

能量色散X射线荧光光谱测定海洋沉积物中微量元素V, Cr, Y, Zr和Nb*

张秀莲 何丽娟

(中国科学院海洋研究所)

提要 本文报道了利用能量色散X射线荧光光谱测定海洋沉积物中微量元素V, Cr, Y, Zr和Nb的分析方法。该方法简便、快速, 测试的精密度和准确度较好, 满足了目前海洋沉积物样品的分析需要。

在地球化学的领域里, 测试元素既省力又快速、准确的设备和分析方法是颇受欢迎的。能量色散X射线荧光光谱分析仪器比较好地满足了地质和生物等领域的分析需要。

能量色散X射线荧光能谱法, 在国外已广泛用于地质和生物样的分析(Kazuko Matsumoto et al., 1979)。近年来我们用此设备相分析测试了海洋沉积物中K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Rb, Sr和Ba等元素^[1-3], 测试了渤海、黄海、东海、南海及冲绳海槽等海区数千个沉积物表层样和柱状样品, 为海洋地球化学的研究提供了可靠的数据。在此基础上, 我们又做了大量的实验研究, 建立了V, Cr, Y, Zr和Nb 5个微量元素的分析测试方法。经对南海沉积物样的测试, V, Cr, Y和Zr元素的相对误差 $\leq 10\%$; 元素Nb在海洋大陆架的沉积物中含量甚少, 平均含量为15ppm左右, 所以它的相对误差为 $\leq 28\%$; V, Cr, Y, Zr, Nb的检出限小于11ppm, 均方偏差小于8.5; 结果令人满意, 也满足了目前海洋地球化学研究的要求。

一、实验

(一) 仪器装置

美国ORTEC公司生产的6110TEFA III型X射线荧光能谱仪, 该仪器备有Si/Li探测

器、多道分析仪、LSI-11/03微处理机、810型宽行打印机和7010B型描绘仪。

(二) 测量条件

V, Cr的 K_{α} 能量区在4.952KeV—5.414KeV之间, Y, Zr, Nb元素的 K_{α} 能量区在14.957KeV—16.614KeV之间, 他们的能量相距较远, 不能放在同一条件下测试。为测试简便起见, 我们选择能级比较近的元素用同一测试条件。Fe元素的 K_{α} 能量为6.403KeV; V, Cr元素的 K_{α} 能量谱峰与它的谱峰相近, 且样品的含量变化范围不大, 所以V, Cr元素的测试条件是可以与Fe元素共用一个测试条件。其测试条件是: 电压25KV, 电流150 μ A, 靶材用W靶, Cu片为过滤器, 测试时间为200秒, 存储器选用1024道, 能量范围选择0—10KeV。

对Y, Zr, Nb元素的分析测量条件, 我们参照Ba元素的分析条件^[3]做了多次试验, 考虑到Nb元素与Mo靶的康普顿峰严重重叠, 且靶的散射峰造成的高背景影响了它们的检出限, 所以在测量元素Nb时选用W靶的K系作激发源, 避开了重叠峰, 降低了背景。为了滤掉

*中国科学院海洋研究所调查研究报告第1386号。

本文承赵一阳教授、袁汉章老师审阅并提出宝贵意见, 特此致谢。

靶散射线的背景干扰,以便使被分析元素 Y、Zr、Nb 的辐射最有效地透过,我们选用了原子序数比 Nb 元素大一些的 Ag(银)作过滤片。为获得较理想的峰背比,选用电压为 48KV,电流为 40 μ A,测试时间为 500s,存储器为 1024 道,能量范围是 0—20KeV。

(三) 样品的制备

将海上取回来的沉积物样按照不同的站位及深度分类,放置在不含金属和化学成份的器皿中;在烘箱里恒温 105 $^{\circ}$ C 烘干、粉碎,称样 1g,甲基纤维素 1g 混合在玛瑙研钵中研磨至 200 目,然后放在内径为 ϕ 20mm 的模内加压 120kg/cm 2 ,制成直径为 20mm 的光滑圆片。

二、结 果

(一) 分析结果

能量刻度的标定是选用地质矿产部 GSD 系列水系沉积物样作为标准谱线,用天津地质调查研究所研制的 9 个 MGD $_{1-9}$ 样品推荐值来检验实验的结果(见表 1)。

从表 1 看出,本方法的分析值与 MGD $_{1-9}$ 标准推荐值接近,数据可靠;Nb 元素含量虽然低些,但误差也在允许的范围之内,可见方法是可信的。

(二) 方法的检出限、精密度和准确度

1. 检出限。根据一定置信度可以测出最小检出量。计算公式为:

$$C_{D.L} = 2.33 \frac{\sqrt{\beta}}{\epsilon} \quad (1)$$

式中, $C_{D.L}$ 为最低检出浓度; ϵ 为灵敏度,即 1 ppm 的浓度值对应的计算值; β 为背景的计数值。

从式 (1) 中看出,检出限与背景和被测元素的含量有关,背景高、含量低的元素就被背景掩盖住了,被测元素就得不到真实的浓度值。为此,提高分析谱线的强度和降低背景,检出限才能降低。V、Cr 元素的 K_{α} 谱线所处的背景强度较低,被测元素的含量在 6 ppm 以上就可以检出谱峰。而 Y、Zr、Nb 元素的 K_{α} 谱峰处于韧致辐射的高背景区,且 Nb

表 1 本法测试值与 MGD 标准推荐值对照 (ppm)

Tab.1 The results of this method compares with MGD standards recommend value

样 品	元 素 对 照 值	元 素				
		V	Cr	Y	Zr	Nb
MGD $_1$	本 法	114.97	144.00	22.50	233.13	14.00
	推荐值	101.00	124.00	22.50	232.00	13.70
MGD $_2$	本 法	76.31	68.98	32.33	254.00	26.00
	推荐值	75.50	54.10	24.50	245.00	26.00
MGD $_3$	本 法	112.90	98.09	27.65	229.00	10.00
	推荐值	103.00	89.90	30.80	215.00	16.00
MGD $_4$	本 法	108.77	99.40	34.25	326.00	27.00
	推荐值	140.00	104.00	33.80	295.00	21.00
MGD $_5$	本 法	69.88	29.70	21.53	164.00	16.00
	推荐值	76.40	353.00	16.00	168.00	17.00
MGD $_6$	本 法	99.37	103.10	29.38	214.00	14.00
	推荐值	88.00	84.30	24.10	200.00	13.00
MGD $_7$	本 法	172.60	169.00	41.54	206.00	15.00
	推荐值	158.00	99.20	34.10	202.00	16.00
MGD $_8$	本 法	120.80	75.97	27.60	222.00	19.00
	推荐值	110.00	86.90	31.00	228.00	19.00
MGD $_9$	本 法	140.19	128.00	27.43	183.50	16.00
	推荐值	138.00	101.00	30.70	188.00	15.00

元素在海洋沉积物中含量又少,它的 K_{α} 峰正好与 Mo 靶的康普顿峰重叠。要剥离叠峰,仪器仅带有的 Cu 和 Mo 两个过滤片是不行的,为此,我们自制厚度为 0.05mm 的 Ag(银)片插入靶材 W(钨)管和样品之间,有效地克服了靶散射线的背景干扰^[5],改善了检出限。见表 2。

2. 精密度和准确度。我们将 1985 年采集的南海沉积物表层样和柱状样 (K $_{24-1}$, K $_{3-1}$, L $_{3-5}$, L $_{5-8}$) 分别测试 11 次,测试条件完全一致。分析结果为: V、Y、Zr、Nb 的均方偏差 < 5 ; Cr 元素的均方偏差 < 8.5 ; V、Cr、Y、Zr 元素的相对误差 $< 10\%$; Nb 元素的相对误差 $< 28\%$ 。精密度和准确度都较好;分析

表2 方法的检出限、均方偏差和相对误差

Tab. 2 The MDL, MDE and PSD
of the methods

元素	检出限 (ppm)	均方偏差 (%)	相对误差 (%)
V	3	<2.56	8.8
Cr	5	<8.34	10.0
Y	8	<0.70	9.6
Zr	10	<4.40	2.6
Nb	11	<2.80	28.0

结果均满足目前地质样品的需要。

(三) 基体效应的校正

样品测试的准确度除了制样、测试条件等方面外,在一定的仪器设备条件下,克服基体效应的影响也是极其重要的。

本仪器带有ATAC工作软件,内有3个校正程序。我们在分析V、Cr元素时,因为这些元素处于低能区, Si/Li 探头不能使相邻元素的 K_{α} 谱线完全分离^[4], V元素的 K_{β} 谱线与Cr元素的 K_{α} 谱线又有重叠, Cr元素的 K_{β} 谱线又与Mn元素的 K_{α} 谱线重叠。此外,某些重元素的M系和L系谱线对它的干扰也比较大。要准确地分析V、Cr元素,首先将重叠的谱线剥离,然后再进行谱线干扰的增强和吸收效应的校正;经基体效应校正后获得的结果比较理想(见表3)。

校正系数用以下公式。

1. 重叠谱线剥离公式:

$$C_i = S_1 + S_2 I_i + S_3 I_j \quad (2)$$

式中, C_i 为被测元素的浓度; S_1 为截距; S_2 为斜率; I_i 为测定元素i的荧光强度; S_3 为干扰元素j对测定元素i的重叠干扰强度影响系数; I_j 为干扰元素j的荧光强度。

2. 增强、吸收效应的校正公式:

$$C_i = \beta_1 + \beta_2 + I_i \exp[\beta_3 I_j - \beta_4] \quad (3)$$

式中, C_i 为被测元素i的浓度; β_1 为截距; β_2 为斜率; I_i 为被测元素i的荧光强度; β_3 为增强和吸收系数; I_j 为干扰元素j的荧光强度; β_4 为标准样品的干扰元素j的平均荧光强度。

Y、Zr、Nb三个元素的基体效应的校正都是用背景比值法求得系数的。这三个微量元素能级区较近,可以用公共背景比求得各校正系数。对于一定能量元素的背景强度,基本上可以看成靶材散射谱线的强度。靶材W的散射K系强度大,背景强度也大,分析谱线Y、Zr、Nb元素的强度分别与散射线背景的背景强度比,完全可以补偿吸收效应、仪器漂移和样品状态的变化。校正后的分析值比校正前提高了4%,校正后能获得满意的分析值(见表3)。

表3 校正前后的值对比

Tab. 3 The comparison of
effect's value in between before and after

元素	推荐值	校对前测试值	校对后测试值
V	93.4	85	90
Cr	36.0	44	31
Y	18.0	24	21
Zr	168.0	190	152
Nb	17.0	16	17

3. 背景作内标的比值校正公式:

$$C_i = R_1 + R_2 I_i / I_c \quad (4)$$

式中, C_i 为被测元素i的浓度; R_1 为截距; R_2 为斜率; I_i 为被测元素i的荧光强度; I_c 为靶散射强度作内标元素的荧光强度。

三、讨 论

(一) 样品成型的粘合剂以甲基纤维素为好

甲基纤维素与淀粉的组成成份相同都是轻基体;不同的是淀粉吸水性强,易受潮。甲基纤维素既能起到粘合的作用,又不易吸水,对湿度较大的沿海地区(尤为青岛)是很合适的粘合剂。

在实验中我们还发现,湿度大会稀释样品的成份,导致样品分析强度的变化。以元素Cu、Ba为例,在同一条件状态下测试,受潮

表4 淀粉受潮后对样品的影响

Tab. 4 The influence on the samples of starch damped

元素	烘 干 样 品			受 潮 样 品			下降趋势
Cu	影响系数	参考强度(CPS)	实测强度(CPS)	影响系数	参考强度(CPS)	实测强度(CPS)	(%)
	0.99080	2.3700	2.3920	1.22663	2.3700	1.8860	21
Ba			123.9960		137.6320		
	1.10997	137.6370		1.26784		108.5560	13

样品比烘干样品分别下降了21%和13% (见表4)。

从表4看出, 淀粉粘合剂制的样品在湿度大的地区不宜久留。要想较长期保存样品, 粘合剂用甲基纤维素为好。

(二) 方法的适用性和优越性

本方法对于海洋沉积物样品的分析测试尤为适用。除此外, 陆地的水系沉积物岩石样品也可以用此方法分析测试, 只要检出限不低于10ppm, 测量结果都是可靠的。

本方法的优点是制样简单, 不破坏样品, 操作方便, 可同时快速准确测定多种元素, 适用于地质试样的批量性分析。

参 考 文 献

- [1] 张秀莲、何丽娟, 1982。X射线荧光能谱在海洋沉积物测定中的应用。海洋科学 4:53—55。
- [2] 张秀莲、何丽娟、刘亚文、马淑兰、韩俊英, 1983。应用能量色散X射线荧光能谱法测定海洋沉积物 Rb、Sr 元素的方法研究。海洋科学 1:9—13。
- [3] 张秀莲、何丽娟, 1984。海洋沉积物中 Cu、Zn、Pb、Ba 的能量色散X射线荧光光谱测定。海洋科学 4:12—15。
- [4] 谢忠信等, 1982。X射线光谱分析。科学出版社, 第397页。
- [5] 詹金斯·德维斯著, 赵继良、袁汉章译, 1986。实用X射线光谱分析。中国有色金属分析情报网, 209—241页。

MEASUREMENT OF TRACE ELEMENTS V, Cr, Y, Zr AND Nb IN MARINE SEDIMENT BY ENERGY - DISPERSION X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Zhang Xiulian and He Lijuan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

Based on the experiments in the selection of measurement conditions, and the correction of matrix effect with 6110-TEFA III model X-ray fluorescence spectrometer made by ORTEC a quantitative analysis of V, Cr, Y, Zr and Nb has been done by the authors. The samples were taken from surface sediments and core sediments in the South China Sea.

The results of this analysis presented in this paper are satisfaction.