

# 熔融制样XRF法测定海洋沉积物中10种 主量元素的条件优化

孙萱<sup>1,2</sup>, 宋金明<sup>1,2,3,4</sup>, 于颖<sup>1,2</sup>, 孙玲玲<sup>1,2</sup>, 刘瑶<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院海洋研究所所级公共技术中心, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院海洋大科学中心, 山东 青岛 266071; 3.中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 4.青岛海洋国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237)

**摘要:**采用四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂(67:33), 硝酸锂为氧化剂, 溴化锂为脱模剂, 熔融制作样片, 利用X射线荧光光谱仪, 用土壤、水系沉积物、海洋沉积物等标准物质拟合校准曲线, 系统研究了熔剂、稀释比、脱模剂、熔融温度与时间对测定结果的影响, 并分析了产生这些影响的机理, 优化改进了X射线荧光光谱(XRF)法同时测定海洋沉积物中主量组分( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}$ )的分析方法。结果表明, 当样品与混合熔剂在熔融稀释比例为1:10的条件下混合均匀, 在700℃预氧化200s, 升温至1050℃熔融10min, 实验优化获得高质量的熔片, 较大的稀释比与未知烧失量(loss on ignition, 缩写为LOI)校正结合, 无需对样品烧失量进行校正, 简化了分析步骤。对海洋沉积物标准物质GBW07314进行精密度考察, 各组分含量的相对标准偏差(RSD)在0.32%~2.05%, 方法检出限为70~270 μg/g。对海洋沉积物、水系沉积物、岩石矿物、土壤四类标准样品进行准确度考察, 测定值与标准推荐值无显著性差异。表明方法准确可靠, 能满足地质与地理类海洋沉积物、水系沉积物、岩石矿物、土壤等样品准确定量分析。

**关键词:**熔融制样; X射线荧光光谱法; 条件优化; 海洋沉积物

中图分类号:P736.4 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(\$article\_year)00-0001-07

## Optimum conditions for the determination of 10 main elements in marine sediments by the fused bead-X-ray fluorescence spectrometry

SUN Xuan<sup>1,2</sup>, SONG Jin-ming<sup>1,2,3,4</sup>, YU Ying<sup>1,2</sup>, SUN Ling-ling<sup>1,2</sup>, LIU Yao<sup>1,2</sup>

(1.Public Tech-Supporting Center, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2.Center for OceanMega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3.CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 4.Functional Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao 266237, China)

**Abstract:** In this thesis, a method for the determination of major elements (including  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , and  $\text{Ti}_2\text{O}$ ) in marine sediments by the X-ray fluorescence (XRF) spectrometry is optimized. In the experiment, the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{LiBO}_2$  mixture [ $m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7):(\text{LiBO}_2)=67:33$ ] is adopted as the flux,  $\text{LiNO}_3$  as the oxidant, and  $\text{LiBr}$  as the mold discharging agent. Under the above condition, the sample was prepared by melting. Meanwhile, the calibration curves were constructed, through applying the certified reference materials, such as soil, stream sediment, and marine sediment by X-ray fluorescence spectrometer.

收稿日期:2019-05-14, 修订日期:2019-09-29

基金项目:国家自然科学基金委-山东省联合基金(U1606404); 国家自然科学基金项目(41676068, 41306070)

作者简介:孙萱(1983-), 女, 山东青岛人, 工程师, 主要从事X射线荧光光谱的方法开发研究, E-mail: sunxuan@qdio.ac.cn

通讯作者:宋金明, 研究员, 博士生导师, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

Moreover, the effects of flux, dilution ratio, remolding agent, melting temperature, and melting time on the determination results, were systematically studied. The results show that high-quality fuses were obtained under the following conditions: the sample and the mixed flux was uniformly mixed; the melt dilution ratio is 1:10; the mixture was pre-oxidized at 700 °C for 200 seconds and melted at 1,050 °C for 10 minutes. The loss on ignition (LOI) detection was not necessary while a relative large dilution ratio combined unknown LOI correction was adopted, which greatly simplified the test method. Testing with the marine sediment standard substance GBW07314, we find that the relative standard deviation (RSD) of each component content was 0.32%~2.05%, and the detection limit of the method was 70~270 ug/g. In the accuracy of the artificial standard sample, there was no significant difference between the measured value and the recommended value. The results reveal that the method is accurate and reliable, which can be utilized for accurate quantitative analysis of geological and geographic stream sediments, rocks, minerals, soils, and other samples., rocks, minerals, soils, and other samples.

**Key words:** fusion sample preparation; X-ray fluorescence spectrometry; condition optimization; marine sediments

海洋沉积物中主量元素的组成是区分沉积物类型和探讨沉积物成因等的重要指标, 获得准确的主量元素分析结果是取得准确科学结论的重要保证。海洋沉积物来源不一, 化学成分复杂, 元素含量变化范围大, 与陆地沉积物相比, 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。当前我国海洋调查研究由浅海向深海拓展, 大洋资源海上调查任务日益增多, 同时世界各国在海底矿产资源调查技术上的竞争日趋激烈, 海洋沉积物中元素的丰度作为进行地质矿产勘探、海洋环境质量评价、物源示踪及古环境演化研究的重要载体, 对其测定具有重要意义<sup>[1-6]</sup>。

X 射线荧光光谱分析方法具有分析速度快、准确度、精密度高、制样简单、能进行多元素分析的特点, 因此广泛地应用于海洋地质类样品的测定。但地质样品中低原子序数的元素占优势, 变化的矿物和基体元素又给 X 射线荧光分析带来了问题: 吸收和增强效应、矿物效应和样品粒度的不均匀性等。而粒度效应将影响分析线的强度, 进而影响样品组分的准确测定。XRF 光谱分析主要采用粉末压片法和熔融法制样<sup>[7-8]</sup>。粉末压片法因其操作简单、制样效率高, 更适应地质样品量大的特点。但由于粉末压片法受到矿物效应和粒度效应的影响, 其测定误差在 5% 左右, 限制了该制样方法在常量元素检测方面的应用<sup>[9-14]</sup>。目前, 粉末压片法主要应用于常量元素的测定以及对大量样品的测定。而对于主量元

素的分析主要采用玻璃熔片法制样, 它能够有效地消除矿物效应和粒度效应的影响, 是测定土壤、岩石、海洋沉积物等样品中常量元素最重要的技术手段之一<sup>[15-21]</sup>。

本文采用四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂熔融制样, 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, 实验研究了熔剂、稀释比、脱模剂、熔融温度与时间对测定结果的影响, 并分析了产生这些影响的机理等问题, 建立了波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF) 准确测定海洋沉积物中 (Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Ti<sub>2</sub>O) 10 种主量元素的方法。在元素测定条件相同的前提下, 制样方式和基体校正方式的不同造成了分析能力的差异<sup>[22]</sup>。采用较大的稀释比与未知烧失量校正相结合的办法, 无需对样品烧失量进行校正, 简化了分析步骤。经国家一级标准物质分析验证, 结果令人满意。该方法操作简便, 准确度高, 稳定性好, 基体效应小, 可作为海洋沉积物样品中主量元素的准确定量检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及工作条件

S8 Tiger 波长色散 X 射线荧光光谱仪 (德国 Bruker AXS 公司), 超薄铍端窗 (75 μm) 超尖锐铍钨 X 射线光管, 其最大工作电压为 60 KV, 最大电流为 170 mA, 最大功率为 4 kW, 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), DY501 电热熔样机 (上海宇索实业有限公司), 铂金坩埚 (95%Pt+5%Au); BS110 电子分析天平 (德国 Sartorius 公司, 感量 0.1 mg)。

## 1.2 主要试剂

X 射线荧光光谱分析专用无水四硼酸锂-偏硼酸锂 (67 : 33) 混合熔剂 (优级纯, 洛阳特耐实验设备有限公司); 硝酸锂 (分析纯, 国药集团有限公司) 和溴化锂 (分析纯, 洛阳特耐实验设备有限公司)。混合溶剂在 500 °C 灼烧 4 h 后置于干燥器中冷却备用; 硝酸锂配制成 22% 水溶液, 溴化锂配制成 12% 水溶液备用。

海洋沉积物主量元素质量分数变化范围很大, 例如 SiO<sub>2</sub> 可达 5.05% ~ 65%, CaO 为 0.24% ~ 54%, 为了对样品中 10 种主量元素进行测量, 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。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两点: (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。各元素的仪器分析条件见表 1。

表 1 XRF 仪器分析条件

Tab.1 Working conditions of elements by XRF instrument

元素	分析线	分析晶体	准直器/ $\mu\text{m}$	探测器	电压/kV	电流/mA	2 $\theta$ (°)		PHA	
							峰值	背景	LL	UL
Na	K $\alpha$	XS-55	0.46	Gas	30	120	24.822		40	250
Mg	K $\alpha$	XS-55	0.46	Gas	30	120	20.634	22.778	40	160
Al	K $\alpha$	PET	0.23	Gas	30	100	144.563		40	250
Si	K $\alpha$	PET	0.23	Gas	30	40	108.990		40	250
P	K $\alpha$	PET	0.46	Gas	30	120	89.406	93.158	50	150
K	K $\alpha$	LiF200	0.46	Gas	50	120	136.660		40	250
Ca	K $\alpha$	LiF200	0.46	Gas	50	20	113.109		40	250
Ti	K $\alpha$	LiF200	0.23	Gas	50	120	86.144		50	150
Mn	K $\alpha$	LiF200	0.46	Sci	60	120	62.990	65.118	50	150
Fe	K $\alpha$	LiF200	0.23	Sci	60	5	57.519		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 熔融样片的制备

样品在 105 °C 烘箱内烘 4 h。称取已烘干的样品 0.6000 g, 四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂 6.000 g 于铂金坩埚中, 搅拌均匀, 加入 22% LiNO<sub>3</sub> 溶液 1 mL、12% LiBr 溶液 0.6 mL, 将坩埚放入熔样机内, 在 700 °C 预氧化 200 s, 让还原物充分氧化, 保护铂金坩埚免受腐蚀, 然后自动升温至 1050 °C 自旋摇动, 熔融 10 min, 使坩埚内熔融物彻底混匀, 让熔融物在坩埚内成型, 静置 2 min, 在降温过程中, 玻璃熔片会发出轻轻“啪”的一声, 与铂金坩埚自动剥离, 把制备好的熔融片贴上标签, 放入干燥器内待测。

## 1.4 校准样品的选择及标准曲线的建立

X 射线荧光光谱法是一种相对分析方法, 需要分析元素含量呈梯度分布的标准样品来制作不同元素的校准曲线, 因此, 标准样品在分析中的作用尤为重要。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 17 个: 水系沉积物成分标准物质 GBW07311、GBW07312、GBW07318、GBW07308a、GBW07359、GBW07361、GBW07363、GBW07365、GBW07366, 土壤成分标准物质 GBW07405、GBW07407、GBW07408、

GBW07447、GBW07449, 海洋沉积物成分标准物质 GBW07315、GBW07333、GBW07334 制备标准工作曲线, 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

组分	含量范围/(%)	组分	含量范围/(%)
Na <sub>2</sub> O	0.08 ~ 8.99	CaO	0.1 ~ 18.25
MgO	0.18 ~ 4.66	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.79 ~ 18.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.3 ~ 29.26	P	0.02 ~ 0.12
SiO <sub>2</sub>	32.69 ~ 77.42	Ti	0.15 ~ 2.02
K <sub>2</sub> O	0.2 ~ 4.31	Mn	0.03 ~ 0.46

按照 1.3 的方法制备熔片, 在选定的仪器工作条件下进行测定, 采用基本参数法 NBSGSC 得到理论  $\alpha$  系数, 结合烧失量 (LOI) 计算理论的元素间校正因子, 基于浓度的乘法模式对标准曲线进行校正。各组分标准曲线的相关系数 0.9980 ~ 0.9999。由于元素间的吸收-增强效应仍然存在, 用随机分析软件 SPECTRA plus 进行回归, 求出校准曲线的斜率、截距, 用理论变动  $\alpha$  影响系数法进行较宽浓度范围的基体效应校正。烧失量通过在检测方法中添加“伪元素”计算得到。伪元素是通过软件设定自动计算, 其计算值为 100% 减去各元素含量的总和。

### 1.5 谱线重叠干扰和基体校正

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, 元素间存在选择吸收和增强效应。本方法采用变化的理论  $\alpha$  系数法对基体效应进行校正, 按式 (1) 的基体校正公式进行回归。

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

式中:  $C_i$ 、 $C_j$  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;  $\beta_{ij}$  为谱线重叠校正系数;  $I_k$  为重叠谱线的理论计算强度;  $\alpha_{ij}$  为影响元素对测量元素的理论  $\alpha$  系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔样条件的选择

#### 2.1.1 熔剂的选择

X 射线荧光光谱法是表面分析, 分析深度只有几个微米, 因此, 对于粉末样品, 熔融法能够有

效消除样品粒度效应和矿物效应, 是最好的制样方法。熔融法最常见的熔剂是四硼酸锂, 有时候为了能够降低熔融温度, 可以按照比例混入偏硼酸锂, 另外四硼酸锂和偏硼酸锂分别被称作“酸性”和“碱性”助熔剂, 分别对“碱性”和“酸性”成分有较好的熔解能力, 因此, 为使沉积物样品中的各组分都能较好的熔解, 本文选择配比为 67 : 33 的四硼酸锂—偏硼酸锂混合熔剂进行熔样, 同时将混合熔剂提前在在马弗炉里 500 °C 灼烧 4 h 保存在干燥器内, 保证高纯无水, 实验效果较好。

#### 2.1.2 熔样比例

在确定稀释比时, 如果试料与熔剂稀释比过大, 会影响低含量元素的检出限; 如果试料与熔剂稀释比过小, 不但要求熔融温度增高以南海沉积物标准物质 GBW07334 分别在稀释比为 1 : 3、1 : 5、1 : 8、1 : 10 和 1 : 15 的条件下进行熔融片的制备试验。结果表明: 在稀释比例小于等于 1 : 5 时, 熔融物流动性较差, 有炸裂或有不熔物的情况出现, 无法形成透明玻璃体样片。在稀释比例大于等于 1 : 8 时, 熔融物流动性好, 熔片易与坩埚剥离, 利于熔融片的制备。考虑到低含量组分的测定精度及元素含量的范围较宽的情况, 选择样品与混合溶剂的稀释比例为 1:10 较为合适, 制备试料片的流动性和玻璃化程度好, 低含量组分测量误差小。

#### 2.1.3 熔融温度

对同一样品分别在 850 °C、900 °C、950 °C、1000 °C、1050 °C、1100 °C 的熔样温度进行实验, 发现温度为 850 °C 和 900 °C 时, 样品的流动性较差, 并且在冷却样片过程中, 由于样片结晶不均匀, 造成样片很容易裂片, 不易成型, 1000 °C、1050 °C、1100 °C 熔样时, 无论样品的流动性还是样品的韧性、成型性都比较好, 结果发现, 当熔融温度小于 1050 °C 时, 熔融制得的个别样品不够均匀, 在熔融过程中不能完全溶解, 在 1050 °C 和 1100 °C 下制备的样片透亮、光滑。考虑到坩埚寿命的原因, 实验选择 1050 °C 作为熔融温度。熔融时间过短样品溶解不均匀, 实验发现当熔融时间超过 10 min 后, 荧光值基本不变, 因此, 实验熔融时间选用 10 min。制备出的玻璃片透彻、玻璃化程度高。

### 2.1.4 脱模剂与氧化剂的选择及用量

加入脱模剂的作用是改变熔融物的离子结构,使聚合的复杂离子变为简单的离子,降低黏度,易于脱落。在熔融制样的过程中,最常用的脱模剂为溴化锂和碘化铵。碘化铵脱模效果不好,不适用于大批量生产;溴化锂中的溴会干扰铝的测定,但通过扣除背景和控制用量可以消除,所以本实验选择溴化锂为脱模剂。在混匀后的试样和熔剂上分别滴加 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mL 12% 溴化锂溶液进行熔片。实、熔融时间延长,而且难以制备均匀的试料片。验过程中的现象及实验数据显示:加入脱模剂用量小于 0.4 mL,坩埚中剩余试样过多,脱模效果不理想;当脱模剂用量大于 0.6 mL 以上时,坩埚中剩余试样很少,脱模效果理想;当脱模剂用量超过 0.8 mL 时,虽然脱模效果理想,但氧化钙的数值明显降低,且熔融液体的浸润性较差,造成熔片在冷却时过分收缩,不成圆形片状。结合上述一系列因素,本实验选择脱模剂溴化锂用量为 0.6 mL。

常见的氧化剂有硝酸铵、硝酸钠、硝酸锂等,由于脱模剂选用溴化锂,为尽量减少熔剂以外的基体干扰,试验选用硝酸锂为氧化剂。通常情况下,样品中含有少量的还原性物质,加入过多的氧化剂也会造成原料的浪费,试验选择加入 22% 硝酸铵溶液 1 mL。

### 2.2 样品烧失量的影响

采用高温熔融制样时样品存在烧失量,各组分质量分数相对试样发生变化而影响分析结果,因此一般需对样品进行烧失量的测定,然后通过烧失量校正得到最终结果。然而,采用烧失量校正的方法大大延长了样品分析时间。采用熔融制样-X 射线荧光光谱法对其主微量元素进行测定时,最难解决的是烧失量大导致测定结果偏低问题。如果以灼烧后的试样制备试料片,灼烧后的试料极易吸收空气中的水分和二氧化碳,同样会使测定结果偏低,且检测流程繁琐。

本文采用试样经烘干后直接熔融制样,采用基本参数法 NBSGSC 得到理论 Alphas 系数,结合烧失量 (LOI) 计算理论的元素间校正因子,基于浓度的乘法模式对标准曲线进行校正,消除了烧失量对各组分测定的影响;并通过仪器设定,

自动计算出试样的烧失量,无需再通过化学分析法进行测定,且方法快速简便,大大降低分析成本,适用于海洋地质类沉积物样品的批量检测。

### 2.3 方法检出限

测试方法检出限 (detection limit,  $L_D$ ) 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,与实际检出限会有较大差异<sup>[23]</sup>。

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

式中:  $L_D$  为方法检出限 ( $\mu\text{g/g}$ );  $S$  为测量灵敏度 (cps, 即含量每变化 1% 引起的 X 射线荧光强度的变化);  $I_b$  为背景计数率 (cps);  $t_b$  为背景测量时间 (s)。

由于会受到背景和谱线重叠等因素还有稀释倍数的影响,所以式 (2) 计算出的检出限不够准确。为了能够得到比较准确的检出限,通常选择在检出限附近的标准样品制备成样片,按表 1 的条件测量 12 次,计算得出各个标样最低元素的标准偏差  $\sigma$ ,以  $3\sigma$  为本方法的检出限,结果如表 3 所列。

表 3 组分的检出限

Tab.3 Detection limits of the components

组分	$L_D/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	组分	$L_D/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Na <sub>2</sub> O	120	K <sub>2</sub> O	120
MgO	140	CaO	270
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	FeO <sub>3</sub>	120
SiO <sub>2</sub>	240	TiO <sub>2</sub>	70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	80	MnO	90

### 2.4 精密度实验

按照 1.3 样品制备方法,对海洋沉积物成分标准物质 GBW07314 重复制备 12 个样片,按照表 1 的测量条件进行分析,用来考察方法的精密度,统计结果列于表 4。从表 4 结果可以看出,各组分测定结果的相对标准偏差在 0.32% ~ 2.05% 之间,方法重复性较好。

表 4 方法的精密度 ( $n=12$ )

Tab.4 Precision test of the method

组分	$\bar{x}$	RSD/(%)	组分	$\bar{x}$	RSD/(%)
Na <sub>2</sub> O	1.65	1.71	K <sub>2</sub> O	2.49	0.60
MgO	2.52	0.50	CaO	4.30	0.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.96	0.81	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.40	0.73
SiO <sub>2</sub>	62.26	0.56	TiO <sub>2</sub>	0.81	1.36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	2.05	MnO	0.11	1.98

## 2.5 准确度实验

为了验证方法的准确性以及实用性,选择没有参加标准曲线计算的不同种类的国家一类标准物质进行准确度实验。分别为海洋沉积物成分分析标准物质 GBW07336、岩石成分分析标

准物质 GBW07122、土壤成分分析标准物质 GBW07448 和水系沉积物成分分析标准物质 GBW07308,测定结果与标准参考值对比,分析结果见表 5。由表 5 中的数据可知,测定值与标准值基本符合,表明该方法检测结果准确、可靠,能够满足检测要求。

## 2.6 XRF 与 ICP-OES 测定结果对比

在实验室实际样品测定中选取 3 个海洋调查沉积物样品(1#, 2#, 3#, 4#, 5#)利用优化构建的熔样 XRF 方法和 ICP-OES 测定 10 种主量元素,

对结果进行比对,结果见表 6。由表 6 可知,本实验方法的分析结果与 ICP-OES 测定结果吻合良好。

表 5 方法准确度分析结果

Tab.5 Accuracy of the method by standard sample analysis

样品	GBW07336/(%)		GBW07122/(%)		GBW07448/(%)		GBW07308/(%)	
	标准值	实测值	标准值	实测值	标准值	实测值	标准值	实测值
Na <sub>2</sub> O	2.50	2.51	2.07	2.07	2.16	2.20	0.47	0.47
MgO	2.19	2.25	7.20	7.33	1.69	1.66	0.25	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.1	12.00	13.76	13.74	11.02	11.02	7.70	7.77
SiO <sub>2</sub>	44.9	44.78	49.62	49.67	66.95	66.77	82.89	83.91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.13	0.08	0.08	0.116	0.115	0.032	0.036
K <sub>2</sub> O	2.20	2.22	0.48	0.50	2.29	2.28	2.84	2.83
CaO	13.10	12.97	9.60	9.62	4.75	4.79	0.24	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.10	3.13	14.80	15.02	3.44	3.41	2.20	2.20
TiO <sub>2</sub>	0.61	0.60	0.918	0.914	0.300	0.295	0.577	0.583
MnO	0.30	0.31	0.206	0.212	0.067	0.063	0.043	0.041

表 6 两种分析方法测定实际样品的结果对比

Tab.6 Analytical results of elements in real samples by two methods.

样品	1#		2#		3#		4#		5#	
	XRF/(%)	OES/(%)	XRF/(%)	OES/(%)	XRF/(%)	OES/(%)	XRF/(%)	OES/(%)	XRF/(%)	OES/(%)
Na <sub>2</sub> O	1.74	1.70	2.45	2.43	2.35	2.32	2.65	2.69	2.06	1.99
MgO	2.03	2.01	2.45	2.44	3.40	3.48	2.66	2.58	2.52	2.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.16	12.12	18.04	18.07	18.02	18.13	14.76	14.63	17.27	17.33
SiO <sub>2</sub>	52.50	52.58	54.32	54.40	54.56	54.35	59.96	60.03	53.35	53.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.204	0.197	0.227	0.219	0.187	0.187	0.232	0.237	0.228	0.227
K <sub>2</sub> O	1.87	1.82	2.54	2.50	3.49	3.43	2.90	2.93	2.42	2.43
CaO	10.94	10.86	2.56	2.62	1.57	1.63	2.09	2.16	4.36	4.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.69	4.61	5.66	5.64	6.82	6.86	3.99	3.95	5.73	5.66
TiO <sub>2</sub>	0.682	0.684	0.889	0.684	0.925	0.928	0.761	0.758	0.891	0.893
MnO	0.084	0.086	0.104	0.100	0.062	0.069	0.216	0.209	0.104	0.099

### 3 结 论

(1) 采用四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂(67 : 33), 硝酸锂为氧化剂, 溴化锂为脱模剂, 熔融制作样片。采用较大的稀释比与未知烧失量校正相结合的办法, 无需对样品烧失量进行校正, 简化了分析步骤。当样品与混合熔剂在熔融稀释比例为 1 : 10 的条件下混合均匀, 在 700 °C 预氧化 200 s, 升温至 1050 °C 熔融 10 min, 可以获得高质量的熔片。

(2) 利用熔融制样, 消除了压片法存在的颗粒度效应、矿物效应及不均匀性。避免了 ICP-OES 等传统方法中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。与传统方法相比具有灵敏度高、干扰少、多元素同时测定以及对周围环境影响小等诸多优点。

(3) 计算得到了方法检出限为 70 ~ 270 μg/g。对海洋沉积物成分标准物质 GBW07314 进行精密密度考察, 绝大多数主次痕量元素的测量精密密度 (*RSD*) 小于 2%, 各组分含量的相对标准偏差 (*RSD*) 在 0.32 ~ 2.05%。

(4) 对海洋沉积物、水系沉积物、岩石矿物、土壤不同种类的标准样品进行准确度考察, 元素测量值与标准值基本一致。表明方法准确可靠, 可代替传统的化学分析方法, 适用于海洋地质类样品的日常检测。

#### 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] 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(1/2/3): 155-164.
- [3] BURTON G A JR. Metal bioavailability and toxicity in sediments[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(9/10): 852-907.
- [4] 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.
- [5] 宋金明, 徐亚岩, 段丽琴. 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.
- [6] 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, 33(5): 63-71.
- [7] BERTIN E P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis[M]. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1975: 397-429.
- [8] 罗立强, 詹秀强, 李国会. X射线荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 127-132.
- [9] 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): 74-78.
- [10] 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.
- [11] 孙 莹, 宋金明, 温廷宇, 等. 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[J]. *海洋科学*, 2018, 42(4): 79-88.
- [12] 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): 1057-1059.
- [13] 张莉娟, 刘义博, 李小莉, 等. 超细粉末压片法-X射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 517-522.
- [14] 李 强, 张学华. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定深海富铁粘土中主次量组分[J]. *冶金分析*, 2018, 38(4): 57-62.
- [15] 张 勤, 李国会, 樊守忠, 等. X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等42种主次和痕量元素[J]. *分析实验室*, 2008, 27(11): 51-57.
- [16] 徐 海, 刘 琦, 王龙山. X射线荧光光谱法测定土壤样品中碳氮硫氯等31种组分[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(6): 490-492.
- [17] 孔 芹. 熔融法X射线荧光光谱测定岩石主成分含量[J]. *化学分析计量*, 2012, 21(2): 49-51.
- [18] LONGERICH H P. Analysis of pressed pellets of geological samples using wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1995, 24(3): 123-136.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] XIA N, ZHANG Q, YAO D, et al. Geochemical analysis of marine sediments using fused glass disc by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2008, 26(4): 475-479.
- [22] 吉 昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 155-165.
- [23] 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.