

X 射线荧光光谱法用于粗铜中铜和 13 种杂质元素的测定

孙 轲^{1,2,3}, 葛笑寒⁴

(1. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司研发中心, 河南三门峡 472000; 2. 河南省金精矿综合回收院士
工作站, 河南三门峡 472000; 3. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南三门峡 472000;
4. 三门峡职业技术学院电气工程学院, 河南三门峡 472000)

摘 要: 铜冶炼过程的中间产品粗铜中铜质量分数在 97.5% 以上, 常含有砷、锑、铁、铅、锌、锡等杂质元素。使用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定粗铜中铜时, 铜元素含量过高导致其 X 射线荧光强度与铜含量的线性度变差, 而且试样的光洁度和密度的差异等因素也导致铜含量测定值偏离真实值。试验首先选取各元素含量均具有梯度的粗铜生产样品, 使用多种化学湿法对各元素进行定值。在对 XRF 测定条件优化的前提下, 通过车床加工制样, 建立了 X 射线荧光光谱法(XRF)测定粗铜中 13 种杂质元素(硫、铁、锑、铋、砷、铅、锌、镍、硒、锡、银、钴、碲)的方法。结合测氧仪提供的氧含量值, 通过差减法可计算出粗铜中的铜含量。实验方法用于测定 1 个粗铜样品中铜和 13 种杂质元素, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 小于 5%。按照实验方法测定 4 个铜块中铜和 13 种杂质元素, 测定结果与化学湿法值进行比对, 结果表明各杂质元素测定值与湿法测定结果相吻合; 而使用差减法计算的铜含量(质量分数均大于 97.5%) 和化学湿法测定结果差值很小, 完全满足生产需要。

关键词: X 射线荧光光谱法(XRF); 粗铜; 差减法; 铜; 杂质元素

中图分类号: O657.34; TF811

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)04-0060-05

粗铜是粉状铜铋在闪速吹炼炉中经过强烈的氧化硫化反应而生产的铜冶炼过程的中间产品, 铜含量在 97.5% (质量分数) 以上。根据冶炼矿料来源的不同, 还含有砷、锑、铁、铅、锌、锡等其他杂质, 杂质元素总和可达 0.5%~2%^[1]。炉前生产中为及时判断吹炼进行的程度是否能够达到浇铸铜板的指标要求, 需要快速、准确地测定粗铜中铜及其他杂质元素含量。

目前, 铜冶炼企业通常采用络合滴定法、氧化还原滴定法、原子吸收光谱法等化学湿法^[2]分析粗铜。但上述方法测定周期相对较长, 不能够完全满足炉前快速检测的要求^[3]。

而 X 射线荧光光谱法(XRF)测定粗铜中各元素具有不破坏样品、分析快速、可以自动化检测等优点, 已被广泛应用^[4]。但是, 由于铜含量过高导致其 X 射线荧光强度与含量的线性度变差, 使得铜的测定结果偏离实际值^[5]。而减量法是用总量 100% 直接减去杂质元素的含量进而得到主元素含量的方

法, 能够减小误差^[6]。实验选用吹炼炉生产中的粗铜样品, 经过多种化学湿法分别对粗铜中 13 种杂质元素(硫、铁、锑、铋、砷、铅、锌、镍、硒、锡、银、钴、碲)含量进行定值后制作校准曲线, 同时还讨论了试样表面光洁程度、密度等因素的影响, 通过 X 射线荧光光谱法测定粗铜中 13 种杂质元素含量, 结合测氧仪提供的氧含量值, 主量元素铜采用差减法计算得到, 检测结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪(美国 ThermoFisher 公司), X 射线荧光光谱仪的测定条件见表 1; TCO-250B 台式车床(天津市精工仪表机床厂)。

无水乙醇(分析纯)。

1.2 样品制备

用台式车床将铜铋加工成一个光洁、平整、无气孔的镜面, 否则将影响 X 射线荧光强度, 这对原子

收稿日期: 2019-05-14

作者简介: 孙 轲(1983—), 女, 工程师, 大学本科, 研究方向为光谱分析; E-mail: gxhde@163.com

表1 分析元素的测量条件

Table 1 Measuring conditions of analyzed element

元素 Element	谱线 Spectral line	晶体 Crystal	峰值(2θ) Peak value/($^{\circ}$)	探测器 Detector	准直器 Collimator	管压/管流 Voltage/current/(kV/mA)	检测时间 Time/s
Cu	K β 1,3	LiF220	58.492	SC	0.15	50/40	12
S	K α 1,2	Ge111	110.688	FPC	0.40	50/40	12
Fe	K α 1,2	LiF200	57.518	FPC	0.15	50/40	12
Sb	K α 1,2	LiF200	13.459	SC	0.40	50/40	12
Bi	La1,3	LiF200	33.006	SC	0.40	50/40	12
As	K α 1,2	LiF220	30.451	SC	0.40	50/40	12
Pb	L β 1,2	LiF200	28.257	SC	0.40	50/40	12
Zn	K α 1,2	LiF200	41.799	SC	0.40	50/40	12
Ni	K α 1,2	LiF200	48.667	SC	0.40	50/40	12
Se	K α 1,2	LiF200	31.888	SC	0.40	50/40	12
Sn	K α 1,2	LiF200	14.039	SC	0.40	50/40	12
Ag	K α 1,2	LiF200	16.013	SC	0.40	50/40	12
Co	K α 1,2	LiF200	16.013	FPC	0.40	50/40	12
Te	K α 1,2	LiF200	12.913	SC	0.40	50/40	12

序数小的元素影响尤为明显。另外应注意车床转速不宜太快,为防止粗铜表面过热氧化,可以使用无水乙醇降温。

1.3 校准曲线的建立

选择8个元素含量有梯度的粗铜生产样品进行各元素定值;其中铜使用行业标准(YS/T 521.1—2009粗铜化学分析方法)^[7],银、铅参照国家标准(GB/T 7739.2—2007金精矿化学分析方法)原子吸收光谱法^[8],其他杂质元素参考文献^[9]使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)。对定值后的样品按照上述1.2选定的测定条件进行校准样品中各元素的分析,建立粗铜中14种元素的校准曲线,其含量范围、相关系数(r)及回归精度(SEE)如表2所示。

表2 校准曲线相关参数

Table 2 Parameters of calibration curve

元素 Element	含量范围 Content range $w/\%$	相关系数(r) Correlation coefficient	回归精度(SEE) Regression precision
Cu	97.26~99.25	0.9998	0.0014
S	0.001~0.96	0.9965	0.0210
Fe	0.005~0.64	0.9999	0.0006
Sb	0.01~0.33	0.9967	0.0076
Bi	0.0011~0.13	0.9933	0.0046
As	0.0056~0.33	0.9991	0.0045
Pb	0.013~1.98	0.9974	0.0427
Zn	0.0045~0.28	0.9994	0.0027
Ni	0.0098~0.48	0.9996	0.0043
Se	0.007~0.080	0.9956	0.0017
Sn	0.001~0.24	0.9989	0.0035
Ag	0.0062~0.089	0.9978	0.0011
Co	0.005~0.060	0.9972	0.0011
Te	0.006~0.050	0.9938	0.0017

2 结果与讨论

随机抽取按要求浇铸好的3个粗铜样品使用车床加工,保证车刀完整的前提下,要求同一车床、同一块粗铜、同一检测人员进行车床加工(转速为620r/min),并保证检测面光洁、平整、镜面,放至室温后,将粗铜样品放入试样盒,采用表1中X射线荧光光谱仪参数条件,用分析软件的测量模式进行粗铜中铜及其他13种杂质元素的测定。再按照第1次操作方法进行第2次车床加工,测量。如此反复5次,观察检测面对粗铜各元素测定结果的影响,见表3。

由表3可知,3组不同检测面的铜测定结果极差为0.18%~1.03%,其他杂质元素测定结果的极差为0~0.07%。即铜的测定结果变化较大,而其他杂质元素的测定结果接近。主要原因是随着元素含量的增加,X射线荧光强度与含量之间的线性度变差,导致测量结果偏离实际值;另外样品浇铸时结构和密度差异,导致样品出现偏析现象,而且粗铜表面加工精度超过 $10\mu\text{m}$ ^[10],即样品光洁度过低。因此可以对同一样品进行反复浇铸,测定,取平均值,减小样品的偏析现象;也可以通过提高样品加工精度从而提高XRF检测的准确性。但在实际生产中,炉前要求快速测量,常一次浇铸成型,这将导致XRF检测的结果偏离实际值。综合各种因素可知,主元素铜偏差较大,杂质元素偏差较小。因此需要对主元素铜的含量进行统计处理,使其更接近实际值。

表 3 不同检测面对粗铜中各元素测定结果的影响

Table 3 Effect of different detection faces on the determination results of each element in crude copper $\tau\omega/\%$

项目 Item	Cu	S	Fe	Sb	Bi	As	Pb	Zn	Ni	Se	Sn	Ag	Co	Te
1 组	98.07	0	0.02	0.04	0.08	0.08	0.25	0.01	0.08	0.05	0.02	0.08	0	0
	98.85	0	0.02	0.04	0.08	0.08	0.26	0.01	0.08	0.05	0.01	0.08	0	0
	98.84	0	0.02	0.04	0.08	0.07	0.26	0	0.08	0.05	0.01	0.08	0	0.01
	98.93	0	0.02	0.04	0.08	0.08	0.25	0.01	0.08	0.05	0.01	0.08	0	0
	98.89	0	0.02	0.04	0.08	0.07	0.26	0.01	0.08	0.05	0.01	0.08	0	0.01
2 组	98.95	0.01	0.08	0.11	0.01	0.11	0.81	0.11	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0
	98.77	0.01	0.07	0.09	0.01	0.08	0.88	0.09	0.05	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
	98.95	0.01	0.08	0.11	0.01	0.11	0.87	0.11	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0
	98.77	0.01	0.06	0.10	0.01	0.09	0.88	0.10	0.05	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01
	98.95	0.01	0.08	0.11	0.01	0.11	0.85	0.11	0.05	0.02	0.04	0.03	0.01	0
3 组	97.04	0.21	0.48	0.04	0.05	0.07	0.68	0	0.11	0.05	0.06	0.01	0.01	0
	97.57	0.15	0.48	0.04	0.05	0.08	0.72	0	0.11	0.04	0.05	0.01	0	0
	97.71	0.18	0.48	0.04	0.06	0.08	0.68	0	0.11	0.04	0.05	0.01	0	0
	98.06	0.18	0.47	0.04	0.05	0.08	0.68	0	0.11	0.04	0.06	0.01	0.01	0
	98.07	0.15	0.47	0.04	0.06	0.07	0.71	0	0.11	0.04	0.06	0.01	0	0

3 主量元素铜及杂质元素的测定

3.1 差减法计算铜

差减法是用总量 100% 直接减去杂质元素的含量, 计算得到主元素含量。一般使用仪器自带的功能, 设定伪元素为铜, 铜含量按照公式(1)计算^[11]。

$$c_{Cu} = 100\% - \sum_{i=1}^n c_i - c_O \quad (1)$$

式中: c_{Cu} 为铜含量, %; $\sum_{i=1}^n c_i$ 为 13 种杂质元素的含量之和, %; c_O 为氧含量, %。

3.2 杂质元素测定

除氧使用测氧仪进行测定外, 其他 13 种杂质元素(硫、铁、锑、铋、砷、铅、锌、镍、硒、锡、银、钴、碲)的含量均按照 1.3 建立的校准曲线测定。

3.3 方法验证

3.3.1 精密度试验

随机抽取 1 个粗铜样品, 按照实验方法进行精密度考察, 其中氧的质量分数 0.027% (由测氧仪提供), 铜含量使用差减法得到。计算各元素测定结果的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD), 结果见表 4。

3.3.2 正确性试验

随机抽取 4 个铜块, 使用 X 射线荧光光谱法测定 13 种杂质元素含量, 氧元素含量由测氧仪提供(4 个样品的氧质量分数依次为 0.087%、0.120%、0.041% 和 0.029%), 铜含量使用差减法进行计算, 并与化学湿法分析结果进行比对, 见表 5。由表 5 可以看出, 粗铜样品经过车床加工后, 13 种杂质元素的

表 4 粗铜样品的精密度试验 ($n=11$)

Table 4 Precision test of crude copper sample

组分 Component	测定值 Found $\tau\omega/\%$	SD $\tau\omega/\%$	RSD/ $\%$
Cu	98.95	0.056	0.19
S	0	0.004	2.1
Fe	0.20	0.001	1.4
Sb	0.04	0.005	3.2
Bi	0.07	0.002	3.4
As	0.08	0.003	1.4
Pb	0.39	0.034	4.7
Zn	0	0.002	1.3
Ni	0.07	0.001	1.2
Se	0.06	0.002	4.8
Sn	0.08	0	3.6
Ag	0.02	0.004	3.6
Co	0	0.001	4.2
Te	0.02	0	3.4

含量与其他方法测定结果相吻合。而通过差减法计算得出的铜含量和化学湿法测定结果差值很小, 完全满足生产需要。

4 结语

自方法建立以来, 已经完成几百个样品的检测分析, 并利用滴定法内检, 两种方法都在误差范围内, 且对标较好。对于粗铜中铜质量分数在 97.5% 以上的, 使用差减法可以提高测量精度。但是对不同含量范围的铜是否具有通用性, 还需要进一步试验。

表5 粗铜样品中铜和13种杂质元素的比对结果

Table 5 Comparison results for the determination of copper and thirteen impurity elements in crude copper samples

元素 Element	ω/%							
	样品1 Sample 1		样品2 Sample 2		样品3 Sample 3		样品4 Sample 4	
	本法 Proposed method	其他方法* Other methods	本法 Proposed method	其他方法* Other methods	本法 Proposed method	其他方法* Other methods	本法 Proposed method	其他方法* Other methods
Cu	98.87	98.94	99.20	99.25	97.69	97.99	97.56	97.69
S	0	0.002	0	0.001	0.140	0.120	0.200	0.189
Fe	0.187	0.170	0.038	0.037	0.580	0.620	0.580	0.650
Sb	0.041	0.039	0.032	0.034	0.047	0.050	0.045	0.049
Bi	0.100	0.098	0.091	0.095	0.080	0.084	0.094	0.086
As	0.078	0.083	0.068	0.075	0.071	0.073	0.073	0.072
Pb	0.404	0.390	0.196	0.179	1.071	0.970	1.137	1.040
Zn	0	0	0.002	0	0.001	0.002	0.002	0.002
Ni	0.069	0.078	0.075	0.083	0.069	0.076	0.072	0.079
Se	0.052	0.045	0.046	0.043	0.076	0.064	0.073	0.063
Sn	0.076	0.085	0.095	0.110	0.092	0.100	0.091	0.100
Ag	0.011	0.011	0.019	0.011	0.021	0.020	0.022	0.020
Co	0	0	0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Te	0.014	0.016	0.019	0.015	0.022	0.027	0.024	0.030

注: * 其他方法中,铜使用YS/T 521.1—2009粗铜化学分析方法;银、铅使用GB/T 7739.2—2007的原子吸收光谱法;其他杂质元素参照文献[9]使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定。

参考文献:

- [1] 熊少华,钱庆长.铜陵“双闪”铜冶炼厂炉前快速分析系统[J].铜业工程,2014(6):95-99.
XIONG Shao-hua, QIAN Qing-chang. Front-furnace rapid analysis system of Tongling “double flash” copper smelter[J]. Copper Industry Engineering, 2014(6):95-99.
- [2] 万双,马晓瑜.X射线荧光光谱法测定朵儿合金中银、金、铜、硒、碲、铅、锡和铋的含量[J].有色金属工程,2018,8(4):68-72,84.
WAN Shuang, MA Xiao-yu. X-ray fluorescence spectrometry for the determination of silver, gold, copper, selenium, tellurium, lead, tin and bismuth in Doer alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(4):68-72, 84.
- [3] 唐书天,殷昕,尹文梅,等.压片制样-X射线荧光光谱法测定粗铜吹炼炉渣中12种组分[J].冶金分析,2017,37(3):34-38.
TANG Shu-tian, YIN Xin, YIN Wen-mei, et al. Determination of twelve components in crude copper converting slag by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3):34-38.
- [4] 王燕,赵敏,云天林.EDX3000型X射线荧光光谱分析仪测量饰品中金含量的计算方法[J].现代测量与实验室管理,2016,24(1):10-12,39.
WANG Yan, ZHAO Min, YUN Tian-lin. EDX3000 X-ray fluorescence spectrometer for measuring gold content in ornaments[J]. Modern Measurement and Laboratory Management, 2016, 24(1):10-12, 39.
- [5] 李莎莎,陈卫东.X射线荧光光谱法测定阳极铜各成分[J].冶金分析,2005,25(2):47-50.
LI Sha-sha, CHEN Wei-dong. X-ray fluorescence spectrometry for the determination of various components of anodic copper[J]. Metallurgical Analysis, 2005, 25(2):47-50.
- [6] 麦远帮,王高娟.ICP光谱仪差减法分析铂合金中铂含量的不确定度评定[J].现代测量与实验室管理,2016,24(1):26-29.
MAI Yuan-bang, WANG Gao-juan. Evaluation of uncertainty in analysis of platinum content in platinum alloys by ICP spectrometer difference subtraction method[J]. Modern Measurement and Laboratory Management, 2016, 24(1):26-29.
- [7] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 521.1—2009粗铜化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 7739.2—2007金精矿化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [9] 周万峰,朱志雄.ICP-OES快速测定高纯度金饰品中金含量——差减法[J].贵州地质,2016,33(2):145-147.
ZHOU Wan-feng, ZHU Zhi-xiong. ICP-OES rapid determination of gold content in high purity gold ornaments by differential subtraction[J]. Guizhou Geology, 2016, 33(2):145-147.

[10] 骆有健, 钱庆长. 火花源直读光谱法测定阳极铜中 19 种杂质元素[J]. *中国无机分析化学*, 2012, 2(4): 53-55.
LUO You-jian, QIAN Qing-chang. Spark source direct reading spectrometry for the determination of 19 impurity elements in anode copper[J]. *China Inorganic Ana-*

lytical Chemistry, 2012, 2(4): 53-55.

[11] 吕彦玲. 阳极铜中铜含量的测定[J]. *甘肃冶金*, 2018, 40(3): 86-87.

LÜ Yan-ling. Determination of copper content in anode copper[J]. *Gansu Metallurgy*, 2018, 40(3): 86-87.

Application of X-ray fluorescence spectrometry on the determination of copper and thirteen impurity elements in crude copper

SUN Ke^{1,2,3}, GE Xiao-han⁴

(1. Research and Development Center, Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia 472000, China;

2. Academicians Workstation of Gold Concentrate Comprehensive Recovery of Henan Province, Sanmenxia 472000, China; 3. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resources in Henan Province,

Sanmenxia 472000, China; 4. Sanmenxia Polytechnic School of Electrical Engineering, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: The mass fraction of copper in intermediate product of copper smelting (i. e., crude copper) is more than 97.5%. Moreover, the crude copper usually contains several impurity elements such as arsenic, antimony, iron, lead, zinc and tin. During the determination of copper in crude copper by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), too high content of copper will lead to the deterioration of linearity between XRF intensity and copper content. Meanwhile, the difference of sample in finish degree and density can also cause the determination results of copper content to deviate from the true value. The crude copper production samples with content gradient of each element were firstly selected, and various chemical wet methods were used to determine the content of each element. On the premise of optimizing the determination conditions of XRF, the determination method of copper and 13 kinds of impurity elements (sulfur, iron, antimony, bismuth, arsenic, lead, zinc, nickel, selenium, tin, silver, cobalt and tellurium) in crude copper by XRF was established after preparing samples by the means of lathes. The content of oxygen was provided by oxygen meter. Then the content of copper in crude copper could be calculated by subtraction method. The proposed method was applied for the determination of copper and 13 impurity elements in one crude copper sample. The relative standard deviations (RSD, $n = 11$) of determination results were less than 5%. The contents of copper and 13 impurity elements in four copper samples were determined according to the experimental method, and the found results were compared with those obtained by chemical wet method. It was found that the determination results of impurities were consistent with those obtained by wet method. The calculated content of copper (the mass fractions were all higher than 97.5%) by subtraction method had little difference with those obtained by chemical wet method, which could fully meet the production requirements.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry (XRF); crude copper; subtraction method; copper; impurity element