250
P	K α	PET	0.46	Gas	30	120	89.406	93.158	50	150
S	K α	PET	0.46	Gas	30	80	75.729	79.628	50	150
Cl	K α	PET	0.46	Gas	30	120	65.440	67.012	50	150
K	K α	LiF200	0.46	Gas	50	120	136.660		40	250
Ca	K α	LiF200	0.46	Gas	50	20	113.109		40	250
Sc	K α	LiF200	0.23	Gas	50	120	97.716	96.300	50	150
Ti	K α	LiF200	0.23	Gas	50	120	86.144		50	150
V	K α	LiF200	0.23	Gas	50	120	76.944	78.251	50	150
Cr	K α	LiF200	0.46	Sci	60	120	69.358	70.996	50	150
Mn	K α	LiF200	0.46	Sci	60	120	62.990	65.118	50	150
Fe	K α	LiF200	0.23	Sci	60	5	57.519		50	150
Co	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	52.747	54.507	50	150
Ni	K α	LiF200	0.46	Sci	60	120	48.684	49.866	50	150
Cu	K α	LiF200	0.46	Sci	60	120	45.041	46.855	50	150
Zn	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	41.796	42.532	50	150
Ga	K α	LiF200	0.46	Sci	60	120	38.981	39.580	50	150
As	K α	LiF200	0.46	Sci	60	120	33.985	32.4	50	150
Br	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	29.965	29.3	50	150
Rb	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	26.617	24.500	50	150
Sr	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	25.150	24.500	50	150
Y	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	23.767	24.650	50	150
Zr	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	22.541	24.600	50	150
Nb	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	21.381	24.500	50	150
Mo	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	20.338	24.500	50	150
Cd	K α	LiF200	0.46	Sci	60	120	15.322	17.347	50	150
Sn	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	14.033	14.950	50	150
Sb	K α	LiF200	0.23	Sci	60	120	13.475	14.950	50	150
Ba	L α 1	LiF200	0.23	Gas	50	120	87.164	89.260	50	150
La	L α 1	LiF200	0.46	Gas	50	120	82.968	84.458	50	150
Ce	L α 1	LiF200	0.46	Gas	50	120	79.221	81.960	50	150
Nd	L β 1	LiF200	0.46	Sci	60	120	65.141	65.849	50	150
Hf	L α 1	LiF200	0.23	Sci	60	120	45.900	46.802	50	150
W	L α 1	LiF200	0.23	Sci	60	120	43.026	44.300	50	150
Pb	L β 1	LiF200	0.23	Sci	60	120	28.254	28.810	50	150
Bi	L α 1	LiF200	0.23	Sci	60	120	33.007	32.537	50	150
Th	L α 1	LiF200	0.23	Sci	60	120	27.398	29.510	50	150
U	L α 1	LiF200	0.23	Sci	60	120	26.148	29.513	50	150

注: PHA 为探测器脉冲高度分布, LL 为分析下限, UL 为分析上限。

1.3 校准样品的选择

对于压片制样的粉末样品,矿物效应和基体效应是产生分析误差的主要来源,为了减少这些效应的影响,所选择的校准样品应与待分析样品具有相似的类型,即在结构、矿物组成、粒度和化学组成上要相似,而且校准样品中各元素应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。但由于海洋沉积物校准样品较少,且元素的含量范围又窄,需要选择基体相近的土壤和水系沉积物校准样品来扩大标准曲线的范围。选用的国家一级标准物质有 36 个:水系沉

积物成分标准物质 GBW07309、GBW07310、GBW07312、GBW07318、GBW07307a、GBW07308a、GBW07358~GBW07361、GBW07363~GBW07366,土壤成分标准物质 GBW07405、GBW07407、GBW07408、GBW07423、GBW07426、GBW07428、GBW07446、GBW07447、GBW07449~GBW07457,海洋沉积物成分标准物质 GBW07314、GBW07315、GBW07316、GBW07333、GBW07334 制备标准工作曲线,这套校准样品基本上覆盖了海、陆地化样品中各元素的含量范围,其中各元素含量范围见表 2。

表 2 校准样品中各元素的含量范围

Tab. 2 Concentration range for elements in calibration samples

组分	含量范围/%	组分	含量范围/(μg/g)	组分	含量范围/(μg/g)	组分	含量范围/(μg/g)	组分	含量范围/(μg/g)
Na ₂ O	0.08~8.99	P	221~1150	Ni	3~276	Zr	71~524	W	0.7~126
MgO	0.18~4.66	S	66~27000	Cu	3.9~1230	Nb	5.1~72	Pb	14~636
Al ₂ O ₃	9.3~29.26	Cl	2.4~40000	Zn	19~874	Mo	0.4~8.4	Bi	0.2~50
SiO ₂	32.69~77.42	Sc	2.1~28	Ga	10.8~39	Cd	0.1~4.8	Ce	24~109
K ₂ O	0.2~4.31	Ti	1510~20200	As	2.4~304	Sn	1~370	Nd	8.9~75
CaO	0.1~18.25	V	28~245	Br	0.8~98.2	Sb	0.2~35	Th	4.1~23.3
Fe ₂ O ₃	1.79~18.76	Cr	21~410	Rb	16~408	Ba	180~3100	U	1.1~9.1
		Mn	290~4569	Sr	24~577	La	11.8~62		
		Co	4.4~97	Y	7~98	Hf	2.7~13.6		

1.4 谱线重叠干扰和基体校正

基体效应是 X 射线荧光分析需要解决的主要问题之一,一般用经验 α 系数法、理论 α 系数法和经验 α 系数相结合及散射线内标法来校正。实验采用以下方法进行基体效应校正:

$$C_i = S(I_i + \beta_{ij} I_k)(1 + \sum \alpha_{ij} C_j) + b \quad (1)$$

式(1)中, C_i 、 C_j 为测量元素和影响元素浓度; S 、 b 为校准曲线的斜率和截距; I_i 为测量元素的 X 射线荧光强度; β_{ij} 为谱线重叠校正系数; I_k 为重叠谱线的理论计算强度; α_{ij} 为经验 α 系数或变动的理论 α 系数。

α 系数校正是校正元素间的吸收增强效应, α 系数的计算方式有两种: (1) 经验 α 系数, 是根据数学回归得到的, 计算 1 个 α 系数要求有三个标准样品做支持。 (2) 理论 α 系数, 是根据元素之间影响的一些物理参数计算的, 和标样数量无关。理论 α 系数是校正元素间吸收增强效应的最有效的方法, 但不能校正颗粒效应和矿物效应、经验 α 系数校正方法可部分校正颗粒效应和矿物效应的影响。因此对于原子序数较小的 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、S、P、Cl, 其元素

间的吸收增强效应较小, 而颗粒效应较严重, 应采用经验 α 系数校正基体效应。对于微量元素, 采用变化的理论 α 系数校正方法。对于常量元素, 如果含量范围宽, 用变化的理论 α 系数校正方法; 如果含量范围窄, 采用固定的理论 α 系数校正方法。对于样品中的 Mo、Sn、Sb 元素, 则以 Rh 的 Compton 线作内标, 校正其他元素对其影响。

谱线重叠干扰校正, 用多个标样, 由方程(1)通过线性回归求得各元素的谱线重叠干扰校正系数。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

测试方法检出限 LD 与分析空白值、精密度、灵敏度密切相关, 它是分析方法的一个综合性重要计量参数。由于理论检出限与测量时间的选取和样品的基体相关。一般情况下, 测量时间越长检出限越低; 不同的样品因其组分和含量不同, 散射的背景强度、分析元素的灵敏度都会发生变化, 因而检出限也不同。简单地套用 X 射线的理论检出限的计算公式(2)计算出来的检出

限偏低,与实际检出限可能会有较大差异^[26]。

$$L_D = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式(2)中, L_D 为方法检出限($\mu\text{g/g}$); S 为灵敏度($\text{cps}/(\mu\text{g/g})$); I_b 为背景计数率(cps); t_b 为背景测量时间(s)。

为了克服该缺点,按照本方法制定的分析步骤,选用标准曲线中各元素含量低的标准物质用粉末压片法各制备一个样片,按表 1 的测量条件重复测量 10 次,然后进行统计,计算出每个标样中含量最低的元素所对应的标准偏差(σ),将其乘以 3 即为本法的检出限(见表 3)。

表 3 组分的检出限

Tab. 3 Detection limits of the components

组分	$L_D/(\mu\text{g/g})$		组分	$L_D/(\mu\text{g/g})$	
	理论值	实测值		理论值	实测值
Na ₂ O	28	150	Br	0.4	1.0
MgO	27	150	Rb	0.8	1.6
Al ₂ O ₃	18	200	Sr	0.7	2.5
SiO ₂	18	220	Y	0.7	1.0
K ₂ O	16	200	Zr	0.8	1.5
CaO	15	120	Nb	0.6	1.3
Fe ₂ O ₃	12	120	Mo	0.6	1.2
P	2.6	11.0	Cd	0.7	1.5
S	2.3	18.0	Sn	0.8	1.5
Cl	6.0	15.0	Sb	1.1	1.9
Ti	2.1	8.0	Ba	7.0	13.7
V	1.1	4.5	La	4.3	9.6
Cr	1.6	3.6	Ce	2.0	11.1
Mn	1.4	6.0	Nd	0.8	7.8
Sc	1.0	1.5	Hf	0.4	0.9
Co	1.0	1.4	W	1.3	1.8
Ni	0.4	1.2	Pb	1.0	1.9
Cu	0.3	0.8	Bi	1.0	1.5
Zn	0.7	2.0	Th	1.1	1.5
Ga	0.6	1.5	U	0.2	0.8
As	0.6	1.1			

2.2 测定的精密度

使用粉末压片法,对土壤成分标准物质 GBW07408 和海洋沉积物成分标准物 GBW07315 按表 1 的测量条件分别重复测量 12 次,将所得的结果进行统计。由表 4 的数据可知,元素 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P、S、Cl、K₂O、CaO、Fe₂O₃、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Br、Rb、Sr、

表 4 方法的精密度($n=12$)

Tab. 4 Precision test of the method

组分	GBW07315		GBW07408	
	$\bar{x}$	RSD/%	$\bar{x}$	RSD/%
Na ₂ O	4.56	1.05	1.74	0.28
MgO	3.08	0.50	2.37	0.62
Al ₂ O ₃	11.3	0.81	12.2	0.33
SiO ₂	50.6	0.56	58.7	0.36
K ₂ O	2.35	0.13	2.39	0.42
CaO	5.91	0.49	8.29	0.18
Fe ₂ O ₃	6.06	0.16	4.45	0.39
P	2093	1.33	767.2	0.60
S	2543	3.50	120.7	3.16
Cl	37504	3.87	65.6	2.44
Sc	23.55	4.83	11.8	3.34
Ti	3566	0.72	3826	0.22
V	98.4	1.21	80.5	0.79
Cr	55.6	0.32	66.8	0.30
Mn	4437	0.47	643.5	0.26
Co	81.2	0.78	12.2	1.10
Ni	169.9	0.62	30.8	0.38
Cu	356.3	0.89	23.3	0.54
Zn	140.7	0.59	70.6	0.66
Ga	17.1	2.45	14.5	2.72
As	7.71	3.77	12.6	2.59
Br	139.4	3.75	2.52	4.41
Rb	77.5	1.31	94.8	0.79
Sr	321.8	1.06	233.7	1.24
Y	100.6	0.72	26.9	0.56
Zr	138.2	1.30	230.3	0.80
Nb	11.8	1.99	15.6	2.10
Mo	13.2	5.90	1.15	5.35
Cd	—	—	0.11	4.95
Sn	—	—	2.55	4.20
Sb	2.21	7.47	0.98	5.96
Ba	2993	0.27	493.6	0.38
La	64.5	7.17	35.4	6.50
Ce	81.6	3.8	64.7	2.50
Nd	76.3	5.73	31.2	6.96
Hf	3.8	3.04	7.9	5.57
W	5.1	2.67	1.71	2.03
Pb	38.8	1.31	22.0	0.78
Bi	0.95	6.95	0.33	7.73
Th	11.32	4.66	10.91	3.8
U	1.86	7.13	2.30	5.1

注: * $\bar{x}$ 为 12 次测定平均值,其质量分数单位 Na₂O~Fe₂O₃ 为%, P~U 为 $\mu\text{g/g}$ 。

Y、Zr、Nb、Ba、W、Pb、Ce 的精密度为 0.16%~3.87%，而元素 Sc、Mo、Cd、Sn、Sb、La、Hf、Bi、Nd、Th、U 由于含量较低，精密度稍差(4.20%~7.73%)，绝大多数主次痕量组分的 RSD<4%。

2.3 方法的准确度

选取未参加曲线校准的水系沉积物成分标准物

质 GBW07310、土壤成分标准物 GBW07430、海洋沉积物成分标准物质 GBW0734 标准样品验证，重复制备 3 个样片，按表 1 的测量条件分别对 3 个样片进行测量，将所得的结果与标准值进行比较。由表 5 中的数据可知，测定值与标准值基本符合，表明本方法的准确度能满足分析要求。

表 5 方法准确度分析结果($n=3$)

Tab. 5 Accuracy of the method by standard sample analysis

样品	GBW07310		GBW07430		GBW07343	
	标准值	平均值	标准值	平均值	标准值	平均值
Na ₂ O	0.039±0.009	0.032	0.33±0.02	0.34	2.39±0.06	2.43
MgO	0.12±0.04	0.12	0.84±0.05	0.88	2.31±0.04	2.30
Al ₂ O ₃	2.84±0.07	2.79	17.85±0.12	17.78	11.87±0.10	11.92
SiO ₂	88.89±0.19	89.09	63.81±0.16	63.76	61.34±0.28	61.16
K ₂ O	0.12±0.013	0.13	2.50±0.04	2.51	2.29±0.06	2.28
CaO	0.70±0.03	0.69	0.40±0.04	0.36	6.57±0.11	6.67
Fe ₂ O ₃	3.86±0.09	3.80	5.44±0.05	5.45	4.21±0.05	4.20
P	271±15	277	972±34	966	611±44	606
S	(90)	88	261±26	239	0.046±0.004	0.044
Cl	(53)	52	78±6	80	0.64±0.03	0.63
Sc	4.1±0.4	4.4	14.0±0.5	14.5	11.3±1.4	11.4
Ti	1270±70	1277	5780±260	5620	3800±200	3900
V	107±5	110	105±4	106	76±2	77
Cr	40±3	40	67±3	66	62±2	61
Mn	1010±29	1008	441±20	435	0.059±0.002	0.058
Co	15.3±1.1	14.5	13.6±0.6	13.3	11.6±0.9	11.8
Ni	30±2	31	27.4±0.9	27.2	29±1	30
Cu	22.6±1.3	22.2	32±2	32	22.5±1.1	21.9
Zn	46±4	45	100±8	95	63±2	62
Ga	6.4±0.7	6.3	25.1±1.2	24.2	14.7±0.5	14.3
As	25±3	26	18±2	19	11.2±0.6	10.6
Br	2.4±0.5	2.7	2.6±0.3	2.5	24±2	24
Rb	9.2±1.5	8.8	173±5	169	95±4	93
Sr	25±3	24	68±4	66	208±7	204
Y	14±2	12	38±3	37	24±1	24
Zr	70±6	75	275±11	269	210±5	211
Nb	6.8±1.3	5.9	26±1	25	29±1	28
Mo	1.2±0.1	1.3	1.2±0.1	1.2	0.63±0.05	0.65
Cd	1.12±0.08	1.16	—	—	—	—
Sn	1.4±0.3	1.3	12.4±0.8	12.2	2.6±0.3	2.5
Sb	6.3±0.6	6.4	(1.9)	1.9	—	—
Ba	42±7	38	411±18	412	543±16	550
La	13.0±0.9	13.2	67±3	67	33.0±0.6	32.8
Ce	38±4	40	133±5	137	—	—
Nd	11.8±1.1	12.0	57±4	56	29±1	29
Hf	1.8±0.4	1.7	8.2±0.4	8.2	6.1±0.5	5.8
W	1.6±0.3	1.9	5.8±0.2	5.7	1.7±0.1	1.7
Pb	27±2	25	61±2	60	19±1	19
Bi	—	—	1.44±0.11	1.40	—	—
Th	5.0±0.3	5.2	28±2	29	11.0±0.6	11.6
U	2.1±0.2	2.1	5.9±0.3	5.5	2.1±0.2	2.0

注：*质量分数单位 Na₂O~Fe₂O₃ 为%，P~U 为 μg/g。

2.4 海洋沉积物 41 种元素的测定

为考察所构建方法在实际样品测定中的应用效果,选取渤海湾三个站位沉积物样品,测定其 41 种元素或其氧化物的含量,每个样品平行制作三个样片,上机分析取其平均值,测试结果列于表 6。

从渤海湾沉积物样品分析结果可知: SiO_2 含量最高, Al_2O_3 次之, SiO_2 和 Al_2O_3 含量之和在 70% 左右,说明该区域内沉积物以硅酸盐和铝硅酸盐为主。 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 的含量小于 10%, 其

中, CaO 含量大于 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 的含量均在 2% 左右; MnO 含量较低, 小于 0.1%; 微量元素中 Ba 和 Sr 的含量明显高于其他微量元素。3 个沉积物样品中 Pb、Cu、Zn 和 As 的含量都低于《海洋沉积物质量》第一类标准, 表明沉积物质量良好; 1 号和 2 号样品中 Cd 含量高于《海洋沉积物质量》第一类标准低于二类标准, 表明存在着轻度污染, 需要加强该海域沉积物中镉含量的监测。渤海湾沉积物不同站位主微量元素的差异主要与沉积物来源、水体生物作用过程以及人为陆源物质的输送有关。

表 6 渤海湾沉积物样品 XRF 元素分析结果

Tab. 6 XRF Analysis results of sediment samples from Bohai Bay

组分	1	2	3	组分	1	2	3
Na_2O	2.03	2.52	2.55	Br	30.2	23.6	17.3
MgO	2.71	2.18	1.72	Rb	101	79.7	71.7
Al_2O_3	12.6	11.1	10.2	Sr	201	198	200
SiO_2	55.8	60.4	63.4	Y	24.9	28.3	30.4
K_2O	2.50	2.16	1.93	Zr	213	504	612
CaO	7.39	6.05	6.11	Nb	13.7	14.8	16.1
Fe_2O_3	4.62	3.44	3.17	Mo	0.86	—	—
P	693	836	795	Cd	1.33	1.15	—
S	913	1074	554	Sn	6.92	3.92	1.95
Cl	7652	9116	5535	Sb	8.15	6.42	2.22
Ti	3652	3650	4032	Ba	479	416	405
V	85.1	68.5	63.9	La	35.6	29.7	32.4
Cr	67.5	70.9	67.3	Ce	50.9	52.2	54.9
Mn	611	652	478	Nd	31.1	24.3	25.6
Sc	9.90	9.44	8.23	Hf	5.89	13.7	16.1
Co	16.3	12.0	10.8	W	5.37	7.10	7.63
Ni	30.5	22.2	17.9	Pb	24.8	17.2	14.1
Cu	25.9	16.8	11.9	Bi	1.40	2.24	—
Zn	71.3	63.2	39.7	Th	11.1	8.66	11.7
Ga	15.9	11.7	11.5	U	3.13	2.33	2.36
As	10.8	8.18	7.75				

注: *质量分数单位 Na_2O ~ Fe_2O_3 为%, P~U 为 $\mu\text{g/g}$ 。

3 结论

本文采用粉末压片法制备分析样片,建立了波长色散 XRF 同时测定海洋沉积物中(Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、P、S、Cl、 K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、La、Hf、W、Pb、Bi、Ce、Nd、Th、U)41 种元素或其氧化物的方法。能同时进行多元素测定,既避免了

ICP-OES、ICP-MS 等传统方法中的多元素采用多种方法组合分析检测的繁琐,解决了传统方法受空白样品元素含量的影响较大,导致测定结果偏差较大等问题。从根本上消除了空白样品元素含量不同引入的误差,数据更准确。与传统方法相比具有灵敏度高、干扰少、多元素同时测定、线性范围宽、检出限低、化验成本低、操作简单、检测周期短以及对周围环境影响小等诸多优点。同时粉末压片法也是一种理想的绿色环保制样技术,操作简单、制样效率

高,测试元素较玻璃熔融法多,又避免了使用玻璃熔融法制样过程中 S、As、Bi 等元素易挥发损失及高含量的 S、Mo、Cu 等元素易腐蚀铂金坩埚的风险。矿物效应、基体效应和粒度效应对结果准确度的影响,可通过用与样品相同或相似的标准物质做工作曲线,减少影响程度,提高测试准确度。

将海洋沉积物和土壤、水系沉积物等校准物质通过各种校正进行线性回归,通过优化仪器工作参数条件,合理设置分析谱线背景扣除位置消除分析谱线重叠干扰和基体干扰,制定了详细的干扰校正方案消除光谱干扰,用经验系数、理论 α 系数与经验系数相结合和康普顿散射内标法校正元素间的基体效应。计算得到了方法检出限为 0.8~220 $\mu\text{g/g}$ 。对土壤成分标准物质 GBW07408 和海洋沉积物成分标准物质 GBW07315 进行精密度考察,绝大多数主微量元素测量精密度(RSD)小于 4%,经海洋沉积物、水系沉积物、土壤国家一级标准物质验证,元素测量值与标准值基本一致,测量值标准偏差较小。表明方法准确可靠,能满足日常分析要求。

所构建的沉积物主微量元素测定方法对水系沉积物和土壤样品,可一次完成多种检测任务,可以很好地满足大批量地质环境和土壤样品的快速定量分析要求,并且具有准确度高、精密度好、检出限低、流程简便高效的特点。具有较好的推广应用价值,可为我国水环境沉积物、土壤的调查科学研究提供强有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] Pan K, Wang W X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421-422: 3-16.
- [2] Borja A, Bricker S B. Overview of integrative tools and methods in assessing ecological integrity in estuarine and coastal systems worldwide[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(9): 1519-1537.
- [3] Duan L Q, Song J M, Xu Y Y, et al. The distribution enrichment and source of potential harmful elements in surface sediments of Bohai Bay North China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 155-164.
- [4] Burton G A Jr. Metal bioavailability and toxicity in sediments[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(9-10): 852-907.
- [5] Chapman P M, Wang F Y. Assessing sediment contamination in estuaries[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20(1): 3-22.
- [6] 宋金明, 段丽琴. 渤海东海微/痕量元素的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 1-463.
- [7] Song Jinming, Duan Liqin. Environmental biogeochemistry of micro/trace elements in the Bohai Sea and the East China Sea[M]. Beijing: Science Press, 2017: 1-463.
- [8] 宋金明, 徐亚岩, 段丽琴, 等. 渤海湾百年来沉积物 Li/Ba 和 Rb/Sr 协同变化的地球化学特征与环境指示作用[J]. *海洋科学*, 2014, 38(1): 79-84.
- [9] Song Jinming, Xu Yayan, Duan Liqin. Geochemical covariation characteristics of Li/Ba and Rb/Sr and their environmental indication in recent hundred years of the Bohai Bay[J]. *Marine Science*, 2014, 38(1): 79-84.
- [10] 梁宪萌, 宋金明, 段丽琴, 等. 胶州湾沉积物重金属形态不同浸取方法的比较与污染讯息指示作用初探. *海洋学报*, 2016, 38(10): 12-21.
- [11] Liang Xianmeng, Song Jinming, Duan Liqin, et al. Comparison of single and sequential extraction procedures of heavy metals and their pollution indications in sediments of the Jiaozhou Bay[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2016, 38(10): 12-21.
- [12] 刘珊珊, 张勇, 龚淑云, 等. 长江三角洲经济区海域沉积物重金属分布特征及环境质量评价[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2013, 3(5): 63-71.
- [13] Liu Shanshan, Zhang Yong, Gong Shuyun, et al. Distribution pattern of heavy metals in the surface sediments and environment quality evaluation for the Yangtze River deltaic economic zone[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2013, 3(5): 63-71.
- [14] Parijat Roy, Vysetti Balaram, Anil Kumar. New REE and trace element data on two kimberlitic reference material by ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 200731(3): 261-273.
- [15] Francoise Cantagrel, Christian Pin. Major, minor and rare-earth element determinations in 25 rock standards by ICP-AES[J]. *Geostandards Newsletter*, 1994, 18(1): 123-128.
- [16] Diegor W, Longerich H, Abrajano T, et al. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 431: 195-207.
- [17] 刘伟, 宋金明, 袁华茂, 等. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀和直接稀释联用 ICP-MS 法准确测定海水中的多种常量-微量元素[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(4): 471-477.
- [18] Liu Wei, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Simultaneous determination of multiple Macro-Trace elements in seawater by ICP - MS combined with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Coprecipitation and direct dilution pretreatment[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(4): 471-477.
- [19] 胡圣虹, 王秀季, 葛文, 等. 电感耦合等离子体光谱-质谱联机同时测定多金属结核中常量、微量、痕量元素[J]. *分析化学*, 2004, 2(9): 1139-1144.

- Hu Shenghong, Wang Xiuji, Ge Wen, et al. Simultaneous determination of Major-to-Ultratrace elements in the oceanic polymetallic nodules references materials by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 2(9): 1139-1144.
- [15] 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.
Zhang Qin, Fan Shouzhong, Pan Yanshan, et al. Determination of 25 major, minor and trace elements in geochemical exploration samples by X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(1): 19-24.
- [16] 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.
Pei Liwen, Tao Guangyi, Ji Ang. X-ray fluorescence analysis of major, minor and trace elements in marine manganese nodules[J]. Analytical Chemistry, 1991, 19(9): 1057-1061.
- [17] 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.
Yu Bo, Yan Zhiyuan, Yang Leshan, et al. Determination of 36 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples by X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(1): 74-79.
- [18] 段鸿莺, 梁国立, 苗建民. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定古陶瓷胎釉中 37 个主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 337-342.
Duan Hongying, Liang Guoli, Miao Jianmin. Determination of 37 major, minor and trace elements in ancient ceramics by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(3): 337-342.
- [19] 张立新, 杨丹丹, 孙晓飞, 等. X 射线荧光光谱法分析铁矿石中 19 种组分[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 60-66.
Zhang Lixin, Yang Dandan, Sun Xiaofei, et al. Determination of nineteen components in iron ore by X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 60-66.
- [20] 李小莉, 张勤. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素[J]. 冶金分析, 2013, 33(7): 35-40.
Li Xiaoli, Zhang Qin. Determination of fifteen rare earth elements in soil, stream sediment and rock samples by X-Ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(7): 35-40.
- [21] 徐婷婷, 夏宁, 张波. 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[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 74-76.
Xu Tingting, Xia Ning, Zhang Bo. Determination of major and minor components in sea sediment samples by fused bead X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(1): 74-76.
- [22] 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.
Xu Tingting, Zhang Bo, Zhang Hong, et al. Determination of 29 major, minor and trace elements in marine sediments and terrestrial geochemical samples with the same curve by X ray fluorescence spectrometry[J]. Marine Geology Letters, 2007, 23(2): 31-36.
- [23] E.P.伯廷著, 李瑞成, 鲍永夫, 吴瑞林译. X 射线光谱分析的原理和应用(第 1 版)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1983: 1-178.
E.P.Bo ting. The principle and application of X-ray spectroscopic analysis(the first edition)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1983: 1-178.
- [24] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 155-165.
Ji Ang, Tao Guangyi, Zhuo Shangjun, et al. Analysis of X-ray fluorescence spectroscopy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 155-165.
- [25] Kikkert J, Practical G. Geochemical analysis of samples of variable component using x-ray fluorescence spectrometry[J]. spectrochimica Acta, 1983, 33(56): 802-809.
- [26] 梁国立, 邓赛文, 吴晓军, 等. X 射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 291-296.
Liang Guoli, Deng Saiwen, WU Xiaojun, et al. Discussion on the detection limit in X-Ray fluorescence spectrometric analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(4): 291-296.

Determination of 41 Elements and Oxides in Marine Sediments by X-ray Fluorescence Spectrometry

SUN Xuan, SONG Jin-ming, WEN Ting-yu, LIU Yao

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Dec. 7, 2017

Key words: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy; pressed powder pellet; major, minor, and trace elements; matrix effect; marine sediments

Abstract: A method for determining Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P, S, Cl, K₂O, CaO, Fe₂O₃, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Hf, W, Pb, Bi, Ce, Nd, Th, and U in pressed powder pellets of marine sediment samples by X-ray fluorescence spectrometry is reported in this paper. Boric acid was admixed with the liner material, and the samples were kept under a pressure of 30 t for 30 s. The prepared samples were solid, smooth, and had a low moisture absorption. The matrix effect between elements was corrected by combining the empirical coefficient, theoretical α coefficient, and Compton scattering internal standard method. The detection limit of the method was 0.8~220 $\mu\text{g/g}$. The precision of the soil standard substance GBW07408 and marine sediment standard substance GBW07315 were examined, and the relative standard deviation (RSD) of most elements were 0.16%~3.87% ($n = 12$). The results show that the method was efficient in determining 41 elements or their oxides in three sediments of Bohai Bay, and it has a good reproducibility. The method is equally applicable to land-based sediments.

(本文编辑: 康亦兼)