

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.01.015

# 熔融制样-X射线荧光光谱法测定 钨钼锡矿中的主次成分

刘恒杰 贾海峰 谭清月

(中南冶金地质研究所,湖北宜昌443003)

**摘要** 采用熔融制样-X射线荧光光谱法测定矿物中的Cu、Pb、Zn、Mo、W、Al、Fe、Si、K、Na、Ti、Ca、Sn等13种主次量元素,采用混合均匀的三混熔剂,以硝酸锂为氧化剂、溴化锂为脱膜剂,进行实验条件优化选择。在650℃下对样品进行预氧化,在1100℃下高温熔融,熔融时间为300s,最后制成均匀透明,表面光滑无气孔的熔片,以部分国家一级标准物质和自制的钨钼锡标准样品,熔融制片进行测定,线性拟合建立标准曲线,并通过测定谱线选择、基体校正,使钨钼锡的测定范围扩宽,从微量到主量均能进行测定,并且适用于多种不同矿石的测定。样品的组成和含量变化会对分析线强度造成吸收、增强以及谱线重叠的影响,采用经验系数和理论 $\alpha$ 系数结合来校正其产生的基体效应。相同条件下熔融10个标准样品进行测定,其相对标准偏差(RSD)均小于5%,表明方法的准确度、精密度均满足国家相关质量标准的要求。选用一些含量不同的标准样品进行测定,最终的测定结果与标准值相符,表明方法可用于钨钼锡矿的测定。

**关键词** X射线荧光光谱法;钨钼锡;熔融制样;校准曲线;基体校正

中图分类号:O657.34;TH744.15 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2020)01-0070-06

## Determination of Primary and Secondary Components in Tunggiium-molybdenum Tin Mine by X-ray Fluorescence with Melt Sample

LIU HengJie, JIA Haifeng, TAN Qingyue

(Central South Institute of Metallurgical Geology, Yichang, Hubei 443003, China)

**Abstract** In this paper, determination method of 13 primary and secondary elements, including Cu, Pb, Zn, Mo, W, Al, Fe, Si, K, Na, Ti, Ca, Sn, by the melting sample preparation-X ray fluorescence spectrometry with mixing 3 solvent, lithium nitric acid as oxidizing agent, lithium bromide as remover was developed. The optimal selection experiment condition is the samples under 650℃ to oxidation, and then under the 1100℃ high temperature melting, melting time of 300s, the last made uniform transparent, smooth surface, no stomata fuse link, as part of a national level standard substance and homemade molybdenum tungsten tin standard sample, melting production were determined, linear fitting to establish standard curve, and by measuring the spectral line selection, the matrix correction, expanding the area of

收稿日期:2019-06-01 修回日期:2019-10-27

作者简介:刘恒杰,男,研究实习员,主要从事岩石矿物检测分析研究。E-mail:13163367173@163.com.

**本文引用格式:**刘恒杰,贾海峰,谭清月. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定钨钼锡矿中的主次成分[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 70-75.

LIU HengJie, JIA Haifeng, TAN Qingyue. Determination of Primary and Secondary Components in Tunggiium-molybdenum Tin Mine by X-ray Fluorescence with Melt Sample[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 70-75.

the determination of molybdenum tungsten tin, from the trace to the quantity can be measured, and suitable for a variety of different analysis of the ore. Changes on the analysis of the composition and content of the sample line intensity due to absorption, enhance, and the influence of the spectral overlap, by adopting the combination of theory of alpha coefficient and experience coefficient method to correcting the matrix effect. Under the same conditions, 10 melt sample are determined, the RSD are less than 5%, it shows that accuracy and precision of the method can meet the requirements of relevant national quality standards. Some different content samples are chosen to determine, the final determination results shows that this method are consistent with the standard values, indicates that this method can be used for the determination of tungsten and molybdenum tin ore.

**Keywords** X-ray fluorescence spectrometry; molybdenum tungsten tin; the molten sample preparation; calibration curve; matrix correction

## 前言

钨、钼、锡矿是我国不可或缺的关键战略性矿产资源,是制造各种材料、零件等物品的基础性材料,在改造传统产业、发展新兴产业的实际生产中具有广泛的应用。钨钼锡矿中各元素含量的不同,对产品的影响也不同,建立一个多系统、全面的钨钼锡矿石检测分析方法,不仅能对选矿、冶炼过程起到技术支持作用,还能加强对矿产资源和生态的保护使其产生最大的经济效益<sup>[1-2]</sup>。

矿物中成分检测分析的化学方法有重量法、滴定法、光度法等,但这些方法周期长、流程复杂、偏差大。一般用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、火焰原子吸收光谱法(AAS)、比色法、容量法、原子荧光光谱法、电极法等方法进行钨钼锡矿石中 Mo、W、Cu、Sn、Pb、Zn、As 等组分的测定<sup>[3-9]</sup>,但上述方法均不可同时独立检测分析钨钼锡矿样中的多种组分,需要用到多种方法进行分析,因此难以满足快速检测分析的要求。X 射线荧光光谱法(XRF)具有准确度高、精密度好、操作便捷的特点,建立 X 射线荧光光谱法能够对基体组成复杂的钨钼锡矿石样品进行快速定量分析,提高生产效率,具有较高的实用价值<sup>[10]</sup>。

虽然已有部分文献介绍了用 X 射线荧光光谱法测定矿样中的钨、钼、锡等主次元素的含量,但用 X 荧光光谱法同时测定多系统的钨钼锡矿石中的元素含量的文献不多。玻璃熔融法与粉末压片法是该技术用于岩石矿物分析的常规制样方法,其中粉末压片法虽然是一种较为便捷的制样方法,操作简便、制样效率高,但是由于样品存在粒度效应和矿物基

体效应,测定结果存在一定的误差,因而大大地限制了该技术在常量元素分析检测中的应用<sup>[11-14]</sup>。基于对样品形式、分析范围、分析速度、准确度等多方面的优异特性的考虑,本文采用玻璃熔融法制样,通过仪器实验条件优化,以经验  $\alpha$  系数法和 Rh 康普顿散射线内标法校正基体效应,并进行谱线重叠干扰校正,最终样品测定结果与经典分析方法结果相符,可以满足勘探以及日常生产检测的需要。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

美国热电 ARL 9900XP 的 X 射线荧光光谱仪, SuperQ 分析软件。

Analymate-V4D 高频感应熔样机(北京静远世纪科技有限公司);分析电子天平(感重量 0.1 mg);铂金坩埚。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2\text{-LiF}$ (质量比为 45 : 10 : 5) 优级纯混合熔剂(北京静远世纪科技有限公司),  $\text{LiNO}_3$  固体,  $\text{LiBr}$ (0.2 g/mL), 光谱纯三氧化钨、三氧化钼。

### 1.2 标准样品的制备

选用一定含量的钨钼锡矿国家一级标准物质和一些合适的国家一级标准物质多金属矿,为增加样品的数量并保持基体的相似性,用光谱纯三氧化钨和三氧化钼来配制钨、钼的标准样品,按一定比例加入到已经确定成分含量的基体矿物 GBW07401 中,配制成不同含量比例的钨钼锡标准样品,从而拓宽标准曲线的线性范围,使钨、钼的含量变化呈均匀梯度变化,具体如表 1 所示。

表1 自制标样含量

Table 1 Self-made standard samples content

标准物质量/g	钨/%	钼/%
① 0.010 0 纯物质+0.240 0 基体	6.69	7.66
② 0.020 0 纯物质+0.230 0 基体	9.71	10.10
③ 0.030 0 纯物质+0.220 0 基体	12.74	12.56
④ 0.040 0 纯物质+0.210 0 基体	15.76	15.02
⑤ 0.050 0 纯物质+0.200 0 基体	18.79	17.48
⑥ 0.100 0 纯物质+0.150 0 基体	33.92	29.80
⑦ 0.150 0 纯物质+0.100 0 基体	49.04	42.11
⑧ 0.200 0 纯物质+0.050 0 基体	64.17	54.43

### 1.3 样品的制备

先准确称取(6.000 0±0.000 5) g 三混熔剂和(0.250 0±0.000 1) g 的烘好备用的试样于瓷坩埚中,再称取(0.300 0±0.010 0) g 的硝酸锂固体,用玻璃棒搅拌均匀后转移至铂金坩埚中,滴加 0.5 mL 溴化锂溶液后放入熔样机中,于 700 °C 预氧化 180 s,

表2 X射线光谱仪参数设置

Table 2 Parameter settings of X-ray spectrometers

元素	分析线	晶体	准直器/nm	探测器	波长/nm	2θ/(°)	电压/kV	电流/mA
Al	K $\alpha$	PET	0.17	FPC	83.401	144.713	40	90
Ca	K $\alpha$	LiF200	0.17	FPC	33.595	113.086	40	90
Cu	K $\alpha$	LiF200	0.17	SC	15.418	45.027	60	60
Fe	K $\alpha$	LiF200	0.17	FPC	19.374	57.518	40	90
K	K $\alpha$	LiF200	0.17	FPC	37.424	136.684	40	90
Mo	K $\alpha$	LiF200	0.15	SC	7.107	20.332	60	60
Na	K $\alpha$	AX06	0.60	FPC	119.101	23.867	40	90
Pb	Lb1	LiF200	0.17	SC	9.829	28.257	60	60
Si	K $\alpha$	PET	0.17	FPC	71.262	109.028	40	90
Sn	K $\alpha$	LiF200	0.25	SC	4.921	14.039	60	60
Ti	K $\alpha$	LiF200	0.17	FPC	27.497	86.137	40	90
W	L $\alpha$ 1	LiF200	0.25	SC	14.764	43.018	60	60
Zn	K $\alpha$	LiF200	0.17	SC	14.364	41.799	60	60

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔融温度

分别选择熔融温度为 1 050、1 100 °C 和 1 150 °C 进行实验,熔融时间均为 300 s,具体测量数据如表 3 所示。

由表 3 数据结果表明,熔融温度为 1 050 °C 时,

表3 熔融温度的影响

Table 3 Effects of melting temperature

熔融温度/°C	1 050	1 100	1 150
钨/%	3.62	3.61	3.67
钼/%	4.90	4.89	4.99
锡/%	4.23	4.22	4.34

### 2.2 熔融时间选择

样品熔融温度为 1 100 °C 时,分别选择熔融时间为 250、300、350 s 进行高温熔融时间条件实验,结果发现熔融时间为 250 s 时,某些试样不能熔融

1 100 °C 熔融 300 s,风冷 60 s 后取出冷却待测。

### 1.4 建立方法标准曲线

选用钨钼锡以及一些多金属矿、岩石、土壤和水系沉积物等国家一级标准物质制成熔片以建立相应条件的标准曲线,由于钨钼锡的标准样品的种类偏少,含量梯度变化较小,且含量不高,因此加入光谱纯物质来自制标准样品,既增加了标准曲线中钨钼锡的梯度变化,又使每种元素都具有适当的含量范围。然后扣除背景元素的干扰以及谱线重叠的影响,线性拟合曲线。

### 1.5 仪器参数设定

本实验中采用的美国热电生产的 ARL 9900XP 的 X 射线荧光光谱仪,其具体仪器参数设置如表 2 所示。

有时候某些试样不能熔融完全或冷却时有晶体析出,最终的样片比较浑浊易裂,不易成型;当熔融温度为 1 100 °C 和 1 150 °C 时,制得的样片均匀、光滑、透明,满足测定要求。并且由数据显示可知,1 100、1 150 °C 下的含量变化相差不大,且趋于稳定,考虑到高温会缓慢腐蚀铂金坩埚,对铂金坩埚有影响,因此选择 1 100 °C 为本实验的熔融温度。

完全,有晶体析出且易裂;当熔融时间为 300、350 s 时熔融完全,样片透明均匀、光滑无气孔,满足测定需求。考虑到熔样效率的问题,因此实验选择 300 s 为熔融时间。

综上,实验条件选择 1 100 °C 为高温熔融温度,熔融时间为 300 s。

### 2.3 基体校正和谱线重叠校正

虽然试样经过高温熔融后,消除了样品间的粒度效应和矿物效应,但各元素间仍存在吸收和增强效应,若不排除基体效应和元素间的谱线重叠干扰的影响,最终测量结果会有一定的偏差。因此,用铯靶(Rh K $\alpha$ -C)的康普顿散射线作内标和仪器自带的

校正软件 SuperQ 4.0 中的飞利浦模式,将理论  $\alpha$  系数和经验系数相结合,来校正基体效应和元素间的谱线重叠干扰影响。

待测元素基体校正及谱线重叠干扰校正元素见表 4。

### 2.4 各元素的标准曲线和测定范围

以国家标准物质和自制的钨钼锡标样的结果建立标准曲线,本方法各元素的大概检测范围,结果见表 5。

表 4 基体校正及谱线重叠校正

Table 4 Matrix correction and spectral line overlapping correction

待测元素	基体校正组分	谱线重叠干扰校正
Cu	Ca Fe Si	Mo Zn W Bi
Pb	Mo Sn W Bi Ca Fe	Bi Sn
Zn	Ca Fe Si Pb	W Mo Cu As
Mo	Si Fe Al Ca Mg	Zr Ce Ba
W	Mo Zn Si Ca Fe	Zn Mo Cu Mn As
Sn	Mo W Pb Ca Fe Si	W Mo
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca Fe Si K	Si Ca Fe K
CaO	Al Fe K Si	Al Fe Si Mg
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al Ca K Si	Mn
K <sub>2</sub> O	Al Ca Fe Si	Al Ca Fe Si Mg Na
TiO <sub>2</sub>	Al Si Ba Cu Sr	Al Si Ba Cu
SiO <sub>2</sub>	Al Ca Fe K Mg Na	Al Ca Fe K Mg
MgO	Mo W Fe Si	Ca Si Na
Na <sub>2</sub> O	Ca Fe Al Mg	Cu Zn

表 5 各元素的检测范围

Table 5 Detection ranges for each element

元素	Al	Ca	Cu	Fe	K	Pb	W
检测范围/%	0.10~20.00	0.59~37.73	0.01~1.15	0.30~56.30	0.03~7.48	0.10~4.17	0.01~63.93
元素	Mo	Na	Si	Sn	Ti	Zn	
检测范围/%	0.05~18.05	0.06~7.20	0.5~81.83	0.01~4.47	0.01~7.69	0.02~2.75	

### 2.5 方法的准确度

根据地质矿产实验室测试质量管理规范<sup>[15]</sup>,必须计算相对误差允许限(Y<sub>B</sub>,%)来保证地质矿石样品分析的准确度达到要求,其公式如式(1)所示。

$$Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_C = \frac{1}{\sqrt{2}} C \times (14.37 X_0^{-0.1263} - 7.659) \quad (1)$$

式(1)中:Y<sub>C</sub>—重复分析试样中某组分的相对偏差,%;X<sub>0</sub>—标准物质(或标准物质中某组分)的标准值,%;C—矿种中某组分重复分析相对偏差允许限系数,本文中除 Si 为 0.67,其余元素系数均为 1。

当标准物质(或标准物质中某组分)的分析结果与标准值的相对误差小于等于允许限(Y<sub>B</sub>)时为合格;大于允许限(Y<sub>B</sub>)为不合格。通过对标准样品 GBW 07241 的测定并根据式(1)计算,本方法的准确度分析见表 6。

表 6 方法准确度

Table 6 Accuracy of methods /%

元素	测定值	标准值	相对误差(Y <sub>C</sub> )	相对误差允许限(Y <sub>B</sub> )
Cu	0.10	0.096	4.17	8.25
Zn	0.099	0.103	0.97	8.12
Mo	0.099	0.098	1.02	8.21
Sn	0.16	0.17	5.88	7.31
W	0.23	0.22	4.54	6.88
Pb	0.007 3	0.008 1	9.87	13.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.97	11.15	1.61	2.08
CaO	4.11	4.17	1.44	3.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.73	5.60	0.84	2.76
K <sub>2</sub> O	1.59	1.58	0.70	4.17
Ti	0.046	0.044	1.52	10.66
SiO <sub>2</sub>	71.14	71.27	0.32	0.34
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.12	5.38	7.73

通过公式(1)计算可知,样品的相对误差均小于相对允许误差限(Y<sub>B</sub>),各元素的测定值与标准值的一致性较好,说明方法的准确度达到要求,可以满足

样品测量要求。

## 2.6 仪器与方法精密度

### 2.6.1 仪器精密度

对其中钨钼锡含量适中的国家标准物质制成的熔片连续测定 10 次,来验证仪器的精密度,仪器精密度的具体测定数据及分析结果见表 7。

由表 7 中的数据可知,所有元素的 RSD 均小于

5%,说明仪器稳定,测定的重复性良好,仪器精密度良好。

### 2.6.2 方法精密度

选取钨钼锡含量适中的样品,在同等条件下熔融成 10 个玻璃片进行测定来检测方法的精密度,最终数据测量结果见表 8。

表 7 仪器精密度

Table 7 Precision of instruments

/%

标准样品	组分	测定平均值	标准值	RSD	RE
GBW07241	Cu	0.099	0.096	0.79	0.31
	Pb	0.007 8	0.008 1	1.3	3.70
	Zn	0.099	0.103	1.4	3.88
	Mo	0.096	0.098	0.89	2.04
	W	0.23	0.22	0.53	4.54
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.04	11.15	0.26	0.99
	CaO	4.16	4.17	0.21	0.24
	K <sub>2</sub> O	1.59	1.58	1.1	0.63
	Na <sub>2</sub> O	0.11	0.12	0.65	2.50
	SiO <sub>2</sub>	71.11	71.27	0.49	0.22
	TiO <sub>2</sub>	0.046	0.044	3.7	4.54
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.56	5.60	0.48	0.71
	Sn	0.16	0.17	1.2	2.35

表 8 方法精密度

Table 8 Precision of methods

/%

项目	W	Mo	Sn	Cu	Pb	Zn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
1	3.72	4.98	4.35	0.11	0.041	0.021	10.93	4.08	1.59	60.79	0.071	5.97	0.081
2	3.72	4.98	4.39	0.11	0.042	0.022	10.92	4.09	1.59	60.86	0.069	5.96	0.083
3	3.71	4.98	4.36	0.12	0.041	0.021	10.89	4.06	1.59	60.84	0.068	5.95	0.084
4	3.67	4.99	4.38	0.10	0.041	0.021	10.91	4.09	1.60	60.89	0.067	5.97	0.082
5	3.73	4.99	4.37	0.11	0.041	0.023	10.92	4.09	1.58	60.79	0.068	5.96	0.081
6	3.69	4.98	4.36	0.12	0.042	0.022	10.92	4.09	1.59	60.82	0.069	5.96	0.083
7	3.72	4.96	4.34	0.11	0.041	0.023	10.93	4.08	1.59	60.86	0.067	5.97	0.084
8	3.68	4.97	4.38	0.11	0.04	0.021	10.94	4.11	1.59	60.79	0.068	5.97	0.082
9	3.72	4.95	4.39	0.11	0.041	0.022	10.91	4.10	1.60	60.81	0.066	5.96	0.081
10	3.69	4.95	4.35	0.11	0.042	0.021	10.89	4.08	1.60	60.84	0.069	5.96	0.082
平均值	3.7	4.97	4.37	0.11	0.041	0.022	10.92	4.09	1.59	60.83	0.068	5.96	0.082
标准偏差	0.02	0.014	0.017	0.005	0.001	0.001	0.016	0.013	0.006	0.035	0.001	0.006	0.001
RSD	0.53	0.29	0.38	4.9	1.5	3.6	0.14	0.31	0.38	0.057	1.95	0.11	1.3

结果表明,仪器精密度和方法精密度的 RSD 均小于 5%,所有元素的精密度均达到了测定质量的控制要求,说明精密度高,本法的结果准确,可以应用于实际生产测定。

学分析方法,该方法更加方便快捷,节省了大量的时间和成本,适合实际样品的批量测定。

### 参考文献

[1] 裴立奋. 现代难熔金属和稀有金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 159.

QIU Lifen. Analysis of modern refractory metals and rare metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 159.

[2] 刘姝,程志中,顾铁新,等. 钨钼锡与钨钼锡成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 944 - 951.

LIU Shu, CHENG Zhizhong, GU Tiexin, et al. Development of standard materials for analysis of

## 3 结论

用熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钨、钼、锡矿中的钨、钼、锡以及其它主次要元素,消除了试样之间的粒度效应和矿物效应,方法的准确度以及精密度均满足地质岩石矿物分析的标准。本法适用于不同含量矿石的分析测定,且准确度高,相比经典化

- molybdenum ore and molybdenum concentrates[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013,32(6):944 - 951.
- [3]李亚静,李士杰,唐秀婷,等. CCD-1型平面光栅电弧直读发射光谱仪测定化探样品中铅锡钼铜银锌的方法研究[J]. *中国无机分析化学*, 2018,8(6):29-35.  
LI Yajing, LI Shijie, TANG Xiuting, et al. Study of determination method of pb, Sn, Mo, Cu, Ag and Zn in geochemical exploration samples by CCD-1 plane grating electric ARC direct reading emission spectrometer [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(6):29-35.
- [4]中国国家标准化管理委员会. 钨矿石、钼矿石化学分析方法, 硫氰酸盐光度法测定钨量: GB/T14352. 1—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
China National Standardization Administration Committee. Methods for chemical analysis of tungsten ores, molybdenum ores, sulphuric acid photometric method for the determination of tungsten ;GB/T14352. 1—2010 [ S ]. Beijing: China Standard Publishing House, 2010.
- [5]国家技术监督局. 钼精矿化学分析方法, 钼量的测定: GB/T15079. 1—1994[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.  
State Bureau of Technical Supervision. Molybdenum concentrate chemical analysis method, determination of molybdenum content: GB/T15079. 1—1994[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 1994.
- [6]中国国家标准化管理委员会. 钨矿石、钼矿石化学分析方法, 盐酸-氯化铵液极谱法测定钨量: GB/T 14352. 13—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
China National Standardization Administration Committee. Methods for chemical analysis of tungsten ores, molybdenum ores, sulphuric acid photometric method for the determination of tungsten ;GB/T14352. 13—2010[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2010.
- [7]罗立强, 詹秀春, 李国会. X射线荧光光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 89-90.  
LUO Liqiang, ZHAN Xiuchun, LI Guohui. X-ray fluorescence spectrometer [ M ]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 89-90.
- [8]徐晶. X射线荧光光谱分析法在钨矿检测中的应用与研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012.  
XU Jing. Application and research of X-ray fluorescence spectrometry in the detection of tungsten ore [ D ]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2012.
- [9]张菊琴. 极谱法测定化探样品中钨钼的技术改进[J]. *中国无机分析化学*, 2018,8(4):30-33.  
ZHANG Jyuqin. Determination of geochemical samples in the improvement of technology of tungsten and molybdenum by polarography [ J ]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018,8(4):30-33.
- [10]邓述培, 范鹏飞, 唐玉霜, 等. X射线荧光光谱法测定土壤污染样品中9种重金属[J]. *中国无机分析化学*, 2019,9(4):12-15.  
DENG Shupe, FAN Pengfei, TANG Yushuang, et al. Determination of 9 kinds of soil pollution of heavy metals in samples by X ray fluorecence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019,9(4): 12-15.
- [11]张孟星, 刘磊夫. X射线荧光光谱快速测定矿石中钼[J]. *现代科学仪器*, 2009,3:102-103.  
ZHANG Mengxin, LIU Leifu. Rapid determination of molybdenum in ore by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2009,3:102-103.
- [12]童晓民, 赵宏风, 张伟民. 熔片X射线荧光光谱法测定矿物中钨和钼[J]. *冶金分析*, 2007,27(5):25-29.  
TONG Xiaomin, ZHAO Hongfeng, ZHANG Weimin. Determination of tungsten and molybdenum in minerals by X-ray fluorescence spectrometry [ J ]. *Metallurgical Analysis*, 2007,27(5):25-29.
- [13]郑荣华, 刘建坤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定矿石中钨、锡[J]. *理化检验(化学分册)*, 2013,49(1):66-68.  
ZHENG Ronghua, LIU Jiankun. Determination of tungsten and tin in ore by powder tableting-X-ray fluorescence spectrometry [ J ]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B(Chemical Analysis)*, 2013, 49(1): 66-68.
- [14]刘建坤. X射线荧光光谱法测定钨、钼、锡矿中的成矿元素[D]. 长春: 吉林大学, 2014.  
LIU Jiankun. Determination of metallogenic elements in tungsten, molybdenum and tin ore by X-ray fluorescence spectrometry[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [15]中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规范: DZ/T 0130. 3—2006[S]. 北京: 地质出版社, 2006.  
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. Geological minerals laboratory test quality management specification ; DZ/T 0130. 3—2006 [ S ]. Beijing: Geological Publishing House, 2006.