

文章编号: 0254-5357(2008)03-0235-02

## 能量色散 X 射线荧光光谱法测定钼矿石中钼铅铁铜

田文辉, 王中岐, 张敏

(金堆城钼业股份有限公司监测中心, 陕西渭南 714102)

**摘要:**建立了能量色散 X 射线荧光光谱法测定钼矿石中钼、铅、铁、铜的方法, 讨论了粒度效应、矿物效应的影响因素, 确定了采取粉末样品用系列标准样品建立工作曲线, 通过元素间相互校正消除基体效应, 用内控标准样品考察了方法的精密度 (RSD  $n=11$ ) 为 0.44% ~ 15.4%。实际样品的测定结果和化学法相符, 可满足日常分析工作需要。

**关键词:**能量色散 X 射线荧光光谱法; 钼; 铅; 铁; 铜; 钼矿石

中图分类号: O657.34; P578.291 文献标识码: B

## Determination of Mo, Pb, Fe and Cu in Molybdenum Ores by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

TIAN Wen-hui, WANG Zhong-qi, ZHANG Min

(Jinduicheng Molybdenum Group Co. Ltd., Weinan 714102, China)

**Abstract:** A method for direct determination of Mo, Pb, Fe and Cu in molybdenum ores by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry was established. The effects of sample granularity and mineral properties on the determination were studied. Pressed pellet sample preparation method was used and the calibration curves were made by using standard samples. The matrix effect was eliminated by using interference factors calculated from the relevant elements. The precision and accuracy of the method were evaluated by analysis of the inner control standard samples. The results from the analysis of these elements in molybdenum ores were in agreement with those provided by the classical chemical methods with precision of 0.44% ~ 15.4% RSD ( $n=11$ ). This method is suitable for routine analysis.

**Key words:** energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry; molybdenum; lead; iron; copper; molybdenum ore

钼金属通常用作合金及不锈钢的添加剂, 可增强合金的强度、硬度、可焊性及韧性, 还可增强其耐高温强度及耐腐蚀性能。近几年国际市场对钼的需求持续走高, 刺激钼矿山的扩产和一批新矿山的投产。钼矿石的开采品位 Mo 含量在 60 kg/t 以上, 测定其含量可直接判断矿石的开采价值; Pb、Cu 属于有害元素, 测定其含量对选矿工艺有指导作用; 测定 Fe 含量起到全面认识钼矿石的作用。

钼矿石中 Mo 的测定方法有硫酸盐光度法<sup>[1]</sup>、钒酸铵滴定法<sup>[2]</sup>, Pb、Fe、Cu 的测定采用原子吸收光度法。能量色散 X 射线荧光光谱法是近年来发展起来的一种快速、准确、重现性好、精度高的分析方法, 无需样品消解, 只要方法建立起来, 即可满足多样品多元素同时测定的需要, 并已用于多种物料的分析<sup>[3]</sup>。本文通过大量实验, 采用样品粉末法(即未知样品与标准样品在矿物结构、粒度大小、化学成分、含量范围等方面应保持一致性<sup>[4]</sup>)。针对钼矿石的性质选择了合适的分析条件, 利用内控标样建立工作曲线<sup>[5]</sup>, 用能量色散 X 射线荧光光谱法同时测定钼矿石中 Mo、Pb、Fe、Cu 等 4 种元素。方法用于指导日常生产, 取得了较大的经济效益和社会效益。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及工作条件

QuanX-EC X 射线荧光光谱分析仪(美国热电公司):

配备 20 位自动进样器, DELL 计算机及 Wintrace 分析软件。工作条件为: 根据测定样品元素含量和谱线能量, 实验确定 Mo、Fe、Cu 分析线为  $K\alpha$  谱线, Pb 为  $L\alpha$  谱线, 激发电压 44 kV, 激发电流 0.38 mA, 滤光片 Pd thick, 测定气氛为空气, 计数通道 Medium, 测量时间 30 s。

硅(锂)半导体探测器, 电制冷。X 射线管功率 50 W, 采用铍窗, 铑靶。塑料样品杯( $\phi 25$  mm)。

#### 1.2 标准样品制备

标准样品和测定样品在基体方面保持一致或相似。选取在日常生产中不同品位段的样品, 对选中的样品进行加工处理, 研磨至粒度小于 0.074 mm(200 目), 然后对样品进行定值, 所得的样品就是标准样品。钼矿石标准样品中各元素的含量范围( $w_B$ , 质量分数)为 Mo 0.066% ~ 0.350%、Pb 0.006% ~ 0.110%、Fe 3.50% ~ 11.84%、Cu 0.015% ~ 1.142%。标准样品和待测样品均采用粉末测定。

#### 1.3 工作曲线的建立及样品分析

按照选定的工作条件和分析参数设定仪器, 对钼矿石系列标准样品进行测定, 根据标准样品质量分数和荧光强度建立工作曲线。

将待测样品粉末装入样品杯, 盖上塑料膜, 然后放入样品盘中, 启动测量方法, 仪器自动进行条件设定和数据测量, 测量结束后显示所有测定结果。

收稿日期: 2007-08-07; 修订日期: 2007-10-24

作者简介: 田文辉(1969-), 男, 陕西富平人, 工程师, 主要从事光谱分析工作。E-mail: TWH19691109@163.com。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品粒度的影响

样品粒度大小直接关系到 X 射线作用到样品上的散射、吸收和激发情况。粒度越大,探测到的信号越不稳定,测量结果不准确。结果表明,粒度小于 0.074 mm,测定结果稳定、准确。本方法标准样品和生产样品的粒度都必须小于 0.074 mm。

### 2.2 测量薄膜的影响

由于测定元素谱线能量容易被空气和测量薄膜吸收而降低荧光强度,采取薄塑料作为测量薄膜,对麦拉膜和保鲜膜进行了试验,两种膜测定结果没有明显差异,对元素的测量无影响。实验选取保鲜膜作为测量薄膜。

### 2.3 分析线与测量条件的选择

通过对样品的定性扫描,确定分析元素的分析线,Mo 的测定可以选用  $K\alpha$  或  $L\alpha$  线,但由于辉钼矿含有一定量 S, S 的  $K\alpha$  线与 Mo 的  $L\alpha$  线重叠,所以选取 Mo 的  $K\alpha$  线;Fe 和 Cu 选取  $K\alpha$  线;Pb 由于  $K\alpha$  线激发能量太高,仪器达不到其激发能量,只能选取 Pb 的  $L\alpha$  线。所有选取的线都可以在 44 kV 电压下激发,并且线之间没有重叠干扰,线距离拉得开。激发电压确定后,根据仪器工作状态下死时间在 50% 左右,确定激发电流大小和滤光片类型以及计数通道和测量时间。

### 2.4 谱线强度处理

Wintrace 分析软件对待测元素的谱线强度处理有 4 种,分别是 GROSS、NET、XML、DERIVATIVE。由于 Mo、Pb、Fe、Cu 的谱线干扰少,采取 NET 方法就可以消除基体背景干扰。

### 2.5 基体效应校正

钼矿的基体复杂,主要是脉石、硫化物、氧化物,元素间的相互影响及基体影响通过数学校正法可以解决。对于钼矿石选取经验系数法中的强度校正模式。Wintrace 分析软件的强度校正公式为:

$$w_i = B_i + K_i I_i + \sum A_{ij} I_j$$

式中  $w_i$ —待测元素质量分数;  $B_i$ —待测元素曲线截距;  $K_i$ —待测元素曲线斜率;  $A_{ij}$ —各元素之间的影响因子;  $I_j$ —待测元素  $i$  的 X 射线荧光强度;  $I_j$ —基体元素  $j$  的 X 射线荧光强度。

工作曲线通过 Wintrace 分析软件进行基体校正。元素间相互影响校正见表 1。

表 1 元素相互影响校正<sup>①</sup>

Table 1 Correction of the mutual interference from the elements

Alpha 校正	Mo	Cu	Fe	Pb
Mo	+	-	+	-
Cu	-	+	-	+
Fe	-	+	+	+
Pb	-	-	-	+

①“+”表示元素相互间有影响,“-”表示元素相互间无影响。

通过校正前后对比,校正后工作曲线的线性好,数据离散性好,经校正的工作曲线可以进行样品分析。

### 2.6 检出限

按照公式计算方法的检出限:  $L_D = 3K_i \sqrt{I_B}/T$

式中  $K_i$  为校准曲线的斜率( $\mu\text{g}/\text{cps}$ );  $I_B$  为背景强度( $I_B = -B_i/K_i$ );  $T$  为各元素分析线的测定时间(100 s)。

结果表明,各待测元素的检出限分别为 Mo 112.2  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、Pb 312.6  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、Cu 237.9  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、Fe 172.8  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

### 2.7 精密度和准确度

在选定的分析条件下,用同一试样分别进行 11 次测定,表 2 结果表明,方法的相对标准偏差(RSD)为 0.44% ~ 15.4%。

表 2 精密度试验

Table 2 Precision test of the method

分析元素	$w_B/\%$										RSD 平均值 /%		
	次次测定值												
Mo	0.122	0.124	0.125	0.126	0.126	0.126	0.126	0.126	0.125	0.126	0.125	1.02	
Cu	0.043	0.036	0.044	0.042	0.047	0.037	0.036	0.038	0.039	0.032	0.034	11.8	
Pb	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.0030	15.4	
Fe	6.27	6.36	6.30	6.33	6.30	6.34	6.29	6.33	6.29	6.28	6.30	6.31	0.44

对多个钼矿石样品分别用化学法及本法进行分析,由表 3 结果可见,本法测定值与化学法结果相符。

表 3 分析结果对照

Table 3 Comparison of analytical results

样品 编号	Mo		Pb		Fe		Cu	
	化学法	本法	化学法	本法	化学法	本法	化学法	本法
1	0.073	0.076	0.008	0.007	5.51	5.36	0.022	0.020
2	0.168	0.165	0.038	0.037	9.25	9.11	0.089	0.096
3	0.246	0.247	0.055	0.059	5.17	5.30	0.558	0.566
4	0.025	0.030	0.007	0.006	6.40	6.46	0.015	0.013
5	0.454	0.444	0.005	0.004	7.14	6.93	0.061	0.059

## 3 仪器和方法长期稳定性考察

稳定性是验证仪器能否应用于生产实践中的关键因素。选用一个钼矿石样品在不同时间进行测定,以考察仪器和所建方法的稳定性,由表 4 结果可见,结果比较满意。

表 4 长期稳定性试验

Table 4 Long-term stability test of the method

元素	$w_B/\%$							RSD /%
	4月23日	5月23日	6月23日	7月23日	8月23日	9月23日		
Mo	0.128	0.127	0.129	0.128	0.128	0.130	0.80	
Pb	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	12.2	
Fe	6.68	6.47	6.56	6.68	6.56	6.69	1.37	
Cu	0.034	0.035	0.038	0.035	0.037	0.036	4.11	

## 4 结语

能量色散 X 射线荧光光谱法测定钼矿石中钼、铅、铁、铜等 4 种元素,测定结果与化学法相比,各元素测定误差较小,结果准确,重复性好,人为因素影响小,且该方法操作简便,测试速度快,没有化学试剂消耗,环境污染小,成本低,可以很好地满足大批量日常工作。

## 5 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3 版. 北京:地质出版社,1991:544-546.
- [2] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990:82-84.
- [3] 樊兴涛,詹秀春,巩爱华. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中痕量溴铷[J]. 岩矿测试,2004,23(1):15-18.
- [4] 童晓民,赵宏风,张伟民. 熔片 X 射线荧光光谱法测定矿物中钨和钼[J]. 冶金分析,2007,27(5):25-28.
- [5] 陈林,贺与平. X 射线荧光光谱法冶炼锡烟尘中 10 个组分[J]. 冶金分析,2007,27(5):59-61.