

偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱仪在 野外矿区现场实验室的应用探讨

赵恩好¹, 王建国², 樊兴涛³, 马健生¹, 岳明新¹, 杨 柳¹

(1. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁沈阳 110032; 2. 辽宁省第七地质大队, 辽宁丹东 118000;
3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要:为提高野外找矿人员工作效率,探索测试设备直接在野外现场服务地质找矿事业的问题,项目组在辽宁丹东野外 Fe-Cu-Co 矿区以集装箱改造房作为实验测试场所,以小型偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱仪(P-EDXRF)为测试手段,配备相应的电力供应系统、碎样系统以及配套相应的野外测试方法和样品前处理方法,建立了可独立工作的野外现场分析实验室。利用该矿区两个样品,现场进行精密度实验,Fe、Cu、Co 3 种元素相对标准偏差(RSD)都在 6% 以下;利用标准样品 GBW07233、GBW07296、GBW07306 进行正确度实验,3 种元素相对误差在 10% 以下。将野外现场分析实验室测试数据与找矿单位提供的 30 件矿区样品中 Fe、Cu、Co 3 个元素的室内实验室测试数据进行比较,Fe、Cu 符合度较高,可以进行定量测试,Co 的测试效果相对较差,建议只提供半定量数据,但均可以对其异常区进行准确圈定。研究表明,该类型实验室可以在野外条件下独立承担多种元素的测试工作,达到快速圈定元素异常区的目的,为野外找矿工作发挥现场技术支持作用。

关键词:集装箱改造房;偏振激发;能量色散 X 射线荧光光谱仪;现场分析实验室;野外现场

中图分类号:O657.34

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2019)04-0031-07

目前,分析测试的现场化已成为世界范围内的一种发展趋势,在诸多领域的研究中起到重要的技术支持作用。德国、美国、日本、加拿大、墨西哥等国家均在大陆科学钻探工作中建立了包括样品制备以及 X 射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)、高效液相色谱仪(HPLC)等多分析手段的现场实验室。我国 2000—2005 年开展的中国大陆科学钻探工程中,在现场设置了专门的流体地球化学实验室及现场样品处理实验室等。随着国家经济建设的发展,对矿产资源的需求不断扩大,然而很多的地质工作都需要在偏僻的野外,交通极为不便,大量的时间被浪费在样品的运输、中转、等待室内测试结果等环节,严重影响找矿等工作的效率。为提高地质找矿人员的工作效率,地质行业的现场实验室建设也成为一种迫切需要。

XRF 法是一种快速、先进、无损的测试技术,具有样品前处理简单、测试速度快、结果稳定的特点,

目前被广泛应用于地质样品化学分析^[1-5]、土壤质量评估^[6-9]、环保^[10-11]、水质检测等^[12]方面。自 20 世纪 70 年代末,X 射线偏振技术在分析仪器领域得到广泛研究,并且逐渐开始得到应用^[13-17]。随着探测器、激发源、微型射线管等技术的不断进步,EDXRF 仪器已向小型化发展,小型台式能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)和手持式 X 射线荧光光谱仪陆续出现,并得到具体应用^[18-22],另外,以此设备为测试手段的车载实验室^[23]在我国也有报道,这为野外现场实验室的建立奠定了基础。本项目组选择以小型台式能量色散 X 射线荧光光谱仪作为野外现场实验室的测试设备,围绕该设备在矿区建立现场实验室,为地质找矿工作提供现场技术支持。

本文主要介绍小型台式偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱仪(P-EDXRF)在集装箱改造实验室提供的测试环境条件下对于矿区地质样品的测试情况,进而探讨野外现场实验室在提高找矿效率方面

收稿日期:2018-09-07

基金项目:国土资源部公益性项目(201311013)

作者简介:赵恩好(1981—),男,高级工程师,硕士,主要从事岩石矿物分析工作;E-mail:wind31333@163.com

的现实意义。由于本次工作的重点是考察现场测试对于矿区元素异常区域的圈定作用,进而为找矿人员快速提供矿物靶区信息,因而根据矿区样品的基本特点所建立起的测试方法,主要目标是对矿区样品测试的普适性,对于部分样品的特殊性并未进行深入的如基体效应、谱线干扰等研究。通过实验,表明现场实验室可以很好地达到计划目标,为地质人员提供矿区现场的技术支撑。

1 野外矿区现场实验室的配套建设

野外矿区现场实验室的建设,主要围绕测试用小型台式偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱仪(P-EDXRF)的工作条件展开。租赁集装箱改造房作为实验室工作场所,该改造房内衬隔热层,配备空调、换气扇等,以保证测试设备对于工作环境的温度及湿度要求;配备柴油发电机及稳压电源,以保证对测试设备的稳定电力供应;配备相应的测试样品设备,以保证测试设备对于样品粒度的要求。具体配套设备如下。

发电设备:康明斯 XG-50GF 柴油发电机(30kW,三相),同时配备山特 3C10K UPS 稳压电源(10kVA)。碎样设备:SP-60×100 颚式破碎机(贵阳探矿机械厂),粗碎,出料粒度 0.8~15mm;MP-Φ175 圆盘粉碎机(贵阳探矿机械厂),中碎,出料粒度 30~180 目(590~84 μm);SZ-100 高速震动磨样机(贵阳探矿机械厂),细碎,出料粒度 200 目(74 μm)。缩分设备:FX-8 型封闭式自动缩分器(贵阳探矿机械厂)。

现场实验室布局图如图 1 所示。对发电设备及用电设备进行安装调试,正式建立起野外流动实验室。野外流动实验室的运输工作,由自带起重设备的卡车承担。



图 1 现场实验室布局图

Fig. 1 Field laboratory layout

2 实验部分

2.1 仪器设备与样品制备耗材

测试设备:XEPOS 型台式偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱仪(德国 Spectro 公司);试样膜:TF-240 型聚丙烯薄膜(德国 Fluxana 公司),厚度 4 μm ;试样盒:由内环、外环和盖子 3 部分组成,内环内径 28mm,使用时配以 TF-240 型聚丙烯薄膜作为盒底。

2.2 样品制备

2.2.1 样品加工

野外样品,首先利用颚式破碎机进行粗碎,粗碎后的样品粒度基本保证在 6mm 以下,然后利用圆盘粉碎机进行中碎,中碎样品要保证过 60 目筛,过筛后样品,利用四分法进行缩分,一部分留作副样,一部分样品进入细碎程序。利用高速震动磨样机将中碎后样品加工至所需粒度 200 目(74 μm),细碎后的样品采用封闭式自动缩分器缩分,一部分留作副样,一部分用于野外实验室现场测试。

2.2.2 测试样品的制备

按照文献[24]的方法进行样品制备。首先将样品盒的内环放置在平整、干净(铺有硫酸纸)的平面上,顶端放置一块宽约 4.0cm 的聚丙烯薄膜,再用外环将内环连同薄膜一起扣好,然后上下颠倒内外环组件,双手均匀向下平压内环边缘,直至内环和外环的下沿均与衬底面平行,薄膜被拉平,形成光滑的杯底,最后将烘干后的 4.0g 样品装入样品盒中,样品盒测试面的薄膜要保持平整,用比色管底部压实后封盖、编号、待测。

2.3 测试曲线建立、校准及测量条件

2.3.1 测试曲线建立及校准

野外实验室将对矿区的地表土壤样品及打钻获得的岩心样品进行现场测试研究,考虑到矿区样品 Fe、Cu、Co 元素含量可能较高的实际情况,同时根据 X 射线荧光光谱仪自身的测试特点要求,有选择地利用国家标准物质中的水系沉积物系列标准物质 GBW07301~GBW07305、GBW07307~GBW07312,岩石系列标准物质 GBW07103~GBW07114、GBW07120~GBW07122,土壤系列标准物质 GBW07401~GBW07408、GBW07423、GBW07424、GBW07426~GBW07430,矿石系列标准物质 GBW07237、GBW07267、GBW07270、GSO-NiCO-1 等,以及定值后的野外矿区样品(非 X 射线荧光光谱法,Fe 采用化学滴定法测试,其余元素采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)及比色

法等)来建立并校正校准曲线, 利用 GBW07233、GBW07296、GBW07306 等进行正确度实验。其中, 对于用 Mo、Al₂O₃、Co 靶测试得到的数据, 采用以 Mo 靶线的康普顿散射为内标的方式进行基体校正和方法校准^[24]。

2.3.2 测量条件

根据文献[24]建立野外测试方法, 具体测试条件见表 1。按照项目设计所要达到的技术要求, 为方便快速完成样品测试工作, 将每个二级靶的测试时间缩减为 100 s, 对按照文献[24]的方法制备的样

表 1 地质样品偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪测试条件

Table 1 Instrumental conditions for geological samples measured by P-EDXRF spectrometer

测试元素 Analysis element	X 光管条件 Conditions of X-ray tube		二级靶(偏振) The secondary target (polarization)	测量时间 Determination time t/s
	U/kV	i/mA		
	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb	40	0.88	Mo
Zr, Ba	49.5	0.70	Al ₂ O ₃	100
K, Ca, Ti, Mn	35	1.0	Co	100

品进行测试。

3 结果与讨论

3.1 野外现场实验室的精密度和正确度实验

3.1.1 精密度实验

为考察设备在野外条件下测试的稳定性, 利用在矿区工作的地质部门提供的野外实际样品两个, 编号为 1#、2#, 分别制样 12 个, 然后上机测试, 对

包括 Fe、Cu、Co 在内的共 14 种元素进行了精密度考察。表 2 测试数据显示, 14 个元素测定结果的相对标准偏差(RSD)基本都在 10% 以内, 但 2# 样品的 Pb(含量平均值为 4.39 μg/g)测定结果的相对标准偏差(RSD)超过 10%, 这主要是由于该元素含量较低造成的。考虑到现场实验室环境条件及矿区样品基体原因, 以及野外现场实验室的测试数据主要应用于快速圈定成矿靶区的目的, 认为这个结果可

表 2 野外现场实验室的精密度测试结果

Table 2 Results of precision test for field mining on-site laboratory

样品编号 Sample No.	项目 Item	K*	Ca*	Fe*	Ba	Mn	Ti	Co
1#	平均值/(μg/g)	3.28	0.11	36.6	301	41.0	636	178
	标准偏差(s)/(μg/g)	0.033	0.0055	0.76	17.3	3.76	32.0	9.53
	RSD/%	1.0	5.0	2.1	5.7	9.2	5.0	5.3
2#	平均值/(μg/g)	5.79	0.73	41.4	103	213	1006	323
	标准偏差(s)/(μg/g)	0.33	0.036	1.3	8.26	8.16	53	10.6
	RSD/%	5.7	4.9	3.1	8.0	3.8	5.3	3.3
样品编号 Sample No.	项目 Item	Ni	Cu	Zn	Zr	Pb	Rb	Sr
1#	平均值/(μg/g)	369	3438	18.2	164	17.6	366	63.1
	标准偏差(s)/(μg/g)	21.1	89.6	0.76	5.13	1.38	9.39	1.58
	RSD/%	5.7	2.6	4.2	3.1	7.8	2.6	2.5
2#	平均值/(μg/g)	344	2077	15.6	118	4.39	571	31.9
	标准偏差(s)/(μg/g)	17.8	52.5	1.33	3.98	0.58	18.1	0.93
	RSD/%	5.2	2.5	8.5	3.4	13	3.2	2.9

注: * K、Ca、Fe 的平均值和标准偏差的计量单位为 w/%。

以接受。

3.1.2 正确度实验

在精密度实验之后, 对国家标准样品 GBW07233、GBW07296、GBW07306 进行现场测试, 对野外测试数据的正确度进行考察。表 3 数据显示, 除 GBW07233

的 Pb 测定值与标准值相对误差超过 10% 以外, 其余标准样品的元素测定值与标准值相对误差(RE)基本都可以控制在 10% 以下。

通过以上实验结果可以看出, 野外现场实验室在矿区实际样品的精密度及国家标准样品的正确度

表 3 正确度测试结果
Table 3 The results of trueness test

标准物质编号 CRM No.	测试项目 Item	K*	Ca*	Fe*	Ba	Mn*	Ti	Co
GBW07233	测定值/($\mu\text{g/g}$)	0.057	6.76	36.5	—	0.48	444	82.6
	标准值/($\mu\text{g/g}$)	0.059	6.86	38.9	—	0.47	474	76.0
	RE/%	-3.29	-1.47	-6.01	—	2.92	-6.25	8.68
GBW07296	测定值/($\mu\text{g/g}$)	1.02	1.54	3.58	2588	33.2	3461	1561
	标准值/($\mu\text{g/g}$)	0.95	1.61	3.29	2400	31.2	3237	1700
	RE/%	7.78	-4.23	8.81	7.83	6.57	6.92	-8.18
GBW07306	测定值/($\mu\text{g/g}$)	2.02	2.73	4.11	314	0.096	4493	—
	标准值/($\mu\text{g/g}$)	2.02	2.77	4.11	330	0.097	4640	24.4
	RE/%	0	1.44	0	-4.85	1.34	3.17	—
标准物质编号 CRM No.	测试项目 Item	Ni	Cu*	Zn	Zr	Pb	Rb	Sr
GBW07233	测定值/($\mu\text{g/g}$)	10.3	1.06	568	—	10.3	—	—
	标准值/($\mu\text{g/g}$)	9.60	1.15	590	—	9.10	—	—
	RE/%	7.29	-7.83	-3.73	—	13.2	—	—
GBW07296	测定值/($\mu\text{g/g}$)	14 123	1.26	1681	243	298	18.1	550
	标准值/($\mu\text{g/g}$)	15 500	1.36	1600	256	328	17.0	561
	RE/%	-8.88	-7.35	5.06	-5.08	-9.15	6.47	-1.96
GBW07306	测定值/($\mu\text{g/g}$)	82.0	0.041	144	162	28.0	109	263
	标准值/($\mu\text{g/g}$)	78	0.0383	144	170	27.0	107	266
	RE/%	5.13	6.27	0	-4.71	3.70	1.87	1.13

注: * K、Ca、Fe、Mn、Cu 的计量单位为 $w/\%$ 。

测试方面除个别元素的低值外,基本可以达到《地质矿产实验室测试质量管理规范》(1:200000)的误差要求,现场实验室可以为矿区提供必要的技术支持。

3.2 野外现场实验室应用评价

3.2.1 野外现场实验室运行情况

按设计要求建造的野外实验室,在实际的现场工作中,电力供应充足,测试设备运行环境条件稳定达标,可以完成从样品接收到数据报出的全流程工作。野外现场进行的精密度实验及正确度实验也表明该实验室可以快速地为地质找矿人员提供样品数据,及时圈定元素异常区,为下一步的工作提供可靠参考。

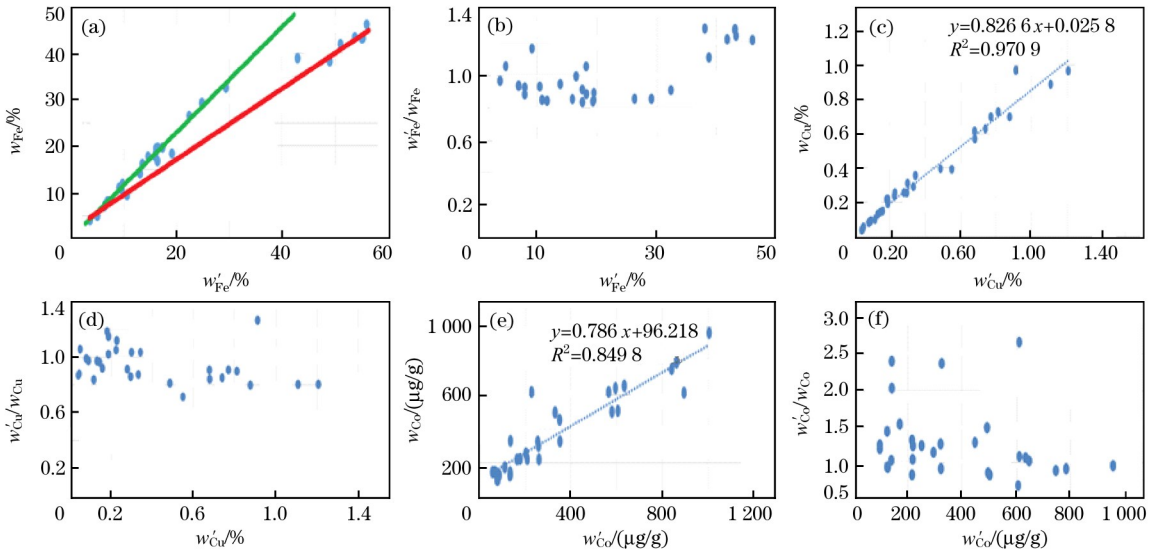
3.2.2 野外实验室与室内实验室测试数据的比较分析

野外实验室建立在 Fe-Cu-Co 矿区,测试的样品也采集于这一地区。对野外矿区的样品进行制样测试,测试过程中,每 10 个样品插入 1 个标准物质作为监控,同时在这 10 个样品中抽取 1 个样品进行双份重复测试,以此对野外实验室的测试数据质量进行控制。测试结果表明,对于以上 14 个元素,标准物质监控样品的测试值与标准值的相对偏差基本可以控制在 15% 以内,实际样品的双份重复测试值相对偏差基本可以控制在 10% 以内。现以 Fe、Cu、Co 3 个元素为例,利用在野外实验室测试所得数据与地

质部门提供的同一批次 30 件样品的 Fe、Cu、Co 室内有资质实验室测试数据(地质部门当时仅提供该 3 种元素的测试数据,其中 Fe 采用化学滴定法,Cu 采用 ICP-AES,Co 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)及比色法测试)进行比较统计。

分别以野外实验室测试数据值(w)为纵坐标,以室内实验室测试数据值(w')为横坐标做图来分析 Fe、Cu、Co 3 个元素在两种测试环境下数据存在的关系;再分别以室内实验室测试值与野外实验室测试值的比值(w'/w)为纵坐标,以室内实验室的测试值(w')为横坐标做图来分析 Fe、Cu、Co 3 个元素在野外实验室环境下测试数据相对于室内实验室环境下测试数据的偏差程度,从而检验野外实验室现场测试的效果情况,详见图 2。

由图 2 可以看出,Fe、Cu 两个元素的测试,野外实验室测试值(w)与室内实验室的测试值(w')存在较好的线性关系,可以认为二者数据之间存在一定的系统误差,其中 Fe 质量分数大于 40% 以后,系统问题分成两个趋势,可能是由样品采集地的具体情况不同、样品基体复杂造成的。在 Fe 质量分数低于 40% 时,Fe 元素室内实验室测试值与野外实验室测试值的比值($w'_{\text{Fe}}/w_{\text{Fe}}$)主要分布在 0.8~1.2 这个区间内,即野外测试值与室内实验室测试值的相对误差可以控制在 20% 以内;Fe 质量分数高于 40%



(a) w_{Fe} 与 w'_{Fe} 关系; (b) w'_{Fe}/w_{Fe} 与 w'_{Fe} 关系; (c) w_{Cu} 与 w'_{Cu} 关系;
(d) w'_{Cu}/w_{Cu} 与 w'_{Cu} 关系; (e) w_{Co} 与 w'_{Co} 关系; (f) w'_{Co}/w_{Co} 与 w'_{Co} 关系。

图2 Fe、Cu、Co 野外实验室测试值与室内实验室测试值比较分析

Fig. 2 A comparison of field laboratory test values and the indoor laboratory test values of Fe, Cu and Co

时, w'_{Fe}/w_{Fe} 值变大, 从一定程度上也反映出了对于 Fe 的测试, 系统问题分成两个趋势。考虑到其存在的系统问题, Fe 的数据经分段处理后, 可以达到快速圈定异常区域的目的。同样, Cu 元素的 w'_{Cu}/w_{Cu} 值也基本可以控制分布在 0.8~1.2 这个区间内。Co 元素在两种实验室条件下, 二者测试数据近似存在系统问题, 但体现得不明显, 可能是因为样品中 Fe 含量较高, Fe 元素的 $K\alpha$ 线对 Co 元素的 $K\alpha$ 线形成覆盖造成的, 同时考虑到 w'_{Co}/w_{Co} 值的分布情况, 建议只提供半定量数据。

其他的 11 个元素, 经数据统计后, 基本和 Cu 情况类似, 野外测试数据和室内实验室测试数据存在较好的线性相关性, 且 w'/w 值主要分布在 0.8~1.2 这个区间内, 其中 Rb 和 Sr 的 w'/w 值分布区间更窄, 野外测试值与室内实验室测试值的相对误差甚至可以控制在 12% 以内。

4 结语

利用集装箱改造房作为工作场所, 配备相应的电力供应系统、碎样设备和测试设备建立的矿区野外现场分析实验室, 与一般的车载实验室相比, 可以提供更大的操作空间和更稳定的测试条件, 进一步保证测试数据的可靠性。现场进行的 14 种元素的精密度和正确度实验表明, 该类型实验室可以在野外条件下独立承担多种元素的测试工作, 达到快速圈定元素异常区的目的, 为野外找矿工作起到

现场技术支撑作用, 相应地缩短地质人员从送样到取得样品测试数据的周期, 极大地提高找矿效率并降低了经济成本。同时, 集装箱实验室可以整体运输, 转移方便, 可以保证在多个矿区进行使用, 尽可能提高了所配置设备的利用率, 避免资源浪费。在辽宁丹东 Fe-Cu-Co 矿区的示范应用, 验证了现场分析实验室对于国家矿产资源调查及利用部署的重要意义, 野外现场实验室的建设和推广利用具有广阔的前景。

参考文献:

- [1] Trunova V, Sidolina A, Kriventsov V. Measurement of X-ray mass attenuation coefficients in biological and geological samples in the energy range of 7-12keV[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2015, 95: 48-52.
- [2] Lanson B, Ferrage E, Hubert F, et al. Experimental aluminization of vermiculite interlayers: An X-ray diffraction perspective on crystal chemistry and structural mechanisms[J]. Geoderma, 2015, 249-250: 28-39.
- [3] Ortolano G, Zappal L, Mazzoleni P. X-ray map analyser: A new ArcGIS based tool for the quantitative statistical data handling of X-ray maps (geo- and material-science applications)[J]. Computers and Geosciences, 2014, 72: 49-64.
- [4] 赵琦. X 荧光测量在区域化探异常检查中的应用[J]. 四川地质学报, 2000, 20(2): 158-160.
ZHAO Qi. The application of X-ray fluorescence analysis

- to regional geochemical anomaly exploration [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2000, 20(2): 158-160.
- [5] 蒯丽君, 樊兴涛, 詹秀春, 等. 酸消解-车载偏振能量色散 X 射线荧光法现场测定祁曼塔格多金属矿中高品质铜铅锌[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 538-546.
- KUAI Li-jun, FAN Xing-tao, ZHAN Xiu-chun, et al. On-site analysis of Cu, Pb and Zn in polymetallic ores from Qimantage area by vehicle-loaded polarized energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with acid digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4): 538-546.
- [6] Kaniu M I, Angeyo K H. Challenges in rapid soil quality assessment and opportunities presented by multivariate chemometric energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2015, 241-242: 32-40.
- [7] Kaniu M I, Angeyo K H, Mwala A K, et al. Direct rapid analysis of trace bioavailable soil macronutrients by chemometrics-assisted energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 729: 21-25.
- [8] Paulette L, Man T, Weindorf D C, et al. Rapid assessment of soil and contaminant variability via portable X-ray fluorescence spectroscopy: Copsa Mică, Romania [J]. *Geoderma*, 2015, 243-244: 130-140.
- [9] Zhu Y D, Weindorf D C, Zhang W T. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture[J]. *Geoderma*, 2011, 167-168: 167-177.
- [10] 方哲, 陈吉文, 胡少成, 等. 基于 X 射线荧光光谱技术的燃煤电厂烟气重金属铅的在线监测方法应用[J]. *冶金分析*, 2016, 36(2): 1-6.
- FANG Zhe, CHEN Ji-wen, HU Shao-cheng, et al. Application of on-line monitoring method of heavy metal lead in coal burning power plant flue gas based on X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(2): 1-6.
- [11] 方哲, 陈吉文. 基于 X 射线荧光光谱的大气重金属在线分析方法的评估及应用[J]. *冶金分析*, 2015, 35(3): 1-6.
- FANG Zhe, CHEN Ji-wen. Evaluation and application of the analysis method of atmospheric heavy metal on-line based on X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(3): 1-6.
- [12] 焦距, 詹秀春, 翟磊, 等. 无外接电源富集装置-手持式 XRF 现场分析水体中重金属[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(1): 267-272.
- JIAO Ju, ZHAN Xiu-chun, ZHAI Lei, et al. On-site analysis of heavy metals in water with handheld X-ray fluorescence and pre-concentration device without external power supply[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(1): 267-272.
- [13] Poen S O, John N R. A focusing X-ray polarizer for energy-dispersive analysis[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1978, 7(4): 241-248.
- [14] Wobrauschek P, Aiginger H. X-ray fluorescence analysis using intensive linear polarized monochromatic X-ray after Bragg reflection[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1980, 9(2): 57-59.
- [15] Heckel J, Brumme M, Weinert A, et al. Multi-element trace analysis of rocks and soils by EDXRF using polarized radiation[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1991, 20: 287-292.
- [16] Heckel J. Using Barkla polarized X-ray radiation in energy dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF)[J]. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 1995, 13(2): 97-108.
- [17] Kramar U. Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 58(1): 73-80.
- [18] 张素荣, 杨帆, 张华, 等. 青藏高原条件下现场分析方法的适应性[J]. *物探与化探*, 2014, 38(1): 100-105.
- ZHANG Su-rong, YANG Fan, ZHANG Hua, et al. The suitability of field analytical methods under the special conditions of Tibetan Plateau[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2014, 38(1): 100-105.
- [19] 李强, 张学华. 手持式 X 射线荧光光谱仪测定富钴结壳样品中锰铁钴镍铜锌[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(5): 724-728.
- LI Qiang, ZHANG Xue-hua. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in cobalt-rich crusts by portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(5): 724-728.
- [20] Weider S Z, Nittler L R, Starr R D, et al. Evidence for geochemical terranes on mercury: Global mapping of major elements with MESSENGER's X-ray spectrometer[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 416: 109-120.
- [21] Escárate P, Bailo D, Guesalaga A, et al. Energy dispersive X-ray diffraction spectroscopy for rapid estimation of calcite in copper ores[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22: 566-571.
- [22] 张鹏, 张寿庭, 邹灏, 等. 便携式 X 荧光分析仪在萤石矿勘查中的应用[J]. *物探与化探*, 2012, 36(5): 718-722.
- ZHANG Peng, ZHANG Shou-ting, ZOU Hao, et al. The application of portable X-ray fluorescence analyzer to fluorite prospecting [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2012, 36(5): 718-722.

[23] 樊兴涛,李迎春,王广,等.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.

FAN Xing-tao, LI Ying-chun, WANG Guang, et al. On-site geochemical exploration analysis by vehicle-loaded energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(2): 155-159.

[24] 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.

Discussion on the application of polarization excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer in field mining on-site laboratory

ZHAO En-hao¹, WANG Jian-guo², FAN Xing-tao³, MA Jian-sheng¹
YUE Ming-xin¹, YANG Liu¹

(1. China Geological Survey Shenyang Geological Survey Center, Shenyang 110032, China; 2. Seventh Geological Brigade of Liaoning Province, Dandong 118000, China; 3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: In order to improve the work efficiency of prospecting persons in field, the direct application of test equipment in field service of prospecting was explored. The project team built a test place in field in Fe-Cu-Co mining area of Liaoning Dandong based on one container reconstruction house. The minitype polarization excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (P-EDXRF) was employed. The corresponding power supply system and sample smashing system were equipped. The field test method and sample pretreatment method were also matched. The laboratory for on-site analysis in field which could be independently operated was established. Two samples from this mining area were used for precision test. The relative standard deviations (RSD) for Fe, Cu and Co were all less than 6%. National standard samples (GBW07233, GBW07296 and GBW07306) were used for trueness test. The relative errors of three elements were less than 10%. The measuring results of 30 samples in laboratory in field were compared with those obtained by other indoor laboratories. It was found that the conformity of Fe and Cu was high and the proposed method could be applied for quantitative analysis. The test results of Co were relatively bad. It suggested providing semi-quantitative data. However, the abnormal areas could be accurately delineated. The experiments showed that this type of on-site laboratory could independently undertake the testing of several elements for the rapid delineation of abnormal areas. The proposed study provided technical support for the prospecting in field.

Key words: container reconstruction house; polarization excitation; energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer; on-site analysis laboratory; field on-site