

X 射线荧光光谱在标准物质和标准方法研究中的应用评介

王祎亚¹, 张 中², 王毅民^{*1}, 邓赛文¹, 李 松¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘 要:标准物质研制需要多种高精密度、高准确度方法的综合运用, 特别是样品粉碎加工后的均匀性和稳定性检验, 更特别强调检测方法的高精密度测量。X 射线荧光光谱(XRF)技术是当今地质材料主、微量组分精密度最高、最经济快速、无污染的多元分析技术, 因此在地质标准物质研制中应用广泛并发挥了重要作用。文章从样品均匀性、稳定性、多元定值分析和标准分析方法制定方面评介了 XRF 在地质标准物质研制中的应用, 也介绍了 XRF 在国家和行业标准分析方法制定中的应用。特别介绍了 XRF 在进行均匀性检验实践中的重要发现: 样品不均匀误差已成为现代地质分析误差的重要来源, 并从地质分析样品粒度随分析技术进步而不断减小的历史演变提出了应进一步降低分析样品(包括标准物质)粒度的建议, 使其与 XRF、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)这些当今最重要的现代分析技术相适应。此外, 还评介了超细标准物质研制与超细样品分析方面的研究工作, 简述了该项研究的意义和可能对整个地质分析发展带来的影响。美国国家标准与技术研究院(NIST)在这方面的研究工作标志着超细标准物质研制和超细样品分析将是地质分析发展的一个重要方向。全篇引文 125 篇。

关键词:X 射线荧光光谱(XRF); 标准物质; 均匀性; 稳定性; 定值分析; 标准分析方法; 超细标准物质; 超细样品分析

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)10-0099-12

标准物质和标准方法在地质分析测试领域起着质量监控和溯源等重要作用。自 1975 年研制首批地质标准物质以来, 地矿行业各部门经过 40 多年的努力, 目前已初步形成种类齐全、系列化的地质标准物质体系^[1]。该体系在我国地质分析质量监控、分析仪器校准与评议、分析方法研究与评价和仲裁分析中应用广泛, 为分析质量体系的建立奠定了坚实的基础, 产生了巨大的经济和社会效益, 引起了国际同行关注^[2]。地质标准物质的研制、应用、体系形成及相应标准方法的出台是地质分析走向成熟的标志, 其应用广泛、影响长久^[3]。

X 射线荧光光谱(XRF)作为一种比较分析方法, 对标准物质具有强烈的依赖性, 因其在主次组分

分析中具有很高的测量精密度, 因此成为标准物质研制过程中样品均匀性和稳定性检验的良好方法。且因 XRF 是地质分析中最重要的主次组分分析方法, 因此在标准物质定值中应用广泛。XRF 作为一种高精密度的多元快速、经济、特别是无污染的高度自动化分析方法, 在许多岩石、矿石分析中应用广泛, 并形成了一定量的行业和国家标准分析方法^[4-5]。但因其依赖标准物质的属性, 使其在标准方法的制定方面受到限制。

在对地质标准样品均匀性的高精密度检验方法研究中发现: 传统 74 μm(200 目)地质标准样品的不均匀误差已成为分析总误差的重要甚至是主要来源, 进而提出了降低样品粒度是进一步改善地质分

收稿日期: 2020-05-19

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ050076); 国家自然科学基金项目(41371212, 40902055)

作者简介: 王祎亚(1978—), 女, 高级工程师, 硕士, 从事 X 射线荧光光谱分析和地质古环境研究工作; E-mail: yiyawang@163.com

* 通讯联系人: 王毅民(1941—), 男, 研究员, 大学本科, 主要从事地质材料分析技术应用与研究; E-mail: wym7852@126.com

析总精密度的关键。这一发现直接催生了超细标准物质研制和超细样品分析这一新的研究方向^[6]。

本文将从均匀性和稳定性检验、标准物质定值和标准分析方法制定等方面评介 XRF 技术的应用,同时也进一步说明 XRF 在均匀性检验实践中的重要发现和由此进一步发展的超细标准物质研制及超细样品分析研究工作。

1 在均匀性、稳定性检验中的应用

XRF 在地质标准物质研制中最早、最广的应用是标准物质的均匀性检验。由于它测量精密度高,制样与分析步骤简单,易于统计计算;特别是直接采用原样压片测量,能真实反应原样的均匀状态,因此成为地质标准物质均匀性检验方法的首选。

国家制定的一级标准物质技术规范共 34 条,其中关于均匀性的条目有 8 条,多于定值条目的 6 条(JJG 1006—94)^[7];我国发表的标准物质文献,除公布研制结果的文献外,研究与讨论均匀性检验的文献也是最多的。在评介 XRF 技术在地质标准物质均匀性检验的专题论文之前,展示标准物质均匀性

检验的一般性论述或行业方法也是有益的。这里不做评介,只提供相关文献^[8-22],以供参考。

20 世纪 70 年代中期李国会、王毅民等采用 XRF 方法对磷矿石标准物质系列中的 Fe 和 P 进行了均匀性检验,之后在地质标准物质研制(铬铁矿和超基性岩)中对 Fe 和 Ni 进行了均匀性检验。20 世纪 80 年代中期颜茂弘等对 XRF 检验地质标准物质均匀性的一系列问题进行了深入研究,在国内首次使用了“不均匀度”的概念并给出快速简便的计算方法,推导了 XRF 分析实测取样量的计算公式,证实了 XRF 的实测取样量符合均匀性检查取样的技术要求,使 XRF 分析方法成为快速、简便和可靠的岩石标准物质均匀性检查方法^[23]。该文对后来的相关研究^[24-29]产生的重要影响涉及分析元素的选取、实际取样量的计算、数据处理与判断、X 射线荧光计数统计与浓度统计的一致性及样品不确定度的统计等。XRF 用于地质标准物质均匀性和稳定性检验的文献大多都包含在标准物质研制的文献中,表 1 给出了 XRF 在地质标准物质均匀性检验和定值中的应用概况。

表 1 XRF 在地质标准物质均匀性检验和定值中的应用概况

Table 1 Application of XRF in homogeneity test and fixed value of geological reference materials

标准物质 Reference material	均匀性稳定性检验 Homogeneity and stability test	保证值数/定值数 Numbers of certified/ property value	XRF 测定组分数占比 Data percentage of components determined by XRF	参考 文献 Ref.
GBW07101、GBW07102 超基性岩;GBW07201、 GBW07202 铬铁矿	化学法为主; XRF 验证 Fe, Ni	26 主次组分, 33 痕量元素*	Cs, S, Zn**	[30]
GBW07301~GBW07308 水系沉积物	采用 NAA, ICP-AES	41	7.9%	[31]
GBW07103~GBW07108 岩石; GBW07401~GBW07408 土壤; GBW07309~GBW07312 水系沉积物	Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nd	GSR1-8:69/74; GSS1-8:73/74; GSD9-12:/70	10%	[32]
GBW07315 多金属结核, GBW07313 海洋沉积物	Si, Al, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr, Ce	GSPN-1:/56 GSMS-1:/57	结核:6.5%; 沉积物:9.2%	[33]
GBW07295、GBW07296 多金属结核; GBW07315、GBW07316 深海沉积物	Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Sr, Zr	63/79(结核); 63/81(沉积物)	结核:9.1%; 沉积物:10.4%	[34], [35]
3 个环境土壤	Zn, Fe, Ti, Pb, Zr, Mn, Sr 稳 定性检验; Cu, Fe, Pb, Zn, Mn, Ca	/70	参与 30 组分定值	[36]
GBW07109~GBW07112 岩石	Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nd	/69	10.3%(主次痕 29 元素)	[37]
GBW07271~GBW07276 铁矿石	TFe, SiO ₂ , MnO, P	/15	XRF 进行 12 组分的线性检验	[38]
4 个土壤	采用 AAS	35/58	参与组分定值	[39]
GBW07120~GBW07122 岩石; GBW07301a、GBW07317、GBW07318 水系沉积物;GBW07423 湖积物	Cu, Zn, Ni, Y, Ti, K, Ca, Fe	/60	14.8%	[40]
GBW07337~GBW07339 富钴结壳	Al, Si, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Sr	43/57	参与 37 组分定值	[41], [42]
GBW07333 黄海沉积物	Si, Fe, Ca, Ti, Zr, Cu	45/64	参与 24 组分定值	[43]

续表 1

标准物质 Reference material	均匀性稳定性检验 Homogeneity and stability test	保证值数/定值数 Numbers of certified/ property value	XRF 测定组分占比 Data percentage of components determined by XRF	参考 文献 Ref.
2 个稀土矿石	La, Pr, Nd, Er, Y, Dy, Yb, Mn, Cu, Nb, Rb, Zr; 稳定检验: La, Y	32/35	参与组分定值	[44]
7 个铜铅锌(银)矿石与精矿	Cu, Pb, Zn, Ag, S, Fe(以强度计)	/28	—	[45]
GBW07335、GBW07336 陆架沉积物	XRF: Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr	42/67	32%(主次痕 16 组分)	[46]
MSCS-1~MSCS-5 大陆架沉积物超细标准	XRF: Al, Si, Ca, Fe, Sr, Zr	52/60	27.8%(主次痕 29 组分)	[47], [48]
MCPt-1, MCPt-2 超细富钴壳铂族元素标准	主组分: 总体, XRF; 微区: EMPA; 痕量(Pt): LA-ICP-MS	6PGEs/62	PGEs(铂族元素): ID-ICP-MS 其他组分: ICP-AES/ICP-MS, WDXRF/P-EDXRF	[49], [50]
9 个铁矿石	S, P, Mn, Si, Al, Fe, Ca	13/14		[51]
7 个重晶石矿石	Ba, Cu, Pb, Zn, Zr, Al, Si, Fe, Ca	/9	TFe ₂ O ₃ , Cu, Pb, Zn, Sr	[52]
4 个铬铁矿	Cr, Mn, Ni, V, Fe, Ca	16/18	CaO, Na ₂ O, K ₂ O, Mn, Ni, Co, V	[53]
15 个水系沉积物	P, Cu, Mn, Pb, Ti, Y, Zr, Zn, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O	/72	参与 35 组分定值	[54]
黑钨精矿、黑钨中矿各 1 个	XRF: S, P, Ca, Fe, Cu, Pb, Sn, W	本文论述了标准 样品的制备		[55]
3 个镍矿石和 2 个镍精矿	Ni, Co, Cu, S, P, Cr, Mn, Nb, Pb, Rb, Sr, Ti, Y, Zn, Zr, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O 采用 ICP-AES	/23	参与 1 组分定值	[56]
3 个长江底泥	采用 ICP-AES/ICP-MS	/77	参与 32 组分定值	[57]
3 个钨矿石与 1 个钨精矿	Mo, S, P, Cu, Mn, Rb, Sr, Ti, Zn, Fe ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O	/26		[58]
10 个碳酸盐岩石	采用 ICP-AES/ICP-MS	67/73	参与 19 组分定值	[59]
5 个钛铁矿	采用 ICP-AES/ICP-MS	/46	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Cr, Nb, Sr	[60]
4 个盐湖表层沉积物	MgO, K ₂ O, B ₂ O ₃ , Sr, Rb, Ce	/38	近 60%(XRF 和 ICP)	[61]
3 个石英岩	采用化学/AAS/ICP-AES/ ICP-MS	/36	Al ₂ O ₃ , TFe ₂ O ₃ , Cl	[62]
1 个锆矿石和 1 个钢矿石	采用 XRF/ICP-AES/ ICP-MS	/45;/47(包括 15 稀土)	参与 11 组分定值	[63]
2 个长江三角洲沉积物	采用 ICP-AES/ICP-MS	/53(包括全部 稀土元素)	参与 27 组分定值	[64]
3 个砂线石	采用重量/容量/ICP-AES/ ICP-MS	/39	参与 27 组分定值	[65]
4 个磷矿石	XRF: 主次组分; ICP-MS: 稀土	/37(包括稀土)		[66]
4 个铌钽精矿标准物质	采用 ICP-AES/ICP-MS	/12		[67]
10 个品位的钛矿石与 钛精矿标准样品	XRF 标准方法和化学法 (SN/T 3322.1—2012, CSM 0201950—1999)	/16	TFe, TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, S, V ₂ O ₅ , Mn(按行业标准方法)	[68]

注:表中 NAA 为中子活化分析, AAS 为原子吸收光谱, EMPA 为电子显微探针, LA-ICP-MS 为激光剥蚀电感耦合等离子体质谱, ID-ICP-MS 为同位素稀释电感耦合等离子体质谱, WDXRF 为波长色散 X 射线荧光光谱, P-EDXRF 为偏振能量色散 X 射线荧光光谱, * 地矿部西安地质矿产研究所等, 超基性岩标准物质中痕量元素的分析定值, 地科院科研报告 090062, 1986, 1-47; ** 中国地质科学院西安地质矿产研究所, 铬铁矿和超基性岩标准样品的研制及测试方法, 中国地质科学院研究报告, 1980。

从表 1 中可看出:采用 XRF 进行均匀性检验最多的是以轻元素为主的岩石、土壤和沉积物类样品, 被检测元素也是以轻元素、含量不是太低中等元

素为主。对于重元素, 主要问题是取样量较大, 即使是按实际有效取样量也是不易接受的, 特别是不宜用作很低含量重元素的均匀性检验。

2 在定值分析中的应用

在 20 世纪 70~80 年代,我国在研制首批地质标准物质(2 个超基性岩和 2 个铬铁矿)、首批化探标准物质(8 个水系沉积物)^[30-31]和 3 个磷矿石标准物质时,XRF 几乎没有参与定值分析。随着 XRF 精确测定主次元素技术方法的逐渐成熟,以及逐渐取代化学方法成为岩石全分析的主导方法之后,在 20 世纪 80~90 年代地质标准物质研制的过程中发挥了重要作用。在 20 世纪 80 年代中期制备岩石(GBW07103~GBW07108)、土壤(GBW07401~GBW07408)和水系沉积物(GBW07309~GBW07312)标准物质的定值中,XRF 方法提交的结果占全部结果的 10%,仅次于 ICP-AES、原子荧光光谱法(AFS)和比色法(COL)法,居第 4 位^[32];在 20 世纪 80 年代末多金属结核和海洋沉积物标准物质定值中 XRF 方法的数据分别为 6.5%和 9.2%^[33];20 世纪 90 年代初的大洋多金属结核(GBW07295~GBW07296)和深海沉积物(GBW07315~GBW07316)标准物质的定值中,有包括台湾大学在内的 14 个国内实验室和来自亚、欧、美洲的 18 个国外实验室参加,比例达到了 26%。由表 1 可知:XRF 用于地质标准物质定值的主次组分更广泛;从元素数量上可以看出痕量元素更多;从样品类型可以看出沉积物、土壤和岩石类标准物质最多;而参加矿石类特别是少见矿石的标准物质定值的较少(主要是缺少成熟方法)。随着矿石类分析方法的发展和相

应标准物质的积累,这种现象会逐渐改观。这是由 XRF 对主次组分的高精密度特性所决定的^[69]。

我国研制的标准物质种类与数量虽很多,但与之相比,相应的公开文献却很少,这就为资料统计和评介带来困难。在最早的标准物质研制报告中,一般还有一个分析方法部分,但在后来的标准物质研制资料中,已难看到^[70]。

最早发表 XRF 参与标准物质定值的文献是地矿部沈阳综合岩矿测试中心的才书林,而且这批定值矿石包括铜矿、铅矿、锌矿、钨矿和钼矿等 9 个标准物质,提供了 28 个元素的数据。这是在 16 个实验室参加合作定值的 14 种分析方法中唯一的一份 XRF 数据,而且数据吻合度好^[71],为 XRF 在有色金属矿石分析中的应用提供了重要参考。

3 在标准分析方法中的应用

随着 XRF 技术的发展和在各应用领域分析方法的成熟,XRF 的标准化研究在不少行业领域得到快速发展,最为突出的是在进出口商品检验、有色金属行业。楼蔓藤评介了 2000 年前 XRF 分析方法标准化的进展^[4],朱俐等综述了国内外 XRF 各类标准方法及其应用,包括美国材料与试验协会(ASTM)、国际标准化组织(ISO)和我国国家标准,应用涉及有害元素筛查、产品质量控制、地质和勘探等多个领域^[5]。表 2 列出了我国现行有关地质材料 XRF 方法的国家和行业标准方法。

标准物质在分析测试中应用面较广,作为实物

表 2 我国现行有关地质材料 XRF 方法的国家和行业标准方法

Table 2 The current national and industrial standard methods of XRF for geological materials in China

标准类别 Standard category	标准编号 Standard No.	标准名称 Standard name	文献 Reference
	GB/T 176—2008	水泥化学分析方法(其中 40 章是 X 射线荧光光谱法)	[72]
	GB/T 6730.62—2005	铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[73]
	YS/T 273.11—2006	天然和人造冰晶石中硫量的测定,X 射线荧光光谱法	[74]
	GB/T 14506.28—1993(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	[75]
国家标准	GB/T 17416.2—1998(2010)	锆矿石化学分析方法 第 2 部分:锆量和铪量测定	[76]
	GB/T 17606—1998(2009)	原油中硫含量的测定 能量色散 X-射线荧光光谱法	[77]
	GB/T 18882.1—2008 (方法 1 XRF)	离子型稀土矿混合稀土氧化物 化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定	[78]
	GB/T 24231—2009	铬矿石 镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁和镍含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[79]
	GB/T 24519—2009	锰矿石 镁、铝、硅、磷、硫、钾、钙、钛、锰、铁、镍、铜、锌、钡和铅含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[80]

续表 2

标准类别 Standard category	标准编号 Standard No.	标准名称 Standard name	文献 Reference
中国进出口 商检行业标准	SN/T 0481.10—2011	出口矾土检验方法 第 10 部分:二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、五氧化二磷和二氧化钛的测定 X 射线荧光光谱法	[81]
	SN/T 0508—2010	出口石油和石油产品硫含量测定法 X 射线荧光光谱法	[82]
	SN/T 0829—1999	出口镁砂中的氧化镁、氧化硅、氧化钙、氧化铁、氧化铝、氧化锰、氧化钛的测定 X 射线荧光光谱法	[83]
	SN/T 0832—1999	进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[84]
	SN/T 1097—2002	出口磷矿石中五氧化二磷、氧化钙、三氧化二铁、氧化铝、氧化镁、二氧化硅和氧化钾的 X-射线荧光光谱测定方法	[85]
	SN/T 1118—2002	铬矿中铬、硅、铁、铝、镁、钙的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[86]
	SN/T 2638.1—2010	进出口锰矿石中锰、铁、硅、铝、钙、镁、钛、钾和磷元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[87]
	SN/T 2696—2010	煤灰和焦炭灰成分中主、次元素的测定 X 射线荧光光谱法	[88]
	SN/T 2697—2010	进出口煤炭中硫、磷、砷和氯的测定 X 射线荧光光谱法	[89]
	SN/T 2724—2010	进出口高纯石墨中硫的测定 X 射线荧光光谱法	[90]
	SN/T 2763.1—2011	红土镍矿中多种成分的测定 第 1 部分:X 射线荧光光谱法	[91]
	SN/T 2764—2011	萤石中多种成分的测定 X 射线荧光光谱法	[92]
	SN/T 2949—2011	出口滑石中二氧化硅、三氧化二铁、三氧化铝、氧化钙、氧化镁的测定 X 射线荧光光谱法	[93]
	SN/T 3187—2012	原油中钠、镁、铝、硅、钙、钒、铁、镍、铜、铅、砷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[94]
	SN/T 3322.1—2012	进出口钛精矿化学分析方法 第 1 部分:主次成分的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[95]
	SN/T 4365—2015	铜精矿中铜、铅、铬、砷、银、铋、镍、铁、铝元素含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[96]
中国有色金属 行业标准	YS/T 273.11—2006	冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第 11 部分: X 射线荧光光谱分析法测定硫含量	[97]
	YS/T 273.14—2008	冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第 14 部分: X 射线荧光光谱分析法测定元素含量	[98]
	YS/T 273.15—2012	冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第 15 部分: X 射线荧光光谱分析(压片)法测定元素含量	[99]
	YS/T 575.23—2009	铝土矿石化学分析方法 第 23 部分:X 射线荧光光谱法测定元素含量	[100]
	YS/T 703—2009	X 射线荧光光谱法测定石灰石中 CaO、MgO、SiO ₂ 含量	[101]
	YS/T 703—2014	石灰石化学分析方法 元素含量的测定 X 射线荧光光谱法	[102]
	YS/T 820.19—2012	红土镍矿化学分析方法 第 19 部分:铝、铬、铁、镁、锰、镍和硅量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法	[103]
	YS/T 820.23—2012	红土镍矿化学分析方法 第 23 部分:钴、铁、镍、磷、氧化铝、氧化钙、氧化铬、氧化镁、氧化锰、二氧化硅和二氧化钛量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	[104]
中华人民共和国 国土资源部	DZ/T 0279.1—2016	区域地球化学样品分析方法 第 1 部分:三氧化二铝等 24 个成分量测定 粉末压片-X 射线荧光光谱法	[105]

大多可在较长时间期限内使用;而标准方法由于要对方法“清楚而严密地说明所需条件和操作程序”,这在当今以大型仪器分析为主要的时代,仪器更新换代快、性能指标变化大和标准方法制定的工作流程长,这不仅增大了制定难度,也会使使用年限受到制

约。这是标准物质数量容易累积,而标准方法更易淘汰或更新的重要原因^[1]。

4 在均匀性检验实践中的重要发现

在用 XRF 进行均匀性检验的长期实践中,随着

现代 XRF 仪器性能和分析技术的进步,发现测定总误差来自 XRF 测量误差的份额越来越小,而来自样品的不均匀误差越来越显著,甚至已经常常出现前者小于后者的情况^[4,34-35,106-107]。在样品误差与分析误差、取样量关系的历史演变中,分析技术进步带来的分析误差的减小是促使样品粒度减小以保持样品误差与分析误差的平衡,已经成为推动总误差减低、分析水平提高的最积极因素。样品误差与分析误差的减小就像两条腿走路,交替促进分析技术的不断进步和分析误差水平的不断减小^[108-109](图 1)。

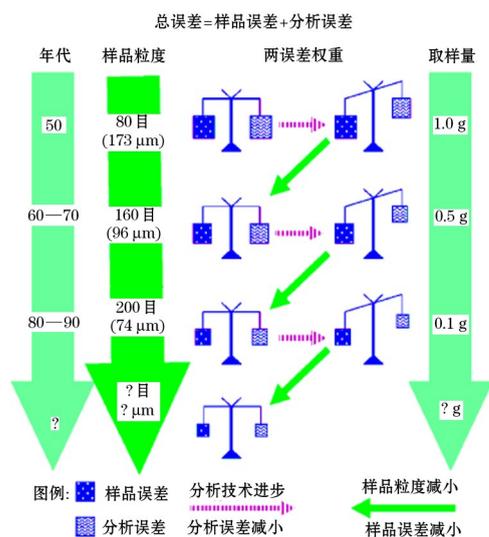


图 1 样品粒度与取样量的历史演变

Fig. 1 Historical evolution of sample size in geological analysis

分析技术的不断进步迫使样品粒度作阶梯性减小,以维持与分析技术的平衡。当今以 XRF 和 ICP-AES/ICP-MS 为主导的现代分析技术又一次打破了以 74 μm(200 目)为基础的地质分析体系中分析技术与样品粒度的平衡,进一步减小样品粒度以与之相匹配就成为必然,同时也必将分析总精密度提升到一个新水平。

这一发现直接引发了超细标准物质研制与超细样品分析系列研究工作的开展。

5 超细标准物质研制及超细样品分析研究

所谓超细是针对当今地质标准物质和分析样品 74 μm(200 目)这一粒度基础来说的,至今仍还没有研究确定超出 74 μm 粒度后至少哪一粒度水平就能与当今主要分析技术相适应。

实际上,随着现代分析技术(首先是 ICP-MS 和 XRF)的快速发展,现代地质分析中 74 μm 这一样品粒度基础早已不断受到现代高精度、高灵敏度分析技术的冲击和挑战。首先是作为地质材料主组分分析精密度最高的 XRF 技术对样品粒度的需求与这一粒度不相适应:这一粒度样品的不均匀效应使得 XRF 制样简单、无污染这一最大优势无法充分发挥,而不得不采用需要高温熔融的硼酸盐制样。这不仅造成时间、材料的浪费、灵敏度降低和易挥发元素的损失,更重要的是失去真正“环境友好”这一最重要的优势;而当今高灵敏度的 ICP-AES/ICP-MS 这一地质分析最重要的现代多元素分析方法,实际所需取样量可降至 mg 级,远远小于 100 mg(当今 74 μm 标准物质规定的最小取样量),样品粒度已严重影响了 ICP-AES/ICP-MS 优异性能的发挥。

现代的微区分析技术(LA-ICP-MS)、同步辐射 X 射线荧光光谱(SR-XRF)、扫描质子探针(SPM)、微束 X 射线荧光光谱(M-XRF)等的发展也急需在微米尺度上均匀的标准物质,而目前 74 μm 的标准物质和样品粒度体系无法应用于微区分析,而当今广泛使用的通过熔融制备的玻璃质微区分析用标准物质虽然解决了均匀性问题,但熔融后的样品与被测天然原样在结构、成分上的差异仍不免造成误差。

由上可知,74 μm 的样品粒度体系已难以满足高灵敏度和高精度现代化方法体系的需求,减小样品粒度和降低最小取样量已是提高现代地质分析水平的第一要务。

王毅民研究小组首先研制了一个平均粒度 D_{50} (D_{50} 为一个样品的累计粒度百分数达到 50% 时所对应的粒径)小于 4 μm ($D_{99} < 20 μm$, 约 800 目; D_{99} 为一个样品的累计粒度百分数达到 99% 时所对应粒径)的超细海洋沉积物标准物质系列(CSMS-1、CSMS-2、CSMS-3、CSMS-4 和 CSMS-5),作为这方面研究的一个尝试(包括 1 篇超细样品分析应用实例)。相关论文在“Geoanalysis 2003”国际会议(芬兰)上的交流,引起国内外关注^[108-109]。其后,该课题组相继发表了系列成果^[110,47-50],其中包括与中国地质科学院物化探研究所合作研制的两个 $D_{50} < 2 μm$ ($D_{99} < 6 μm$, 约 2500 目)的海山富钴结壳铂族元素超细标准物质,测定铂族元素的最小取样量可为 1 g,而测定其他元素的最小取样量为 1 mg^[49-50]。

2005 年美国国家标准与技术研究院(NIST)发布了一个平均粒度 D_{50} 只有 2.8 μm、最小取样量 0.7 mg 的海洋沉积物标准物质 SRM2703^[111],这标

志着超细物质标准物质研制和超细样品分析将是地质分析发展的一个重要方向。

该小组在研制超细物质标准物质的同时也开展了超细样品分析的研究工作,包括采用 $D_{99} < 40 \mu\text{m}$ 粉末样品直接进行压片制样,XRF法精确测定了海山磷块岩中包括C、F、Cl、Br、I在内的主、次和痕量共32个组分^[109];与何红廖小组合作开展了超细地质样品在XRF和ICP-MS分析中应用^[112-114];ICP-MS利用超细样品,取样量降至2mg,总用酸量减至0.2mL,分解时间减至5h,仍可保证Zr与Hf在内的40多个元素完全溶解,大部分元素的相对标准偏差(RSD)为2%~5%。因此,2mg的取样量能基本满足42个痕量元素的分析要求。通过超细加工,样品粒度减小且更加均匀、比表面积增大、可大大优化样品的消解条件、同时也减少了污染物的排放;XRF采用直接(超细)粉末压片和硼酸盐熔融两种制样对比了两个典型的国家标准物质的分析结果,发现对于压片的精密度要好于熔片。熔融过程虽然可消除矿物效应,但熔融本身有可能产生不均匀(偏析等)效应,而且每次熔融制片也存在操作差异^[112],而且采用单坩埚的熔片分析结果好于多坩埚的熔片分析结果。

近年超细标准物质和超细样品分析都有了更进一步的研究。洪飞等采用气流粉碎技术研制了样品平均粒度小于 $50 \mu\text{m}$ 的钛铁矿化学成分标准物质^[60];刘瑛等采用气流粉碎研制了平均粒度小于 $45 \mu\text{m}$ 的石英岩化学成分标准物质^[62]。在超细样品分析方面中国地质调查局天津地质调查中心做了大量卓有成效的研究工作,采用超细粉末样品(平均粒度小于 $10 \mu\text{m}$)直接压片制样,采用XRF进行了水系沉积物、土壤、碳酸盐岩、磷矿石和铬铁矿的主、次、痕量多元素分析^[115-119]。彭桦等也采用超细样品压片XRF分析了沙特阿拉伯磷矿中多元素^[120]。

这项研究的意义和可能的影响总结如下:(1)这一研究的直接成果表明,一方面,在超细样品条件下,多数地质材料主、次量组分的XRF分析采用直接粉末压片制样,可获得与熔融制样相当的精密度;另一方面,使用超细样品,ICP-AES/ICP-MS分析的取样量可降低至10mg以下。(2)在现代地质分析技术中,超细样品的加工技术、粒度检测与表征技术、超细样品均匀性检测与表达方法和最小取样量检测与确认方法将得到快速发展。(3)小量样品的化学前处理技术与方法、器皿小型化等与小量样品分析相关的实验室结构和设备都将随之改变。(4)随着取样

量的减小,试剂消耗减少,污染降低,将大大促进绿色分析技术、环境友好实验室的发展^[110,112,121]。

6 结语与讨论

我国地质标准物质发展迅速,应用广泛,国际影响越来越大、国际交流也越来越多^[122]。标准物质作为一种计量标准,在XRF分析中发挥着量值溯源、质量监控、方法评价和校准等非常重要的作用,而XRF作为当今主、次量元素的主要分析方法,由于其测量精密度高、准确度高、多元素分析、自动化程度高、快速和绿色环保等特性,已成为标准物质研制均匀性、稳定性检验和定值分析的重要方法。XRF在标准物质均匀性检验实践中的重要发现直接催生了超细标准物质的研制,促进了超细样品分析的研究工作,引发了地质分析者对样品粒度测量与表征和最小取样量等问题的研究探索^[123-125]。

参考文献:

- [1] 王毅民,高玉淑,王晓红.中国地质标准物质研制和标准方法制定的成果与思考[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2006(1):55-63.
- [2] 鄢明才,王春书.地质标准物质的回顾与展望[J].物探与化探(Geophysical and Geochemical Exploration),1995(2):96-103.
- [3] 王毅民,陈幼平.近30年来地质分析重要成果评介[J].地质论评(Geological Review),2008,54(5):653-669.
- [4] 楼蔓藤.X射线荧光光谱分析方法标准化的进展[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2002,21(1):42-48.
- [5] 朱俐,王金凤,尹利辉.X射线荧光光谱法在标准中的应用[J].理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis),2015,51(2):267-271.
- [6] 王毅民,滕云业,罗代洪,等.大洋多金属结核及深海沉积物标准物质研制工作简述[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),1997,16(3):161-169.
- [7] 国家技术监督局.JJG1006—1994一级标准物质[S].北京:中国计量出版社,1994.
- [8] 储亮,齐.标准物质的均匀性检验与均匀度测量[J].地质实验室(Geological Laboratory),1986,2(3):178-182.
- [9] 韩景华.粉末标准样品的均匀度检验方法[J].电力环境保护(Electric Power Environmental Protection),1987(1):35-38.
- [10] 蔡树型.粉末样品均匀性检验的探讨[J].地质实验室(Geological Laboratory),1988,4(4):248-253.
- [11] 关铁权.标准物质均匀性可靠性的探讨[J].计量与测试技术(Metrology and Measurement Technique),1994

- (6):23-26.
- [12] 曹宏燕,钱家松,王成章,等.标准物质均匀性检验和统计方法研究[J].分析科学学报(Journal of Analytical Science),1995(3):51-54.
- [13] 王逸骏.标准物质均匀性检验剖析[J].理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis),1997(10):468-471.
- [14] 胡晓燕.标准样品的均匀性检验及判断[J].冶金分析(Metallurgical Analysis),1999(1):41-43,31.
- [15] 韩永志.标准物质的均匀性及其检验[J].化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage),2001(3):34-35.
- [16] 陈柏年,徐大军.标准样品的均匀性检验[J].中国标准化(China Standardization),2005(5):68-70,7.
- [17] 艾承锦,彭明婷,杨雁华.标准物质的均匀性评价[J].中国医药导刊(Chinese Journal of Medicinal Guide),2007(2):155-157.
- [18] 阚莹,张正东.标准物质均匀性检验统计量F的判断[J].中国计量(China Metrology),2010(4):78-79.
- [19] 李鹏刚,刘众宣.标准物质的均匀性检验[J].机械工程师(Mechanical Engineer),2010(8):32-33.
- [20] 张纹俊,李颖.地质标准物质均匀性检验方法评价与探讨[J].企业导报(Guide to Business),2012(3):294.
- [21] 李海峰,马联弟.X射线荧光光谱分析法在标准物质均匀性检验方面的实践与应用[J].中国计量(China Metrology),2014(2):81-82.
- [22] 赵香艳.地质标准物质均匀性检验方法评价[J].科技经济市场(Science & Technology Economy Market),2016(2):14.
- [23] 颜茂弘,鲍琪儿,王祖荫,等.岩石标准物质均匀性的XRF检查法[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),1988,6(1):61-64.
- [24] 茅祖兴,鲁豪东.X射线荧光光谱法检验标准物质的均匀性[J].光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis),1991,11(3):62-65.
- [25] 茅祖兴.XRF检验标准物质中痕量元素的均匀性[J].分析测试学报(Journal of Instrumental Analysis),1994,13(3):19-23.
- [26] 李国会,樊守忠.X射线荧光光谱法在标准物质均匀性检验中的应用[J].地质实验室(Geological Laboratory),1995,11(1):40-43.
- [27] 李国会.均匀性检验中用X射线计数与含量计算F值的比较[J].地质实验室(Geological Laboratory),1996,12(4):249-252.
- [28] 王晓红,王毅民,高玉淑,等.地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2010,29(6):735-741.
- [29] 夏传波,成学海.X射线荧光光谱法在电气石标准物质均匀性检验中的应用[J].化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage),2016,25(1):1-4.
- [30] 杨丽华.铬铁矿和超基性岩标准样品的制备[J].西北地质科学(Northwest Geoscience),1981(3):85-92.
- [31] 谢学锦,李连仲,鄯明才,等.八个GSD地球化学水系沉积物标准参考样品的首批可用值(1981)[J].物探与化探(Geophysical and Geochemical Exploration),1982(5):303-319.
- [32] 地球化学标准参考样研究组.地球化学标准参考样的研制与分析方法 GSR 1-8,GSS 1-8,GSD 9-12[M].北京:地质出版社,1987:8-10.
- [33] CHEN Guo-fang,WANG Ji-wu.The preparation of marine geological certified reference materials-polymetallic nodule GSPN-1 and marine sediment GSMS-1 from the central pacific ocean[J].Geostandards Newsletter,1998,22(1):119-125.
- [34] WANG Yi-min,LUO Dai-hong,GAO Yu-shu,et al.A preliminary study on the preparation of four Pacific Ocean polymetallic nodule and sediment reference materials: GSPN-2, GSPN-3, GSMS-2 and GSMS-3 [J]. Geostandards Newsletter,1998,22(2):247-255.
- [35] 王毅民,李家熙,高玉淑,等.太平洋多金属结核及沉积物标准物质研制[J].地球学报(Acta Geoscientica Sinica),1998,19(3):298-307.
- [36] 李保民.环境土壤标准物质的研究与制备[J].环境科学(Journal of Environmental Sciences),1994,15(1):19-24,56,92-93.
- [37] 岩石标准物质研制小组.岩石标准物质的研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),1995,14(2):114-161.
- [38] 胡晓燕,柯瑞华,夏海池,等.铁矿石系列标准样品的研制[J].钢铁研究学报(Journal of Iron and Steel Research),1997,9(3):51-54.
- [39] 叶国森.环境背景值调查研究土壤标准物质的研制[J].矿物岩石(Journal of Mineralogy and Petrology),1997,17(4):116-120.
- [40] 王春书,顾铁新,迟清华,等.新系列岩石和水系沉积物地球化学标准物质[J].物探与化探(Geophysical and Geochemical Exploration),2000,24(4):246-249.
- [41] WANG Xiao-hong,GAO Yu-shu,WANG Yi-min,et al. Three seamount Co-rich crust reference materials: GSMC-1-3[J].Geostandards Newsletter,2003,27(3):251-257.
- [42] 王毅民,高玉淑,王晓红,等.海山富钴结壳标准物质研制[J].海洋学报(Acta Oceanologica Sinica),2007,29(2):82-91.
- [43] 吕海燕,王正方,陈维岳,等.黄海沉积物标准物质研制[J].海洋通报(Marine Science Bulletin),2004,23(5):71-76.
- [44] 冯静.稀土矿石成分分析标准物质的研制[J].化学分析

- 计量(Chemical Analysis and Meterage),2005(4):1-3,27.
- [45] 顾铁新,卜维,史长义,等.铜铅锌(银)矿石与精矿标准物质的研制[J].有色金属(Nonferrous Metals),2005,57(1):88-93.
- [46] 王毅民,高玉淑,王晓红,等.中国陆架沉积物标准物质研制[J].分析测试学报(Journal of Instrumental Analysis),2007(1):1-7.
- [47] WANG Xiao-hong, WANG Yi-min, GAO Yu-shu, et al. Preparation of five China sea and continental shelf sediment reference materials (MSCS-1-5) with ultra-fine particle size distributions[J].Geostandards and Geoanalytical Research,2009,33(3):357-368.
- [48] 王毅民,高玉淑,王晓红,等.中国海大陆架沉积物超细标准物质系列研制[J].分析化学(Chinese Journal of Analytical Chemistry),2009,37(11):1700-1705.
- [49] 王毅民,顾铁新,高玉淑,等.2009 富钴结壳铂族元素超细标准物质研制[J].分析测试学报(Journal of Instrumental Analysis),2009,28(10):1105-1110.
- [50] WANG Yi-min, WANG Xiao-hong, QU Wen-jun, et al. Platinum-group element results for two Co-rich seamount crust ultra-fine reference materials: MCPt-1 and MCPt-2[J].Geostandards and Geoanalytical Research,2011,35(3):341-352.
- [51] 程志中,顾铁新,范永贵,等.九个铁矿石标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2010,29(3):305-308.
- [52] 冯静,王瑞敏,张激光.重晶石矿石成分分析标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2010,29(2):175-178.
- [53] 黄宏库,程志中,刘妹,等.铬铁矿标准物质研制[J].化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage),2010,19(5):4-6.
- [54] 程志中,刘妹,张勤,等.水系沉积物标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2011,30(6):714-722.
- [55] 李贤珍,范攀峰,孙晓艳,等.黑钨精矿、黑钨中矿标准物质样品的制备[J].光谱实验室(Journal of Spectroscopy Laboratory),2011,28(6):3088-3093.
- [56] 程志中,刘妹,黄宏库,等.镍矿石和镍精矿标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2013,32(4):600-607.
- [57] 董高翔,储溱,肖萍,等.长江底泥国家标准物质研制[J].资源环境与工程(Resources Environment & Engineering),2013,27(6):825-830,834.
- [58] 刘妹,程志中,顾铁新,等.钨矿石与钨精矿成分分析标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2013,32(6):944-951.
- [59] 董高翔,陶德刚,夏灿,等.碳酸盐岩石国家标准物质研制[J].资源环境与工程(Resources Environment & Engineering),2014,28(1):77-88.
- [60] 洪飞,刘耀华,吕振生,等.钛铁矿化学成分标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2014,33(1):67-73.
- [61] 李明礼,多吉,邱衍卿,等.青藏地区四个盐湖表层沉积物标准物质研制[J].中国测试(China Measurement & Test),2014,40(4):51-55.
- [62] 刘琪,马玲,时晓露,等.石英岩化学成分分析标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2014,33(6):849-856.
- [63] 闵广全,张世涛,杨光,等.锆矿石和钽矿石化学成分分析标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2015,34(3):335-339.
- [64] 辛文彩,夏宁,徐磊,等.长江三角洲沉积物标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2017,36(4):388-395.
- [65] 许春雪,王亚平,张旭,等.矽线石成分分析标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2017,36(4):396-404.
- [66] 曾美云,刘金,邵鑫,等.磷矿石化学成分分析标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2017,36(6):633-640.
- [67] 赵晓亮,李志伟,王焜,等.铌钽精矿标准物质研制[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2018,37(6):687-694.
- [68] 王雪莹,王飞飞,孙效轩,等.钛矿石与钛精矿 X 射线荧光光谱分析与化学分析用标准样品的研制[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(1):21-28.
- [69] 王毅民,王晓红,高玉淑,等.中国地质标准物质制备技术与方法研究进展[J].地质通报(Geological Bulletin),2010,29(7):1090-1104.
- [70] 王毅民,王晓红,高玉淑,等.中国地质标准物质文献(1980—2010)综述[J].地质通报(Geological Bulletin),2011,30(9):1450-1461.
- [71] 才书林,郭玉林,王颜红.X 射线荧光光谱法在有色金属矿石标准物质定值分析中的应用[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),1992(3):260-264.
- [72] 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 176—2017 水泥化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [73] 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 6730.62—2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [74] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 273.11—2006 天然和人造冰晶石中硫量的测定 X 射

- 线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [75] 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.
- [76] 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 17416.2—2010 铅矿石化学分析方法 第2部分:铅量和铊量测定[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [77] 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 17606—2009 原油中硫含量的测定 能量色散 X-射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [78] 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 18882.1—2008 离子型稀土矿混合稀土氧化物 化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [79] 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 24231—2009 铬矿石 镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁和镍含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [80] 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 24519—2009 锰矿石 镁、铝、硅、磷、硫、钾、钙、钛、锰、铁、镍、铜、锌、钡和铅含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [81] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 0481.10—2011 出口矾土检验方法 第10部分:二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、五氧化二磷和二氧化钛的测定 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [82] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 0508—2010 出口石油和石油产品硫含量测定法 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [83] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 0829—1999 出口镁砂中的氧化镁、氧化硅、氧化钙、氧化铁、氧化铝、氧化锰、氧化钛的测定 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2000.
- [84] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 0832—1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2000.
- [85] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 1097—2002 出口磷矿石中五氧化二磷、氧化钙、三氧化二铁、氧化铝、氧化镁、二氧化硅和氧化钾的 X-射线荧光光谱测定方法[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [86] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 1118—2002 铬矿中铬、硅、铁、铝、镁、钙的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [87] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2638.1—2010 进出口锰矿石中锰、铁、硅、铝、钙、镁、钛、钾和磷元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [88] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2696—2010 煤灰和焦炭灰成分中主、次元素的测定 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [89] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2697—2010 进出口煤炭中硫、磷、砷和氯的测定 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [90] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2724—2010 进出口高纯石墨中硫的测定 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [91] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2763.1—2011 红土镍矿中多种成分的测定 第1部分: X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [92] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2764—2011 萤石中多种成分的测定 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [93] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2949—2011 出口滑石中二氧化硅、三氧化二铁、三氧化铝、氧化钙、氧化镁的测定 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2012.
- [94] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 3187—2012 原油中钠、镁、铝、硅、钙、钒、铁、镍、铜、铅、砷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2012.
- [95] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 3322.1—2012 进出口钛精矿化学分析方法 第1部分: 主次成分的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [96] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 4365—2015 铜精矿中铜、铅、铬、砷、银、铋、铈、铁、铝元素含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [97] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 273.11—2006 冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第11部分:X 射线荧光光谱分析法测定硫含量[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [98] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 273.14—2008 冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第14部分:X 射线荧光光谱分析法测定元素含量[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [99] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.YS/T 273.15—2012 冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第15部分:X 射线荧光光谱分析(压片)法测定元素含量[S].北京:中国标准出版社,2013.

- [100] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 575.23—2009 铝土矿石化学分析方法 第23部分:X射线荧光光谱法测定元素含量[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [101] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 703—2009 X射线荧光光谱法测定石灰石中CaO、MgO、SiO₂含量[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [102] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 703—2014 石灰石化学分析方法 元素含量的测定 X射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [103] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 820.19—2012 红土镍矿化学分析方法 第19部分:铝、铬、铁、镁、锰、镍和硅量的测定 能量色散 X射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [104] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 820.23—2012 红土镍矿化学分析方法 第23部分:钴、铁、镍、磷、氧化铝、氧化钙、氧化铬、氧化镁、氧化锰、二氧化硅和二氧化钛量的测定 波长色散 X射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [105] 中华人民共和国国土资源部.DZ/T 0279.1—2016 区域地球化学样品分析方法第1部分:三氧化二铝等24个成分量测定 粉末压片-X射线荧光光谱法[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [106] 王毅民.中国海洋地质标准物质的研制(C)//地质实验工作50周年文集.北京:地质出版社,2003:361-367.
- [107] 王毅民,王晓红,高玉淑,等.中国海及大陆架沉积物标准物质系列评介[J].中国地质(Geology in China), 2009,36(5):1145-1153.
- [108] WANG Yi-min, GAO Yu-shu, WANG Xiao-hong, et al. Investigations into the preparation of geochemical reference materials that have an ultra-fine particles size [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004, 28(1):113-122.
- [109] WANG Xiao-hong, LI Guo-hui, ZHANG Qin, et al. Determination of major, minor and trace elements in seamount phosphorite by XRF[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004, 28(1):81-88.
- [110] 王晓红,高玉淑,王毅民.超细地质标准物质及其应用[J].自然科学进展(Progress in Natural Science), 2006,16(3):309-315.
- [111] National Institute of Standards and Technology. Certificate of analysis standard reference material 2703 (sediment for solid sampling (small sample) analytical techniques[R]. 2005:1-9.
- [112] 王晓红,何红蓼,王毅民,等.超细样品的地质分析应用[J].分析测试学报(Journal of Instrumental Analysis), 2010,29(6):578-583.
- [113] 何红蓼,孙德忠.封闭酸溶-ICP-MS分析超细地质样品的条件优化[J].质谱学报(Journal of Chinese Mass Spectrometry Society), 2005,26(S):23-24.
- [114] 孙德忠,何红蓼.封闭酸溶-等离子体质谱法分析超细粒度地质样品中42个元素[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis), 2007,26(1):21-25.
- [115] 张莉娟,刘义博,李小莉,等.超细粉末压片法-X射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis), 2014,33(4):517-522.
- [116] 李小莉,安树清,徐铁民,等.超细粉末压片制样 X射线荧光光谱测定碳酸岩样品中多种元素及CO₂[J].光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2015,35(6):1741-1745.
- [117] 李小莉,吴良英,王力强,等.X射线荧光光谱法分析碳酸盐时两种制样方法的比较[J].理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis), 2016,52(6):664-668.
- [118] 曾江萍,张莉娟,李小莉,等.超细粉末压片-X射线荧光光谱法测定磷矿石中12种组分[J].冶金分析(Metallurgical Analysis), 2015,35(7):37-43.
- [119] 曾江萍,李小莉,张莉娟,等.超细粉末压片 X射线荧光光谱法分析铬铁矿中的多种元素[J].矿物学报(Acta Mineralogica Sinica), 2015,35(4):545-549.
- [120] 彭桦,罗昆义,张树洪,等.超细样品压片 X射线荧光光谱分析沙特阿拉伯磷矿中多元素含量[J].磷肥与复肥(Phosphate & Compound Fertilizer), 2018,33(7):39-42.
- [121] 刘咸德,王林.绿色分析化学技术的研究进展[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis), 2000(4):268-274.
- [122] 王毅民,顾铁新,王晓红,等.实用地质分析标准物质手册(汉-英对照)[M].2版.北京:地质出版社,2013:589.
- [123] 王晓红,王毅民,高玉淑,等.地质标准物质粒度测量与表征实践[J].岩矿测试(Rock and Mineral Analysis), 2009,28(1):5-9.
- [124] 王毅民,王晓红,高玉淑.地质标准物质粒度测量与表征的现代方法[J].地质通报(Geological Bulletin), 2009,28(1):137-145.
- [125] 王毅民,王晓红,何红蓼,等.地质标准物质的最小取样量问题[J].地质通报(Geological Bulletin), 2009,28(6):804-807.

Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in geological reference materials and standard methods

WANG Yi-ya¹, ZHANG Zhong², WANG Yi-min^{*1}, DENG Sai-wen¹, LI Song¹

- (1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: The development of reference materials required the comprehensive applications of various high-precision and high-accuracy methods, especially the homogeneity and stability test after sample grinding, and the high-precision of the analytical method. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) was the most accurate analytical method for the major and minor components of geological materials, and it was a non-polluting multi-element analysis method, so it was widely used in the development of geological reference materials and played an important role. The paper reviewed the applications of XRF in the development of geological reference materials from the aspects of sample uniformity, stability, multi-element constant value analysis and standard analysis method formulation, and also introduced the application of XRF in the formulation of national and industrial standard analysis. The paper especially introduced the important discovery of XRF in the testing of homogeneity, and the non-uniformity error of samples had become an important source of modern geological analysis error, and put forward to reduce the particle size of samples (including reference materials) from the historical evolution that the particle size of geological analysis samples decreased with the progress of analysis technology. So that it could be adapted to these techniques, such as XRF, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)/inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The paper also reviewed the research work on the development of ultra-fine reference materials and the analysis of ultra-fine samples, and briefly described the significance of the research and its possible impact on the development of the whole geological analysis. The research work of NIST in this field indicated that the development of superfine reference materials and the analysis of superfine samples would be an important direction in the development of geological analysis. There were 125 citations in the paper.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry (XRF); standard material; uniformity; stability; fixed value analysis; standard analysis method; ultra-fine standard material; ultra-fine sample analysis