

# X 荧光光谱仪在实验室-调查船测定海洋沉积物元素的对比研究

张颖<sup>1,2,3</sup>, 汪虹敏<sup>1,2,3</sup>, 王赛<sup>1,2,3</sup>, 徐磊<sup>4</sup>, 林学辉<sup>4</sup>, 张辉<sup>1,2,3</sup>,  
高晶晶<sup>1,2,3</sup>, 刘季花<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东青岛 266061; 2. 海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 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:**运用 Epsilon3 系列小型能量色散 X 射线荧光光谱仪, 选取水系沉积物、海洋沉积物等标准物质 31 个, 采用压片法制样, 建立了该仪器对海洋沉积物中 34 种元素定量测试的分析方法, 该方法检出限低, 精密度高, 准确性好。在海上调查期间运用该仪器与方法, 对深海沉积物样品进行了现场测试, 调查船上的测定值与陆上实验室内的测定值基本一致, 两者平均相对偏差基本小于 10%, 结果表明运用该分析方法, Epsilon3 系列小型能量色散 X 射线荧光光谱仪能快速、准确测定沉积物中多种元素, 为及时判断现场资源分布情况提供依据, 减少取样的盲目性, 这将为我国海洋地质调查工作提供新的技术支持。

**关键词:**能量色散 X 射线荧光光谱; 压片法; 海洋沉积物; 现场分析

**中图分类号:** P736.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-6647(2018)04-0550-10

**doi:** 10.3969/j.issn.1671-6647.2018.04.006

在海洋地质调查中, 现场分析数据的准确获得是开展后续一系列研究的基础。海洋沉积物元素地球化学特征对沉积环境、物源、寻找和评价海洋沉积矿产等具有非常重要的指示意义, 因此, 提高沉积物中常、微量元素现场测定的准确性对大洋调查研究向纵深发展具有重要的意义。

X 射线荧光光谱法(XRF)是一种较成熟的分析测试方法, 能够快速、精密、准确进行多元素的分析, 同时避免复杂的前处理过程, 对样品无破坏性, 可直接对粉末<sup>[1]</sup>和固体样品进行快速测定。手持式 X 射线荧光光谱仪因其方便外出携带、操作简单、测试时间短, 分析快速, 在现场样品多元素快速分析得到了广泛应用<sup>[2-8]</sup>, 但其探测面积只是探测窗所覆盖的范围<sup>[7]</sup>, 存在测点代表性误差、基体效应、不平度效应、矿化不均匀效应等影响因素<sup>[2,9]</sup>, 目前在很多工作中已不能满足现场样品测试准确度的需要, 台式能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)克服了手持式 X 射线荧光光谱仪以上缺点, 成为多金属结核、土壤、海洋沉积物等<sup>[10-15]</sup>多元素快速分析的首选方法, 已广泛应用于野外驻地和现场地球化学勘查中, 获得了高质量的现场分析数据<sup>[16-18]</sup>, 这使得台式 EDXRF 应用于大洋资源海上调查任务期间样品元素的现场分析测试成为可能。

本研究利用 Epsilon3 系列小型能量色散 X 射线荧光光谱仪, 选取水系沉积物、海洋沉积物等标准物质 31 个, 采用压片法制样, 对沉积物中的 39 种元素进行了分析测试, 建立了该仪器对海洋沉积物中 34 种元素定量测试的分析方法, 并在大洋 42 航次调查中开展了现场测试, 旨在将本仪器及本文建立的分析方法应用于我国大洋科考任务中, 这将提高我国大洋资源调查工作中样品元素组成测定的灵敏度和准确度, 减少海上

**收稿日期:** 2017-06-05

**资助项目:**国家自然科学基金项目——东海外陆架磁性地层年代框架的建立及其古环境意义(41606075); 深海海底区域勘探与开发“十三五”规划-深海稀土资源勘查项目——深海稀土资源成矿特征与资源评价(DY135-R2-1-01)

**作者简介:**张颖(1986-), 女, 山西榆次人, 助理工程师, 硕士, 主要从事海洋地球化学方面研究。E-mail: zhangyinghj@163.com

\* **通讯作者:**刘季花(1965-), 女, 山西太谷人, 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)

现场调查中取样的盲目性,及时、准确的指导海上现场调查工作,提高工作效率,为我国海洋地质调查事业提供新的技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与测量条件

仪器为荷兰帕纳科(PANalytical)公司生产的 Epsilon3 系列小型能量色散 X 射线荧光光谱仪, X 射线光电管靶材采用铑靶,电压 4.0~30.0 kV,最大电流 1.0 mA,最大功率 9 W,采用高分辨硅漂移探测器,提高了测量轻元素的性能,分辨率 $\geq 135$  eV,支持从 Na 到 U 的元素含量分析。部分元素仪器分析条件见表 1。

表 1 分析元素测量条件  
Table 1 Analytical conditions for elements

分析条件	电压/kV	电流/mA	滤光片	载气介质	测量时间/s	探测器模式	分析元素
Cl-V	12	499	Al-50	空气	300	正常	K <sub>2</sub> O, CaO, Cl, Sc, Ti, V 用 K <sub>α</sub> 线; Ba, U, La, Ce, Pr 用 L <sub>α</sub> 线
Cr-Co	20	400	Al-200	空气	300	正常	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, Mn, Co 用 K <sub>α</sub> 线; Nd, Sm 用 L <sub>α</sub> 线; Tb 用 L <sub>β</sub> 线
F-Si	5	528	无	氦气	300	高分辨	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, Na <sub>2</sub> O 用 K <sub>α</sub> 线
Mo-Sb	50	180	Cu-300	空气	300	正常	Mo, Cd, Sn 用 K <sub>α</sub> 线
Ni-Nb	50	160	Ag	空气	300	正常	Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb 用 K <sub>α</sub> 线; Hf, Ta, W, Tl, Th 用 L <sub>α</sub> 线; Pb 用 L <sub>β</sub> 线
P-S	9	390	Ti	氦气	300	高分辨	P, S 用 K <sub>α</sub> 线

### 1.2 样品的制备

样品采用粉末压片法制备。压样机采用北京众合创业科技发展有限公司生产的 X 荧光光谱分析专用压片机。称取粉碎至 200 目以上的样品约 5 g,在 110 °C 烘箱中烘 3 h,取出放入干燥器中冷却至室温。称取 4 g 样于模具中,拔平,用硼酸粉末镶边垫底。30 MPa 压力下保持 50 s,制成外径为 40 mm、内径为 34 mm,厚约 8 mm 的光洁样片,置于干燥器中待测。对 SiO<sub>2</sub> 含量较高不易压制成片的样品适当添加聚乙烯醇(PVA)作为黏结剂。

### 1.3 标准物质的选择

选用国家一级标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)29 个:水系沉积物 GSD1-GSD8, GSD-10, GSD12-GSD14, GSD-1a, GSD-2a, GSD-3a, GSD-4a, GSD-5a, GSD-8a; 岩石 GBW07101, GBW07131; 近海海洋沉积物 GBW07314; 深海沉积物 GBW07315, GBW07316; 黄海海洋沉积物 GBW07333; 南海海洋沉积物 GBW07334; 海洋沉积物 GBW07336; 黄河三角洲沉积物 GBW07343, GBW07344, GBW07345。选用进口标准物质(加拿大国家研究委员会研制)2 个:河口沉积物 MESS03, PACS02 进行回归计算,求取各元素的工作曲线常数,元素间的影响系数和谱线重叠校正系数,使各元素既有一定的含量范围又与待测样品元素相适应,表 2 给出了校准样品系列中各元素的含量范围。

表 2 校准样品中各组分质量分数范围

Table 2 Concentration ranges for elements in calibration samples

元 素	质量分数 / $\times 10^{-6}$	元 素	质量分数 / $\times 10^{-6}$	元 素	质量分数 / $\times 10^{-6}$	元 素	质量分数 / $\times 10^{-6}$	元 素	质量分数 / $\times 10^{-6}$
SiO <sub>2</sub>	1.15~80.58	P	17.46~2 094	Ni	3~167	Zr	4.9~524	Tl	0.44~2.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29~17.42	S	0.016~12 900	Cu	2.8~1 230	Nb	0.4~95	Pb	2.8~636
MgO	0.15~41.03	Cl	32.0~35 000	Zn	3.6~498	Mo	0.19~92	Th	0.45~70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17~9.50	Sc	0.4~25.6	Ga	0.31~27.4	Cd	0.045~4	U	0.75~17
Na <sub>2</sub> O	0.008~4.660	Ti	47.9~14 400	Ge	0.12~1.87	Sn	1~370	La	1.3~90
K <sub>2</sub> O	0.01~5.34	V	5.1~243	As	0.5~188	Ba	0.52~4 400	Ce	2.5~192
CaO	0.10~30.93	Cr	3.4~194	Rb	2.6~470	Hf	2.3~20	Pr	0.28~18.6
		Mn	93~4 568	Sr	2.3~667	Ta	0.6~15.3	Nd	1~370
		Co	0.52~94.37	Y	1.1~104	W	0.17~126	Sm	0.025~21.5

#### 1.4 基体效应及谱线重叠干扰校正

基体效应是指样品中非目标元素对目标元素的特征 X 射线的吸收或增强作用,引起目标元素含量分析结果的降低或偏高。Epsilon 3 软件中含有自动仪器谱线重叠干扰和基体校正程序,该程序采用理论 Alpha 系数校正元素的基体效应,所用的数学公式(经验系数法和康普顿散射内标法):

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_{ij}W_j) - \sum \beta_{ik}W_k, \quad (1)$$

式中: $W_i$ 为校准样品中分析元素*i*的含量(在未知样品分析中为基体校正后分析元素*i*的含量); $I_i$ 为标准样品(或未知样品)中分析元素*i*的 X 射线强度(或强度比); $\alpha_{ij}$ 为共存元素*j*对分析元素*i*的影响系数; $W_j$ 为共存元素*j*的含量; $\beta_{ik}$ 为干扰元素*k*对分析元素*i*的谱线重叠干扰校正系数; $W_k$ 为干扰元素*k*的含量; $a$ , $b$ , $c$ 为系数,通过式(1)回归求得各个系数。

若进行谱线重叠干扰校正,在 Epsilon 3 软件中选取回归窗口下部分的 LOv 通道,添加分析元素的干扰元素,软件自动进行 LOv 因子计算,其中,LOv (C)是用含量方式计算重叠系数,LOv (I)是用强度方式计算重叠系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法的检出限

选择几个质量比已知且在校准曲线直线范围内的低质量比试样,各制备一个样片,按表 1 的测量条件重复测量 10 次,选各元素质量比最低样品测定值标准偏差的 3 倍计算方法的检出限<sup>[19]</sup>,结果见表 3。

由表 3 可知,本方法测量主量元素检出限为  $12 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6}$ ,比日本理学 3080 E2 型 X 射线荧光光谱仪<sup>[20-21]</sup>采用熔片法得到的 Na 和 Mg 元素质量比检出限改善了 3~6 倍,其他元素基本相同;同样采用压片法,与 Axios X 射线荧光光谱仪检出限基本相同<sup>[22]</sup>,比 Spectro X-Lab 2000 偏振-能量色散 X 射线荧光光谱仪<sup>[23]</sup>检出限改善了 2~5 倍;本方法微量元素的质量比检出限通常小于  $3 \times 10^{-6}$  (Ti, Mn 和 Ba 等个别元素大于  $3 \times 10^{-6}$ ),比其他 EDXRF 法改善了约 2~3 倍<sup>[22-23]</sup>,是 Axios XRF 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)采用熔片法得到检出限的 2~3 倍<sup>[24]</sup>。本法检出限虽不如 WDXRF 谱仪的熔融法结果精确,但较其他粉末压片法有了较大改进。

表 3 各组分质量分数的检出限  
Table 3 Detection limits of elements

元 素	检出限/ $\times 10^{-6}$	元 素	检出限/ $\times 10^{-6}$	元 素	检出限/ $\times 10^{-6}$	元 素	检出限/ $\times 10^{-6}$
SiO <sub>2</sub>	160	Ti	5.73	Rb	0.31	W	1.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	V	3.02	Sr	0.51	Tl	0.02
MgO	90	Cr	2.03	Y	0.36	Pb	1.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	Mn	3.35	Zr	0.42	Th	0.39
Na <sub>2</sub> O	90	Co	1.94	Nb	0.49	U	0.18
K <sub>2</sub> O	60	Ni	1.04	Mo	0.57	La	0.65
CaO	18	Cu	0.56	Cd	0.16	Ce	0.53
P	3.86	Zn	0.80	Sn	2.95	Pr	0.30
S	4.34	Ga	0.44	Ba	29.87	Nd	0.51
Cl		Ge	0.02	Hf	0.77	Sm	0.61
Sc	0.43	As	0.14	Ta	0.27		

注:空白表示无数据

## 2.2 方法的精密度

采用压片法,对未参加制定校准曲线的 GSD-9 标样重复制备 10 个样片,按表 1 的条件对 10 个样片进行测量,求得各组分的相对标准偏差为方法的精密度,其中一个样片重复测定 10 次,将测量结果进行统计,结果即为仪器的精密度。从表 4 可知,主量元素的总分析精度优于 1.03%,除个别元素(Mo, Cd, Sn, W)质量比在检出限附近误差较大外,不同含量的微量元素的总分析精度一般优于 10%,说明本法制样的重现性良好,仪器的精密度高。

表 4 方法的精密度  
Table 4 Results of precision test

元 素	GSD-9 ( $n=10$ )		GSD-9 ( $n=1$ )		元 素	GSD-9 ( $n=10$ )		GSD-9 ( $n=1$ )	
	$\bar{X}$	方法的精密度 RSD/%	$\bar{X}$	仪器的精密度 RSD/%		$\bar{X}$	方法的精密度 RSD/%	$\bar{X}$	仪器的精密度 RSD/%
SiO <sub>2</sub>	64.48	0.86	64.94	0.17	Rb	81.39	1.04	81.58	0.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.92	1.03	10.94	0.41	Sr	172.50	0.95	174.00	0.36
MgO	2.39	1.01	2.45	0.57	Y	27.15	1.69	26.74	1.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.75	0.71	4.68	0.09	Zr	361.50	3.39	374.70	0.16
Na <sub>2</sub> O	1.31	0.78	1.31	1.15	Nb	17.05	2.74	17.68	1.87
K <sub>2</sub> O	2.00	0.73	2.01	0.40	Mo	1.27	26.87	0.78	38.28
CaO	5.38	0.80	5.43	0.22	Cd	0.16	93.51	0.44	19.04
P	681.90	2.09	685.60	0.79	Sn	2.52	76.45	6.41	19.07
S	159.70	6.60	145.40	1.75	Ba	490.50	2.64	499.10	4.18
Cl			239.90	10.07	Hf	10.36	4.81	11.10	1.94
Sc	9.51	8.11	9.59	7.18	Ta	1.22	3.95	1.22	19.15

续表

元 素	GSD-9 ( $n=10$ )		GSD-9 ( $n=1$ )		元 素	GSD-9 ( $n=10$ )		GSD-9 ( $n=1$ )	
	$\bar{X}$	方法的精密 度 $RSD/\%$	$\bar{X}$	仪器的精密 度 $RSD/\%$		$\bar{X}$	方法的精 密度 $RSD/\%$	$\bar{X}$	仪器的精 密度 $RSD/\%$
Ti	5 269	2.06	5 078	0.72	W	0.94	63.05	1.34	41.93
V	96.28	2.05	97.40	1.46	Tl	0.73	1.74	0.74	1.32
Cr	78.20	9.30	74.58	1.77	Pb	20.66	3.50	21.15	3.17
Mn	606.00	0.77	605.20	0.77	Th	11.20	2.40	11.55	1.92
Co	10.60	6.52	11.74	13.77	U	1.59	4.44	1.68	5.71
Ni	32.21	2.09	33.13	1.38	La	38.52	1.16	37.61	1.67
Cu	32.53	1.51	33.13	1.52	Ce	78.82	0.99	78.47	0.63
Zn	75.35	1.29	75.71	0.65	Pr	7.79	1.84	7.70	2.61
Ga	13.64	4.98	13.34	2.48	Nd	27.78	6.13	28.68	5.94
Ge	1.16	1.42	1.16	1.12	Sm	4.57	2.43	4.56	6.97
As	8.49	1.46	8.28	3.35					

注:空白表示无数据

### 2.3 方法的准确度

采用未参加制定校准曲线的水系沉积物及深海沉积物标样 GSD-11, GBW07313, GBW07335 分别制备 6 个样片进行方法验证。表 5 为标准物质粉末压片法直接测定的结果, 比较测定值与标准值可知, 该方法在常规情况下可定量分析除 Cl, Mo, Cd, Sn 和 W 以外其他 34 种元素。这是因为 Cl 具有较强的挥发性, 测试过程中易污染; Mo, Cd, Sn 及 W 元素在地质样品中含量过低, 难以准确测定。需要指出的是, 某些元素的含量在检出限的 3 倍内, 所以误差较大是正常的<sup>[25]</sup>。

表 5 标准物质分析结果

Table 5 The analytical results of elements in standard materials

元 素	GSD-11		GBW07313		GBW07335	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
SiO <sub>2</sub> /%	75.69	76.25	57.35	53.86	58.39	59.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	10.29	10.37	13.91	13.75	13.53	13.1
MgO/%	0.65	0.62	3.26	3.38	2.62	2.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	4.28	4.39	6.46	6.58	5.34	5.278
Na <sub>2</sub> O/%	0.53	0.46	3.77	4.81	2.14	2.30
K <sub>2</sub> O/%	3.30	3.28	2.97	2.95	2.78	2.71
CaO/%	0.45	0.47	1.64	1.71	5.16	4.8
P/ $\times 10^{-6}$	284.96	255	1 857.01	1 963	621.74	523
S/ $\times 10^{-6}$	227.47	170	3 049.98	3 100		
Cl/ $\times 10^{-6}$	224.78	290	19 696.24	40 700	6 827.43	10 400
Sc/ $\times 10^{-6}$	8.46	7.4	23.03	25.6	20.37	12
Ti/ $\times 10^{-6}$	1 852.20	2 100	4 224.54	4 016	4 187.14	4 316

续表

元 素	GSD-11		GBW07313		GBW07335	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
V/ $\times 10^{-6}$	44.79	47	111.88	112	91.50	95
Cr/ $\times 10^{-6}$	51.98	40	66.15	58.4	78.47	78
Mn/ $\times 10^{-6}$	2 451.45	2 490	3 195.83	3 330	566.57	565
Co/ $\times 10^{-6}$	22.98	8.5	70.64	76.7	12.36	15
Ni/ $\times 10^{-6}$	31.34	14.3	153.32	150	31.84	36
Cu/ $\times 10^{-6}$	77.68	79	454.75	424	18.89	18
Zn/ $\times 10^{-6}$	364.99	373	157.50	160	86.43	79
Ga/ $\times 10^{-6}$	18.39	18.5	18.28	23.7	17.57	16
Ge/ $\times 10^{-6}$	1.83	1.81				
As/ $\times 10^{-6}$	186.20	188	5.11	5.8		
Rb/ $\times 10^{-6}$	403.55	408	99.55	97.3	121.81	118
Sr/ $\times 10^{-6}$	32.73	29	252.69	267	212.63	193
Y/ $\times 10^{-6}$	41.68	43	108.40	104	24.86	25
Zr/ $\times 10^{-6}$	160.46	153	178.01	177	193.78	184
Nb/ $\times 10^{-6}$	25.41	25			15.87	13.7
Mo/ $\times 10^{-6}$	9.56	5.9	6.37	7.2		
Cd/ $\times 10^{-6}$	1.13	2.3				
Sn/ $\times 10^{-6}$	420.86	370				
Ba/ $\times 10^{-6}$	236.62	260	4 235.68	4 400	419.25	396
Hf/ $\times 10^{-6}$	4.53	5.4				
Ta/ $\times 10^{-6}$	4.47	5.7				
W/ $\times 10^{-6}$	80.02	126	6.24	5.5		
Tl/ $\times 10^{-6}$	2.93	2.9				
Pb/ $\times 10^{-6}$	639.47	636	30.20	29.3	26.78	25
Th/ $\times 10^{-6}$	38.18	23.3	12.08	13.9	12.50	13.6
U/ $\times 10^{-6}$	9.98	9.1	2.47	1.98	2.59	2.7
La/ $\times 10^{-6}$	41.45	30	63.56	67.8	38.15	38
Ce/ $\times 10^{-6}$	76.91	58	78.87	92	66.77	78
Pr/ $\times 10^{-6}$	9.56	7.4	21.88	20.1	10.61	8.3
Nd/ $\times 10^{-6}$	27.90	27	84.24	91.8	29.87	32.6
Sm/ $\times 10^{-6}$	10.44	6.2	16.87	21.5	4.42	6.2

注:空白表示无数据

### 3 现场应用

运用台式 EDXRF 在大洋航次调查中对海底样品进行现场分析测试,将对我国大洋矿产资源调查具有重要的指导意义。Epsilon 3 系列小型能量散射 X 射线荧光光谱仪在陆上实验室条件下,取得了较好的实验

结果,但是海上调查期间仪器测试环境与陆上实验室条件不同,船体的晃动、温湿度变化是否会对仪器的测试结果产生影响,故本仪器是否能成功应用于海上作业过程中还未可知。

本次研究在中国大洋 42 航次海上调查期间运用该仪器与方法,对深海沉积物标样 GBW07335 和中国大洋 34 航次获得的深海沉积物样品 DYDB 和 DYGB 进行了现场粉末压片测试。Epsilon 3 系列小型能量散射 X 射线荧光光谱仪在水深 5 000 m 左右海区,2~4 级海况下开展测试,测试过程中尽可能保持仪器平稳,减小震动,保证输入电压稳定,接地电阻 $<3 \Omega$ ,结果(表 6)表明,沉积物样品中 34 种元素的调查船上测定值与陆上实验室测定数据基本一致,两者的平均相对偏差(RD)除  $\text{Na}_2\text{O}$ , Hf, Tl 外,基本优于 10%。由于 Na 是轻元素,EDXRF 谱仪在轻元素分析方面,单个元素的计数信号低<sup>[25]</sup>; Hf, Tl 元素含量低,所以误差较大。

湿度效应是造成 X 射线荧光光谱仪在调查船上与实验室测定值相对偏差的原因之一,其影响机理是水(相对于空气)对元素特征 X 射线的吸收和水(相对于空气)对激发源初级射线散射的增强<sup>[5]</sup>,海上空气湿度大,样品在测试过程中会发生吸水现象,所以应该将制好的样品快速测试,尽量减少样品与空气接触的时间。船体的晃动可能也是产生相对偏差的原因之一,在现场环境下应该尽量避免仪器在大风浪天气下运行。总体来说,沉积物元素现场测定误差基本能够满足海洋调查规范的要求,因此认为,Epsilon 3 系列小型能量散射 X 射线荧光光谱仪与本文建立的分析方法可满足航次调查中样品现场元素测定的要求。

表 6 陆上实验室测定值与调查船上测定值比较

Table 6 Comparison of analytical results between land-base and research vessel labs

元 素	GBW07335			DYDB			DYGB		
	实验室测定值	海上测定值	RD/%	实验室测定值	海上测定值	RD/%	实验室测定值	海上测定值	RD/%
$\text{SiO}_2/\%$	56.89	58.44	2.72	39.42	39.02	1.01	35.44	35.92	1.35
$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	13.28	13.52	1.81	11.77	11.63	1.19	10.63	10.58	0.47
$\text{MgO}/\%$	2.55	2.59	1.57	2.84	2.82	0.70	2.93	2.85	2.73
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	5.39	5.39	0.00	12.07	12.26	1.57	13.29	13.47	1.35
$\text{Na}_2\text{O}/\%$	1.84	2.10	14.13	1.96	1.83	6.63	2.14	1.77	17.29
$\text{K}_2\text{O}/\%$	2.75	2.74	0.36	2.70	2.69	0.37	2.46	2.47	0.41
$\text{CaO}/\%$	5.17	5.17	0.00	2.56	2.63	2.73	2.87	2.94	2.44
$\text{P}\times 10^{-6}$	613.36	610.48	0.47	4 986.64	5 067.47	1.62	5 756.43	5 559.35	3.42
$\text{S}\times 10^{-6}$	1 167.64	1 193.30	2.20	3 145.24	3 198.02	1.68	3 502.30	3 552.80	1.44
$\text{Sc}\times 10^{-6}$	16.27	16.68	2.52	51.73	52.05	0.62	54.47	56.03	2.86
$\text{Ti}\times 10^{-6}$	4 095.78	4 189.40	2.29	3 844.53	3 961.37	3.04	3 928.73	4 004.27	1.92
$\text{V}\times 10^{-6}$	91.13	94.45	3.64	201.13	202.89	0.88	216.84	217.26	0.19
$\text{Cr}\times 10^{-6}$	74.53	74.04	0.66	7.34	4.03				
$\text{Mn}\times 10^{-6}$	569.44	565.62	0.67	25 499.81	25 735.19	0.92	27 274.95	27 827.25	2.02
$\text{Co}\times 10^{-6}$				187.48	188.56	0.58	187.14	191.67	2.42
$\text{Ni}\times 10^{-6}$	35.98	34.15	5.09	450.12	448.66	0.32	457.30	462.55	1.15
$\text{Cu}\times 10^{-6}$	19.38	17.67	8.82	510.32	515.40	1.00	530.73	539.42	1.64
$\text{Zn}\times 10^{-6}$	84.80	84.90	0.12	188.36	191.14	1.48	198.91	199.72	0.41
$\text{Ga}\times 10^{-6}$	15.63	17.70	13.24	19.25	17.38	9.71	18.53	16.76	9.55
$\text{Ge}\times 10^{-6}$	1.26	1.21	3.97	1.31	1.35	3.05	1.31	1.34	2.29
$\text{As}\times 10^{-6}$	7.49	7.50	0.13	57.92	59.57	2.85	71.55	72.35	1.12
$\text{Rb}\times 10^{-6}$	120.95	121.86	0.75	78.48	79.33	1.08	75.02	75.85	1.11



续表

元 素	GBW07335			DYDB			DYGB		
	实验室测定值	海上测定值	RD/%	实验室测定值	海上测定值	RD/%	实验室测定值	海上测定值	RD/%
Sr $\times 10^{-6}$	200.59	202.36	0.88	177.21	179.11	1.07	193.53	195.02	0.77
Y $\times 10^{-6}$	26.36	25.70	2.50	201.95	207.24	2.62	238.64	241.14	1.05
Zr $\times 10^{-6}$	191.76	195.27	1.83	186.38	189.11	1.46	196.49	199.35	1.46
Nb $\times 10^{-6}$	17.03	16.06	5.70	18.05	18.82	4.27	20.89	20.25	3.06
Ba $\times 10^{-6}$	338.99	349.70	3.16	1 046.88	1 029.09	1.70	1 144.49	1 205.13	5.30
Hf $\times 10^{-6}$				19.37	21.59	11.46	21.87	24.76	13.21
Ta $\times 10^{-6}$				3.77	3.98	5.57	3.84	3.92	2.08
Tl $\times 10^{-6}$	0.73	0.70	4.11	0.31	0.27	12.90			
Pb $\times 10^{-6}$	24.99	24.44	2.20	78.35	79.00	0.83	87.16	87.89	0.84
Th $\times 10^{-6}$	13.52	13.30	1.63	16.50	16.40	0.61	13.30	12.97	2.48
U $\times 10^{-6}$	2.66	2.54	4.51	4.86	5.08	4.53	5.56	5.76	3.60
La $\times 10^{-6}$	39.21	38.15	2.70	55.47	56.43	1.73	60.05	59.17	1.47
Ce $\times 10^{-6}$	67.83	66.77	1.56	69.24	69.80	0.81	69.10	69.89	1.14
Pr $\times 10^{-6}$	10.25	10.61	3.51	25.64	26.04	1.56	32.07	30.00	6.45
Nd $\times 10^{-6}$	28.40	29.87	5.18	165.70	167.96	1.36	195.78	196.93	0.59
Sm $\times 10^{-6}$	4.81	4.42	8.11	75.28	78.17	3.84	82.09	87.30	6.35

注:空白表示无数据

## 4 结 语

运用 Epsilon3 系列小型能量色散 X 射线荧光光谱仪,选取水系沉积物、海洋沉积物等标准物质 31 个,采用压片法制样,在实验室建立的该仪器对海洋沉积物中 34 种元素定量测试的分析方法,检出限低、精密度高、准确性好。在海上调查期间,运用该仪器与方法对标样、深海沉积物进行了测试。沉积物样品 34 种元素的现场测定值与陆上实验室测定数据基本一致,仪器运行稳定,表明 Epsilon3 系列小型能量色散 X 射线荧光光谱仪与本文建立的分析方法可满足航次调查中样品现场多元素测定的要求。Epsilon3 系列小型能量色散 X 射线荧光光谱仪在大洋资源与环境调查中的引入,将提高我国海洋地质调查工作中样品元素组成测定的灵敏度和准确度,减少取样的盲目性,及时、准确的指导海上现场调查工作,为我国海底资源调查工作提供重要的技术支持。

## 参考文献(References):

- [1] ZHAN X C, FAN X T, LI Y C, et al. Multi-element determination in geological materials by bench-top polarized energy dispersive X ray fluorescence spectrometer coupled with direct powder sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(6): 501-506. 詹秀春, 樊兴涛, 李迎春, 等. 直接粉末制样小型偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱法分析地质样品中多元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 501-506.
- [2] ZHANG X H, LI Q, HUANG X H, et al. Application of hand-held X-ray fluorescence spectrometer in the exploration of cobalt-rich crust resources[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 512-516. 张学华, 李强, 黄雪华, 等. 手持式 X 射线荧光光谱仪在富钴结壳资源勘查中的应用[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 512-516.
- [3] YANG X Y, JIA R X. Application of XRF field fast survey and evaluation method in laos NM copper polymetallic deposit region[J]. Min-



- eral Exploration, 2011, 2(5): 627-634. 杨新雨, 贾润幸. XRF 现场快速勘查与评价方法在老挝 NM 铜多金属矿区应用研究[J]. 矿产勘查, 2011, 2(5): 627-634.
- [4] XU H F, LI C W, GE L Q, et al. The application of the portable XRF instrument to find associated mineral in the mineral prospecting [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2009, 29(2): 445-448. 徐海峰, 李成文, 葛良全, 等. 手提式 X 荧光分析仪在矿产普查中寻找伴生矿的应用研究[J]. 核电子学与探测技术, 2009, 29(2): 445-448.
- [5] LIN Y C, GE L Q, LAI W C. The application of the portable multi-element XRF analyzer to geological survey[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2002, 26(4): 325-328. 林延畅, 葛良全, 赖万昌. 新一代手提式多元素 X 荧光仪在地质普查中的应用[J]. 物探与化探, 2002, 26(4): 325-328.
- [6] ZHANG Q, FAN S Z, PAN Y S, et al. Application of Minipal 4 portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer in geochemical exploration analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(5): 377-380. 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 等. Minipal 4 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪在勘察地球化学中的应用[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 377-380.
- [7] REIDINGER S, RAMSEY M H, HARTLEY S E. Rapid and accurate analyses of silicon and phosphorus in plants using a portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. New Phytologist, 2012, 195: 699-706.
- [8] QIAN J P, WU G H, CHEN H Y. Experiments on the application conditions of portable XRF analyzer and its prospecting results[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2010, 34(4): 497-502. 钱建平, 吴高海, 陈宏毅. 便携式 X 射线荧光光谱仪应用条件试验及效果[J]. 物探与化探, 2010, 34(4): 497-502.
- [9] XU C M. Application research on XRF technology applied in the quick analysis of core samples[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012. 徐长明. XRF 技术在岩心样品快速分析中的应用研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2012.
- [10] ZHANG X H, JI A, ZHUO S J, et al. Determination of Mn, Fe, Co, Ni and Cu in metal nodule using SZ-1 isotope excited X-ray fluorescence analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 1999, 18(2): 124-127. 张学华, 吉昂, 卓尚君, 等. SZ-1 型同位素 X 射线荧光分析仪分析多金属结核中锰铁钴镍铜[J]. 岩矿测试, 1999, 18(2): 124-127.
- [11] ZHAN X C. Application of polarized EDXRF in geochemical sample analysis and comparison with WDXRF[J]. X-Ray Spectron, 2005, 343: 207-212.
- [12] 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.
- [13] LIU M, XU L, ZHANG A B, et al. The use of desktop polarization X-ray fluorescence spectrometry in the marine sediments geochemical analysis[J]. Periodical of Ocean University of China(Natural Sciences Edition), 2009, 39(S1): 421-427. 刘明, 徐琳, 张爱滨, 等. 台式偏振 X 射线荧光光谱仪在海洋沉积物元素分析中的应用[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2009, 39(S1): 421-427.
- [14] TOWETT E K, SHEPHERD K D, CADISCH G. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF)[J]. Science of the Total Environment, 2013, 463-464: 374-388.
- [15] SITKO R, ZAWISZA B, JURCZYK J, et al. Determination of high Zn and Pb concentrations in polluted soils using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2004, 13(1): 91-96.
- [16] ZHAN X C, FAN X T, WANG G, et al. Parison between on-site vehicle-loaded EDXRF data and laboratory EDXRF data for base rock samples from Jinwazi[C]//Geological Society of China. Proceedings of the eighth national XRF academic report, Shanghai: 2010. 詹秀春, 樊兴涛, 王广, 等. 车载小型 EDXRF 光谱仪在野外驻地和现场的分析应用[C]//中国地质学会. 第八届全国 XRF 学术报告会论文集, 上海, 2010.
- [17] FAN X T, LI Y C, WANG G, et al. On-site geochemical exploration analysis by Vehicle-loaded energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(2): 155-159. 樊兴涛, 李迎春, 王广, 等. 车载台式能量色散 X 射线荧光光谱仪在地球化学勘察现场分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 155-159.
- [18] KUAI L J, FAN X T, ZHAN X C, et al. On-site analysis of Cu, Pb and Zn in polymetallic ores from Qimantage Area by vehicle-loaded polarized energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with acid digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 538-546. 蒯丽君, 樊兴涛, 詹秀春, 等. 酸消解-车载偏振能量色散 X 射线荧光法现场测定祁曼塔格多金属矿中高品位铜铅锌[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 538-546.
- [19] LANG G L, DENG S W, WU X J, et al. Discussion on the detection limit in X-Ray fluorescence spectrometric analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(4): 291-296. 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.
- [20] LI G H, WANG X H, WANG Y M. Determination of 37 elements in oceanic polymetallic nodule by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 1998, 17(3): 197-202. 李国会, 王晓红, 王毅民. X 射线荧光光谱法测定大洋多金属结核中多种元素[J]. 岩矿测试, 1998, 17(3): 197-202.

- [21] LI G H. Determination of twenty three major, minor and trace elements in olivine by XRF spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1997, 14(6): 32-36. 李国会. X 射线荧光光谱法测定橄榄岩主次痕量元素[J]. 光谱实验室, 1997, 14(6): 32-36.
- [22] 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 Analysis 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.
- [23] ZHAN X C, LUO L Q. Rapid multi-element analysis of geological sample by polarized energy dispersive X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 34(4): 804-807. 詹秀春, 罗立强. 偏振激发-能量色散 X 射线荧光光谱法快速分析地质样品中 34 种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 34(4): 804-807.
- [24] DU S W, LU A M, MENG L J, et al. Fuse piece-XRF determination of major, minor and trace elements in regional geochemistry survey samples[J]. Gold, 2013, 34(3): 75-80. 杜少文, 卢安民, 孟令晶, 等. 熔片-XRF 法测定区域地质矿产调查样品中主次痕量元素/组分[J]. 黄金, 2013, 34(3): 75-80.
- [25] JI A, TAO G Y, ZHUO S J, et al. X-Ray fluorescence spectrometry analysis[M]. Beijing: Science Press, 2003: 170-182. 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: 170-182.

## Comparison of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer Used in the Lab and on the Research Vessel for the Determination of Element Concentrations in Marine Sediments

ZHANG Ying<sup>1,2,3</sup>, WANG Hong-min<sup>1,2,3</sup>, WANG Sai<sup>1,2,3</sup>, XU Lei<sup>4</sup>, LIN Xue-hui<sup>4</sup>,  
ZHANG Hui<sup>1,2,3</sup>, GAO Jing-jing<sup>1,2,3</sup>, LIU Ji-hua<sup>1,2,3</sup>

(1. *The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China;*

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

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

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

**Abstract:** In this study an energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method has been applied to the analysis of 34 major- and minor elements in marine sediments. We selected 31 standard reference materials for marine geological and stream sediment to calibrate the instrument, and their powder samples were pressed into polyethylene-backed pellets. The Epsilon3 EDXRF was characterized by acceptable precision and accuracy, long-term stability and higher detection limits. The precision and accuracy of the proposed method was checked by analyzing marine sediments on the research vessel. Good agreements were achieved between the lab values and data obtained on the research vessel, with  $RD < 10\%$ . Our results indicate that the Epsilon3 EDXRF and the proposed method can be used in COMRA Cruise and provide a new technical support for marine geological surveys in the near future.

**Key words:** energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer; pressed powder pellet; marine sediment; on-site analysis

**Received:** June 5, 2017