

# 高灵敏度单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法测定铜精矿中 16 种组分

冯先进<sup>1</sup>, 韩伟丹<sup>2</sup>, 滕飞<sup>2</sup>, 刘小东<sup>2</sup>, 胡军凯<sup>3</sup>

(1. 北矿检测技术有限公司, 北京 102628; 2. 北京安科慧生科技有限公司, 北京 101102;

3. 大冶有色设计研究院有限公司, 湖北黄石 435005)

**摘要:**铜精矿技术条件中要求的组分覆盖范围从主量、常量、微量到痕量, 要使用一种检测技术同时测定这些组分是铜精矿测定的难题。单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪, 采用双曲弯晶全聚焦技术, 将 X 射线连续谱单色化, 降低了连续谱背景, 改善检出限, 提高灵敏度, 对组分的检测范围可覆盖主量到痕量。实验基于高灵敏度单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法(HS-EDXRF)结合快速基本参数法建立了铜精矿中主量组分 Cu、S、Fe、SiO<sub>2</sub>, 常量组分 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 微量和痕量组分 Zn、Ni、Cr、Pb、Sb、Cl、Ag、As、Bi 等 16 种组分的分析方法。采用实验方法测定铜精矿样品, 结果与标准方法或经典分析方法结果对比, 无显著性差异( $t_{0.05, 82}$  值均小于 1.98)。此外, 主量组分 Cu、S、Fe、SiO<sub>2</sub> 测定结果的相对标准偏差(RSD,  $n=7$ ) 不大于 0.70%, 常量组分 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 RSD 小于 1.6%, 微量组分 Zn、Ni、Cr、Pb、Sb、Cl 的 RSD 不大于 3.3%, 痕量组分 Ag、As、Bi 等的 RSD 均小于 10%。方法可满足铜冶炼工艺对铜精矿中 16 种组分的检测需求。

**关键词:**铜精矿; 粉末压片; 高灵敏度单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法(HS-EDXRF); 快速基本参数法; 组分

中图分类号: O657.34; TF03<sup>+</sup>1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2022)07-0001-09

铜精矿作为有色金属行业中的重要资源, 是铜冶炼的重要原料。近年来, 随着经济的快速发展, 中国已成为铜精矿的最大进口国。铜精矿按化学成分分为 5 个品级<sup>[1]</sup>, 其中 Cu、As、Pb、Zn、MgO、Bi、Sb、Cl 等是常规检定项目。2017 年质检总局、环境保护部、商务部《关于公布进口铜精矿中有害有毒元素限量的公告》对进口铜精矿中有害有毒元素限量予以明确要求。此外, 在铜精矿冶炼工艺过程中, 杂质元素不仅会破坏窑炉影响工艺<sup>[2-3]</sup>, 还会腐蚀设备及管道, 因此, 对铜精矿中元素含量进行分析不仅是进出口贸易、铜冶炼、环境保护等方面的需要<sup>[4]</sup>, 而且也是铜精矿品质评定和冶炼工艺控制方面的需要。

现行 GB/T 3884 系列国家标准方法中 Cu 含量的测定主要为碘量法; Ag、Pb、Zn 的测定主要采用原子吸收光谱法, As 采用蒸馏滴定法或 Ag-DDTC 分光光度法, 这些过程经常需要二次稀释, 且只能进

行单元素测定。尽管 GB/T 3884.18—2014 的电感耦合等离子体原子发射光谱法具有同时测定多种元素的优点, 但同样需要复杂的样品溶解过程, 难以满足大宗进出口铜精矿中有害元素和有价元素快速分析以及冶炼工艺过程快速检验的需求。

X 射线荧光光谱法(XRF)具有样品制备简单、测试方法简便、多元素同时测定的优势<sup>[5]</sup>, 已在金属、矿石、药物、食品、石油化工、耐火材料、考古等领域得到广泛应用<sup>[6-11]</sup>。近年来, 我国分析工作者在 XRF 分析铜矿及铜精矿主次成分方面做了大量研究: 窦怀智<sup>[12]</sup>利用熔融制样-XRF 测定铜精矿中主次元素含量; 张二平<sup>[2]</sup>采用 XRF 测定铜精矿中 Ca、Mg、Pb、Zn 含量; 国家标准方法 GB/T 3884.21—2018 采用 XRF 测定铜精矿中 Cu、S、Pb、Zn、Fe、Al、Ca、Mg、Mn 含量。以上研究主要基于大型的波长色散 X 射线荧光光谱仪及熔融制样法, 关于直接

收稿日期: 2022-04-08

基金项目: 国家重点研发计划战略性矿产资源开发利用重点专项(2021YFC2903100)

作者简介: 冯先进(1966—), 男, 研究员, 硕士, 主要从事原子光谱及 ICP 质谱仪器技术研究、应用及标准化; E-mail: fxj0018@126.com

压片法同时测定铜精矿中 16 种元素的 EDXRF 研究鲜见报道。

单波激发能量色散 X 射线荧光光谱仪, 样品发射的 X 射线荧光直接射入探测器进行检测, 高分辨率能量色散使其能检测多种元素, 双曲面弯晶全聚焦技术的应用可进一步优化元素激发效率, 降低元素检出限, 实现从主量到痕量元素组分的分析。本文基于高灵敏度单波长能量色散 X 射线荧光光谱法(HS-EDXRF)结合快速基本参数法(Fast FP), 利用粉末压片法前处理样品, 快速分析了铜精矿中 Cu、Zn、Ag、As、Pb、Bi、Sb、Cr、Ni、Fe、S、MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Cl 的含量。方法制样简单, 与现行的标准方法或经典分析方法相比, 测定结果一致性较好。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与工作参数

PHECDA-PRO 高灵敏度单波长激发能量色散

表 1 铜精矿中各组分测量条件

Table 1 Measuring conditions of each component in copper concentrate

测定组分 Determined component	管电压 Tube voltage/kV	管电流 Tube current/ $\mu$ A	光路介质 Optical path medium	测量时间 Measurement time/s	死时间 Dead time/%
Cu, Zn, Ag, As, Pb, Bi, Sb, Cr, Ni, Fe, S	40	自动	空气	300	30
MgO, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Cl	10	350	氢气	200	自动

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品制备

利用大冶有色设计研究院有限公司提供的 100 个铜精矿企业实际样品, 随机按顺序对样品进行编号 1#~100#, 外加 3 个铜精矿标准样品, 根据 DB13/T 5396—2021<sup>[14]</sup>, 本实验最优制样方案为: 称取 3~5 g 样品利用硼酸镶边垫底, 置于粉末压片机 20 t 压力下保压 1 min, 制成直径 25 mm 的圆片, 放置密封袋中干燥保存。

#### 1.2.2 快速基本参数法及工作曲线

基本参数法是将 X 射线的产生、滤波、与物质的相互作用、探测器的各种效应以及基体效应, 利用已掌握的数据库和数学模型将 X 射线光谱物理过程进行数学计算<sup>[15]</sup>, 通过全谱拟合, 同步得到主成分和微量元素含量。

假设样品中物质含量为  $C_i$ , 探测器立体角为  $\Omega$ , 探测效率  $\epsilon$ , 对于特定能量  $E_k$  元素  $i$  的光电效应截面  $\tau_{i, E_k}$ , 元素  $i$  的荧光产额为  $\omega_i$ , 跃迁因子  $J_k$ , X 射线谱线分数  $P_{K_\alpha}$ , X 光管输出谱分布为  $\varphi_{E_k}$ , 样品

X 射线荧光光谱仪(北京安科慧生公司)。采用双曲面弯晶全聚焦技术<sup>[13]</sup>, 示意图参见图 1。小功率钨靶侧窗 X 射线管, 最大功率 12 W, 最高发电电压 70 kV, 最大工作电流 350  $\mu$ A; SDD 硅漂移探测器(分辨率 129 eV, Mn-K $\alpha$ ), 最大计数率 800 kcps, 工作于 -10  $^{\circ}$ C 电制冷条件下; 铜精矿各组分测量参数见表 1。

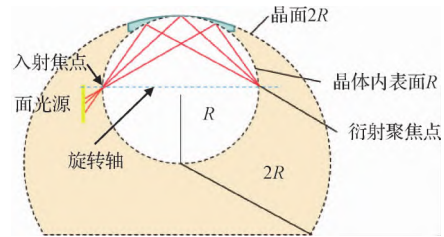


图 1 双曲面弯晶全聚焦技术示意图

Fig. 1 List for each element and measurement condition for copper concentrate

对初级射线的吸收系数为  $\mu_{0, E_k}$ , 样品对特征 X 射线的吸收定义为  $\mu_i$ , 初始射线的入射角  $\theta$ , 探测器与样品的夹角  $\alpha$ , 样品厚度  $d$ , 以 K $\alpha$  线为例, 则一次 X 射线荧光强度 ( $I_i$ ) 计算式, 见式(1):

$$I_i = \frac{\Omega}{4\pi \sin\theta} \epsilon I_0 C_i \sum_{k=1}^n \tau_{i, E_k} \omega_i J_k P_{K_\alpha} \varphi_{E_k} \times \left[ \frac{1}{\frac{\mu_{0, E_k}}{\sin\theta} + \frac{\mu_i}{\sin\alpha}} \right] \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\mu_{0, E_k}}{\sin\theta} + \frac{\mu_i}{\sin\alpha} \right) d \right] \right\} \quad (1)$$

公式(1)中所涉及到的参数均有相应的数据库, 对 X 射线荧光物理过程的理论计算是实现无标定量的前提条件, 基本参数法因此产生, 并成为 XRF 算法的前沿方向。快速基本参数法是对传统基本参数法的提升, 根据一个标准样品合理设计模型参数, 如铜精矿标准样品 GBW(E)070198, 最终得到铜精矿样品中各组分合理的计算值, 见表 2, 由表 2 可知, 合理的参数设计可以得到较为理想的无标定量结果(Raw-FP)。

表 2 铜精矿标准样品中各组分 Fast FP 计算结果

Table 2 Fast FP calculation results of elements in copper concentrate CRM

w/%

组分 Component	标准值 Standard value	Raw-FP	组分 Component	标准值 Standard value	Raw-FP
Cu	20.12	19.55	Ni	0.13	0.11
S	24.62	26.10	Bi	3*	
Ag	17*	27*	Sb	3*	
Pb	0.012	0.014	Cl		0.06
Fe	26.02	23.60	SiO <sub>2</sub>	12.53	13.67
As	0.007	0.006	CaO	1.4	2.1
Cr		0.017	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49	0.53
Zn	0.50	0.57	MgO	6.40	6.70

注: \* 计量单位为 g/t。

铜精矿企业提供的 100 个实际样品均采用标准或经典方法进行分析, 取 1#~17# 样品的标准或经典分析方法测定结果为参考值建立参考值对 Raw-FP 校正的工作曲线, HS-EDXRF 利用该工作曲线对剩余的 83 个企业实际样品和两个标准样品

进行检测。该曲线不仅考虑了各元素干扰, 而且还消除了基体效应, 且在计算过程中使用相对 X 射线荧光强度, 对比传统经验系数法所使用的绝对强度, 工作曲线的适应性更强, 长期稳定性更佳。工作曲线信息见表 3。

表 3 各组分的工作曲线

Table 3 Working curves of each component

组分 Component	含量范围 Content range w/%	线性回归方程 Linear regression equation	决定系数(R <sup>2</sup> ) Determination coefficient	组分 Component	含量范围 Content range w/%	线性回归方程 Linear regression equation	决定系数(R <sup>2</sup> ) Determination coefficient
Cu	16.0~23.9	y=1.08x-0.199	0.994	Ni	0.01~0.26	y=1.20x-0.001	0.975
S	9.0~33.1	y=0.881x+1.66	0.989	Bi*	0~2700	y=1.24x-37.1	0.994
Ag*	55.8~258	y=1.16x-21.2	0.984	Sb*	10~1800	y=0.955x+18.3	0.986
Pb	0.01~2.6	y=1.14x-0.005	0.978	Cl	0.1~0.46	y=0.831x+0.012	0.997
Fe	17.8~32.9	y=0.867x+6.71	0.999	SiO <sub>2</sub>	1.0~17.3	y=0.894x+0.281	0.996
As	0~0.75	y=0.932x+0.002	0.999	CaO	0.45~5.1	y=0.726x+0.231	0.994
Cr	0.02~0.54	y=0.791x+0.098	0.999	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27~4.2	y=1.11x-0.138	0.983
Zn	0.04~5.85	y=0.875x-0.059	0.964	MgO	0.10~5.0	y=0.984x-0.197	0.991

注: \* 计量单位为 g/t。

## 2 结果与分析

### 2.1 检出限

检出限是分析方法基本性能参数之一, 是分析低浓度样品检测能力和质量保证的一个重要指标<sup>[11]</sup>, 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪通过全聚焦技术, 优化元素的激发效率, 提升信噪比, 已使得绝大部分重金属元素的仪器检出限降低至 1 g/t 以下。在实际应用中, 方法检出限受基体效应影响

明显, 铜精矿中高含量的 Cu、Fe 等元素会影响微量元素 Ag、As、Pb、Sb、Bi 的检出限。为了较好反映这些元素在铜精矿基体条件下的检出限情况, 选择了上述元素含量相对较低的 GBW(E)070197 铜矿石标准样品, 利用背景计数法<sup>[16]</sup>, 即  $DL = \frac{3}{S} \times \sqrt{\frac{R_b}{t_b}}$  (式中: S 为曲线灵敏度, cps/(g/t); R<sub>b</sub> 为背景计数率, cps; t<sub>b</sub> 为背景测量活时间, s), 得出元素的检出限如表 4。由表 4 可知, 随着原子序数增大, 检

出限基本会越来越低,符合仪器特点,此外,因为常量元素含量较高,因此,测得的检出限也相对增大。

整体来看,HS-EDXRF 满足铜精矿样品对主量、次量和微量元素定量限值的分析要求。

表 4 铜精矿中各组分的检出限

Table 4 Limit of detection for each component in copper concentrate

w/%

项目 Item	Cu	S	Fe	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Zn	Ni	Cr	As	Pb	Sb	Bi	Cl	Ag
检出限	0.04	0.09	0.03	0.002	0.04	0.03	0.01	0.001	0.000 7	0.001	0.000 4	0.000 5	0.000 4	0.000 3	0.005	0.000 2
定量限*	0.12	0.27	0.09	0.006	0.12	0.09	0.03	0.003	0.002 1	0.003	0.001 2	0.001 5	0.001 2	0.000 9	0.015	0.000 6

注: \*定量限按 3 倍的检出限计算。

## 2.2 精密度试验

随机选取一个铜精矿样品,按照实验方法重复测定 7 次,结果见表 5。各组分测定结果的相对标准偏差(RSD, n=7)为 0.17%~9.3%,主量组分 Cu、S、Fe、SiO<sub>2</sub> 的 RSD 不大于 0.70%,常量组分 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 RSD 小于 1.6%,微量组分 Zn、Ni、Cr、Pb、Sb、Cl 的 RSD 不大于 3.3%,痕量组分 Ag、As、Bi 等的 RSD 均小于 10%。表明方法精密度可满足铜精矿

主量、常量、微量和痕量元素的快速分析要求。

## 2.3 正确度试验

按照实验方法测定 GBW(E)070197、GBW(E)070199 铜精矿标准样品,结果如表 6 所示。由表 6 分析结果可知,本法结果与标准值基本一致。另外,因为标准样品中没有 Cr 和 Cl 的标准值,所以选择另外两个铜精矿样品分别采用标准方法与本法进行测定,结果见表 7。

表 5 铜精矿样品中各组分的精密度试验结果

Table 5 Precision test results of each components in copper concentrate samples

组分 Component	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	RSD/%
Cu	21.84, 21.91, 21.80, 21.88, 21.84, 21.89, 21.86	21.86	0.17
S	23.97, 23.65, 23.25, 24.01, 23.83, 23.91, 23.64	23.61	0.70
Fe	28.00, 28.10, 28.01, 28.14, 28.09, 28.14, 28.09	28.08	0.21
CaO	3.62, 3.60, 3.59, 3.64, 3.65, 3.64, 3.66	3.63	0.68
MgO	1.60, 1.60, 1.58, 1.63, 1.57, 1.64, 1.60	1.60	1.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33, 1.34, 1.34, 1.33, 1.34, 1.30, 1.32	1.33	1.1
SiO <sub>2</sub>	7.32, 7.29, 7.25, 7.28, 7.25, 7.28, 7.29	7.28	0.33
Zn	0.251, 0.250, 0.248, 0.249, 0.249, 0.248, 0.251	0.249	0.46
Ni	0.203, 0.205, 0.202, 0.202, 0.205, 0.202, 0.205	0.204	0.69
Cr	0.071 1, 0.068 1, 0.073 9, 0.073 9, 0.070 3, 0.073 2, 0.073 9	0.072 1	3.3
As	0.006 3, 0.005 8, 0.006 5, 0.005 7, 0.006 1, 0.006 7, 0.006 0	0.006 1	5.9
Pb	0.016 6, 0.016 9, 0.016 0, 0.017 2, 0.016 7, 0.016 2, 0.016 5	0.016 6	2.4
Sb	0.081, 0.082, 0.084, 0.083, 0.082, 0.083, 0.083	0.083	0.98
Bi	0.003 1, 0.002 9, 0.002 4, 0.002 9, 0.002 5, 0.003 0, 0.002 9	0.002 8	9.3
Cl	0.130, 0.129, 0.133, 0.129, 0.128, 0.131, 0.129	0.130	1.2
Ag	0.006 2, 0.006 8, 0.006 2, 0.006 5, 0.006 4, 0.007 0, 0.006 4	0.006 5	4.3

## 2.4 实际样品分析

### 2.4.1 样品测试结果比对

本法与标准或经典方法对 7 个铜精矿样品详细测

试结果见表 8。可见本法与标准或经典分析方法结果(参考值)具有较好一致性,有价元素如 Cu、Ag、S 等,有害元素如 As、Pb、Cl、Sb 等测试结果的准确度较好。

表 6 铜精矿标准样品中各组分的测定结果

Table 6 Determination results of each component in copper concentrate CRMs

w/%

组分 Component	GBW(E)070197				GBW(E)070199			
	标准值	测定值	差值	允许差	标准值	测定值	差值	允许差
	Standard value	Found	D-value	Allow D-value	Standard value	Found	D-value	Allow D-value
Cu	24.40	24.23	-0.17	0.73	31.05	30.92	-0.13	0.87
Zn	0.034	0.041	0.007	0.010	0.20	0.168	-0.032	0.010
As	0.011	0.011	0	0.004	0.013	0.021	0.008	0.004
Pb	0.13	0.13	0	0.03	0.097	0.103	0.006	0.03
MgO	0.46	0.59	0.13	0.060	1.27	1.034	-0.236	0.060
Fe	34.12	34.02	-0.10	0.84	28.46	28	-0.46	0.73
S	31.22	31.12	-0.10	0.68	38.00	37.35	-0.65	0.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.32	1.63	0.31	0.26	0.71	0.86	0.15	0.26
SiO <sub>2</sub>	3.73	3.88	0.15	0.27	5.28	5.36	0.08	0.28
CaO	0.38	0.40	0.02	0.07	2.10	2.19	0.09	0.40
Ni	0.009	0.008	-0.001	0.007	0.074	0.075	0.001	0.007
Ag	0.018 6	0.017 8	-0.000 8	0.000 8	0.018 1	0.018 6	0.000 5	0.000 8
Bi	0.061	0.059	-0.002	0.012	0.052	0.057	0.005	0.012
Sb	0.000 5			0.008	0.001 5	0.002 0	0.000 5	0.008

注:Zn、As、Pb、CaO、Ni、Bi、Sb 允许差依据 GB/T 3884.18—2014 的再现性限计算;Cu、MgO、Fe、S、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 允许差依据 GB/T 3884.21—2018 的再现性限计算;SiO<sub>2</sub> 允许差依据 GB/T 3884.16—2014 的再现性限计算;Ag 允许差依据 GB/T 3884.2—2012 的再现性限计算。

表 7 铜精矿样品中 Cr 和 Cl 的比对结果

Table 7 Comparison results of Cr and Cl in copper concentrate samples

w/%

组分 Component	TA2108-0442				TA2108-0411			
	国标测定值	测定值	差值	方法允许差	国标测定值	测定值	差值	方法允许差
	Found by national standard method	Found	D-value	Allow D-value	Found by national standard method	Found	D-value	Allow D-value
Cl	0.460	0.454	-0.006	0.052	0.100	0.097	-0.003	0.003
Cr	0.450	0.442	-0.008	0.030	0.020	0.017	-0.003	0.010

注:Cl 采用 GB/T 3884.12—2010 测定;Cr 采用 GB/T 5121.26—2008 测定(铜精矿中无 Cr 的标准分析方法,本实验参考铜及铜合金分析方法)。

表 8 铜精矿实际样品中各组分的比对试验结果

Table 8 Comparison test results of each component in copper concentrate samples

w/%

样品名称 Sample ID	Cu		S		Ag*		Zn		As		Pb		Cr		Ni	
	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值
	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found
18#	18.74	18.60	23.20	22.23	60.0	63.0	0.04	0.04	0.51	0.55	0.02	0.02	0.48	0.48	0.027	0.031
19#	22.39	22.46	22.79	21.77	62.8	67.6	0.22	0.24	0.22	0.23	0.02	0.01	0.54	0.50	0.025	0.025
20#	17.96	17.99	22.85	22.24	66.4	66.5	0.41	0.39	0.70	0.71	0.64	0.64	0.47	0.46	0.023	0.021
21#	20.21	20.06	22.38	21.31	88.8	89.7	1.29	1.26	0.22	0.23	0.61	0.64	0.43	0.46	0.027	0.025
22#	17.95	18.06	22.89	23.19	192.1	203.9	0.40	0.40	0.22	0.23	0.60	0.63	0.45	0.47	0.023	0.025
23#	21.80	21.91	21.64	21.93	196.0	201.0	0.22	0.23	0.22	0.21	1.40	1.38	0.05	0.05	0.180	0.190
24#	19.56	19.55	26.79	26.36	199.0	204.0	1.22	1.23	0.22	0.23	0.97	1.00	0.11	0.10	0.190	0.200

续表 8

w/%

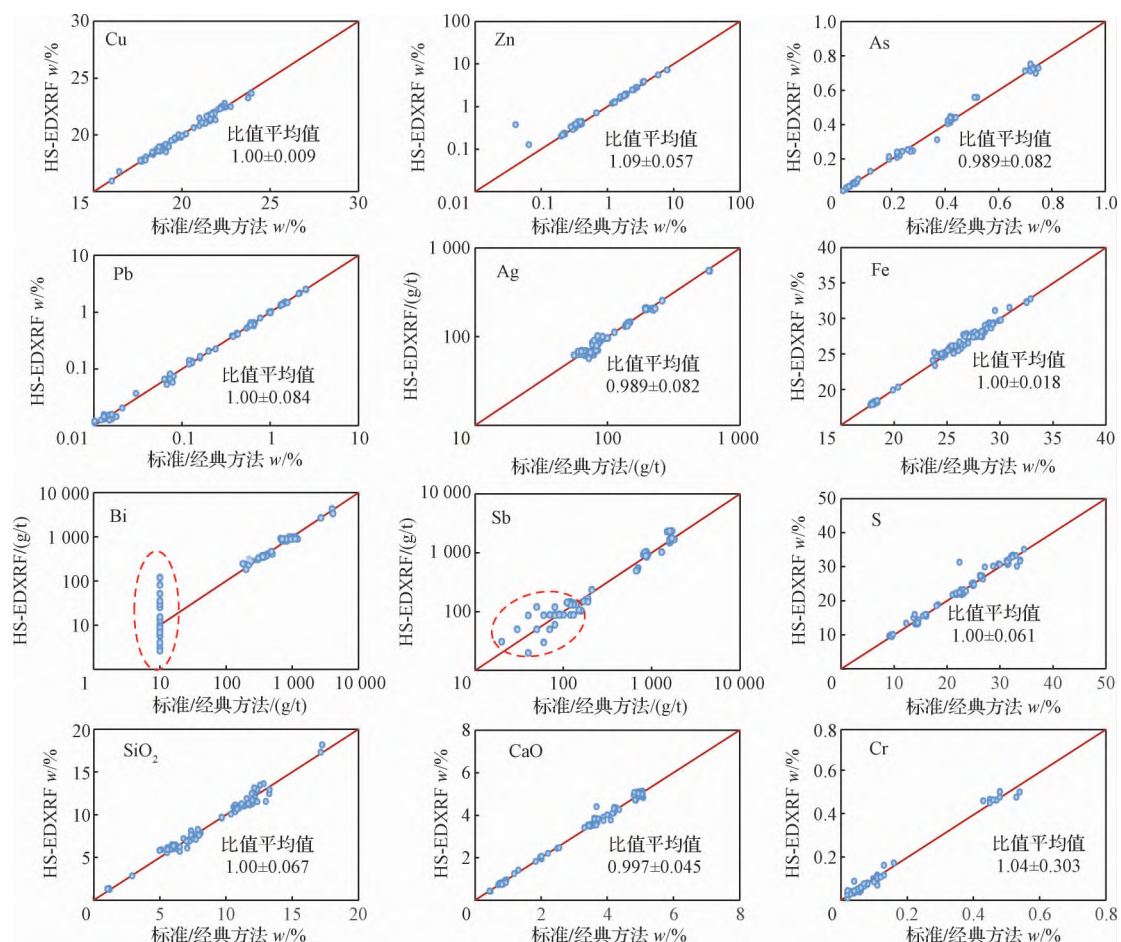
样品名称 Sample ID	Fe		SiO <sub>2</sub>		CaO		Cl		MgO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Bi		Sb	
	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值	测定值
	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found	Reference	Found
18#	28.57	29.00	7.50	7.72	4.22	4.15	0.10	0.10	4.51	4.71	0.45	0.47	0.09	0.09	0.009	0.009
19#	32.90	32.73	8.07	7.83	4.21	4.36	0.10	0.09	2.96	3.07	2.31	2.37	0.09	0.09	0.015	0.010
20#	28.41	28.05	7.88	8.28	4.26	4.35	0.10	0.10	4.53	4.55	0.44	0.46	0.09	0.09	0.013	0.013
21#	28.00	27.50	1.21	1.25	0.48	0.42	0.10	0.10	4.16	3.93	0.46	0.50	0.09	0.09	0.004	0.009
22#	27.41	27.93	11.48	11.10	3.45	3.49	0.10	0.10	4.40	4.54	0.45	0.46	0.09	0.09	0.160	0.149
23#	32.49	32.33	11.74	11.45	3.60	3.53	0.10	0.10	3.50	3.49	2.55	2.56	0.17	0.16	0.012	0.013
24#	32.51	32.23	11.57	11.89	2.02	1.94	0.10	0.10	3.48	3.40	2.61	2.53	0.17	0.17	0.010	0.009

注: \* 计量单位为 g/t。

### 2.4.2 方法差异性对比

采用本法对剩余的铜精矿样品进行测定, 结果与参考值(标准方法或经典方法测定)进行统计分析, 一致性分析结果见图 2。图中对角线为比较基线。理想情况下, 数据点均落在对角线上, 表示两方法测试结果完全一致。如果数据点均集中在基线附近, 表示一致性好; 数据点散落在基线远近距离, 显示了一致性程度。为了定量描述这种一致性程度, 采用比值(测定值与参考值之比)平均值和标准偏差

作为定量比较判据, 比值平均值越接近于 1, 表示一致性越好; 比值标准偏差越小, 表示各点间波动越小。由图 2 可以看出, 本法测定大部分元素的结果与参考值均表现出较好的一致性。重金属元素检测结果的一致性略高于轻元素, 而 Bi 和 Sb 在低含量时数据点分散, 一致性较差, 含量在 0.01% (质量分数) 以上时一致性较好, 这主要是低含量时测试方法灵敏度不够所致, 因此对低含量数据点不作最终判据分析。





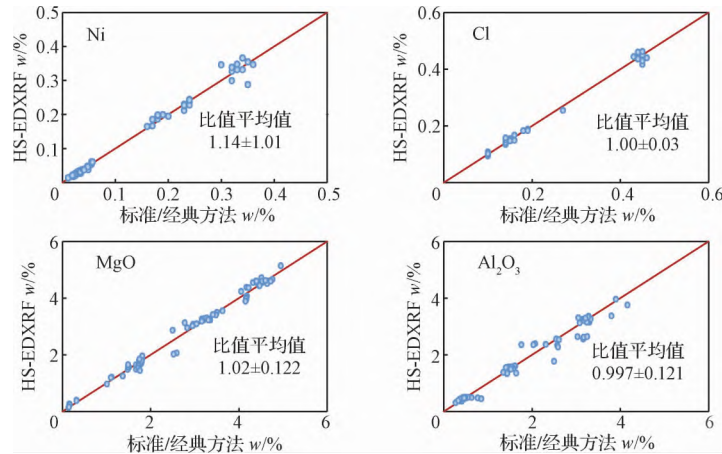


图 2 HS-EDXRF 与标准或经典方法测试结果一致性分析

Fig. 2 Consistency analysis of test results between HS-EDXRF and national standard or classic methods

本法测定结果与标准或经典分析方法结果的差异性通过不同的判据方法<sup>[17-18]</sup>(*t* 检验法、对数差值、标准再现性、最小二乘法判据)来分析,汇总结果见表 9。由表 9 可知,*t* 值均小于 1.98( $t_{0.05,82}$ ),说明方法之间无显著性差异,元素的相关系数大于 0.98。从回归误差可以看出 Cu 的测定结果最优,为 0.94,整体回归误差均满足小于 15%。此外,根据地质部门质控标准的对数差值判据分析可知,重金属元素

(除 Cr)合格率均满足 92%以上。而根据不同元素标准方法(部分元素)再现性判据分析,合格率明显下降,差于标准分析方法的正确度,重金属元素合格率满足 80%以上,而轻元素(组分)S、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 合格率满足在 70%以上,符合仪器分析特点。综上所述可知,本法对 Cu、Zn、Ag、As、Pb、Bi、Sb、Cr、Ni、Fe、CaO、Cl 等组分测定结果表现出较高的准确性,可满足冶炼过程中铜精矿的快速分析要求。

表 9 方法差异性汇总

Table 9 Summary of method differences

组分 Component	<i>t</i> 检验判据 <i>t</i> test criterion	最小二乘法判据 Least squares criterion			合格率 Pass rate/%	
		决定系数( <i>R</i> <sup>2</sup> ) Determination coefficient	斜率 Slope	回归误差 Regression error/%	对数差值判据 log difference criterion	标准方法再现性判据 Standard method reproducibility criteria
Cu	0.019	0.994 9	0.999 9	0.94	100	86.4~86.1
Zn	0.908	0.995 1	0.975 4	9.5	98.9	89
As	1.104	0.998 3	1.006	3.2	94.3	93
Pb	1.507	0.999 4	0.994 8	2.2	97.7	95
Ag	1.845	0.994 7	0.974 1	7.4	98.9	85.2
Cr	0.545	0.994 7	0.991 3	12.1	86.4	—
Ni	0.419	0.995 6	1.002 7	9.9	96.6	92
Cl	0.359	0.998 1	0.993 8	4.5	100	100
S	1.157	0.985 4	1.006	4.0	98.9	70.2
Fe	1.207	0.991 2	1.002	1.9	100	84.1
SiO <sub>2</sub>	0	0.989 5	0.997 7	5.1	92.1	82.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.687	0.984 6	0.966 5	12.5	88.2	79
CaO	0.311	0.996 6	1.001	3.0	98.9	89.8
MgO	0.149	0.993 8	1.000	5.6	92.1	84.1
Bi	1.561	0.994 5	1.038	5.0	96.4	89.4
Sb	1.452	0.983 1	1.001	7.6	92.1	86

### 3 结语

高灵敏度单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法结合快速基本参数法快速、同步分析铜精矿中 Cu、Zn、Ag、As、Pb、Bi、Sb、Cr、Ni、Fe、S、MgO、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Cl 共 16 种组分含量, 测试结果与标准和经典分析方法结果(参考值)具有较好的一致性, 有价元素如 Cu、Ag、S 等, 有害元素如 As、Pb、Cl、Sb 等测试结果准确度都比较好。方法具备制样简单、不涉及到使用其他化学试剂、避免了化学试剂材料的消耗与环境污染、效率更高等优势。可满足铜冶炼企业生产和进出口贸易中铜精矿有价元素和有害元素的快速检测需求。

### 参考文献:

[1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. YS/T 318—2007 铜精矿[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[2] 张二平. X 射线荧光光谱仪测定铜精矿中多种元素[J]. 铜业工程, 2013, 50(1): 41-42, 50.

ZHANG Erping. X-ray fluorescence spectrometer for determination of a variety of elements in copper concentrate[J]. Copper Engineering, 2013, 50(1): 41-42, 50.

[3] 赵财昌. X 射线荧光光谱法在铜精矿元素测定中的应用分析[J]. 当代化工研究, 2018(7): 162-163.

ZHAO Caichang. Application analysis of X-ray fluorescence spectrometry in elements determination of copper concentrate[J]. Modern Chemical Research, 2018(7): 162-163.

[4] 赵伟, 崔灯林, 于力, 等. 硫化铜精矿物相分析及氧化机理研究[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 80-86.

ZHAO Wei, CUI Denglin, YU Li, et al. Mineral phase analysis of copper sulfide concentrate and study on its oxidation mechanism[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 80-86.

[5] 刘倩, 秦晔琼, 刘曙, 等. X 射线荧光光谱结合 BP 神经网络识别进口铜精矿产地[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2884-2890.

LIU Qian, QIN Yeqiong, LIU Shu, et al. X-ray fluorescence spectroscopy combined with BP neural network to identify imported copper concentrate origin[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(9): 2884-2890.

[6] 宋祖峰, 陆向东, 王忠乐, 等. 高频熔融制样-X 射线荧光光谱法测定镍-铜-铁合金中镍铜铁锡磷硫[J]. 冶金分析, 2020, 40(9): 31-37.

SONG Zufeng, LU Xiangdong, WANG Zhongle, et al. Determination of nickel, copper, iron, tin, phosphorus and

sulfur in nickel-copper-iron alloy by X-ray fluorescence spectrometry with high-frequency fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(9): 31-37.

[7] 罗学辉, 张勇, 艾晓军, 等. 熔融玻璃片-波长色散 X 射线荧光光谱法测定铁矿石中全铁及其它多种元素的分析进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 23-26.

LUO Xuehui, ZHANG Yong, AI Xiaojun, et al. Progress on determination of TFe and other elements in iron ores by fused glass-wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(3): 23-26.

[8] 周正, 王吉, 孙蓉, 等. X 射线荧光光谱法测定水玻璃中主次成分含量[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(3): 29-32.

ZHOU Zheng, WANG Ji, SUN Rong, et al. Determination of major and minor components in sodium silicate by X-ray fluorescence spectrometer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 29-32.

[9] Arzhantsev S, Li X, Kauffman J F. Rapid limit tests for metal impurities in pharmaceutical materials by X-ray fluorescence spectroscopy using wavelet transform filtering[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(3): 1061-1068.

[10] 刘通, 邢仕歌, 刘晓静, 等. X 射线荧光光谱结合基本参数法快速测定食品中砷、镉、铅元素含量[J]. 中国食品卫生杂志, 2021, 33(6): 790-796.

LIU Tong, XING Shige, LIU Xiaojing, et al. Rapid determination of As, Cd and Pb in food by X-ray fluorescence spectrometry combined with fundamental parameter method[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2021, 33(6): 790-796.

[11] 韩伟丹, 杜祯宇, 任立军, 等. 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱测定土壤样品中镉等元素方法性能评估[J]. 冶金分析, 2021, 41(8): 22-33.

HAN Weidan, DU Zhenyu, REN Lijun, et al. Performance evaluation of single wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for determination of cadmium and other elements in soil samples[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8): 22-33.

[12] 窦怀智, 蒋晓光, 张晓冬, 等. 熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定铜精矿中主次成分[J]. 冶金分析, 2018, 38(1): 29-35.

DOU Huaizhi, JIANG Xiaoguang, ZHANG Xiaodong, et al. Determination of major and minor component in copper concentrate by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(1): 29-35.

[13] Makarov S S, Zhvania I A, Pikuz S A, et al. Study of the parameters of a high-intensity thermal and coherent X-



- ray sources with the use of LIF crystal detector[J]. High Temperature, 2020, 58(4): 615-631.
- [14] 河北省市场监督管理局. DB13/T 5396—2021 农田土壤中镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌的快速检测 能量色散型 X 射线荧光光谱法[S]. 石家庄:[出版者不详], 2021.
- [15] Furukawa H, Ichimaru N, Suzuki K, et al. The comparative verification of calibration curve and background fundamental parameter methods for impurity analysis in drug materials[J]. X-Ray Spectrometry, 2017, 46(5): 382-387.
- [16] 罗立强,詹秀春,李国会. X 射线荧光光谱仪[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:89-90.
- [17] 生态环境部. HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境出版社, 2020.
- [18] 闫岩,殷惠民,董树屏,等. 实验室土壤质控样品重金属测试结果允许相对误差判据研究[J]. 冶金分析, 2019, 39(4):7-14.
- YAN Yan, YIN Huimin, DONG Shuping, et al. Study on allowable relative error criteria for heavy metal in laboratory soil quality control sample[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(4): 7-14.

## Determination of sixteen components in copper concentrate by high sensitivity monochromatic excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

FENG Xianjin<sup>1</sup>, HAN Weidan<sup>2</sup>, TENG Fei<sup>2</sup>, LIU Xiaodong<sup>2</sup>, HU Junkai<sup>3</sup>

(1. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China; 2. Beijing Ancoren Science & Technology Co., Ltd., Beijing 101102, China; 3. Daye Nonferrous Design and Research Institute Co., Ltd., Huangshi 435005, China)

**Abstract:** The coverage of the components required in the technical conditions of copper concentrate ranges from main, macro, micro to trace. Therefore, it is difficult to determine these components in copper concentrate simultaneously using one instrument technology. The monochromatic excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer uses hyperboloid bent crystal confocal technique for the monochromatization of X-ray continuous spectrum, thus reducing the interference of continuum background, decreasing the limit of detection, and enhancing the sensitivity. The detection range of the components can cover the main to trace. In experiments, a method for the analysis of 16 components including main components (Cu, S, Fe, SiO<sub>2</sub>), macro-components (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), micro and trace components (Zn, Ni, Cr, Pb, Sb, Cl, Ag, As, Bi) in copper concentrate was established based on high sensitivity monochromatic excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (HS-EDXRF) and fast fundamental parameter (FP) method. The copper concentrate samples were determined according to the experimental method. The found results were compared with those obtained by the standard methods or classical analysis methods, and there was no significant difference (All  $t_{0.05,82}$  values were less than 1.98). In addition, the relative standard deviations (RSD,  $n=7$ ) of determination results for main components (Cu, S, Fe, SiO<sub>2</sub>), macro-components (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), micro components (Zn, Ni, Cr, Pb, Sb, Cl), and trace components (Ag, As, Bi) were not more than 0.70%, 1.6%, 3.3% and 10%, respectively. The proposed method could meet the detection requirements of 16 elements in copper concentrate in copper smelting process.

**Key words:** copper concentrate; pressed powder pellet; high sensitivity monochromatic excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (HS-EDXRF); fast fundamental parameter (FP) algorithm; component