



高稀释比熔融-X 射线荧光光谱法分析硅酸盐岩石样品中 18 种组分

卜道露, 邱海, 龚仓, 帅林阳, 丁洋

中国地质调查局应用地质研究中心, 四川成都 611732

摘要: 选取土壤、水系沉积物、岩石、超基性岩、黏土等标准物质, 应用混合溶剂与样品质量比为 14:1 的高稀释比方法熔融制备测试样品, 拟合校准曲线, 建立 X 射线荧光光谱(XRF)同时测定硅酸盐岩石样品中 18 种组分(SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 BaO 、 MnO 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Rb 、 Sr 、 Zr 、 Cu 、 Ni) 的快速分析方法. 应用帕纳科 Eagon2 全自动高频电感熔样机, 称取 7.0000 g ($45\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7+10\text{LiBO}_2+5\text{LiF}$)混合溶剂与 0.5000 g 样品混合均匀, 分别加入氧化剂饱和硝酸铵溶液 2 滴, 脱模剂饱和溴化锂溶液 4 滴, 于 700 °C 先预氧化 4 min, 再 1 120 °C 熔融 9 min 制备样片, 自然冷却至室温. 此熔样方法能保证样品中待测组分熔化完全, 并制得表面光滑平整的样片. 用国家标准物质验证, 测试结果的准确度和精密度均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)要求.

关键词: 高稀释比; 熔融制样; X 射线荧光光谱法; 硅酸盐

DETERMINATION OF EIGHTEEN COMPONENTS IN SILICATE ROCKS BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY WITH HIGH DILUTION RATIO FUSION SAMPLE PREPARATION

BU Dao-lu, QIU Hai, GONG Cang, SHUAI Lin-yang, DING Yang

Applied Geology Research Center of China Geological Survey, Chengdu 611732, China

Abstract: The paper introduces a rapid analysis method of X-ray fluorescence spectrometry (XRF) to determine 18 components (SiO_2 , Al_2O_3 , TFe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , BaO , MnO , P_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Rb , Sr , Zr , Cu and Ni) in silicate samples. Selecting the reference materials such as soil, stream sediments, rocks of national first-class standard material, ultrabasic rocks and clay, the method applies high dilution ratio (14:1) of mixed solvent to sample mass for fusion sample preparation and fits the calibration curve. Through Eagon2 automatic high frequency inductance fusion machine, 7.0000 g of mixed solvent ($45\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7+10\text{LiBO}_2+5\text{LiF}$) and 0.5000 g of sample are mixed uniformly, adding 2 drops of saturated ammonium nitrate solution as oxidant and then 4 drops of saturated lithium bromide solution as release agent, followed by preoxidation at 700 °C for 4 min and fusion at 1120 °C for 9 min, and finally cooling naturally to room temperature for sample preparation. The above fusion method can ensure that the components to be measured are completely melted and the sample surface is smooth and flat. Verified by national standard substances, the accuracy and precision of test results are in line with the requirements of *Quality Management Code for Laboratory Testing of Geology and Mineral Resources* (DZ/T 0130—2006).

Key words: high dilution ratio; fusion sample preparation; X-ray fluorescence spectrometry; silicate

收稿日期: 2021-01-12; 修回日期: 2021-02-05. 编辑: 李兰英.

基金项目: 自然资源部项目“甘肃阳山金矿岩金普查”(DD20191028).

作者简介: 卜道露(1986—), 男, 硕士, 工程师, 现从事岩石矿物分析测试工作, 通信地址 四川省成都市郫都区唐元镇长林大道 19 号, E-mail//budaolu509@163.com

0 前言

硅酸盐类矿物在自然界中分布非常广泛,种类繁多,受复杂的各种地质活动影响,化学组分含量差异大.在地质工作中,研究其组分的含量变化是解决许多地质问题的重要方法之一,一般需要对样品的组成成分进行全分析.现有重量法、滴定法等传统的化学分析方法^[1-2],但操作过程繁琐、分析速度慢.随着大型分析仪器多元素分析技术应用与发展,X射线荧光光谱法(XRF)以分析速度快、制样简单、成本低、重现性好等优点被广泛应用于硅酸盐岩石分析,其主次量组分的测定准确度与化学湿法媲美^[1,3-6].目前,多个实验室已建立起用XRF分析硅酸盐中组分含量^[6-13].文献[2,6,10-15]中采用熔剂与样品质量10:1稀释比熔融制样.本工作通过试验确定混合熔剂与样品14:1较高稀释比熔融制样,样品中待测组分充分溶解,SiO₂和Na₂O的测试结果理想,消除了矿物效应和粒度效应,降低了基体效应,建立测定硅酸盐样品中SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、CaO、K₂O、Na₂O、TiO₂、BaO、MnO、P₂O₅、Cr₂O₃、V₂O₅、Rb、Sr、Zr、Cu、Ni等18种组分的含量.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Axios max PW4400型X射线荧光光谱仪(马尔文荷兰帕纳科公司):最大激发电压60 kV,电流125 mA,功率4.0 kW,铑靶端窗X射线管,SuperQ 5.0软件.BSA124S-CW电子天平(德国赛得利斯科学仪器有限公司,感量0.1 mg).Eagon2型两头式全自动高频电感熔样机(马尔文帕纳科仪器有限公司),铂金坩埚(95% Pt+5% Au).

45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF混合溶剂,X射线荧光光谱分析专用试剂,于650℃灼烧2 h,在干燥器中冷却备用;饱和溴化锂溶液,饱和硝酸铵溶液,柠檬酸为分析纯.

1.2 试验方法

在电子天平上准确称取0.5000 g经105℃恒温干燥2 h的样品(200目)和7.0000 g 45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF混合熔剂置于瓷坩埚中,用木棒搅拌均匀,再转入铂金坩埚内,分别加入氧化剂饱和硝酸铵溶液2滴,脱模剂饱和溴化锂溶液4滴,把坩埚放入熔样机内.

于700℃预氧化4 min,使还原性物质全部氧化,然后自动升温至1 120℃自旋摇动9 min,使坩埚内熔融物充分混匀,驱赶气泡,熔样结束后,自然冷却至室温,自动剥离,样片非测试面贴上标签,放入干燥器内待测.

1.3 标准物质的选择和工作条件

虽然采用高倍稀释比熔融制样消除了矿物效应和粒度效应,降低了共存元素效应,但为了使方法有一定的基体适应性,各组分的浓度既有足够宽的含量范围,又有适当的含量梯度,故选用超基性岩(GBW07101、GBW07102),黏土(GBW03101、GBW03102、GBW03103),国家一级标准物质岩石(GBW07103、GBW07104、GBW07106、GBW07108-GBW07113、GBW07121、GBW07123-GBW07125),土壤(GBW07405、GBW07407),水系沉积物(GBW07310、GBW07358、GBW07359、GBW07302a)等作为校准曲线用标准物质.标准物质中各组分的含量范围见表1.再选择各分析组分含量适中的岩石标准物质GBW07105作为标准化样品,用于漂移校正.所选校准样品和标准化样品按上述试验方法制备成样片,上机对各组分的谱线进行扫描,优化仪器工作条件.各组分的测量条件见表2.

表1 校准样品中各组分的含量范围

Table 1 Concentration ranges of components in calibration samples

组分	含量范围/%	组分	含量范围/%
SiO ₂	6.65-92.36	MnO	0.008-0.32
Al ₂ O ₃	0.68-29.26	P ₂ O ₅	0.005-0.946
TFe ₂ O ₃	0.21-24.75	Cr ₂ O ₃	0.005-1.56
MgO	0.05-38.82	V ₂ O ₅	0.0014-0.137
CaO	0.095-51.10	Rb	0.0004-0.10
K ₂ O	0.012-5.34	Sr	0.0003-0.12
Na ₂ O	0.008-8.99	Zr	0.0011-0.154
TiO ₂	0.01-7.36	Cu	0.00022-0.123
BaO	0.001-0.198	Ni	0.00023-0.19

1.4 基体效应及谱线重叠干扰的校正

基体效应作为XRF分析中普遍存在的问题,是元素分析的主要误差来源.本法采用混合溶剂与样品的高稀释比熔融制样,虽然消除了矿物效应和粒度效应,

表 2 分析组分的测量条件

Table 2 Determination conditions of analyzed components

组分	分析线	分析晶体	探测器	准直器/ μm	电压/kV	电流/mA	$2\theta/(\circ)$		PHD	
							谱峰	背景	LL	UL
SiO ₂	K α	PE 002	Flow	300	30	120	109.10	2.73	24	78
Al ₂ O ₃	K α	PE 002	Flow	300	30	120	144.89	-1.44	22	78
TFe ₂ O ₃	K α	LiF 200	Scint.	300	60	60	57.51	0.96	19	78
MgO	K α	RX 1	Flow	700	30	120	23.09	1.54	35	65
CaO	K α	TAP	Flow	150	30	120	113.11	1.68	29	73
K ₂ O	K α	TAP	Flow	300	30	120	136.69	2.11	31	74
Na ₂ O	K α	RX 1	Flow	700	30	120	27.92	1.72	35	66
TiO ₂	K α	LiF 220	Flow	300	40	90	86.16	-1.58	29	71
BaO	L α	LiF 200	Flow	300	40	90	87.19	0.75	33	71
MnO	K α	LiF 200	Flow	300	60	60	62.96	1.38	15	68
P ₂ O ₅	K α	Ge 111	Flow	300	30	120	140.95	1.87	35	65
Cr ₂ O ₃	K α	LiF 200	Flow	300	40	90	69.35	0.86	15	69
V ₂ O ₅	K α	LiF 220	Flow	300	40	90	77.29	-1.17	13	69
Rb	K α	LiF 200	Scint.	150	60	60	26.56	-0.62	25	75
Cu	K α	LiF 200	Scint.	300	60	66	45.03	0.95	15	72
Ni	K α	LiF 200	Scint.	300	60	66	48.66	0.94	15	69
Sr	K α	LiF 200	Scint.	150	60	60	25.11	0.76	22	78
Zr	K α	LiF 200	Scint.	150	60	60	22.52	0.50	24	78
Br	K α	LiF 200	Scint.	150	60	60	29.92	1.09	20	78
Zn	K α	LiF 200	Scint.	300	60	60	41.76	0.96	23	72
Rh	K α -c	LiF 200	Scint.	150	60	60	18.47		26	78

降低了大部分基体效应,但为了获得理想可靠的分析结果,必须进行基体效应校正^[16]. SuperQ 5.0 软件中基体效应校正方法有理论 α 系数法、基本参数法(FP)、内标法、经验系数法.其中,经验系数法需要大量的校准标样,要求对样品全部元素进行分析统计;FP法只需要少部分标样即可,而且由曲线外推得到的浓度也比较可靠.故本文分析方法采用基本参数法.

部分元素既是被测定元素又是其他元素谱线干扰元素,它们是样品的组成成分又在标准样品中有准确的值,则选择利用浓度校正法.反之,不是被测元素无固定的值就选择强度校正法.采用浓度校正法分别扣除CaK α 对MgK α , TiK α 对BaL α , SrK β 对ZrK α , VK β 对CrK α , TiK β 对VK α , CrK β 对MnK α 的谱线重叠干扰;强度校正法分别扣除BrL α 对AlK α , ZnL α 对NaK α

的谱线重叠干扰.

2 结果与讨论

2.1 熔剂及稀释比的选择

目前常见的熔剂有Li₂B₄O₇、Li₂B₄O₇-LiBO₂、45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF.混合熔剂45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF中LiF增加熔剂的酸性,降低熔点,加快反应速率,加大熔体的流动性,经试验可使试样熔融完全,并得到均匀且表面平整的熔融片,故本法选用45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF混合熔剂^[17].

选取高、低含量的二氧化硅和低含量的氧化钠标准物质GBW07106(SiO₂ 90.36%, Na₂O 0.061%)、GBW07108(SiO₂ 15.6%, Na₂O 0.081%)、GBW07310(SiO₂ 88.89%, Na₂O 0.039%)分别按样品与熔剂在稀

表3 熔剂及稀释比试验

Table 3 Test results of fluxes by dilution ratios

组号	稀释比	流动性	成片状况	熔解程度	工作曲线线性	SiO ₂ 和 Na ₂ O 结果
1	1:8	流动性差	有气泡,不均匀	不完全	差	差
2	1:10	流动性较差	部分有气泡,不均匀	不完全	较差	差
3	1:12	流动性好	无气泡,均匀	不完全	好	较差
4	1:14	流动性很好	无气泡,均匀	完全	很好	好
5	1:16	流动性很好	无气泡,均匀	完全	很好	好

释比为 1:8、1:10、1:12、1:14、1:16 条件下 (其他条件相同) 熔融制样进行对比, 再进行测试对比工作曲线线性、SiO₂ 和 Na₂O 的测试结果. 从试验结果来看 (表 3), 当样品与熔剂的稀释比为 1:14、1:16 时, 熔融物有很好的流动性, 熔融制得的玻璃片均匀无气泡, 试样熔解完全, 测试后工作曲线线性好, SiO₂ 和 Na₂O 的测试结果理想可靠. 考虑到坩埚的大小、熔片的厚度及低含量组分的测试结果, 故选择 1:14 稀释比熔样.

2.2 时间与温度的选择

为了避免样品中金属硫化物等还原物质在高温熔融阶段被氧化时腐蚀铂金坩埚, 先设置预氧化过程让其充分氧化成金属氧化物. 同时, 通过预氧化过程除去样品中有害元素, 伴随气体逸出, 使样品成为孔状, 增大表面积, 利于后续熔融完全. 若预氧化时间过长, 温度过高, 可能导致部分样品黏附于坩埚上沿, 无法完全熔融, 故将预氧化温度设为 700 °C, 低于熔剂的熔点, 保持 4 min. 按样品与熔剂的稀释比为 1:14 的条件下, 熔融阶段温度分别在 1 000、1 050、1 100、1 120、1 150 °C 进行熔样, 结果表明 (表 4), 熔样温度在 1 120 °C 时, 熔片均匀、透亮、不开裂, 测试的强度稳定.

表4 温度选择试验

Table 4 Test results of temperature selection

组号	温度/°C	熔片状况	熔解程度	测试结果
1	1 000	结晶, 不均匀, 部分开裂	不完全	差
2	1 050	稍透亮, 不均匀	不完全	一般
3	1 100	透亮, 均匀	完全	一般
4	1 120	透亮, 均匀	完全	好
5	1 150	透亮, 均匀	完全	好

熔样温度选择 1 120 °C, 其他条件不变, 分别选择熔融时间为 6、7、8、9、10、12 min 进行试验, 结果发现熔融 9、10、12 min 时, 制得熔片均匀无气泡, 颜色透明, 熔融完全. 考虑到熔融时间过长, 脱模剂挥发, SiO₂ 和 Al₂O₃ 测试的强度值变化, 因此选择熔融时间为 9 min 最合适.

2.3 检出限

检出限是指在一定置信度水平下, X 射线荧光光谱法可检出的最小浓度 (LLD), 检出限理论计算公式如下:

$$LLD = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

式中, m 为单位 (1×10^{-6}) 含量计数率; I_b 为背景计算率; t 为峰值和背景的总计数时间 (s).

利用上述理论公式计算出来的检出限, 由于没有考虑到熔融制样时混合熔剂的稀释效应, 以及检出限受样品的基体差异、散射的背景强度、谱线重叠干扰的影响, 结果普遍较低, 与方法实际能报出的结果差别较大, 不具有代表性和实际意义. 因此选用 3 个质量分数接近于检出限的硅酸盐类标准样品, 各制备一个样品, 同条件重复测量 10 次, 计算出标样中质量分数最低的元素所对应的标准偏差 $\delta^{[18]}$, 将其乘以 3 作为检出限 (表 5).

2.4 精密度试验

地质矿产行业标准 DZ/T 0130.3—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》第三部分中精密度控制指标要求, 依据使用国家标准《硅酸盐岩石化学分析方法》第 28 部分: 16 个主次成分量的测定 (GB/T 14506.28—2010) 中精密度的重复性限 r 作为精密度的允许限 Y_{cr} ; 重复分析结果之差的绝对值小于等于允许限 Y_{cr} 时为合格, 大于允许限 Y_{cr} 时不合格^[19-20].

表5 各组分的检出限

Table 5 Detection limits of components

组分	检出限/ 10^{-6}		组分	检出限/ 10^{-6}	
	理论	本法		理论	本法
SiO ₂	126	330	MnO	10.6	150
Al ₂ O ₃	107	300	P ₂ O ₅	21.8	120
TFe ₂ O ₃	56	280	Cr ₂ O ₃	12.6	90
MgO	63	180	V ₂ O ₅	8.2	80
CaO	34	170	Rb	3.7	12
K ₂ O	28	150	Sr	2.4	9
Na ₂ O	55	380	Zr	3.5	12
TiO ₂	23	120	Cu	1.6	13
BaO	16.4	140	Ni	1.9	10

本法选取 2 个硅酸盐类标准物质 GBW07107、GBW07304a, 按 1.2 节试验方法分别熔融制得 6 个玻璃片, 按表 1 的测量条件上机测定, 分别对测定的 6 个结果进行了允许限计算和任意 2 个结果之差的绝对值统计(表 6)。由表 6 可知, 各组分的任意两次分析结果之差的绝对值均小于允许限 Y_{cr} , 符合地质矿产行业标准 DZ/T 0130.3—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》中要求。国家标准 GB/T 14506.28—2010 中无 V₂O₅ 和 Rb 精密度的重复性限 r , 用《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.3—2006) 中精密密度控制指标的重复分析相对偏差允许限 Y_c 来判定。

2.5 准确度试验

地质矿产行业标准 DZ/T 0130.3—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》第三部分中准确度控制指标要求, 当标准物质中某组分的分析结果与标准值的相对误差小于等于允许限(Y)时为合格, 大于允许限(Y)时为不合格^[20]。本法选取未参加回归的标准样品 GBW07107、GBW07122、GBW07430 和 GBW07382, 每个标样按 1.2 节试验方法分别熔融制样, 按表 1 的测量条件上机测定, 分别计算每个组分的 Y 及测定结果与标准值的相对误差, 结果(表 7)可见: 各组分的测定结果与标准值的相对误差均小于其 Y 。

表6 精密度试验结果

Table 6 Test results of precision

组分	GBW07107		GBW07304a	
	Y_G	结果之差绝对值范围	Y_G	结果之差绝对值范围
SiO ₂	0.433	0~0.11	0.463	0.01~0.14
Al ₂ O ₃	0.253	0~0.10	0.175	0~0.02
TFe ₂ O ₃	0.111	0~0.04	0.090	0~0.02
MgO	0.072	0~0.01	0.061	0~0.01
CaO	0.044	0~0.006	0.049	0~0.01
K ₂ O	0.060	0~0.01	0.029	0~0.01
Na ₂ O	0.102	0.001~0.011	0.102	0~0.004
TiO ₂	0.015	0~0.004	0.017	0~0.005
BaO	0.009	0~0.004	0.008	0~0.004
MnO	0.0027	0~0.001	0.0068	0~0.002
P ₂ O ₅	0.0086	0~0.004	0.0077	0~0.003
Cr ₂ O ₃	0.0029	0~0.001	0.0025	0~0.002
V ₂ O ₅	16.60	1.05~7.37	16.24	0.93~6.54
Rb	15.78	0.36~6.42	18.57	0.71~9.66
Sr	0.0012	0~0.0004	0.0013	0~0.0004
Zr	0.0009	0~0.0003	0.0009	0~0.0004
Cu	0.0019	0~0.0006	0.0017	0~0.0003
Ni	0.0012	0~0.0007	0.0011	0~0.0002

单位: %。n=6。

3 结论

本文采用 45Li₂B₄O₇+10LiBO₂+5LiF 混合熔剂熔融制样, 通过试验确定了熔剂与样品合适的稀释比例(14:1)、熔样时间和温度, 运用基本参数法校正基体效应, 建立了 X 射线荧光光谱(XRF)同时测定硅酸盐岩石样品中 18 种组分的量。混合熔剂与样品的稀释比例(14:1)较文献中大部分方法(10:1)高, 但总量相差不大, 确保了样品中各组分能够充分溶解, 制得均匀、光滑平整的样片, 可以使 SiO₂ 和 Na₂O 的测试结果比较准确。方法简便、准确, 各组分的精密度和准确度都能达到地质矿产行业标准中质量管理规范的要求, 可应用于大批量硅酸盐岩石样品中多组分的快速分析。

表7 准确度试验结果
Table 7 Test results of accuracy

组分	GBW07107				GBW07122				GBW07430				GBW07382			
	测定值	推荐值	Y	相对误差	测定值	推荐值	Y	相对误差	测定值	推荐值	Y	相对误差	测定值	推荐值	Y	相对误差
SiO ₂	59.26	59.23	0.44	0.05	49.59	49.62	0.53	0.06	63.76	63.81	0.40	0.07	82.92	82.85	0.27	0.09
Al ₂ O ₃	18.79	18.82	1.60	0.15	13.79	13.76	1.88	0.25	17.89	17.85	1.65	0.20	7.92	7.90	2.41	0.20
TFe ₂ O ₃	7.63	7.6	2.45	0.42	14.78	14.80	1.81	0.14	5.40	5.44	2.79	0.67	3.08	3.05	3.41	0.92
MgO	2.00	2.01	3.89	0.30	7.23	7.20	2.50	0.35	0.84	0.84	4.97	0.12	0.66	0.67	5.27	2.24
CaO	0.61	0.60	5.42	1.53	9.54	9.60	2.22	0.66	0.41	0.40	5.99	1.25	0.13	0.13	7.73	1.54
K ₂ O	4.17	4.16	3.07	0.28	0.47	0.48	5.73	2.71	2.52	2.50	3.63	0.84	2.10	2.07	3.85	1.45
Na ₂ O	0.35	0.35	6.19	0.29	2.03	2.07	3.85	1.83	0.33	0.33	6.27	1.52	0.082	0.080	8.56	2.50
TiO ₂	0.65	0.66	5.29	0.45	0.91	0.92	4.86	1.31	0.97	0.96	4.79	0.51	0.51	0.51	5.64	0.46
BaO	0.048	0.050	9.41	4.49	0.007	0.007	13.63	1.10	0.045	0.046	9.58	1.96	0.035	0.036	10.07	1.45
MnO	0.021	0.020	11.24	3.50	0.21	0.21	6.98	0.19	0.058	0.057	9.18	1.86	0.061	0.063	9.00	2.78
P ₂ O ₅	0.16	0.16	7.41	1.90	0.081	0.082	8.51	1.70	0.23	0.22	6.87	2.37	0.053	0.051	9.37	3.32
Cr ₂ O ₃	0.014	0.015	11.94	3.14	0.021	0.020	11.24	4.98	0.010	0.0098	12.81	5.23	0.0061	0.0063	13.85	3.16
V ₂ O ₅	0.015	0.016	11.78	3.36	0.049	0.053	9.32	6.64	0.020	0.019	11.35	5.26	0.011	0.011	12.60	4.44
Rb	0.020	0.021	11.19	3.41	0.0027	0.0029	15.84	6.90	0.018	0.017	11.55	3.47	0.0078	0.0082	13.22	4.88
Sr	0.0088	0.0090	13.01	2.18	0.015	0.014	11.97	3.76	0.0071	0.0068	13.67	4.38	0.0019	0.0018	17.17	4.25
Zr	0.0098	0.0096	12.86	2.26	0.0054	0.0057	14.10	4.86	0.027	0.028	10.58	3.37	0.028	0.027	10.58	2.04
Cu	0.0044	0.0042	14.87	4.95	0.0082	0.0084	13.17	2.77	0.0031	0.0032	15.58	4.52	0.0014	0.0015	17.76	3.66
Ni	0.0038	0.0037	15.19	1.80	0.011	0.012	12.41	4.62	0.0026	0.0027	16.03	4.63	0.0018	0.0019	16.97	6.25

单位:%.

参考文献(References):

- [1]《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析: 第2分册[M]. 4版. 北京: 地质出版社, 2011: 1-3.
Editorial Board for Rock and Mineral Analysis. Analysis of rocks and minerals: Part 2[M]. 4th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 1-3. (in Chinese)
- [2]周存款, 袁永海. X射线荧光光谱法测定硅酸盐和高铁高钛铝土矿中主次组分[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(3): 303-307.
Zhou C K, Yuan Y H. Determination of major and minor components in silicate and bauxite with high content of iron and titanium by X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B-Chemical Analysis, 2018, 54(3): 303-307.
- [3]祁昌炜, 朱杰勇, 王佳音, 等. 便携式X射线荧光元素分析仪的应用[J]. 地质与资源, 2013, 22(1): 64-66.
Qi C W, Zhu J Y, Wang J Y, et al. Application of the portable XRF analyzer in sample testing[J]. Geology and Resources, 2013, 22(1): 64-66.
- [4]李献华, 刘颖, 涂湘林, 等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 289-294.
Li X H, Liu Y, Tu X L, et al. Precise determination of chemical compositions in silicate rocks using ICP-AES and ICP-MS: A comparative study of sample digestion techniques of alkali fusion and acid dissolution[J]. Geochimica, 2002, 31(3): 289-294.
- [5]陈玉明, 陈秀法. 阿根廷米纳毕戈塔斯地区 1:250 000 地球化学数据集[J]. 中国地质, 2018, 45(S2): 83-92, 107-118.
Chen Y M, Chen X F. Argentine Mina Pirquitas 1:250 000 geochemistry dataset[J]. Geology in China, 2018, 45(S2): 83-92, 107-118.
- [6]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.
Gao Z J, Chen J, Chen H F, et al. Simultaneous determination of major and minor components in silicate and bauxite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 73-78.

- [7]李国会, 卜维, 樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸盐中硫等 20 个主、次、痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 105-110, 104.
Li G H, Bu W, Fan S Z. Determination of twenty major, minor and trace elements in silicate by XRF spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1994, 14(1): 105-110, 104.
- [8]欧阳伦焱. X 射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 303-306.
Ouyang L A. Determination of major and minor elements in iron ores and silicates by XRF spectrometry with fusion sample preparation technique[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(4): 303-306.
- [9]李迎春, 周伟, 王健, 等. X 射线荧光光谱法测定高锶高钡的硅酸盐样品中主量元素[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 249-253.
Li Y C, Zhou W, Wang J, et al. Determination of major elements in silicate samples with high content strontium and barium by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 249-253.
- [10]袁伟哲, 田俊杰, 徐志坚, 等. X 荧光光谱法测定硅酸盐中的主次量元素[J]. 吉林地质, 2015, 34(3): 116-119.
Yuan W Z, Tian J J, Xu Z J, et al. Determination of primary and secondary elements in silicate by X fluorescence spectrometry[J]. Jilin Geology, 2015, 34(3): 116-119.
- [11]周存款, 潘炜燕, 乔小芳, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定硅酸盐样品中主量元素[J]. 矿产与地质, 2017, 31(5): 1004-1008.
Zhou C K, Pan W Y, Qiao X F, et al. Determination of major elements in silicates by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Mineral Resources and Geology, 2017, 31(5): 1004-1008.
- [12]罗学辉. 熔融法-波长 X 射线荧光光谱法测定硅酸盐岩石中 16 种主次成份量[D]. 南昌: 东华理工大学, 2017: 18-19.
Luo X H. Determination of 16 major and minor elements in silicate rock by wavelength X-ray fluorescence spectrometry with sample fusion[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2017: 18-19.
- [13]张振华, 赵朔, 曹峰. X 射线荧光光谱法熔融制样测定硅酸盐样品中的主、次成分[J]. 实验室科学, 2013, 16(2): 6-9.
Zhang Z H, Zhao S, Cao F. Determination of major and minor elements in the samples of silicate rocks by XRF [J]. Laboratory Science, 2013, 16(2): 6-9.
- [14]周国兴, 赵恩好, 岳明新, 等. X 射线荧光光谱法测试重晶石中的多元素[J]. 地质与资源, 2014, 23(3): 292-295.
Zhou G X, Zhao E H, Yue M X, et al. Application of X-Ray fluorescence spectrometry in the multi-element test of barite [J]. Geology and Resources, 2014, 23(3): 292-295.
- [15]李国会, 李小莉. X 射线荧光光谱分析熔融法制样的系统研究[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 1-9.
Li G H, Li X L. Systematic study on the fusion sample preparation in X-ray fluorescence spectrometric analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 1-9.
- [16]罗学辉, 苏建芝, 鹿青, 等. 高倍稀释熔融制样-X 射线荧光光谱法测定铅锌矿中主次组分[J]. 冶金分析, 2014, 34(1): 50-54.
Luo X H, Su J Z, Lu Q, et al. Determination of major and minor components in lead-zinc ores by X-ray fluorescence spectrometry with high dilution fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(1): 50-54.
- [17]罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱分析[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2015: 130-135.
Luo L Q, Zhan X C, Li G H. X-ray fluorescence spectrometry[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 130-135.
- [18]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.
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.
- [19]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 14506.28—2010 硅酸盐岩石化学分析方法——第 28 部分: 16 个主次成分量测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 1-7.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 14506.28—2010 Methods for chemical analysis of silicate rocks — Part 28: Determination of 16 major and minor elements content[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011: 1-7.
- [20]中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 31-39.
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0130—2006 The specification of testing quality management for geological laboratories[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006: 31-39.