

X 射线荧光光谱法同时测定矿石中铀和钍

经 辉

(广西三一 0 核地质大队, 广西 桂林 541213)

摘 要 建立了 X 射线荧光光谱法测定矿石样品中铀、钍含量的快速分析方法。采用高压粉末制样法, 对不同含量的放射性样品的压片压力、粒径、含水率、用量等处理条件进行单因素实验。在 400 MPa 压力下压制, 克服了低压制样的弊端, 制备的样片表面光滑、致密, 大幅改善了制样重现性, 有效地减少了部分基体效应, 铀校准曲线的标准偏差从 0.053% 降到 0.0071%, 钍校准曲线的标准偏差从 0.062% 降到 0.0057%。经国家一级标准物质验证, 表明方法准确、可靠, 能满足样品中铀、钍含量日常分析要求。

关键词 X 射线荧光光谱法; 同时测定; 粉末制样; 铀; 钍

中图分类号: O657.34; TH744.16 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2015)03-0034-07

Simultaneous Determination of Uranium and Thorium in Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry

JING Hui

(Nuclear Geological Brigade of Guangxi Zhuang Autonomous Region, 310, Guilin, Guangxi 541213, China)

Abstract A method for the determination of uranium and thorium in ores was established by X-ray fluorescence spectrometry. The samples were made by high pressure powder sampling preparation method. Experiment parameters, such as tablet pressure, particle size, moisture content and dosage of radioactive sample with different concentrations, were investigated through single factor tests. The samples were pressed under 400 MPa to overcome the disadvantages of low press sampling preparation method, which making the samples pressed smooth and compact. This sampling preparation method could improve obviously the reproducibility of samples, and effectively reduce the part of the matrix effect. The standard deviations of uranium and thorium in calibration curve were reduced to 0.0071% from 0.053% and to 0.0057% from 0.062%, respectively. The method was validated by the analysis of national reference materials. The results showed that the proposed method was accurate and reliable for determining uranium and thorium content in ores for daily analysis.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; simultaneous determination; powder sample preparation; uranium; thorium

0 前言

随着我国核工业的迅猛发展, 促使我国加大对

铀矿的勘探和开采, 铀矿山开采后遗留下的尾矿和废渣等形成的废石堆等放射性污染源的治理也迫在眉睫, 在铀矿勘探、开采及治理过程中, 准确分析铀

收稿日期: 2015-02-09 修回日期: 2015-04-16

作者简介: 经辉, 男, 工程师, 主要从事矿产品分析研究。E-mail: 651029465@qq.com

的含量显得尤为重要。现阶段,对于样品中铀的分析大多都采用较为传统的化学分析方法,主要分析方法有滴定法、分光光度法、激光荧光法、电化学法等^[1-2],而化学分析方法前处理复杂、工作量大,分析周期较长,污染环境,在很多情况下已不能满足工作需求。

近年来,X 射线荧光光谱法(XRF)分析在多领域开展科研与品质检验,广泛用于有色矿山、钢铁、水泥、耐火材料、不锈钢、合金等领域^[3-4],已经逐渐成为重要的分析手段。X 射线荧光光谱法分析铀方面也有相关报道,但大多对于特定岩矿类型样品,如:碳酸盐型铀矿石中铀的 X 射线荧光光谱法测定^[5]、X 射线光谱法测定含铀硅酸盐^[6]等,缺少 X 射线荧光光谱法(XRF)对放射性样品中铀、钍测定的标准方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Axios PW 4400 波长色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),其工作条件为:端窗薄铍窗铑靶 X 射线管,功率 4 kW,Super Q 4.0H 操作软件。

HMST-1-Z 型电热熔样机(成都多林电器有限责任公司),测量条件见表 1。

1.2 样品制备

将经粗碎、中碎、缩分后的样品装入样品罐中

表 1 测量条件

Table 1 Measurement conditions

元素 Elements	U	Th
测量条件 Conditions		
分析线 El line	K α	K α
分析晶体 Crystal	LiF200	LiF200
准直器 Collimator/ μm	150	150
2 θ /($^\circ$)	32.468	32.468
探测器 Detector	Hiper Scint	Hiper Scint
管压 Tube voltage/kV	60	60
管流 Pipe flow/mA	60	60
计数时间(谱峰/背景)Time/s	36/12	36/12
脉冲高度分析器(PHD)	15-80	15-80

棒磨机上研磨 6 h,过 75 μm 样筛后,称取样品约 5.2 g,置于 PVC 环内,用不锈钢样坯磨具垫底,在 400 MPa 压力下,静压 30 s 后,减压取出。试料片表面应该光滑,没有裂纹。若试料不易成型,准确称取 10 g 试样及 1 g 甲基纤维素于研钵中研磨均匀,再称取试料按上述步骤重新压制,直至达到要求为止。压制好的试样片表面干净,编号置于干燥器,防止吸潮和测量面被沾污。

1.3 标准样品的选择与制备

在含铀、钍国家标准物质中,选择国家一级铀矿石标准物质与部分含铀标准物质共 14 个一起作为标样建立工作曲线。各标准物质标号与铀、钍含量见表 2。

表 2 国家一级标准物质铀、钍含量

Table 2 Contents of uranium and thorium in national reference materials $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

序号 NO.	标准物质 Standard material	U	Th	序号 NO.	标准物质 Standard material	U	Th
1	GBW04110	285	25	8	GBW04122	66.4	29.4
2	GBW04111	788	26	9	GSR-1	18.8	54
3	GBW04112	682	11	10	GSD-11	9.1	23.3
4	GBW04115	986	313	11	GSD-2a	6.6	38
5	GBW04117	4.6	17.9	12	GSS-4	6.7	27
6	GBW04119	86.2	11.9	13	GSS-5	6.5	23
7	GBW04121	6.1	21.4	14	GBW04113	1.940	43

把已选择好的标准样品按照样片的制备方式做好后,放入干燥器中保存,在标样数据库模块中输入此标准物质标号与铀、钍含量标准值。将制备好的样片装入样品盘中按固定位置放好后,在测量模块中根据先后顺序依次测定各分析元素的 X 射线强度。待各标准样品测定完成后,对各标准物质中铀、钍元素的 X 射线强度与标准值的对应关系进行回归曲线计算,求出校准曲线常数、谱线重叠校正系数

及共存元素的影响系数。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的选取和优化

由于岩矿及土壤样品的物理状态如颗粒度、表面效应、水分含量以及分析元素化学价态不一样都会引起分析谱线位移或分析谱线改变,产生较大的基体效应,进而影响测定结果。参考 X 射线荧光光

谱法对硅酸盐^[7]、化探样品^[8]、铁矿石^[9]等分析方法,力图通过实验手段减少部分基体效应,新建分析样品中铀、钍分析方法。

2.1.1 制片方式的选择

在 X 射线荧光光谱法测定过程中,压片法的基体效应主要由试样的粒度、矿物结构引起,一定波长的谱线强度在一定范围内与粉末样品的颗粒度有关,当颗粒尺寸小到一定程度时,荧光强度开始趋于稳定,对分析结果的影响可忽略不计。加之未加入稀释剂与熔剂,不会降低分析灵敏度,分析结果能够满足一般化学分析要求,其操作简便。故采用粉末压片法建立样品中铀、钍含量分析方法。

2.1.2 样品均一性分析

XRF 法测定样品时,检测结果的准确性与样品均匀性有密切相关。土壤粒径的越小,样品越容易混合均匀,测定结果也更接近样品的真值。对同一样品经干燥处理后均匀分为 6 等份,分别过 2 000, 420, 250, 125, 100, 74 μm 筛,在压力为 400 MPa, 保压 30 s 的条件下制备样片,使用新建的方法对每一个样品进行 7 次重复测定,结果取平均值,比较样品的测试精密度。结果如图 1 所示。

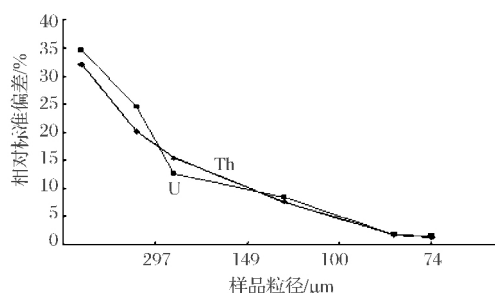


图 1 样品粒径对测试精密度的影响

Figure 1 Influence of particle size on determination results

图 1 表明检测结果的相对标准偏差随着样品粒径的减小(2 000~74 μm)而成显著降低的趋势,U, Th 含量测定的整体平均相对标准偏差由 33.3%降低到 1.39%。经过 80 μm 孔径筛处理后的样品,测定结果的相对标准偏差分别为 1.72%和 1.74%,两者间不存在显著性差异,虽然继续降低样品粒度可以使得测定精密度继续下降,但下降程度并不明显,而随着所选用的筛子孔径的减小,样品处理过程就更费时,总体上看,经过 80 μm 孔径筛处理的样品能够保证均一性,测试结果的精密度也能控制在仪器要求的范围内,因此,最终选择 80 μm 的样品粒径作为处理的条件。

2.1.3 样品水分含量分析

样品中的水分对初级 X 射线和荧光 X 射线的干扰(主要为吸收和散射效应)比较强烈,同时样品含水率的多少也能影响制备样片混匀的均一度。在 X 射线测定样品中铀、钍含量时,样品类型较多,有时样品含水率较高。为了解决样品含水率对测定结果的影响,研究了样品含水率对样品测试精密度的影响。

将经 80 μm 孔径筛后的同一样品经过充分干燥处理后分成 5 等份,按照样品中水的质量百分比为 0, 1%, 5%, 10%, 15% 比例,分别将 18 25 M $\Omega\cdot\text{cm}$ 纯水逐滴添加在样品中,所得样品,在压力为 400 MPa, 保压 30 s 的条件下制备样片,使用新建方法对每一个样品进行 7 次重复测定,结果取平均值,比较样品的测试精密度,结果如图 2 所示。

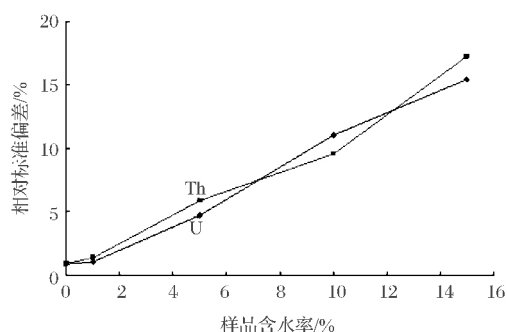


图 2 样品含水率对测试精密度的影响

Figure 2 Influence of moisture content on determination results

图 2 表明了样品含水率对测试结果的影响,随着样品含水率的增加,样品中铀、钍的检测结果相对标准偏差明显增大,铀、钍两种元素的检测平均相对标准偏差从 0.90%增大到 16.3%。因此,为了得到稳定的测试数据,在制备样片前,在样品制备过 80 μm 筛后,样品应在干燥箱中于 105 $^{\circ}\text{C}$ 充分干燥后放入干燥器中备用。

2.1.4 压片压力的影响

样品粒径减小,压片压力增大,更有利于样品样片紧密度、均匀性的提高,有效减少表面 X 射线的散射,对于降低基体效应起到重要作用。

将经过 80 μm 筛后的同一样品经过充分干燥处理后分成 5 等份,选取 100, 200, 300, 400, 500 MPa 压力下保压 30 s 的条件下制备样片,使用已新建的方法对每一个样品进行 7 次重复测定,结果取平均值,比较样品的测试精密度。比较结果如图 3 所示。

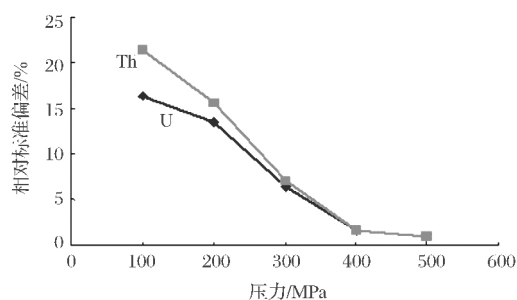


图3 压片压力对测试精密度的影响

Figure 3 Influence of tablet pressure on determination results

由图3可以看出,XRF法检测结果的相对标准偏差随着压片机压力的增大而呈现显著降低趋势,U,Th含量测定的整体平均相对标准偏差由18.9%降低到0.93%,且从100 MPa到500 MPa的结果看,两种元素的相对标准偏差降幅显著,可见,表面效应是影响X射线荧光光谱法检测的重要因素之一。由于聚乙烯样品杯在压片压力大于400 MPa时已经出现较为明显的变形,且400 MPa和500 MPa压力下的检测结果差异不大,分别为1.32%与0.94%。综合考虑选择400 MPa,保持30 s制作样品压片。

2.1.5 样品用量分析

样品粒径减小,样品称样量增大,在压力一定的情况下有利于样品压片紧密度、混合均匀度的提高,也能有效减少测量片表面对X射线的散射,对于降低基体效应起到重要作用。

对于过80 μm 筛充分干燥后的同一样品,分别称取2,3,4,5,6 g样品于400 MPa压力下保压30 s的条件下制备测量片,使用已新建的方法对每一个样品进行7次重复测定,结果取平均值,比较样品的测试精密度。结果如图4所示。

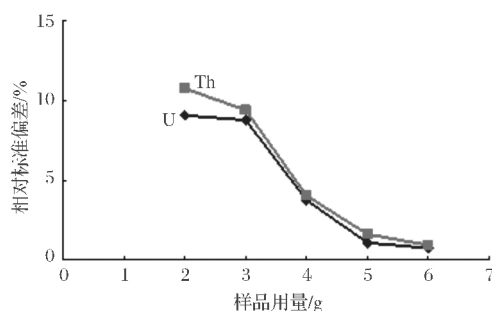


图4 样品用量对测试精密度的影响

Figure 4 Influence of sample dosage on determination results

由图4可以看出,XRF法检测结果的相对标准偏差随着样品用量的增大而呈现显著降低趋势,U,Th含量测定的整体平均相对标准偏差由9.7%降低到0.83%。当样品用量大于5 g时,相对标准偏差变化不大,在考虑到部分样品密度大的原因,因此选用5.2 g称样量作为本方法的样品用量。

2.2 方法验证

2.2.1 不同方法之间的验证

整理实验室以往含铀矿石样品,按不同地区对铀矿石进行分类,通过X射线荧光光谱法和激光荧光法、容量法对不同地区、不同岩矿类型、不同含量及多个国家标准物质中铀、钍分析结果的对比,验证所建分析方法的准确度。

选取20件铀、钍含量高低不同的样品,铀使用经典化学分析方法(激光荧光法与容量法),钍使用分光光度法进行分析,其分析结果与新建的X射线荧光光谱法的测定结果比较见表3。

由表3可知,采用化学法、X射线荧光光谱法两种分析方法,分别测定同一样品铀、钍含量时,铀测定结果的相对误差在0.35%~9.89%,钍测定结果的相对误差在0.28%~7.73%,均小于10%,都能满足化学分析要求。因此,新建方法对铀、钍测定的准确度较好,能满足日常检测样品要求。

2.2.2 国家标准样品的验证

新建方法后,选择部分未用来建立标准曲线的国家放射性标准样品来验证方法准确性,选用2个样品,经充分干燥后,同一样品制备7个压片,采用新建方法按照未知样品测定,求其平均值与标准样品标准值进行比较,铀、钍测定结果见表4。

由此可见,采用X射线荧光光谱法对放射性样品铀、钍含量的测试结果表明,方法准确度较好,对放射性样品的测定结果均在误差允许范围之内。

2.2.3 不同岩矿类型的验证

矿物效应是影响X射线荧光光谱法分析的重要因素之一,为了验证新建方法对不同岩矿类型的适用性,通过对实验室以往样品的分类整理,选择了不同岩矿种类的部分样品,通过经典方法和新建方法测定结果的比较,验证了新建方法对不同矿石类型的适用性。含铀硅酸岩中铀、钍的测定结果见表5,含铀碳酸岩中铀、钍测定结果见表6,钒铀矿中铀、钍测定结果见表7,含铀土壤中铀、钍测定结果见表8。

表 3 不同方法对同一样品中铀、钍含量的检测结果

Table 3 Comparison of analytical results of uranium and thorium by different methods $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

样品编号 Sample No.	U			Th		
	容量法 Volumetric method	X 射线荧光光谱法 X-ray fluorescence spectrometry	相对误差/% The relative error	分光光度法 Spectrophotometry	X 射线荧光光谱法 X-ray fluorescence spectrometry	相对误差/% The relative error
2014-01-1	266	257	3.38	15.8	16.2	2.53
2014-01-2	1760	1750	0.57	21.5	20.4	5.12
2014-01-3	18.2	16.4	9.89	19.4	17.9	7.73
2014-01-4	767	760	0.91	22.6	23.4	3.54
2014-01-5	155	147	5.16	58.7	57.8	1.53
2014-01-6	202	208	2.97	15.5	14.5	6.45
2014-01-7	25.4	24.5	3.54	75.4	77.1	2.25
2014-01-8	51.8	49.4	4.63	88.2	84.6	4.08
2014-01-9	54.9	54.1	1.46	100	106	6.00
2014-01-10	14.4	13.8	4.17	52.1	55.0	5.57
2014-01-11	532	548	3.01	159	160	0.63
2014-01-12	17.1	15.9	7.02	237	239	0.84
2014-01-13	154	152	1.30	143	148	3.50
2014-01-14	225	217	3.56	15.9	15.7	1.26
2014-01-15	94.9	92.8	2.21	18.8	17.9	4.79
2014-01-16	1140	1150	0.88	75.4	74.3	1.46
2014-01-17	869	872	0.35	38.7	37.5	3.10
2014-01-18	594	589	0.84	12.8	13.4	4.69
2014-01-19	554	545	1.62	72.6	72.4	0.28
2014-01-20	11.9	10.8	9.24	55.4	56.4	1.81

表 4 国家标准样品铀、钍测定结果

Table 4 Analytical results of uranium and thorium in national reference materials $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

标样号 Standard	U			Th		
	标准值 The standard value	测定值 The determination of the value	相对误差/% The relative error	标准值 The standard value	测定值 The determination of the value	相对误差/% The relative error
GBW04118	37.1	35.9	3.23	29.7	27.9	6.06
GBW04128	1190	1170	1.68	27.3	29.2	6.96

表 5 硅酸岩中铀、钍测定结果

Table 5 Analytical results of uranium and thorium in silicate rock $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

样品编号 Sample No.	U			Th		
	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error
样 1	47.4	48.5	2.32	22.3	24.1	8.07
样 2	235	240	2.13	34.1	36.4	6.74
样 3	146	152	4.11	12.4	11.9	4.03

由表 5 可以看出, X 射线荧光光谱法测定硅酸岩中铀、钍含量准确度较好, 测定结果的偏差均在 10% 之内。因此, 新建方法能够进行硅酸盐中铀、钍含量的测定。

由表 6 可以看出, X 射线荧光光谱法测定碳酸岩中铀、钍含量准确度较好, 测定结果的偏差均在

10% 之内。因此, 新建方法能够进行碳酸盐中铀、钍含量的测定。

由表 7 可以看出, X 射线荧光光谱法测定钒铀矿中铀、钍含量准确度较好, 测定结果的偏差均在 3% 之内。因此, 新建方法能够进行钒铀矿中铀、钍含量的测定。

表 6 碳酸岩中铀、钍测定结果

Table 6 Analytical results of uranium and thorium in carbonate rock $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

样品编号 Sample No.	U			Th		
	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error
样 4	21. 4	22. 3	4. 21	19. 8	17. 9	9. 60
样 5	11. 5	12. 1	5. 22	41. 5	42. 7	2. 89
样 6	99. 7	98. 4	1. 30	22. 3	23. 4	4. 93

表 7 钒铀矿中铀、钍测定结果

Table 7 Analytical results of uranium and thorium in uvanite $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

样品编号 Sample No.	U			Th		
	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error
样 7	68. 4	70. 0	2. 34	18. 7	19. 1	2. 14
样 8	148	152	2. 70	32. 5	33. 4	2. 77
样 9	24. 9	24. 2	2. 81	35. 4	36. 1	1. 98

表 8 土壤中铀、钍测定结果

Table 8 Analytical results of uranium and thorium in soil $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

样品编号 Sample No.	U			Th		
	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error	经典法 The classic method	X 射线荧光光谱法 XRF method	相对误差/% The relative error
样 10	34. 5	35. 4	2. 61	11. 5	12. 0	4. 35
样 11	29. 4	28. 7	2. 38	14. 6	15. 2	4. 11
样 12	41. 6	40. 8	1. 92	16. 2	15. 3	5. 56

由表 8 可以看出,X 射线荧光光谱测定土壤中铀、钍含量准确度较好,测定结果的偏差均在 6%之内。因此,新建方法能够进行土壤中铀、钍含量的测定。

2.2.4 方法精密度实验

为了检验新建方法的稳定性,选择低、中、高 3 个不同铀、钍含量水平的标准样品,在同一制片条件下制备 11 个独立片,在分析与测量模块动态重复测量,并统计分析结果,铀精密度测试结果见表 9,钍精密度测试结果见表 10。

由表 9 可以看出,在保持统一条件下,对于不同含量的样品,铀的测试稳定性都较好,其相对标准偏差分别为 2.2%,1.5%,0.36%,能够满足分析需要。表 10 表明,在保持统一条件下,对于不同含量的样品,钍的测试稳定性都较好,其相对标准偏差分别为 4.1%,1.1%,2.4%,能够满足实验室生产需要。

2.2.5 方法检出限与测定范围实验

方法检出限按式(1)计算:

表 9 铀精密度测定结果

Table 9 Precisions test of uranium of the method $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

测定次数 Determination of times	标准样品 Standard sample		
	GBW07103	GBW04110	GBW04115
1	18. 2	284	984
2	18. 8	286	985
3	18. 4	288	981
4	18. 6	280	979
5	18. 9	281	990
6	18. 2	279	987
7	19. 3	286	982
8	18. 9	290	983
9	19. 4	276	990
10	19. 1	284	984
11	18. 7	287	982
平均值 The average value	18. 8	284	984
标准偏差 Standard deviation	0. 41	4. 28	3. 54
RSD/%	2. 2	1. 5	0. 36

表 10 钍精密度测定结果
Table 10 Precisions test of thorium
of the method $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

测定次数 Determination of times	标准样品 Standard sample		
	GBW041112	GBW071103	GBW041115
1	11.5	54.8	310
2	11.8	55.2	316
3	10.9	54.1	305
4	11.6	55.8	303
5	11.7	56.1	321
6	10.8	55.1	301
7	12.0	55.8	314
8	10.9	56.2	323
9	11.4	55.9	307
10	12.1	54.8	319
11	10.8	55.1	311
平均值 The average value	11.4	55.4	311.8
标准偏差 Standard deviation	0.46	0.62	7.42
RSD/%	4.1	1.1	2.4

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_B}{T}} \quad (1)$$

式中: L_D ——检出限; m —— $1 \mu\text{g/g}$ 元素含量的计数率, $1/[s \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})]$; I_B ——背景的计数率, $1/s$; T ——峰值和背景的总计数时间, s 。根据计算公式计算得出, 铀的测定范围为 $6 \sim 1\,940 \mu\text{g/g}$, 检出限为 $2 \mu\text{g/g}$ 。钍的测定范围为 $11 \sim 313 \mu\text{g/g}$, 检出限为 $4 \mu\text{g/g}$ 。

3 结语

采用粉末压片法处理样品, 无需复杂的化学前处理, 分析结果与经典化学分析法结果相符, 测定结果的偏差均在 10% 之内, 满足仪器测量要求。

通过对大量样品采用不同方法检测结果的验证, 保证了新建方法的准确性。验证结果表明, 新建方法在一定含量范围内, 能准确检测样品中铀、钍含量, 且具有制样简单、分析速度快、精密度好、动态线性范围(LDR)宽、不破坏样品、不受样品形态影响、测量过程自动化, 不会对环境产生污染、同时测定铀、钍含量等优点。

通过实验确定了压片制备条件。在进行样品制备前, 样品经粉碎后过 $80 \mu\text{m}$ 筛, 后于 105°C 在干燥箱中充分干燥后装入干燥器中防止样品吸水, 压片压力保持在 400 MPa , 保压时间为 30 s , 样品称样量为 5.2 g 时制备测量片能有效减少 X 射线的散射, 降低部分基体效应。

新建方法使样品中铀、钍含量测定的精密度和准确度都能达到化学分析法的要求, 说明采用 X 射线荧光光谱法测定样品中铀、钍含量的可行性。采用本法适用于多种放射性矿石样品分析, 结果能满足日常生产需要, 方法简便、快速、准确、经济。

参考文献

- [1] 刘立坤, 郭冬发, 黄秋红. 岩石矿物中铀钍的分析方法进展——非破坏分析法[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2012, 2(4):10-14.
- [2] 刘立坤, 郭冬发, 黄秋红. 岩石矿物中铀钍的分析方法进展——湿法化学法[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2012, 2(2):6-9.
- [3] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003:155-165.
- [4] 章连香, 符斌. X 射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2013, 3(3):1-7.
- [5] 任定高, 孙立梅, 谢树军, 等. 碳酸盐型铀矿石中铀的 X-射线荧光法测定[J]. 湿法冶金(*Hydrometallurgy of China*), 2010, 29(3):206-210.
- [6] 李记欣. X 射线荧光光谱法测定铀矿石中的铁、钛、钙、硫、磷、硅、铝和铀——两步校正程序初探[J]. 分析化学(*Chinese Journal of Analytical Chemistry*), 1984, 12(3):194-197.
- [7] 刘树田, 季桂娟. 粉末压片法 X 射线荧光光谱硅酸盐分析[J]. 吉林地质(*Jilin Geology*), 1997, 16(4):70-72.
- [8] 乔鹏, 葛良全, 张庆贤, 等. X 射线荧光光谱分析法同时测定化探样品中多组分的含量[J]. 核电子学与探测技术(*Nuclear Electronics & Detection Technology*), 2011, 31(11):1295-1299.
- [9] 仵利萍, 刘卫. X 射线荧光光谱法测定铁矿石的化学成分[J]. 矿产综合利用(*Multipurpose Utilization of Mineral Resources*), 2010(3):42-45.