

钼选矿工艺中钾元素检测分析研究

王宝玲

(金钼股份监测中心检验一室, 陕西 华县 714102)

摘要:根据选矿工艺生产和公司整个产业链质量监控的需求,研究了钼精矿生产样品在原子吸收仪上进行测定的3种预处理方法(王水预处理、王水-氢氟酸预处理和纯水预处理),同时建立了钼各种生产样品在X荧光能谱仪上快速测定全钾含量的标准工作曲线,结合选矿工艺中各环节生产样品钾元素的分析,使产业链上各种产品质量能够得以及时追踪和溯源。

关键词:样品预处理;原子吸收法;X荧光能谱法

中图分类号:657.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0164-03

Determination of potassium for molybdenum ore dressing process

WANG Bao-ling

(Molybdenum Gold Shares Monitoring Center Inspection Room, Huaxian 714102, China)

Abstract: According to the production process and company's requirements for the whole industry chain quality monitor, three pretreatment methods for determination of molybdenum concentrate on an atomic absorption spectrometer, such as aqua regia, aqua regia-hydrofluoric acid and pure water pretreatment, are studied. The standard working curve for rapid determination of total potassium in various molybdenum samples is established on X fluorescence spectrometer. In combination with analysis of potassium in each link of ore dressing process, the quality of all kinds of product in the industry chain can be timely tracking and tracing.

Key words: sample pretreatment; atomic absorption method; X-ray fluorescence spectroscopy

钼酸铵是钼深加工过程中一种重要的产品,也是后续加工过程中重要的原材料,其中钾元素质量分数的高低是衡量钼酸铵质量优劣的一个重要指标,直接影响生产钼粉时粒度的控制^[1]。钼精矿是生产钼酸铵的原料,而钼精矿的选矿工艺生产过程中各种样品(包括钼原矿、钼粗精矿、泡沫钼精矿、钼尾矿)中钾质量分数准确、可靠、及时地检测对后续加工过程具有重要的指导意义,同时也能起到质量监督与溯源的作用。根据生产质量需要,笔者研究了原子吸收光谱法的3种样品预处理方法,建立了X荧光能谱法快速测定各种样品中钾元素质量分数的标准工作曲线。原子吸收法高效、准确,适合试样中各种低品位钾质量分数的测定,但该方法化学试剂消耗量大,环境污染大,分析速度也慢^[2],已不能适应工艺生产及时监督的需要。而X荧光能谱法具有节能、环保、快速、准确等特点^[3],对生产能够起到快速指导作用。原子吸收光谱法和X荧光能谱法测定钾元素各有其特色,因此,笔者对测定钾元素的原子吸收光谱法和X荧光能谱法进行研究。

1 原子吸收法

1.1 王水预处理法

1.1.1 预处理方法依据

由于矿石中的钾大多以难溶性钾盐的形式存在^[4],因此,将试样在王水中溶解加热,使其中的钾离子游离在溶液中。

1.1.2 试剂

硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$), 优级纯; 氢氟酸($\rho = 1.15 \text{ g/mL}$), 优级纯; 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$), 优级纯; 氯化铯溶液(10 g/L): 称取1 g 氯化铯(光谱纯), 置于100 mL 烧杯中, 加入适量的水溶解完全, 移入100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。贮存于塑料瓶中。

1.1.3 预处理方法

称取0.200 0 g 试样置于200 mL 聚四氟乙烯塑料烧杯中, 加入20 mL 王水, 摇动使试样分散。低温缓慢加热溶解, 待黄烟冒尽后, 放置高温处, 加热至彻底蒸干。取下稍冷, 加入2 mL 硝酸, 用约30 mL 水吹洗杯壁, 加热至盐类溶解, 取下, 冷却至室温。

加入4 mL 氯化铯溶液,移入100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取试液5 mL 置于100 mL 容量瓶中,加入2 mL 硝酸、4 mL 氯化铯溶液,用水稀释至刻度,混匀。同时做空白试验。

1.2 氢氟酸-王水预处理法

1.2.1 预处理方法依据

钾在钼矿石中主要以钾长石、云母等形式存在,因此将试样用王水加热溶解后,再加入过量的氢氟酸,使钾长石和云母分解成 Al^{3+} 、 SiF_4 、 K^+ 等成分,其中 K^+ 进入溶液中, SiF_4 和 H_2O 反应生成在酸性条件下稳定的微溶于水的不可溶物 SiF_6^{2-} 类盐。

1.2.2 试剂

硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$), 优级纯; 氢氟酸($\rho = 1.15 \text{ g/mL}$), 优级纯; 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$), 优级纯; 氯化铯溶液(10 g/L): 称取1 g 氯化铯(光谱纯), 置于100 mL 烧杯中, 加入适量的水溶解完全, 移入100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。贮存于塑料瓶中。

1.2.3 预处理方法

称取0.200 0 g 试样置于200 mL 聚四氟乙烯塑料烧杯中, 加入20 mL 王水, 摇动使试样分散。低温缓慢加热溶解, 蒸发至3~5 mL, 再加入10 mL 氢氟酸, 加热至彻底蒸干。取下稍冷, 加入2 mL 硝酸, 用约30 mL 水吹洗杯壁, 加热至盐类溶解, 取下, 冷却至室温。加入4 mL 氯化铯溶液, 移入100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。移取试液5 mL 置于100 mL 容量瓶中, 加入2 mL 硝酸、4 mL 氯化铯溶液, 用水稀释至刻度, 混匀。同时做空白试验。

1.3 纯水预处理法

1.3.1 预处理方法依据

在选矿工艺中需要加入大量水和适当的选矿药剂对钼矿进行浮选, 因此将试样直接放在适量水中加以振荡, 使试样中的水溶性钾游离出来。

1.3.2 试剂

二次蒸馏水。

1.3.3 预处理方法

称取1.000 0 g 试样置于200 mL 锥形瓶中, 加入50 mL 水, 轻轻摇动使试料分散, 然后在振荡机上中速振荡20 min。静置数分钟, 过滤, 将滤液直接在原子吸收仪上测定。

1.4 仪器工作条件

仪器工作条件如表1所示。

表1 钾元素分析条件

技术参数	分析条件
测定波长/mm	766.5
空心阴极灯工作电流/mA	12
燃烧器高度/mm	7.5
燃烧头高度/mm	5
狭缝宽度/mm	0.2
乙炔气流量/(L·min)	2.0

1.5 标准曲线的制作

钾标准贮存溶液的制备: 称取0.095 3 g 预先在550℃灼烧1 h 并在干燥器中冷却至室温的氯化钾(光谱纯), 置于200 mL 烧杯中, 加入适量的水使之溶解完全, 移入500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL 含100 μg 钾。

钾标准溶液的制作: 移取10.00 mL 钾标准贮存溶液, 置于100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。贮存于塑料瓶中。此时, 钾的质量浓度为10 $\mu\text{g/mL}$ 。

标准曲线的绘制: 移取0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 钾标准溶液, 置于一组100 mL 容量瓶中, 加入2 mL 硝酸、4 mL 氯化铯, 用水稀释至刻度, 混匀。与试样测定相同的条件, 测量标准溶液的吸光度, 以钾浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

以上试验中所有用水均为二次蒸馏水。

2 能量色散 X 射线荧光光谱法

2.1 仪器

QuanX-EC X 射线荧光光谱分析仪(美国热电公司): 配备20个自动进样器、DELL 计算机及Wintrace 分析软件。硅(锂)半导体探测器, 电制冷。X 射线管功率为50 W, 采用铍窗, 靶材为铯靶。塑料样品杯, $\phi 25 \text{ mm}$ 。

2.2 标准系列样品的选择

分别选用生产中不同钾品位段的钼原矿、钼粗精矿、泡沫钼精矿、钼尾矿样品, 采用不同人员、用原子吸收法多次分析进行定值, 形成一套以全钾含量为主具有一定梯度, 能覆盖整个生产范围的相应标准系列。

2.3 样品的制备

X 荧光分析法受样品粒度、矿物效应、集体效应等多种因素的影响, 样品的制备是保障分析结果准确可靠关键一步。由于原矿、尾矿、粗精矿中钾元素

质量分数较低,因此,可以选用粉末样品直接测试的样品制备方法^[5],即将试样倒入干净的样品盒中,加盖塑料薄膜,翻转并轻轻敲打样品盒,使试样在其中堆积紧密。

2.4 钾元素分析条件的选择

钾元素分析条件的选择包括对激发电压、激发电流、滤光片等的选择。经试验,确定各分析条件如表 2 所示。

表 2 钾元素分析条件

谱线	电压/kV	电流/mA	滤光片	测定气氛	测量时间/s
K _α	9	0.62	无	Air	30

2.5 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,对钼矿石的相应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。把待测样品装入样品杯,盖上塑料膜,然后放入样品盘中,启动仪器自动进行条件设定和数据测量,测量结束后即可显示所有测定结果。

2.6 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 对 K 的谱线干扰少,因此,采取 NET 方法就可以基本消除基体背景干扰。

2.7 基体效应校正

钼矿石的基体比较复杂,主要组成是脉石、硫化物、氧化物。元素间相互影响及基体影响是通过数学校正法解决,主要有经验系数法和基本参数法。工作曲线通过 Wintrace 分析软件进行基体校正,经试验,元素间相互校正结果如表 3 所示。

表 3 元素相互影响校正

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

注: + 表示元素相互间有影响, - 表示元素相互间无影响。

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

3 结果比对

用原子吸收光谱法和 X 荧光能谱法分别对各种样品中全钾含量进行比较,具体数据见表 4。

表 4 两种方法全钾含量结果比对

样品	原子吸收法	X 荧光能谱法	误差
原矿 1	2.30	2.21	-0.09
原矿 2	2.42	2.45	0.03
粗精 1	1.39	1.36	-0.03
粗精 2	1.10	1.04	-0.06
精尾 1	1.82	1.75	-0.07
精尾 2	1.80	1.82	0.02
尾矿 1	2.01	2.05	0.04
尾矿 2	2.20	2.18	-0.02

4 结论

通过原子吸收光谱法和 X 荧光能谱法对样品的测定结果比对表明,2 种方法各有其优点,都适用于钼选矿工艺中各种样品中钾元素的测定。原子吸收法可测定各种样品中全钾、可溶性钾和水溶性钾含量,但劳动强度大,环境污染严重。而 X 荧光能谱法快速,测量元素多,节能环保,1 min 即可出结果,虽只能对样品中全钾质量分数进行测定,但能够对生产起到快速、及时指导作用。

参考文献

- [1] 侯新伟. 火焰型原子吸收分光光度计测钼酸铵中钾量方法研究[J]. 中国钨业, 2010, 25(5): 47-49.
- [2] 卓琳. 原子吸收光谱法测定钾元素分析条件的优化[J]. 重庆工商大学学报, 2008, 3(2): 25-27.
- [3] 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]. 岩矿测试, 2008, 5(3): 42-44.
- [4] 刘杰. 富钾盐是钾赋存状态及提钾研究[J]. 东北大学, 2005, 10(3): 51-52.
- [5] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003. ■