

X 射线荧光光谱玻璃熔片法分析钼精矿

XRF-017

摘要：试样和复合氧化剂按一定比例混匀，放入铂黄坩埚中，在高温马弗炉中进行预氧化处理，使矿石中的低价态硫化物转化成高价态氧化物后，熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（XRF）分析钼精矿中的 Mo、S、Fe、Cu、Si、Ca、Mg、Al 等主要元素，实验结果表明，测定结果与标准物质的标准值吻合。该方法不仅能消除钼精矿在高温熔融时对铂金坩埚的腐蚀问题，同时能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应，提高了钼精矿分析方法的准确度。

关键词：玻璃熔片 XRF 预氧化 钼精矿

辉钼矿常产于花岗岩与石灰岩的接触带及和伟晶气成矿床中，辉钼矿是提炼钼的最重要的矿物原料。钼精矿主要成分由 MoS_2 组成，颜色为铅灰色，与石墨近似，有金属光泽，属六方晶系。

辉钼矿是容易浮选的矿物，浮选法是 MoS_2 精选的主要方法。用浮选法可得到含 85 ~ 95% 的钼精矿； MoS_2 用于生产钼铁合金、金属钼、钼酸钙、钼酸铵、润滑剂等，被广泛应用于国防、工业、民用等领域。

钼精矿传统的化学分析方法有《YS/T 555.1-2009 钼精矿化学分析方法钼量的测定钼酸铅重量法》，《YS/T 555.9-2009 钼精矿化学分析方法 钾量和钠量的测定火焰原子吸收光谱法》，《YS/T 555.10-2009 化学分析方法测定铼》等。这些化学分析方法，步骤繁琐，分析周期长，污染环境严重。随着“绿水青山就是金山银山”的理念倡导下，传统化学法逐渐被 X 射线荧光光谱法所取代。XRF 分析法具有可测元素范围广、浓度范围宽，具有快速、准确、操作简单、保护环境等优点，已被多个行业的分析检测所采用。

XRF 玻璃熔片法能消除试样的矿物效应、组织效应和颗粒效应，且准确度和重复性良好。熔融制样需要在铂金坩埚内进行，而钼精矿在高温熔融下 S 元素容易烧失，且易腐蚀铂金坩埚，故钼精矿熔融制样前，必须对样品进行充分的预氧化，使其转变为高价态氧化物后再进行熔融制成玻璃熔片样品。

本方法选用岛津公司开发的专用复合氧化剂，在合适温度下对试样预氧化处理后，再进行高温熔融制成玻璃熔片，在 X 射线荧光光谱仪器上建立工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。



■ 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型

TNRY-01C 型全自动熔样炉（自动熔融制备成玻璃熔片）

GJ1100A 型高温马弗炉（预氧化处理样品）

四硼酸锂：优级纯

脱模剂：50% NH_4Br 水溶液

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

炉体摆动时间：900 s

前静置时间：120 s

后静置时间：10 s

1.2.2 元素测定分析条件见表 1

表 1 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ /°	测量时间 /s
MoO ₃	Kα	40	70	LiF	SC	10-124	20.30	20
Fe ₂ O ₃	Kα	40	70	LiF	SC	14-96	57.52	20
S	Kα	40	70	Ge	FPC	20-82	110.58	20
MnO	Kα	40	70	LiF	SC	20-80	62.97	20
SiO ₂	Kα	40	70	LiF	FPC	18-90	108.80	20
CaO	Kα	40	70	LiF	FPC	25-75	113.12	20
MgO	Kα	40	70	TAP	FPC	14-70	45.00	20
Al ₂ O ₃	Kα	40	70	PET	FPC	20-70	144.6	20
Pb	Lβ	40	70	LiF	SC	12-82	28.26	20
Cu	Kα	40	70	LiF	SC	18-80	45.03	20

■ 样品前处理

称取有色矿专用混合熔剂 6.0000 g、试样（钼精矿）0.2000 g 混匀，转移至铂黄坩锅中，置于 700 °C 的高温炉中预氧化 30 min，取出；再准确加入 4.0000 g 四硼酸锂于铂黄坩锅中，滴加 10 滴溴化铵（50%）脱模剂，放入自动熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后按仪器设定的工作条件进行测定。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用国家标准样品、行业标准样品、配制合适标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

3.2 工作曲线

用选定样品按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好；部分元素曲线如下：

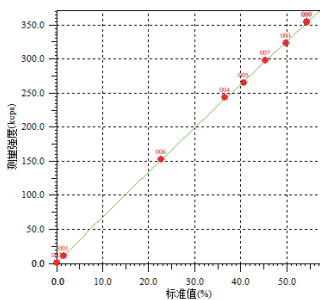


图 1 MoO₃ 元素工作曲线

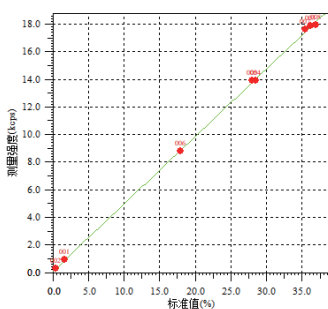


图 2 S 元素工作曲线

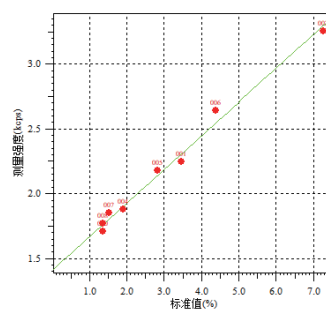


图 3 Al₂O₃ 元素工作曲线

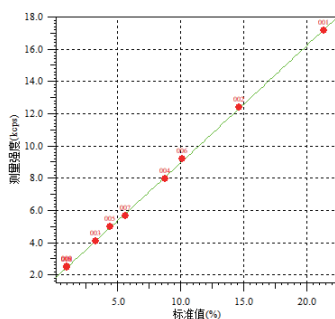


图4 Fe₂O₃ 元素工作曲线

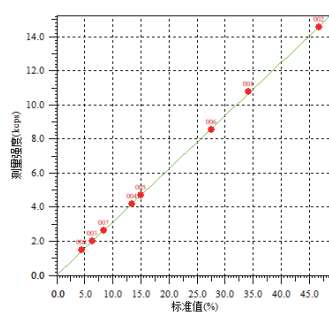


图5 SiO₂ 元素工作曲线

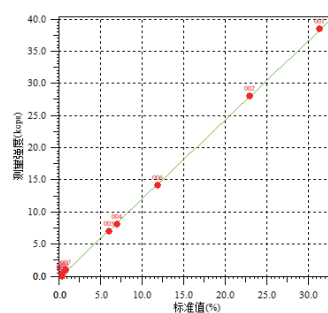


图6 CaO 元素工作曲线

3.3 精度实验

选用钨精矿 GBWE07212 GBWE07213 作为验证样，连续动态测试 11 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见下表 2：

表 2 GBW07212 标样方法精度试验结果 (%)

序号	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	S	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Cu
标准值	45.34	5.62	35.50	0.048	8.35	0.91	1.52	0.24	0.354
11 次均值	45.52	5.49	35.78	0.059	8.36	1.00	1.49	0.22	0.345
SD	0.032	0.027	0.072	0.002	0.037	0.011	0.045	0.011	0.007
RSD	0.069	0.487	0.202	4.624	0.446	1.075	3.301	4.980	2.005

表 2 续 GBW07213 标样方法精度试验结果 (%)

序号	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	S	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Cu
标准值	54.29	0.964	36.88	0.038	4.52	0.43	1.35	0.16	0.251
11 次均值	54.01	0.99	36.48	0.034	4.62	0.48	1.27	0.15	0.25
SD	0.036	0.027	0.089	0.002	0.021	0.019	0.062	0.009	0.007
RSD	0.067	2.758	0.244	6.903	0.457	3.373	5.388	6.569	2.836

■ 结论

钨精矿经预氧化后制成玻璃熔片，使用岛津 XRF-1800 顺序扫描型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而可以提高分析钨精矿的检测效率，可作为钨精矿主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

< 参考文献 >

- 1、有色金属标准技术委员会 YS/T 555.1—2009 《钨精矿化学分析三氧化钨含量测定方法》
- 2、国家技术监督局 GB/T 15079.1~2-1994 《钨精矿化学分析方法 钨量、SiO₂ 测定方法》
- 3、有色金属标准化技术委员会 钨精矿质量标准 YS/T 235-2007 等级划分规定。

岛津应用云

