

ED-XRF光谱仪检测贵金属

引言

贵金属分析需谨慎。金、银以及铂族金属铂、铱、钯、钌、铑和钨等贵金属具有较高的货币价值，因此在交易这些金属、珠宝或由它们制成的产品时，纯度是首要考虑的因素。少量或微量其他元素的存在有时很难探测，但却严重影响其价值。

元素分析可能发生在复杂的贵金属供应/回收链的各个环节，包括以下几个部分：

- 精炼厂
- 金器商
- 金银纯度印记中心
- 珠宝店

- 检测室
- 化验室
- 标准局

能量色散X射线荧光（ED-XRF）光谱仪是很多类似应用的首选分析方法。仪器制造商也在不断尝试改进他们的设计。仪器性能的改进可以在多个应用领域产生显著的分析效果。

本文研究了最近重新设计的XRF仪器的使用情况。这款仪器在分析精密度和速度已经很高的情况下又有了很大的提升，为贵金属测试提供了很好的分析结果。

分析挑战

贵金属评估对分析方法提出了各种各样的要求。

首先，测试对被测材料原有价值的损伤应该很小或是无损分析。第二，样品制备应尽可能简单。第三，分析速度应尽可能的快，并且分析准确度高且可靠。总的来说，检测技术应该简单易行，分析人员无需经过专业培训。

现实贵金属物件本身的特质也对分析造成一些无法避免的挑战。理想的样品是平滑且均一的，其元素浓度在整个样品范围内是相同的。然而，虽然金合金通常是比较均匀的，但银合金不是，特别是当只看1mm大小的光斑时。因此，只对一个区域进行测量可能会对样品整体组成产生错误的认识。当几种贵金属合金以不恰当的方式融合在一起时，这种失误就更加明显。



光谱分析虽然在大多数情况下是合适的分析方法，但在某些情况下也可能存在困难。例如，对于某些样品，高元素浓度可能导致非线性异常现象，如吸收和增强效应。

幸运的是，**SPECTRO** 分析仪能够应对这些挑战，尤其是最近重新设计的**SPECTRO MIDEX**分析仪。

技术

火试金法用于贵金属分析已有一个多世纪，它包括样品熔融、灰吹、化学浓缩/分离和精确称重。这种方法虽然精度高，但流程缓慢复杂，耗时长，并要求分析人员具有较高的技能。

电感耦合等离子体发射光谱（**ICP-OES**）是一种现代分析技术，适用于具有某些特殊性质的贵金属分析。例如，大型精炼厂通常利用**ICP**仪器测量需要高精密度测量的微量元素。

对于多种贵金属应用中的常规分析，能量色散X射线荧光（**ED-XRF**）光谱法一直被视为火试金法的最佳替代方法。它也是现代贵金属分析的主要方法。良好的中端**ED-XRF**光谱仪具有以下优点：

- 无损技术
- 样品制备需求量少
- 速度快（每次分析几秒钟完成）
- 准确度高
- 使用方便

样品制备

对于高效的XRF分析，大多数贵金属样品并不需要制备。可是，对于精炼厂回收的由不同贵金属组成的混合物样，一般要在不同点钻取样品。然后对钻屑进行分析，检查其总体平均含量和均匀性。

此外，XRF分析有时也为样品进一步处理或精炼提供信息。例如，在同时使用XRF和ICP仪器的相对大型的精炼厂内，XRF分析能够提供合金的成分指示信息，如铂/铱混合物。由于他们很难溶解，所以在消解过程中具有较强的抵抗力。因此，用户一般会放弃使用ICP仪器做进一步分析的尝试，或者建议在精炼过程之前将其分离。

分析仪

本文中使用的测量仪器为SPECTRO分析仪器公司生产的SPECTRO MIDEX小束斑型ED-XRF分析仪。多年来，本公司作为冶金行业光谱仪器的主要供应商，享有盛誉。

在多年经验的基础上，该公司设计了新的SPECTRO MIDEX仪器，就分析结果的准确性而言，它是最接近火试金法的分析仪器，同时又保留了XRF的所有优点。在检测室、化验室、金银纯度印记中心、金属精炼厂等需要更高精密度或更快分析速度时，它是一个理想的选择。

例如，对于金银纯度印记中心而言，新的SPECTRO MIDEX提供测试结果所需时间是之前分析方法的三分之一。因此，只需15s即可完成分析，并且分析结果准确度与之前方法的基本相当。

另一方面，精炼厂可能会选择利用该新仪器灵敏度提高这一优势。灵敏度提高可得到更好的精密度以及某些微量元素更低的检出限，从而降低了过多支付的风险。所有这些都是先前仪器设定的最佳测量时间内实现的。



SPECTRO MIDEX

使用**40W**钨阳极X射线管，通常会产生**1.2mm**的测量光斑。该分析仪还配有高分辨率硅漂移探测器（**SDD**）。此外，其新型高速读出系统可提供超高计数率 - 高达每秒**100**万次计数率（**cps**）——并具有很高的分辨率。这也有助于系统的超低检出限（**LOD**）和超高灵敏度。

对于高质量校准，元素越多，标准越多，效果越好。仪器出厂前已对**31**种元素进行了校准，并经过广泛贵金属样品分析验证后，进行过精细调整。

SPECTRO MIDEX还采用了**SPECTRO XRF Pro**操作软件——最近通过第三方检测和广泛的用户反馈进行了优化。现在，常规分析非常简单，软件操作简单而巧妙，专为简化学习和使用过程而设计。

软件采用单屏、多模块模式，突出显示关键信息。仪器标准测量光斑为**1.2mm**。软件控制的可切换准直器允许用户选择测量点尺寸范围为**1-4mm**。对于不规则形状样品（如斜条或高级珠宝），**MIDEX**分析可提供比较长的工作距离：**5mm**。这提供了足够的“间隙”允许光学器件聚焦在不同高度的样品点上，以选择样品上的任何点进行准确分析。

彩色视频集成系统可以清晰成像并定位样品，还可以记录测试光斑。虽然该仪器的全部功能设计紧凑，但样品室宽敞，可以测量从小金针到大银胸针大小，以及从熔融金属上钻取的钻屑。用户只需将样品放在样品室中，然后转动旋钮将其精确移动到最佳测量位置。样品室关闭后，用户只需单击即可启动分析。

检出限

重熔样品除含有贵金属外，还可能含有多种元素。分析仪如未检测到其他少量或微量元素，可能会高估给定样品中的金、银或铂含量（从而导致超额支付）。

最近对**SPECTRO MIDEX**的改进，包括采用硅漂移探测器（**SDD**）使其达到极低的检出限（**LOD**）。这是检测次要元素和微量元素含量的理想选择。

此外，该系统良好的分辨率有助于区分谱图中相邻的峰。该分辨能力在其已经取得的出色成果中有所体现，如特别适用于区分白金和牙科用合金。

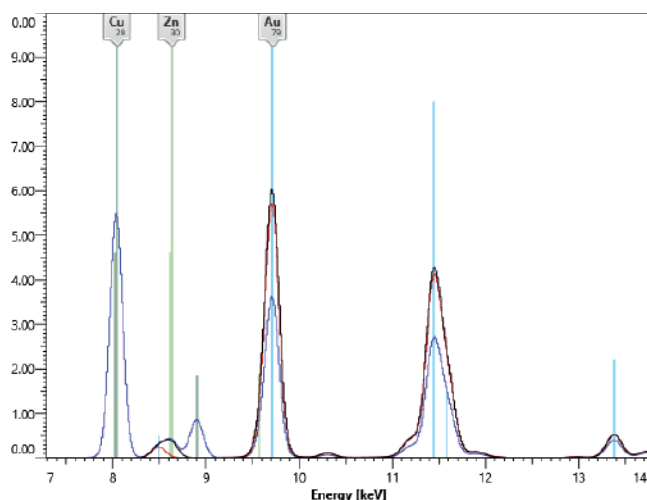


图 1: 黄金、白金和玫瑰金样品的部分典型光谱

覆盖范围

通常情况下，大多数XRF仪器能分析的贵金属元素范围很窄，一般只有金、银、铜，再加上锌。然而，精炼厂在购买一定重量的金合金时会假定任何未被确认为其他物质的元素都是金。

幸运的是，SPECTRO MIDEX具有XRF仪器中最宽的元素检测范围，这使得它成为降低超额支付风险的理想选择。表1列出了三种不同元素分析方法的特征。

定量分析

对于某些XRF仪器，贵金属样品的光谱分析可能表现的很复杂。例如，常在金、银样品中发现高浓度元素会出现非线性异常现象如吸收和增强效应。

为了解决这些问题，SPECTRO MIDEX校准模型采用重复的、结合光谱拟合和样品组成计算的两步分析法。第一步计算样品组成，第二步在第一步的基础上，系统优化元素和谱线选择进行光谱拟合。分析结果如下文所示。

技术	激发	光谱分析	检测	典型分析
ED-XRF	来自低功率（40w或更低）X射线管的X射线	固态硅漂移探测器（SDD）或硅探针探测器，能够区分不同元素的发射谱线		纯固体金属： 如金条，饰针样品， 硬币，珠宝首饰。 PM的散装材料 催化剂的回收， 电子废料
OES	电弧或火花放电	衍射光栅 光学多色仪	CCD 和/或 光电倍增管	金属中的杂质， 如金条、饰针样品
ICP-OES	电感耦合 等离子体	衍射光栅 光学多色仪	CCD 和/或 光电倍增管	火试金“纽扣”中的 PM的微量元素； PM和合金中的杂质

表 1: 三种不同典型分析技术的特点

结果

SPECTRO MIDEX校准经过一系列已认证或已定值的样品进行测试，其全部测量结果都很好。图2显示了金浓度在30%-100%之间的相关性。

银合金

样品		Brenk 8375	Brenk 9356
Au	给定值 %	83.75	93.56
	测量值 %	83.79 ± 0.04	93.67 ± 0.04
Cu	给定值 %	16.25	6.44
	测量值 %	16.21 ± 0.01	6.33 ± 0.01

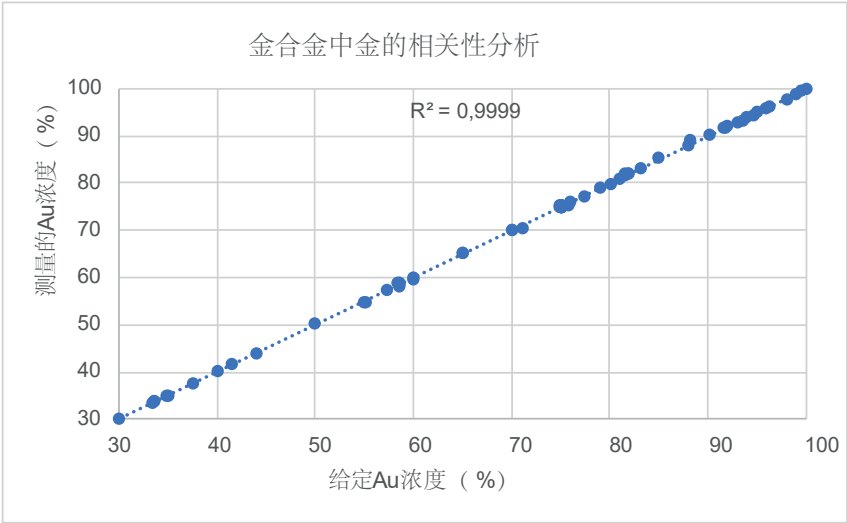


图 2: Au相关性

金合金中金的重复性试验

使用标称浓度约为80.4%的金合金样品对分析仪进行了重复性试验。同时，为了验证在短测量时间内分析此类样品的能力，每个重复性试验的测量时间为15s。

表2和表3分别列出了是金合金、银合金的分析结果。每个样品的测试时间为60s。

金合金

样品		BAM EB 506	BAM EB 507	BAM EB 508
Au	给定值 %	58.56 ± 0.06	75.10 ± 0.11	75.12 ± 0.11
	测量值%	58.71 ± 0.03	75.05 ± 0.03	75.16 ± 0.03
Ag	给定值 %	3.90 ± 0.05	3.02 ± 0.05	24.90 ± 0.05
	测量值%	3.86 ± 0.01	3.00 ± 0.01	24.80 ± 0.03
Cu	给定值 %	35.65 ± 0.06	14.69 ± 0.05	
	测量 值%	35.50 ± 0.01	14.67 ± 0.01	
Ni	给定值 %		4.99 ± 0.04	
	测量值 %		5.06 ± 0.01	
Zn	给定值 %	1.891 ± 0.018	2.107 ± 0.016	
	测量值 %	1.921 ± 0.005	2.160 ± 0.005	



金合金中金的重复性试验

	Au	Ag	Cu	Zn	Ni
重复样品1	75.03 ± 0.05	3.029 ± 0.025	14.67 ± 0.02	2.197 ± 0.010	5.072 ± 0.012
重复样品 2	75.05 ± 0.05	3.028 ± 0.024	14.67 ± 0.02	2.179 ± 0.010	5.057 ± 0.012
重复样品 3	75.08 ± 0.05	2.981 ± 0.024	14.67 ± 0.02	2.199 ± 0.010	5.071 ± 0.012
重复样品 4	75.04 ± 0.05	3.016 ± 0.025	14.68 ± 0.02	2.181 ± 0.010	5.083 ± 0.012
重复样品 5	75.08 ± 0.05	2.990 ± 0.024	14.67 ± 0.02	2.195 ± 0.010	5.066 ± 0.012
重复样品 6	75.04 ± 0.05	3.008 ± 0.025	14.66 ± 0.02	2.215 ± 0.010	5.074 ± 0.012
重复样品 7	75.06 ± 0.05	2.991 ± 0.025	14.67 ± 0.02	2.221 ± 0.010	5.049 ± 0.012
重复样品 8	75.09 ± 0.05	2.964 ± 0.024	14.67 ± 0.02	2.212 ± 0.010	5.056 ± 0.012
重复样品 9	75.03 ± 0.05	3.009 ± 0.025	14.67 ± 0.02	2.215 ± 0.010	5.072 ± 0.012
重复样品 10	75.04 ± 0.05	3.015 ± 0.025	14.69 ± 0.02	2.191 ± 0.010	5.055 ± 0.012
平均值	75.05	3.003	14.67	2.200	5.066
标准偏差	0.02	0.021	0.01	0.015	0.011

SPECTRO MIDEX精密度高，可以识别样品的局部不均匀性。银样品测量结果的浓度变化范围在92.84%和93.78%之间，这取决于测量点的位置。

SPECTRO MIDEX的测量光斑直径可以达到4mm，这使得准确的测量结果能够更好的体现样品整体的成分。

值得说明的是，SPECTRO MIDEX用户可以自由选择分析速度或精密度。操作人员可以将测量时间缩短到15秒，同时保持与之前仪器精密度相当的水平，也可以选择稍微较长的测量周期，获得更高的分析精密度。

结论

SPECTRO MIDEX 小束斑型ED-XRF分析仪可在短时间内为所有被测贵金属样品提供良好的分析结果。它操作简单、非破坏性的样品制备，是一种高效、稳定的分析系统，非常适合贵金属合金的测试分析。

SPECTROCUBE出厂前经过大量的相关工厂校准。它可以在最短的时间内完成安装，适用于多种贵金属分析。

选择XRF光谱仪分析贵金属

虽然XRF光谱仪在贵金属分析中普遍存在，但仪器之间存在显著差异。确保您的选择符合以下最佳标准，以满足您的特定分析任务。

综合校准。许多分析仪需要进行一系列的初步校准才能达到想要的分析准确度。SPECTRO MIDEX经过多种元素的完整的工厂校准，以适用于多种元素的分析测试。

分析速度快。在许多大容量分析任务中，高通量可能和分析准确度一样重要。可以考虑像SPECTRO MIDEX这样的仪器，它的扫描速度可达到比之前仪器型号快66%以上。

足够低的检出限。在贵金属分析中，如果未能检出太多次要或微量元素，会使你额外支付很多钱。在足够低的检测限（LODs）下进行准确分析，能够保证避免超额支付。

设计易于使用。为了加快生产速度并确保准确度，您需要一种快速、简单、直观的仪器，而且无需经过大量培训。寻找大型、简单、易于阅读，并且关键信息都在同一屏幕上的分析仪器必不可少。

选择解决方案。选择一家在贵金属供应链中表现出可靠性和创新性的供应商。SPECTROSCOUT在销售点提供入门级的XRF分析培训，而SPECTROXEPOS则重新定义了优质的XRF性能。SPECTRO GENESIS提供了经济的性能，SPECTROLAB提供了高准确度，而SPECTRO ARCOS为大型精炼厂微量元素的测定提供最高的准确度。

www.spectro.com.cn

阿美特克集团-德国斯派克分析仪器公司

上海

地址：中国(上海)自由贸易试验区富特东三路526号(区地块)1幢二层A1、A4部位

传真：021-58660969
spectro-china.sales@ametek.com

北京

地址：北京市朝阳区酒仙桥路10号京东方总部大厦(B10)二层西侧

传真：010-85262338
spectro-china.sales@ametek.com

广州

地址：广州市越秀区东风东路767号东宝大厦810单元

传真：020-83633701
spectro-china.sales@ametek.com

成都

地址：成都市锦悦西路26号高新孵化园9号楼F座10楼9-10号

传真：028-86758141
spectro-china.sales@ametek.com

公司热线：400-022-7699

官方微信：

