

能量色散 X 射线荧光光谱法测定 海洋碎屑沉积物中 28 种元素

汪虹敏^{1,2,3}, 张颖^{1,2,3}, 徐磊⁴, 林学辉⁴, 高晶晶^{1,2,3},
朱爱美^{1,2,3}, 王赛^{1,2,3}, 刘季花^{1,2,3*}

(1. 自然资源部第一海洋研究所, 山东青岛 266061; 2. 自然资源部海洋沉积与环境地质重点实验室, 山东青岛 266061;
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东青岛 266237;
4. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东青岛 266071)

摘要:采用粉末样品压片制样,利用Epsilon3能量色散X射线荧光光谱仪(EDXRF)对我国边缘海碎屑沉积物中28种主量元素和微量元素进行测定。使用33个海洋沉积物、深海沉积物、水系沉积物、三角洲沉积物和岩石标样等国内外标准物质建立标准曲线,采用仪器软件的数学模式校正基体效应和元素间的谱线重叠效应。经国家标准物质检验,分析结果与标样值吻合;元素的检出限为 $0.02\sim124.14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$;精密度(RSD)均小于9%。对我国边缘海碎屑沉积物样品进行分析,其测定值与重量法、电感耦合等离子体光谱法和电感耦合等离子体质谱法的测定值基本一致。鉴于Epsilon3 EDXRF具有体积小、多元素同时快速分析、准确度高和精密度好的优点,可考虑作为船载仪器,在科考现场测定海洋沉积物的元素含量,对于及时指导海上工作、撰写航次报告具有重要作用。

关键词:能量色散 X 射线荧光光谱法; 边缘海碎屑沉积物; 粉末压片; 船载仪器

中图分类号:P736

文献标识码:A

文章编号:1671-6647(2020)01-0070-11

doi:10.3969/j.issn.1671-6647.2020.01.008

引用格式:WANG H M, ZHANG Y, XU L, et al. Determination of twenty-eight elements in marine clastic sediment samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Advances in Marine Science, 2020, 38(1): 70-80. 汪虹敏, 张颖, 徐磊, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定海洋碎屑沉积物中 28 种元素[J]. 海洋科学进展, 2020, 38(1): 70-80.

船载现场分析是海底矿产资源调查与研究必不可少的重要一环,通过组分含量和分布的快速测定,可及时准确地指导海洋地质研究者现场工作。目前陆上实验室对于海洋碎屑沉积物最常用的元素分析方法有原子吸收法^[1]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[2-3]及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[4-5]。原子吸收法分析速度快,但干扰较严重,且只能单元素测定,难以满足多元素同时检测的需求,逐渐被ICP-OES 和 ICP-MS 取代;ICP-OES 和 ICP-MS 灵敏度高,是目前地质分析中分析元素范围最广、含量跨度最大的多元素同时分析方法。但这3种方法均需要对样品进行消解处理,操作繁琐,对实验环境要求高,并且试剂消耗量大,样品分解的酸气造成环境污染及对操作人员的身体伤害^[6-8]。因此,在海洋调查中,很难将其安置于调查船上进行样品的现场测试。然而,X射线荧光光谱分析方法(包括波长色散 WDXRF 和能量色散 EDXRF 两种类型)在许多方面优于上述3种方法:首先,该方法对地质样品中的主量元素的测定精度

收稿日期:2018-07-06

资助项目:国家自然科学青年基金项目——南极底流活动对中印度洋海盆沉积物稀土元素超常富集的制约(41706061);国际海域资源调查与开发“十三五”规划项目——深海稀土资源勘查项目-深海富稀土沉积物地球化学标样研制(DY135-R2-1-03);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目——深海富稀土沉积物标准物质研制(2019Q02)

作者简介:汪虹敏(1988-),女,助理工程师,硕士,主要从事海洋地球化学方面研究. E-mail: wanghongmin@fio.org.cn

* 通讯作者:刘季花(1965-),女,研究员,博士,主要从事海洋沉积地球化学方面研究. E-mail: jihliu@fio.org.cn

(陈靖 编辑)

高^[9-10];其次试样制备简单、分析速度快、重现性好、非破坏性测定且操作简便,现已被广泛用于地质、采矿、石化、生化、环境、公安、考古等领域^[11-21]。近十几年来,由于半导体探测器和计算机软件的快速发展,EDXRF 得到迅速推广和应用,特别是相对 WDXRF 而言,EDXRF 具有多元素同时分析、仪器成本低、体积小和功耗低的特点,因此更适于作为船载仪器使用。需要指出的是,海洋调查船远离大陆,但除了潮湿、摇摆和震动外,几乎具有陆上实验室的一切环境条件,因此可以先在陆上实验室对仪器条件进行摸索、设定和反复检验,确保仪器精密度和准确度良好的情况下,再将其固定在调查船中,随船进行原位元素分析实验,这就为船上的现场快速准确分析提供了可能。

常用 XRF 制样方法包括熔融法、粉末压片法和直接粉末制样法。熔融制样可以消除样品的粒度效应和矿物效应,降低样品元素间的吸收和增强效应,可以明显提高方法的分析精度和准确度,是陆上实验室制样方法的首选,但是不适合船载现场分析。一方面海洋调查船长期处于颠簸状态,若熔样机搭载在海洋调查船上进行现场制样,工作时坩埚内高温熔融制样易造成安全事故;另一方面,现场获取的海洋碎屑沉积物样品数量大,相比其他 2 种制样方法,熔融法显得复杂繁琐,而且成本过高。部分工作者在现场测试中试图选择工序简便快速的直接粉末制样法,但经多次测试,该制样方法得到的数据精度和准确度远远低于熔融法和粉末压片法,不能满足测试要求。粉末压片法制样简单高效,但是粒度效应是影响分析结果准确度的重要因素,特别是对低含量元素的影响是非常显著的。在实际现场样品量大,可以首先选取少量代表性样品烘干,再使用玛瑙研钵粗碎,并在调查船上搭载小型化球磨机,以机械化手段增加研磨时间进而达到克服粒度效应的目的。综上,船载现场制样方法既要简便快速,又要尽量降低成本,而且还要保证测试数据结果准确可靠,故最终选择粉末压片法。

本研究采用粉末压片,选取水系沉积物和海洋沉积物标样,建立 EDXRF 元素测定的工作曲线,并对我国边缘海碎屑沉积物中 28 种主量元素和微量元素进行测定,分析探讨了仪器的室内最佳工作条件,为后续船载实验提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

Epsilon3 能量色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司);ZHY-401P 型压样机(北京众合创业科技发展有限责任公司);ICAP6300 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);X-Series 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);721 型分光光度计(上海分析仪器厂)。

本实验所用仪器为小型化台式能量色散 X 射线荧光光谱仪。仪器配置高透过率金属陶瓷侧窗 X 射线管($50 \mu\text{m}$),其最大激发电压 50 kV,最大电流 1 mA,最高功率 9 W;高分辨率硅漂移探测器(SDD),其分辨率优于 135 eV,输入计数率 $\geq 800 \text{ kcps}$,输出计数率 $\geq 200 \text{ kcps}$;可移动样品交换器,一次最多可容纳 10 个直径为 27.0~51.5 mm 的样片以及 Epsilon Benchtop Software 高级智能化操作软件。

在中国边缘海碎屑沉积物样品中,主量元素质量分数变化范围大,如 SiO_2 为 31.60%~62.72%, CaO 为 1.71%~22.60%,微量元素间的质量分数差别也很大($10^{-1} \sim 10^3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)^[4,12-13]。为了准确测量海洋沉积物样品中各类元素的含量,必须在建立标准曲线时尽可能使用多个标准物质,同时根据 Epsilon3 软件的扫描图选择各组分的分析条件(元素的激发、分析谱线、背景位置、干扰谱线和滤光片等),优化后的各组分测量条件见表 1。

ICP-OES:RF 功率 1 150 W,观测高度 13 mm,雾化气流量 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,辅助气流量 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,冷却气流量 $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,提液量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,长波积分时间 10 s,雾化气压力 200 kPa,短波积分时间 15 s。

ICP-MS:RF 功率 1 150 W,采样深度 13 mm,雾化气流量 $0.80 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,辅助气流量 $0.78 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,

冷却气流量 $13.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 提液量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 停留时间 10 ms, 雾化气压力 107 kPa, 积分时间 15 s。

表 1 X 射线荧光光谱仪的测量条件

Table 1 Measurement conditions of X-ray fluorescence spectrometer

组 分	分析 谱线	条件 名称	电压 /kV	电流 / μA	滤光片	介 质	探测器 模式	测量 时间/s
SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O	$\text{K}\alpha$	F-Si	5	530	无	氦气	高分辨	
CaO , K_2O , TiO_2 , V	$\text{K}\alpha$	Cl-V	12	500	Al-50	空气	正常	
Fe_2O_3 , MnO , Cr	$\text{K}\alpha$	Cr-Co	20	400	Al-200	空气	正常	
P_2O_5	$\text{K}\alpha$	P-S	9	390	Ti	氦气	高分辨	
Sr , Zn , Zr , Ni , Cu , Ga , Rb , Y, Nb	$\text{K}\alpha$	Ni-Nb	50	160	Ag	空气	正常	300
Ba, La, Ce	$\text{L}\alpha$	Cl-V	12	500	Al-50	空气	正常	
Nd	$\text{L}\alpha$	Cr-Co	20	400	Al-200	空气	正常	
Th, U	$\text{L}\alpha$	Ni-Nb	50	160	Ag	空气	正常	
Pb	$\text{L}\beta$	Ni-Nb	50	160	Ag	空气	正常	

1.2 校准样品的选择

粉末压片制样要求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含量梯度^[22]。故选择 31 个国家标准物质(水系沉积物标样 GBW07301 ~ GBW07312, GBW07317 ~ GBW07318, GBW07301a ~ GBW07305a, GBW07308a, 黄河三角洲沉积物标样 GBW07343~GBW07345, 近海海洋沉积物标样 GBW07314, 深海沉积物标样 GBW07315~GBW07316, 黄海海洋沉积物标样 GBW07333, 南海海洋沉积物标样 GBW07334, 海洋沉积物标样 GBW07336, 超基性岩标样 GBW07101, 碳酸盐岩石标样 GBW07131) 和 2 个加拿大进口标准品(河口沉积物中微量元素标准品 MESS-3, 港口沉积物中微量元素和有机锡标准品 PACS-2) 共计 33 个样品, 这套标准物质基本上覆盖了海洋沉积物各组分的含量范围。

1.3 实验方法

1.3.1 样片制备 X 射线荧光光谱法

称取粒径 ≤ 200 目($75 \mu\text{m}$)的 4.0 g 标准物质, 105°C 烘干, 放入模具中拨平, 用硼酸镶边垫底, 在 30 t 压力下, 压制成直径 32 mm, 镶边外径 40 mm 的圆型样片, 需确保试样表面光滑, 无裂纹。若试样不易成型(尤其是 SiO_2 含量较高的沉积物样品), 添加少许聚乙烯醇, 按上述步骤重新压制, 直到达到要求。记号笔标示后立刻置于干燥器内待测, 避免吸潮和污染, 这在湿度大的调查船实验室内尤为重要。为保证分析样品制备条件的一致性, 标准物质和取自我国边缘海的不同类型碎屑沉积物样品采用相同方法制样。

1.3.2 电感耦合等离子体光谱法和电感耦合等离子体质谱法

称取烘干样品 0.050 0 g 置于 PTFE 消解罐中, 加入 1.5 mL 硝酸和 1.5 mL 氢氟酸, 置于烘箱内 190°C 加热分解 48 h。冷却后蒸干, 再次加入 1 mL 硝酸蒸干(以除去残余的氢氟酸), 然后加入 3 mL 体积分数为 50% 的硝酸和 0.5 mL 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铒内标溶液, 于 150°C 加热溶解 8 h。冷却后用体积分数为 2% 的硝酸溶液定容至刻度, 摆匀, 备测。

用 ICP-OES 测定 Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , TiO_2 , Ba, Sr, V, Zn 和 Zr 共 14 种主微量元素, 用 ICP-MS 测定 Cr, Ni, Cu, Ga, Rb, Y, Nb, La, Ce, Nd, Pb, Th 和 U 共 13 种微量元素。

1.3.3 重量法

称取样品 0.500 0 g 置于 150 mL 烧杯中,加入 15 mL 盐酸、5 mL 硝酸和 5 mL 高氯酸,加热至冒高氯酸浓白烟 10~15 min,样品变成湿盐状,取下冷却,加 20 mL 水和 5 mL 盐酸,加热煮沸 3~5 min,取下趁热用中速定量滤纸过滤并用热水洗沉淀 8~10 次。将沉淀连同滤纸放入铂坩埚中,置于低温灰化后与 1 000 ℃ 马弗炉中灼烧 1 h,并称至恒重。残渣用水润湿,加 10 mL 氢氟酸和 1 mL 硝酸,于沙浴炉上加热至大烟冒尽,取出,冷却后再加入 10 mL 氢氟酸和 3 mL 硝酸,在沙浴锅中加热至大烟冒尽,放入 1 000 ℃ 马弗炉中灼烧 30 min,并称至恒量,计算 SiO₂ 含量。

1.4 基体效应和谱线重叠干扰校正

对于粉末样品压片制样,粒度效应和矿物效应是元素分析的主要误差来源。使用相似标准法,虽然可减少部分颗粒度和矿物效应,但由于校准样品中主元素含量变化很大,基体效应和谱线重叠干扰仍然严重。故用上述多个标样,采用 Epsilon3 软件的综合数学校正公式通过多元回归,同时求出校准曲线的截距、斜率、基体校正系数和谱线重叠干扰校正系数,进行校正基体效应和谱线重叠干扰^[23-25]。

1.5 标准曲线

Epsilon3 能量色散 XRF 谱仪在制定定量分析标准曲线时,用品质系数 K 因子值、均方根误差 RMS 和相关系数衡量工作曲线的优劣,K 值、RMS 值越小,相关系数越大表明计算值与标准值拟合越好。被测组分经基体效应和谱线重叠干扰校正、回归计算后,建立标准曲线(图 1)。结果表明各组分 K 值均小于 0.221 3,RMS 值均<0.065 8,大多数主微量元素标准曲线的相关系数 R²>0.99,线性相关性好,能很好的满足定量测试的要求。而个别痕量元素(如稀土元素)含量低,EDXRF 对其测定的灵敏度有限,但作为船载仪器,其分析结果可满足现场快速测定且数据供参考的要求。

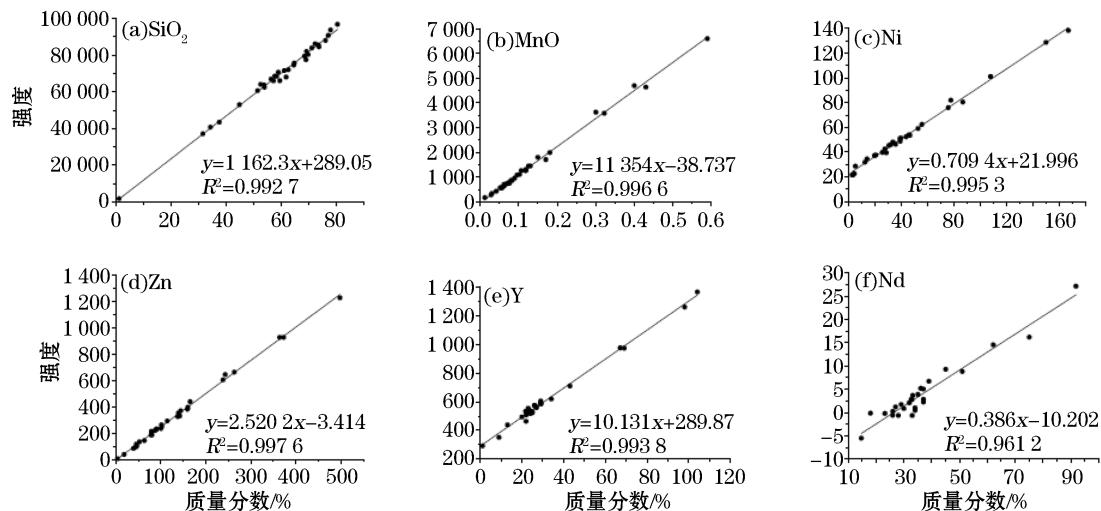


图 1 校准样品中 SiO₂、MnO、Ni、Zn、Y 和 Nd 的标准曲线

Fig.1 Standard curves of SiO₂, MnO, Ni, Zn, Y and Nd in calibration samples

2 结果与讨论

2.1 方法的检出限

根据表 1 中各被分析组分的测量时间,用式(1)^[26-27]计算各元素的检出限(对于 95% 的置信度)。

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T}}, \quad (1)$$

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; T 为峰值及背景的总测量时间。

计算得到的各组分检出限与实际测量的结果有较大区别,这是因为计数率受样片的基体和谱线重叠干扰的影响,不同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,因而样品中各元素的检出限也不同,从而导致计算值和实际测量值有明显差别。为了克服上述缺点,通过基体效应和谱线重叠校正提高检出限,本法选取 6 个含量接近于检出限的同类标样,各制备一个样片,按表 1 的测量条件各重复测量 10 次,然后进行统计,计算出 6 个标样中含量最低的元素所对应的标准偏差 σ ,将其值乘以 3 即为本方法的检出限。此法既校正了 X 光管杂质谱线重叠的干扰,又校正了基体效应的影响等,故用 3σ 作为检出限更具有代表性和实用性。结果表明本法检出限远低于规定值^[25-26],符合测试要求。

表 2 方法的检出限

Table 2 Detection limits of the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

组分	本法检出限 /(\mu g · g ⁻¹)	规定值 /(\mu g · g ⁻¹)	组分	本法检出限 /(\mu g · g ⁻¹)	规定值 /(\mu g · g ⁻¹)	组分	本法检出限 /(\mu g · g ⁻¹)	规定值 /(\mu g · g ⁻¹)
SiO ₂	124.14	1 000	Ba	31.49	10	Rb	0.33	3
Al ₂ O ₃	91.87	500	Sr	0.72	5	Y	0.38	1
CaO	20.25	500	V	1.55	5	Nb	0.43	2
Fe ₂ O ₃	14.49	200	Zn	0.62	4	La	0.65	5
K ₂ O	47.33	500	Zr	0.37	2	Ce	0.54	2
MgO	84.56	500	Cr	2.14	5	Nd	2.27	
MnO	3.88	13	Ni	1.04	2	Pb	1.59	2
Na ₂ O	93.59	1 000	Cu	0.59	1	Th	0.36	2
P ₂ O ₅	9.34	23	Ga	0.34	2	U	0.06	
TiO ₂	10.08	17						

注:空白表示无数据

2.2 方法精密度

一个样品多次制样和多次测量的结果稳定性反映了分析方法的可行性以及制样过程的可重复性和可操作性。采用粉末压片,将水系沉积物标样 GBW07309 重复制备 10 个样片,按表 1 的测量条件对 10 个样片进行测量,然后再将其中的 1 片重复测量 12 次,将所得的结果进行统计,其结果见表 3。由表中的数据可知,主量元素组分的 RSD 最大值仅为 2.67%,微量元素的 RSD 值介于 0.81%~8.69%,表明该仪器和方法具有较好的精密度,能够满足实际样品的分析需求。

表 3 精密度试验

Table 3 Precision tests of the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

组分	仪器精密度		方法精密度		组分	仪器精密度		方法精密度	
	平均值	RSD/%	平均值	RSD/%		平均值	RSD/%	平均值	RSD/%
SiO ₂	64.21%	1.11	64.37%	0.80	Zr	361.98 $\mu g \cdot g^{-1}$	3.72	362.60 $\mu g \cdot g^{-1}$	3.19
Al ₂ O ₃	10.90%	1.08	10.91%	1.00	Cr	77.57 $\mu g \cdot g^{-1}$	8.55	78.82 $\mu g \cdot g^{-1}$	8.69
CaO	5.36%	0.90	5.37%	0.74	Ni	31.77 $\mu g \cdot g^{-1}$	2.67	32.31 $\mu g \cdot g^{-1}$	2.04
Fe ₂ O ₃	4.74%	0.74	4.75%	0.70	Cu	32.36 $\mu g \cdot g^{-1}$	1.50	32.55 $\mu g \cdot g^{-1}$	1.34
K ₂ O	2.00%	0.76	2.00%	0.66	Ga	13.81 $\mu g \cdot g^{-1}$	5.19	13.53 $\mu g \cdot g^{-1}$	4.82

续表

组分	仪器精密度		方法精密度		组分	仪器精密度		方法精密度	
	平均值	RSD/%	平均值	RSD/%		平均值	RSD/%	平均值	RSD/%
MgO	2.39%	0.84	2.39%	0.93	Rb	81.18 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.97	81.24 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.00
MnO	0.08%	0.72	0.08%	0.64	Y	27.01 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.56	27.05 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.70
Na ₂ O	1.31%	0.90	1.31%	0.77	Nb	16.74 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	4.22	17.02 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.81
P ₂ O ₅	0.15%	2.67	0.16%	1.94	La	37.05 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.23	37.22 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.07
TiO ₂	0.87%	1.75	0.88%	1.81	Ce	77.65 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.17	78.01 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.91
Ba	494.44 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.17	490.40 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.06	Nd	29.00 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	4.99	29.63 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	5.63
Sr	171.83 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.81	172.36 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.97	Pb	20.72 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.55	20.59 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.66
V	95.96 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.90	95.81 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.92	Th	11.03 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	3.80	11.15 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	2.19
Zn	75.12 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.18	75.02 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.89	U	1.56 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	6.77	1.59 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	4.62

2.3 方法准确度

利用本文建立的方法,将不参加回归的海底沉积物成分分析标准物质 GBW07313(GSMS-1)和海洋沉积物成分分析标准物质 GBW07335 粉末压片制样,按表 1 条件进行测量。结果(表 4)表明,样片测量值与标准值范围基本一致,说明该方法准确,可以满足海洋碎屑沉积物中主微量元素组分的定量要求。

表 4 国家标准物质的测定

Table 4 Determination of Chinese national standard materials

组分	GBW07313		GBW07335		组分	GBW07313		GBW07335	
	标准值	本法	标准值	本法		标准值	本法	标准值	本法
SiO ₂ /%	53.86±0.06	56.22±0.15	59.6±0.2	58.44±0.04	Zr/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	177±10	178.51±0.44	184±24	195.27±0.37
Al ₂ O ₃ /%	13.75±0.09	13.31±0.04	13.1±0.2	13.52±0.02	Cr/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	58.4±1.3	57.91±1.39	78±10	74.04±0.70
CaO/%	1.71±0.03	1.68±0.01	4.8±0.2	5.17±0.02	Ni/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	150±4	150.56±0.92	36±5	34.15±0.77
Fe ₂ O ₃ /%	6.58±0.07	6.49±0.02		5.39±0.01	Cu/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	424±8	411.62±1.29	18±4	17.67±0.58
K ₂ O/%	2.95±0.05	2.91±0.02	2.71±0.06	2.74±0.01	Ga/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	23.7±1.7	18.16±0.40	16±2	17.70±0.27
MgO/%	3.38±0.05	3.12±0.02	2.51±0.09	2.59±0.01	Rb/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	97.3±2.6	96.49±0.27	118±3	121.86±0.34
MnO/%	0.43±0.01	0.42±0.01	0.073±0.005	0.073±0.001	Y/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	104±5	108.42±0.37	25±2	25.70±0.23
Na ₂ O/%	4.81±0.05	2.90±0.01	2.3±0.2	2.10±0.02	Nb/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	15.1	16.57±0.26	13.7±0.8	16.06±0.17
P ₂ O ₅ /%	0.45±0.01	0.41±0.01	0.12±0.01	0.14±0.01	La/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	67.8±2.9	63.56±0.57	38±2	38.15±0.48
TiO ₂ /%	0.67±0.01	0.71±0.01	0.72±0.03	0.70±0.01	Ce/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	928	78.87±0.30	78±4	66.77±0.19
Ba/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	4.400±20	4.474.19±10.73	396±19	349.70±14.60	Nd/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	91.8±3.9	84.24±4.24	32.6±2.3	29.87±1.12
Sr/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	267±15	243.89±0.49	193±8	202.36±0.47	Pb/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	29.3±1.1	29.72±0.81	25±4	24.44±0.99
V/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	112±5	108.04±2.53	95±9	94.45±2.20	Th/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	13.9±1.1	14.18±0.30	13.6±0.6	13.30±0.22
Zn/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	160±3	154.58±0.99	79±8	84.90±0.72	U/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1.98±0.47	2.88±0.10	2.7±0.4	2.54±0.09

注:空白表示无数据

3 沉积物样品分析

为了检验 EDXRF 在实际样品测定中的应用效果,对我国 24 个边缘海碎屑沉积物样品(详见表 5 和图

2)的主微量元素进行了分析。样品包括5个渤海沉积物、7个黄海沉积物、7个东海沉积物和5个南海沉积物,沉积物类型涵盖砂、粉砂质砂、砂质粉砂、粉砂、黏土质粉砂、粉砂质黏土、黏土。

表5 中国四大海区沉积物样品

Table 5 Details of sediment sampling in four sea areas of China

序号	海区	样品名	沉积物类型	经 度	纬 度	Z/m
1		BH1	砂	119°24'E	37°53'N	17.0
2		BH2	粉砂质砂	119°42'E	37°12'N	5.5
3	渤海	BH3	砂质粉砂	119°24'E	37°19'N	9.1
4		BH4	粉砂	119°20'E	37°43'N	6.8
5		BH5	粉砂质黏土	118°15'E	38°15'N	17.4
6		HH1	砂	121°22'E	32°35'N	9.2
7		HH2	粉砂质砂	121°48'E	32°43'N	15
8		HH3	砂质粉砂	121°45'E	32°29'N	18.6
9	黄海	HH4	粉砂	120°50'E	33°38'N	16.6
10		HH5	黏土质粉砂	120°56'E	33°59'N	18
11		HH6	粉砂质黏土	123°32'E	33°26'N	62
12		HH7	黏土	122°22'E	36°06'N	47
13		DH1	砂	121°06'E	27°10'N	40
14		DH2	粉砂质砂	119°58'E	26°29'N	25.3
15		DH3	砂质粉砂	120°20'E	26°02'N	50.53
16	东海	DH4	粉砂	121°33'E	27°54'N	24.6
17		DH5	黏土质粉砂	120°47'E	27°16'N	21.3
18		DH6	粉砂质黏土	122°45'E	30°30'N	54
19		DH7	黏土	122°37'E	30°34'N	16
20		NH1	砂	111°58'E	21°03'N	45
21		NH2	粉砂质砂	110°51'E	20°03'N	11
22	南海	NH3	砂质粉砂	110°46'E	20°44'N	13
23		NH4	粉砂	111°37'E	20°58'N	42.5
24		NH5	黏土质粉砂	111°26'E	20°46'N	48

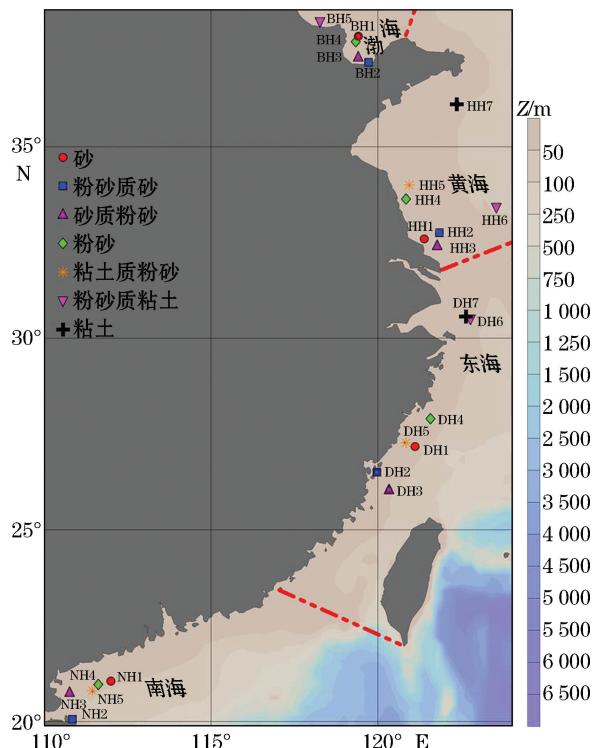


图2 中国四大海区沉积物取样站位

Fig.2 Sketch map for sediment sampling in four sea areas of China

边缘海碎屑沉积物主量元素测试结果如表6所示。由表6可见,50 m以浅的边缘海表层沉积物的主量元素以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主,最高值可达76.28%(南海沉积物)和16.74%(东海沉积物),表明沉积物以硅酸盐和硅铝酸盐为主。陆上实验室通常采用重量法测定 SiO_2 ,EDXRF与之相对偏差(RD)最大值为10.71%,最小值仅为0.13%。EDXRF对沉积物样品中 Al_2O_3 的测定值与ICP-OES测定数值有较好的一致性,2种方法的RD值基本优于10%。 CaO , TFe_2O_3 (全铁)平均质量分数分别为5.26%,4.84%,RD值介于0.09%~13.82%。而 K_2O , MgO , Na_2O 等主量元素的平均质量分数变化相当接近,平均值分别为2.53%,2.19%和2.06%, K_2O 的对比数据吻合度高, RD值基本<5%,但 Na 、 Mg 属于轻质元素,目前EDXRF谱仪对单个轻元素的计数信号偏低,分析性能欠佳。 TiO_2 , P_2O_5 , MnO 的含量最低(<1%),其平均值分别为0.64%,0.13%和0.08%,EDXRF测试数据整体良好,但对极低含量组分的测定存在一定误差。

此外,选取四大海区的粉砂质沉积物样品(BH4,HH4,DH4和NH4)进行微量元素测试,结果如图3所示。不同元素的含量变化较大, Ba , Zr , Sr 和 Rb 的含量较高,平均含量分别为496.20,267.47,258.63和108.35 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,除 Ba 元素RD值略高外, Zr , Sr 和 Rb 元素的RD值均优于10%。其他微量元素 V , Zn , Cr , Ni , Pb , Cu , Ga , Nb , Th 和稀土元素 La , Ce , Nd , Y 的含量则处于同一数量级范围内,平均含量介于10~90 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,这些微量元素的RD值介于0.02%~19.01%,稀土元素中除 Nd 元素RD最大值为27.08%略高外, La , Ce 和 Y 的RD平均值为9.66%。 U 元素的含量最低(<10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),极低含量导致EDXRF测量存在一定误差。

表 6 我国边缘海碎屑沉积物样品主量元素结果对照(%)
Table 6 Comparison of major elements results of representative sediments from China marginal sea (%)

	BH1	BH2	BH3	BH4	BH5	HH1	HH2	HH3	HH4	HH5	HH6	HH7	DH1	DH2	DH3	DH4	DH5	DH6	DH7	NH1	NH2	NH3	NH4	NH5	
SiO ₂	重量法	71.58	71.92	69.92	52.10	56.36	72.32	72.94	64.16	62.60	57.50	59.22	68.72	55.33	62.06	55.70	55.56	55.60	60.84	62.76	62.08	75.34	76.28	60.81	60.12
	EDXRF	75.01	64.72	77.41	54.78	59.41	68.40	65.57	62.32	66.40	57.57	60.36	63.51	59.18	60.51	62.54	58.45	59.21	58.86	63.55	60.24	69.16	70.66	58.78	59.06
	RD	4.79	10.01	10.71	5.14	5.42	10.10	2.88	6.06	0.13	1.92	7.58	6.96	2.50	4.82	5.21	6.50	3.25	1.25	2.97	8.21	7.37	3.33	1.76	
Al ₂ O ₃	ICP-OES	9.54	10.00	10.44	14.18	13.82	9.66	9.86	11.90	13.80	13.50	14.45	11.18	16.55	14.84	10.21	16.74	16.40	14.11	13.36	13.72	7.64	9.91	14.90	14.38
	EDXRF	9.06	9.50	9.98	13.65	13.44	9.38	9.35	12.56	13.84	13.29	15.40	11.53	16.27	15.57	11.21	16.18	16.18	14.96	13.94	15.48	8.40	10.81	15.85	15.77
	RD	5.02	4.98	4.35	3.75	2.74	2.94	5.16	5.53	0.32	1.55	6.60	3.14	1.74	4.92	9.82	3.35	1.40	6.01	4.32	12.85	9.95	9.06	6.43	9.61
CaO	ICP-OES	4.53	4.98	5.21	8.29	6.8	3.51	3.80	5.17	3.46	6.84	4.16	4.04	3.57	5.36	6.38	3.80	3.64	5.08	4.05	5.79	4.23	1.71	4.20	4.29
	EDXRF	4.64	5.23	4.72	9.08	7.21	3.60	3.81	5.44	3.58	7.40	4.32	4.41	3.94	5.28	5.49	4.19	4.02	5.47	4.30	5.78	4.61	1.94	4.37	4.67
	RD	2.33	5.07	9.33	9.47	6.00	2.53	0.27	5.31	3.35	8.17	3.85	9.01	10.53	1.61	10.02	10.47	10.32	7.71	6.20	0.11	8.85	13.82	3.88	8.74
Fe ₂ O ₃	ICP-OES	2.61	2.97	3.37	5.70	5.39	4.40	3.68	4.48	5.46	5.41	6.02	3.78	6.84	4.94	3.75	6.93	6.99	5.31	5.34	4.81	3.32	4.00	5.25	5.42
	EDXRF	2.44	2.99	3.27	5.69	5.47	4.15	3.65	4.48	5.38	5.40	6.03	3.79	6.89	4.71	3.89	6.89	6.96	5.44	5.33	4.99	3.32	4.07	5.38	5.47
	RD	6.73	0.70	2.69	0.17	1.48	5.67	0.96	0.12	1.45	0.09	0.14	0.12	0.71	4.57	3.73	0.51	0.50	2.41	0.12	3.57	0.1	1.71	2.46	0.98
K ₂ O	ICP-OES	3.04	2.19	2.17	2.78	2.74	1.92	2.12	2.38	2.69	2.68	2.93	2.33	3.23	3.35	2.77	3.12	3.23	2.75	2.57	2.37	1.75	2.15	2.50	2.51
	EDXRF	2.87	2.14	2.06	2.74	2.72	1.95	2.12	2.41	2.63	2.65	3.10	2.36	3.18	3.35	2.88	3.14	3.15	2.87	2.55	2.49	1.91	2.20	2.53	2.52
	RD	5.82	2.55	4.74	1.58	0.96	1.86	0.31	1.57	1.96	1.32	5.51	1.09	1.58	0.02	4.05	0.63	2.33	4.45	0.61	4.78	8.90	2.54	0.95	0.37
MgO	ICP-OES	1.00	1.64	1.68	2.99	2.76	2.20	1.91	2.38	2.74	2.79	2.77	2.06	2.98	1.97	1.53	3.11	2.98	2.68	2.58	2.19	1.20	1.42	2.29	2.22
	EDXRF	0.96	1.46	1.64	2.99	2.94	2.30	1.54	2.54	2.64	2.81	2.97	2.31	2.83	1.94	1.81	2.86	2.83	2.76	2.57	2.29	1.38	1.36	2.28	2.30
	RD	4.00	10.73	2.38	0.11	6.82	4.45	19.16	6.98	3.68	0.46	7.11	12.55	5.02	1.73	18.14	7.83	5.01	3.12	0.46	4.69	15.33	4.23	0.40	3.41
MnO	ICP-OES	0.05	0.06	0.06	0.1	0.1	0.09	0.09	0.1	0.1	0.08	0.12	0.11	0.12	0.06	0.12	0.12	0.08	0.1	0.06	0.04	0.06	0.07	0.08	
	EDXRF	0.05	0.05	0.06	0.11	0.1	0.08	0.09	0.1	0.1	0.08	0.13	0.11	0.12	0.07	0.12	0.12	0.08	0.1	0.07	0.05	0.06	0.07	0.08	
	RD	10.1	1.39	3.72	2.9	3.03	4.75	3.41	0.49	0.61	2	1.43	2.09	1.48	3.09	10.73	0.02	0.01	2.95	0.31	1.38	2.11	1.6	1.39	0.56
Na ₂ O	ICP-OES	2.14	2.55	2.18	2.12	1.83	2.25	2.67	2.27	2.29	2.22	2.27	2.54	2.16	1.73	1.38	2.13	2.05	2.44	2.07	1.78	0.97	1.22	2.20	2.15
	EDXRF	2.27	2.65	2.42	1.70	1.64	2.62	3.07	2.22	2.45	2.25	1.71	2.90	1.74	1.73	1.22	1.68	1.77	2.22	1.96	1.69	1.18	1.25	2.25	2.14
	RD	6.14	3.97	10.78	19.72	10.14	16.15	15.00	2.22	6.97	2.45	24.52	14.09	19.61	0.29	11.3	21.17	13.61	9.04	5.56	5.03	22.06	2.30	3.01	0.51
P ₂ O ₅	ICP-OES	0.09	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15	0.13	0.15	0.14	0.13	0.16	0.10	0.09	0.16	0.12	0.15	0.15	0.15	0.15	0.12	0.07	0.08	0.14	0.13
	EDXRF	0.08	0.14	0.14	0.17	0.17	0.16	0.15	0.13	0.16	0.14	0.14	0.15	0.10	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.09	0.06	0.14	0.14
	RD	11.11	6.42	1.44	7.95	8.64	2.68	4.80	0.56	0.92	9.55	3.19	6.87	2.80	4.00	15.56	3.54	3.45	4.78	1.77	15.73	25.71	29.89	2.06	13.81
TiO ₂	ICP-OES	0.35	0.49	0.59	0.63	0.64	0.87	0.61	0.70	0.80	0.66	0.81	0.58	0.87	0.60	0.45	0.88	0.89	0.71	0.82	0.74	0.45	0.70	0.81	0.76
	EDXRF	0.33	0.46	0.55	0.66	0.66	0.75	0.56	0.67	0.78	0.66	0.78	0.56	0.90	0.54	0.49	0.90	0.92	0.70	0.80	0.74	0.49	0.64	0.78	0.80
	RD	5.61	6.09	7.57	3.88	2.91	14.92	8.03	4.92	2.66	0.22	2.83	2.76	3.33	10.67	8.44	2.13	3.15	1.69	2.86	0.81	9.05	7.53	3.21	4.67

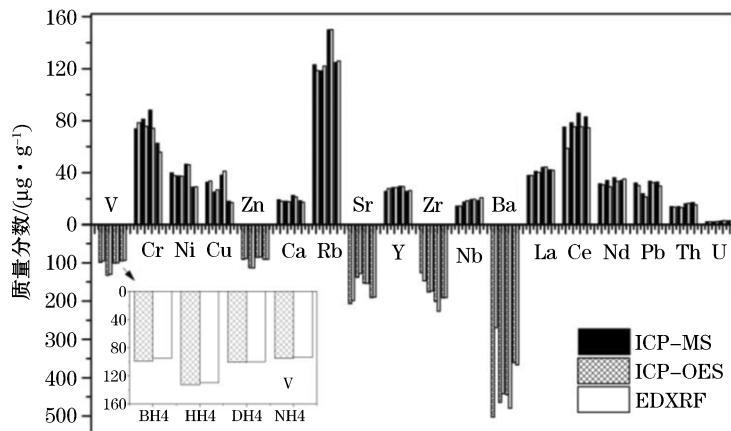


图3 我国边缘海碎屑沉积物样品微量元素结果对照

Fig.3 Comparison of minor and trace elements results of representative sediments from China marginal sea

4 结语

使用粉末样品压片法制样,利用33个海洋沉积物和水系沉积物标准物质,建立了Epsilon3 EDXRF的元素测定工作曲线。通过国家标准物质的验证,证明该方法具有操作简便、多元素快速分析、检出限低,精密度高等诸多优点。边缘海碎屑沉积物测定结果表明,EDXRF对主量元素以及大部分微量元素的定量分析结果较准确,同陆上实验室最常用的重量法、电感耦合等离子体发射光谱仪及质谱仪分析方法具有良好的一致性,主量元素的相对偏差基本<10% (Na, Mg除外),微量元素的相对偏差优于20%,较好地解决了边缘海碎屑沉积物样品中多元素快速分析问题,适用于大批量海洋地质样品分析,为船载EDXRF分析提供技术支撑。小型台式EDXRF可考虑搭载在调查船上,其准确度完全可以满足现场测试要求,在科考现场快速给出数据,对于及时指导海上工作、撰写航次报告具有极为重要的作用。

参考文献(References):

- [1] SU M X, LU A J. Comparison of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry and spectrographic method for the determination of copper, lead, zinc and nickel in geochemical samples[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(5): 48-53. 苏梦晓, 陆安军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法、X射线荧光光谱法和摄谱法测定地球化学样品中铜、铅、锌、镍的比较[J]. 冶金分析, 2015, 35(5): 48-53.
- [2] GAO J J, LIU J H, LI X G, et al. The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2017, 36(1): 109-117.
- [3] GAO J J, ZHU A M, BAI Y Z, et al. Determination of fifty elements in cobalt-rich crusts by inductively coupled plasma optical emission spectrometry inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Advances in Marine Science, 2013, 31(3): 398-405. 高晶晶, 朱爱美, 白亚之, 等. 电感耦合等离子体光谱和质谱联合测定富钴结壳中50种元素[J]. 海洋科学进展, 2013, 31(3): 398-405.
- [4] GAO J J, LIU J H, ZHANG H, et al. Determination of rare earth elements in the marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 425-429. 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 425-429.
- [5] CHEN J. Discussion on the determination of niobium and tantalum in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(10): 24-39. 陈静. X射线荧光光谱法测定地质样品中铌和钽的探讨[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 24-39.
- [6] WANG C, LI X L, LI G H, et al. Determination of major and minor elements in ceramic, stain, glaze materials by X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(3): 52-56. 王川, 李小莉, 李国会, 等. X射线荧光光谱法测定陶瓷、色料和釉等物料中主量及次量元素[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(3): 52-56.

- [7] XU G D, GE J H, JIN B, et al. Determination of 21 major, minor and trace elements in soil, stream sediment and rock by X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(1): 1-6. 徐国栋, 葛建华, 金斌, 等. X 射线荧光光谱法与电感耦合等离子体-原子发射光谱法联用测定土壤、水系沉积物、岩石中 21 种主、次和痕量元素[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 1-6.
- [8] ZHANG S C, ZHOU X C, ZHANG L J, et al. Determination of heavy metals in sediment by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2009, 28(9): 39-42. 张思冲, 周晓聪, 张丽娟, 等. X 射线荧光光谱法测定沉积物中重金属[J]. 实验室研究与探索, 2009, 28(9): 39-42.
- [9] QIN X L, SUN Z L, SONG Z H. Multi-component analysis about heavy metals in stream sediment based on EDXRF spectrometry analysis[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 34(4): 13-15. 秦旭磊, 孙振路, 宋忠华. 基于 EDXRF 光谱法的水系沉积物中多种重金属成分分析[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2011, 34(4): 13-15.
- [10] JI A, TAO G Y, ZHUO S J, et al. X-Ray fluorescence spectrometry analysis[M]. Beijing: Science Press, 2003. 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.
- [11] LIU M. Study on determination of trace bromide and chlorine in environmental geology samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(9): 1354-1356. 刘敏. X 射线荧光光谱法(XRF)测定环境地质样品中痕量氯、溴的试验研究[J]. 当代化工, 2013, 42(9): 1354-1356.
- [12] LI Q, ZHANG X H, HUANG X H. Evaluation of measurement uncertainty for the determination of silicon dioxide in marine sediments by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(10): 78-82. 李强, 张学华, 黄雪华. X 射线荧光光谱法测定海 洋沉积物中二氧化硅的测量不确定度评定[J]. 冶金分析, 2014, 34(10): 78-82.
- [13] JIN B, WU L, LIU Y B, et al. Fusion sample X-ray fluorescence spectrometry major and minor trace elements in marine sediments[J]. Popular Science & Technology, 2013, 15(6): 107-110. 金斌, 吴磊, 刘义博, 等. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中主次痕 量元素[J]. 大众科技, 2013, 15(6): 107-110.
- [14] LI X L, CHEN X, GE J H, et al. XRFs determination of chlorine etc multi-elements in sea sediments with sample preparation by fusion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis, 2011, 47(12): 1420-1423. 李小莉, 陈曦, 葛江洪, 等. 熔融 制样-X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中氯等元素[J]. CA 理化检验: 化学分册, 2011, 47(12): 1420-1423.
- [15] WEI L Q, SONG H Y, YI D, et al. Determination of major and minor elements in high-S gypsum mine by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 448-453. 魏灵巧, 宋红元, 易达, 等. 熔融制样 X 射 线荧光光谱法测定含硫量高的石膏矿物中主次量元素[J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 448-453.
- [16] GAO Z J, CHEN J, CHEN H F, et al. Simultaneous determination of major and minor components in silicate and bauxite by X-ray fluo rescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 73-78. 高志军, 陈静, 陈浩凤, 等. 熔融 制样-X 射线荧光光谱法测定硅酸盐和铝土矿中主次组分[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 73-78.
- [17] ZHU Z P, LI G H. Determination of major and minor components in ilmenite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(6): 32-36. 朱忠平, 李国会. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钛铁矿中主次组分[J]. 冶金分析, 2013, 33(6): 32-36.
- [18] LI X L, LI G H. Determination of 8 components in molybdenum concentrate using sample fused bead by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analusis Laboratory, 2011, 30(2): 82-85. 李小莉, 李国会. 熔片 X 射线荧光光谱法测定钼精矿中多种元素[J]. 分析试验室, 2011, 30(2): 82-85.
- [19] LONG C Y, LI X L, ZHANG Q, et al. On-site determination of 17 components in polymetallic ores by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3): 313-315. 龙昌玉, 李小莉, 张勤, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱仪现 场快速测定多金属矿中 17 种组分[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 313-315.
- [20] FAN S Z, ZHANG Q, LI G H, et al. Multi-component analysis of stream sediment and soil samples by polarized energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(6): 27-31. 樊守忠, 张勤, 李国会, 等. 偏振能量色散 X 射线荧 光谱法测定水系沉积物和土壤样品中多种组分[J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 27-31.
- [21] JI A, ZHENG N, WANG H J, et al. Determination of composition in PM10 aerosols by high-energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 528-535. 吉昂, 郑南, 王河锦, 等. 高能偏振能量色散-X 射线 荧光光谱法测定 PM10 大气颗粒物的组成[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 528-535.
- [22] SUN X, SONG J M, WEN T Y, et al. Determination of 41 elements and oxides in marine sediments by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Marine Sciences, 2018, 42(4): 79-88. 孙萱, 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.
- [23] LI X L, ZHANG Q. Determination of fifteen rare earth elements in soil, stream sediment and rock samples by X-ray fluorescence spec trometry with pressed powder pellet[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(7): 35-40. 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.

- [24] LIU J Q, LI X L. Determination of fifteen rare earth elements in ocean sediment, stream sediment, rock and soil samples by wavelength dispersion-energy dispersion combined type X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 7-12. 刘菊琴, 李小莉. 波长与能量色散复合型 X 射线荧光光谱仪测定海洋沉积物、水系沉积物、岩石和土壤样品中 15 种稀土元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 7-12.
- [25] ZHANG Q, FAN S Z, PAN Y S, et al. X-ray fluorescence spectrometric determination of major, minor and trace elements in geochemical samples[J]. PTCA (Part B: Chemica Analysis), 2005, 41(8): 547-552. 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 等. X 射线荧光光谱法测定化探样品中主、次和痕量组分[J]. CA 理化检验-化学分册, 2005, 41(8): 547-552.
- [26] ZHANG Q, LI G H, FAN S Z, et al. Study on determination of 42 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples [J]. Chinese Journal of Analusis Laboratory, 2008, 27(11): 51-57. 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]. 分析试验室, 2008, 27(11): 51-57.
- [27] YU Z S, ZHANG Q, LI X L, et al. Determination of 23 elements in biological samples by wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry with high pressure powder pelleting preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 844-848. 于兆水, 张勤, 李小莉, 等. 高压粉末制样波长色散 X 射线荧光光谱法测定生物样品中 23 中元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 844-848.

Determination of Twenty-eight Elements in Marine Clastic Sediment Samples by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

WANG Hong-min^{1,2,3}, ZHANG Ying^{1,2,3}, XU Lei⁴, LIN Xue-hui⁴, GAO Jing-jing^{1,2,3},
ZHU Ai-mei^{1,2,3}, WANG Sai^{1,2,3}, LIU Ji-hua^{1,2,3}

(1. First Institute of Oceanography, MNR, Qingdao 266061, China;

2. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, MNR, Qingdao 266061, China;

3. Laboratory for Marine Geology, Pilot National Laboratory for Marine Science and
Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China;

4. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China)

Abstract: The compositions of twenty-eight major, minor and trace elements in clastic sediments (in the form of pressed powder pellet) of China marginal seas have been detected by using Epsilon3 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF). Thirty-three domestic and foreign certified reference materials including marine sediments, abyssal sediments, stream sediments, delta sediments and rock standards were used to establish calibration curves. The matrix effects and overlapping effects of element spectrum can be corrected by using the application software. National reference materials were selected for the certification of the accuracy of the method, and the analytical results for these materials were well agreed with the certificate values. The detection limits for components is $0.02\sim124.14 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and the precision of the method is below 9% (RSD). The clastic sediments from China marginal seas were analyzed, and the analytical results of these sediments were consistent with the values obtained by using gravimetric method, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Due to its small volume, rapid and multi-elemental measurements, good precision and accuracy, Epsilon3 EDXRF can be considered to be a shipboard instrument determining elements of marine sediments on site, which is vital to guide the work at sea and write the cruise report in time.

Key words: energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; marginal sea sediments; pressed powder pellet; shipboard instrument

Received: July 6, 2018