

文章编号:1673-9981(2009)04-0287-03

# 能量色散 X-射线荧光光谱法测定锡精矿中砷锌铁铜

覃祚明, 黄小美, 黄 旭

(广西华锡集团来宾冶炼厂, 广西 来宾 546115)

**摘 要:**将样品粉末压片制样,用能量色散 X-射线荧光光谱法测定锡精矿中的砷、锌、铁、铜,该法的精密密度 RSD( $n=6$ )为 0.68%~4.36%。将该法用于实际样品的测定,并将测定结果与化学法测定结果进行比较,结果基本一致,可以满足企业生产和经营的需要。

**关键词:**X-射线能量色散荧光光谱法;锡精矿;砷;锌;铁;铜

**中图分类号:**O657.34

**文献标识码:**A

近几年,国际市场对锡的需求持续走高,刺激了锡矿的开采。在锡精矿冶炼过程中需除掉 As, Zn, Fe, Cu 等杂质元素,所以测定这些元素含量对指导生产具有重要意义。

目前,我国测定锡精矿中 As 的方法是砷锑钼蓝分光光度法、蒸馏分离-碘滴定法<sup>[1]</sup>, Zn 的测定是采用醋酸铵底液铅锌连续法; Fe 是采用硫酸铈容量法; Cu 是采用原子吸收分光光度法。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、精密度高的分析方法,无需溶解样品,可同时测定多个样品多种元素,已用于多种物料的分析<sup>[2]</sup>。关于利用 X-射线能量色散荧光仪测定各种元素的报道不少,如粉末压片法-能量色散 X 荧光光谱法快速测定高炉渣<sup>[3]</sup>、能量色散 X 荧光法快速测定高炉渣中硅钙镁<sup>[4]</sup>等,但用 X-射线能量色散荧光法测定砷的分析方法尚未见报道。

采用粉末压片法在 X-射线能量色散荧光仪上测定锡精矿中的 As, Zn, Fe, Cu 准确、快速(制取一个试样只需 5 min,一个试样多个元素的分析只需 50 s),用于指导日常生产,取得了较好的经济效益。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

荷兰 MINIPAL4 型 X-射线能量色散荧光仪;配备 12 位样品进样盘、联想计算机及 MiniPal 分析软件。工作条件:根据测定元素含量和谱线能量,确定 As, Zn, Fe, Cu 分析线为  $K_{\alpha}$  谱线,激发电压为 20 kV,激发电流为 45  $\mu$ A,采用 Kapton 滤光片,测定介质为空气,测量时间为 50 s。

硅漂移探测器(热电方式冷却);X-射线管功率 9 W,采用铍窗,铑靶;塑料样品杯(D25mm)。

### 1.2 试样的制备

标准样品和待测样品在基体方面应保持一致或相似。选取日常生产中不同品位段的样品进行加工处理,锡精矿样品在振动粉碎机中研磨至 $-0.075$  mm,然后对样品进行定值,所得的样品就是标准样品。锡精矿标准样品中各元素的含量范围(质量分数)为 As 0.030%~2.74%, Zn 0.120%~0.84%, Fe 1.120%~21.330%, Cu 0.017%~0.313%。标准样品和待测样品的测定均采用粉末压片法。

### 1.3 工作曲线的建立及样品分析

按照选定的工作曲线条件和分析参数设定仪器,对锡精矿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标准曲线。

将待测样品粉末装入预先盖有塑料膜的样品杯

收稿日期:2009-04-02

作者简介:覃祚明(1971-),男,广西来宾人,高级工程师,硕士。

内,然后放入样品盘中,启动测量程序,仪器自动进行条件设定和数据测量,测量结束后显示测定结果。

2 结果与讨论

2.1 选择激发条件

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,导致测量结果不准确。实验结果表明,样品粒度小于 0.075 mm 时,测定结果稳定、准确。故确定标准样品和生产样品的粒度必须小于 0.075 mm。

2.2 测量薄膜的影响

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,所以对选用的测量薄膜进行了试验。结果表明,衬膜和保鲜膜这两种薄膜对元素的测定没有明显差异。考虑到成本问题,本试验选取日常生活中使用的保鲜膜作为测量薄膜。

2.3 选择激发条件

根据硅漂移探测器的性质,测定总的计数率不超过 50 000 且接近 50 000,X-射线管电压一般为测定元素激发电压的 2~3 倍。As 的激发电压为 10.530 kV,因此确定 X-射线管电压为 20 kV。综合考虑其它元素,选用 Kapton 滤光片,确定 X-射线管电流为 45 μA,测定时间为 50 s(Zn,Fe,Cu 三元素

的测试条件与 As 一致)。

2.4 精密度

将一个样品制成 6 个压片后分别进行测量,以检验制样和测定的精密度,结果列于表 1。从表 1 可看出,As,Zn,Fe,Cu 的 RSD 均低于 5%。可见,该方法精密度较好。

表 1 方法的精密度			
Table 1 Precision of measurements			
组分	分次测定值 w/%	平均值 w/%	RSD/%
As	1.489,1.446,1.502,	1.475	1.68
	1.495,1.474,1.445		
Zn	0.568,0.571,0.564,	0.567	0.68
	0.565,0.561,0.570		
Fe	13.26,13.23,13.19,	13.02	3.02
	13.15,13.24,13.06		
Cu	0.029,0.028,0.028,	0.029	4.36
	0.028,0.030,0.031		

2.5 准确度

用标准试样做未知样,用 1.3 节所绘制的标准曲线测定 As,Zn,Fe,Cu 的含量,并将测定结果与用化学法测定的结果进行比较,结果列于表 2。由表 2 可知,被测元素的分析误差在允许的误差范围内,符合生产的要求。

表 2 与化学法分析结果对比  
Table 2 Comparison of results with chemical method

样品 编号	化学法 w/%				本法 w/%				相对误差/%			
	As	Zn	Fe	C	As	Zn	Fe	C	As	Zn	Fe	C
1	0.574	0.264	21.33	—	0.555	0.259	21.13	—	3.31	1.89	0.92	—
2	1.46	—	13.68	0.142	1.448	—	13.88	0.139	0.82	—	1.47	2.11
3	0.414	0.196	14.77	0.051	0.408	0.197	14.77	0.049	1.45	0.51	0.02	3.92
4	0.306	0.120	9.53	0.043	0.301	0.125	10.00	0.041	1.63	4.17	4.91	4.65
5	0.74	0.246	16.25	—	0.719	0.239	16.15	—	2.84	2.84	0.60	—
6	0.502	0.48	12.15	—	0.498	0.478	12.27	—	0.80	0.42	0.99	—
7	0.10	0.188	4.01	—	0.102	0.180	3.98	—	2.00	4.25	0.80	—
8	0.46	—	1.44	0.084	0.457	—	1.51	0.087	0.65	—	4.86	3.57
9	0.22	—	2.24	0.17	0.221	—	2.13	0.162	0.45	—	4.86	4.71
10	0.84	—	6.79	0.313	0.874	—	6.83	0.318	4.05	—	0.60	1.60
11	0.058	—	—	0.28	0.055	—	—	0.27	5.17	—	—	3.57
12	0.036	—	—	0.098	0.038	—	—	0.101	5.55	—	—	3.06

## 4 结 论

将样品粉末直接压片,用 X-射线荧光光谱法测定锡精矿中的砷、锌、铁和铜,得到了较为满意的结果.用该法测定实际样品,并将测定结果与化学法测定结果进行比较,相对误差均在允许误差范围之内(5%),精密度(RSD)低于 5%.该法适用于企业大批量生产的锡精矿的化学成分分析,简便快捷,成本低.

### 参考文献:

- [1] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T1819.5—2004 锡精矿化学分析方法 砷量的测定 砷锑钼蓝分光光度法和蒸馏分离-碘滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [2] 田文辉,王中岐,张敏. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定钼矿石中钼铅铁铜[J]. 岩矿分析,2008,27(3):235-236.
- [3] 冯钦忠,陈改明. 粉末压片法-能量色散 X 荧光光谱法快速测定高炉渣[J]. 冶金分析,1999,19(3):51-52.
- [4] 吕彦凤,郭洪涛,赵显武. 能量色散 X 荧光法快速测定高炉渣中硅钙镁[J]. 中国冶金,2006,16(11):33-36.

## Determination of the contents of As, Zn, Fe and Cu in stannum concentrate samples by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

QIN Zuo-ming, HUANG Xiao-mei, HUANG Xu

(Laibin Smeltery of Huaxi Tin Group, Laibin 546115, China)

**Abstract:** Powder pellets was prepared and the contents of As, Zn, Fe and Cu in stannum concentrate samples were measured by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry method. The accuracy of this method is 0.68%-4.36%. The results tested by this method showed consistence with those measured by the chemical method, suggesting that this method can be satisfied with the requirements of production and operation of enterprises.

**Key words:** energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry; stannum concentrate; arsenic; zincum; iron; copper