文章编号:1674-2869(2025)06-0591-09

X射线光电子能谱在矿物浮选表界面研究中的应用进展

张臻悦[1,2],李 钰[1],郭文达[*2],孙宁杰[2],刘德峰[2],吴汉军[1],徐 彪[3]
1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 武汉工程大学兴发矿业学院,湖北 武汉 430074;
3. 武钢中冶工业技术服务有限公司,湖北 武汉 430070

摘 要:随着现代仪器检测技术的不断进步,越来越多的检测手段被引入矿物浮选的机理研究中,其中X射线光电子能谱(XPS)作为一种先进的表面表征分析技术,在揭示矿物浮选过程的微观机制方面发挥着重要作用。综述了XPS分析原理,梳理了XPS的定量与定性研究,总结了XPS在矿物浮选机理研究方面的应用进展。通过XPS可以分析矿物表面元素组成和化学态变化,明确矿物中元素的存在形式,确定浮选药剂的特征原子在矿物表面吸附的化学态,从而可以探究矿物表面活性位点和药剂之间的吸附作用机制。若辅以元素含量及化学态组分含量分析,还可进一步判定药剂吸附能力的强弱。最后,对XPS技术在矿物浮选领域的发展进行了展望,未来将继续完善XPS仪器和理论发展方面的研究。随着XPS与其他多种手段的结合,XPS在矿物浮选机理研究中的应用将更加广泛,为矿产资源的开发利用做出更多贡献。

关键词:X射线光电子能谱;浮选机理;应用进展
中图分类号:TD91 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202503015

Advances in the application of X-ray photoelectron spectroscopy in interfacial phenomena in mineral flotation

ZHANG Zhenyue[1,2], *LI Yu*[1], *GUO Wenda*[*2], *SUN Ningjie*[2], *LIU Defeng*[2], *WU Hanjun*[1], *XU Biao*[3]
1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
3. Wugang Zhongye Industrial Technology Service Co., Ltd, Wuhan 430070, China

Abstract: With the advancement of modern instrumental detection techniques, an increasing number of analytical methods are being applied to investigate the mechanisms of mineral flotation. Among these, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) serves as a powerful surface characterization technique and plays a significant role in elucidating the microscopic mechanisms of the mineral flotation process. In this paper, we systematically summarized the fundamental principles of XPS analysis, reviewed its applications in both qualitative and quantitative studies, and outlined recent progress in utilizing XPS to explore flotation mechanisms. XPS enables the analysis of elemental composition and chemical state changes on mineral surfaces, clarifies the speciation of elements in minerals, and identifies the chemical states of characteristic atoms from flotation reagents adsorbed on mineral surfaces. This information helps reveal the mechanisms of adsorption between active sites on mineral surfaces and reagent molecules. When combined with elemental

收稿日期:2025-03-18
基金项目:国家自然科学基金(52204277,52374273);湖北省自然科学基金创新群体项目(2023AFA044)
作者简介:张臻悦,博士,教授。Email:zyzxmu@wit.edu.cn
***通信作者**:郭文达,博士,副教授。Email:gedaya123@163.com
引文格式:张臻悦,李钰,郭文达,等.X射线光电子能谱在矿物浮选表界面研究中的应用进展[J].武汉工程大学学报,2025,47(6):591-599,613.

content and chemical speciation analysis, XPS can further assess the relative adsorption capacity of reagents. Future prospects for XPS technology in the field of mineral flotation are discussed, including ongoing improvements in instrumentation and theoretical developments. As XPS is increasingly integrated with other analytical techniques, its applications in mineral flotation research are expected to expand, thereby contributing more significantly to the development and utilization of mineral resources.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy; flotation mechanism; application advance

浮选是一种基于矿物颗粒表面物理化学性质(如表面润湿性、电性、原子化学键特性等)差异的选矿技术,通过浮选可以将有用矿物与脉石矿物在气液固相界面分离[1],实现矿物的分离富集[2]。该方法操作简单、适应性强、应用范围广、分选效率高,已成为矿物加工中最常用的选矿方法之一[3]。在浮选理论的研究进展中,关于浮选过程的作用机制,例如化学试剂在浮选过程中的作用机理,以及如何强化不同矿物颗粒表面物理化学特性等问题[4],已成为浮选机理研究的重点。随着现代仪器测试水平的发展,越来越多的检测方法被应用到矿物浮选机理的研究工作中,如扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、Zeta电位测定(zeta potential)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)等,这些检测方法的引入推动了浮选理论的进步和发展。其中,XPS是目前进行表面表征的主要实验技术[5]。自20世纪60年代中期乌普萨拉大学的Siegbahn团队首次创立以来[6],经过几十年的创新与发展,这项技术已在表面物理、表面化学等多个领域得到了广泛应用[7]。在矿物表界面的表征方面,XPS更是一种不可或缺的实验分析手段[8-9]。由于X射线束入射到样品表面时是一种光子束,对样品的破坏程度非常低,因此它被认为是一种无损的材料表征手段[10]。作为一种具有高灵敏度和超微量分析能力的表面分析技术[11-12],XPS对所有元素的检测灵敏度均处于同一数量级水平,这一特性使得XPS能够精准地识别和区分矿物表面的各种元素[13]。此外,XPS还可观测化学位移,通过对化学位移的深入分析,研究人员可以获取元素所处化学环境的详细信息,进而对固体样品中的元素成分开展全面、深入的定性、定量以及价态分析[14]。在矿物浮选的微观机理研究中,这些信息对于揭示矿物与药剂之间的相互作用机制、明确矿物表面化学状态的变化以及理解浮选过程中的化学反应过程等方面,都体现出了显著的作用价值。

然而,从现有文献资料来看,目前尚未有对XPS技术在矿物浮选表界面研究领域应用进展进行系统总结归纳的成果。基于这一现状,本文首先整体概述了XPS分析原理,然后梳理了利用XPS分析方法开展的定量与定性研究,最后总结了目前XPS在矿物浮选机理分析中的应用实例,并展望了XPS在浮选研究领域的未来发展方向。

1 XPS工作原理

XPS是一种基于光电效应和俄歇效应的电子能谱学技术[15],因其灵敏的表面检测能力而被广泛应用于矿物浮选过程的吸附机理研究中。其工作原理如图1所示,激发源发出的X射线照射到样品表面,与样品表面原子发生相互作用,激发出原子中不同能级的电子,产生光电子、俄歇电子等[16]。这些自由电子携带了样品表面的相关信息,并且具有特征动能,这些特征动能与电子所处的能级以及样品的化学环境等因素密切相关。对这些电子进行能量分析可以得到XPS图谱,图谱中的特征谱峰在峰位、峰形和强度上各有差异,通常通过峰高或峰面积表征谱峰的强度。这些特征蕴含着样品表面的关键信息,涵盖了元素组成、相对浓度、化学状态以及分子结构等[17]。通过这些数据,可以对样品表面进行深入全面的分析。

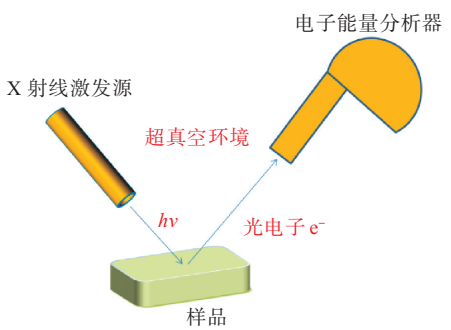


图1 电子能谱仪装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of an electron spectrometer

1.1 光电效应

原子中的电子被束缚在不同的量子化能级,1个初态原子(A)吸收1个能量为$h\nu$的光子后可引

起有n个电子的系统的激发，发射出动能为E_K的自由光电子[18]。K表示电子发射能级，跃迁后的离子为A^+。此过程称为光电效应，可以描述为式(1)，电子结合能E_b为跃迁后元素能量的变化($E_b=E_{A^+}-E_A$)，只要光子能量足够大($h\nu>E_b$)，就可发生光电离过程，如图2所示。此过程中的能量守恒如式(2)所示，即为光电发射定律。

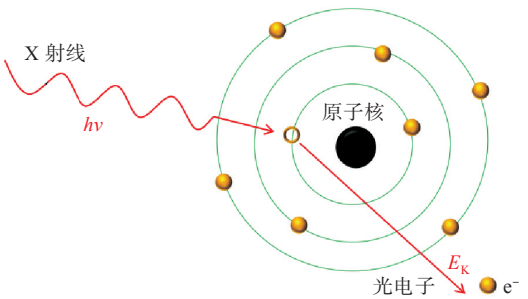


图2　光电离过程示意图

Fig. 2　Illustration of the photoionization process

$$\text{电离过程：}A + h\nu \rightarrow A^+ + e^- \quad (1)$$

$$\text{能量守恒：}E_A + h\nu = E_{A^+} + E_k \quad (2)$$

真实世界中的固体具有表面效应，因此在实际XPS检测中，光电子从样品表面逸出需要克服一定的阻力。光电子从固体表面中逸出所必须提供的最小能量即为功函数(又称逸出功)，一般为常数。实际样品表面的光电离过程如图3所示，因此实际矿样表面的电子结合能如式(3)所示[19]。

$$E_b = h\nu - E_K - W \quad (3)$$

由此说明，在入射的X射线能量一定的情况下，通过测定功函数和电子的动能，可推导出电子的结合能(E_b)。考虑到各元素具有独特的电子结构特征，因此E_b可作为元素定性分析的依据。此外，由于仅表层区域的光电子能够有效从固体中逸出，所以E_b也可准确反映材料表界面的化学组成与电子结构信息[20-22]。

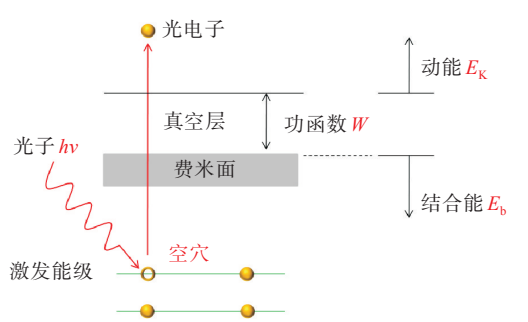


图3　实际样品表面的光电离过程

Fig. 3　Photoionization process on an actual sample surface

1.2　俄歇效应

光电效应电离过程中所产生的终态离子(A^+)处于高激发态，这种高激发态的终态离子不稳定，会自发发生二次弛豫至稳定状态[23-24]，同时发射出俄歇电子，该现象被定义为俄歇效应。如图4所示，基态原子在受到光子或电子的激发后，其内层电子发生电离并在原子的芯能级处形成一个空穴。这种存在空穴的原子状态是不稳定的，会自发向更低能态跃迁，这一过程称作退激发过程[25]。退激发过程中，处于较高能级的电子会向低能级跃迁以填补芯能级上的空穴，释放的能量会促使较外层的另一个电子克服结合能并发射，这一过程称作Auger过程[26]。例如，K空穴被高能态L_1的一个电子填充，剩余的能量(E_K-E_{L1})用于释放另一轨道上的一个电子，这个电子就是俄歇电子。此过程释放出的俄歇电子动能E_{KLL}可通过式(4)表示。由于俄歇电子动能和光电子动能具有相似性，因此表现出类似的表面灵敏特性。其中E_K，E_{L1}，$E_{L2,3}$分别为K，L_1和$L_{2,3}$电子层的结合能，W为表面功函数。俄歇电子的能量仅由原子内相关电子能级决定，与激发源并无关联，因而俄歇电子具有“指纹”特征，可鉴定元素的种类。

$$E_{KLL} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} + W \quad (4)$$

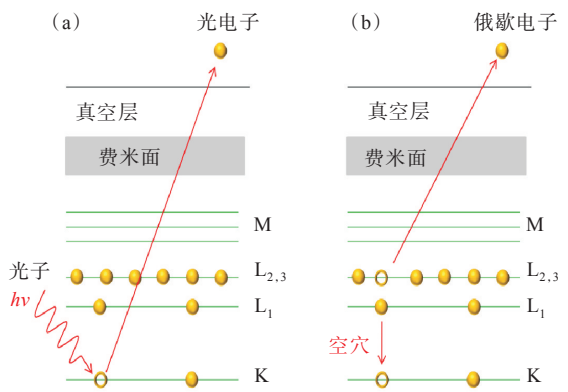


图4　元素K电子受到激发产生1s光电子(a)和K_{LL}俄歇电子(b)的过程

Fig. 4　Excitation of K-shell electrons producing 1s photoelectrons(a) and K_{LL} Auger electrons(b)

依据初态空位所处的主壳层(K层、L层、M层)能级的差异，俄歇过程可划分为K系列、L系列、M系列等。同一系列中，根据参与过程的电子所在主壳层的不同，又可细分为不同的群。例如，在K系列中包含了KLL、KLM、KMM等不同类型的俄歇电子。图5是石英表面的XPS能谱，石英表面的O 1s光电子激发的过程中，同时释放出O_{KLL}的俄歇电子。

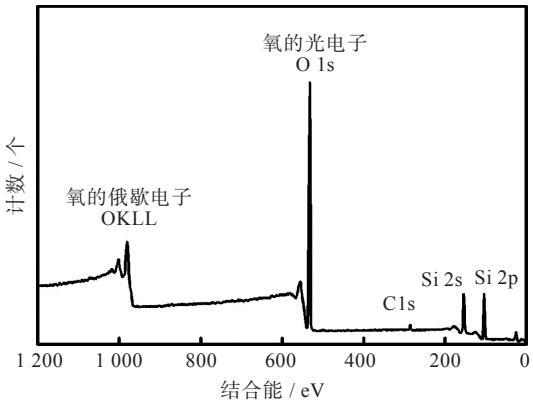


图5 石英表面XPS能谱

Fig. 5 XPS spectra of the quartz surface

2 XPS分析概述

XPS能够准确鉴定除H和He(无内层电子)外的所有元素[27],可对矿物进行超微表面分析,其探测深度为1~10 nm,灵敏度高[28],检测限为0.1%~1.0%[29]。利用XPS检测技术,分别对矿物样品进行光电子能谱分析与矿物表面元素分析,能够测定出浮选药剂作用于试样前后矿物所对应的光电子能谱。从光电子能谱的峰形、峰位等特征中,能够获取矿物样品表面对应的元素成分、元素含量、原子价态以及分子结构等相关信息[30-32]。

2.1 XPS定性分析

用XPS开展样品表面定性检测分析时,通常先对样品进行全谱扫描,之后再对样品中的特定元素进行窄区扫描。对于化学成分未知的样品,进行全谱扫描可以初步确定其表面的化学成分。由于每种元素都具备其特征的电子结合能,所以在能谱中会出现与之对应的特征峰,可依据这些特征峰的位置鉴别元素种类[33]。对于未知矿物,全谱能量扫描范围设定为0~1 200 eV,这个范围几乎涵盖了所有元素的最强峰。在获得样品全谱谱图的基础上,通过对元素特征峰进行窄区域高分辨扫描,可以获取原子内层电子在周围化学环境条件下的结合能,鉴定元素的化学态。化学态的分析主要依靠对谱线能量的精准测定,相同元素处于不同化学态时所激发出的光电子能量不同,电子结合能会产生微弱的变化,即化学位移。化学位移是元素状态分析及相关结构分析的主要依据[34]。如图6所示,Guo等[35]对石英表面进行XPS全谱扫描发现与$CaCl_2$和2-(氨基甲酰氨基)月桂酸(2-CLA)作用后,石英表面检测出Na 1s、Ca 2p和C 1s的药剂元素特征峰;C 1s窄区扫描谱图显示与药剂作用后石英表面出现C—C/C—H、—CN/—CO、—COO—基团特征峰;O 1s轨道谱图拟合发现—C=O、Si—O、Si—OH和吸附水中O元素的特征峰。

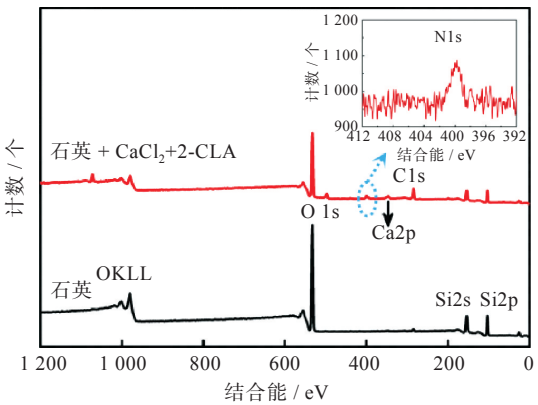


图6 石英与$CaCl_2$和2-CLA作用前后的XPS全谱扫描[35]

Fig. 6 XPS full spectra scanning before and after the interaction of quartz with $CaCl_2$ and 2-CLA[35]

2.2 XPS定量分析

在定性分析矿物表面元素种类的基础上,可进一步对矿物表面元素含量进行定量分析[36]。定量分析的根本依据是特征峰的峰面积,其主要由样品中待测元素的相对含量决定。XPS谱图中光电子峰的强度(峰面积)与样品中相应元素的含量成正比。但由于表面化学状态、相邻原子的种类和配位环境等因素的影响,实际观测到的XPS谱峰往往不是单一的对称峰,而是由两个或更多的谱峰重叠形成的复合峰。因此,需要对谱峰进行分离处理,即将复合峰分解为若干个单一的谱峰。扣除背景后,对各单一谱峰进行积分,计算其峰面积,再结合各元素的灵敏度因子,即可确定元素的相对含量。利用元素灵敏度因子法将观测到的信号强度(即峰面积)转换为元素及其化学态的含量,从而可以对样本表面的元素含量进行精确的定量分析。各特征峰的光电子强度可用峰的积分面积得到,可用式(5)表示:

$$I = n \times F \times A \times \delta \times \lambda \times \beta(\theta) \times T \times D \quad (5)$$

其中:I为检测光电子强度,即峰强;n为样品中待测元素原子浓度。令$S = F \times A \times \delta \times \lambda \times \beta(\theta) \times T \times D$,将其定义为原子灵敏度因子RSF,仪器的激发源都有特定的灵敏度因子。因此元素含量$n = I/S$,通过计算不同元素的峰强之比就能计算出矿样表面的元素含量。例如,Cao等[37]研究了氨基甲酸铵对异极矿硫化浮选的影响,通过XPS谱峰拟合分析得到了不同试剂条件下(未处理、硫化钠处理、氨基甲酸铵和硫化钠处理)异极矿表面C 1s、O 1s、Si 2p、S 2p、Zn 2p轨道的高分辨谱图,

并根据谱峰面积和灵敏度因子计算出了不同条件下异极矿表面各原子的浓度。Li等[38]研究了Ca^{2+}、Mg^{2+}和CO_3^{2-}对赤铁矿浮选的影响，通过对Fe 2p、O 1s、C 1s、Ca 2s和Mg 2s轨道特征峰峰面积进行计算分析，如表1所示，获得了不同处理条件后赤铁矿表面元素的相对含量。张宇新等[39]对超声波预处理在锂辉石矿物浮选分离过程中所产生的影响展开探究，通过对O 1s轨道特征峰进行分峰拟合，结合Al—O—Si、Si—O—Si和Al—O—H 3种O元素化学态的峰面积进行计算，发现Al—O—Si和Si—O—Si组分含量均减少，而浮选药剂油酸钠（NaOL）组分含量增加。

3　XPS在矿物浮选原理分析中的应用

XPS作为重要的分析工具，在矿物化学特性表征和浮选机理探究中起着重要的作用，通过矿物表面元素组成和化学态的分析，明确矿物中元素的存在形式，确定浮选药剂的特征原子在矿物表面吸附的化学态，探究矿物表面活性位点与药剂间的吸附机理。同时，辅以元素含量及化学态组分含量分析，可进一步判定药剂吸附能力的强弱程度。表1显示了几种典型化学元素在有机物样品中的结合能值，可作为XPS在矿物浮选化学原理分析研究中的基础参照。

如表2列出了有机物样品中不同官能团中C 1s和O 1s的结合能数据[40-41]。对于C元素，与自身成键（C—C）或与H成键（C—H）时，其C 1s的电子结合能约为285 eV。当C元素处于不同的化学态时，C 1s峰位会出现一定程度的位移。对于绝大多数有机物官能团来说，O 1s结合能都处于533 eV左右，且波动范围约为2 eV。对于N元素，含氮官能团中N 1s电子结合能在399~401 eV范围内呈现特征峰，这一区间包含了—CN—NH_2、—OCONH—、—$CONH_2$等经典官能团。氮原子的氧化态会导致N 1s结合能产生显著化学位移，向更高结合能方向移动，通常基团—ONO_2、—NO_2、—ONO中N 1s电子结合能分别大约在408，407和405 eV处。对于S元素，XPS检测到的光电子通常为S 2p，在基团R—S—R、R—SO_2—R、R—SO_3H中S 2p电子结合能大致在164、167.5和169 eV峰位处。

3.1　矿物化学特性表征

通过XPS对矿物表面的元素组成及化学态进行分析，能够确定矿物中元素的存在形式。若结合药剂吸附前后的特征峰变化，可进一步确定药剂与矿物吸附的具体位点，对后续开展浮选机理的研究提供指导。图7是内蒙古一种褐煤的分子结构，Wang等[42]利用XPS能谱技术辅助解析该分子结构。对样品O 1s轨道的窄谱特征峰进行分峰拟合，如图8所示，获取了褐煤分子结构脂肪烃中

表1　赤铁矿与药剂作用前后表面元素含量分析[38]

Table 1　Surface element content of hematite before and after reagent interaction[38]

样品	质量分数/%（结合能/eV）				
	Fe 2p	O 1s	C 1s	Ca 2p	Mg 2s
赤铁矿	13.94（710.84）	51.69（530.21）	34.37（284.8）		
赤铁矿+Ca^{2+}	13.56（710.82）	53.09（530.24）	32.66（284.8）	0.69（347.14）	
赤铁矿+Mg^{2+}	13.07（710.74）	52.36（530.20）	33.72（284.8）		0.85（90.21）
赤铁矿+CO_3^{2-}	13.95（711.52）	53.50（530.27）	32.55（284.8）		

表2　有机物样品的典型C 1s和O 1s结合能[40-41]

Table 2　Typical C 1s and O 1s binding energy values for organic samples[40-41]

化学环境	官能团	结合能/eV	化学环境	官能团	结合能/eV
Hydrocarbon烃	C—H，C—C	285.0	ester酯	O—C=O	289.0
Amine胺	C—N	286.0	Urea脲	N—（C=O）—N	289.0
Alcoho醇（羟基）	C—O—H	286.5	Carbamate氨基甲酸酯	O—（C=O）—N	289.6
ether醚	C—O—C	286.5	Carbonate碳酸盐	O—（C=O）—O	290.3
Cl bond to carbon氯碳	C—Cl	286.5	Carbonyl羰基	C=O，O—C=O	531.0-532.0
F bond to carbon氟碳	C—F	287.8	Alcohol醇（羟基）	C—O—H	532.0-532.8
Carbonyl羰	C=O	288.0	ether醚	C—O—C	532.0-532.8
Amide酰胺	N—C=O	288.2	ester酯	C—O—C=O	533.0-533.7
Acid羧酸	HO—C=O	289.0	Water	H_2O	535.9-536.5

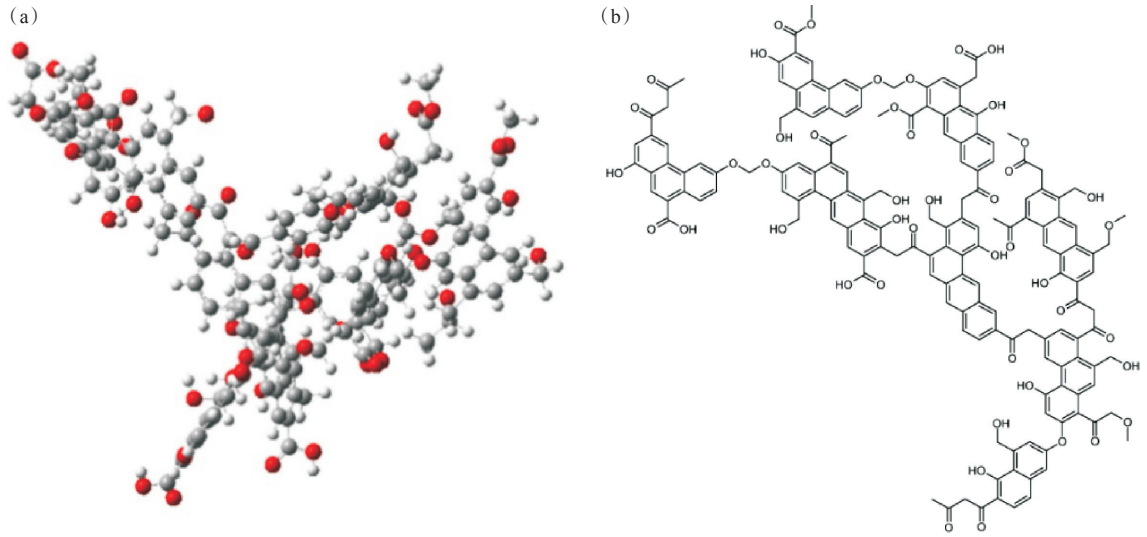


图7 褐煤的分子模型:(a)三维优化结构,(b)二维结构[42]

Fig. 7 Molecular model of lignite:(a)optimized 3D structure,(b)2D structure[42]

含氧基团信息。结果在O 1s轨道的特征峰中发现O—H、C—O、C=O、和COOR基团结合能,且各化学态占比分别为38.06%(O—H),16.96%(C—O),26.93%(C=O)和18.05%(COOR)。由此可知,褐煤分子结构中氧元素主要存在形式为酚/醇羟基氧、醚氧、羰基氧和酯氧。在褐煤浮选过程中,该含氧基团信息将为浮选机理提供有益的理论指导。Lu等[43]分析了用*N*-硫脲-马来酰胺酸(*N*-thiourea maleamic acid,TMA)处理前后方铅矿表面Pb 4f的XPS谱图。结果显示谱图中存在两组方铅矿中Pb 4f的特征峰(136.81和141.66 eV)。经TMA处理后,其结合能分别降至较低的136.68和141.54 eV处,表明方铅矿表面Pb的化学状态发生了变化,TMA分子中的硫脲基团与方铅矿表面的铅位点发生了化学反应,而剩余亲水性羧基使方铅矿颗粒亲水,进而抑制了方铅矿。

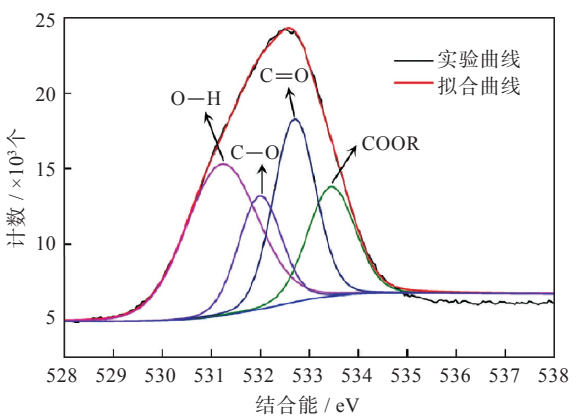


图8 褐煤中O 1s XPS窄扫的分峰拟合结果[42]

Fig. 8 Peak fitting results of the O 1s narrow-scan XPS spectrum of lignite[42]

3.2 矿物浮选机理

通过XPS分析药剂在矿物表面吸附机理时,首先进行全谱扫描确定药剂的吸附,然后窄扫并分峰拟合,确定药剂特征原子在矿物表面吸附的化学态,从而揭示矿物表面的活性位点与药剂的吸附机理。

Gao等[44]以没食子酸丙酯(propyl gallate,PG)为捕收剂浮选分离萤石和方解石,分析了PG-Ca^{2+}沉淀物和PG的高分辨率O 1s光谱。如图9所示,在PG的O 1s光谱中发现了3种成分,分别对应C=O基团(531.82 eV)、C—O—C基团(532.86 eV)以及芳香族(Ar)—OH基团(533.49 eV)。而PG-Ca^{2+}的O 1s光谱在530.89 eV处形成了一个新组分峰,这可能归因于PG中的酚羟基与钙离子的结合。

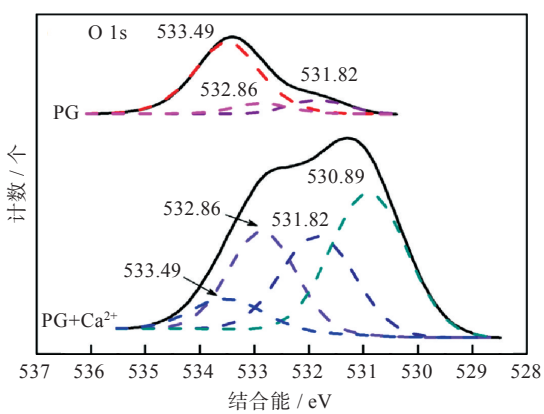


图9 PG和PG-Ca^{2+}沉淀物的O 1s光谱[44]

Fig. 9 O 1s spectra of PG and PG-Ca^{2+}precipitates[44]

Feng等[45]利用XPS研究锡石浮选过程中铅离子的活化机理,首先对锡石与铅离子和捕收剂SHA作用前后的样品进行了XPS全谱扫描,如

图10所示，发现SHA强化了Pb 4f轨道特征峰强度，表明捕收剂促进了铅离子在锡石表面的吸附作用。进一步对Pb 4f轨道能谱进行分峰拟合，发现SHA的添加使锡石表面Pb 4f轨道结合能产生0.19 eV的偏差，表明锡石表面的铅离子与SHA分子形成化学键，强化了捕收剂对锡石的浮选性能。

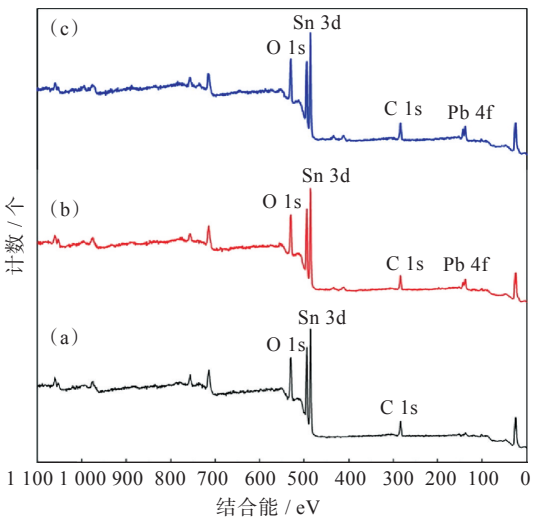


图10　XPS全谱扫描结果：(a)锡石，(b)锡石+铅离子，(c)锡石+铅离子+捕收剂SHA[45]

Fig. 10　XPS survey spectra of: (a) cassiterite, (b) cassiterite treated with lead ions, and (c) cassiterite treated with lead ions and collector SHA[45]

Wang等[46]利用XPS研究了方解石上清液对氟碳铈矿浮选的影响。图11展示了在油酸钠中添加方解石上清液前后氟碳铈矿表面C 1s、O 1s和Ca 2p的高分辨XPS谱图。结果表明，添加方解石上清液后，C1s光谱图中位于288.3和289.2 eV处归属于金属碳酸盐和碳酸钙的峰分别向288.7和289.7 eV移动，且峰强显著增加，表明氟碳铈矿表面的金属碳酸盐含量增加。O 1s光谱图中位于533和532.2 eV处归属于碳酸钙和其他金属碳酸盐或氧化物的峰分别向532.6和531.9 eV处移动，表明氧的化学环境发生改变，氟碳铈矿表面出现了碳酸盐或羟基。Ca 2p光谱中346.8和350.4 eV处归因于碳酸钙的特征峰分别向346.7和351.08 eV处移动，表明其表面的碳酸钙转化为钙的羟基化合物。XPS分析揭示了在有方解石上清液存在的情况下，金属碳酸盐和钙的羟基络合物吸附在氟碳铈矿表面，掩盖了表面活性位点，导致氟碳铈矿浮选回收率下降。

类似地，Han等[47]通过XPS分析发现，经NaOL处理后赤铁矿和褐铁矿表面铁的含量接近且显著高于菱铁矿，表明赤铁矿和褐铁矿具有更多的活性位点以促进药剂吸附。矿石表面元素Fe 2p窄区高分辨扫描显示，经NaOL处理后，赤铁矿和褐铁矿的Fe $2p_{3/2}$结合能降低，证实二者表面Fe(Ⅲ)与NaOL发生了化学反应；而菱铁矿表面Fe $2p_{3/2}$结合能变化不大，表明其表面Fe(II)与NaOL的吸附较弱。Hu等[48]通过XPS研究氟硅酸钠(SF)抑制石英浮选的机理，结果显示SF处理后

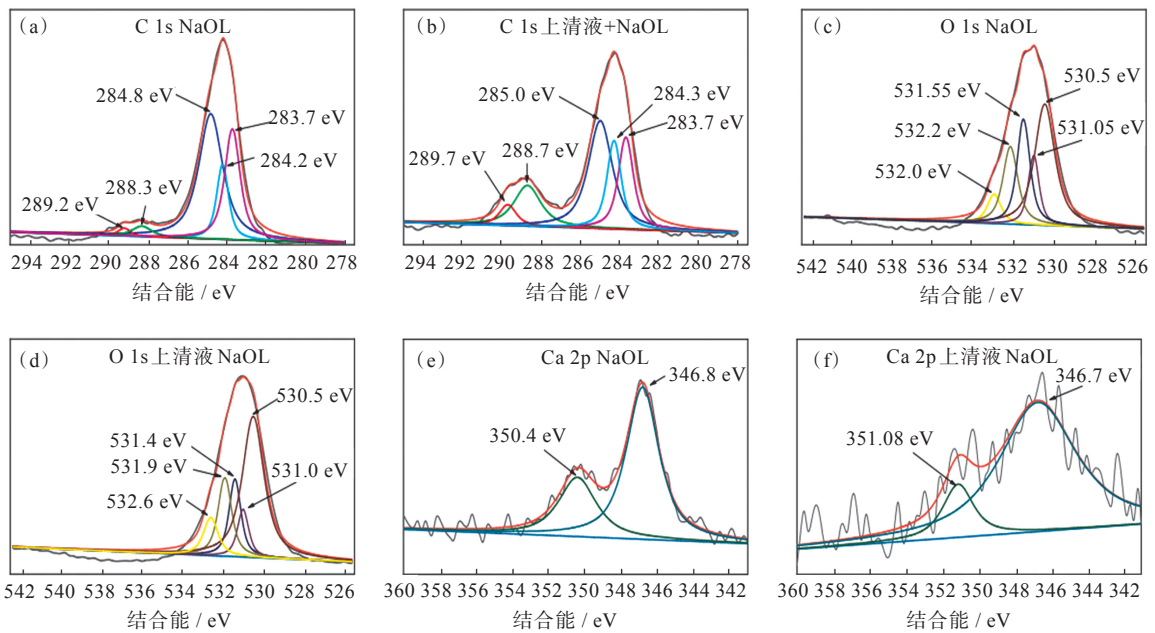


图11　pH值为11的NaOL溶液中氟碳铈矿XPS C 1s、O 1s和Ca 2p扫描结果：(a、c、e)无方解石上清液，(b、d、f)有方解石上清液[46]

Fig. 11　XPS scans of C 1s, O 1s, and Ca 2p for bastnäsite in NaOL solution at pH 11 without (a, c, e), and with calcite supernatant(b, d, f)[46]

长石表面的峰无明显变化，而石英表面Si和O含量下降，并出现来自SF的新F 1s和Na 1s特征峰，表明SF吸附在了石英表面，覆盖了部分Si和O。石英表面Si和F元素的高分辨率XPS扫描发现，经SF处理后样品中出现了新的F—Si—O键合峰，说明石英表面的Si和O参与了SF吸附过程，生成亲水性的SiOF层，降低了石英可浮性。这将为长石和石英分离的创新性研究提供新指导。Dong等[49]通过XPS分析揭示了黄原胶(XG)抑制方解石浮选的吸附机理，对XG反应前后的方解石表面C 1s、O 1s和Ca 2p进行窄区高分辨扫描，3种谱图均显示方解石与XG反应后出现了两个新的分离峰，最终证明XG主要通过化学螯合作用吸附在方解石表面，从而抑制了方解石的浮选。

综上，XPS在矿物浮选原理分析中具有重要作用。它可以确定矿物表面元素组成、价态和化学状态变化。在矿物浮选中，不同矿物表面性质差异决定了其浮选行为，而XPS能分析矿物表面与浮选药剂相互作用，如捕收剂的吸附、抑制剂的覆盖等，从而揭示浮选机理。在研究新型浮选药剂时，XPS可用来分析药剂与矿物的表面作用，提供药剂设计和应用指导。同时，XPS可帮助分析浮选过程中矿物表面化学状态的变化，协助优化浮选工艺。

4 结论与展望

XPS具备极好的元素选择性、高表面灵敏度(<3 nm)以及较好的定量表征能力，能同时对样品开展定性、定量及分子结构等综合分析，且可与量子化学理论相互印证。在矿物浮选表界面研究中，XPS技术为矿物表面定性与定量分析提供了表征手段。现阶段其测试方法和存在的问题为：

(1)在矿物浮选领域中，现阶段XPS测量一般采用定性与定量相结合的分析方法，为深入研究矿物表面化学性质提供了可靠的技术支撑。一般情况下，先开展全谱分析以判断样品中是否存在某种元素，确定元素的存在及其大概位置。但元素浓度低时，信噪比降低，难以获得高分辨率的特征谱图，故全谱分析虽能提供表面元素基本信息，却在精确解析元素化学态与分子结构方面有所局限。多数情况下，研究矿物浮选化学原理时，研究人员多关注样品处理前后表面元素化学位移变化，以此阐明样品表面的化学状态、揭示元素间电子相互作用，解析药剂与矿物表面吸附机制，探究浮选机理。

(2)在XPS仪器发展进程中，随着仪器发展水平的进步，未来可研发多功能XPS，如将XPS与极谱、IR、SEM、穆斯堡尔和AFM等技术联用，让分析结果更可靠，拓展其功能与应用，解决单一分析方法难以攻克的实际分析难题。

(3)在XPS理论发展进程中，目前终态理论能够对XPS谱中的部分伴峰现象予以解释，电荷模型、价势模型等也可用于说明化学位移问题，但针对弛豫跃迁机制的系统理论尚未完善。亟需构建对定量分析和化学位移、弛豫机制更成熟的理论，以便更好地指导对各种伴峰的指认，提高定量分析的精度，更有效指导对化学态的鉴别。

参考文献

[1] 许鹏云，李晶，陈洲，等. 红外光谱分析技术在浮选过程中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析，2017，37(8)：2389-2396.

[2] 吕鹏龙. 浮选工艺对制备水煤浆性能的影响研究[J]. 煤炭加工与综合利用，2024(1)：88-90.

[3] FILIPPOV L O，SEVEROV V V，FILIPPOVA I V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation [J]. International Journal of Mineral Processing，2014，127：62-69.

[4] WANG L，PENG Y，RUNGE K，et al. A review of entrainment：mechanisms，contributing factors and modelling in flotation [J]. Minerals Engineering，2015，70：77-91.

[5] MAHONEY J，MONROE C，SWARTLEY A M，et al. Surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Spectroscopy Letters，2020，53(10)：726-736.

[6] NORDLING C，HAGSTRÖM S，SIEGBAHN K. Application of electron spectroscopy to chemical analysis [J]. Zeitschrift Für Physik，1964，178(5)：433-438.

[7] 李雪婧，赵国利，季洪海，等. X射线光电子能谱在电催化材料研究中的应用[J]. 当代化工，2022，51(3)：687-690，756.

[8] QIAN G J，LI Y B，GERSON A R. Applications of surface analytical techniques in Earth Sciences [J]. Surface Science Reports，2015，70(1)：86-133.

[9] GOH S W，BUCKLEY A N，GONG B，et al. Thiolate layers on metal sulfides characterised by XPS，ToF-SIMS and NEXAFS spectroscopy [J]. Minerals Engineering，2008，21(12/13/14)：1026-1037.

[10] SHUTTHANANDAN V，NANDASIRI M，ZHENG J M，et al. Applications of XPS in the characterization of battery materials [J]. Journal of

Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2019, 231: 2-10.
[11] 杨志朋, 李仕敏, 宋世杰, 等. X射线光电子能谱(XPS)在无铅基陶瓷分析中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(1): 21-32.
[12] 乐韵琳, 冯均利, 庞兴志, 等. X射线光电子能谱在镁合金研究中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(10): 1065-1076.
[13] DAVIES P R, MORGAN D J. Practical guide for X-ray photoelectron spectroscopy: applications to the study of catalysts [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2020, 38(3): 033204.
[14] 陈满堂, 王楠, 朱丽华. X射线光电子能谱在环境催化研究中的应用[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2140-2146.
[15] 吴则嘉. X射线光电子能谱技术简介[J]. 腐蚀与防护, 1982, 3(6): 44-46.
[16] 张少鸿, 莫家媚, 苏秋成. 基于常规X射线光电子能谱(XPS)和X射线衍射(XRD)技术的透明柔性导电膜薄膜厚度表征[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(1): 118-125.
[17] 翁晓琳. 锌空气电池的关键部件及其多孔导电陶瓷基底负载银阴极的研究[D]. 广州：华南理工大学, 2018.
[18] CHANG Q R, GUO S Y, ZHANG X L. Radiation shielding polymer composites: ray-interaction mechanism, structural design, manufacture and biomedical applications [J]. Materials & Design, 2023, 233: 112253.
[19] 杨文超, 刘殿方, 高欣, 等. X射线光电子能谱应用综述[J]. 中国口岸科学技术, 2022, 4(2): 30-37.
[20] 贾双珠, 李长安. X射线光电子能谱在新型催化材料表征中的应用[J]. 分析试验室, 2016, 35(7): 862-868.
[21] 郭沁林. X射线光电子能谱[J]. 物理, 2007(5): 405-410.
[22] 龚力, 陈建, 谢方艳, 等. 光电子能谱仪新增功能研发[J]. 实验室研究与探索, 2011, 30(11): 231-233.
[23] BAGUS P S, ILTON E S, NELIN C J. The interpretation of XPS spectra: insights into materials properties [J]. Surface Science Reports, 2013, 68(2): 273-304.
[24] 刘丽婷, 王岩, 李怡雪, 等. XPS表面分析技术在生物医用金属材料研究中的应用[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2023, 51(3): 29-42.
[25] 王岩. 光电子能谱技术在模型催化剂研究中的应用[J]. 广东化工, 2024, 51(16): 1-3, 9.
[26] 邰仁忠. X射线物理学[J]. 物理, 2021(8): 501-511.
[27] 袁欢欣, 欧阳健明. X射线光电子能谱在配合物研究中的应用及其研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 395-399.
[28] 吴正龙, 刘洁. 现代X光电子能谱(XPS)分析技术[J]. 现代仪器, 2006, 12(1): 50-53.
[29] STEVIE F A, DONLEY C L. Introduction to X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2020, 38(6): 063204.
[30] 李少平. 菱锰矿与钙镁碳酸盐矿物晶体结构、表面特性和浮选行为研究[D]. 赣州：江西理工大学, 2019.
[31] 张素伟, 姚雅萱, 高慧芳, 等. X射线光电子能谱技术在材料表面分析中的应用[J]. 计量科学与技术, 2021(1): 40-44.
[32] 宋世杰, 张磊, 唐梦奇, 等. X射线光电子能谱技术在无铅焊料中的应用[J]. 冶金分析, 2024, 44(2): 1-9.
[33] 文瑜琼, 曹亚鹏, 温翀, 等. X射线光电子能谱(XPS)在催化产氢研究中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(1): 1-20.
[34] 王珊珊, 彭绍春, 高培峰, 等. X射线光电子能谱(XPS)/紫外光电子能谱(UPS)/反光电子能谱(IPES)测定半导体薄膜材料全能级结构[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(1): 33-43.
[35] GUO W D, ZHU Y M, HAN Y X, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of a new collector 2-(carbamoylamino) lauric acid on quartz surface[J]. Minerals Engineering, 2020, 153: 106343.
[36] 周逸凡, 杨慕紫, 佘峰权, 等. X射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用[J]. 物理学报, 2021, 70(17): 58-76.
[37] CAO J, YANG J, WU D D, et al. Surface modification of hemimorphite by using ammonium carbamate and its response to flotation [J]. Applied Surface Science, 2022, 605: 154775.
[38] LI D, YIN W Z, XUE J W, et al. Solution chemistry of carbonate minerals and its effects on the flotation of hematite with sodium oleate [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2017, 24(7): 736-744.
[39] 张宇新, 陈兰兰, 褚浩然, 等. 超声预处理对锂辉石矿物浮选分离的影响[J]. 中国有色金属学报, 2024, 34(2): 586-597.
[40] VANDER WAL R L, BRYG V M, HAYS M D. XPS analysis of combustion aerosols for chemical composition, surface chemistry, and carbon chemical state [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(6): 1924-1930.

（下转第606页）