

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2021.03.010

粉末压片 - 波长色散 X 射线荧光光谱法 测定地球化学样品中氯的方法研究

肖细炼, 李小丹, 刘 金, 夏金龙, 陈燕波, 杨小丽, 杨红梅

XIAO Xi-Lian, LI Xiao-Dan, LIU Jin, XIA Jin-Long, CHEN Yan-Bo,
YANG Xiao-Li, YANG Hong-Mei

(中国地质调查局武汉地质调查中心, 武汉 430205; 中南地质科技创新中心, 武汉 430205)

(Wuhan Center of China Geological Survey, CGS, Wuhan 430205, China;

Central South China Innovation Center for Geosciences, Wuhan 430205, China)

摘要: 在对比已有相关分析方法的基础上, 建立了粉末压片 - 波长色散 X 射线荧光光谱法测定地球化学样品中氯元素的分析方法。采用岩石、沉积物和土壤等 78 种国家一级地球化学标准物质作为校准系列建立校准曲线; 利用经验系数法进行基体效应校正, 利用含量校正法进行谱线重叠干扰校正; 总结了地球化学样品中氯元素测定值随测定次数的变化规律及原因。结果表明: 氯的检出限为 7.95 $\mu\text{g/g}$; 分析 3 种国家一级地球化学标准物质 12 次, 得到测定值的相对标准偏差均小于 10%; 采用国家一级地球化学标准物质验证方法准确度, 测定值与标准物质认定值相吻合, 测定平均值与标准物质认定值的对数差值的绝对值 ($\Delta\lg\omega$) 均小于或等于 0.02, 满足多目标区域地球化学调查规范的要求。

关键词: 粉末压片; 波长色散 X 射线荧光光谱法; 氯; 基体效应; 谱线重叠干扰

中图分类号: O657.34; P59

文献标识码: A

文章编号: 2097-0013(2021)03-0361-07

Xiao X L, Li X D, Liu J, Xia J L, Chen Y B, Yang X L and Yang H M. The Method Study on Determination of Chlorine in Geochemical Samples by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder. *South China Geology*, 2021, 37(3):361-367

Abstract: Based on comparing the existing correlation analysis methods, a method for the determination of chlorine in geochemical samples by wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder was established. Seventy eight types of national first-class geochemical standard substances including rock, sediment and soil were used as calibration series to establish calibration curves. The matrix effect was corrected by empirical coefficient method, and the spectra overlapping interference was corrected by content correction method. This paper summarizes the variation rule and reason of the measured values of chlorine with the determination times in geochemical samples. The results indicated that detection limit of chlorine was 7.95 $\mu\text{g/g}$; three national first-class geochemical reference materials were analyzed twelve times, the relative standard deviations (RSD) were less than 10%; The accuracy of the method was verified by the national first-

收稿日期: 2021-7-5; 修回日期: 2021-8-21

基金项目: 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金项目 (PMGR202012)

第一作者: 肖细炼 (1984—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事地球化学分析方面的研究工作, E-mail: xiaoxiliane Zhou@126.com

class geochemical reference materials, and the measured values were consistent with the certified values of the reference materials, the absolute values the logarithm difference between the measured average values and certified values of reference materials were all less than or equal to 0.02. The proposed method could meet the requirements of multi-objective regional geochemical survey specifications.

Key words: pressed powder; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry; chlorine; matrix effect; spectra overlapping interference

氯是自然界中广泛分布的一种卤族元素,在自然界中氯化物以海水中储量最大;富含氯的自然矿物主要有石盐(NaCl)、钾石盐(KCl)、水氯镁石($MgCl_2 \cdot H_2O$)、光卤石($KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$)等^[1]。氯主要用于化学工业尤其是有机合成工业,生产塑料、合成橡胶、染料及其他化学制品或中间体,还用于漂白剂、消毒剂和药物等物质的合成。21世纪以来,在新一轮的国土资源大调查中,区域化探扫面要求分析39种元素,多目标区域地球化学调查要求分析54种甚至76种元素,其中氯元素一直是勘查地球化学及多目标区域地球化学填图中的必测元素,其测定方法是地球化学元素配套分析方案中必不可少的方法之一^[2]。氯可作为多种类型沉积矿物的指示元素,其在各类岩石、矿物和沉积物中的含量及分布对寻找隐伏矿床具有重要意义^[3],且丰度和变化特征可以反映区域成矿条件,指示矿床或矿化存在,进而成为元素富集成矿关键性约束条件之一,并且具有多方面的地质-地球化学意义^[4-6]。因此,准确测定地球化学样品中的氯元素非常重要,对地质找矿、矿物选冶工艺及矿产资源综合利用等工作具有重要意义。

当前,在国内外地球化学分析领域,氯元素的测定方法有离子色谱法^[7-8]、分光光度法^[9-10]、电位滴定法^[11-12]、艾氏卡试剂分解电感耦合等离子体发射光谱法^[13]以及X射线荧光光谱法^[14-16]等。相比前述方法,粉末压片-波长色散X射线荧光光谱法是采用固体粉末直接压片进样,不需要酸溶或碱熔融,样品制备简单、绿色环保、数据稳定性好、分析效率高,适合大批量样品中氯的测定,并且还能同时测定其他主量和微量元素,目前已广泛应用在不同行业中。虽然前人采用X射线荧光光谱法测定氯元素的文献^[14-16]较多,但是对地球化学样品中

氯元素测定值的变化规律及原因分析不够全面,且有的文献研究发现的氯元素测定值变化规律是片面性的。不同含量、不同类型的地球化学样品中氯的测定值变化规律有可能不一样,因此,本文在对比已有相关方法的基础上,主要对低、中、高含量氯的地球化学样品及不同类型样品中氯的测定值随测定次数变化规律进行了详细考察,并对变化规律的原因进行了解析,同时对该分析方法的检出限、精密度和准确度等分析技术指标进行了评价,结果表明该方法检出限低、数据稳定性好、准确度高,满足多目标区域地球化学调查规范中的要求,适合大批量地球化学样品中氯的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及测定条件

Axios-max型波长色散X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科仪器公司制造):3.6 KW功率(最大功率4.0 KW),75 μm 超尖锐薄铍窗,端窗铍靶X射线光管,Super Q 5.0软件。

压片机(北京众合创业科技发展有限责任公司制造):500 MPa压力。

氯元素分析测定条件见表1。

1.2 实验方法

称取粒径小于0.074 mm并在105 $^{\circ}C$ 烘箱中烘过2 h的样品4.00 g,倒入压片机模具内拨平并压实,采用聚乙烯镶边垫底,盖上模具盖子,在压片机压力为500 MPa下压制成试样直径为32 mm,镶边外径为40 mm的圆样片见图1,立即放置干燥器内备用待测。在制样过程中,为防止样品交叉污染,压完一个样品后,用棉花沾取少量的酒精擦净模具,然后再准备下一个样品的制备。

表 1 元素测定条件

Table 1 Elements measurement conditions

元素	分析线	分析晶体	准直器	探测器	管压	管流	2θ/°		计数时间/s		PHA	
					kV	mA	谱峰	背景	谱峰	背景	LL	UL
Cl	KA	Ge111	550	Flow	30	120	92.76	1.8	40	20	30	73
Rh	KA-C	PX10	150	Scint	60	60	18.52		30		22	75

注:PHA 为脉冲高度分析器,LL 为分析下限,UL 为分析上限.



图 1 圆样片

Fig. 1 Round sample

1.3 校准系列的制备

选择岩石、沉积物和土壤等 78 种国家一级地球化学标准物质(表 2)作为校准系列,使氯元素既有一定含量范围又有适当梯度,基本上涵盖了地球化学样品中氯的含量范围,且该校准系列还可以同时测定其他多种主量和微量元素。

表 2 地球化学标准物质中氯元素含量认定值

Table 2 Certified values of chlorine contents in geochemical reference materials

编号	类型	认定值 (μg/g)	编号	类型	认定值 (μg/g)
GBW07131	碳酸盐岩石	343	GBW07361	水系沉积物	30
GBW07132	碳酸盐岩石	77	GBW07362	水系沉积物	62
GBW07103	花岗岩	127	GBW07363	水系沉积物	38
GBW07104	安山岩	46	GBW07364	水系沉积物	2800
GBW07105	玄武岩	114	GBW07365	水系沉积物	298
GBW07106	石英砂岩	44	GBW07366	水系沉积物	46
GBW07107	页岩	41	GBW07302a	水系沉积物	67
GBW07108	泥质灰岩	78	GBW07303a	水系沉积物	39
GBW07109	正长岩	590	GBW07304a	水系沉积物	60
GBW07110	粗面岩	160	GBW07305a	水系沉积物	36
GBW07111	花岗闪长岩	230	GBW07307a	水系沉积物	51
GBW07112	辉长岩	60	GBW07308a	水系沉积物	29
GBW07113	流纹岩	20	GBW07401	土壤	66
GBW07114	白云岩	120	GBW07402	土壤	62
GBW07120	石灰岩	24	GBW07403	土壤	57
GBW07121	花岗片麻岩	120	GBW07404	土壤	39
GBW07122	斜长角闪岩	116	GBW07405	土壤	76
GBW07323	西藏地区沉积物	96.7	GBW07406	土壤	95
GBW07324	西藏地区沉积物	56.7	GBW07407	土壤	100
GBW07325	西藏地区沉积物	69.1	GBW07408	土壤	68
GBW07326	西藏地区沉积物	207	GBW07423	土壤	45
GBW07327	西藏地区沉积物	244	GBW07424	土壤	216
GBW07328	西藏地区沉积物	152	GBW07425	土壤	98
GBW07329	西藏地区沉积物	82	GBW07426	土壤	50
GBW07330	西藏地区沉积物	93	GBW07427	土壤	80
GBW07331	西藏地区沉积物	71	GBW07428	土壤	50

续表 2

编号	类型	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	编号	类型	认定值 ($\mu\text{g/g}$)
GBW07332	西藏地区沉积物	63	GBW07429	土壤	83
GBW07301a	水系沉积物	72	GBW07430	土壤	78
GBW07302	水系沉积物	62	GBW07446	土壤	38
GBW07308	水系沉积物	38	GBW07447	土壤	7800
GBW07309	水系沉积物	52	GBW07448	土壤	758
GBW07310	水系沉积物	53	GBW07449	土壤	40000
GBW07311	水系沉积物	290	GBW07450	土壤	152
GBW07312	水系沉积物	163	GBW07451	土壤	5100
GBW07317	水系沉积物	32	GBW07452	土壤	6300
GBW07318	水系沉积物	58	GBW07453	土壤	4800
GBW07358	水系沉积物	53	GBW07454	土壤	61
GBW07359	水系沉积物	33	GBW07455	土壤	75
GBW07360	水系沉积物	133	GBW07456	土壤	71

注:表中及全文所有标准物质及认定值均引自文献[17].

2 结果与讨论

2.1 制样方法的确定

X 射线荧光光谱法的前处理制样方法有玻璃熔融法和粉末压片法,由于玻璃熔融制样法需对试样高倍稀释,不利于微量元素的分析测定,特别不利于挥发性元素氯的测定,因此,X 射线荧光光谱法测定氯之前的处理方法只能采取粉末压片法。按照《岩石矿物分析(第四版 第一分册)》要求,凡是在加工过程中组分不易变化或丢失的样品,加工粒度碎至 200 目以下,即试样粒径小于 0.074 mm^[18]。试验表明:分析试样的粒径小于 0.074 mm 时,粒径对分析结果的影响可以忽略,分析结果能满足多目标区域地球化学调查规范中的要求,因而本方法要求粉末压片的试样粒径小于 0.074 mm。

2.2 仪器预热

仪器真空室的温度对分光晶体的衍射效率影响较为明显,特别是对轻元素的分光晶体影响更大。因此开机后须对仪器进行预热,预热时间为 40 min 以上,使得晶体室温度稳定在 30℃(对帕纳科 X 射线荧光光谱仪而言,不同的 X 射线荧光光谱仪略有差异),才能进行样品测试。

2.3 X 射线光管功率

X 射线光管满功率运行,会提高元素的分析灵敏度。但考虑到 X 射线光管价格昂贵,降低功率运

行可以延长光管的使用寿命,降低分析成本,因此日常分析时,使用功率定为额定功率的 85%-90% 为宜,本方法选定的 X 射线光管功率为 3.6 KW(最大功率 4.0 KW),在该条件下本方法的各项分析技术指标均较好。

2.4 样品测定次数对结果的影响

选择 GBW07120(岩石、低含量)、GBW07366(沉积物、低含量)、GBW07408(土壤、低含量)、GBW07109(岩石、中含量)、GBW07365(沉积物、中含量)、GBW07448(土壤、中含量)、GBW07364(沉积物、高含量)、GBW07451(土壤、高含量)及 GBW07447(土壤、高含量)等 9 种低、中、高不同含量及不同类型的国家一级地球化学标准物质作为研究对象,按 1.2 实验方法制成 9 个样片,每个样片连续测定 8 次,结果见表 3。

从表 3 可以看出:氯第一次测定值与认定值基本吻合,说明氯第一次测定值准确度较高,之后的结果都出现了一定的变化,其中低含量氯测定值随着测定次数的增多而增大较快;中含量氯测定值随着测定次数的增多而缓慢增大;而高含量氯测定值随着测定次数的增多基本变化不大甚至还有轻微降低。这种变化规律与样品类型无关,岩石、沉积物和土壤都有这种变化规律。刘英俊等^[19]研究表明:氯在自然界中的存在形态分为机械吸附状态(以非类质同象形式吸附于矿物颗粒表面)和独立矿物形

态(以类质同象形式存在于矿物晶格中)两种。低含量和中含量氯主要为机械吸附状态,容易向样品表面扩散富集,由于样品测定是在抽真空状态下进行,随着测定次数增多,氯会随着水分挥发向样品表面富集增多,荧光强度增大,因此,氯测定值也会随之增大;高含量氯主要为独立矿物形态存在于晶格中,不易发生扩散富集,但在 X 射线辐射下可能

会发生少量的分解损失^[20],因此,高含量氯测定值会出现随着测定次数的增多有轻微降低的现象。以上结果是对不同含量、不同类型的地球化学样品中氯的测定值随测定次数变化规律作了详细研究而得出的,在前人的研究中并没有涉及。为了保证分析数据的准确性,制好的样片最好立即上仪器测定,或者放干燥器里备用待测,且压制好的样片只可测定 1 次。

表 3 氯的测定次数与结果

Table 3 Determination times and results of chlorine

标准物质 编号	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
GBW07120	24	23.6	22.1	31	35.7	39.5	46.1	48.4	55.6
GBW07366	46	45	58.7	72.7	92.5	103.9	111.7	121.1	120.4
GBW07408	68	67.2	78.2	102.1	130.6	147.9	159.2	174.6	188.7
GBW07109	590	576.9	593.5	605.3	616.8	636.4	648.3	658.2	664.3
GBW07365	298	293.4	318.8	340.8	351.6	370	377.1	388	392.9
GBW07448	758	759.1	782.9	798.7	816	825.5	851.8	860.6	860.8
GBW07364	2800	2845.1	2848	2847.5	2833.5	2832	2824.5	2818.6	2809.8
GBW07451	5100	5125.8	5135.5	5108.9	5096.5	5071.8	5070.9	5065.3	5056.4
GBW07447	7800	7885.2	7879.6	7868.5	7862.5	7755.4	7749.7	7731.1	7718.8

2.5 基体效应干扰和谱线重叠干扰的消除

基体效应干扰和谱线重叠干扰是 X 射线荧光光谱法普遍存在的问题,影响元素含量的测定结果,必须对其进行校正消除。地球化学样品的化学组成复杂,各元素含量变化范围较大,基体效应影响更加严重,谱线重叠干扰更复杂。本方法测定氯元素利用经验系数法进行基体效应校正,利用含量校正法进行谱线重叠干扰校正,比如校正铬、钛、钒等元素可能对氯的谱线重叠干扰,这些校正均可采用荷兰帕纳科仪器公司 Super Q 5.0 软件自带的基体效应干扰和谱线重叠干扰校正公式进行计算,获得了满意结果。所用的综合数学校正公式为:

$$\omega_i = D_i - \sum L_{im} \cdot Z_m + E_i \cdot R_i \left(1 + \sum_{j=1}^N a_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} \cdot \omega_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k \right)$$

式中: ω_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); D_i 为分析元素 i 的校准曲线的截距; L_{im} 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_m

为谱线重叠干扰元素 m 的含量或计数率; E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率(或与内标的强度比值); Z_j 、 Z_k 为共存元素的含量或计数率; N 为共存元素的数目; α 、 β 、 γ 、 δ 为校正基体效应的因子; i 为分析元素; m 为干扰元素; j 和 k 为共存元素。

2.6 校准曲线和方法检出限

本文选择岩石、沉积物和土壤等 78 种国家一级地球化学标准物质作为校准系列,按 1.2 实验方法制备样片及仪器测定条件进行分析,并绘制荧光强度与质量浓度呈线性关系的校准曲线,该曲线测定范围较宽,浓度梯度较大,适合不同含量氯的测定。线性回归方程为 $y=204.4x-44.3$, 相关系数为 0.9963, 测定范围为 20 ~ 40000 μg/g。

帕纳科仪器公司给出的理论方法检出限计算公式为(95% 置信度): $L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{t}}$, 式中: m 为单位含量计数率; I_b 为背景计数率; t 为峰值和背景的总计数时间(s)。如果按照该公式计算检出限,则与实际地球化学样品报出的数据结果差别很大,

这样就失去了检出限的意义所在,原因是理论检出限并没有考虑基体影响,而地球化学样品基体较复杂,所以实际的方法检出限不能这么计算。本文选择 GBW07105(岩石)、GBW07307a(沉积物)、GBW07427(土壤)3种国家一级地球化学标准物质作为研究对象,按 1.2 实验方法各制成 12 个样片,平行分析,计算各自结果的标准偏差(s_0),以 3 倍标准偏差($3s_0$)的平均值作为该方法的检出限,所得结果为 $7.95 \mu\text{g/g}$,该检出限的数据基本能真实反映地球化学样品的实际情况,且能满足 DZ/T 0258-2014《多目标区域地球化学调查规范》中对于氯元素检出限小于 $20 \mu\text{g/g}$ 的要求^[21]。

2.7 方法精密度

选择 3 种国家一级地球化学标准物质(GBW07104、GBW07312、GBW07453)平行制备 12 个样片,计算其测定值的相对标准偏差(RSD),进行方法精密度实验,结果分别为 4.27%、2.85%、2.50%。DZ/T 0258-2014《多目标区域地球化学调查规范》标准中对精密度的要求为:含量范围

在检出限 3 倍以内, $RSD \leq 17\%$;含量范围在检出限 3 倍以上, $RSD \leq 10\%$;含量范围大于 1%, $RSD \leq 8\%$ ^[21]。由此可见本文方法精密度较好,完全满足多目标区域地球化学调查规范的要求。

2.8 方法准确度

本文选择不包含在校准系列里的 6 种国家一级地球化学标准物质(GBW07302、GBW07378、GBW07388、GBW07389、GBW07390、GBW07451)为研究对象,每种标准物质平行做双份,以双份的平均值为测定结果,与标准物质认定值进行对比,计算 $\Delta \lg \omega$ (测定平均值与认定值的对数差值的绝对值),从而验证方法准确度,计算结果见表 4。DZ/T 0258-2014《多目标区域地球化学调查规范》标准中对准确度的要求^[21]为:含量范围在检出限 3 倍以内, $\Delta \lg \omega \leq 0.1$;含量范围在检出限 3 倍以上, $\Delta \lg \omega \leq 0.05$;含量范围大于 1%, $\Delta \lg \omega \leq 0.04$ 。从表 4 可以看出, $\Delta \lg \omega$ 均小于或等于 0.02,准确度较好,完全满足多目标区域地球化学调查规范的要求。

表 4 方法准确度结果

Table 4 Accuracy results of the method

标准物质编号	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	测定平均值 ($\mu\text{g/g}$)	$\Delta \lg \omega$
GBW07302	62	64.50	0.02
GBW07378	476	470.95	0.00
GBW07388	34	32.34	0.02
GBW07389	284	285.93	0.00
GBW07390	906	911.82	0.00
GBW07451	5100	4998.50	0.01

3 结论

(1)本文建立了粉末压片-波长色散 X 射线荧光光谱法测定地球化学样品中氯元素的分析方法,相比于前人的研究方法,本文对低、中、高含量氯的地球化学样品及不同类型样品中氯的测定值随测定次数变化规律进行了详细考察,发现不同含量氯第一次测定值与认定值基本吻合,之后的结果都出现了一定的变化,这种变化规律与样品类型无关,岩石、沉积物和土壤都有这种变化规律,这是因为

不同含量氯在自然界中的存在形态不同导致的。

(2)本方法具有样品制备简单、绿色环保,消除了基体效应干扰和谱线重叠干扰,校准曲线测定范围宽,数据灵敏度高、精密度和准确度好等特点,适合大批量地球化学样品中氯的测定,并且还能同时测定其他主量和微量元素。

参考文献:

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版)第二分册——岩石、非金属和黑色金属矿石分析[M]. 北

- 京:地质出版社,2011:522-523.
- [2] 叶家瑜,江宝林.区域地球化学勘查样品分析方法[M].北京:地质出版社,2004:220-226.
- [3] 夏传波,钱惠芬,田兴磊,赵伟,姜怀坤,张伟.地质样品中氯的测定方法的近期进展[J].理化检验-化学分册,2019,55(12):1466-1475.
- [4] 赵博,张德会,于蕾,石成龙.从克拉克值到元素的地球化学性质或行为再到成矿作用[J].矿物岩石地球化学通报,2014,33(2):252-261.
- [5] 隋延辉,戚长谋.关于元素丰度与元素的分散和成相[J].吉林地质,2005,24(1):5.
- [6] 黎彤,倪守斌.地球和地壳的化学元素丰度[M].北京:地质出版社,1990:11-97.
- [7] 刘建权,赵峰华,刘璟,李建国.氧弹燃烧-离子色谱法测定煤中氯含量[J].分析化学,2009,37(8):1152-1156.
- [8] 乔柱,姜郁,王恒,吴扬,秦立俊.高温燃烧水解-离子色谱法同时测定煤中氟和氯[J].煤质技术,2015,(1):6-9.
- [9] 李梦耀,刘小莉,车红荣.抗坏血酸紫外褪色分光光度法测水中余氯[J].分析实验室,2006,25(5):110-112.
- [10] 郭彦娟.“甲基橙分光光度法测下水道中氯气含量”的标准化验证研究[J].环境科学与管理,2013,38(12):136-139.
- [11] 李震,赵莹,侍玉苗,刘泽常.高温燃烧水解-电位滴定测定煤中氯含量方法的改进[J].山东科技大学学报(自然科学版),2005,24(3):94-96+100.
- [12] 李权斌.氧弹燃烧-电位滴定法测定煤中氯[J].岩矿测试,2006,25(1):79-81.
- [13] 岳春雷,刘稚.电感耦合等离子体发射光谱法间接测定煤中氯[J].岩矿测试,2003,22(1):64-66.
- [14] 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.
- [15] 张勤,李国会,樊守忠,潘晏山.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.
- [16] 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.
- [17] 国家标准物质管理委员会.中华人民共和国标准物质目录[M].北京:中国质检出版社,2013.
- [18] 《岩石矿物分析》编委会.岩石矿物分析(第四版)第一分册——地质分析基础知识及通用技术[M].北京:地质出版社,2011:192-193.
- [19] 刘英俊,曹励名,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984:481-489.
- [20] Alexander P. X-ray-induced alteration of specimens as crucial obstacle in XRF spectrometry of fluorine in rocks and soils[J]. X-Ray Spectrometry,2013,42(1):19-32.
- [21] 国土资源部.中华人民共和国地质矿产行业标准《多目标区域地球化学调查规范(DZ/T 0258—2014)》[S].北京:中国标准出版社,2014.