

文章编号: 1000 - 7571 (2006) 06 - 0048 - 03

# 能量色散 X 射线荧光光谱法测定钼精矿中钼、铁、铅、铜、二氧化硅、氧化钙

杨登峰\*, 张晓蒲, 田文辉

(金堆城铝业集团有限公司, 陕西渭南 714000)

**摘要:** 采用硼酸镶边垫底, 粉末压片法制样, 用标准样品建立工作曲线, 能量色散 X 射线荧光光谱法同时测定了钼精矿中钼、铁、铅、铜、二氧化硅、氧化钙的含量。讨论了样品粒度、压片机压力对测定结果的影响; 选择了合适的激发条件; 采用经验系数法解决了元素间的相互干扰。测定结果与国家标准的测定值相符, 相对标准偏差在 0.28% ~ 6.74% 之间。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; 钼精矿; 成分分析

中图分类号: O657.34 文献标识码: A

钼精矿是生产工业氧化钼、钼铁及其它金属产品和化工产品的最初原料, 其品质的好坏直接影响后续产品的质量, 及时、准确了解其中钼及杂质元素的含量具有重要的意义。钼精矿国家标准分析方法<sup>[1]</sup>中 Mo 的测定采用重量法, Fe, Pb, Cu, CaO 的测定采用原子吸收光谱法, SiO<sub>2</sub> 的测定采用光度法。这些方法操作步骤繁琐, 分析周期长, 对生产过程起不到及时的指导作用, 且消耗大量的人力物力。能量色散 X 射线荧光光谱法是近年来发展起来的一种简便快捷的分析方法, 它无需复杂的样品消解过程, 可以同时分析多种元素<sup>[2-3]</sup>, 是进行质量控制的一种较为理想的分析方法。本文通

过大量试验, 确定了合适的分析条件, 完成了 X 射线荧光光谱法同时测定钼精矿中 Mo, Fe, Pb, Cu, SiO<sub>2</sub>, CaO, 取得了满意结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和工作条件

QuanX-ECX 荧光分析仪(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; D Y-30 型电动压片机(天津科学器材公司)。

元素测定条件见表 1 (采用准直器  $\phi = 3.5$  mm)。

表 1 元素测定条件

Table 1 Determination conditions for elements

元素 Element	谱线 Spectral line	激发电压 (kV) Voltage	激发电流 (mA) Current	滤光片 Filter	测定气氛 Atmosphere	计数通道 Channel	时间 (s) Time
Mo, Fe, Cu	K	26	0.64	Pd medium	Air	High	40
Pb	L						
Si, Ca	K	8	0.20	No filter	Vacuum	Medium	30

### 1.2 实验方法

**1.2.1 样品制备** 按照文献[1], 将样品预先脱去油和水, 粉碎至粒度小于 0.090 mm, 在压片模具 ( $\phi 31$  mm) 中将约 5 g 样品以硼酸镶边垫底,

在 20 MPa 压力下压片并保持 30 s, 制成圆片供测定用。

**1.2.2 工作曲线绘制及校正** 从实际生产中选取一系列各元素含量高低不同的样品, 采用国家

收稿日期: 2005 - 10 - 30

作者简介: 杨登峰 (1973 - ) 男, 工程师, Tel: 0913 - 4089743, E-mail: jdcmmc @126.com。

标准分析方法对其进行准确定值(做平行实验,取平均值)。按照样品制备方法压成片,放入仪器,设定各项参数,进行测定,绘制工作曲线。在日常分析工作中,为了防止建好的工作曲线因各种因素而产生漂移,需进行日常的校正工作。校正工作直接关系到分析结果的准确性,可以采用两点校正法,即选取工作曲线中高、低两端的标准样品对工作曲线进行校正。

1.2.3 测定 将待测样品放入自动进样器中,调出工作曲线,进入分析程序,Wintrace 软件自动进行能量强度计算和基体校正,显示测定结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的粒度影响

试验了不同粒度下压片的测定效果,发现粒度对测试结果的重复性和准确度均有较大的影响。当粒度小于 0.090 mm,其影响趋于恒定,所以要求试样必须粉碎至小于 0.090 mm。

### 2.2 压片机压力的确定

将粉末样品分别在不同的压力下压片,然后进行测定。结果表明,荧光强度随压力增大而增大,其中硅和钙的荧光强度受其影响较大。但当压力大于 15 MPa 后,各元素荧光强度基本不再变化,本实验选用压力为 20 MPa。

### 2.3 谱线及测定条件的选择

根据 X-射线荧光光谱法常用管电压为其能量的 2~3 倍的原则以及钼精矿中各元素的含量高低情况,对样品进行了激发试验。为了达到快速测定的目的,对激发能量较接近的硅和钙,选择同一个激发条件;对钼、铁、铜、铅,虽然钼的 K 线激发能较高,但因为钼精矿中钼含量很高,即使不选用最适合钼的激发条件也可以获得较高的荧光强度。

### 2.4 光谱干扰处理

OuanX-EC 型能谱仪对待测元素特征谱线强度的处理有 GROSS, NET, XML 和 DERIVATIVE 方式,可以通过不同的计算模式对荧光强度进行积分运算。由于钼精矿基体的影响,硅和钙的谱线同其它元素有重叠,采用 XML 法处理可以对其进行有效剥离,获得较好的工作曲线;钼、铁、铅、铜的谱线干扰较少,采用 NET 法可以扣除背景干扰。

### 2.5 元素间干扰

元素间的相互影响及基体影响主要通过数学校正法<sup>[4]</sup>消除,常用经验系数法和基本参数法。基本参数法不需要较多的标准样品,使用方便,但它仅适用于组成比较简单的样品,对钼精矿样品测定并不合适。本文选择 Wintrace 软件中的经验系数法公式:

$$C_i = B_i + K_i R_i + A_{ij} R_i R_j$$

式中:  $C_i$  ——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;  $A$  ——各元素之间的影响因子;  $R$  ——X 荧光强度。

当不进行影响因素校正时,所绘制的工作曲线离散度较大。查看光谱图,根据元素谱线情况对各元素间是否存在影响进行尝试设置,用 Wintrace 软件对质量分数和相应强度进行回归计算,以确定元素间是否存在影响以及影响因子的大小。确定完后即可获得良好的工作曲线,此工作曲线可用于直接计算未知样品中各元素的质量分数。

## 3 样品分析

取一个生产样品,按实验方法对其进行 10 次测定,并与国家标准方法(化学分析方法)的测定结果进行比较,结果见表 2。由表中数据可以看出,XRF 法测定结果与国家标准法之间无显著差异,各元素结果均在国家标准允许误差范围内。

表 2 钼精矿试样测定结果

Table 2 Determination results of molybdenum concentrate samples  $n = 10, w / \%$

元素 Element	测定值 Found		RSD (%)
	本法	国标方法	
SiO <sub>2</sub>	4.54	4.72	2.61
CaO	0.47	0.45	4.39
Fe	2.10	2.21	1.49
Cu	0.123	0.116	6.74
Mo	52.12	52.30	0.28
Pb	0.046	0.049	4.50

## 4 结语

X-射线荧光光谱法对钼精矿的测定结果和国家标准分析方法无显著性差异,误差均在国家标准方法允许差范围之内,且操作简单、测试速度快,有利于生产控制。

## 参考文献:

- [1] GB/ T15079 - 94 钼精矿化学分析方法[S].  
[2] 朱纪下,李庆美. X 射线荧光光谱法快速测定生铁中硅锰硫磷钛[J].理化检验:化学分册,2004,4(40):233

- 234.  
[3] 李国会,卜维,樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸盐中硫等 20 个主、次、痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析,1994,14(1):105 - 110.  
[4] 柯以侃,董慧茹. 分析化学手册:光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,1998.

## Determination of Mo, Fe, Pb, Cu, SiO<sub>2</sub>, CaO in molybdenum concentrates by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

YANG Deng-feng<sup>\*</sup>, ZHANG Xiao-pu, TIAN Wen-hui

(Jinduicheng Molybdenum Group Co., Ltd., Weinan 714000, China)

**Abstract:** A method for determining Mo, Fe, Pb, Cu, SiO<sub>2</sub>, CaO in molybdenum concentrates by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry was studied. The specimen was prepared by pressing the powder sample into pellets with boracic acid as the lining. The calibration curves were made by using standard samples. The effects of mesh size and pressure on the determination were discussed, and working conditions of the instrument were optimized. The mutual interferences of the elements were corrected by Alpha coefficient method. The analytical results can be comparable with those of the standard method GB/ T15079-94 with RSDs of 0.28% - 6.74% ( $n = 10$ ). This method is suitable for routine control analysis.

**Key words:** energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry; molybdenum concentrate; composition analysis

# 欢迎订阅 2007 年《黄金》杂志

《黄金》杂志于 1980 年创刊,是由中华人民共和国新闻出版总署批准,中国黄金集团公司主管,长春黄金研究院主办的黄金行业唯一的综合性科技刊物。主要报道黄金及其相关行业在经济管理、黄金市场、(黄金及贵金属)工业应用、黄金地质、采矿工程、机电与自动控制、选矿与冶炼、分析与环保等方面的科研成果,以及新理论、新技术、新方法、新工艺、新设备、生产技术经验等内容,同时还开辟了首饰之苑、企业之窗、信息纵横、专利技术、读编往来等栏目。为发展和提高黄金生产技术水平服务,为黄金科技进步与创新服务,为厂矿企业、广大读者及用户服务。

《黄金》杂志为全国中文核心期刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、美国《化学文摘》(CA)检索文献源、《中国学术期刊综合评价数据库》统计刊源,并被《中国期刊网》、《中国期刊全文数据库》、《中文科技期刊数据库》、《万方数据——数字化期刊群》和《中国核心期刊(遴选)数据库》全文收录,入编《中国学术期刊(光盘版)》。《黄金》杂志荣获冶金工业系统优秀期刊奖和吉林省优秀期刊奖。

《黄金》杂志内容翔实,信息量大,实用性强,具有权威性。其发行量大、覆盖面广,已遍布黄金、冶金、地质矿产、有色金属、核工业、化工、金融及金银珠宝首饰等行业。

《黄金》杂志为月刊,彩色封面,64 页,国际开本(297mm × 210mm),国内外公开发行。国内邮发代号 12 - 47,全国各地邮局均可订阅;国外发行代号 M3331,由中国国际图书贸易总公司承办。国内每期定价 10.00 元,全年定价 120.00 元。订阅者可到当地邮局(所)订阅,也可直接通过《黄金》杂志社发行部订阅。

地址:吉林省长春市南湖大路 6760 号 《黄金》杂志社发行部; 邮编:130012

网址: <http://www.ccgri.com/gold/>

电子信箱: [journal@ccgri.com](mailto:journal@ccgri.com)

电话:(0431)5529838 - 8002, 5514586 - 3066;

传真:(0431)5521861

联系人:李跃辉