

文章编号: 0254-5357(2006)01-0074-05

X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中 碳和氮等36个主次痕量元素

于波¹, 严志远², 杨乐山², 王瑞敏¹, 李小莉³

(1. 辽宁冶金地质勘查局测试中心, 辽宁鞍山 114002; 2. 成都岩矿分析测试中心, 四川成都 610081; 3. 天津冶金地质调院测试中心, 天津 300000)

摘要: 采用低压聚乙烯镶边垫底的粉末样品压片制样, 用 ARL ADVANT'XP+ 型 X 射线荧光光谱仪对土壤和水系沉积物样品中 C、N、Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P、S、Cl、K₂O、CaO、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Pb、Th、Ba、As、Br、Hf、La、Ce 和 Nd 等 36 个组分进行测试。重点研究了 C、N 等元素的测定条件和痕量元素的背景选择和谱线重叠校正问题。使用经验系数法和康普敦散射作内标校正基体效应。经标准物质校验, 结果与标准值吻合。方法的检出限、精密度和准确度能满足多目标地球化学调查样品的分析要求。用 GBW 07404 土壤国家标准物质进行测试, 12 次重复测定的精密度(RSD), 除 N 和 Cl < 11.0%, 其余各组分均 < 6.0%。

关键词: 碳; 氮; 土壤和水系沉积物; X 射线荧光光谱法; 粉末样品压片; 背景位置选择
中图分类号: O657.34 **文献标识码:** B

Determination of 36 Major, Minor and Trace Elements in Soil and Stream Sediment Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry

YU Bo¹, YAN Zhi-yuan², YANG Le-shan², WANG Rui-min¹, LI Xiao-li³

(1. Testing Center of Liaoning Metallurgical Geological Exploration Bureau, An'shan 114002, China; 2. Rock and Mineral Analysis Center of Chengdu, Chengdu 610081, China; 3. Testing Center of Tianjin Metallurgical Geology Institute, Tianjin 300000, China)

Abstract: A method for the determination of C, N, Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P, S, Cl, K₂O, CaO, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Pb, Th, Ba, As, Br, Hf, La, Ce and Nd in soil and stream sediment samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed power pellet sample preparation was developed. The determination condition for C and N was optimized and the interference from background and spectra overlap was discussed. The matrix effect was corrected by experience coefficients and scattered radiation was used as internal standard for trace elements determination. The accuracy of the method was evaluated by analysis of certified reference soil samples. The results were in good agreement with certified values with precision of < 6.0% RSD ($n = 12$) except for N and Cl (RSD < 11.0%).

Key words: carbon; nitrogen; soil and stream sediment; X-ray fluorescence spectrometry; pressed power pellet; selection of background position

收稿日期: 2005-06-01; 修订日期: 2005-11-21

作者简介: 于波 (1956-), 男, 辽宁丹东市人, 高级工程师。E-mail: asyubo@126.com。

在当前多目标地球化学调查样品中要求分析 54 个元素,与以往 1:20 区域化探样品中 39 个元素的分析,增加了 15 个组分,其中 C、N、S、Cl、Br、Sc、Ga、Rb 等元素列于其中。在这些元素的测定中,C、N 和 S 用燃烧法;Cl、Br 用离子色谱法;Hf、Ga、Cl 等元素也要经过复杂的化学处理,不但要占用大量的人力和设备,而且成本高,耗时太长,不能适合大批量样品的测定要求。为充分发挥本中心最新购置的 ARL ADVANT'XP+型 X 射线荧光光谱仪在多目标地球化学调查样品(主要为土壤样品)中的作用,本文参考文献[1-6]报道,采用粉末样品压片制样,在该仪器上进行 36 个主次痕量组分的测定。重点研究了 C、N、S、Cl、Br、Sc、

As、Ga、Hf、Ce 和 Nd 等元素的测量条件和谱线重叠的校正。采用土壤和水系沉积物等国家一级标准物质进行验证,对 36 个元素的峰位及背景做了仔细的选择。方法简便、快速、灵敏、准确。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

ARL ADVANT'XP+型 X 射线荧光光谱仪(瑞士 Thermo Electron SA 公司),4.2 kW 高功率,薄铍窗(75 μm),超尖锐端窗铑靶 X 光管,最大激发电压 70 kV,最大激发电流 140 mA。

各元素测量条件见表 1。

表 1 分析元素的测量条件
Table 1 Measurement conditions for the elements

元素	分析线	分析晶体	准直器/(°)	探测器	电压/kV	电流/mA	2θ/(°)		t/s	
							峰值	背景	峰值	背景
C	Kα ₁	AX-16+	2.60	F-PC	30	120	32.626	41.740	40	40
N	Kα ₁	AX-09	2.60	F-PC	30	120	33.255	40.655	40	40
Na	Kα	AX-06	0.60	F-PC	30	120	24.409	26.260	24	24
Mg	Kα	AX-06	0.60	F-PC	30	120	20.231	21.827	20	20
Al	Kα	PET	0.25	F-PC	30	120	144.630		10	
Si	Kα	PET	0.25	F-PC	60	60	108.980		10	
P	Kα	Ge 111	0.60	F-PC	30	120	140.920	143.956	24	24
S	Kα	Ge 111	0.60	F-PC	30	120	110.620	113.320	40	40
Cl	Kα	Ge 111	0.60	F-PC	30	120	92.7		10	
K	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	30	120	136.66		10	
Ca	Kα	LiF 200	0.15	F-PC	30	80	113.110		10	
Sc	Kα	LiF 200	0.60	F-PC	45	80	97.748	96.951	40	40
Ti	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	45	80	86.134	85.164	20	20
V	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	45	80	76.958	77.978	20	20
Cr	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	45	80	69.360	77.978	30	30
Mn	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	60	60	62.994	64.764	16	16
Fe	Kα	LiF 200	0.15	F-PC	60	60	57.540		10	
Co	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	60	60	52.801	54.001	40	40
Ni	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	60	60	48.669	49.869	40	40
Cu	Kα	LiF 200	0.25	F-PC	60	60	45.025	46.851	40	40
Zn	Kα	LiF 200	0.15	SC	60	60	41.801	42.801	20	20
Ga	Kα	LiF 200	0.25	SC	60	60	38.920	39.488	30	30
As	Kα	LiF 200	0.25	SC	60	60	34.000	34.612	30	30
Br	Kα	LiF 200	0.15	SC	60	60	29.982	31.002	40	40
Nb	Kα	LiF 200	0.15	SC	60	60	21.477	21.892	20	20
Zr	Kα	LiF 200	0.15	SC	60	60	22.540	24.489	16	16
Y	Kα	LiF 200	0.15	SC	60	60	23.800	24.500	20	20
Sr	Kα	LiF 200	0.15	SC	60	60	25.160	24.500	12	12
Rb	Kα	LiF 200	0.25	SC	60	60	26.618	25.700	12	12
Pb	Lβ ₁	LiF 200	0.15	SC	60	60	28.267	28.830	30	30
Th	Lα ₁	LiF 200	0.15	SC	60	60	27.481	29.464	30	30
Ba	Lα ₁	LiF 200	0.25	F-PC	45	80	87.160	88.529	24	24
Hf	Lα ₁	LiF 200	0.25	F-PC	60	60	45.881	46.786	40	40
La	Lα ₁	LiF 200	0.60	F-PC	60	60	82.80	84.500	20	20
Ce	Lα ₁	LiF 200	0.60	F-PC	45	80	79.140	80.729	30	30
Nd	Lα ₁	LiF 200	0.60	F-PC	45	80	72.150	70.602	30	30
Rh	Kα ₁	LiF 200	0.15	SC	60	60	18.521		10	
Mo ^①	Kα	LiF 200	0.15	SC	60	60	20.332	20.761	30	30
U	Lα ₁	LiF 200	0.15	SC	60	60	26.160	29.424		
Bi	Lα ₁	LiF 200	0.15	SC	60	60	33.019	33.534	20	20

① Mo Kα 以后的谱线为干扰元素谱线。

1.2 样品的制备

多目标地球化学调查样品不仅数量大,而且要求元素的检出限低,且准确度及精密度要求高,因此,只能采用粉末压片制样。称取颗粒 $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$ 的样品 4.0 g,放入模具内,拨平。用低压聚乙烯镶边垫底,在 35 t 的压力下,压制成试样直径为 32 mm、镶边外径为 40 mm 的圆片。

1.3 校准样品的选择与制备

校准样品应与待分析样品在粒度、化学组成和结构上相似,而且其中各元素应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。选用土壤 GBW 07401 ~ GBW 07408、覆盖区土壤 GSS 10 ~ GSS 16 和水系沉积物 GBW 07301 ~ GBW 07312 为校准样品。为了扩大某些元素的含量范围,还选用了硅酸盐岩石 GBW 07103 ~ GBW 07114 为校准样品,这套校准样品基本上覆盖了多目标地球化学调查样品各组分的含量范围。测量结果见表 2。

表 2 校准样品中各分析元素的含量范围
Table 2 Concentration range for elements determined in calibration samples

组分	$w_B/10^{-2}$	组分	$w_B/10^{-6}$	组分	$w_B/10^{-6}$
C	0.217 ~ 8.96	Co	2.4 ~ 99	Rb	2 ~ 490
Na ₂ O	0.039 ~ 7.16	Ni	2.7 ~ 276	Pb	4.4 ~ 640
MgO	0.082 ~ 29.26	Cu	3.2 ~ 1250	Th	2.6 ~ 70
Al ₂ O ₃	0.10 ~ 20.0	Zn	11.7 ~ 745	La	1.7 ~ 164
SiO ₂	0.62 ~ 90.34	Nb	2.7 ~ 95	Ba	44.3 ~ 3340
K ₂ O	0.004 ~ 7.48	Zr	3.0 ~ 1540	Nd	11.8 ~ 210
CaO	0.089 ~ 75.69	Br	0.5 ~ 80	Ce	7.8 ~ 402
Ti	0.042 ~ 2.010	P	26.2 ~ 4130	As	0.7 ~ 412
Fe ₂ O ₃	0.21 ~ 24.75	Sc	2.4 ~ 43	Hf	1.5 ~ 20
N ^①	370 ~ 1870	Cr	2.6 ~ 410	V	2.1 ~ 768
S	35 ~ 3700	Y	1.4 ~ 67	Ga	4.7 ~ 39
Cl	36 ~ 1000	Sr	2.4 ~ 1198	Mn	77.4 ~ 2500

① N 以后的元素含量为 10^{-6} 。

1.4 基体效应及谱线重叠干扰的校正

采用粉末样品压片法制样,虽然要求样品粉碎至 $75\text{ }\mu\text{m}$,但样品间仍然存在粒度、矿物和基体效应。在标准样品足够多的情况下,使用经验系数法较理论 α 系数法(只校正元素间的效应)通常会得到更为准确的结果。

1.4.1 主、次量元素间的基体效应校正

对于 C、N、S、Cl、Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P、K₂O、CaO、Ti、Mn、Fe、V、Cr、Ba、La、Ce、Nd、Sc、Co、

Hf 等组分,采用经验系数法校正基体效应。Thermo 公司(原瑞士 ARL 公司)的 WinXRF 软件所用的数学公式不是综合数学校正公式,而是包括以下数学校正公式:

(1) 附加的强度校正模式(AI):

$$C_i = \alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2 + \alpha_3 I_i^3 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j I_i + \beta_j I_j^2)$$

(2) 附加的含量校正模式(AC):

$$C_i = \alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2 + \alpha_3 I_i^3 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j C_i + \beta_j C_j^2)$$

(3) Lucas - Tooth 校正模式(LT):

$$C_i = (\alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2) \times [1 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j I_i + \beta_j I_j^2)]$$

(4) Traill - Lachauce 校正模式(TL):

$$C_i = (\alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2) \times [1 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j C_i + \beta_j C_j^2)]$$

(5) TL + 校正模式(TL 与 AC 的结合):

$$C_i = [(C\alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2) + \sum_{k=1}^m (\alpha_{1k} C_k)] \times [1 + \sum_{j=1}^n (\alpha_2 C_j)]$$

(6) TL + AC 校正模式:

$$C_i = [(C\alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2) (1 + \sum_{j=1}^n (\alpha_{2j} C_j))] + \sum_{k=1}^m (\alpha_2 C_j)]$$

(7) COLA 校正模式(在该模式中使用的 α 系数由理论计算而得):

$$C_i = [(C\alpha_0 + \alpha_1 I_i + \alpha_2 I_i^2) (1 + \sum_{j=1, j \neq i}^n (\alpha_{ij} C_j))]$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_1 + \frac{\alpha_2 C_m}{1 + \alpha_3 (1 - C_m)} \quad C_m = 100 - C_i$$

在回归分析中,能简便地点出各个校正模式,并选用标准误差最小的模式进行校正。

1.4.2 痕量元素的基体效应校正

对于 Cu、Ni、Nb、Y、Zr、Sr、Rb、Pb、Th、Zn、Ga、Br、As、Hf 等痕量元素,采用康普敦散射线内标法和经验系数法校正基体效应。

1.4.3 谱线重叠干扰的校正

谱线重叠干扰的校正,使用多个校准样品,由选用的校正模式通过回归求取。

2 结果与讨论

2.1 检出限

简单地套用 X 射线的理论检出限的计算公式

($L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T}}$),则计算出来的检出限偏低,与实际测量计算的结果有较大的差别。本法选用几个含量接近于检出限的同类标样,各制备一个样片,按表 1 的条件重复测量 12 次,然后进行统计,计算出每个标样中含量最低的元素所对应的标准偏差(σ),将其乘以 3 即为本法的测定下限(表 3)。

表 3 元素的检出限

Table 3 Detection limits of the elements					
组分	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		组分	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	本法	规定 ^[7]		本法	规定 ^[7]
Na ₂ O	300	1000	Hf	1.5	—
MgO	300	500	Ni	1.2	1.0
Al ₂ O ₃	200	500	Cu	1.2	1.0
SiO ₂	200	500	Zn	2.0	4.0
K ₂ O	100	500	V	4.5	5.0
Fe ₂ O ₃	30	200	Cr	3.2	5.0
P	7.0	10.0	Ba	7.0	10.0
Ti	10.0	10.0	La	9.6	5.0
Mn	6.0	10.0	Nb	1.2	2.0
Co	1.1	1.0	Zr	1.5	2.0
S	10.0	50.0	Y	1.0	1.0
Cl	12.0	20.0	Sr	1.2	5.0
Sc	1.5	1.0	Rb	1.2	3.0
Br	0.6	1.5	Pb	1.8	2.0
Ce	10.0	2.0	Th	2.2	2.0
Ga	1.0	2.0	C	100	1000
As	1.1	1.0	N	300	20.0
Nd	12.0	—			

2.2 方法的精密度

采用粉末压片法,对 GBW 07404 土壤标准物质重复制备 12 个样片,按表 1 的条件进行测量,将所得的结果进行统计,结果见表 4。

由表 4 数据可知,绝大多数组分的相对标准偏差(RSD)<6.00%。

2.3 方法的准确度

本法经 GSS 5、GSS 12、GSS 14 和 GSS 15 等土壤标准物质验证,结果与标准值相符(表 5)。

3 结语

① 采用粉末压片制样,用经验系数法和散射线内标法校正基体效应,使用 ARL ADVANT'XP +

型 X 射线荧光光谱仪测定土壤和水系沉积物中 36 个主次量和痕量元素,方法简便、灵敏、准确。特别是对含量为 1.0~2.5 μg/g 的元素,通过仔细选择无干扰背景点的位置和适当地增加测量时间,结果的准确度有较大的改进。

② 实验中发现,C、Cl 不仅随测量次数的增加,其含量也在增加(表 6),而且与制备好的样片放置时间的长短有关。为了保证分析结果的准确性,制备好的样片要尽快测量,且先测量 C、Cl,然后顺序测量其他组分。

表 4 方法精密度试验

Table 4 Results of precision test					
组分	$\bar{x}$ ^①	RSD/%	组分	$\bar{x}$	RSD/%
Na ₂ O	0.14	3.6	Mn	1399.3	0.40
MgO	0.56	2.1	Co	22.6	2.5
Al ₂ O ₃	23.26	0.69	Ni	62.7	4.1
SiO ₂	51.15	0.65	Cu	37.6	5.0
K ₂ O	1.04	0.62	Zn	212.1	3.2
CaO	0.28	0.90	Ga	30.1	3.1
Fe ₂ O ₃	9.50	0.35	As	56.3	5.0
P	707.3	0.30	Br	3.6	5.3
Sc	18.5	3.3	Nb	37.5	2.5
Ti	10785.3	0.40	Zr	495.6	1.0
V	253.3	0.80	La	56.1	4.5
Y	38.1	3.1	Ce	144.0	2.4
Sr	76.7	2.4	Nd	28.0	4.5
Rb	75.0	3.0	N	1148.4	6.8
Pb	62.4	3.5	Hf	15.2	4.3
Th	28.3	3.8	S	195	5.0
Ba	212.1	1.1	Cl	42	11.0
Cr	371.1	0.30	C	0.78	4.0

① $\bar{x}$ 为 12 次测量的平均值;Na₂O~Fe₂O₃ 及 C 的质量分数 w_B 为 10^{-2} ,其余组分的 w_B 为 10^{-6} 。

4 参考文献

[1] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试,2004,23(1):19-24.

[2] 梁述廷,刘玉纯,胡浩. X 射线荧光光谱同时测定土壤样品中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试,2004,23(2):102-108.

[3] 才书林,李洁,逯义. X 射线荧光光谱法在区域化探中的应用[J]. 分析试验室,1986,5(12):5-13.

表 5 方法准确度分析结果^①

Table 5 Accuracy of the method verified by standard sample analysis

组分	GSS 5		GSS 12		GSS 14		GSS 15	
	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法
C			(1.5)	1.46	1.09 ± 0.15	0.9	0.93 ± 0.12	0.80
Na ₂ O	0.12 ± 0.02	0.15	2.00 ± 0.06	2.04	1.59 ± 0.07	1.30	1.26 ± 0.05	1.16
MgO	0.61 ± 0.06	0.62	2.43 ± 0.07	2.59	1.90 ± 0.06	2.05	1.80 ± 0.06	1.76
Al ₂ O ₃	21.58 ± 0.15	21.86	13.27 ± 0.11	12.64	14.43 ± 0.13	14.5	15.27 ± 0.10	15.12
SiO ₂	52.57 ± 0.16	52.35	60.01 ± 0.27	59.45	64.51 ± 0.36	64.32	63.63 ± 0.02	64.85
K ₂ O	1.50 ± 0.04	1.55	2.62 ± 0.05	2.62	2.46 ± 0.07	2.53	2.36 ± 0.04	2.38
CaO	(0.10)	0.09	5.83 ± 0.06	5.97	2.45 ± 0.05	2.56	1.53 ± 0.04	1.57
Fe ₂ O ₃	12.62 ± 0.18	12.3	4.71 ± 0.04	4.72	5.32 ± 0.06	5.45	6.44 ± 0.07	6.70
P	390 ± 34	420	708 ± 9	692	730 ± 28	746	560 ± 18	580
S	410 ± 54	417	154 ± 15	174	173 ± 24	198	176 ± 12	200
Cl	(76)	96	(50)	74	50 ± 4	62	83 ± 15	112
N	610 ± 31	602	550 ± 60	680	810 ± 120	935	940 ± 100	978
As	412 ± 12	413.8	12.2 ± 0.8	11.7	6.5 ± 1.3	8.0	21.7 ± 1.2	21.5
Ba	296 ± 26	291.0	492 ± 20	482.8	608 ± 13	627.4	716 ± 16	715.3
Br	(1.8)	1.9	2.1 ± 0.3	1.9	1.7 ± 0.3	1.4	2.7 ± 0.3	2.6
Ce	91 ± 10	96.7	57 ± 2	64.9	80 ± 2	66.1	93 ± 4	92.5
Co	12 ± 2	10.1	12.6 ± 0.3	14.3	14.6 ± 0.7	15.2	17.6 ± 0.7	18.0
Cr	118 ± 7	119.1	59 ± 2	57.7	70 ± 3	74.4	87 ± 4	90.8
Cu	144 ± 6	140.3	29 ± 1	29.0	27.4 ± 1.1	27.0	37 ± 2	35.4
Ga	32 ± 4	31.9	16.8 ± 0.5	15.9	18.8 ± 0.8	18.0	20.5 ± 1.0	19.7
Hf	8.1 ± 1.7	8.2	5.5 ± 0.4	5.6	6.4 ± 0.3	6.0	7.6 ± 0.4	6.9
La	36 ± 4	40.6	29 ± 2	34.6	41 ± 2	39.0	47 ± 2	48.1
Mn	1360 ± 71	1341	774 ± 19	763.3	688 ± 15	688.4	963 ± 20	971.8
Nb	23 ± 3	19.8	12 ± 1	12.1	14.4 ± 0.6	14.2	18.6 ± 1.3	19.1
Nd	24 ± 2	27.0	27.9 ± 1.2	29.0	36 ± 3	31.0	41 ± 2	41
Ni	40 ± 4	40.7	32 ± 1	32.1	33 ± 2	33.4	41 ± 1	40.5
Pb	552 ± 29	557.0	19 ± 2	18.3	31 ± 1	31.0	38 ± 2	38.4
Rb	117 ± 6	108.0	94 ± 3	92.8	108 ± 4	106.6	116 ± 3	119.3
Sc	17 ± 1	15.7	12.6 ± 0.4	13.4	11.7 ± 0.3	12.0	14.8 ± 0.5	15.0
Sr	42 ± 4	42.0	240 ± 5	239.7	152 ± 5	153.2	115 ± 4	114.4
Th	23 ± 2	23.7	10 ± 1	10.1	12.7 ± 0.5	11.7	14.5 ± 0.8	14.0
Ti	6290 ± 210	6453.2	3920 ± 70	3891.5	4060 ± 130	4184.5	5270 ± 200	5393.2
V	166 ± 9	164.1	86 ± 4	85.1	86 ± 2	89.5	119 ± 3	122.3
Y	21 ± 3	22.4	26.4 ± 0.9	26.7	25 ± 1	25.0	33 ± 2	32.1
Zn	494 ± 25	498.3	78 ± 5	76.9	96 ± 3	96.6	94 ± 4	95.5
Zr	272 ± 16	272.7	195 ± 7	196.1	227 ± 8	227.3	272 ± 8	274.5

① C ~ Fe₂O₃ 的 w_B 为 10^{-2} ,其余组分的 w_B 为 10^{-6} ;标准值中带()的数据为参考值。

表 6 同一样片中 C 和 Cl 的含量随测量次数的增加而递增

Table 6 C and Cl contents increasing with measuring times for same sample pellet

编号	$w(C)/\%$	$w(Cl)/(\mu g \cdot g^{-1})$	编号	$w(C)/\%$	$w(Cl)/(\mu g \cdot g^{-1})$
1	0.703	82.7	7	0.932	91.7
2	0.767	88.5	8	0.948	94.3
3	0.800	92.6	9	0.976	93.2
4	0.843	93.9	10	0.993	97.7
5	0.857	95.2	11	1.001	96.3
6	0.904	94.4	12	1.031	97.5

[4] 李国会. X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中 35 种元素[J].地质实验室,1997,13(4):225 - 229.

[5] 岩石矿物分析编写小组.岩石矿物分析(第二分册) [M].3 版.北京:地质出版社,1991:338 - 352.

[6] Kikkert J. Practical Geochemical Analysis of Sample of Variable Component using X-ray Fluorescence Spectrometry [J].Spectrochimica Acta,1998,33B(56):809 - 820.

[7] DZ/T 0130—2002,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].