修凤凤, 樊勇, 李俊雨,等. 粉末压片 – 波长色散 X 射线荧光光谱法测定金矿型构造叠加晕样品中 18 种次量元素[J]. 岩矿测试,2018,37(5):526 – 532.

XIU Feng-feng, FAN Yong, LI Jun-yu, et al. Determination of 18 Minor Elements in the Structural Superimposed Halo Samples from Gold Deposits by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed-powder Pellets[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018,37(5):526-532.
 (DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201704170061)

粉末压片 - 波长色散 X 射线荧光光谱法测定金矿型构造 叠加晕样品中 18 种次量元素

修凤凤,樊勇,李俊雨,朱义杰

(中国冶金地质总局地球物理勘查院测试中心,河北保定071051)

摘要:金矿床型构造叠加晕样品中的砷锑铋银锡钨等金属元素含量对金矿多期次多阶段成矿具有指示意 义。此类样品采集于金矿中,样品各元素含量范围大,从克吨级至百分之几,分布也不均匀。采用常规的检 测方法分析时,存在元素间干扰不易消除、记忆效应严重等问题。本文建立了粉末压片-波长色散 X 射线 荧光光谱法测定金矿型构造叠加晕样品中砷锑铋等 18 种次量元素的定量分析方法。通过研究角度扫描图, 选择了干扰少、强度高的分析线;充分混匀样品,消除了偏析效应;选用与样品基体类似的国家标准样品建立 工作曲线,通过数学校正和内标法校正了谱线重叠干扰和基体效应。方法检出限为 0.14~2.23 μg/g,精密 度(RSD,n=12)小于4%。本方法可快速、准确地测定金矿床型构造叠加晕样品中各元素的含量。

关键词:金矿床;构造叠加晕样品;粉末压片;波长色散 X 射线荧光光谱法

要点:

(1)波长色散 X 射线荧光光谱法在构造叠加晕样品分析中的应用研究很少。

(2)研究样品角度扫描图,可以选择合适的谱线进行分析,提高分析结果的准确性。

(3)建立的方法能快速、准确地测定金矿型构造叠加晕样品中各元素的含量。

中图分类号: 0657.34; 0614.123 文献标识码: B

随着金矿山的不断开采,出现了金矿资源短缺的危机。李惠等提出构造叠加晕找盲矿法,并在70 多个危机矿山中应用,取得显著的找盲矿效果,缓解 了矿山的资源危机,延长了矿山寿命,提高了矿产资 源勘查效果^[1-2]。该方法是在深入研究原生晕轴 (垂)向分带理论的基础上,提出砷、锑、铋、银、锡、钨、 钼、铜、铅、锌、钴、铬、镍、钛、钒、锰、锶、钡等元素在金 矿多期次多阶段成矿成晕中具有指示作用,对研究金 矿区域构造叠加晕规律及成矿预测具有重要意 义^[3-4]。这类样品中的各元素含量范围跨度大,从克 吨级至百分之几。目前这类样品中的 Cu、Pb、Zn、Co、 Cr、Ni、Ti、V、Mn、Sr、Ba 通常采用电感耦合等离子体 发射光谱法(ICP-OES)测定,As、Sb、Bi 通常采用氢 化物发生原子荧光光谱法测定,W、Mo 通常采用催化 波极谱法测定,Ag、Sn 通常采用交流垂直电极发射光 谱法测定。以上四种方法的检测流程均繁琐,线性范 围窄,干扰不易消除。而 X 射线荧光光谱(XRF)在 近三十年来已发展成为一种成熟的分析方法,是实 验室分析、现场分析主量、次量和痕量元素的首选方 法。其优点是操作简单,测量范围为µg/g~100% (含量),分析元素从F至U^[5-6],干扰易消除。其中 粉末压片制样 XRF 法更具有自动化程度高、样品前 处理简单、测试速度快、样品间无沾污现象等特点, 已被应用于测定铜矿石、铝土矿石、钼矿石、土壤、水

收稿日期: 2017-04-17;修回日期: 2017-12-07;接受日期: 2018-03-21

基金项目:中国冶金地质总局地球物理勘查院构造叠加晕研究项目(1401ZKZGB00001)

作者简介:修凤凤,工程师,主要从事地质实验测试研究及实验室质量管理工作。E-mail: 303551135@ qq. com。

系沉积物和岩石中的主次量成分^[7-11],而应用于金 矿样品中次量元素的测定却少有报道。

本文采用粉末压片 XRF 法测定金矿型构造叠 加晕样品中 As、Sb、Bi 等 18 种次量元素,通过研究 角度扫图,选择适当的分析谱线,结合前人的分析方 法解决了样品粒度、偏析和矿物效应的影响,同时研 究了减小谱线重叠干扰、基体效应的方法。通过采 取以上措施可快速、准确地测定金矿床型构造叠加 晕样品中各元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器及分析条件

ARL PERFORM' X4200 型波长色散 X 射线荧 光光谱仪(美国 ThermoFisher 公司),端窗铑靶 X 射 线管最大功率 4.2 kV,最大电压 70 kV,最大电流 120 mA。探测器:闪烁计数器(SC),流气正比计数 器(FPC)。测量范围⁹F~⁹²U。应用软件为 Oxsas2.3。各元素仪器分析条件见表1。

ZHY-401A 型压片机(北京众合创业科技发展 有限责任公司),最大压力40吨。

1.2 试样制备

样品经粗碎、中碎、细碎并过 200 目筛^[12],在 105℃烘箱内烘干2h。称取试样 5.0g,放入外径为 41 mm、内径为 32 mm 的模具中,在 30 吨压力下饱

表1 仪器测量条件

Table 1 Measurement conditions of elements by XRF instrument

压 30 s,压制成薄片,在样片背面用记号笔写上编号,放入干燥器中待测。

1.3 工作曲线绘制

粉末压片法分析样品的主要误差来源于制样粒 度、样品偏析、矿物和基体效应,为了减少粒度、偏 析、矿物和基体效应,建立标准曲线时应尽量选择和 待测样品在结构、矿物成分相似类型的标准样品。 要求标准样品的浓度范围要呈梯度且要有较宽的线 性范围^[13]。

选取水系沉积物成分分析标准物质7个 (GBW07310、GBW07311、GBW07312、GBW07318、 GBW07302a、GBW07305a、GBW07366);选取土壤成 分分析标准物质4个(GBW07404、GBW07405、 GBW07406、GBW07407);选取岩石成分分析标准物 质9个(GBW07103、GBW07104、GBW07105、 GBW07106、GBW07107、GBW07108、GBW07120、 GBW07121、GBW07122);选取铜铅锌(银)矿石与 精矿成分分析标准物质3个(GBW07162、 GBW07163、GBW07164);选取钼矿石与钼精矿标准 物质2个(GBW07141、GBW07142);选取银矿石中 银成分分析标准物质6个(GBW07255、GBW07256、 GBW07257、GBW07258、GBW07259、GBW07260);选 取银地质标准样品1个(GBW07209);选取国家二 级标准物质金矿石成分分析样品2个

分析线	E 4	检测器	准直器	滤光片 -	PHD(%)		电压	电流	20(0)	仪器背景(°)		
	皕14				阈值	窗口	(kV)	(mA)	$2\theta(3) =$	低端	高端	
Ag Ka _{1,2}	LiF200	SC	0.4	Cu 0.27	40	103	50	50	16.065	-0.645	0.403	
As $K\beta_{1,3}$	LiF200	SC	0.4	None	40	104	50	50	30.451	-0.450	0.440	
Ba $L\beta_1$	LiF200	FPC	0.4	Al 0.50	30	120	50	50	79.255	-0.740	1.190	
Bi $L\alpha_1$	LiF220	SC	0.4	None	40	110	50	50	47.361	-0.300	0.500	
Co Kα ₁	LiF200	FPC	0.4	None	30	120	50	50	77.827	-0.600	0.600	
$Cr K\alpha_{1,2}$	LiF200	FPC	0.4	None	30	120	50	50	69.354	-0.800	0.950	
Cu K $\alpha_{1,2}$	LiF200	SC	0.4	None	40	120	50	50	45.027	-0.723	0.838	
Mn K $\alpha_{1,2}$	LiF200	FPC	0.4	None	30	120	50	50	62.973	-0.890	0.950	
Mo Ka _{1,2}	LiF200	SC	0.4	None	59	86	50	50	20.332	-0.346	0.500	
Ni Ka _{1,2}	LiF200	SC	0.4	None	40	115	50	50	48.667	-0.445	0.654	
Pb $L\beta_1$	LiF200	SC	0.4	None	40	120	50	50	28.242	-0.745	0.560	
$Rh \ K\alpha_{com}$	LiF200	SC	0.4	Cu 0.27	40	100	50	50	26.073	0	1.700	
${\rm Sb}\ L\beta_1$	LiF200	FPC	1.00	None	55	90	30	80	106.426	-1.395	1.750	
$Sn \ L\alpha_1$	LiF200	FPC	1.00	None	55	90	30	80	126.765	0	2	
$\mathrm{Sr}\ K\alpha_1$	LiF220	SC	0.4	None	40	120	50	50	35.831	-0.677	0.725	
Ti K $\alpha_{1,2}$	LiF200	FPC	0.4	None	55	120	50	50	86.137	-0.856	0.809	
$V K \alpha_1$	LiF220	FPC	0.4	None	60	85	50	50	123.058	-0.850	0	
$W L_{\alpha_1}$	LiF200	SC	0.4	None	40	120	50	50	43.018	-0.621	0.872	
Zn K $\alpha_{1,2}$	LiF200	SC	0.4	None	40	120	50	50	41.799	-0.546	0.680	

[GBW(E)070068、GBW(E)070069]。将以上34个标准物质按试样制备方法压制成薄片,然后按所选仪器分析条件测量,绘制工作曲线。各分析元素含量的测定范围见表2。

表 2 分析元素的测量范围

Table 2 Measurement ranges of the elements

分析元素	测量范围(μg/g)	分析元素	测量范围(μg/g)
Ag	$1.00 \sim 1010$	Ni	2.00~150
As	$5.00 \sim 2800$	Pb	$5.00 \sim 21700$
Ba	$10.0 \sim 1200$	\mathbf{Sb}	$2.00 \sim 1400$
Bi	3.00 ~140	Sn	$3.00 \sim 400$
Co	$1.00 \sim 100$	Sr	$5.00 \sim 1100$
Cr	3.00 ~ 500	Ti	$50.0 \sim 14200$
Cu	$3.00 \sim 28000$	W	3.00 ~ 518
Mn	20.0~10000	Zn	$10.0 \sim 42600$
Мо	3.00 ~2200	V	5.00 ~300

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

选取3个待测样品进行角度扫描,通过研究角 度扫描图,得到各元素的谱线干扰情况,如强度、背 景等^[14-16]。选取 Ag Kα_{1.2}线可消除 Rh 的干扰;选 取 As Kβ13线可消除 Bi、W 等元素的干扰;选取 Ba Lβ₁线可消除 Sb 的干扰;选取 Bi L α_1 线可消除 Ag、 As、Ba等元素的干扰,虽Pb的干扰无法消除,但可 选择 LiF220 晶体将二者分开;选取 Co Kα1线可消除 Rh、Sr 等元素的干扰;选取 Cr Kα12线可消除 Sr 等 元素的干扰;选取 Cu Kα12线可消除 Ag、Ni、Sr 等元 素的干扰;选取 Mn Kα1,线可消除 As、Ba、Mo 等元 素的干扰;选取 Mo Kα12线可消除 Ba 等元素的干 扰;选取 Ni Kα12线可消除 Ag、Bi、Co 等元素的干 扰;选取 Pb Lβ1线可消除 As、Ba 等元素的干扰,当 Pb浓度远大于 Bi 时 Bi 的干扰可忽略不计;选取 Sb Lβ₁线可消除 Ag 等元素的干扰;选取 Sn Lα₁线可消 除 Ag 的干扰;选取 Sr Kα₁线可消除 Sn 的干扰;选取 Ti Kα_{1.2}线可消除 Ba、Bi、Cu、Pb 等元素的干扰;选取 V Kα1线可消除 Ba、Pb、Ti、W 的干扰;选取 W Lα1线 可消除 Ag、Ni、Sn、Zn 等元素的干扰;选取 Zn Kα12 线可消除 Ag、Mo、W 等元素的干扰。

2.2 样品粒度、偏析和矿物效应对测量结果的影响

本文采用粉末压片法制样,根据前人的研究,压 片法主要存在样品粒度、偏析和矿物效应对分析结 果的影响^[12-13,17]。粉末样品粒度效应是指被测量 样品中的分析元素的荧光强度变化与样品的粒度变 化有关。被分析样品的粒度越小,荧光强度越高,轻 元素尤甚。原子序数越小,对粒度越敏感;同一元素 粒度越小,制样稳定性越好。根据相关文献的研究, 本方法采用样品粒度为200目^[18]。

偏析是指组分元素在样品中分布的差异。偏析 有两种:一种是粒间偏析即粉末颗粒 A 和 B 之间混 合不均匀;另一种是元素偏析即元素分布对粒度分 布的非匀质性。本方法采用了充分多步混合和微粉 碎,故可消除偏析效应的影响^[19-20]。

矿物效应是由于矿物的化学结构或微观晶体形态不同,故含量相同的同一元素在不同的矿物中,它们的荧光强度会有很大的差异。所谓的矿物效应不单是针对矿物,在粉末压片样品的 XRF 分析中有着更广泛的含义。本方法采用在结构、矿物组成与待测样品相似的标准样品作为校准样品,从而降低矿物效应对分析结果的影响^[13]。

2.3 谱线干扰校正和基体效应

由于本方法采用粉末压片制样,基体效应是方法分析误差的主要来源,为了消除谱线重叠干扰和 由于基体效应引起的元素间的吸收和增强效应,选 用 ARL 仪器谱线重叠干扰和基体校正程序,选用 OXSAS2.3 软件中的 AI 模式可以很好地消除谱线 重叠干扰^[21]。所用的数学公式如下:

$$C_{i} = a_{0} + a_{1}I_{i} + a_{2}I_{i}^{2} + a_{3}I_{i}^{3} + \sum_{j=1}^{n} (\alpha_{j} I_{j} + \beta_{j} I_{j}^{2})$$

式中: C_i 为经校正后的待测元素的浓度; $a_0 \ a_1 \ a_2 \ a_3$ 为基本曲线的系数; I_i 为检测到的待测元素的强度; I_j 为检测到的干扰元素的强度; $\alpha_j \ \beta_j$ 为干扰元素相当于待测元素关系曲线的系数。

As、Bi、Cu、Ni、Zn、Sr、Sb、Sn、Pb 元素选用Rh K α 康普顿($\lambda = 0.0653$ nm)作内标,以强度比和浓度建 立关系进行基体效应的校正,从而消除了基体 效应^[22]。

2.4 方法技术指标

2.4.1 方法准确度和精密度

为了验证本方法结果的准确性,将本方法与常规分析方法进行比对^[23-25]。选择构造叠加晕样品四个,编号为Y41、Y42、Y43、Y44,在中国冶金地质总局第一勘查院测试中心进行方法比对实验,其中的元素Cu、Pb、Zn、Co、Cr、Ni、Ti、V、Mn、Sr、Ba采用ICP-OES法测定,As、Sb、Bi采用氢化物发生原子荧光光谱法测定,W、Mo采用催化波极谱法测定,Ag、Sn采用交流垂直电极发射光谱法测定。从表3数据可以看出,本方法与常规分析方法结果基本一致,分析方法、准确度符合行业标准DZ/T0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求,说明本方法适用于金矿型构造叠加 晕样品中As等18种元素的测定。

	5 Comparison of analytical results with Artr and onless analytical methods											
		Y41			Y42			Y43			Y44	
元素	本方法	常规方法	相对偏差	本方法	常规方法	相对偏差	本方法	常规方法	相对偏差	本方法	常规方法	相对偏差
	(µg⁄ g)	$(\mu g/g)$	(%)	(µg⁄g)	$(\mu g/g)$	(%)	(µg/g)	$(\mu g/g)$	(%)	(µg/g)	(µg⁄ g)	(%)
Ag	44.1	39.2	5.9	50.2	48.1	2.1	14.4	13.8	2.1	12.4	12.7	-1.20
As	17.8	20.4	-6.8	8.18	9.61	-8.0	12.7	14.3	-5.9	6.78	7.12	-2.45
Ba	546	564	-1.6	645	682	-2.8	712	697	1.1	3321	3301	0.30
Bi	9.21	10.2	-5.1	12.8	13.6	-3.0	8.28	9.82	-8.5	5.34	5.77	-3.87
Со	24.9	26	-2.2	17.6	19.1	-4.1	9.76	10.6	-4.1	6.29	6.19	0.80
Cr	123	118	2.1	99.4	107	-3.7	108	102	2.9	11.4	11.7	-1.30
Cu	38066	38243	-0.2	1811	1872	-1.7	428	416	1.4	2170	2155	0.35
Mn	675	708	-2.4	1231	1264	-1.3	553	586	-2.9	412	419	-0.84
Mo	48.2	46.1	2.2	68.4	62.4	4.6	51.5	54.4	-2.7	12.4	11.8	2.48
Ni	132	126	2.3	13.8	14.6	-2.8	18.9	21.4	-6.2	874	856	1.04
Pb	16405	16672	-0.8	16494	16129	1.1	200	214	-3.4	385	379	0.79
\mathbf{Sb}	212	197	3.7	39.9	42.1	-2.7	25.2	23.7	3.1	6.21	6.41	-1.58
Sn	28.2	26.5	3.1	13.3	14.9	-5.7	17.8	15.3	7.6	14.8	15.1	-1.00
\mathbf{Sr}	129	121	3.2	124	118	2.5	214	207	1.7	77.5	78.1	-0.39
Ti	2316	2386	-1.5	346	361	-2.1	1286	1264	0.9	964	956	0.42
W	750	723	1.8	116	128	-4.9	140	131	3.3	25.6	26.1	-0.97
Zn	1079	1120	-1.9	35.6	36.4	-1.1	54.7	56.9	-2.0	521	534	-1.23
V	157	148	3.0	25.0	26.0	-2.0	25.7	27.0	-2.5	64.1	64.6	-0.39

表 3 XRF 与其他测定方法比对

Table 3 Comparison of analytical results with XRF and others analytical methods

注:相对偏差=(本方法分析结果-两方法分析结果平均值)/两方法分析结果平均值×100。

选取 2 个水系沉积物国家标准样品 (GBW07311和GBW07405)用本方法进行 12 次测 定,计算得到各元素的相对标准偏差(RSD)。从 表4数据可以看出,本方法重现性良好,各元素精 密度均小于4.00%,符合 DZ/T 0130—2006 要求。

表 4 方法精密度

Table 4	Precision	tests	of	the	method

	GBW0731	1	GBW0740:	5
元素	测量平均值	RSD	测量平均值	RSD
	(µg/g)	(%)	(µg/g)	(%)
Ag	3.50	2.06	4.54	3.46
As	258	1.75	423	0.71
Ba	265	1.15	304	0.50
Bi	52.4	1.62	42.9	0.94
Co	8.19	0.75	13.6	1.47
\mathbf{Cr}	45.9	1.28	113	1.02
Cu	82.0	0.46	150	2.67
Mn	2513	0.17	1370	0.37
Mo	6.10	1.83	4.73	1.64
Ni	15.0	2.15	42.8	0.71
Pb	631	0.42	553	1.45
\mathbf{Sb}	15.5	1.98	37.1	1.48
Sn	384	1.04	18.8	1.92
\mathbf{Sr}	32.9	1.32	43.0	1.81
Ti	2127	0.24	6338	0.39
W	134	2.29	35.2	1.15
Zn	374	1.74	504	0.72
V	52.6	3.67	165	1.86

2.4.2 方法检出限

本方法检出限按以下公式计算:

$$LOD = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_{\rm b}}{T}}$$

式中:LOD 为检出限;m 为 1 μ g/g 元素含量的计数 率,1/[s(μ g/g)]; I_b 为背景计数率,1/s;T 为峰值和 背景的总计数时间,s。

各元素的方法检出限(表5)与常规分析法基本 相当,且满足 DZ/T 0130—2006 的要求。

表 5 方法检出限

Tal	bl	e 5	5	Det	ecti	on	lim	its	of	tl	he	met	hoc	l
-----	----	-----	---	-----	------	----	-----	-----	----	----	----	-----	-----	---

分析元素	检出限(µg∕g)	分析元素	检出限(µg∕g)
Ag	0.21	Ni	0.14
As	0.82	Pb	0.66
Ba	2.23	\mathbf{Sb}	0.19
Bi	0.51	Sn	0.24
Co	0.18	Sr	0.63
Cr	0.46	Ti	1.21
Cu	0.18	W	0.43
Mn	0.34	Zn	0.15
Mo	0.47	V	0.81

3 结论

建立了粉末压片 - 波长色散型 XRF 法测定金

矿型构造叠加晕样品中 18 种次量元素的方法。与 常规分析方法相比较,本方法测定线性范围宽、数据 重现性好、分析速度快、干扰易消除,实现了仅用一 种方法代替了四种方法,一次压片同时测定 18 种元 素。不仅解决了分析样品元素高低含量差别大、干 扰难消除的问题,还缩短了样品分析周期和分析成 本,为构造叠加晕样品中微量元素的分析提供了一 种可靠的方法,具有一定的推广应用价值。

对于本方法存在的测定下限偏高、标准曲线只适用于同一种类型样品的问题,在今后工作中还有待进一步解决。随着样品加工技术的不断改进,粉末压片-波长色散型 XRF 法测定金矿床型构造叠加晕样品的方法有望发展得更加完善。

4 参考文献

- [1] 李惠,张国义,禹斌.金矿区深部盲矿预测的构造叠加 晕模型及找矿效果[M].北京:地质出版社,2006:27.
 Li H, Zhang G Y, Yu B. Structural Superposition Halo Model and Ore Finding Effect in the Prediction of Deep Blind Ore Deposits in Gold Deposits [M]. Beijing: Geological Publishing House,2006:27.
- [2] 李惠,禹斌,李德亮.构造叠加晕找盲矿法及找矿效果
 [M].北京:地质出版社,2008:14-20.
 Li H,Yu B,Li D L. Blind Ore Prospecting Method with Structural Superposition Halo and Its Ore Finding Effect
 [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 14-20.
- [3] 李惠,禹斌,李德亮,等.构造叠加晕法预测盲矿的关键技术[J].物探与化探,2014,38(2):189-193.
 Li H, Yu B, Li D L, et al. The key technology of predicting blind ore by structural superposition halo method[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2014,38(2):189-193.
- [4] 李惠,禹斌,李德亮,等.成矿区带构造叠加晕找矿预 测新方法[J].物探与化探,2013,37(2):189-193.
 Li H,Yu B,Li D L, et al. A new prognostic method using structure superimposed halo in regional metallogenic belt
 [J]. Geophysical and Geochemical Exploration,2013,37 (2):189-193.
- [5] Galina V P, Tatyana S A, Alexander I F, et al. Analytical approaches for determination of bromine in sediment core samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Talanta, 2016,160:375 - 380.
- [6] 吉昂. X 射线荧光光谱三十年[J]. 岩矿测试,2012,31 (3):383-398.

— 530 —

Ji A. Development of X-ray fluorescence spectrometry in the 30 years [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31

(3):383-398.

- [7] 夏鹏超,李明礼,王祝,等. 粉末压片制样波长色散X 射线荧光谱法测定斑岩型钼铜矿中主次量元素钼铜铅锌砷硫[J]. 岩矿测试,2012,31(3):468-472.
 Xia P C, Li M L, Wang Z, et al. Determination of major and minor elements of Mo, Cu, Pb, Zn, As, Ni and S in the porphyry type lindgrenite by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 468-472.
- [8] 刘江斌,段九存,党亮.X射线荧光光谱法同时测定铝
 土矿中主次组分及3种痕量元素[J].理化检验(化
 学分册),2011,47(10):1211-1216.

Liu J B, Duan J C, Dang L. X-ray spectrometry determination of major, minor components and 3 trace elements in bauxites [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47 (10): 1211 – 1216.

 [9] 李清彩,赵庆令.粉末压片制样波长色散 X 射线荧光 谱法测定钼矿石中 9 种元素[J]. 岩矿测试,2014,33
 (6):839-843.

Li Q C, Zhao Q L. Determination of 9 elements in molybdenum ore by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with powder pelleting preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33 (6):839-843.

[10] 李小莉,张勤. 粉末压片 - X 射线荧光谱法测定土壤, 水系沉积物和岩石样品中 15 种稀土元素[J]. 治金分 析,2013,33(7):35-40.
Li X L, Zhang Q. Determination of fifteen rare earth elements in soil, stream sediment and rock samples by

X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis,2013,33(7):35-40.

 [11] 郑荣华,刘建坤. 粉末压片 - X 射线荧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 R H, Liu J K. Determination of tungsten and tin in ores with preparation of disc sample from its powder by pressing by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2013,49(1):66-68.

[12] 段家华,马林泽,张李斌. 压片制样-X 射线荧光光谱
 法测定高磷钢渣组分[J]. 冶金分析,2013,33(5):
 36-40.

Duan J H, Ma L Z, Zhang L B. Determination of components in high-phosphorus steel slag X-ray fluorescence spectrometry with tabletting sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(5):36 - 40. [13] 李强,张学华. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法快速分析多金属结核和富钴结壳中 22 种组分[J]. 冶金分析,2014,34(1):28-33.
Li Q, Zhang X H. Rapid determination of twenty-two components in polymetallic nodule and cobalt-rich crusts

by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. Metallurgical Analysis,2014,34(1):28-33.

- [14] 陈静. X 射线荧光光谱法测定地质样品中铌和钽的探讨[J]. 冶金分析,2015,35(10):24-29.
 Chen J. Discussion on the determination of niobium and tantalum in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2015,35(10): 24-29.
- [15] 李先和,万双,刘子健,等.X射线荧光光谱法测定铜精矿中10种元素[J].治金分析,2016,36(6):55-59.

Li X H, Wan S, Liu Z J, et al. Determination of ten elements in copper concentrate by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(6): 55 - 59.

[16] 唐梦奇,黎香荣,罗明贵,等.X射线荧光光谱法测定
 锌精矿中主次量成分[J].冶金分析,2012,32(7):
 55-58.

Tang M Q, Li X R, Luo M G, et al. Determination of major and minor components in zinc concentrates by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2012,32(7):55 – 58.

[17] 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, 2015,35(7):37-43.

> Zeng J P, Zhang L J, Li X L, et al. Determination of twelve components in phosphate ore by X-ray fluorescence spectrometry with ultra-fine powder tabletting [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35 (7): 37-43.

[18] 夏传波,姜云,郑建业,等.X射线荧光光谱法测定地质样品中氯的含量[J].理化检验(化学分册),2017,53(7):775-779.

Xia C B, Jiang Y, Zheng J Y, et al. X-ray fluorescence spectrometric determination of chlorine in geological samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B; Chemical Analysis), 2017, 53(7); 775 – 779.

[19] 卜兆杰,蒋春宏,陶泽秀,等.粉末压片制样-X射线 荧光光谱法测定稀土镁中间合金中镁锰硅钛钙铁
 [J].冶金分析,2018,38(3):61-64.

Bu Z J, Jiang C H, Tao Z X, et al. Determination of magnesium, manganese, silicon, titanium, calcium, iron in rare earth-magnesium intermediate alloy by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(3):61-64.

[20] 朱纪夏,李庆美.X 射线荧光光谱法快速测定铁中硅 锰硫磷钛[J].理化检验(化学分册),2004,40(4): 233-236.
Zhu J X, Li Q M. Fast X-ray fluorescence spectrometric determination of parathion manganese titanium in pig iron

 $[\,J\,].$ Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis) ,2004 ,40(4) :233 –236.

- [21] 吕善胜,徐金龙,曲强.理论系数法和经验系数法结合相结合校正——X射线荧光光谱法测定铁矿石中14种组分[J].治金分析,2016,36(4):46-51.
 Lü S S, Xu J L, Qu Q. Determination of fourteen components in iron ore by X-ray fluorescence spectrometry with theoretical α coefficient and empirical coefficient method correction[J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(4):46-51.
- [22] 孙晓飞,文孟喜,杨丹丹.康普顿散射结合经验系数 法校正 X 射线荧光光谱法测定石灰石和白云石中的 应用[J].治金分析,2016,36(1):11-17.
 Sun X F, Wen M X, Yang D D. Application of Compton scatter and empirical coefficient correction in X-ray fluorescence spectrometric determination of limestone and dolomite [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(1): 11-17.
- [23] 苏梦晓,陆安军.电感耦合等离子体原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法和摄谱法测定地球化学样品中铜、铅、锌、镍的比较[J].冶金分析,2015,35(5):48-53.

Su M X, Lu A J. Comparison of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and spectrographic method for the determination of copper, lead, zinc, and nickel in geochemical samples [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(5):48-53.

- [24] 卢艳蓉,尹明兰,杨龙莲.碱熔融氢化物发生-原子 荧光光谱法测定铁矿石中铋[J].冶金分析,2014,34 (12):57-61.
 Lu Y R,Yin M L,Yang L L. Determination of bismuth in iron ore by alkali fusion hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014,34(12):57-61.
- [25] 袁水海,尹昌慧,元志线,等. 氢化物发生 原子荧光 光谱法同时测定锡矿石中砷和锑[J]. 冶金分析, 2016,36(3):39-43.
 Yuan S H, Yin C H, Yuan Z X, et al. Determination of arsenic and antimony in tin ore by hydride generationatomic fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2016,36(3):39-43.

Determination of 18 Minor Elements in the Structural Superimposed Halo Samples from Gold Deposits by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed-powder Pellets

XIU Feng-feng, FAN Yong, LI Jun-yu, ZHU Yi-jie

(Geophysical Exploration Academy of China Metallurgical Geology Bureau, Baoding 071051, China)

HIGHLIGHTS

- (1) There is little report on the application of Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in structural superimposed halo samples.
- (2) The suitable spectral lines and accuracy of analytical results can be selected and improved through the study of sample angle scanning.
- (3) The method can rapidly and accurately determine the contents of all elements in structural superimposed halo samples of gold deposits.

ABSTRACT

BACKGROUND: Elements As, Sb, Bi, Ag, Sn, W, Mo, Cu, Pb, Zn, Co, Cr, Ni, Ti, V, Mn, Sr and Ba in structural superimposed halo samples of gold deposits were of significance to the multi-phases and multi-stage mineralization of the gold deposits. This kind of sample is collected in the gold mine. The content of each element is very different and the distribution is uneven, from the ppm level to a few percent.

OBJECTIVES: To overcome the problems of conventional detection methods, such as difficult to eliminate interelement interference and serious memory effects.

METHODS: The contents of 18 elements in structural superimposed haloes of gold ore were studied by pressedpowder pellets Wavelength Dispersive XRF.

RESULTS: By studying the angle scanning chart, the analysis line with least interference and high intensity is selected, and the segregation effect is eliminated by fully mixing the sample. The detection limits of this method are $0.14 - 2.23 \mu g/g$, and the precision (RSD, n = 12) is less than 4%.

CONCLUSIONS: The method can rapidly and accurately determine the contents of all elements in structural superimposed halo samples of gold deposits.

KEY WORDS: gold deposit; the structural superimposed halo samples; pressed-powder pellets; Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry