

EDXRF 测定铜钼含量的滤光片优化选择

蔡顺燕^{1,2}, 周建斌^{1*}, 庾先国¹, 喻杰¹

1. 成都理工大学, 四川 成都 610059

2. 成都师范学院, 四川 成都 611130

摘要 在使用能量色散 X 射线荧光光谱仪定量分析钼铜矿中低含量 Cu 和 Mo 元素过程中, X 光管的原级谱对测量结果影响非常大。为了降低这一影响, 采用蒙特卡洛软件模拟了用 Ag, Cu 和 Mo, Ti 三种材质的滤片, 在不同厚度情况下对原级谱的影响。模拟结果显示, 1 mm Ti 滤片测铜钼元素效果优于 0.2 mm Ag 滤片、0.02 mm Cu 和 0.1 mm Mo 滤片。根据模拟结果, 在实验室用三种滤片对样品进行了实测, 谱线图对比显示, 用 Cu+Mo 作滤片测钼元素时, 本底计数大于 200, 用 Ag 和 Ti 作滤片测钼元素, 几乎没有本底影响。但相同的样品, 用 Ti 作滤片测得钼最高计数为 800 左右, 而用 Ag 作滤片时测得钼最高计数为 300 左右。由此可见, 用 Ti 作滤片测钼元素时, X 光管原级谱对被测量元素的干扰影响小, 其本底低于用银滤片和铜钼滤片。Ti 滤片在降低本底影响的同时, 钼的计数率最高, 说明射线强度损失最少。用 Cu+Mo 作滤片测铜元素时, 铜最高计数为 300, 用 Ag 作滤片时铜最高计数为 180 左右, 而用 Ti 作滤片铜最高计数为 500 左右。由此可见, 在铜元素含量较低时, 用 Ti 作滤片测铜元素, 铜的计数率最高, 射线强度损失最少。通过公式计算显示: 用 1 mm Ti 滤片测钼铜矿中铜的检出限为 $5.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 钼的检出限为 $1.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 检出限明显降低。采用不同含量的标准样品进行测量与化学分析拟合, 通过工作曲线可见, 高、低含量的样品均具有良好的线性关系, 误差水平符合正常化学分析误差标准, R^2 为 0.99 及以上, 说明 1 mm Ti 滤片测量精密度高。同一个样品进行多次重复测量, 其 Cu 元素的 $\text{RSD}(\%)=0.59$, Mo 元素的 $\text{RSD}(\%)=0.3$, 均小于 1, 表明仪器测量稳定性好, 样品测试结果具有重现性。研究结果为进一步使用能量色散 X 射线荧光光谱仪测定钼铜矿中的钼和铜滤光片的选择及其厚度的确定提供了可信的依据, 推荐选用 1 mm Ti 滤片。经过实际现场的检验。该方法稳定可靠, 具有重要的实际应用价值。

关键词 能量色散 X 射线荧光光谱仪; 原级谱; 铜钼元素; 滤光片; 检出限

中图分类号: O434.13 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1934-06

引言

目前, 钼铜矿中铜和钼元素的分析测试, 根据含量的高低多采用酸溶或碱溶分解样品, 这种方法工作量大, 步骤繁多。分析方法中, 重量法或比色法多用在含钼量高的测定过程中, 低含量钼测定则采用极谱法^[1-2]; 对铜的测定多采用容量法或原子吸收光谱法^[3], 但其测量范围较窄^[4]。使用能量色散型 X 射线荧光光谱仪^[5-9](XRF)定量分析钼铜矿中 Cu 和 Mo 等金属元素, 具有良好的精密性, 而滤光片^[10-11]的材质和厚度的选择会直接影响 Cu 和 Mo 元素的检出限。陈

吉文等做了基于 EDXRF 方法对轻稀土料液的配分含量的在线测定, 对滤光片、管流、管压等条件进行优化得出采用 0.2 mm Al 滤光片, 1 100 μA 光管电流, 25 kV 光管激发电压的测试条件, 对同一样品连续 11 次测定的相对标准偏差小于 1%^[12]。李秋实等做了滤光片对透射式微型 X 光管谱线影响的 MC 数值模拟分析, 模拟了加不同厚度 Al, Cu, Ag 和 Kapton 滤光片前后的原级谱分布, 得出原级 X 射线谱的谱分布与滤光片的材质和厚度有关的结论^[13]。卢艳等仿真了 X 光管滤光片对原级谱线的影响, 得到不同滤光片对 X 射线谱的衰减规律^[14]。本工作提出使用 XRF 方法测试钼铜矿中铜和钼元素含量时, 选用 1 mm Ti 滤光片能大大降低铜钼元素

收稿日期: 2019-05-31, 修订日期: 2019-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(11675028), 国家重点研发计划项目(2016YFC1402505), 四川省高等教育人才培养质量和教学改革建设项目(JG2018-894), 成都师范学院科研项目(CS15ZB03), 成都师范学院校级教改项目(2019JG18)资助

作者简介: 蔡顺燕, 女, 1981 年生, 成都理工大学博士研究生 e-mail: 114033419@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: 1046761862@qq.com

检出限。

1 X 光管原级谱

在使用 X 射线管激发样品时，构成待测元素背景的主要来源是 X 射线原级谱的散射射线。使用钨靶作为靶材，它的原级谱见图 1。

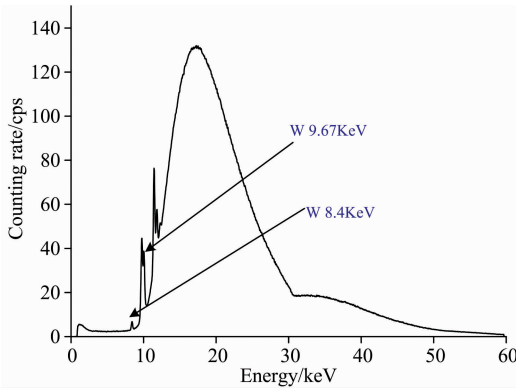


图 1 X 光管原级谱
Fig. 1 X-ray tube primary spectrum

钨的能量特征峰为 8.4 和 9.67 keV，Pb 的能量特征峰为 12.61 keV，待测元素 Cu 的能量特征峰为 8.05 和 8.9 keV，Mo 的能量特征峰为 17.48 和 19.61 keV，为了有效降低或消除原级谱中特征谱对待测元素的干扰^[8]，需选用适当厚度和材质的滤光片，以此提高分析的灵敏度和信噪比，从而降低元素检出限。将滤光片置于 X 射线管和样品之间，原级 X 射线谱通过滤光片后，其强度变化可用式(1)表示

$$I = I_0 e^{-\mu \rho d} \tag{1}$$

式中： μ 是质量吸收系数， ρ 是该滤光片的密度， d 是厚度。其透过率表示为^[8]

$$n = I/I_0 = e^{-\mu \rho d} \tag{2}$$

2 滤光片材质和厚度的蒙特卡洛模拟

检测钼铜矿中铜、钼元素，由于滤光片对高于吸收边附近的能量有强吸收，故选择银、铜钼合金、钛三种滤光片进行模拟实验。而不同厚度的滤光片对原级谱的影响差别很大，下面通过蒙特卡洛软件模拟三种不同材质的滤光片不同厚度的谱图。

表 1 不同材质和厚度的滤光片

Table 1 Filters using different materials and thicknesses

材料	厚度 1/mm	厚度 2/mm
Ag	0.1	0.2
Cu+Mo	0.01 Cu+0.05 Mo	0.02 Cu+0.1 Mo
Ti	0.5	1

蒙特卡洛模拟结果如图 2 所示。

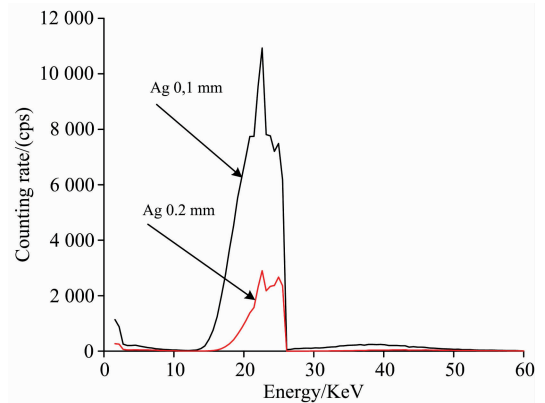


图 2 不同厚度银滤片对比

Fig. 2 Comparison of silver filters with different thicknesses

Ag 作滤片时，厚度采用 0.2 和 0.1 mm 对比发现，前者对测铜元素效果较好，测量钼元素时，厚度为 0.1 mm 的滤片比 0.2 mm 的滤片本底高。

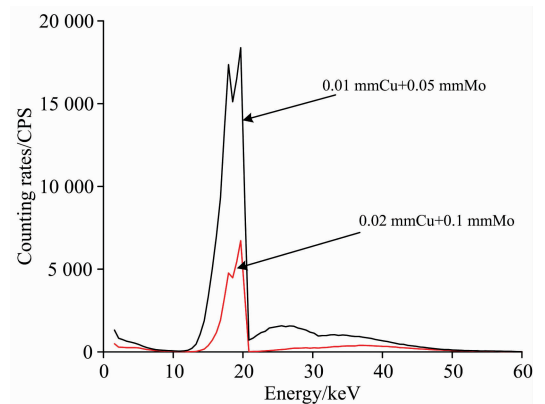


图 3 两种厚度铜钼滤片对比

Fig. 3 Comparison of two copper-molybdenum filters with different thicknesses

使用 Cu+Mo 作滤片时，厚度采用 0.02 Cu+0.1 Mo (mm) 和 0.01 Cu+0.05 Mo (mm) 对比发现，前者测量铜元素时本底较低，测量钼元素时，两种厚度的滤片本底都很高。

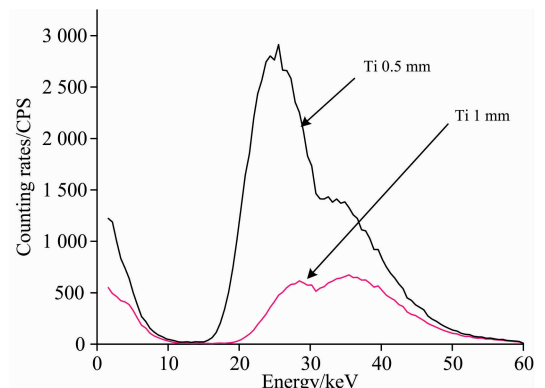


图 4 两种厚度钛滤片对比

Fig. 4 Comparison of two titanium filters with different thicknesses

使用 Ti 作滤片时,厚度为 1 和 0.5 mm 对比发现,0.5 mm 滤片在测铜元素的本底也都较 1 mm 时的高,换言之,1 mm 的 Ti 滤片性能较好。

选择三种测量结果较好滤片的滤片厚度进行对比,结果如图 5 所示。

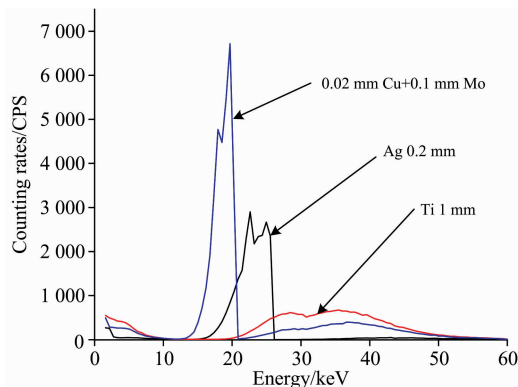


图 5 三种不同材料的滤片谱图对比
Fig. 5 Comparison of three filters

由图 5 可以看出,1 mm 厚的 Ti 滤片,测铜钼效果最好。而 Ag 和铜钼滤片对测试 Cu 和 Mo 元素本底较高。

3 实验室实测

3.1 实验平台结构图

根据蒙特卡洛模拟结果,采用三种滤片进行实测。探测结构如图 6 所示,采用成都理工大学研制的能量色散型 X 射线荧光光谱仪 CIT-3000SME,该仪器采用反射式测量方式,仪器工作电压为 45 kV,电流为 196.1 μ A,选用钨靶作为靶材。X 荧光经铍窗后经过准直器,将滤光片安装在距离准直器 15 mm 处。将铜钼矿样品放在距离滤光片 25 mm 处。探测器采用 fast SDD,其能量分辨率可以达到 125 eV@5.9 keV。测量时样品放置在 2 mm 托架上。蒙特卡洛模拟效果较好的三种厚度的滤光片,即 0.02 mm 铜和 0.1 mm 的钼组合、1 mm 的钛、0.2 mm 的银滤片,进行实测对比。

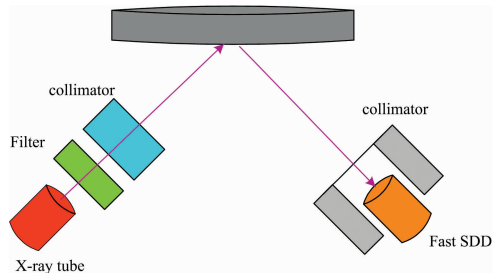


图 6 实验室仪器结构图

Fig. 6 Schematic of instrument structure

3.2 实测谱图

在实验室测量时间为 200 s 时,实测谱线如图 7 所示。

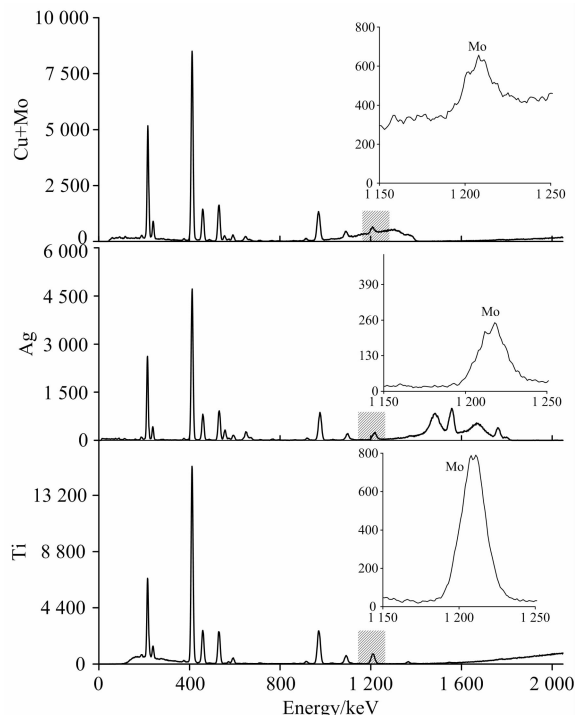


图 7 三种不同滤片测钼元素谱线图

Fig. 7 Spectrograms of molybdenum element by three different filters

从图 7 测量钼的谱图可见,用 Cu+Mo 作滤片本底计数大于 200,用 Ag 和 Ti 作滤片几乎没有本底。相同的样品,用 Ti 作滤片测得钼最高计数为 800 左右,而用 Ag 作滤片时测得钼最高计数为 300 左右。由此可见,用 Ti 作滤片测钼元素时,X 光管原级谱对被测量元素的干扰影响小,其本底低于用银滤片和铜钼滤片。同时,Ti 滤片在降低本底影响的同时,钼的计数率最高,说明射线强度损失最少。

图 8 是铜元素的测量结果,可见,用 Cu+Mo 作滤片时,铜最高计数为 300,用 Ag 作滤片时铜最高计数为 180 左右,而用 Ti 作滤片铜最高计数为 500 左右。由此可见,在铜元素含量较低时,用 Ti 作滤片测铜元素,铜的计数率最高,射线强度损失最少。

3.3 铜钼元素的检出限

采用 X 射线荧光分析仪分别进行测试时,检出限公式

$$\text{检出限} = \frac{3 \times \text{含量} \sqrt{\text{本底面积}}}{\text{净峰面积}} \quad (3)$$

实测算出检出限如表 2 和表 3 所示。

从表 2 中看出,Ti 滤片的总面积大,本底面积也较大,因此峰背比和 CuMo, Ag 滤片相当,但 Ti 滤片的检出限最低。加滤光片后强度降低,计数统计方差为 84.15。

从表 3 中可见,Ti 材质滤片的峰背比优于 CuMo 和 Ag 滤片,主要原因是 Ti 元素原子序数小,对激发特征谱线用的 X 射线衰减作用小,原始信号强度大,Ti 滤片的检出限最低。加滤光片后强度降低,计数统计方差为 131.28。

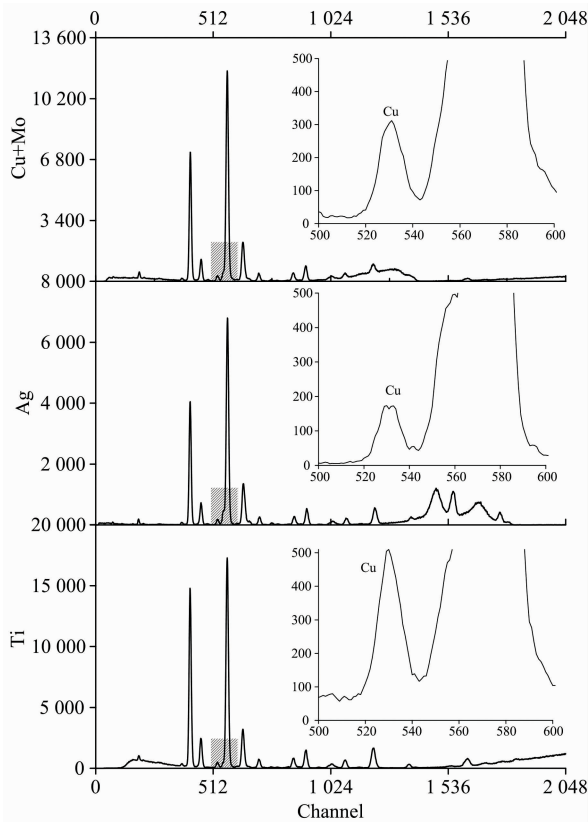


图 8 三种不同滤片测铜元素谱线图

Fig. 8 Spectrogram of copper element by three different filters

表 2 采用不同滤光片测铜的检出限

Table 2 Detection limit of copper detection with different filters

检测 Cu	净峰面积	本底面积	总面积	峰背比	检出限 / (mg · kg ⁻¹)
Ti 滤片	4 689.5	2 392.5	7 082	2.96	5.63
CuMo 滤片	2 205	1 025	3 230	3.15	7.84
Ag 滤片	1 636	756	2 392	3.16	9.08

表 3 采用不同滤光片测钼的检出限

Table 3 Detection limit of molybdenum determination with different filters

检测 Mo	净峰面积	本底面积	总面积	峰背比	检出限 / (mg · kg ⁻¹)
Ti 滤片	15 617.5	1 616.5	17 234	10.66	1.39
CuMo 滤片	2 812	1 134	13 946	1.25	20.26
Ag 滤片	4 117.5	1 543.5	5 661	3.67	5.15

4 生产现场实测结果

测钼铜矿中铜钼元素时,用钛作滤光片,选择不同含量的铜尾矿、铜原矿、铜精矿、钼精矿的标准样品进行测量,测量结果与化学分析结果拟合曲线如图 9—图 12 所示。

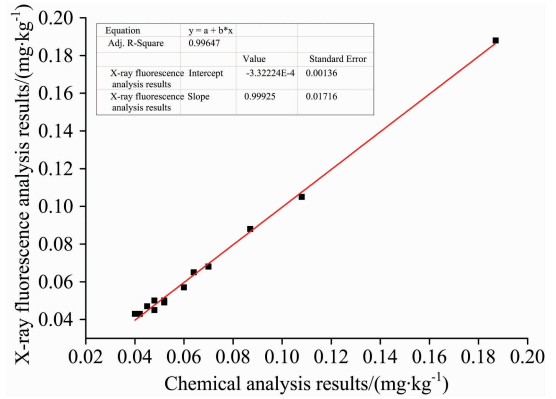


图 9 铜尾矿 Cu 工作曲线及误差

Fig. 9 Cu working curve and error of copper tailings

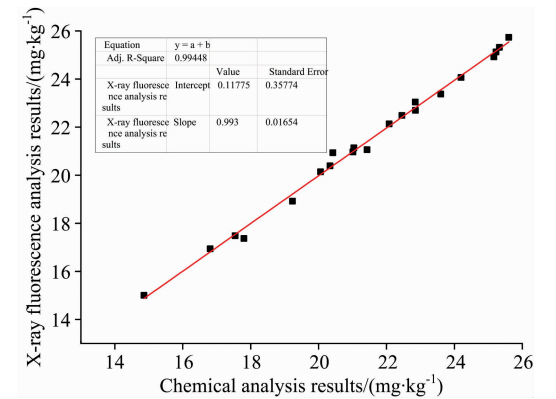


图 10 铜精矿 Cu 工作曲线及误差

Fig. 10 Working curve and error of Cu in copper concentrate

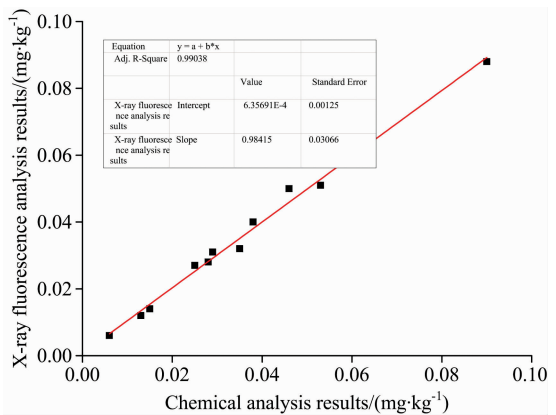


图 11 铜原矿 Mo 工作曲线及误差

Fig. 11 Working curve and error of Mo in copper ore

通过上述工作曲线可见,仪器采用 1 mm Ti 作滤片后,分析不同含量的样品,与化学分析方法分析同一样品结果进行拟合,均具有良好的线性关系,如图 9—图 12 中红色直线所示,误差水平符合正常化学分析误差标准。 R^2 为 0.99 及以上,说明通过 1 mm Ti 滤片后测量结果精密度高。

选择任一个已知含量的样品进行多次重复测量,结果如表 4 所示。Cu 和 Mo 元素 6 次测量结果的 RSD(%) 均小于

1, 表明仪器稳定性好, 样品测试结果具有重现性。

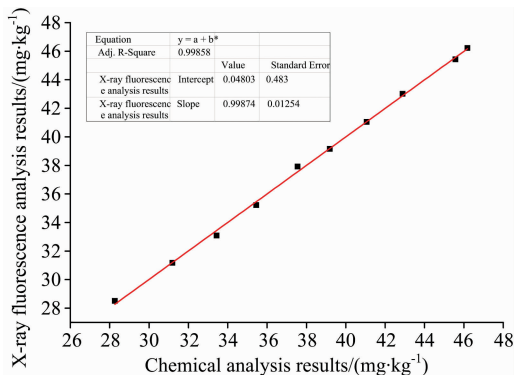


图 12 钼精矿 Mo 工作曲线及误差
Fig. 12 Mo working curve and error of molybdenum concentrate

5 结 论

高精度能量色散 X 荧光光谱能快速准确的检测矿中

表 4 测试稳定性分析

Table 4 Stability analysis

	Cu	Mo
样品 (含量 0.640)	0.639	0.030 0
	0.633	0.030 1
	0.635	0.030 2
	0.644	0.030 2
	0.639	0.030 2
	0.634	0.030 0
平均值	0.637	0.030
RSD/%	0.59	0.3

的铜钼元素。通过蒙特卡洛模拟和实验室测试及矿山实测, 得出采用 Ti 滤片厚度为 1 mm 时, 铜元素检出限为 5.63 mg · kg⁻¹, 钼元素检出限为 1.39 mg · kg⁻¹。采用不同含量的标准样品进行测量与化学分析拟合 R² 大于 0.99, 表明测量精密度好。针对同一个样品进行多次测量, 其 Cu 元素的 RSD(%) = 0.59, Mo 元素的 RSD(%) = 0.3, 表明测量稳定性好。

References

[1] SHANG Bao-zhong, WANG Xiao-yu, JIANG Wei, et al(尚保忠, 王晓瑜, 江 伟, 等). Geology of Chemical Minerals(化工矿产地质), 2015, 37(1): 61.

[2] CHEN Zhi-hui, SUN Luo-xin, ZHONG Li-xiang, et al(陈志慧, 孙洛新, 钟莅湘, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2014, 33(4): 584.

[3] ZHAO Xue-pei(赵学沛). Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2019, 38(2): 254.

[4] XIA Peng-chao, LI Ming-li, WANG Zhu, et al(夏鹏超, 李明礼, 王 祝, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2012, 31(3): 468.

[5] Jouni Havukainen, Jaana Hiltunen, Liisa Puro, et al. Waste Management, 2019, 83: 6.

[6] Yong Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Nobuo Misawa, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 256: 38.

[7] Sonia Rubio-Barberá, Javier Fragoso, Gianni Gallelo, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 159(2): 17.

[8] Li Yan, Dong Xiuwen, Zhao Junfeng, et al. Journal of Analytical Science, 2014, 30(2): 191.

[9] ZHAO Shu-lan, DONG Tian-zi, FANG Xiao-hong, et al(赵淑兰, 董天姿, 方晓红, 等). Analytical Instrumentation(分析仪器), 2015, (1): 55.

[10] Simone Berneschi, Cosimo Trono, Romeo Bernini, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 281: 90.

[11] Yong Joon Choi, Kazuhiro Takahashi, Nobuo Misawa, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 256: 38.

[12] CHEN Ji-wen, XU Tao, LIU Wei, et al(陈吉文, 许 涛, 刘 威, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2284.

[13] LI Qiu-shi, WEI Zhou-zheng, CHENG Peng-liang, et al(李秋实, 魏周政, 程鹏亮, 等). Nuclear Electronics & Detection Technology(核电子学与探测技术), 2017, 37(1): 47.

[14] LU Yan, HUANG Ning(卢 艳, 黄 宁). Nuclear Techniques(核技术), 2012, 35(10): 751.

Optimized Filter Selection for Measuring Copper and Molybdenum Contents by EDXRF

CAI Shun-yan^{1, 2}, ZHOU Jian-bin^{1*}, TUO Xian-guo¹, YU Jie¹

1. College of Nuclear Technology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China

Abstract In the process of quantitative analysis of low content of Cu and Mo in molybdenum-copper ore by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, the original spectrum of X-ray tube has a great influence on the measurement results. In order to reduce this effect, Monte Carlo software was used to simulate the influence of filters of Ag, Cu+Mo and Ti on the original spectrum under different thickness conditions. The simulation results showed that the effect of measuring copper and molybdenum elements with 1mmTi filter is better than that of 0.2mm Ag filter, which is better than the case of using 0.02 mm Cu and 0.1 mm Mo as filters. According to the simulation results, the thickness of the three kinds of filters was measured. By comparing atlas of spectrolines showed that When Cu+Mo is used as a filter to measure molybdenum, the background count is greater than 200, and when using Ag and Ti as a filter, the molybdenum element is measured, and there is almost no background influence. However, for the same sample, the highest count of molybdenum was about 800 when Ti was used as the filter, and the highest count of molybdenum was about 300 when using Ag as the filter. It can be seen that when the molybdenum element is measured by using Ti as a filter, the original spectrum of the X-ray tube has little influence on the interference of the measuring element, and the background thereof is lower than that of the silver filter and the copper-molybdenum filter. The Ti filter has the highest count rate of molybdenum while reducing the background effect, indicating that the ray strength loss is the least. When Cu+Mo is used as a filter to measure copper, the highest count of copper is 300. When using Ag as a filter, the highest count of copper is about 180, while the highest count of copper using the filter is about 500. It can be seen that when the content of copper is low, the use of Ti as a filter to measure copper elements has the highest count rate of copper and the least loss of ray strength. The calculation by formula showed that the detection limit of copper in molybdenum-copper ore is $5.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ with 1 mm Ti filter, and the detection limit of molybdenum is $1.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the detection limit is significantly reduced. Using different standard samples for measurement and chemical analysis fitting, the working curve shows that the high and low content samples have a good linear relationship, the error level meets the normal chemical analysis error standard, R^2 is 0.99 and above, indicating that 1 mm Ti is passed. The measurement results by using 1 mm Ti filter are highly Precision. Selecting any one of the production samples for repeated measurements, the RSD (%) of the Cu element is 0.59, and the RSD (%) of the Mo element is 0.3, which is less than 1, indicating that the instrument has good measurement stability and the sample test results are reproducible. In this paper, the determination of molybdenum and copper in molybdenum copper ore by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Monte Carlo simulation analysis provides a credible basis for the selection of filters and the determination of their thickness. A 1 mm Ti filter was selected and tested on-site. The method is stable and reliable and has important practical application value.

Keywords Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer; Primary spectrum; Copper-molybdenum element; Filter; Detection limit

(Received May 31, 2019; accepted Sep. 14, 2019)

* Corresponding author