

文章编号: 0254 - 5357(2013)05 - 0724 - 05

手持式 X 射线荧光光谱仪测定富钴结壳样品中锰铁钴镍铜锌

李强, 张学华

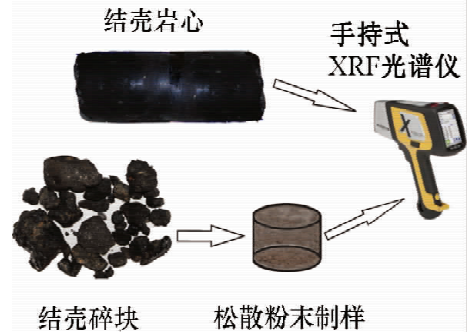
(广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760)

摘要: 便携式 X 射线荧光光谱仪可以快速进行多元素实时分析, 在富钴结壳资源勘查中有广阔的应用前景, 但是现有仪器的分辨率和稳定性有待进一步提高, 特别是现场原位分析法的应用有待研究。本文针对富钴结壳中目标元素含量相对较高的特点, 采用松散粉末法制样, 建立了手持式 X 射线荧光光谱仪快速测定太平洋富钴结壳样品中 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 的分析方法。该方法用多金属结核和富钴结壳国家标准物质进行验证, 测定值的相对标准偏差 (RSD) 在 0.2% ~ 3.0% 之间, 测定值与标准值的相对误差为 92.9% ~ 107.6%。样品现场分析和实验室分析的数据对比表明, 除了低含量 Cu 略有超差外, Mn、Fe、Co、Ni、Zn 和品位均无超差, 完全满足该类矿产资源勘查规程的要求。本法简单、高效, 适用于对野外富钴结壳资源作出快速的初步评价。

关键词: 富钴结壳样品; 金属元素; 手持式 X 射线荧光光谱仪

中图分类号: O655.24; O614

文献标识码: A



富钴结壳是一种生长于大洋海山斜坡或山顶的基岩上呈壳状分布的矿产资源, 富含 Mn、Co、Ni、Pt、Pb、Ag、Ti 和 Ce 等多种元素, 特别是富含陆地上相对匮乏的 Co 元素, 因此, 富钴结壳是具有重大开发潜力的矿产资源^[1-2]。20 世纪 80 年代以来, 富钴结壳已经成为海洋矿产研究的一个新的方向。我国也较早地开展了西太平洋富钴结壳资源的调查与评价工作。评价富钴结壳最基本的指标是丰度和品位^[3-4], 通常情况下以 Co、Ni 和 Cu 的质量分数之和作为品位的指标。富钴结壳样品主要是通过深海浅钻获取, 样品珍贵, 有很重要的后续研究及保存价值, 因此开展相关原位分析法的研究具有重要的现实意义。

现场分析测试技术^[5-6]是目前野外地质勘查的重要手段, 特别是在矿产资源以及环境调查中有着特殊的意义。我国大洋矿产资源调查一直使用 X 射线荧光光谱法^[7-11]作为主要金属元素含量分析的标准方法^[12]。1986 年, 广州海洋地质调查局引进理学 3080 大型波长色散 X 射线荧光光谱仪, 用于大洋矿产资源调查项目; 1992 年, “海洋四号”

船使用国产 SZ-1 型同位素 X 射线荧光光谱仪^[13]现场测定多金属结核和结壳样品中的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 等元素; 2002 年, 小型化、高性能的新一代波长色散型台式 X 射线荧光分析仪应用于多金属结核和富钴结壳中金属元素的现场测试, 并圆满完成 DY105-13 和 DY105-15 航次的现场测定任务。随着大洋调查的深入, 使用的设备逐步更新, 调查取样方法不断改进, 破坏性的样品分析方式已不能适应大洋调查工作的要求。因此, 对简单、高效的现场无损分析方法和技术提出了迫切要求。

便携式 X 射线荧光光谱仪^[14-15]具有体积小、重量轻和使用方便的特点, 相关应用研究一直是野外地质勘查中现场分析技术的研究热点^[16-21]。手持式 X 射线荧光光谱仪作为新一代的便携式 X 射线分析仪, 配备了微型 X 射线管和高性能的硅漂移检测器, 具有体积更小、质量更轻和分辨率更高的特点, 非常适合海上进行多学科、多任务和多目标调查研究。本研究采用 DELTA Premium 型手持式 X 射线荧光光谱仪, 结合松散粉末制样法在现场对某大

收稿日期: 2013-03-07; 接受日期: 2013-03-28

作者简介: 李强, 助理工程师, 主要从事海洋地质样品的 X 射线荧光光谱分析研究工作。E-mail: lq28477697@163.com。

洋航次富钴结壳岩心碎块样品中的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 进行了分析测定,并对浅钴岩心的原位分析方法进行了初步探索,以期在不破坏珍贵样品的前提下,快速获取品位及其他化学信息,为野外多目标富钴结壳资源勘查提供更全面的参考。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

DELTA Premium 型手持式 X 射线荧光光谱仪(美国 Innov-X 公司)。该仪器为能量色散型 X 射线荧光光谱仪,质量 1.5 kg,适应工作环境:湿度 0~95%,温度 -20℃~50℃。4 W 的 Rh 靶大功率微型直板电子 X 射线管,电压 0~40 kV,电流 0~200 μA 可调,8 个滤光片可自动切换,高性能、高灵敏度超大型硅漂移检测器(SDD),能量分辨率 < 165 eV (FWHM, Mn K α),计数 200 kcps,带彩色触摸显示屏,不连接计算机也可动态显示分析结果,配置 DELTA 仪器控制和数据处理软件。

经过条件实验,本研究应用的最佳测定条件为:光管电压 40 kV,电流 80 μA,测量时间 40 s。

1.2 样品制备

富钴结壳是生长在海底的一种壳状自生沉积物,主要由铁锰氧化物构成,颜色为黑色或褐黑色,结构较为疏松,表面布满花蕾形的瘤状体,分为板状、砾状和钴结核三种类型。本研究的样品由广州海洋地质调查局于某大洋航次在太平洋采集,采样方式主要为浅钻。

样品在 110℃ 温度下烘干 4 h,手工粗碎为小块,缩分出部分样品装入碳化钨研磨罐,用 Retsch MM400 型研磨机研磨 2 min,再用玛瑙研钵研磨至约 0.074 mm(200 目)以上,装入 Mylar 膜衬底的聚乙烯样品杯,压实,保证样品测试面平整,用棉花塞紧,盖上盖子,然后装入样品盒中待测,剩余样品留作副样。

1.3 校准曲线的制作

对于松散粉末法制样,粒度、矿物和基体效应是分析误差的主要来源。为了最大限度地消除这些影响,本法选用与待分析样品类型相似的多金属结核国家标准物质 GBW 07249、GBW 07295 和 GBW 07296 以及富钴结壳国家标准物质 GBW 07337、GBW 07338 和 GBW 07339 作为校准样品。首先选取手持式 X 射线荧光光谱仪自带的预校准模块矿产模式(mining mode),测定标准样品中 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 的含量,测定值与标准值线性拟合获取校正因子,建立校准曲线。各元素校准曲线见表 1。

表 1 各元素校准曲线

Table 1 Calibration curves of the elements

分析元素	校准方程	相关系数
Mn	$y = 0.8802x + 1.9713$	0.9992
Fe	$y = 1.0159x - 0.1820$	0.9995
Co	$y = 1.2053x + 0.2112$	0.9850
Ni	$y = 1.1331x + 0.0169$	0.9983
Cu	$y = 1.1214x + 0.0610$	0.9950
Zn	$y = 0.9220x + 0.0430$	0.9840

2 结果与讨论

2.1 方法精密度

选用国家一级标准物质 GBW 07296 按照 1.2 节样品制备方式重复制备 5 个样片,按照实验方法进行测定,计算所得相对标准偏差(RSD)列于表 2。从表 2 数据可见,Mn、Fe、Ni 和 Cu 的精密度小于 0.6%;含量相对较低的 Co 和 Zn 精密度小于 3%,说明本方法获取的测试数据是可靠的。

表 2 方法精密度

Table 2 Precision tests of the method

元素	w/%						RSD/%
	本法分次测定值					平均值	
Mn	32.43	32.24	32.38	32.42	32.35	32.36	0.2
Fe	4.65	4.68	4.70	4.65	4.69	4.67	0.4
Co	0.17	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	2.3
Ni	1.57	1.58	1.57	1.55	1.57	1.57	0.6
Cu	1.35	1.37	1.35	1.36	1.36	1.36	0.6
Zn	0.17	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	3.0

2.2 方法准确度

对国家标准物质 GBW 07337、GBW 07338、GBW 07339 和 GBW 07296 进行测定,并与标准值对比。由表 3 可以看出,相对误差在 92.9%~107.6% 范围内,完全满足现场化学分析的要求。

2.3 样品现场分析及实验室分析对比

选取某大洋航次的部分富钴结壳样品,在实验室采用压片法制样,帕纳科 Axios 波长色散 X 射线荧光光谱仪测定,与现场分析结果对照列于表 4。由表 4 可以看出,样品 JQ-1 和 JQ-7 中 Cu 略超差,Mn、Fe、Co、Ni、Zn 和品位(Co + Ni + Cu 含量)均无超差,符合《大洋富钴结壳矿产资源勘查规程》(试行稿)的误差要求。Cu 存在部分超差,可能由于现场和实验室所用制样方式的不同所致,在现场工作条件下,松散粉末法制样对较低含量 Cu 的测定结果影响更为显著。

表3 方法准确度

Table 3 Accuracy tests of the method w/%

元素	GBW 07337			GBW 07338			GBW 07339			GBW 07296		
	本法值	标准值	相对误差/%	本法值	标准值	相对误差/%	本法值	标准值	相对误差/%	本法值	标准值	相对误差/%
Mn	23.16	23.20	99.8	21.75	21.70	100.2	20.37	20.50	99.4	32.18	32.20	99.9
Fe	17.32	17.10	101.3	15.48	15.50	99.9	14.81	14.90	99.4	4.60	4.70	97.9
Co	1.31	1.30	100.8	0.52	0.52	100.0	0.55	0.56	98.2	0.17	0.17	100.0
Ni	0.44	0.44	100.0	0.43	0.40	107.5	0.40	0.40	100.0	1.58	1.55	101.9
Cu	0.13	0.14	92.9	0.13	0.13	100.0	0.15	0.15	100.0	1.36	1.36	100.0
Zn	0.0655	0.0676	96.9	0.0652	0.0606	107.6	0.0568	0.0592	95.9	0.16	0.16	100.0

表4 现场分析结果与室内分析结果对比

Table 4 Comparison of analytical results in on-site and laboratory analysis

站位号	分析地点	Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Co + Ni + Cu (品位)	
		w/%	相对偏差/%	w/%	相对偏差/%	w/%	相对偏差/%	w/%	相对偏差/%	w/%	相对偏差/%	w/%	相对偏差/%	w/%	相对偏差/%
JQ-1	现场	23.78		12.29		0.82		0.57		0.12		0.0665		1.51	
	实验室	24.05	-1.1	12.46	-1.4	0.76	7.6	0.52	9.2	0.09	28.6	0.0616	7.7	1.38	9.0
JQ-2	现场	22.11		18.25		0.55		0.41		0.11		0.0625		1.07	
	实验室	21.85	1.2	18.33	-0.4	0.58	-5.3	0.37	10.3	0.10	9.5	0.0580	7.5	1.04	2.8
JQ-3	现场	27.26		14.43		0.69		0.66		0.12		0.0677		1.47	
	实验室	27.16	0.4	14.27	1.1	0.69	0.0	0.60	9.5	0.11	8.7	0.0681	-0.6	1.40	4.9
JQ-4	现场	23.66		10.63		0.49		0.59		0.13		0.0688		1.21	
	实验室	23.89	-1.0	10.80	-1.6	0.45	8.5	0.53	10.7	0.11	16.7	0.0669	2.8	1.09	10.4
JQ-5	现场	19.51		14.87		0.41		0.64		0.32		0.0681		1.37	
	实验室	19.24	1.4	14.66	1.4	0.45	-9.3	0.64	0.0	0.29	9.8	0.0696	-2.2	1.38	-0.7
JQ-6	现场	17.28		24.35		0.39		0.30		0.12		0.0635		0.81	
	实验室	17.00	1.6	24.14	0.9	0.46	-16.5	0.29	3.4	0.12	0.0	0.0596	6.3	0.88	-8.3
JQ-7	现场	25.45		9.43		0.49		0.52		0.13		0.0726		1.14	
	实验室	25.72	-1.1	9.66	-2.4	0.44	10.8	0.47	10.1	0.10	26.1	0.0684	6.0	1.00	13.1
JQ-8	现场	20.63		15.89		0.52		0.39		0.14		0.0636		1.05	
	实验室	20.41	1.1	16.13	-1.5	0.57	-9.2	0.42	-7.4	0.17	-19.4	0.0591	7.3	1.16	-10.0

3 样品原位分析

使用手持式 X 射线荧光光谱仪分别对 2 块富钴结壳原样品 GSM-11 和 GSM-12 进行原位多点测定 ($n=4$), 计算平均值, 并与该样品按上述制样方式处理后的测量结果比较, 结果见表 5。数据表明, 不同点位 Mn、Fe、Co 和 Ni 含量差异较大, 而 Cu 和 Zn 含量则相差不大; 原样品 Mn、Fe、Co 和 Ni 的测定结果较加工样品的测定结果偏低, Cu 和 Zn 测量数据则较一致, 准确度在 68% ~ 100% 之间。

对于现场原位分析, 主要是受测量面不平、矿化不均匀和含水率等因素的干扰, 推断本批样品主要是矿化不均匀效应的影响, 在有效探测面积内 Mn、Fe、Co 和 Ni 颗粒分布不均匀, 从而导致原样品与加工处理样品的分析结果有较大偏差。因此, 后续研究可以增加测量点, 取其平均值以克服矿化不均匀

效应的影响, 实现对需要全样保留的浅钻岩心进行更为准确的原位测定, 从而在不破坏珍贵样品的情况下进行实时快速检测, 为富钴结壳资源评价提供准确参考。

4 结语

采用手持式 X 射线荧光光谱仪结合松散粉末制样技术, 可以快速、准确地分析富钴结壳样品中的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn。方法简便、灵敏, 制样快速, 精密度和准确度满足相关规范以及大洋富钴结壳勘查现场分析的要求, 可以为富钴结壳资源现场初步评价提供可靠的技术支撑。

本研究采用的测量仪器相比于其他便携式 X 射线荧光光谱仪, 结构更简单、体积更小, 可以进行富钴结壳的原位测定, 从而在不破坏某些珍贵的深

表5 原样品和加工样品分析结果对比

Table 5 Comparison of analytical results for the original samples and processing samples

w/%

元素	GSM-11 原样品				GSM-11 加工样品测定值	GSM-12 原样品				GSM-12 加工样品测定值		
	本法分次测定值		平均值			本法分次测定值		平均值				
Mn	23.02	24.39	20.89	21.43	22.43	26.40	23.14	22.53	23.80	19.33	22.20	27.46
Fe	10.45	11.20	13.29	15.66	12.65	16.32	8.98	13.28	13.62	15.34	12.80	15.43
Co	0.72	0.90	0.75	0.69	0.76	1.04	0.42	0.62	0.68	0.53	0.56	0.69
Ni	0.54	0.54	0.32	0.33	0.43	0.59	0.64	0.38	0.49	0.28	0.45	0.66
Cu	0.11	0.11	0.09	0.09	0.10	0.10	0.15	0.12	0.10	0.10	0.12	0.12
Zn	0.061	0.062	0.054	0.063	0.060	0.063	0.073	0.068	0.065	0.061	0.067	0.067

海岩心的情况下,快速获取相关的化学信息。但是由于受矿化不均匀等因素的影响,样品原位测定值与加工处理后的测定结果存在一定偏差,后续实验需要对相关校正模型进行研究,进一步提高原位分析的准确度,实现原位分析法在野外地质勘查中的普及应用。

5 参考文献

- [1] 莫杰. 中国大洋矿产资源勘查进展概况[J]. 海洋地质动态, 2000, 16(3): 6-8.
- [2] 张振国, 高莲凤, 李昌存, 左文喆, 戚龙水, 刘胜昌. 多金属结核/结壳中稀土元素的富集特征及其资源效应[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(5): 630-636.
- [3] 王毅民, 王晓红, 张学华. 富钴锰结壳分析技术评介[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4): 306-311.
- [4] 张富元, 章伟艳, 朱克超, 胡光道, 殷汝广, 程永寿. 钴结壳矿区圈定和资源评价的参数指标[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2008, 33(2): 251-258.
- [5] 葛良全, 赖万昌, 林延畅. 现场X射线荧光检测技术研究[J]. 四川地质学报, 2006, 26(2): 117-120.
- [6] 葛良全. 现场X射线荧光分析技术[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 203-212.
- [7] 詹秀春, 陈永君, 郑妙子, 王健, 李迎春, 李冰, 张勤. 地质样品中痕量氯溴和硫的X射线荧光光谱法测定[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 12-18.
- [8] 张勤, 李国会, 樊守忠, 潘宴山. 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.
- [9] 刘江斌, 黄兴华, 武永芝, 和振云. X射线荧光光谱法同时快速测定多金属矿样品中的铜、铅、锌、钼、钨和硫等元素[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1555-1558.
- [10] 彭园珍, 黄勇明, 袁东星, 李炎, 弓振斌. 沉淀/共沉淀

- 膜富集-X射线荧光法快速分析近岸海水中的重金属[J]. 分析化学, 2012, 40(6): 877-882.
- [11] 詹秀春, 樊兴涛, 李迎春, 王祎亚. 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.
 - [12] GB/T 17229-1998, 大洋多金属结核矿产勘查规程; 多金属结核X荧光光谱分析[S].
 - [13] 张学华, 吉昂, 卓尚军, 陶光仪. SZ-1型同位素X射线荧光分析仪在海洋多金属结核结壳分析中的应用[J]. 岩矿测试, 1999, 18(2): 124-127.
 - [14] 李国会, 陈永君, 樊守忠, 潘宴山. 便携式波长色散X射线荧光光谱仪及初步应用[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 301-304.
 - [15] Bosco G L. Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 45: 121-134.
 - [16] 吴小勇, 陈永君, 王毅民. Si-PIN探测器便携式X荧光分析仪在海洋多金属结核结壳分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 33-36.
 - [17] 李国会, 樊守忠, 潘宴山. SPECTROSCAN-U型便携式波长色散X射线荧光光谱仪现场测定铜矿区的15种元素[J]. 光谱实验室, 2003, 20(2): 250-253.
 - [18] 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 李国会, 李小莉. Minipal 4便携式能量色散X射线荧光光谱仪在勘查地球化学中的应用[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 377-380.
 - [19] 樊兴涛, 李迎春, 王广, 白金峰, 姚文生, 袁继海, 詹秀春. 车载台式能量色散X射线荧光光谱仪在地球化学勘查现场分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 155-159.
 - [20] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 马智宏, 潘立刚. 便携式X射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 826-829.
 - [21] 屈太原, 李华昌, 冯先进. 便携式能量色散X射线荧光光谱仪测定红土镍矿中7种元素[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 25-29.

Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in Cobalt-rich Crusts by Portable X-ray Fluorescence Spectrometer

LI Qiang, ZHANG Xue-hua

(Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: A portable X-ray Fluorescence Spectrometer can be used for quantitative field analysis with the advantages of rapidity and multi-elemental analysis, while possessing broad application prospects for exploration of cobalt-rich crust resources. However, there also some capacity for improving the resolution and stability of the instrument, and the applications of in-situ analysis need to be developed. Based on the features of a relatively high content of target elements, a method has been introduced for the determination in field of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in cobalt-rich crusts collected from the Pacific Ocean by portable X-ray Fluorescence Spectrometer (AFS) coupled with a directly pressed powder sample preparation technique. The reliability of the method is discussed. The proposed method has been validated by analyzing certified reference materials, the relative standard deviations being 0.2% – 3.0% and accuracies of 92.9% – 107.6%. The described method was also assessed by field detection and laboratory testing, and good consistencies were obtained for the elements of interest except for low content of Cu, which would meet the need of testing quality management for exploration of cobalt-rich crusts resources. The data of in-situ analysis was evaluated by comparing with that obtained from AFS after sample preparation, which show that the results from in-situ analysis are lower for Mn, Fe, Co and Ni with accuracies of 68% – 100%. The method has been proved to be simple and effective, which is appropriate for fast analysis in preliminary evaluation of cobalt-rich crusts resources.

Key words: cobalt-rich crust sample; metallic elements; portable X-ray Fluorescence Spectrometer