

doi:10.3969/j.issn.1007-3701.2020.03.010

## 熔融制样-X射线荧光光谱法测定钨钼矿石中 主量元素及矿化元素钨钼

杨小莉, 邵鑫, 魏立, 李小丹, 杨小丽

YANG Xiao-Li, SHAO Xin, WEI Li, LI Xiao-Dan, YANG Xiao-Li

(中国地质调查局武汉地质调查中心, 武汉 430205)  
(Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

**摘要:**建立了熔融玻璃片法制样,波长色散X射线荧光光谱法测定钨矿石和钼矿石中主量元素(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO)及矿化元素W、Mo含量的方法。通过调整样品与熔剂稀释比,优化预氧化温度和时间、熔融温度和时间、基体效应校正等,确定分析条件为:m(四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂):m(硝酸锂):m(样品)为30:5:1,预氧化温度650℃,熔融时间3 min,1050℃下熔融10.5 min,可得到表面光滑无气孔的熔片。选用钨矿石和钼矿石国家一级标准物质绘制工作曲线,采用理论 $\alpha$ 系数和经验系数相结合的方法进行基体效应校正。对样品进行精密度实验,各组分测定结果的相对标准偏差RSD(n=12)在0.11%~7.69%之间。按照本方法对钨钼矿石标准物质进行准确度验证,测定值与认定值基本一致,计算误差满足实验室质量管理规范的要求。

**关键词:**X射线荧光光谱法;钨矿石;钼矿石;主量元素含量;钨钼含量

中图分类号:O657.34

文献标识码:A

文章编号:1007-3701(2020)03-0284-06

**Yang X L, Shao X, Wei L, Li X D and Yang X L. Determination of Major Elements and Trace Elements (Tungsten and Molybdenum) in Tungsten and Molybdenum Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation. *South China Geology*, 2020, 36(3): 284-289.**

**Abstract:** A method was established to determinate the major elements(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO)and mineralized elements (tungsten and molybdenum) in tungsten and molybdenum ores by X-ray fluorescence spectrometry(XRF) using the glass fusion preparation technique. We discussed some influencing factors such as: the dilution ratio between flux and samples, the pre-oxidation temperature and time, the fusion temperature and time, the correction of matrix effect. The optimum analytical conditions were obtained as follows: m(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiBO<sub>2</sub>):m(LiNO<sub>3</sub>):m(sample)was 30:5:1, the pre-oxidation temperature and time was 650℃ and 3min, the fusion temperature and time was 1050℃ and 10.5 min. In this condition, the prepared sample was got with smooth surface and without air hole. Different certified reference materials of tungsten and molybdenum ores were determined according to the experimental method, and corrected by theoretical  $\alpha$  coefficient and empirical coefficient methods. The relative standard deviations (RSD, n=12)of determination results of each component were between 0.11% and 7.69%. The accuracy verification of tungsten and molybdenum ores were carried on according

收稿日期:2020-5-11;修回日期:2020-6-1;责任编辑:庞迎春

基金项目:中国地质调查局项目(DD20160248, DD2019154)资助

作者简介:杨小莉(1984-),女,工程师,硕士,研究方向为岩石矿物及水质分析;E-mail:yxli502@163.com

to the experimental method, the results showed that:the found results were consistent with the certified values, and the relative error could meet the requirements of *the specification of testing quality management for geological laboratories* of DZ/T 0130-2006.

**Key words:**X-ray fluorescence spectrometry; tungsten ore; molybdenum ore; content of major elements; content of tungsten and molybdenum

钨是中国为数不多的具有定价能力的四大战略资源之一。钼为人体及动植物必须的微量元素,也是一种可增强合金强度、硬度、韧性和可焊性的金属元素。二者均是耐高温金属,具有良好导热、导电、低热膨胀系数、高温强度、低蒸气压和耐磨等特性,是电子电力设备制造业、金属材料加工业、玻璃制造业、高温炉件结构部件制造、航空航天和国防工业应用的重要材料。随着我国工业化进程的加速,对钨和钼需求量呈递增趋势,所以钨矿石和钼矿石也一直是地质行业找矿的重要方向,快速测定其中各组分含量对选矿具有重要作用。

钨矿石和钼矿石中各组分分析传统方法主要是重量法<sup>[1-2]</sup>、光度法<sup>[3]</sup>、滴定法<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[4-5]</sup>和发射光谱法<sup>[6]</sup>等,这些方法以单元素分析测定为主,普遍存在周期长、操作繁琐、误差大、重现性差的不足。X射线荧光光谱法(XRF法)因其具有分析速度快、前处理简单、多元素同时分析、重现

性好等特点,已逐渐在矿石分析领域推广应用<sup>[7-14]</sup>。XRF法测定钼矿石中部分组分已有文献报道<sup>[15-16]</sup>,同时测定钨钼矿石中多种成分的文章少见报道。本文采用熔融玻璃片法制样,加入硝酸锂作为氧化剂,对样品的稀释比、预氧化和熔融温度时间进行条件实验,同时优化仪器工作条件,选用国家一级标准物质及已定值未知样品进行分析,准确度、精密度取得较为满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及测量条件

使用仪器有Axios型X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司);BBG-2型高频熔样机(成都多林公司);端窗铑靶X光管(功率为4KW);铂金坩埚(95%Pt+5%Au);分析天平,梅特勒-托利多,型号ME104E,精度0.0001g;电热鼓风干燥箱(天津泰斯特)。XRF仪器的测量条件如表1所示。

表1 仪器的测量条件

Table 1 Measuring Conditions of the instrument

元素	分析线	晶体	准直器	探测器	滤光片	电压	电流	2θ		PHD	
						KV	mA	峰值	背景	LL	UL
Si	KA	PE 002	550μm	Flow	None	30	120	109.1334	2.3596	24	78
Al	KA	PE 002	550μm	Flow	None	30	120	144.9656	-1.4618	22	78
Fe	KA	LiF 200	150μm	Duplex	Al(200μm)	60	60	57.5226	0.7834	15	72
Ca	KA	LiF 200	150μm	Flow	None	30	120	113.1168	1.6064	32	73
Mg	KA	PX1	550μm	Flow	None	30	120	22.4018	-1.4444	35	65
K	KA	LiF 200	150μm	Flow	None	30	120	136.723	1.2232	31	71
Na	KA	PX1	550μm	Flow	None	30	120	27.1064	-1.0898	34	66
Ti	KA	LiF 200	150μm	Flow	None	40	90	86.1584	0.7696	24	71
P	KA	Ge 111	550μm	Flow	None	30	120	141.0348	2.4774	35	65
Mn	KA	LiF 200	150μm	Duplex	None	60	60	62.9884	-0.7592	15	69
W	LA	LiF 200	150μm	Duplex.	None	60	60	43.0206	0.8956	13	67
Mo	LA	Ge 111	550μm	Flow	None	30	120	111.7396	1.6244	32	78

## 1.2 试剂

试剂为碘化铵,AR;硝酸锂,AR;溴化锂溶液,100g/L;67Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:33LiBO<sub>2</sub>复合熔剂,AR。标准物质(见表2)及样品均在105℃烘箱中烘干2h,冷却后,放入干燥器中备用。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 校准曲线的绘制

选用GBW07238,GBW07239钨矿石,GBW07240,GBW07241钨矿石,GBW07284钨铋矿石,GBW07141,GBW07142钨矿石与精矿等国家一级标准物质,以及由这些标准物质按照一定比例混合成不同含量梯度的钨钨矿石混合标样,按照试样的制备步骤制成熔融玻璃片测定,绘制标准曲线。各成分的测定含量范围见表3。

表2 标准物质信息

Table 2 Information of certified reference materials

编号	名称	研制单位
GBW07238	钨矿石成分分析标准物质	武汉综合岩矿测试中心
GBW07239	钨矿石成分分析标准物质	武汉综合岩矿测试中心
GBW07240	钨矿石成分分析标准物质	武汉综合岩矿测试中心
GBW07241	钨矿石成分分析标准物质	武汉综合岩矿测试中心
GBW07284	钨铋矿石成分分析标准物质	武汉综合岩矿测试中心
GBW07141	钨矿石与精矿成分分析标准物质	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
GBW07142	钨矿石与精矿成分分析标准物质	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
GBW07143	钨矿石与精矿成分分析标准物质	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
GBW(E)070024	钨矿成分分析标准物质	湖北省地质实验研究所

表3 校准样品中的各组分含量范围

Table 3 Content ranges of the components in calibration samples

组分	含量范围/%	组分	含量范围/%
SiO <sub>2</sub>	13.27-71.27	Na <sub>2</sub> O	0.075-0.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46-11.15	TiO <sub>2</sub>	0.044-0.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.60-21.34	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.259-0.274
CaO	4.17-37.73	MnO	0.09-1.49
MgO	0.14-4.37	W	0.015-3.66
K <sub>2</sub> O	0.046-1.94	Mo	0.0085-1.51

### 1.3.2 样品的制备

样品在105℃烘干,置于干燥器中备用。称取3.0000g复合溶剂铺于铂黄坩埚底部,中间留一个凹陷部分;再称取1.0000g硝酸锂倒于凹陷部分,同时在硝酸锂中间留一凹洞;然后称取样品0.2000g

倒于硝酸锂凹洞中,并将样品与硝酸锂混合均匀;最后称取3.0000g复合溶剂覆盖在样品最上层,加8滴100g/L的溴化锂溶液。将铂黄坩埚置于高频熔样机上,650℃预氧化,1050℃熔融成型。熔融过程中,可根据熔体的流动性,补加少量固体碘化铵帮助脱模。熔融结束后,将熔体迅速转移至已加热到700℃的模具中。冷却成型待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔剂与样品稀释比的选择

熔剂和样品只有在合适的比例下混合熔融才能制得均匀性良好的玻璃片。当稀释比过小时,玻璃熔片易破裂,不能获得完整的熔片,且铂黄坩埚表面易腐蚀;当稀释比太大时,不利于轻元素和低灵敏度元素的测定,这是因为分析强度降低,而背景强度相对增高。

四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂具有熔片质量好、熔融能力强、易于保存且不吸水等优点<sup>[7]</sup>,因而

本实验选用四硼酸锂和偏硼酸锂作为复合熔融试剂,并加入硝酸锂作为氧化剂,防止熔融过程中试样中钨和钼的挥发。

固定称取试样量0.2000 g,调节熔剂与样品的不同稀释比。通过多次试验,结果表明:当m(混合溶剂):m(硝酸锂):m(样品)=30:5:1时,熔体流动性好、易脱模,制得的玻璃样片光滑平整、无气孔,各待测元素的分析强度和稳定性较好,测定结果均在允许误差范围内。

## 2.2 预氧化温度和时间选择

矿石样品如果不经过低温充分预氧化,去除还原性物质如硫等,容易对铂黄坩埚造成侵蚀<sup>[9]</sup>。通过试验,对比了不同预氧化温度(500–700℃)以及预氧化时间(2–6 min)的预氧化效果,最终确定选择预氧化温度650℃,熔融时间3 min。在该条件下,样品氧化效果良好,同时在熔融前后坩埚基本无腐蚀。

## 2.3 熔融温度和时间选择

合适的熔融温度及时间设定是以样品熔融完全,且强度无明显变化为依据的。温度太低,则样品熔融不充分;温度太高,则对坩埚损害较大,且熔剂蒸发损失较多。选定同一标样进行熔融温度和时间试验,综合考虑熔融效果,确定最佳熔融温度为1050℃,熔融时间选择10.5 min。

## 2.4 基体效应与干扰校正

采用熔融制样在一定程度上可消除粉末压片制样法中颗粒度、不均匀性及矿物效应的影响,但矿石样品成分复杂,在进行样品测定时,若不进行干扰元素谱线重叠、基体效应等的校正,所测结果的准确性会受到一定影响。因此,本方法采用理论 $\alpha$ 系数和经验系数相结合进行方法的校正。所用SuperQ软件中给出的数学校正公式见式(1):

$$C_i = D_i - \sum_{m=1}^N L_m \cdot Z_m + E_i R_i \left( 1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} \cdot C_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \alpha_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k \right) \quad (1)$$

式中: $C_i$ 为校准样品中分析元素*i*的含量; $D_i$ 为元素*i*在校准曲线的截距; $L_m$ 为干扰元素*m*对分析元素*i*的谱线重叠干扰校正系数; $Z_m$ 为干扰元素*m*的含量或计数率; $E_i$ 为分析元素*i*校准曲线的斜率; $R_i$ 为分析元素*i*计数率; $Z_j$ 、 $Z_k$ 为共存元素的含量; $N$ 为共存元素的数目; $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 为校正基体效应的因子; $i$ 为分析元素; $j$ 和*k*为共存元素。

表4 检出限

Table 4 Detection limits

组分	检出限 DL/%	组分	检出限 DL/%
SiO <sub>2</sub>	0.48	Na <sub>2</sub> O	0.063
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	TiO <sub>2</sub>	0.011
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.062
CaO	0.30	MnO	0.030
MgO	0.06	W	0.09
K <sub>2</sub> O	0.022	Mo	0.038

## 2.5 检出限

各组分的检出限按公式(1)进行计算。结果见表4。

$$DL = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}}$$

式中: $m$ 为单位含量的计数率; $I_b$ 为背景计数率; $t_b$ 为背景的计数时间。

## 2.6 方法精密度

选取已用其他方法定值(重量法、滴定法、ICP-AES法和分光光度法)的3个钨钼矿石实际样品,重复熔融12次进行测定,计算相对标准偏差RSD,精密度结果列于表5。结果表明,各组分的RSD( $n=12$ )在0.11%–7.69%之间。

## 2.7 方法准确度

选取未参与标准曲线回归的国家一级标准物质GBW 07143,GBW (E)070024按照建立的熔样程序制备成玻璃熔片,在上述给定的仪器条件下进行测定。测定值与认定值基本一致,计算误差满足实验室质量管理规范<sup>[18]</sup>的要求,结果如表6所示。

## 3 结论

本文通过熔融玻璃片法建立了钨钼矿石中主量元素及微量元素钨钼的测定方法,适用于钨钼矿石中主微量样品的批量测定。采用人工混合配制不同含量梯度的钨钼矿石标准样品制作工作曲线,较好的消除了基体效应,通过干扰校正计算,获得的分析结果精密度好,准确度高,且能满足地质实验室分析要求。

表5 方法精密度  
Table 5 Precision of the method

组分	1#		2#		3#	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
	Average wt%	%	Average wt%	%	Average wt%	%
SiO <sub>2</sub>	55.45	0.38	69.23	0.25	42.55	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.02	0.20	13.96	0.11	7.36	0.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.95	0.35	7.05	0.28	18.99	0.31
CaO	20.31	0.19	5.66	0.52	26.84	0.14
MgO	3.20	0.42	0.112	0.58	1.08	1.35
K <sub>2</sub> O	0.580	2.95	1.66	1.8	0.790	3.22
Na <sub>2</sub> O	0.922	1.76	0.651	3.57	0.230	2.88
TiO <sub>2</sub>	1.93	1.54	0.098	6.02	0.450	3.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.213	4.69	0.269	0.96	0.082	4.84
MnO	1.34	1.05	0.10	5.54	0.843	1.63
W	0.130	3.95	0.334	3.63	0.261	4.06
Mo	0.655	4.20	0.27	3.77	0.074	7.69

表6 方法准确度  
Table 6 Accuracy of the method

组分	GBW 07143			GBW(E)070024		
	认定值	测定值	相对误差	认定值	测定值	相对误差
	Cetified/wt%	Found/wt%	RE/%	Cetified /wt%	Found/wt%	RE/%
SiO <sub>2</sub>	56.87	56.69	-0.32	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.12	4.99	-2.54	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.88	9.96	0.81	-	-	-
CaO	18.09	17.97	-0.66	31.05	31.11	0.19
MgO	4.35	4.32	-0.69	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0.66	0.645	-2.27	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.90	0.93	3.33	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.270	0.260	-3.70	0.216	0.225	4.17
MnO	1.17	1.18	0.85	-	-	-
W	0.0557	0.0590	5.92	0.238	0.229	-3.78
Mo	0.54	0.53	-1.85	0.615	0.609	-0.98

注1:“-”表示该元素尚无标准值,对应的无法计算相对误差.

#### 参考文献:

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 321-325, 338-357.
- [2] 李清彩, 赵庆令, 高玉花. 粉末压片制样波长色散X射线荧光光谱法测定钨矿石中9种元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 839-843.
- [3] 李杰阳. 硫氰酸盐光度法测定钨矿石中WO<sub>3</sub>含量[J]. 天津化工, 2019, 33(1): 38-39.
- [4] 黄光明, 蔡玉曼, 王冰, 乔爱香, 高孝礼, 江治. 敞开酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石和钨矿中微量元素[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3): 431-435.
- [5] 王蕾, 张保科, 马生凤, 赵怀颖, 郭琳. 封闭压力酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石中的钨 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 661-664.

- [6] 赵庆令,李清彩,高玉花.电感耦合等离子体发射光谱法测定钼矿石中钴铬铜钨镍铅锡钨钼钇[J].岩矿测试,2009,28(5):488-490.
- [7] 李小莉.熔融制片-X射线荧光光谱法测定锰矿样品中主量元素[J].岩矿测试,2007,26(3):238-240.
- [8] 李红叶,许海娥,李小莉,李国会,安树清,梁祖顺.熔融制片-X射线荧光光谱法测定磷矿石中主量组分[J].岩矿测试,2009,28(4):379-381.
- [9] 杨小丽,李小丹,杨梅.X射线荧光光谱法测定以钨和钼为主的多金属矿中主次成分[J].冶金分析,2013,33(8):38-42.
- [10] 杨登峰,张晓蒲,田文辉.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[J].冶金分析,2006,26(6):48-50.
- [11] 蒯丽君,詹秀春,樊兴涛,温宏利,袁继海.偏振能量色散X射线荧光光谱法测定硫化物矿石中的铜铅锌[J].岩矿测试,2013,32(6):903-908.
- [12] 李可及.熔融制样-X射线荧光光谱法测定硫化铜钼矿中主成分[J].冶金分析,2014,34(4):6-10.
- [13] 夏鹏超,李明礼,王祝,李代琼,胡亚燕.粉末压片制样-波长色散X射线荧光光谱法测定斑岩型钼铜矿中主量元素钼铜铅锌砷镍硫[J].岩矿测试,2012,31(3):468-472.
- [14] 曾美云,邹棣华,李小丹,杨小丽.X射线荧光光谱法测定以镍和钴为主的多金属矿中主次成分[J].冶金分析,2018,38(4):51-56.
- [15] 李清彩,赵庆令.粉末压片制样波长色散X射线荧光光谱法测定钼矿石中9种元素[J].岩矿测试,2014,33(6):839-843.
- [16] 王中岐,张敏,田文辉.能量色散X射线荧光光谱法测定钼矿石中钼铅铁铜[J].岩矿测试,2008,27(3):235-236.
- [17] 刘金,陈燕波,王迪民,李小丹.熔融制样-X射线荧光光谱法测定高磷铁矿中主量元素[J].华南地质与矿产,2017,33(2):193-197.
- [18] 中华人民共和国国土资源部.DZ/T 0130.3-2006地质矿产实验室测试质量管理规范第三部分岩石矿物样品化学成分分析[S].北京:中国标准出版社,2006.