

熔融制样-能量色散 X 射线荧光光谱仪分析 硅酸盐中 32 种组分

李小莉¹, 谢应强², 王雪莲³, 杜雪苗¹, 杨建国², 彭 萌³

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000; 2. 昊华化工科技集团股份有限公司, 四川泸州 646000; 3. 四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心, 四川成都 610000)

摘要:为充分发挥小型实验室设备的功能, 实验采用熔融制样, 使用台式能量色散 X 射线荧光光谱仪(10 W, Rh 靶)定量分析了硅酸盐样品中的 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、SO₃、Cl、K₂O、CaO、TiO₂、V、Cr、MnO、Fe₂O₃、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、As、Ba、La、Ce、Th、U、Hf、Pb 等 32 种主、次、痕量组分。对 3 种不同的解谱方法进行比较, 确定 Na、Mg、Al、Si、P、As、Ce、Cr、Cu、Ga、La、Nb、Ni、Pb、Th、U、V、Y 选择感兴趣区解谱, 其余元素用高斯或经改进的高斯函数的最小二乘法拟合解谱。选用有代表性的多个硅酸盐类样品, 比较了理论检出限及 10 次重复测定计算 3 倍标准偏差得出的检出限, 发现以 3 倍标准偏差作为检出限再取它们的平均值则更具代表性和使用意义。各组分的检出限为 0.2~1740 μg/g。精密度试验表明, 各组分测定结果的相对标准偏差(RSD)为 0.12%~10.5%(Na 为轻元素, 由于含量低, 小能谱测定的精密度稍差); 对两个土壤标准样品进行正确度验证, 测定值与标准值一致。

关键词:能量色散 X 射线荧光光谱仪; 硅酸盐; 熔融制样; 主次组分

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)07-0029-07

近年来, 随着半导体探测器和计算机及其软件的快速发展, 能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)得到了迅速的推广和应用^[1-2]。ED-XRF 具备多元素同时分析^[3-5]、同时显示光谱图、体积小、价格便宜(同波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)比较)、功耗小的特点, 在现场和驻地地质样品和矿物样品分析中具有独特的优点^[6-8]。詹秀春^[9]利用偏振激发-能量色散 X 射线荧光光谱法快速定量分析了地质样品中 34 种元素, 在总测量时间为 600 s(每个样品)的条件下, 得到的各元素检出限达到 0.5~30 μg/g。EDXRF 一般采用直接粉末法^[6-8]或压片法^[9]制样, 而采用熔融制样, 用台式能量色散 X 射线荧光光谱仪分析硅酸盐样品中多种元素文献鲜见报道。为此作者采用 Li₂B₄O₇-LiBO₂(质量比 67:33)作混合熔剂, 加入 LiNO₃ 为氧化剂, LiBr 为脱膜剂, 熔融制作玻璃熔片, 用能量色散 X 射线荧光光谱仪对硅酸盐类岩石、水系沉积物、土壤等样品中 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、SO₃、Cl、K₂O、CaO、TiO₂、V、Cr、MnO、Fe₂O₃、Co、Ni、

Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、As、Ba、La、Ce、Th、U、Hf、Pb 等 32 种组分进行分析, 分析结果的精密度和正确度与化学法完全一致。

1 实验部分

1.1 仪器配置

Epsilon4 型能量色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司), Rh 靶铍窗(50 μm)侧窗 X 射线管, 最大功率 10 W, 最高激发电压 50 kV, 2000 μA(Max); 高分辨硅漂移探测器(分辨率 135 eV); 氦冲洗系统(软件控制); 10 位自动进样器。

1.2 光谱仪结构和测量条件

实验用能量色散 X 射线荧光光谱仪结构示意图见图 1。

从图 1 能量色散 X 射线荧光光谱仪的结构示意图可知: 由 X 射线管产生的初级 X 射线激发样品, 由样品产生的 X 射线进入半导体探测器进行光电转换, 即把光信号转换成电脉冲, 经放大器放大进入多道脉冲幅度分析器, 然后取出计数, 并显示光谱

收稿日期: 2018-12-26

作者简介: 李小莉(1974—), 女, 教授级高工, 硕士, 主要从事 X 射线荧光光谱分析工作; E-mail: zanghonghua97@qq.com

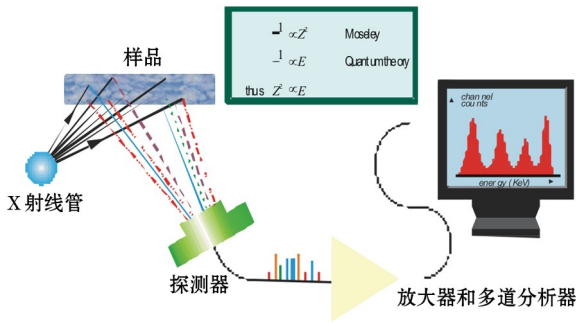


图 1 能量色散 X 射线光谱仪结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of energy dispersive X-ray spectrometer

图, 进行定量和定性分析。

各元素分组最佳测量条件主要涉及管电压、管电流、滤光片和测量时间。管电压和滤光片由仪器程序推荐, 一般不用改变。管电流的选取基于在最大功率限制条件下, 取各元素具有最高含量的标准样品, 采用手动控制调节电流, 使每组测量条件下测量的死时间控制在 30%~40%。经程序优化后, 各被分析元素测量条件见表 1。

1.3 标准样品的选择和制备

选用岩石标样 GBW07103~GBW07108, 水系沉积物标样 GBW07308、GBW07312、GBW07364,

表 1 分析元素的测量条件

Table 1 Measuring conditions of analyzed element

分组 Group	分析元素谱线 Analytical line	管电压 Tube voltage/kV	管电流 Tube current/ μ A	测量时间 Measuring time/s	管过滤片 Tube filter
1 组(F~Si)	NaK α , MgK α , AlK α , SiK α	5	2000	600	None
2 组(Cl~V)	CaK α , KK α , TiK α , PK α , SK α , Cl K α , VK α	12	833	300	
3 组(Cr~Co)	CrK α , MnK α , FeK α , CoK α	20	500	300	Al-50
4 组(Ni~Nb)	Ni K α , CuK α , ZnK α , GaK α	50	6	300	Al-200
	AsK α , BrK α , RbK α , SrK α	50	6	300	Cu-300
	YK α , ZrK α , NbK α , BaLa	50	6	300	Cu-300
	LaLa, CeLa, ThLa, ULa	50	6	300	Cu-300

注: 第 1 组光路为氦气外, 其余组都为空气; BiLa、BrK α 为干扰元素。

土壤标样 GBW07401、GBW07405、GBW07407、GBW07449~GBW07451 共 15 个标样。标样中各组分既有足够宽的含量范围, 又有适当的含量梯度。硅酸盐样品中各组分的含量范围见表 2。

1.4 样品制备

称取在 650 $^{\circ}$ C 灼烧过的 (10.000 \pm 0.0005) g Li₂B₄O₇-LiBO₂ 混合熔剂 ($m : m = 67 : 33$) 和在 105 $^{\circ}$ C 烘干过的 (1.0000 \pm 0.0002) g 样品于铂铑合金坩埚 (95% Pt-5% Au) 内, 滴加 2 滴饱和 LiNO₃ 溶液, 1 滴 500 g/L LiBr 溶液, 将铂金坩埚转移至熔样机中进行自动熔融。

1.5 谱线重叠干扰和基体效应校正

标准样品测量后, 打开标准样品图标, 选择某个标准样品, 打开其图谱。图谱上显示该分析元素的分析谱峰和存在的元素干扰峰。利用仪器软件可扣除谱线重叠干扰元素。

使用熔融玻璃片制样虽然消除了粒度、矿物效应和减少了基体效应, 但由于校准样品中组分的含量变化很大, 仍需进行基体效应校正并扣除谱线重叠干扰。仪器配备的 1.0.B 软件所用的综合数学校正公式为:

表 2 校准样品中各组分的含量范围

Table 2 Content range of each components in calibration samples

组分 Component	含量范围 Content range	组分 Component	含量范围 Content range
Na ₂ O	0.061~8.99	Ni	2.3~276
MgO	0.082~7.77	Cu	2.2~1230
Al ₂ O ₃	3.52~29.35	Zn	20~680
SiO ₂	15.06~90.36	Ga	5.3~39
P ₂ O ₅	0.031~0.946	As	0.7~412
SO ₃	0.0125~6.75	Rb	16~466
Cl	24~6300	Sr	24~1100
K ₂ O	0.15~5.01	Y	1.9~62
CaO	0.10~35.67	Zr	62~490
TiO ₂	0.252~3.37	Nb	4.5~685
V	24~245	Pb	7.0~552
Cr	3.6~410	La	21~62
MnO	0.02~0.23	Ce	25~108
Fe ₂ O ₃	2.14~18.76	Th	1.9~54
Ba	120~1140	U	0.4~18
Co	3.4~97	Hf	1.8~28

注: Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、SO₃、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 的含量单位为%, 其余组分单位为 mg/kg。

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j \neq i}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j) \quad (1)$$

式中: C_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 为元素 i 的校准曲线截距; 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 计数率(或与内标线的强度比值); Z_j 为共存元素的含量; N 为共存元素的数目; α_{ij} 为校正基体效应的因子; i 为分析元素; j 为共存元素。

2 结果与讨论

2.1 解谱和校准曲线

为了获取待测元素的特征 X 射线荧光光谱的峰面积或谱峰高的净强度, 需要对测得的谱图进行处理。谱图处理的结果直接影响定性和定量分析结果的质量。

谱峰的处理方法有 3 种。第 1 种是设置感兴趣区, 并对感兴趣区内图谱进行积分。当待测元素含量很低而又相邻于含量较高元素一侧时, 设置感兴

趣区, 通常能获得较理想的结果^[10]。它的设置很简单, 通常取特征谱半高宽的两侧内的谱, 即在低能区设起始道(能量), 在高能一侧设置终止道(能量), 然后对该能量区间的计数或计数率进行加和。第 2 种是运用纯元素标准谱最小二乘法拟合。第 3 种是应用高斯或经改进的高斯函数的最小二乘法拟合。根据上述解谱原则, 以 Al 为例, 首先使用高斯函数最小二乘法对 Al 图谱进行拟合, 但计算的校准曲线点较分散, 改用感兴趣区法进行解谱。在其他条件完全相同的条件下, 用感兴趣区法进行解谱, Al_2O_3 校准曲线的线性相关系数为 0.999876, 而使用高斯函数最小二乘法解谱, Al_2O_3 校准曲线的线性相关系数为 0.987945, 见图 2、图 3。其原因可能是因硅酸盐样品中 Al 和 Si 元素相邻, 且 Si 含量高, Si 对 Al 谱线重叠所致。根据解谱后校准曲线的线性, 实验确定 Na、Mg、Al、Si、P、As、Ce、Cr、Cu、Ga、La、Nb、Ni、Pb、Th、U、V、Y 选择感兴趣区解谱, 其余元素用高斯或经改进的高斯函数的最小二乘法拟合解谱。

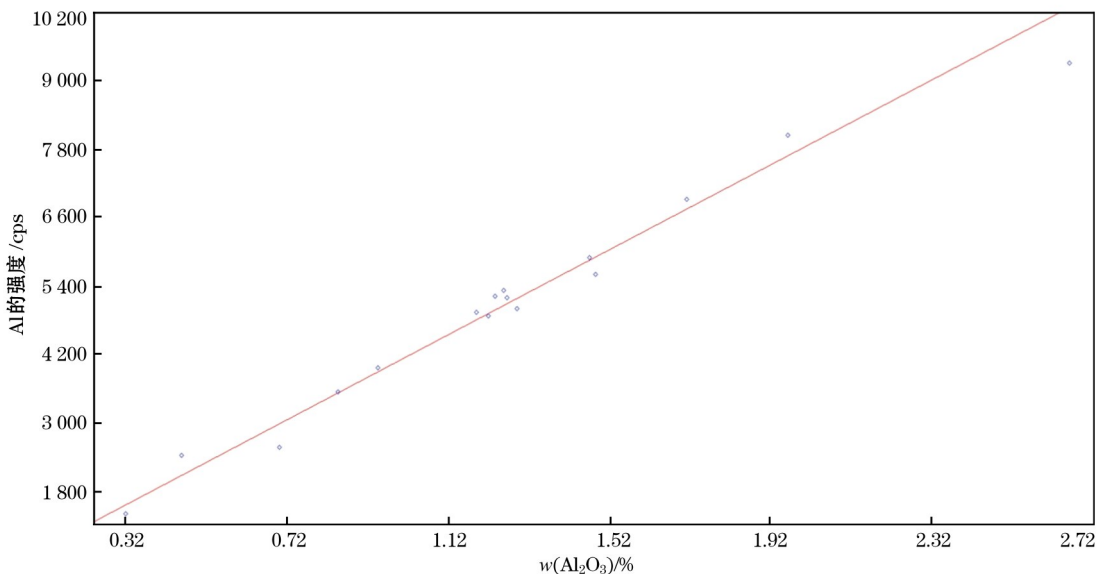


图 2 使用高斯最小二乘法拟合解谱 Al_2O_3 的校准曲线

Fig. 2 Calibration curve of Al_2O_3 deconvoluted with Gaussian function

2.2 检出限

检出限(L_D)和样品的基体有关, 不同的样品因其成分和含量不同, 分析元素的灵敏度、散射的背景强度、谱线重叠干扰程度也会发生变化, 因而采用不同样品计算出的检出限也不同。为此使用基体成分有差别的土壤标样 GBW07401 和 GBW07407, 用检出限计算公式(式 2)计算理论检出限, 同时将这两个土壤标样每个重复测量 10 次, 计算各组分测定结果的标准偏差(SD), 并以 3 倍标准偏差作为检出

限。采用这两种方法计算出的检出限见表 3。

$$L_D = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中: S 为灵敏度, cps/($\mu\text{g/g}$); R_b 为背景计数率; t_b 为活时间。

由表 3 可见, 用 3 倍标准偏差计算所得检出限, 除个别组分外, 均大于用检出限公式计算的检出限。也就是说, 用理论公式计算出的检出限普遍偏低。因此建议选用有代表性的多个硅酸盐类样品, 用该

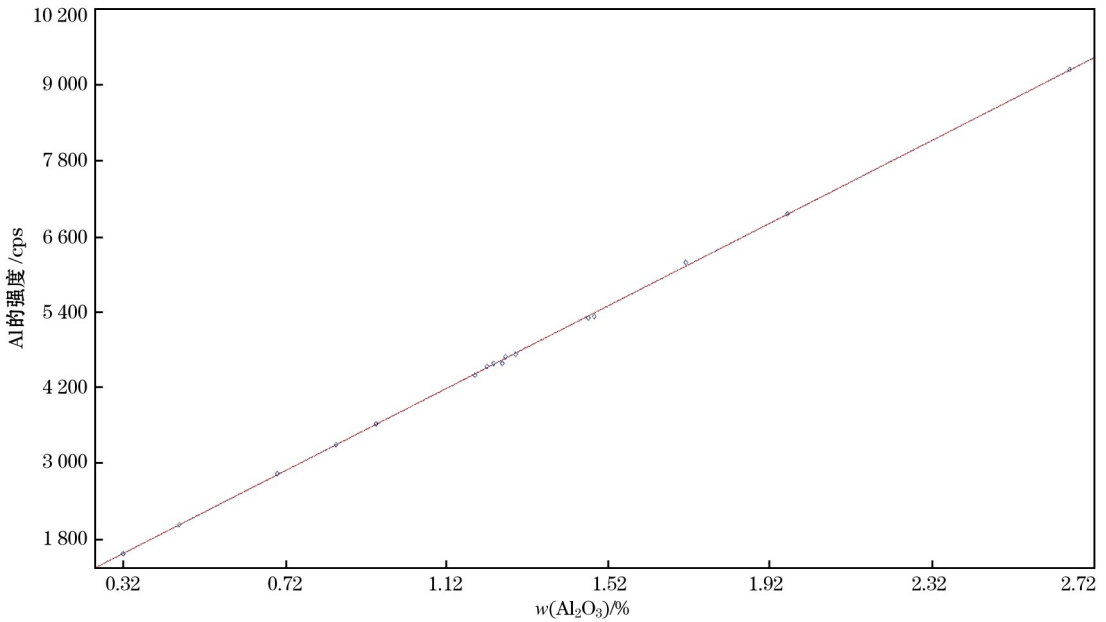


图3 使用感兴趣区解谱 Al₂O₃ 的校准曲线

Fig. 3 Calibration curve of Al₂O₃ deconvoluted with the region of interest (ROI)

表3 理论检出限和计算检出限的比较

Table 3 Comparison of the theory L_D and the calculated L_D

mg/kg

组分 Component	GBW07401		GBW07407		组分 Component	GBW07401		GBW07407	
	L_D	3SD	L_D	3SD		L_D	3SD	L_D	3SD
Na ₂ O	30	870	26	1350	Zn	1.2	4.6	1.3	2.5
MgO	100	240	140	270	Ga	3.4	1.3	1.6	0.3
Al ₂ O ₃	400	810	300	330	As	4.8	5.0	5.5	0.7
SiO ₂	88	1740	52	240	Rb	2.7	4.8	0.7	6.2
P ₂ O ₅	82	240	200	290	Sr	1.2	14	2.1	1.6
SO ₃	100	270	200	460	Y	2.9	4.0	2.1	0.2
Cl	14	97.4	13	116	Zr	1.6	2.0	1.5	2.6
K ₂ O	20	90	23	30	Nb	2.4	2.5	1.9	3.3
CaO	14	90	15	30	Ba	38.7	97.3	8.6	131
TiO ₂	11	30	14	90	Pb	0.8	4.6	0.4	3.1
V	6.7	5.0	9.4	10.9	La	11	3.5	13	0.2
Cr	3.3	38.4	4.3	57.3	Ce	7.1	10.0	5.5	11.6
MnO	4	90	4.9	12	Th	0.3	2.3	0.1	1.9
Fe ₂ O ₃	4	90	5.3	90	U	0.3	1.6	0.2	1.5
Ni	1.3	2.5	1.9	3.2	Co	0.3	3.0	0.5	3.6
Cu	1.3	2.5	1.3	0.9	Hf	3.0	0.5	3.6	0.3

程序的测量条件对每个标样重复测定 10 次,取其标准偏差的 3 倍作为检出限,再取它们的平均值,则更具代表性和使用意义。

2.3 方法的精密度

取土壤样品 GBW07405 按照实验方法熔融制备 6 个玻璃片,用编制好的测量程序进行分析,统计结果示于表 4。表 4 结果表明,各组分测定结果的相

对标准偏差 (RSD) 为 0.12% ~ 10.5% (Na₂O 的 RSD 为 29.4%,可能是因为小能谱功率低,且 Na 轻元素荧光产额低,含量低,因此 Na 的精密度差)。

2.4 方法的正确度

利用汇编好的定量校准程序,测量未参加回归的土壤标准样品 GBW07362 和 GBW07385,结果见表 5。表 5 结果表明,测定值与标准值符合。

表 4 土壤样品的精密度试验结果

Table 4 Precision test results of soil samples

组分 Component	标准值* Standard	平均值* Average	RSD/ %	组分 Component	标准值* Standard	平均值* Average	RSD/ %
Na ₂ O	0.12	0.11	29.4	Zn	494	484	4.8
MgO	0.61	0.58	2.1	Ga	32	33	1.8
Al ₂ O ₃	21.58	21.26	0.96	As	412	409	0.55
SiO ₂	52.57	51.72	0.78	Rb	117	116	3.9
P ₂ O ₅	0.069	0.086	10.5	Sr	42	45	0.23
SO ₃	0.10	0.30	1.9	Y	21	17	4.0
Cl	76	90	10.3	Zr	272	271	0.84
K ₂ O	1.50	1.55	0.58	Nb	23	20	5.3
CaO	0.10	0.07	2.8	Ba	296	280	1.4
TiO ₂	1.63	1.02	0.12	Pb	552	560	1.1
V	166	151	4.7	La	36	40	0.4
Cr	118	126	1.7	Ce	91	118	5.3
MnO	0.18	0.18	0.56	Th	23	22	1.5
Fe ₂ O ₃	12.62	12.61	0.54	U	6.5	5.1	2.4
Ni	40	44	2.3	Co	12	15	3.4
Cu	144	127	3.4	Hf	8.1	6.5	5.7

注: * Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、SO₃、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 的含量单位为%, 其余组分的单位为 mg/kg。

表 5 硅酸盐样品的分析结果对照

Table 5 Comparison results of silicate samples

组分 Component	GBW07385		GBW07362		组分 Component	GBW07385		GBW07362	
	标准值 Standard	测定值 Found	标准值 Standard	测定值 Found		标准值 Standard	测定值 Found	标准值 Standard	测定值 Found
Na ₂ O	1.32	1.25	0.83	0.98	Zn	96	95	74	70
MgO	2.17	2.14	2.34	2.28	Ga	18	18	17	15
Al ₂ O ₃	13.24	13.40	11.25	11.26	As	9.3	9.9	7.7	4.7
SiO ₂	63.16	63.49	66.02	66.03	Rb	105	106	121	122
P ₂ O ₅	0.25	0.25	0.09	0.077	Sr	132	133	117	115
SO ₃	0.066	0.062	0.20	0.17	Y	28	28	34	33
Cl	106	100	758	798	Zr	235	237	275	285
K ₂ O	2.31	2.33	2.41	2.40	Nb	18.2	18	15	14
CaO	3.13	3.17	3.82	3.79	Ba	506	509	567	596
TiO ₂	0.89	0.91	0.88	0.89	Pb	32	29	19	17
V	105	105	120	110	La	41	38	45	39
Cr	80	79	79	78	Ce	78	82	90	77
MnO	0.098	0.099	0.1	0.1	Th	12.9	15.0	15	14
Fe ₂ O ₃	5.44	5.51	6.31	6.33	U	2.6	2.0	3.5	3.7
Ni	38	35	70	68.5	Co	16	13	20	26
Cu	35	37	43	48	Hf	6.5	7.2	7.8	8.1

注: Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、SO₃、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、Fe₂O₃ 的含量单位为%, 其余组分单位为 mg/kg。

3 结语

用混合熔剂熔融玻璃片制样, 建立了使用台式能量色散 X 射线荧光光谱仪测定硅酸盐样品中的 32 种主、次、痕量组分的方法。其分析方法的灵敏度和准确度与化学湿法及波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF) 符合。每个样品的测量时间为 25 min。

充分发挥 10 W 小型能谱实验室设备的分析功能, 其中主微量元素达到大型波长色散 X 射线荧光光谱分析能力。由于采用熔融制样, 低含量及痕量元素的灵敏度低, 在相同的测量时间下, 较大型 WDXRF 分析能力稍差, 低含量 Na 的分析结果误差较大, 对低含量重元素分析误差较大。本法可用于岩石、水系沉积物和土壤样品中多元素分析。

参考文献:

- [1] 吉昂, 李国会, 张华. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪应用现状和进展[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 451-462. JI Ang, LI Guo-hui, ZHANG Hua. Application and development of high energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(6): 451-462.
- [2] 杨明太, 唐慧. 能量色散 X 射线荧光光谱仪现状及其发展趋势[J]. 核电子学与探测技术, 2011, 31(12): 1307-1311. YANG Ming-tai, TANG Hui. The actualities and trend of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2011, 31(12): 1307-1311.
- [3] 王祎亚, 詹秀春, 刘以建, 等. 偏振能量色散 X 射线荧光光谱法测定地质样品中 18 种元素[J]. 分析实验室, 2009, 28(9): 90-94. WANG Yi-ya, ZHAN Xiu-chun, LIU Yi-jian, et al. Determination of 18 elements in geological samples by polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(9): 90-94.
- [4] 樊守忠, 张勤, 李国会, 等. 偏振能量色散 X 射线荧光光谱法测定水系沉积物和土壤样品中多种组分[J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 27-31. FAN Shou-zhong, ZHANG Qin, LI Guo-hui, et al. Determination of multi-element in sediment and soil samples by polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(6): 27-31.
- [5] 戴礼洪, 刘潇威, 王迪, 等. 偏振能量色散 X 射线荧光光谱法在土壤环境监测中的应用[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 836-841. DAI Li-hong, LIU Xiao-wei, WANG Di, et al. Application of polarized energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry in soil environmental determination[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(2): 836-841.
- [6] 龙昌玉, 李小莉, 张勤, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱仪现场快速测定多金属矿中 17 种组分[J]. 岩矿测试, 2010(3): 313-315. LONG Chang-yu, LI Xiao-li, ZHANG Qin, et al. Onsite determination of 17 components in polymetallic ore by energy X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010(3): 313-315.
- [7] 詹秀春, 樊兴涛, 李迎春, 等. 直接粉末制样-小型偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱法分析地质样品中多元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 501-506. ZHAN Xiu-chun, FAN Xing-tao, LI Ying-chun, et al. Multi-element determination in geological materials by bench-top polarized energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry coupled with directly pressed powder sample preparation technique[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(6): 501-506.
- [8] 龚仓. 直接粉末进样-能量色散 X 射线荧光光谱法测定地质样品中多种组分[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 21-28. GONG Cang. Determination of multi-components in geological samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry coupled with direct powder introduction[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 21-28.
- [9] 詹秀春, 罗立强. 偏振激发-能量色散 X 射线荧光光谱法快速分析地质样品中 34 种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 34(4): 804-807. ZHAN Xiu-chun, LUO Li-qiang. Rapid multi-element analysis of geological samples by energy X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 34(4): 804-807.
- [10] 吉昂, 卓尚君, 李国会. 能量色散 X 射线荧光光谱[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 120.

Determination of thirty-two components in silicate by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with fusion sample preparation

LI Xiao-li¹, XIE Ying-qiang², WANG Xue-lian³, DU Xue-miao¹
YANG Jian-guo², PENG Meng³

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. Haohua Chemical Science & Technology Corp., Ltd., Luzhou 646000, China; 3. Chengdu Analytical & Testing Center, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610000, China)

Abstract: In order to give full play to the functions of small laboratory instrument, 32 major, minor, trace

components in silicate sample (including Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl , K_2O , CaO , TiO_2 , V , Cr , MnO , Fe_2O_3 , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Rb , Sr , Y , Zr , Nb , As , Ba , La , Ce , Th , U , Hf and Pb) were quantitatively analyzed using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF). The sample was prepared by fusion sample preparation. The optimization of analysis conditions for elements was focused. Moreover, three different spectrum unfolding methods were compared. The region of interest was selected for spectrum unfolding for Na , Mg , Al , Si , P , As , Ce , Cr , Cu , Ga , La , Nb , Ni , Pb , Th , U , V and Y , while the least squares fitting of Gaussian function or modified Gaussian function was selected for other elements. Several representative silicate samples were used to compare the theoretical detection limit and the detection limit calculated using three times of standard deviation ($n=10$). It was found that the average of detection limits calculated using three times of standard deviation was more representative and meaningful for use. The detection limits of components ranged from $0.2 \mu\text{g/g}$ to $1740 \mu\text{g/g}$. The precision tests indicated that the relative standard deviations (RSD) were between 0.12% and 10.5% (Na belonged to light element. The determination precision of small energy spectrometry was poor due to low content). Two certified reference materials of soil were used for accuracy verification, and the found results were consistent with the certified values.

Key words: energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDXRF); silicate; fusion sample preparation; major and minor component