

便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)法同时 测定氧化锌富集物中锌、铁、氯、镉、砷

唐梦奇¹ 陈璐¹ 王佳莉² 冯均利² 张庆建³ 吕春秋^{1*}

(1. 南宁海关技术中心, 南宁 530221;

2. 深圳海关工业品检测技术中心, 广东 深圳 518067;

3. 青岛海关技术中心, 山东 青岛 266500)

摘 要 氧化锌富集物的进口能弥补我国锌矿资源的不足,但要求 $\text{ZnO}>50\%$ 、 $\text{Fe}<10\%$ 、 $\text{Cl}<8\%$ 、 $\text{Cd}<0.25\%$ 、 $\text{As}<0.6\%$ 。目前常采用 YS/T 1171.1—2017《再生锌原料化学分析方法》检测氧化锌富集物中锌、铁、氯、镉、砷含量,该系列检测方法均需要繁琐的湿法样品前处理,测量过程较为冗长,不能满足氧化锌富集物大量进口时快速通关的需求。建立了采用便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)法同时测定氧化锌富集物中锌、铁、氯、镉、砷的方法。采用 YS/T 1171.3—2017 和 YS/T 1171.5—2017 方法对氧化锌富集物样品进行定值,然后选取 21 个含量具有梯度的氧化锌富集物样品作为校准样品,建立起各元素 X 射线荧光强度值与含量的校准曲线。各曲线相关系数在 0.816 4~0.999 9,方法检出限为 0.013%~2.0%,各元素的相对标准偏差(RSD, $n=11$)均小于 0.05%。与化学方法检测氧化锌富集物样品对比,结果基本一致。方法能应用到口岸现场进口氧化锌富集物快速筛查,检测一个样品仅需 1 min,极大地加快了进口氧化锌富集物通关速度。

关键词 氧化锌;氧化锌富集物;便携式 X 射线荧光光谱法

中图分类号: O657.34 TH744.15

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)06-0114-05

Simultaneous Determination of Zn, Fe, Cl, Cd and As in Zinc Oxide Concentrate by Portable X-ray Fluorescence Spectrometry

TANG Mengqi¹, CHEN Lu¹, WANG Jiali², FENG Junli², ZHANG Qingjian³, LYU Chunqiu^{1*}

(1. Nanning Customs Technology Centre, Nanning, Guangxi 530221, China;

2. Shenzhen Customs Industrial Product Detection Technology Center, Shenzhen, Guangdong 518067, China;

3. Technical Centre of Qingdao Customs, Qingdao, Shandong 266500, China)

Abstract The import of zinc oxide concentrate can make up for the shortage of zinc ore resources in China, but it requires that $\text{ZnO}>50\%$ 、 $\text{Fe}<10\%$ 、 $\text{Cl}<8\%$ 、 $\text{Cd}<0.25\%$ 、 $\text{As}<0.6\%$. At present, YS/T 1171.1—2017 chemical analysis method of recycled zinc raw materials is often used to detect the content of

收稿日期: 2021-07-21 **修回日期**: 2021-09-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1904802); 海关总署科研项目(2019HK013)

作者简介: 唐梦奇, 男, 高级工程师, 主要从事进出口商品检验研究。E-mail: tangmeng773@163.com

* **通信作者**: 吕春秋, 男, 高级工程师, 主要从事进出口商品检验研究。E-mail: 345618744@qq.com

引用格式: 唐梦奇, 陈璐, 王佳莉, 等. 便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)法同时测定氧化锌富集物中锌、铁、氯、镉、砷[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 114-118.

TANG Mengqi, CHEN Lu, WANG Jiali, et al. Simultaneous Determination of Zn, Fe, Cl, Cd and As in Zinc Oxide Concentrate by Portable X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 114-118.

zinc, iron, chloride, cadmium and arsenic in zinc oxide concentrate. This series of detection methods require complicated wet sample pretreatment, and the measurement process is lengthy, which can not meet the needs of rapid customs clearance when a large number of zinc oxide concentrate is imported. Therefore, a portable X-ray fluorescence spectrometry (PXRF) method was established for the simultaneous determination of zinc, iron, chloride, cadmium and arsenic in zinc oxide concentrate. The YS/T 1171.3—2017 and YS/T 1171.5—2017 methods were used to determine the value of zinc oxide concentrate samples, and then 21 zinc oxide enrichment samples with gradient content were selected as calibration samples to establish the calibration curve of each element X-ray fluorescence intensity value and content. The correlation coefficient of each curve was 0.816 4—0.999 9, and the detection limit was 0.013%—2.0%. The relative standard deviation ($RSD, n=11$) of each element was less than 0.05%. The relative error between the detection value of this method and that of chemical analysis method is less than 20%. This method can be applied to the rapid screening of imported zinc oxide concentrate at the port. It takes only one minute to detect a sample, which greatly speeds up the customs clearance of imported zinc oxide concentrate.

Keywords zinc oxide; zinc oxide concentrate; portable X-ray fluorescence spectrometry

前言

氧化锌富集物是指锌浸出渣、炼铅炉渣、电炉炼钢烟尘、高炉瓦斯灰(泥)等含锌物料经火法挥发富集加工生产的用于锌冶炼的中间产品。我国占全球锌矿资源比例仅为17.5%,但却是全球最大的锌精矿消费国,需求量占全球的43%,国内锌精矿产量不能满足需求,需要大量进口氧化锌富集物等再生锌原料,弥补资源不足。YS/T 1343—2019《锌冶炼用氧化锌富集物》规定了氧化锌富集物的质量指标,要求: $ZnO>50\%$ 、 $Fe<10\%$ 、 $F<1\%$ 、 $Cl<8\%$ 、 $Cd<0.25\%$ 、 $Hg<0.06\%$ 、 $As<0.6\%$ 。氧化锌富集物属于利用固体废物生产的产物,需符合该标准质量要求才能进口。目前,氧化锌富集物中各项质量指标采用YS/T 1171.1—10—2017《再生锌原料化学分析方法》进行检测,该系列检测方法均需要繁琐的湿法样品前处理,测量过程较为冗长,不能满足氧化锌富集物大量进口时快速筛查的需求。

便携式X射线荧光光谱仪(PXRF)具有:体积小、重量轻(仅1.3 kg);无损分析,样品无需任何前处理过程;配备锂电池,可反复充电,工作时间大于6 h;测量时间仅用60 s,便可检测出样品的元素组成及含量。目前,PXRF已被广泛应用到野外地质普查^[1]、现场环境污染调查^[2]、文物现场鉴定^[3]、金属分析^[4]、食品安全快筛^[5-7]等领域。本文采用PXRF建立了快速检测氧化锌富集物中ZnO、Fe、Cl、Cd、As等质量指标的方法,意在通过口岸现场直接对货物进行快速筛查,无需取样送检至实验室,

极大地提高检测通关效率。

1 实验部分

1.1 仪器设备

采用Niton XL2 Plus型便携式X射线荧光光谱仪,专有X射线管(6~45 kV, 1~200 μ A, 最大功率2 W, 银靶材)及动态电流调节,新一代硅漂移探测器(SDD)。智能基本参数法(FP)校正样品基质效应。仪器操作环境要求:温度为-10~50 $^{\circ}$ C, 相对湿度为0~80%。

1.2 实验方法

由于氧化锌富集物粒度较细,能达到75 μ m,故口岸现场抽取适量样品后,无需制样,直接将样品放于保鲜膜的中心位置后包好,并轻轻按压紧实,放置于水平地面上。开启便携式X射线荧光光谱仪,选择“矿业铜/锌”模式,将测量窗口轻压在包裹样品的薄膜上,扣动扳机开始测量,测量时间为60 s。

1.3 校准曲线的建立

对于粉末压片制样,颗粒度、矿物和基体效应是产生分析误差的主要来源^[8-9],为使这些效应影响最小,选取的校准样品与待分析样品要具有相似的类型,即在结构、矿物组成、颗粒度和化学组成上要相似,而且校准样品中待测元素应有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。为此,选取21个实际进口氧化锌富集物样品作为校准样品,用YS/T 1171.3—2017和YS/T 1171.5—2017方法分析实际样品中各元素的含量作为校准值,各元素的含量范围见表1。

将以上21个校准样品按试样制备方法制成测

试样片,采用便携式 X 射线荧光光谱仪测量校准样品中各元素 X 射线荧光强度值,根据校准样品中各元素的化学方法检测含量值和仪器测量的 X 射线荧光强度值建立校准曲线,将校准曲线的斜率和截距输入到仪器的校准系数中,并保存。

表 1 各元素的含量范围

样品	ZnO	Fe	Cl	Cd	As
1#	70.44	5.45	1.6	0.08	0.001 4
2#	62.34	4.83	4.3	0.83	0.001 4
3#	76.33	1.42	6.25	0.28	0.001 7
4#	67.44	4.06	6.52	0.054	0.001 8
5#	29.49	27.55	2.01	0.091	0.002 4
6#	52.94	9.98	5.34	0.06	0.003 4
7#	55.21	9.73	4.4	0.085	0.004 3
8#	76.52	8.75	0.054	-	0.005 8
9#	64.01	4.22	7.27	0.14	0.012
10#	63.84	5.34	6.32	0.19	0.16
11#	67.4	4.1	5.6	0.072	0.31
12#	59.26	2.88	4.86	0.69	1.68
13#	83.17	4.29	0.92	0.013	-
14#	74.75	2.39	4.06	0.056	-
15#	63.85	5.99	8.02	0.078	-
16#	77.02	0.96	5.02	0.14	-
17#	82.44	4.29	0.24	-	0.001 5
18#	58.65	2.75	0.12	0.043	-
19#	62.52	2.78	6.22	0.13	0.064
20#	66.57	6.22	6.14	0.099	0.001 4
21#	72.23	2.44	2.76	0.16	-

2 结果与讨论

2.1 测定次数的影响

文献^[10]报道,由于 X 射线荧光光谱法属于表面分析^[11-12],真正对测定有贡献的只是样片的表面层部分。在粉末压片法测定氯的过程中,存在两个过程影响氯的测定。一方面,由于真空作用,水分挥发引起氯向表面扩散富集,使得氯的含量增加,导致测定值不断增大。另一方面,有研究证实,氯化物在 X 射线辐射作用下会发生分解损失,导致表面氯元素的含量下降,从而使得测定值不断减小。本文采用便携式 X 射线荧光光谱仪对原始样品进行测量,不存在抽真空影响。为考察氧化锌富集物样品中氯含量是否在 X 射线辐射作用下下降,选取一个样品连续测量 10 次,氯含量随测量次数的变化趋势见图 1。可见氧化锌富集物样品中氯含量在 X 射线辐射作用下变化不大。

2.2 测量时间的影响

文献^[13]报道,不同分析时间,便携式 X 射线荧光

光谱仪检测同一样品的同一元素含量差异明显。为确定最优测量时间,本文对同一氧化锌富集物样品,分别采用 30、60、90、120 s 测量时间进行检测,各元素含量与测量时间的关系见表 2。可见氧化锌富集物样品中各元素含量在测量时间达 60 s 后趋于稳定,考虑到现场检测效率,故实验选择测量时间为 60 s。

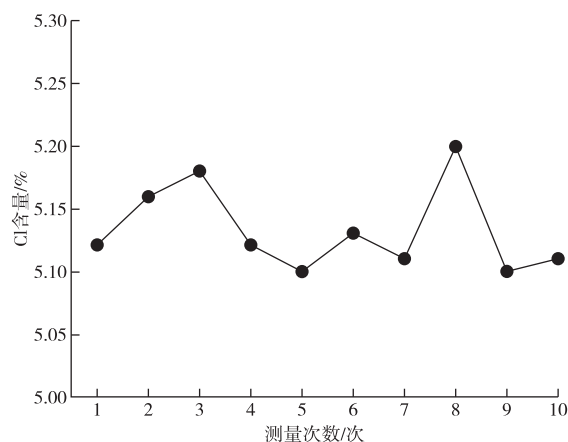


图 1 氯的测定结果与测量次数的关系

Figure 1 Relationship between determined results and frequency of determination of Cl.

表 2 不同测量时间对应的含量

Table 2 Content corresponding to different measurement time

测量时间/s	ZnO/%	Fe/%	Cl/%	Cd/%	As/%
30	55.76	3.00	4.03	0.42	1.52
60	57.79	3.15	4.20	0.57	1.72
90	57.24	3.16	4.21	0.54	1.74
120	57.84	3.13	4.22	0.55	1.78

2.3 粒度效应影响

采用 21 个含量具有梯度的实际进口氧化锌富集物样品作为校准样品,所有样品的基体一致,故能减小基体效应和矿物效应对检测结果的影响。由于氧化锌富集物粒度较细,能达到 75 μm ,故能减小颗粒度效应对检测结果的影响。各元素的校准曲线见表 3,线性相关系数均大于 0.8,线性较好,能满足现场快速筛查要求。

表 3 各组分校准曲线

Table 3 Calibration curve of each element

组分	校准曲线	相关系数
ZnO	$y=1.0079x+3.465\ 3$	0.940 4
Fe	$y=0.955x+0.6691$	0.978 4
Cl	$y=1.5655x+0.1342$	0.816 4
Cd	$y=1.1496x-0.0043$	0.98
As	$y=1.8055x+0.0169$	0.999 9

2.4 检出限实验

在给定体系和测量条件下,通常将分析元素特

征谱线能够与背景区分开的最低浓度称为该元素在该体系和测量条件下的检出限。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分光化学分析分会 1976 年的检出限定义:把获得空白值标准偏差 3 倍所定义的含量规定为检出限。取各元素低含量的氧化锌富集物样品,采用建立的方法重复测定 11 次,取其标准偏差的 3 倍计算出各元素的检出限,如表 4 所示。各元素检出限均低于 YS/T 1343—2019 对氧化锌富集物中各元素的限量要求,能满足现场快速筛查要求。

表 4 各元素检出限

Table 4 Detection limit of each element /%					
测量次数	ZnO	Fe	Cl	Cd	As
1	33.60	1.65	0.62	0.055	0.13
2	34.37	1.7	0.63	0.046	0.061
3	34.13	1.67	0.62	0.050	0.11
4	34.82	1.67	0.62	0.058	0.11
5	33.19	1.69	0.61	0.05	0.11
6	33.32	1.64	0.62	0.048	0.081
7	32.80	1.71	0.63	0.044	0.074
8	33.39	1.65	0.63	0.049	0.12
9	33.51	1.64	0.62	0.044	0.11
10	34.67	1.68	0.63	0.051	0.095
11	33.45	1.65	0.61	0.051	0.12
标准值	29.49	1.12	0.14	0.052	0.081
平均值	33.75	1.67	0.62	0.050	0.10
标准偏差	0.65	0.024	0.007 5	0.004 3	0.022
检出限	1.95	0.072	0.023	0.013	0.066

2.5 精密度实验

选取 1 个氧化锌富集物样品,采用建立的方法重复测定 11 次,计算出各元素的相对标准偏差,如表 5 所示,各元素的相对标准偏差均小于 0.05%,说明本方法测定稳定。

表 5 各元素相对标准偏差

Table 5 RSD of each element /%					
测量次数	ZnO	Fe	Cl	Cd	As
1	58.88	3.16	4.45	0.57	1.77
2	57.48	3.09	4.41	0.54	1.74
3	58.91	3.17	4.46	0.58	1.71
4	59.72	3.15	4.54	0.58	1.91
5	59.08	3.17	4.48	0.57	1.82
6	59.00	3.18	4.51	0.58	1.78
7	58.32	3.13	4.47	0.56	1.76
8	59.52	3.15	4.55	0.59	1.82
9	58.72	3.14	4.50	0.57	1.80
10	57.4	3.08	4.46	0.55	1.72
11	58.89	3.14	4.52	0.58	1.76
标准值	59.26	2.88	4.86	0.69	1.68
平均值	58.72	3.14	4.48	0.57	1.78
标准偏差	0.73	0.033	0.042	0.015	0.056
相对标准偏差	0.013	0.010	0.009 4	0.026	0.032

2.6 准确度实验

选取 10 个没有参与校准曲线建立的氧化锌富集物样品,分别采用本方法和化学方法检测样品中的 ZnO、Fe、Cl、Cd、As 等质量指标,结果如表 6 所示。各元素的本方法检测值与化学方法检测值基本一致,表明本方法检测数据是可靠的。

表 6 准确度数据

Table 6 Accuracy data /%						
样品	方法	ZnO	Fe	Cl	Cd	As
22#	本方法值	73.25	4.13	7.22	0.30	-
	化学方法值	66.89	4.34	6.31	0.27	0.001 1
23#	本方法值	69.55	7.74	3.91	0.084	-
	化学方法值	59.49	8.24	3.21	0.084	0.001 3
24#	本方法值	76.49	3.04	4.01	0.12	-
	化学方法值	75.16	2.98	4.26	0.12	0.001 6
25#	本方法值	75.19	2.73	3.87	0.12	-
	化学方法值	76.18	2.51	4.3	0.11	0.002
31#	本方法值	70.34	4.13	5.23	0.14	-
	化学方法值	68.39	3.49	6.32	0.14	0.055
32#	本方法值	66.91	5.38	5.14	0.15	0.078
	化学方法值	63.65	5.49	6.46	0.17	0.081
34#	本方法值	74.73	2.55	5.91	0.068	-
	化学方法值	75.68	2.62	6.18	0.061	-
35#	本方法值	75.3	2.01	6.09	0.050	-
	化学方法值	74.7	2	6.38	0.063	-
36#	本方法值	71.92	2.92	6.40	0.071	-
	化学方法值	71.89	2.61	6.20	0.054	-
37#	本方法值	73.34	2.52	5.91	0.077	-
	化学方法值	72.57	2.34	6.51	0.075	-

3 结论

选用 21 个含量具有梯度的实际进口氧化锌富集物样品作为校准样品,采用便携式 X 射线荧光光谱仪建立了同时测定氧化锌富集物中 ZnO、Fe、Cl、Cd、As 等组分含量的检测方法,特别适合进口氧化锌富集物口岸现场快速检测需求。本方法操作简便、快速,现场抽取原样后无需制样即可直接检测,并只需 1 min 测量时间,与化学法测定一个样品需要大约 2 d 时间相比,极大地加快了进口氧化锌富集物通关速度。

参考文献

[1] 甘媛,杨海,葛良全. X 射线荧光测量在红山嘴铅锌矿详查中的应用[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2017,42(3):163-166.
GAN Yuan,YANG Hai,GE Liangquan. On application of X-ray fluorescence measurementsin Hongshanzui's lead-zinc ore detailed investigation[J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition),

- 2017,42(3):163-166.
- [2] 刘峻通,刘艳,陈娅,等.工作场所空气中铅测定的便携式X射线荧光光谱法[J].中华劳动卫生职业病杂志,2015,33(4):299-301.
- LIU Juntong,LIU Yan,CHEN Ya,et al.Determination of lead in workplace air by portable X-ray fluorescence spectrometry[J].Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases,2015,33(4):299-301.
- [3] 付强,赵虹霞,董俊卿,等.河南宝丰和新郑出土硅酸盐制品的无损分析研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(1):257-262.
- FU Qiang,ZHAO Hongxia,DONG Junqing,et al.Nondestructive analysis of the silicate artifacts excavated from Baofeng and Xinzheng of Henan province [J].Spectroscopy and Spectral Analysis,2014,34(1):257-262.
- [4] 戴珏,谢启耀,吴嵩.便携式X射线荧光光谱仪在贵金属产品现场抽样检测中的应用[J].上海计量测试,2019(5):15-16.
- DAI Jue,XIE Qiyao,WU Song.The application of portable X-ray fluorescent spectrometer in the on-site sampling inspection of precious metal products[J].Shanghai Measurement and Testing,2019(5):15-16.
- [5] 耿志旺,乐健,杨永健.便携式X射线荧光光谱仪快速鉴别硫熏八角[J].食品安全质量检测学报,2017,8(6):2277-2281.
- GENG Zhiwang,LE Jian,YANG Yongjian.Rapid screening of sulfur fumigated star anises by field-portable X-ray fluorescence[J].Journal of Food Safety and Quality,2017,8(6):2277-2281.
- [6] 廖学亮,程大伟,周超,等.便携式X射线荧光光谱法检测大米中的镉[J].粮食与饲料工业,2014(9):63-66.
- LIAO Xueliang,CHENG Dawei,ZHOU Chao,et al.Determination of cadmium in rice by portable X-ray fluorescence spectrometer[J].Cereal & Feed Industry,2014(9):63-66.
- [7] 李俊卿,尹利辉,张锐,等.X射线荧光元素分析技术在胶囊、明胶及阿胶铬快速检查中的应用[J].中国药师,2013,16(2):215-217.
- LI Junqing,YIN Lihui,ZHANG Rui,et al.Rapid detection of Cr in capsules,gelatin and collacoriiasini by X-ray fluorescence elemental analysis technology [J].China Pharmacist,2013,16(2):215-217.
- [8] 邓述培,范鹏飞,唐玉霜,等.X射线荧光光谱法测定土壤污染样品中9种重金属[J].中国无机分析化学,2019,9(4):12-15.
- DENG Shupe,FAN Pengfei,TANG Yushuang,et al.Determination of 9 kinds of soil pollution of heavy metals in samples by X ray fluorescence spectrometry[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(4):12-15.
- [9] 段家华,杜顺林,吴光耀,等.粉末压片X射线荧光光谱法测定铌铁合金中 铁、铌、硅、铝、磷[J].中国无机分析化学,2020,10(4):67-70.
- DUAN Jiahua,DU Shunlin,WU Guangyao,et al.Determination of Fe,Nb,Si,Al,P in ferroniobium alloy by powder compression X-ray fluorescence spectrometry[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(4):67-70.
- [10] 夏传波,姜云,郑建业,等.X射线荧光光谱法测定地质样品中氯的含量[J].理化检验-化学分册,2017,53(7):775-779.
- XIA Chuanbo,JIANG Yun,ZHENG Jianye,et al.XRFS determination of chlorine in geological samples[J].Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis,2017,53(7):775-779.
- [11] 封亚辉,侯建军,潘生林,等.波长色散X射线荧光光谱法测定钴精矿中钴、铜和锰含量[J].中国无机分析化学,2021,11(4):13-18.
- FENG Yahui,HOU Jianjun,PAN Shenglin,et al.Determination of cobalt,copper and manganese in cobalt concentrate by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(4):13-18.
- [12] 赵亚男,王小强,余文丽,等.X射线荧光光谱法测定石灰岩和白云岩中主微量组分[J].中国无机分析化学,2021,11(4):25-30.
- ZHAO Yanan,WANG Xiaoqiang,YU Wenli,et al.Determination of major and minor components in limestone and dolomite by X-ray fluorescence spectrometry[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(4):25-30.
- [13] 周曙光,廖世斌,周可法,等.便携式X射线荧光光谱仪在岩石样品分析中的应用研究[J].岩矿测试,2018,37(1):56-63.
- ZHOU Shuguang,LIAO Shibin,ZHOU Kefa,et al.Application of portable X-ray fluorescence spectrometer in the analysis of rock samples [J].Rock and Mineral Analysis,2018,37(1):56-63.