

## KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG THIẾT BỊ XRF CẦM TAY TRONG PHÂN TÍCH MẪU ĐỊA CHẤT

MAI TRỌNG TÚ, VƯƠNG MẠNH SƠN, BÙI THÚY VÂN, VŨ MẠNH HẢO

Vụ Địa chất, Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam

**Tóm tắt:** Trong điều tra địa chất tìm kiếm khoáng sản, công tác phân tích các mẫu địa chất là không thể thiếu được. Với sự phát triển của khoa học, phương pháp phân tích huỳnh quang tia X trên thiết bị XRF cầm tay ra đời và được đưa vào ứng dụng đã đánh dấu một ứng dụng mới trong công tác nghiên cứu điều tra địa chất về khoáng sản. So sánh kết quả phân tích của các mẫu bùn đáy giữa phương pháp ICP truyền thống, các mẫu hóa quặng với phương pháp phân tích huỳnh quang tia X trên thiết bị cầm tay XRF bước đầu đã xác định được các nguyên tố có trong mẫu đất; dải hàm lượng các nguyên tố xác định được từ 10 ppm đến 10%; sai số phân tích  $\pm 20\%$ . Kết quả cho thấy thiết bị XRF cầm tay đáp ứng tốt để sử dụng phân tích các mẫu địa hóa đất, trầm tích, bùn đáy tại văn phòng thực địa.

### I. MỞ ĐẦU

Trong điều tra địa chất tìm kiếm khoáng sản, công tác phân tích các mẫu địa chất là không thể thiếu được. Những nghiên cứu trên thế giới cho thấy thiết bị XRF cầm tay có thể phân tích tại bề mặt vỉa, phân tích lõi khoan hoặc phân tích các loại quặng rời ngay tại thực địa mà gần như không cần phải chuẩn bị mẫu [5, 7]. Ngoài ra, thiết bị còn được ứng dụng rộng rãi để phân tích các mẫu quặng trong quá trình tuyển nhằm mục đích giám sát chất lượng quá trình chế biến quặng. Kết quả phân tích được hiển thị ngay lập tức trên màn hình của máy [11, 12], tiết kiệm đến 90% thời gian và chi phí so với phân tích tại phòng hóa nghiệm [6, 9]. Kết quả này đã mở ra khả năng ứng dụng rộng rãi của thiết bị phân tích XRF cầm tay trong công tác định hướng nhanh tại thực địa cho tìm kiếm phát hiện khoáng sản. Chính vì vậy phương pháp này có một số ưu điểm chính: 1) Thể hiện khả năng vượt trội trong việc phân tích nhanh, tương đối chính xác về hàm lượng các nguyên tố hóa học các nguyên tố tạo đá và đặc biệt là các nguyên tố kim loại, oxyt kim loại; 2) Giúp các nhà địa chất xác định nhanh dị thường các nguyên tố hóa học và từ đó

định hướng triển khai tại thực địa các công việc cần thiết cho tìm kiếm, phát hiện khoáng sản.

### II. TỔNG QUAN PHƯƠNG PHÁP XRF

#### 1. Giới thiệu

Việc xác định hàm lượng các nguyên tố kim loại và oxyt kim loại trong mẫu địa chất phục vụ công tác điều tra, đánh giá khoáng sản thường sử dụng phương pháp phân tích truyền thống ICP, HTNT, hóa cổ điển [1]. Đặc biệt với mẫu địa hóa đất khi kỹ thuật ICP ra đời đã mang đến những hiệu quả nhất định cho việc phân tích loại mẫu này với những ưu điểm phương pháp hiện đại có độ nhạy và độ chọn lọc cao [2, 16]. Tuy nhiên đây là phương pháp có chi phí lớn, mẫu phải phân hủy, phân tích cho số lượng mẫu lớn là tốn thời gian và công sức.

Ngày nay khi khoa học phát triển, kỹ thuật huỳnh quang tia X được ứng dụng nhiều và thiết bị XRF cầm tay ra đời. Huỳnh quang tia X quang phổ (XRF) là một phương pháp nhanh chóng để xác định hầu hết các nguyên tố có trong mẫu đất, đá và quặng [6, 13]. Không giống như các phân tích bằng hiện đại như quang phổ hấp thụ nguyên tử và quang

phổ plasma cảm ứng, XRF không cần thực hiện bước phân hủy mẫu trước khi thực hiện quá trình phân tích mẫu [6-8, 14]. Thiết bị được cài đặt sẵn đường chuẩn ứng dụng cho mỗi đối tượng mẫu. Do đó XRF thích hợp cho việc xác định nhanh chóng các thành phần các nguyên tố của mẫu ngay tại thực địa, chủ yếu là các kim loại trong điều tra, tìm kiếm khoáng sản. Một số nguyên tố rất khó xác định có thể phân tích được như As, Se, Cd, Hg, U, Th hay đất hiếm tùy thuộc vào đặc tính của mỗi thiết bị [15]. Đối với việc phân tích mẫu tại vị trí lấy mẫu hay tại một văn phòng thực địa đòi hỏi phải có thiết bị XRF cầm tay chạy bằng pin. Việc hiệu chuẩn thiết bị có thể tự cài đặt hoặc nhà máy (nơi cung cấp thiết bị) cài đặt hiệu chuẩn nên việc sử dụng thiết bị rất thuận lợi và dễ dàng [11,15]. Bài báo này so sánh kết quả phân tích một số loại mẫu bằng phương pháp phân tích truyền thống và phương pháp phân tích nhanh tại văn phòng thực địa bằng thiết bị XRF tán sắc năng lượng di động (ED-XRF).

## 2. Nguyên lý của phương pháp

Khi bị tác động bởi một chùm tia X (bức xạ sơ cấp) có năng lượng thích hợp từ ống phát tia X hoặc từ nguồn đồng vị phóng xạ, các điện tử của lớp trong (lớp K, L, M) của các nguyên tố có trên bề mặt mẫu bị kích thích lên trạng thái năng lượng cao hơn [5, 7]. Khi trở về trạng thái cơ bản ban đầu sẽ phát ra bức xạ thứ cấp (bức xạ huỳnh quang đặc trưng) với năng lượng và bước sóng đặc trưng cho mỗi nguyên tố và cường độ của bức xạ tia X thứ cấp tỷ lệ với mật độ (hàm lượng) của nguyên tố đó.

Bằng cách xác định cường độ bức xạ của tia X thứ cấp theo bước sóng đặc trưng (Huỳnh quang tia X phân tán theo bước sóng WD-XRF) hoặc theo mức năng lượng đặc trưng (huỳnh quang tia X theo năng lượng ED-XRF), tương ứng với

nguyên tố cần phân tích để xác định hàm lượng của nguyên tố đó [7,10].

Việc phân tích theo nguyên lý phân tán theo bước sóng (WD-XRF) hoặc theo phân tán năng lượng (ED-XRF) được thực hiện nhờ cấu trúc, hệ thống quang học và đầu dò của thiết bị phân tích tương ứng [5, 6].

## III. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### 1. Chế độ mẫu

Mẫu so sánh chúng tôi sử dụng mẫu lưu phân tích, những mẫu đã được phân tích tại phòng thí nghiệm, kết quả đã được kiểm tra, kiểm soát chặt chẽ đảm bảo kết quả thử nghiệm [3, 4].

Với các đường chuẩn thiết bị sử dụng cho loại mẫu địa hóa đất để đánh giá so sánh với kết quả đã được phân tích bằng phương pháp ICP-AES chúng tôi tiến hành thử nghiệm trên 10 mẫu bùn đáy lấy tại Quảng Nam từ đề án “Đánh giá triển vọng khoáng sản Cu, Pb-Zn, vàng ... vùng Tây Quảng Nam” do TS. Đỗ Quốc Bình làm chủ nhiệm. Chế độ mẫu đo trên thiết bị XRF cầm tay đảm bảo cùng điều kiện mẫu trước khi phân hủy đo bằng phương pháp ICP. Các mẫu lấy được sấy khô ở 105°C, mẫu đã được nghiền mịn ở cỡ hạt phân tích 0,075 mm [1].

Mẫu chuẩn sử dụng để so sánh đối tượng mẫu địa hóa có ký hiệu BGMR 52 của Pháp. Thành phần chính của mẫu gồm 10 oxit có nguyên tử số Z (1-26) chiếm hơn 98% khối lượng mẫu, trong đó  $Al_2O_3$  và  $SiO_2$  chiếm đến 84%. Các thành phần khác là các nguyên tố vết (24 nguyên tố).

Mẫu chuẩn sử dụng cho đối tượng quặng là các mẫu chuẩn quặng đồng, MCS-5, mẫu chuẩn chì kẽm MCS-3 là các mẫu chuẩn do Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất chế tạo. Các mẫu chuẩn này đã mịn ở cỡ hạt đã qua rây 0,074 mm mẫu được bảo quản theo quy định hiện hành [1].

## 2. Chế độ đo

Thiết bị XRF cầm tay X-MET 5000 với chế độ nguồn kích thích: Ống phát tia X sử dụng Rh 4W, cường độ 45kV, điện áp tối đa (dòng) 10  $\mu$ A. Kích thước điểm đo  $\leq 5$  mm. Đầu dò loại silicon Drift Detector, độ phân dải 145eV. Bộ lọc tối đa có 5 vị trí tự động thay đổi. Điều kiện làm việc: từ -10°C đến 50°C. Hiện thị: màn hình cố định, cảm ứng màu LCD  $\leq 9,4$  cm. Kết nối máy tính với hệ điều hành windows. Nguồn pin 7,2V sạc pin hoặc Adapter [12].

Các phổ đo được xử lý và tính hàm lượng các nguyên tố bằng chương trình X-MET Analyzer Operating Software Version 3.0 [12].

## 3. Chuẩn bị mẫu đo

Dùng cốc đựng mẫu chuyên dụng của phương pháp phân tích huỳnh quang tia X thiết bị cầm tay, loại cốc thùng hai đầu. Dùng màng film mỏng bọc lên cốc, màng phim làm bằng polypropylene dày 0,25 mili inch lắp khóa giữ màng, kéo căng

màng, dùng thìa nhựa lấy vào đó ít nhất 5 gam mẫu rồi đặt mẫu vào vị trí lên để đặt mẫu của máy sao cho màng phim xuống dưới [10-12]. Đóng nắp trên của thiết bị. Tiến hành phép đo.

## IV. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ BÀN LUẬN

### 1. So sánh kết quả với phương pháp ICP

Kết quả phân tích trên thiết bị XRF cầm tay được đánh giá theo nội bộ phòng thí nghiệm, coi mẫu phân tích ICP - AES là mẫu cơ bản [3,4], mẫu phân tích huỳnh quang tia X là mẫu đối song, kết quả 10 mẫu cho thấy: Với nguồn kích thích 45 KeV chỉ tiêu Mg phương pháp XRF cầm tay không xác định được. Một số có hàm lượng thấp dưới giới hạn phát hiện của thiết bị, phép đo không ổn định nên không tính sai số. Một số chỉ tiêu như Cr, Pb, V vượt giới hạn cho phép của sai số, tuy nhiên kết quả vẫn có thể được chấp nhận để tham khảo và nghiên cứu thêm về hiệu chỉnh và xử lý kết quả phân tích.

Bảng 1. Kết quả so sánh mẫu bùn đáy phân tích XRF và ICP

|   | Tên mẫu | Thống kê      | Ca     | Fe     | K      | Mg    | Mn     | Ti     |
|---|---------|---------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| 1 | BD_0509 | ICP-AES (ppm) | 11143  | 67970  | 5341   | 13920 | 2323   | 5520   |
|   |         | X-MET (ppm)   | 10031  | 67327  | 5937   | -     | 2229   | 4916   |
|   |         | S(%)          | 10,934 | 0,9499 | 4,766  | -     | 41,348 | 11,559 |
|   |         | Đánh giá      | x      | x      | x      | -     | x      | x      |
| 2 | BD_3003 | ICP-AES (ppm) | 3722   | 88900  | 3651   | 8160  | 2014   | 10860  |
|   |         | X-MET (ppm)   | 3715   | 92302  | 743    | -     | 2024   | 10143  |
|   |         | S(%)          | 3,571  | 37,549 | 132,36 | -     | 0,4911 | 8,276  |
|   |         | Đánh giá      | x      | x      | -      | -     | x      | x      |
| 3 | BD_0504 | ICP-AES (ppm) | 5864   | 39970  | 26968  | 7200  | 852    | 4320   |
|   |         | X-MET (ppm)   | 6927   | 38560  | 828    | -     | 4698   | 13566  |
|   |         | S(%)          | 16,992 | 35,915 | 188,08 | -     | 138,59 | 103,39 |
|   |         | Đánh giá      | -      | x      | -      | -     | -      | -      |
| 4 | BD_3005 | ICP-AES (ppm) | 12714  | 54740  | 8450   | 10860 | 1007   | 6540   |
|   |         | X-MET (ppm)   | 11091  | 51766  | 8639   | -     | 928    | 5959   |
|   |         | S (%)         | 13,64  | 55,843 | 8,052  | -     | 81,481 | 92,967 |
|   |         | Đánh giá      | x      | x      | x      | -     | x      | -      |
| 5 | BD_3008 | ICP-AES (ppm) | 4928   | 35210  | 12195  | 3600  | 1162   | 5100   |
|   |         | X-MET (ppm)   | 4638   | 32667  | 15982  | -     | 1200   | 5323   |
|   |         | S(%)          | 60,747 | 74,917 | 9,312  | -     | 32,867 | 42,865 |

| Tên mẫu | Thống kê      | Ca     | Fe     | K      | Mg    | Mn     | Ti     |
|---------|---------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| 6       | Đánh giá      | x      | x      | x      | -     | x      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 7857   | 57470  | 6802   | 10500 | 1394   | 5580   |
|         | X-MET (ppm)   | 7406   | 60104  | 8164   | -     | 1488   | 5941   |
|         | S (%)         | 59,115 | 44,806 | 67,21  | -     | 65,507 | 62,702 |
| 7       | Đánh giá      | x      | x      | -      | -     | x      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 3428   | 34440  | 10271  | 6000  | 387    | 3780   |
|         | X-MET (ppm)   | 3495   | 33437  | 12548  | -     | 364    | 3849   |
|         | S (%)         | 19,361 | 29,565 | 65,651 | -     | 62,088 | 18,089 |
| 8       | Đánh giá      | x      | x      | -      | -     | x      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 8975   | 64610  | 4740   | 17820 | 852    | 4740   |
|         | X-MET (ppm)   | 9392   | 66999  | 5648   | -     | 710    | 4910   |
|         | S (%)         | 28,952 | 36,299 | 67,873 | -     | 18,111 | 25,274 |
| 9       | Đánh giá      | x      | x      | -      | -     | x      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 5285   | 35280  | 11302  | 7620  | 697    | 3960   |
|         | X-MET (ppm)   | 4388   | 32561  | 14438  | -     | 615    | 3990   |
|         | S (%)         | 18,546 | 80,146 | 24,63  | -     | 12,397 | 0,7597 |
| 10      | Đánh giá      | -      | x      | x      | -     | x      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 3928   | 37310  | 9894   | 6660  | 542    | 4740   |
|         | X-MET (ppm)   | 3451   | 35357  | 12992  | -     | 431    | 4777   |
|         | S (%)         | 12,937 | 53,752 | 27,07  | -     | 22,679 | 0,7859 |
|         | Đánh giá      | x      | x      | -      | -     | x      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 196    | 275    | < 10   | <2    | 12     | 56     |
|         | X-MET (ppm)   | 96     | 209    | -      | -     | -      | 54     |
|         | S (%)         | 195,97 | 27,27  | -      | -     | -      | 3,64   |
| 1       | Đánh giá      | -      | -      | -      | -     | -      | x      |
|         | ICP-AES(ppm)  | 186,8  | 90     | < 10   | <2    | 66     | 59     |
|         | X-MET(ppm)    | 3      | 654    | -      | 66    | 16     | 15     |
|         | S(%)          | 193,26 | 151,21 | -      | -     | 120,48 | 118,35 |
| 2       | Đánh giá      | -      | -      | -      | -     | -      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 103    | 69     | < 10   | <2    | 20     | 32     |
|         | X-MET (ppm)   | 60     | 74     | -      | 53    | 8      | 19     |
|         | S (%)         | 52,76  | 6,99   | -      | -     | 88,12  | 47,69  |
| 3       | Đánh giá      | -      | x      | -      | -     | -      | x      |
|         | ICP-AES(ppm)  | 165    | 606    | <10    | <2    | 28     | 42     |
|         | X-MET(ppm)    | 130    | 232    | -      | 59    | -      | 22     |
|         | S(%)          | 23,73  | 89,26  | -      | -     | -      | 8,62   |
| 4       | Đánh giá      | x      | -      | -      | -     | -      | -      |
|         | ICP-AES (ppm) | 89     | 940    | < 10   | <2    | 21     | 48     |
|         | X-MET (ppm)   | 32     | 1063   | -      | 57    | 2      | 35     |
|         | S (%)         | 94,21  | 12,295 | -      | -     | 165,22 | 5,38   |
| 5       | Đánh giá      | -      | x      | -      | -     | -      | x      |
|         | ICP-AES (ppm) | 128,3  | 520,5  | <10    | <2    | 36,8   | 85,5   |
| 6       | X-MET (ppm)   | 63     | -      | -      | 65    | -      | 83     |

| Tên mẫu |         | Thống kê      | As     | Ba     | Bi   | Cd     | Co     | Cr     |
|---------|---------|---------------|--------|--------|------|--------|--------|--------|
|         |         | S (%)         | 190,86 | -      | -    | -      | -      | 2      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | x      |
| 7       | BD_1000 | ICP-AES (ppm) | 208    | 706    | < 10 | <2     | 21     | 89     |
|         |         | X-MET (ppm)   | 113    | -      | -    | 55     | -      | 263    |
|         |         | S (%)         | 175,55 | -      | -    | -      | -      | 98,839 |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | -      |
| 8       | BD_0506 | ICP-AES (ppm) | 93     | 414    | < 10 | <2     | 42     | 179    |
|         |         | X-MET (ppm)   | 8      | 208    | -    | 55     | 1      | 304    |
|         |         | S (%)         | 196,59 | 66,067 | -    | -      | 190,74 | 51,589 |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | -      |
| 9       | BD_0006 | ICP-AES (ppm) | 164    | 893    | < 10 | <2     | 24     | 99     |
|         |         | X-MET (ppm)   | 11     | 651    | -    | 61     | 4      | 262    |
|         |         | S (%)         | 173,65 | 31,364 | -    | -      | 143,66 | 90,346 |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | -      |
| 10      | BD_3001 | ICP-AES (ppm) | 90     | 706    | < 10 | <2     | 23     | 87     |
|         |         | X-MET (ppm)   | 14     | -      | -    | 56     | -      | 238    |
|         |         | S (%)         | 144,43 | -      | -    | -      | -      | 93,055 |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | -      |
| Tên mẫu |         | Thống kê      | Cu     | Mo     | Nb   | Ni     | Pb     | Sb     |
| 1       | BD_0509 | ICP-AES (ppm) | 36     | <5     | 22   | 50     | 21     | 10     |
|         |         | X-MET (ppm)   | 25     | 162    | -    | 59     | 10     | -      |
|         |         | S (%)         | 51,903 | -      | -    | 16,85  | 66,667 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | x      | -      | -      |
| 2       | BD_3003 | ICP-AES(ppm)  | 26     | <5     | 22   | 30     | 36     | 98     |
|         |         | X-MET(ppm)    | 21     | 14,4   | -    | 49     | 26     | -      |
|         |         | S(%)          | 23,899 | -      | -    | 48,934 | 31,31  | -      |
|         |         | Đánh giá      | x      | -      | -    | -      | x      | -      |
| 3       | BD_0504 | ICP-AES (ppm) | <5     | <5     | 17.2 | 15     | 36     | 19     |
|         |         | X-MET (ppm)   | 51     | 4      | -    | 207    | 16     | -      |
|         |         | S (%)         | -      | -      | -    | 172,02 | 75,888 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | -      |
| 4       | BD_3005 | ICP-AES (ppm) | <5     | <5     | 17   | 12     | 24     | < 10   |
|         |         | X-MET (ppm)   | 1      | 20     | -    | 20     | 14     | -      |
|         |         | S (%)         | -      | -      | -    | 48,193 | 50,505 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | -      |
| 5       | BD_3008 | ICP-AES (ppm) | <5     | <5     | 16   | 18     | 27     | < 10   |
|         |         | X-MET (ppm)   | 3      | 20     | -    | 10     | -      | 55     |
|         |         | S (%)         | -      | -      | -    | 53,559 | -      | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | -      | -      | -      |
| 6       | BD_3006 | ICP-AES (ppm) | 19     | <5     | 18   | 39     | 19     | < 10   |
|         |         | X-MET (ppm)   | 10     | 19     | -    | 47     | 17     | -      |
|         |         | S (%)         | 65,32  | -      | -    | 17,431 | 15,718 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -    | x      | x      | -      |
| 7       | BD_1000 | ICP-AES (ppm) | 23     | <5     | 14   | 30     | 42     | 21     |

| Tên mẫu |         | Thống kê      | Cu     | Mo     | Nb     | Ni     | Pb     | Sb     |
|---------|---------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|         |         | X-MET (ppm)   | 5      | 20     | -      | 31     | 57     | -      |
|         |         | S (%)         | 123,94 | -      | -      | 41,734 | 31,431 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -      | x      | x      | -      |
| 8       | BD_0506 | ICP-AES (ppm) | 56     | <5     | 21     | 75     | 385    | 31     |
|         |         | X-MET (ppm)   | 34     | 19     | -      | 58     | 11     | -      |
|         |         | S (%)         | 47,788 | -      | -      | 25,879 | 188,32 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -      | x      | -      | -      |
| 9       | BD_0006 | ICP-AES (ppm) | 30     | <5     | 14     | 51     | 47     | 46     |
|         |         | X-MET (ppm)   | 6      | 19     | -      | 31     | 42     | -      |
|         |         | S (%)         | 127,85 | -      | -      | 47,758 | 10,877 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -      | -      | x      | -      |
| 10      | BD_3001 | ICP-AES (ppm) | 24     | <5     | 16     | 27     | 44     | < 10   |
|         |         | X-MET (ppm)   | 10     | 20     | -      | 32     | 58     | -      |
|         |         | S (%)         | 83,382 | -      | -      | 15,852 | 27,902 | -      |
|         |         | Đánh giá      | -      | -      | -      | x      | x      | -      |
| Tên mẫu |         | Thống kê      | Sn     | Sr     | Ta     | V      | W      | Zn     |
| 1       | BD_0509 | ICP-AES (ppm) | < 10   | 113    | < 10   | 271    | <20    | 107    |
|         |         | X-MET (ppm)   | -      | 100    | 0      | 128    | -      | 80     |
|         |         | S (%)         | -      | 12,447 | -      | 71,368 | -      | 28,815 |
|         |         | Đánh giá      | -      | x      | -      | -      | -      | x      |
| 2       | BD_3003 | ICP-AES (ppm) | <10    | 50     | 13     | 363    | <20    | 173    |
|         |         | X-MET (ppm)   | -      | 50     | -      | 270    | 1      | 188    |
|         |         | S (%)         | -      | 15,873 | -      | 29,239 | -      | 84,554 |
|         |         | Đánh giá      | -      | x      | -      | -      | -      | x      |
| 3       | BD_0504 | ICP-AES (ppm) | < 10   | 199    | < 10   | 87     | <20    | 159    |
|         |         | X-MET (ppm)   | -      | 242    | -      | 356    | 0      | 188    |
|         |         | S (%)         | -      | 19,317 | -      | 121,08 | -      | 16,71  |
|         |         | Đánh giá      | -      | x      | -      | -      | -      | x      |
| 4       | BD_3005 | ICP-AES (ppm) | < 10   | 244    | 11     | 124    | <20    | 126    |
|         |         | X-MET (ppm)   | -      | 223    | 3      | 89     | -      | 110    |
|         |         | S (%)         | -      | 90,928 | 116,67 | 32,697 | -      | 12,917 |
|         |         | Đánh giá      | -      | x      | -      | x      | -      | x      |
| 5       | BD_3008 | ICP-AES (ppm) | < 10   | 197    | < 10   | 70     | <20    | 53     |
|         |         | X-MET (ppm)   | -      | 180    | 2      | 99     | -      | 47     |
|         |         | S (%)         | -      | 88,477 | -      | 33,47  | -      | 11,254 |
|         |         | Đánh giá      | -      | x      | -      | -      | -      | x      |
| 6       | BD_3006 | ICP-AES (ppm) | < 10   | 131    | 12     | 181    | <20    | 80     |
|         |         | X-MET (ppm)   | -      | 134    | 1      | 213    | -      | 88     |
|         |         | S (%)         | -      | 26,346 | 159,12 | 16,101 | -      | 92,747 |
|         |         | Đánh giá      | -      | x      | -      | x      | -      | x      |
| 7       | BD_1000 | ICP-AES (ppm) | < 10   | 71     | < 10   | 84     | <20    | 119    |
|         |         | X-MET (ppm)   | -      | 61     | -      | 66     | -      | 94     |
|         |         | S (%)         | -      | 14,826 | -      | 23,702 | -      | 22,929 |

| Tên mẫu |         | Thống kê      | Cu   | Mo     | Nb   | Ni     | Pb  | Sb     |
|---------|---------|---------------|------|--------|------|--------|-----|--------|
|         |         | Đánh giá      | -    | x      | -    | x      | -   | x      |
| 8       | BD_0506 | ICP-AES (ppm) | < 10 | 48     | < 10 | 282    | <20 | 107    |
|         |         | X-MET (ppm)   | -    | 47     | -    | 79     | -   | 92     |
|         |         | S (%)         | -    | 2,5    | -    | 111,77 | -   | 15,323 |
|         |         | Đánh giá      | -    | x      | -    | -      | -   | x      |
| 9       | BD_0006 | ICP-AES (ppm) | < 10 | 81     | < 10 | 93     | <20 | 188    |
|         |         | X-MET (ppm)   | -    | 67     | -    | 73     | -   | 73     |
|         |         | S (%)         | -    | 20,013 | -    | 24,308 | -   | 88,287 |
|         |         | Đánh giá      | -    | x      | -    | x      | -   | -      |
| 10      | BD_3001 | ICP-AES (ppm) | < 10 | 71     | < 10 | 109    | <20 | 98     |
|         |         | X-MET (ppm)   | -    | 69     | -    | 53     | -   | 92     |
|         |         | S (%)         | -    | 26,855 | -    | 68,46  | -   | 61,877 |
|         |         | Đánh giá      | -    | x      | -    | -      | -   | x      |

Chú thích: (-) Các chỉ tiêu thiết bị không xác định được hoặc là phép đo qua dao động (STD lớn) kết quả bị loại trừ. (x) kết quả đáng tin cậy để sử dụng.

Kết quả phân tích, đánh giá cho thấy: Trong 36 nguyên tố mà phương pháp ICP - AES có khả năng phân tích và phát hiện thì một số nguyên tố như B, Al, P, Ga, Ge, Be trong tập mẫu thiết bị khó phát hiện được.

Kết quả cho thấy trong tập 10 mẫu kiểm tra đối sánh thì chỉ có những nguyên tố như Ca, Fe, Sr là cho kết quả rất phù hợp với kết quả phân tích ICP-AES đạt 10/10 mẫu, một số nguyên tố như Mn, Ni, Zn, Ti cho kết quả được chấp nhận tin cậy 8/10 mẫu. Các nguyên tố cho kết quả khá tin cậy tuy nhiên với hàm lượng nguyên tố trong mẫu dao động trong khoảng độ nhạy của thiết bị hay ở ngưỡng giới hạn cho phép vì vậy kết quả có gây sai số nhưng sai số không lớn nên có thể chấp nhận kết quả phân tích của các nguyên tố đó.

Các nguyên tố Cr, Pb, V hay mắc sai số đối với cấp hàm lượng gần với độ nhạy của thiết bị khi thực hiện phép đo và xử lý kết quả có thể dùng phương pháp hiệu chuẩn bằng các hệ số nghiên và giá trị bù được giới thiệu ở phần xử lý số liệu của nhà cung cấp.

## 2. So sánh với các phương pháp hóa học

Bảng thống kê dưới đây là các mẫu quặng Sn và WO<sub>3</sub> tương đối giàu các mẫu này đã được lấy kiểm tra nhiều lần, kết quả ổn định, đáng tin cậy [3,4]. Kết quả mẫu được phân tích bằng phương pháp hóa học cổ điển (Hàm lượng Sn xác định bằng phương pháp chuẩn độ; Hàm lượng WO<sub>3</sub> xác định bằng phương pháp so màu). Thực hiện phép đo trên các mẫu quặng bằng đường chuẩn có sẵn của thiết bị XRF cầm tay. Kết quả như sau:

Bảng 2. Kết quả phân tích mẫu W và Sn bằng XRF

| STT | Sn (ppm) | WO <sub>3</sub> (ppm) | Sn (%)          | WO <sub>3</sub> (%) |
|-----|----------|-----------------------|-----------------|---------------------|
|     |          | XRF                   | Phương pháp hóa |                     |
| 1   | 24431    | 215                   | 1,63            | *                   |
| 2   | 151      | 39458                 | *               | 2,67                |
| 3   | >10%     | >10%                  | 30,84           | 32,27               |
| 4   | 23932    | 39672                 | 3,32            | 2,83                |
| 5   | >10 %    | 646                   | *               | 0,065               |

(\*) không có kết quả phân tích hóa

Kết quả cho thấy đối với mẫu hóa quặng Sn, W so với kết quả phân tích hóa kết quả sai lệch tương đối lớn. Kết quả với mẫu hóa quặng có hàm lượng cao chỉ mang tính tham khảo. Để sử dụng thiết bị có hiệu quả đối với loại mẫu quặng thiếc-wolfram này cần thiết phải nghiên cứu thêm.

Đối với quặng Pb-Zn sử dụng thiết bị XRF cho kết quả đo tương đối tốt. Sai lệch kết quả giữa 02 phương pháp 10-20%. Tuy nhiên nếu muốn sử dụng thiết bị để xác định chính xác hàm lượng Pb, Zn để thay

thế phương pháp hóa học cơ bản cần phải có thêm một số nghiên cứu chuyên sâu khác đối với loại quặng này.

Bảng kết quả cho thấy đối với mẫu quặng đồng có hàm lượng 0,1% trở lên phân tích trên thiết bị XRF cầm tay cho kết quả khá tốt. Kết quả khá ổn định khi đo mẫu đồng ở cấp hàm lượng từ 0,1% đến 1%. Kết quả này cũng cho thấy sử dụng thiết bị XRF cầm tay trong công tác tìm kiếm đánh giá khoáng sản Cu tại thực địa hoàn toàn có thể mang hiệu quả cao.

**Bảng 3. Kết quả mẫu quặng Pb-Zn**

| STT | SHM | Pb (ppm) | Zn (ppm) | Pb (%)          | Zn (%) |
|-----|-----|----------|----------|-----------------|--------|
|     |     | XRF      |          | Phương pháp hóa |        |
| 1   | KT1 | 2957     | 2798     | 0,319           | 0,317  |
| 2   | KT2 | 31647    | 29596    | 3,53            | 3,38   |
| 3   | KT3 | 6542     | 49563    | 0,71            | 5,29   |
| 4   | KT4 | 20587    | 14679    | 1,81            | 15,41  |
| 5   | KT5 | 86731    | 41258    | 9,06            | 4,54   |

**Bảng 4. Kết quả mẫu quặng Cu**

| STT | Tên mẫu          | Cu (ppm) XRF | Cu (%) hóa học |
|-----|------------------|--------------|----------------|
| 1   | 1012VII-ĐG 85    | 838          | 0,103          |
| 2   | 855 VII-15 ĐG 59 | 5206         | 0,667          |
| 3   | 854 VII-15 ĐG 59 | 2166         | 0,285          |

### 3. So sánh mẫu chuẩn

Tập thể tác giả đã tiến hành phép đo trên mẫu chuẩn và Đánh giá trên mẫu chuẩn địa hóa BRMG 52, mẫu chuẩn

được lựa chọn tham gia vào kiểm tra và hiệu chuẩn. Đánh giá theo Z-score kết quả như sau:

**Bảng 5. Kết quả mẫu chuẩn phân tích bằng phương pháp XRF**

| Nguyên tố | Hàm lượng chuẩn (ppm) | XRF   | $\delta$ | Z      | Kết luận [3,4] |
|-----------|-----------------------|-------|----------|--------|----------------|
| Si        | 67,20%                | -     | -        | -      |                |
| Al        | 16,70%                | >     | -        | -      |                |
| Fe        | 3,10%                 | 3,15% | 0,004    | 0,271  | Đạt            |
| Mg        | 0,51%                 | -     | -        | -      |                |
| Ca        | 0,13%                 | 0,14% | 0,000    | -0,354 | Đạt            |
| Na        | 0,89%                 | -     | -        | -      |                |
| K         | 5,17%                 | 5,79% | 0,002    | 4,738  | K. đạt         |
| Ti        | 0,51%                 | 0,59% | 0,001    | 0,883  | Đạt            |
| Mn        | 0,02%                 | 0,01% | 0,000    | 1,735  | Đạt            |
| P         | 0,07%                 | -     | -        | -      |                |
| Li        | 76                    | -     | -        | -      |                |
| Be        | 10                    | -     | -        | -      |                |

| Nguyên tố | Hàm lượng chuẩn (ppm) | XRF | $\delta$ | Z       | Kết luận [3,4] |
|-----------|-----------------------|-----|----------|---------|----------------|
| B         | 330                   | -   |          | -       |                |
| V         | 62                    | 60  | 2,665    | 0,750   | Đạt            |
| Cr        | 168                   | 140 | 6,215    | 4,47    | K. đạt         |
| Bi        | 24                    | 70  | 1,190    | -38,653 | K. đạt         |
| Ce        | 99                    | -   |          | -       |                |

| Chỉ tiêu | KQ chuẩn (ppm) | XRF | $\delta$ | Z       | Kết luận [3, 4] |
|----------|----------------|-----|----------|---------|-----------------|
| Co       | 7              | -   |          |         |                 |
| Ni       | 264            | 220 | 9,13     | 4,82    | K. đạt          |
| Cu       | 238            | 250 | 8,36     | -1,44   | Đạt             |
| Zn       | 59             | 60  | 2,56     | -0,39   | Đạt             |
| As       | 1000           | 460 | 28,29    | 19,09   | K. đạt          |
| Cd       | <2             | -   |          |         |                 |
| Sr       | 50             | 50  | 2,22     | 0,00    | Đạt             |
| Y        | 25             | 30  | 1,23     | -4,06   | K. đạt          |
| Zr       | 140            | 130 | 5,32     | 1,88    | Đạt             |
| Nb       | 25             | 10  | 1,23     | 12,17   | K. đạt          |
| Mo       | 56             | 60  | 2,44     | -1,64   | Đạt             |
| Ag       | 2,3            | 40  | 0,16     | -232,25 | K. đạt          |
| Sb       | 28             | -   |          |         |                 |
| Ba       | 480            | 390 | 15,16    | 5,94    | K. đạt          |
| La       | 50             | -   | 2,22     |         |                 |
| W        | 162            | 40  | 6,03     | 20,24   | K. đạt          |
| Pb       | 421            | 451 | 13,56    | -2,21   | K. đạt          |

Kết quả mẫu chuẩn cho thấy hầu hết các nguyên tố trong mẫu địa hóa đất xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X trên thiết bị cầm tay cho kết quả rất đáng tin cậy. Các nguyên tố Pb, Ba, Nb, Y, Ni, Fe, có kết quả không đạt theo chuẩn nhưng kết quả định lượng vẫn có

thể chấp nhận để sử dụng cho mẫu địa hóa đất với sai lệch  $\pm 20\%$ [7]. Với các chỉ tiêu Ag, As, Bi phương pháp huỳnh quang tia X bằng thiết bị cầm tay cho kết quả không mong muốn độ tin cậy thấp. Đối với các nguyên tố nhẹ, thiết bị không xác định được.

Bảng 6. So sánh kết quả mẫu chuẩn đồng MCS3

| Chỉ tiêu | MCS3           |           | $\delta$ | Z    | Kết luận [3,4] |
|----------|----------------|-----------|----------|------|----------------|
|          | KQ chuẩn (ppm) | XRF (ppm) |          |      |                |
| Ti       |                | 2402      |          |      |                |
| Cr       |                | 995       |          |      |                |
| Fe       |                | >10%      |          |      |                |
| Ni       | 3624           | 3612      | 84,45    | 0,14 | đạt            |
| Cu       | 12300          | 10000     | 238,49   | 9,64 | k. đạt         |

| Chỉ tiêu | MCS3           |           | $\delta$ | Z    | Kết luận [3,4] |
|----------|----------------|-----------|----------|------|----------------|
|          | KQ chuẩn (ppm) | XRF (ppm) |          |      |                |
| Zn       | 244            | 226       | 8,53     | 2,13 | đạt            |
| Sb       |                | 1936      |          |      |                |
| Pb       | 196            | 179       | 7,09     | 1,77 | đạt            |
| Zr       |                | 123       |          |      |                |

Ở cấp hàm lượng 1% trở lên, kết quả hàm lượng đồng đánh giá theo Zscore không đạt, nhưng với kết quả này thấy chúng sai khác nhau khoảng 20%. Điều này cho thấy với phương pháp XRF cầm tay sử dụng tốt để định hướng cho công

tác điều tra địa chất khoáng sản cho đối tượng quặng.

Mẫu chuẩn quặng chì, kẽm MCS-5

Tính theo Z-cores. Giá trị đạt khi  $-2 \leq Z \leq 2$

Bảng 7. So sánh kết quả mẫu chuẩn chì kẽm MCS 5

| MCS5     |                |           | $\delta$ | Z     | Kết luận [3,4] |
|----------|----------------|-----------|----------|-------|----------------|
| Chỉ tiêu | KQ chuẩn (ppm) | XRF (ppm) |          |       |                |
| Cu       | 1029           | 1086      | 28,88    | 1,97  | Đạt            |
| Zn       | 56900          | 62601     | 871,33   | 6,54  | K.đạt          |
| Mo       |                | 10        |          |       |                |
| Pd       |                | 51        |          |       |                |
| Ag       |                | 136       |          |       |                |
| Cd       |                | 1018      |          |       |                |
| Sn       |                | 176       |          |       |                |
| Sb       |                | 248       |          |       |                |
| Pb       | 37400          | 32000     | 610,18   | -8,85 | K.đạt          |

Với cấp hàm lượng 3% trở lên chỉ tiêu Pb và Zn không đạt giá trị. Vì vậy để sử dụng số liệu tính toán trong điều tra địa chất với cấp hàm lượng này cần phải nghiên cứu và khảo sát thêm. Tuy nhiên, kết quả cũng chỉ ra để thấy rằng thiết bị XRF cầm tay vẫn có thể trực tiếp kiểm tra, định hướng cho ra quyết định nhanh chóng tại thực địa.

## V. KẾT LUẬN

Bằng thiết bị huỳnh quang tia X cầm tay với các đặc tính nguồn kích thích trực tiếp và bộ lọc quay vòng nhiều cấp độ, deterte Silicon Drift và kết hợp với phần mềm xử lý số liệu, sử dụng đường chuẩn thích hợp với nền mẫu phân tích [10], so

sánh kết quả giữa phương pháp ICP - OES và phương pháp XRF cầm tay đã xác định được các nguyên tố có trong mẫu đất dài hàm lượng các nguyên tố xác định được từ 10 ppm đến 10.000 ppm sai số phân tích  $\pm 20\%$ . Kết quả cho thấy thiết bị XRF cầm tay đáp ứng tốt để sử dụng phân tích các mẫu địa hóa đất phù tại văn phòng thực địa. Để sử dụng kết quả phân tích trên XRF được hiệu quả nên kiểm tra lại từ 5-10% số lượng mẫu bằng phương pháp ICP truyền thống [6].

## VĂN LIỆU

1. Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam, 2006. Quy định kỹ thuật công tác lấy, gia công mẫu địa chất, quyển 1, mẫu địa hóa đất phù trang 17.

2. **Controller General India Bureau of mines Nagpur, 2012.** Chemical and Instrumental Analysis of Ores, minerals, Ore Dressing products and Environmental Samples.
3. **Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2015.** Thông tư số 37/2015/TT-BTNMT, Quy định kỹ thuật về kiểm tra nội bộ phòng thí nghiệm.
4. **Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2011.** Thông tư số 06/2011/TT-BTNMT, Quy định về kiểm soát chất lượng các kết quả phân tích mẫu địa chất khoáng sản.
5. **Marlborough District Council.** Analysis of soil samples using a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF).
6. **Michelle Cameron, Alexander Seyfarth, 2016.** Exploration and Geochemistry Applicatio.
7. **Dennis J., Kalnicky, 2001.** Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. of Hazardous Materials* 83.
8. **Rose H.J., Adler I. and Flanagan F.J., 1963.** X-Ray Fluorescence Analysis of the Light Elements in Rocks and Minerals. *Appl. Spectr.* 17, 81.
9. **Tanja Radu, Dermot Diamond.** Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *J. of Hazardous Materials.* June 2009.
10. **Alexander Seyfarth, Dr. Michelle Cameron,** IAGS Workshop 2015, Tucson AZ. April 19<sup>th</sup> 2015.
11. **S1 Titan, Brucker.** Reference and Supervisor Manual 2016.
12. **X-MET 5000/X-MET5100.** User's guide.
13. **Yasushi MORI, 2007.** X-ray Fluorescences analysis of major and trace elements in carbonate rocks using glass bead samples. *Kitakyushu Mus.Nat. Hist. Hum.Hist., ser.A, 5:1-12, March.*
14. **Alexander Seyfarth and Michelle Cameron, 2016.** Hand heldn (HH XRF) for exploration and grade control in the limestone or sand quarry. *Brucker Elemental, Kennewichk, WA.*
15. **ISO 13169, 2013.** Soil quality. Screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument
16. **Charles B. Boss, Kenneth J. Fredeen, 1997.** "Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry". *Perkin Elmer.*

## SUMMARY

### Possibility of XRF tooling apparatus in geological sample analysis

*Mai Trọng Tú, Vương Mạnh Sơn, Bùi Thúy Vân, Vũ Mạnh Hà*

In geological survey and mineral exploration, analyzing geological samples plays an indispensable important role. Along with the development of science, the methods of X-ray fluorescence analysis using XRF handheld device have been developed and put into application, marking a new step in geology in general and in Vietnam in particular. Comparing the analysis results of bed sludge samples using conventional ICP method and the ore samples using X-ray fluorescence analysis on XRF handheld device has initially identified the elements available in soil samples; the content range of the identified elements is between 10 ppm and 10%; analysis error is  $\pm 20\%$ . The results showed that XRF handheld device is compatible for use in analyzing geochemical samples, sediments, bed sludge at the field office.