

文章编号: 0254 - 5357(2013)06 - 0903 - 06

偏振能量色散 X 射线荧光光谱法测定硫化物矿石中的铜铅锌

蒯丽君, 詹秀春*, 樊兴涛, 温宏利, 袁继海
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: X 射线荧光光谱法用于分析矿石主成分的常规制样方法有粉末压片法与玻璃熔融法, 但分析硫含量高的地质样品时, 前者存在矿物效应和粒度效应问题、后者可能腐蚀贵金属坩埚。为满足矿产勘查的需要, 急需一种适应于硫化物矿石主成分分析的制样方法。本文建立了一种硝酸 + 氢氟酸封闭消解试样, 标准溶液校准, 偏振能量色散 X 射线荧光光谱(PE - EDXRF)同时测定硫化物样品中铜、铅、锌三种元素的分析方法。用 GBW 07162 ~ GBW 07168 等 7 种矿石国家一级标准物质进行精密度和准确度实验。结果表明, 当样品中铜、铅、锌元素含量大于 1% 时, 几乎所有样品中的铜、铅、锌元素的精密度(RSD, $n=6$)优于 5%, 检测结果与标准值一致性良好。本方法通过样品消解、直接液体进样等技术的应用, 消除了粒度效应和矿物效应等基体效应对分析结果的影响, 解决了因缺乏基体匹配的标准物质而造成的含量校准的问题, 使 PE - EDXRF 技术可以在硫化物矿石分析中得到比较方便的应用。这种分析方法为实验室矿石分析提供了新手段, 也为野外现场 PE - EDXRF 分析高矿化度样品提供了新途径。

关键词: 硫化物矿石; 铜; 铅; 锌; 偏振能量色散 X 射线荧光光谱法; 溶液法; 酸消解
中图分类号: P578.2; O657.34 **文献标识码:** A



现代实验室以电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP - AES)与 X 射线荧光光谱(XRF)三大技术手段为地质样品元素分析的主要支撑技术^[1], 但在矿石分析, 特别是矿石主成分分析方面, 这些仪器的运用仍然存在很多难点。ICP - MS 不适合主成分元素的分析; ICP - AES 已在矿石主成分分析中有所应用^[2], 但技术方法还不完善。XRF 技术具有无损分析、制样简单、多元素同时测定、重现性好、准确度高等优点, 自 20 世纪 80 年代初即成为国内外广泛采用的地质样品中主成分快速分析的主要方法^[3-5], 在铁矿石^[6-10]、铬铁矿^[11]、钨矿石^[12]、锰矿石^[13-14]、锌精矿^[15]、铜精矿^[16]等方面也已有应用。XRF 技术先后发展了波长色散 X 射线荧光光谱法(WD - XRF)、能量色散 X 射线荧光光谱法(ED - XRF)与

偏振能量色散 X 射线荧光光谱法(PE - EDXRF)^[17-20]。其中 ED - XRF 已成为勘查找矿现场主要的分析技术手段, 但是由于缺少基体匹配的标准物质等原因, 用于分析矿化度高的样品面临很大问题。PE - EDXRF 因其独特的 X 光管 - 二次靶 - 样品相互垂直的几何构成, 可实现感兴趣元素的选择性激发及探测, 与 WD - XRF 技术相比具有更低的运行成本, 而与常规的 ED - XRF 技术相比具有更低的元素检出限, 并逐渐成为实验室及野外勘探、化探现场数据支持的重要手段^[21]。

对于硫化物矿石的分析, 采用 XRF 技术只有少数报道^[22-23]。这是由于硫及重金属对铂金坩埚存在严重的腐蚀作用, 使玻璃熔片制样技术的应用受到制约; 而采用粉末压片制样技术进行分析时, 存在矿物效应、粒度效应等难以克服的问题。徐君铨

收稿日期: 2013 - 04 - 11; 接受日期: 2013 - 05 - 14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41203022); 中国地质大调查项目(1212011120276)

作者简介: 蒯丽君, 硕士, 分析化学专业。E-mail: kuailijun0608@126.com。

通讯作者: 詹秀春, 研究员, 从事 X 射线荧光光谱与激光剥蚀 - 电感耦合等离子体质谱应用研究。

E-mail: zhanxiuchun2012@126.com。

等^[24]选用盐酸-硝酸消解铅锌矿,添加一定比例的氯化钠+盐酸混合溶液作为稀释-络合液,以 WD-XRF 分析了铅锌铁铜。符斌等^[25]通过盐酸与硝酸消解锌精矿与铅锌矿样品,添加内标元素并以柠檬酸钠-EDTA 络合-缓冲混合溶液定容,然后在分取液中加入琼脂糖制备成凝胶,采用 WD-XRF 法分析了铅锌铁。这种制样方法既具有溶液法的优点又具有固体法的优点,且避免了两者固有的缺点。Zhang 等^[26]同样采用凝胶的制样方法,WD-XRF 法分析了锌精矿中高含量的铅锌铁。

本文从丰富实验室矿石分析方法、解决现场高矿化度样品分析困难两方面考虑,开展了硫化物矿石的 PE-EDXRF 分析方法研究工作。由于 PE-EDXRF 技术中照射在样品上的 X 射线功率低,样品不会因受热产生气泡、样品盒底膜不会因辐照而破裂等原因,采用溶液法制备样品,建立了重点矿物的实验室和现场分析技术,可以满足当前找矿突破战略行动计划项目实施的需要。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X-Lab 2000 偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪(德国 Spectro 公司)。仪器配备:端窗钨靶(最大功率 400 W),具备钛、铝、钡、钼、钴、高定向热解石墨(HOPG)、Al₂O₃、碳化硼(B₄C)等 8 种二级靶,Si(Li)探测器,能量分辨率(5.9 keV 处)为 148 eV(1000 cps)。本实验选用钼二级靶,多道分析器选择 2048 道,测量能量范围为 0~20 keV,工作条件:管流 4.5 mA、管压 40 kV、测量时间 400 s。

1.2 标准溶液和主要试剂

铜标准溶液(5 mg/mL):10% 硝酸介质(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心产品)。

铅标准溶液(5 mg/mL):10% 硝酸介质(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心产品)。

锌标准溶液(5 mg/mL):10% 硝酸介质(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心产品)。

铜、铅、锌(银)矿石与精矿成分分析标准物质:GBW 07162(多金属贫矿石,GSO-1)、GBW 07163(多金属矿石,GSO-2)、GBW 07164(富铜银矿石,GSO-3)、GBW 07165(富铅锌矿石,GSO-4)、GBW 07166(铜精矿,GSO-5)、GBW 07167(铅精矿,GSO-6)、GBW 07168(锌精矿,GSO-7)。

缓冲-络合混合溶液:准确称取 50 g 柠檬酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),使其充分

溶解于 1000 mL 50 g/L EDTA 溶液(分析纯,北京化工厂)内,可现用现配。

硝酸(BⅧ级,北京化学试剂研究所),盐酸(BⅧ级,北京化学试剂研究所),氢氟酸(双瓶蒸馏,国家地质实验测试中心制备)。

高纯水:蒸馏水经由 Mili-Q 纯化系统纯化,电阻率为 18 MΩ·cm。

塑料样品杯:由内外套管和杯盖三部分构成,将 4 μm 厚的聚碳酸酯膜覆在外套管的顶部,然后以内套管底部向下压至内外套管底部平齐,聚碳酸酯膜形成平整的杯底,制成内径 26 mm、高度 20 mm 的样品杯,用于盛放液体样品。

1.3 校准样品制备及方法校准

1.3.1 混合标准溶液的制备

分别移取一定体积的铜、铅、锌标准溶液于洁净的聚四氟乙烯坩埚内,将坩埚放置加热板上 100~105℃ 蒸发至近干(约 0.5 mL),移取 5 mL 缓冲-络合混合溶液溶解完全,取下冷却至室温,再将溶液转移至 25 mL 聚酯塑料容量瓶内,用缓冲-络合溶液定容至 25 mL,混合均匀。共配制五份,对应标准溶液内各元素的浓度值见表 1。

表 1 标准溶液中各元素的浓度

Table 1 Concentrations of the elements in calibration standard solution

样品编号	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		
	Cu	Pb	Zn
标准溶液 1	2000	1000	200
标准溶液 2	1000	200	40
标准溶液 3	200	40	2000
标准溶液 4	40	2000	1000
标准溶液 5	0	0	0

1.3.2 铅铜锌分析谱线的选择

由于钼靶的 K α 特征谱线对铅的 L 壳层电子具有特定的选择激发效应,故一般选择钼靶作为测定铅的激发源。铅锌矿往往含有砷,As 的 K α (10.530 keV)几乎与 Pb 的 L α_1 线(10.550 keV)完全重叠,谱线干扰严重,并且相同含量的 As K α 线强度为 Pb L α_1 的 2 倍多。所以当矿石中铅的含量较低时,即使砷的含量仅仅只有 1‰,也会对 Pb L α_1 存在相当严重的干扰,影响也非常显著。为克服 As K α 对 Pb L α_1 的干扰,选择 Pb 的 L β 作为分析谱线。在测定过程中几乎不存在铜锌的干扰因素,选择其最灵敏线的 K α 作为铜锌分析谱线。

1.3.3 方法校准

以表 1 中的混合标准溶液作为校准样品。按本文 1.1 节选定的分析条件建立分析方法并对各标准溶液进行测量,采用钼靶 $K\alpha$ 线的康普顿散射作为内标校正基体效应。样品经缓冲-络合混合溶液定容后,不同样品的基体趋于一致,满足康普顿散射内标法对分析轻基体中重元素的要求。Cu、Pb、Zn 三种校准元素的标准曲线均呈现良好的线性关系,线性相关系数均 ≥ 0.9999 。

1.4 样品制备

一般地,XRF 法能够直接分析固体、液体、粉末等形态的试样^[5],定量分析结果准确度的好坏取决于样品的制备过程^[3]。分析硫化物矿石主成分,在采用压片法、熔片法制样方法进行分析均存在较大困难的前提下,溶液制样法可能提供了一种新的途径。溶液法是本身为液体状态或者通过化学手段将试样分解成均匀溶液的制样方法,这种方法能够有效地消除粉末或固体的不均匀性与粒度效应,且可直接使用标准溶液进行方法校准。

准确称取烘干后的试样 0.1000 g 于洁净的聚四氟乙烯坩埚,加少量水润湿。加入 2 mL 硝酸和 3 mL 氢氟酸,盖上盖后,放入不锈钢外套内,拧紧钢套盖。然后将其放入烘箱,在 190℃ 恒温封闭消解 48 h。待不锈钢外套冷却至室温,取出坩埚,置于可调温度的电热板上,在 150~170℃ 蒸发至无白烟冒出为止,取下稍冷,加入 5 mL 缓冲-络合溶液,溶解残渣,转入 25 mL 聚酯塑料容量瓶,采用多次少量的缓冲-络合溶液冲洗坩埚内壁,定容至 25 mL。空白与样品前处理方法相同。

1.5 样品测定

准确移取 5 mL 溶液于塑料样品杯内,盖上样品杯盖,静置在洁净干燥的滤纸面上,确认无漏液后,

放入仪器配备的样品盒容器内,然后将样品盒容器与样品杯一起放入仪器样品室内载样盘的指定位置。为防止液体意外泄漏可能对仪器的损坏,每次仅放入一个样品,并保持载样盘的 1 号位置为空。选择本文 1.3 节建立的分析方法,进行测量。

2 结果与讨论

2.1 缓冲-络合混合溶液

柠檬酸钠具有极好的溶解性能、较强的金属络合能力和良好的 pH 调节及缓冲性能^[27],在溶液 pH 值合适的范围内,具有良好的酸碱缓冲作用^[25]。柠檬酸钠与 EDTA 的混合溶液能够络合除 Li、Na、K 以外的几乎全部金属元素阳离子^[28]。配制一定浓度的混合溶液,要求既能够完全络合溶液中的所有金属离子,又能控制溶液在一定的 pH 值范围内。

假定 0.10 g 的样品全部为某金属单质,以原子量最小的 Cu 为例计算,全部被络合所需 EDTA 的质量约为 0.53 g。为了在增加取样量时保证络合保护的效果,实际配制 EDTA 溶液时,按所需量的 2~3 倍配制,即 EDTA 溶液的质量浓度确定为 50 g/L。

配制 50 g/L 的柠檬酸钠与 50 g/L EDTA 混合溶液的 pH 值能够控制在 6.4~7.0 范围内。

2.2 矿石样品封闭高温消解实验方法

探讨了三种矿石样品前处理的实验方法,具体操作步骤见图 1 所示。

方法 1:同 1.4 节硫化物样品消解步骤,如图 1 示意图的实线文本框所示步骤。

方法 2:在封闭消解之后,进行封闭提取与敞口蒸至近干(虚线文本框),之后再定容。

方法 3:称样量和加酸量比方法 1 和 2 少,其他操作同方法 2。

由以上实验步骤可以得到,方法 1 中各金属离

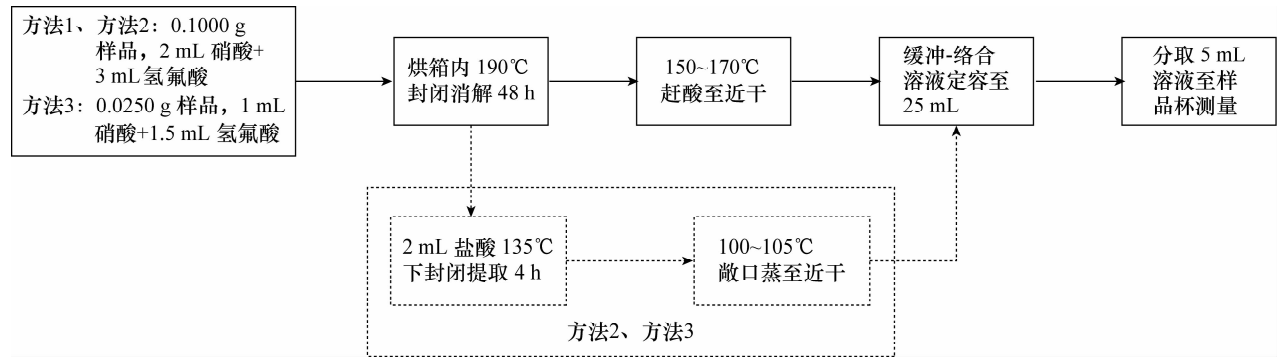


图 1 样品前处理流程图
Fig. 1 Flow diagram of sample pretreatment process

子能够在缓冲溶液环境中被螯合剂 EDTA 络合,方法 2、方法 3 的金属离子被 EDTA 络合前,与[Cl]形成简单的配位络合物,添加混合溶液后,形成比较复杂的络合物,在溶液中络合程度比较稳定。添加盐酸的封闭提取步骤,是为了更好地络合金属离子。方法 1 与方法 2 试验均被稀释了 400 倍,方法 3 稀释 1000 倍。三种矿石前处理方法均能够将矿石样品消解完全,得到澄清的溶液。将处理后得到的样品进行定容,都能够达到上机测试的要求,分析数据见表 2。

由表 2 得知,方法 1 测得金属离子含量效果最好,能够比较准确地测量含量在 1.00% 以上的元素,其次是方法 2,最后是方法 3。方法 1 与方法 2 得到的数据相差不大,由于方法 3 的稀释倍数比另外两种方法的倍数要大,无形中降低了原本能够测量元素的浓度,影响了分析精密度。本次实验选择方法 1 作为样品处理方法。

表 2 三种样品前处理方法结果比较

Table 2 Comparison of analytical results by three sample pretreatment methods

标准物质 编号	元素	w/%			
		标准值	方法 1	方法 2	方法 3
GBW 07163	Cu	1.05	1.05	1.16	1.02
	Pb	2.17	2.17	2.45	2.17
	Zn	4.26	4.28	4.42	4.10
GBW 07165	Cu	0.096	0.13	0.27	0.13
	Pb	5.13	4.69	5.58	4.93
	Zn	13.90	13.78	14.16	13.71

2.3 方法准确度与精密度

按照所建立的方法对 GBW 07162 ~ GBW 07168 处理液中 Cu、Pb、Zn 元素进行测量。对 GBW 07164 与 GBW 07167 进行六组重复取样分析,其余五种标准物质进行六组平行样品测量。

表 3 ~ 表 5 分别列出了 Cu、Pb、Zn 三种元素分析结果的平均值、平均值的不确定度(99% 置信度)及单次测量数据间的标准偏差,并列出了各元素的标准值及不确定度(99% 置信度)。其中平均值的不确定度按下式进行计算:

$$U = t_{0.01(n-1)} \cdot s / \sqrt{n}$$

式中: $t_{0.01(n-1)}$ 为 99% 的置信度、自由度为 $(n-1)$ 时 Student's 分布的 t 值, s 代表单次测量数据间的标准偏差, n 代表重复次数。

采用本方法,分析了来自四川的某铜矿石未知样,化学法得到 Cu 含量为 5.53%,本实验方法是 5.63%,相对标准偏差是 0.21% ($n=3$)。

表 3 测量元素铜的准确度与精密度

Table 3 Accuracy and precision tests for Cu

标准物质 编号	w(Cu)/%		标准偏差/%
	标准值	测量值($n=6$)	
GBW 07162	—	—	0.035
GBW 07163	—	—	0.037
GBW 07164	2.80 ± 0.09	2.70 ± 0.16	0.095
GBW 07165	0.096 ± 0.007	0.102 ± 0.016	0.010
GBW 07166	24.2 ± 0.2	24.0 ± 0.6	0.35
GBW 07167	0.028 ± 0.007	0.021 ± 0.016	0.0095
GBW 07168	0.138 ± 0.008	0.157 ± 0.051	0.031

注:“±”值为 99% 置信度下的不确定度。

表 4 测量元素铅的准确度与精密度

Table 4 Accuracy and precision tests for Pb

标准物质 编号	w(Pb)/%		标准偏差/%
	标准值	测量值($n=6$)	
GBW 07162	0.43 ± 0.02	0.48 ± 0.05	0.028
GBW 07163	2.17 ± 0.07	2.20 ± 0.09	0.056
GBW 07164	0.056 ± 0.005	0.088 ± 0.019	0.012
GBW 07165	5.13 ± 0.08	5.22 ± 0.31	0.19
GBW 07166	0.04 ± 0.005	0.002 ± 0.001	0.0007
GBW 07167	57.1 ± 0.3	56.4 ± 0.4	0.26
GBW 07168	1.44 ± 0.03	1.47 ± 0.18	0.11

注:“±”值为 99% 置信度下的不确定度。

表 5 测量元素锌的准确度与精密度

Table 5 Accuracy and precision tests for Zn

标准物质 编号	w(Zn)/%		标准偏差/%
	标准值	测量值($n=6$)	
GBW 07162	0.83 ± 0.04	0.85 ± 0.12	0.074
GBW 07163	4.26 ± 0.15	4.23 ± 0.17	0.10
GBW 07164	0.143 ± 0.006	0.172 ± 0.036	0.022
GBW 07165	13.9 ± 0.2	14.0 ± 0.6	0.37
GBW 07166	(0.057)	0.032 ± 0.009	0.0057
GBW 07167	3.3 ± 0.1	3.3 ± 0.1	0.012
GBW 07168	52.7 ± 0.3	52.2 ± 0.4	0.21

注:括号内数据表示不符合标准值要求的参考值;“±”值为 99% 置信度下的不确定度。

2.4 测量方法的合理性讨论

根据表 3 ~ 表 5 的数据,以标准值为横坐标,以样品单次测量数据间的相对标准偏差(RSD)为纵坐标作图,得到各元素浓度与测量精度的关系曲线(图 2)。由图 2 可以看出,随着元素浓度的增加,测量结果的相对标准偏差在减小,即测量精密度在增

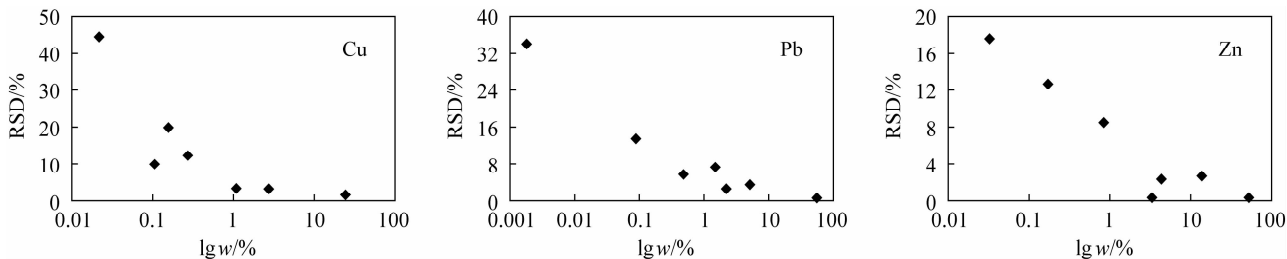


图 2 Cu、Pb、Zn 元素含量与测量精密度的关系

Fig. 2 Relationship between measurement concentration and precision of Cu, Pb, Zn

加,当含量超过 1% 时,几乎所有样品中各元素的 RSD 值均优于 5%。实际上,由于样品处理过程使稀释倍数达到 400 倍,1% 含量的元素在测试溶液中的浓度为 25 $\mu\text{g/mL}$ 。当元素含量更低时,由于在溶液中的浓度偏低,将难以得到更高的分析精度。从这个角度来看,本方法适合于硫化物矿石中 Cu、Pb、Zn 含量高于 1% 的元素分析。

从测量值与标准值的比较看,5 种样品的 Cu 测量值均与标准值吻合,6 种样品的 Zn 测量值均与标准值吻合,5 种样品的 Pb 测量值与标准值吻合,另外 2 种样品因含量太低(分别为 0.056% 和 0.04%)造成结果误差大。

方法的精密度和准确度均随着元素含量的增加而有所改善,主要取决于与浓度相关的测量精度,结果是合理的。当 Cu、Pb、Zn 含量大于 1% 时,可以给出准确的结果。

3 结语

高硫含量的地质样品测定是 XRF 分析的难题之一。本文应用偏振能量色散 X 射线荧光光谱技术测定硫化物矿石中的铜铅锌,采用硝酸-氢氟酸封闭消解溶液法处理硫化物样品,解决了玻璃熔片制样技术存在的硫及重金属对铂金坩埚腐蚀作用,以及粉末压片制样技术难以克服的矿物效应、粒度效应等问题,有效地消除了粉末或固体的不均匀性与粒度效应,可以直接用标准溶液进行方法校准。方法快捷、简便、运行成本低,对仪器无污染。经硫化物矿石国家一级标准物质的验证,当 Cu、Zn 与 Pb 的主成分含量在 1% 以上时,分析结果相对标准偏差 ($\text{RSD}, n = 6$) $< 5\%$,测量值与标准值吻合较好。这种硫化物矿石样品的分析方法为实验室矿石分析提供了新手段,也对野外钻探、化探等急需现场数据支持的样品测试工作有一定的指导意义。

4 参考文献

- [1] 李冰,周剑雄,詹秀春. 无机多元素现代仪器分析技术[J]. 地质学报,2011,85(11): 1878-1916.
- [2] 马生凤,温宏利,马新荣,王蕾,巩爱华,曹亚平,屈文俊. 四酸溶样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁、铜、锌、铅等硫化物矿石中 22 个元素[J]. 矿物岩石地球化学通报,2011,30(1): 65-72.
- [3] 谢忠信. X 射线光谱分析[M]. 北京:科学出版社,1982: 249.
- [4] 特希昂 R,克莱斯 F. X 射线荧光定量分析原理[M]. 北京:冶金部钢铁研究总院,1999: 106-109.
- [5] 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.
- [6] 胥成民,刘邦杰. 铁矿的 X 射线荧光光谱分析[J]. 理化检验(化学分册),1999,35(2): 61-62.
- [7] 李升,李锦光. X 射线荧光光谱-玻璃熔融制样法分析铁矿中主成分和微量成分[J]. 光谱实验室,1999,18(3): 345-347.
- [8] 王莉莉,耿玉良,王松青. 铁矿石的 X 射线荧光光谱分析[J]. 分析试验室,1988,7(8): 5.
- [9] 蒋薇. X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿成分[J]. 光谱实验室,2005,22(5): 940-942.
- [10] 张莉娟,徐铁民,李小莉,安树清,韩伟,张楠,刘义博. X 射线荧光光谱法测定富含硫砷钒铁矿石中的主微量元素[J]. 岩矿测试,2011,30(6): 772-776.
- [11] 李国会. X 射线荧光光谱法测定铬铁矿中主微量元素[J]. 岩矿测试,1999,18(2): 131-134.
- [12] 王再田,牛素琴,邓虹. XRF 光谱测定钨精矿 WO_3 (%) 简便方法[J]. 光谱学与光谱分析,1999,19(1): 93-94.
- [13] 蒋薇,刘伟. X 射线荧光光谱法测定锰矿石成分[J]. 冶金标准化与质量,2006,44(5): 10-12.
- [14] 张耀奎,支河,肖海斌,左天明,徐义仁. X 射线荧光光谱法测定锰矿石中主成分[J]. 四川地质学报,2012,32(4): 503-505.
- [15] Gyves J,李国会. X 射线荧光光谱法直接测定锌精矿中的锌铅铁和全硫[J]. 物探化探译丛,1990(5): 58-62.
- [16] 赵耀,王再田. XRF 熔融制样法测定铜精矿中的 Cu, Fe, S, Pb, Zn, As, Bi, Mo[J]. 分析试验室,1999,18(1): 19-22.

- [17] Potts P J, Webb P C, Watson J S. Silicate rock analysis by energy-dispersive X-ray fluorescence using a cobalt anode X-ray tube. Part 1. Optimisation of excitation conditions for chromium, vanadium, barium and the major elements [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1986, 1(6): 467–471.
- [18] Potts P J, Webb P C, Watson J S, Wright D W. Silicate rock analysis by energy-dispersive X-ray fluorescence using a cobalt anode X-ray tube. Part 2. Practical application and routine performance in the determination of chromium, vanadium and barium [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1987, 2(1): 67–72.
- [19] Potts P J, Webb P C, Watson J S. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of silicate rocks for major and trace elements [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1984, 13(1): 2–15.
- [20] Margolin E M, Pronin Y I, Choporov D Y, Shil'nikov A M, Komyak N I, Goganov D A, Serebryakov A S, Fed'kov E A. Some experience in using the MECA-10-44 (XR-500) X-ray fluorescence analyser for solving geological problems [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1985, 14(2): 56–61.
- [21] 樊兴涛, 李迎春, 王广, 白金峰, 姚文生, 袁继海, 詹秀春. 车载台式能量色散 X 射线荧光光谱仪在地球化学勘查现场分析中的应用 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 155–159.
- [22] 袁汉章, 吴长存, 卜赛斌, 张虎云, 许佩珍, 武清富. 铜矿选矿流程中铜、铁、硫、硅、铝、钼和钛的 X 射线荧光光谱直接测定 [J]. 分析化学, 1981, 9(2): 146–152.
- [23] 李晃, 李莉. EDXRF 测定铅烧结块的粒度效应 [J]. 湖南有色金属, 1994(10): 190.
- [24] 徐君铎, 方明渭, 董克家. 铅锌矿中铅、锌、铁、铜溶液法 X 荧光连测 [J]. 上海有色金属, 1980(21): 77–80.
- [25] 符斌, 方明渭, 周杰, 岳永平, 李华昌, 王红霞. 用于 X 射线荧光光谱分析的凝胶制样法 [J]. 冶金分析, 2002, 22(5): 6–9.
- [26] Zhang G, Hu X, Ma H. A gel sample preparation method for the analysis of zinc concentrates by WD-XRF [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(4): 348–351.
- [27] 张英, 周长民. 柠檬酸钠的特性与应用 [J]. 辽宁化工, 2007, 36(5): 350–352.
- [28] 符斌. 常用化学手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1997: 461.

Determination of Cu, Pb and Zn in Sulfide Ores by Polarized Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

KUAI Li-jun, ZHAN Xiu-chun*, FAN Xing-tao, WEN Hong-li, YUAN Ji-hai

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The traditional sample preparation methods are pressed powder pellets and glass melting to determine major components for sulfide ores by X-ray Fluorescence Spectrometry. However, for high sulfur geological samples, the preparation method of pressed powder pellet has mineralogical effects and particle size effects, and the glass melting method has the disadvantage of being corrosive to precious metal crucibles. Development of a simple sample preparation method for principal components analysis is essential to meet the requirements for exploration of mineral deposits. In this paper a method is presented to determine Cu, Pb, Zn contained in sulfide ores. This method utilizes Polarized Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (PE-EDXRF) along with nitric acid and fluoric acid digestion, and is calibrated by standard solution. The accuracy and precision of the method were examined by analyzing reference materials GBW 07162 to GBW 07168. The test results indicate that the relative standard deviations (RSD, $n=6$) of the most elemental components are less than 5%, when the concentrations of copper, zinc and lead are more than 1%. The results are in good agreement with certified values of reference materials. The impact of matrix effects such as particle size effect and mineral effect on analytical elements has been eliminated by digestion sample and direct solution inlet. The problem of calibrating concentrations that were short of standard materials has been solved with the matrix matching. The technology of PE-EDXRF provides a new means of ore analysis in the laboratory and a new technical support for PE-EDXRF field analysis for high sulfide samples.

Key words: sulfide ores; copper; lead; zinc; Polarized Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; solution method; acid digestion