

基于 XRF 与 RBF 神经网络的锌浸出渣有价值组分精准定量分析研究

李媛^{1,2}, 石垚^{2*}, 李绍元^{1*}, 何明星³, 张晨牧², 李强², 李会泉^{2,4}

1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093
2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190
3. 河北工程大学信息与电气工程学院, 河北 邯郸 056038
4. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘要 锌冶炼浸出渣是湿法炼锌工艺产出的冶炼固废渣, 占锌冶炼固废产出总量的 75% 以上, 因含有 Zn, Cu, Pb, Ag, Cd 和 As 等多种有价值金属元素, 其资源化利用潜力巨大。然而由于其成分含量不稳定, 检测精度不足等原因, 导致关键元素的资源转化效率难以保证, 因此对浸出渣关键资源组分的精准定量分析在锌冶炼行业绿色发展方面具有重大意义。该研究以 Zn, Cu, Pb, Cd 和 As 五种目标元素为分析对象, 分别采用 XRF 工作曲线法和 XRF 结合 RBF 神经网络模型的方法对浸出渣目标元素定量分析, 以相对误差、相对标准偏差作为两种方法的评价指标, 对两种方法进行分析比较。首先采用标准添加法对工业现场采集的锌浸出渣配制浓度梯度样, 并以此为标准化样品进行 ICP-OES 检测, 随后将 ICP-OES 检测结果作为目标元素定量分析基准值, 对浓度梯度样品进行 X 射线荧光光谱(XRF)检测, 建立目标元素工作曲线, 利用工作曲线对各目标元素进行定量分析。同时用 XRF 光谱数据构建输入矩阵、样品目标元素浓度构建输出矩阵, 训练 RBF 神经网络来构建浸出渣中目标元素多元定标模型, 并用此模型实现浸出渣样品目标元素预测。工作曲线法定量分析结果与 ICP-OES 基准值对比得到相对误差均值为 8.5%, 标准偏差均值为 4.0%; RBF 神经网络预测结果与 ICP-OES 基准值对比得到相对误差均值为 0.18%, 标准偏差均值为 0.58%。结果表明, 两种方法均能实现浸出渣样品目标元素的定量分析, 但 XRF 结合 RBF 神经网络的方法能够对浸出渣样品进行精准定量分析和基体校正, 分析结果准确性和精密度优于传统工作曲线分析方法。

关键词 射线荧光光谱; 精准定量分析; 径向基神经网络模型; 锌冶炼浸出渣

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0490-08

引言

我国锌产量约占世界总产量的 40%, 其中湿法炼锌产量约占国内总产量的 80% 以上^[1]。湿法炼锌主要工艺包括常规浸出、热酸浸出、氧压浸出等, 每吨(t)电锌产出浸出渣 0.5~0.9 t^[2], 这些浸出渣中往往含有 Zn, Cu, Pb, Ag, Cd 和 As 等有价值元素, 资源化利用潜力巨大。同时, 浸出渣中的重金属及有毒害组分会渗入地下, 造成土壤和水污染^[3], 危害当地居民身体健康。快速精准检测锌冶炼浸出渣成分信息, 能够对冶炼工艺过程控制和浸出渣中价值金属资源化回收利用提供数据参考, 在绿色生产上具有重要意义。

化学滴定法^[4]、原子吸收光谱法(atomic absorption

spectroscopy, AAS)^[5]、电感耦合等离子体法(inductively coupled plasma, ICP)^[6]等都是实验室常用的元素定量分析方法, 这些方法检出限低、灵敏度高, 但据需要对待测样品进行繁琐的预处理, 预处理过程耗时长且容易导致二次污染。X 射线荧光光谱分析(X-ray fluorescence spectrometry, XRF)具有制样简单、可无损检测、同时检测多元素等优点, 被广泛应用于各个领域^[7-9], 能够通过快速检测来满足工艺实时优化控制的要求。传统的 XRF 分析常采用无标样半定量分析^[10], 或采用已知成分的标准样品建立一元工作曲线, 分析待测样品的成分含量。若采用无标样半定量分析, 检测结果受基体影响严重, 工作曲线法又严重依赖标准样品, 同时, 目前尚无用于冶炼固废 XRF 检测的标准样品, 半定量分析或工作曲线法难以满足快速精准定量的检测需求。

收稿日期: 2020-12-25, 修订日期: 2021-04-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1903305), 美丽中国生态文明建设科技工程专项(XDA23030303)资助

作者简介: 李媛, 女, 1994 年生, 昆明理工大学冶金与能源工程学院硕士研究生 e-mail: liyuan.wh@foxmail.com

* 通讯作者 e-mail: yaoshi@ipe.ac.cn; lsy415808550@163.com

神经网络模型由于其自适应能力强等特点，已被广泛应用于非线性复杂数据问题研究^[11]。在检测分析领域，神经网络能够实现样品自动分类^[12]，且其在仪器波动及元素间非线性基体效应的校正上极具优越性^[13-14]，但目前关于此方法用于锌冶炼渣的研究鲜见报道。同时，目前在样品成分分析中应用较广的误差反向传播(error back propagation, BP)神经网络模型泛化能力不够强、学习速率低、隐层节点数难以确定且容易出现过拟合问题，而径向基(radial basis function, RBF)神经网络在这几点上比 BP 神经网络表现出更好的性能。

研究利用 XRF 结合 RBF 神经网络模型建立锌冶炼典型固废浸出渣中 Cu, Pb, Zn, Cd 和 As 五种元素定量分析模型，对浸出渣中目标元素进行预测，将 RBF 神经网络模型预测值的准确性和稳定性与传统的工作曲线法对比，验证该方法的可行性，探寻一套适用于锌冶炼浸出渣有价值及毒害组分 XRF 快速精准定量分析的方法。

1 实验部分

以锌冶炼浸出渣中的 Cu, Pb, Zn, Cd 和 As 五种元素作为定量分析对象，分别采用 XRF 工作曲线法和 XRF 结合 RBF 神经网络的方法对其进行定量分析。因 ICP-OES 检测结果准确可靠，以 ICP-OES 检测值作为五种目标元素浓度基准值，比较分析两种 XRF 分析方法检测结果的准确度和稳定性。图 1 为实验技术路线图。

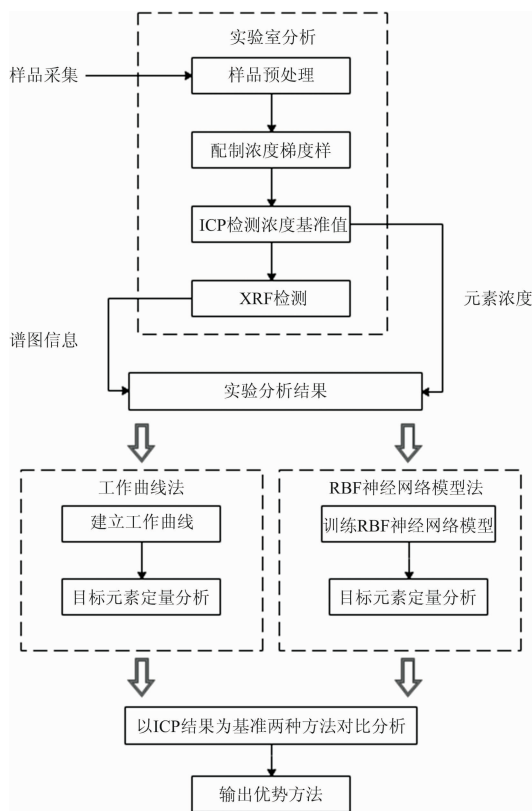


图 1 实验总技术路线图

Fig. 1 The technical roadmap of the experiment

1.1 设备及材料

主要设备是 XRF 分析仪与 ICP-OES 分析仪。其中，XRF 分析仪是课题组自主研发设备，主要硬件选用：西安威思曼公司的 XRW65 型电源，可实现 0~65 kV 的电压无级调节；选用上海科颐维公司的 KYW400A 型 X 射线光管，最大管压 60 kV，最大管流 1 ma，靶面角 22°；选用半导体探测器实现 X 荧光检测，型号为 X-123，材质为 Si-Pin，晶体面积为 13 mm²，厚度为 500 μm，铍窗厚度为 1.0 mil，仪器测量参数如表 1 所示。ICP-OES 型号是美国 Agilent ICP-OES730，参数设置如表 2 所示。

表 1 XRF 分析仪测量参数

Table 1 Measurement parameters of XRF

项目	管压 /kV	管流 /μA	测量时间 /s	测量元素范围 /Z*
参数	49	80	200	16~92(S~U)

表 2 ICP-OES 测量参数

Table 2 Measurement parameters of ICP-OES

项目	发射功率 /kW	载气	等离子气流量/ (L·min ⁻¹)	辅助气流量/ (L·min ⁻¹)	雾化器流量/ (L·min ⁻¹)	校准类型
参数	1.0	氩气	15	1.5	0.75	线性

实验采用的样品为在冶炼现场四个不同批次、点位采集的浸出渣，4 份样品中目标元素含量不同。将其中 1 份样品用差值称量法与分析纯硼酸和氧化铅按一定比例配制浓度梯度样，其余 3 份样品不做配比处理，经 ICP-OES 检测分析获得目标元素浓度基准值。

1.2 目标元素工作曲线建立

工作曲线法属于实验校正方法，主要利用已知元素含量的标准样品建立含量和荧光强度之间的线性方程，利用此方程对基体相同或相似的待测样品定量分析。因浸出渣成分复杂，目前暂无相关标样，因此采用从工业现场采集的浸出渣样品以及使用标准增加法配制的该样品浓度梯度样作为标准化样品。本实验采集浸出渣 4 份，分别编号为浸出渣 A, B, C 和 D，经 ICP-OES 检测后将 4 份样品目标元素含量对比，分析发现浸出渣 A 样品中 Cu, Pb 和 Zn 元素含量均高于其余 3 份样品，而 Cd 含量高于其余样品 Cd 含量的 90%，仅 As 元素含量较低，可使用浸出渣 A 样品配制浓度梯度样用于建立定量分析模型。在本实验中，以浸出渣 A 样品为母料，共制备 7 份浓度梯度样，编号浸出渣 A1—A7，取其中 5 份样品建立目标元素工作曲线为分析谱。

在分析谱线的选取上，每种元素均对应多条特征谱线，针对不同的实验需求各元素分析谱线的选取方式不同。对于 K 系谱线，K_α 和 K_β 均可作为元素分析谱线，但由于 L 层电子向 K 层跃迁概率更大，这样单位时间内辐射出 K_α 的强度最大，大小相对稳定。因此在 K 系谱线选取上，本实验尽量选取 K_α 作为分析谱线。而 Pb 元素的 L_α 线和 As 的 K_α 重合，因此选取 L_β1 作为 Pb 分析谱线，K_β 线作为 As 分析谱

线,其余元素均选用 K_{α} 线为分析谱。

1.3 RBF 神经网络模型构建

RBF 神经网络是一种基于数值分析中多变量插值、径向基函数的神经网络,由输入层、隐含层、输出层三层网络构成,具有最佳逼近特性。RBF 神经网络用径向基函数作为隐含层神经元的“基”,径向基函数就是某种沿径向对称的标量函数,通常定义为空间中任一点 x 到某一中心 x_c 之间欧氏距离的单调函数,可记作 $k(\|x-x_c\|)$,形式为

$$K(\|x-x_c\|) = \exp\{-\|x-x_c\|^2/(2\sigma^2)\}$$

$$\sigma = d_{\max}/\sqrt{2h}$$

其中 x_c 为核函数中心; σ 为方差,是函数的宽度参数; d_{\max} 是所有中心向量间的最大欧氏距离, h 为隐含层神经元个数。

RBF 神经网络预测模型的建立依托于 MATLAB 软件。在程序设计中,将样品的 XRF 谱图数据作为 RBF 网络的输入,目标元素浓度信息作为网络的输出,newrb 函数建立一个新的 RBF 神经网络模型,利用 spread 设置径向基函数的

分布密度,对模型进行仿真。将所有样品使用 XRF 分析仪检测 10 次,选取浸出渣 A1—A7 的 70 组谱图信息作为 RBF 神经网络的训练集输入数据,对应样品目标元素浓度信息作为训练集输出数据,将训练集顺序打乱,随机排列,然后以浸出渣 B, C 和 D 的 30 组光谱数据作为测试集,通过将测试集预测结果与 ICP-OES 检测结果对比来判断模型性能。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线法检测

以浸出渣 A1—A5 作为定标样品来建立浸出渣中 5 种目标元素的工作曲线,对浸出渣 B, C 和 D 三个样品中目标元素进行定量分析。以 ICP-OES 检测结果为目标元素浓度基准值,使用 XRF 分析软件扣除背景,采用一元线性拟合建立浸出渣 Cu, Pb, Zn, Cd 和 As 五种元素工作曲线,分别如图 2(a—e)所示。

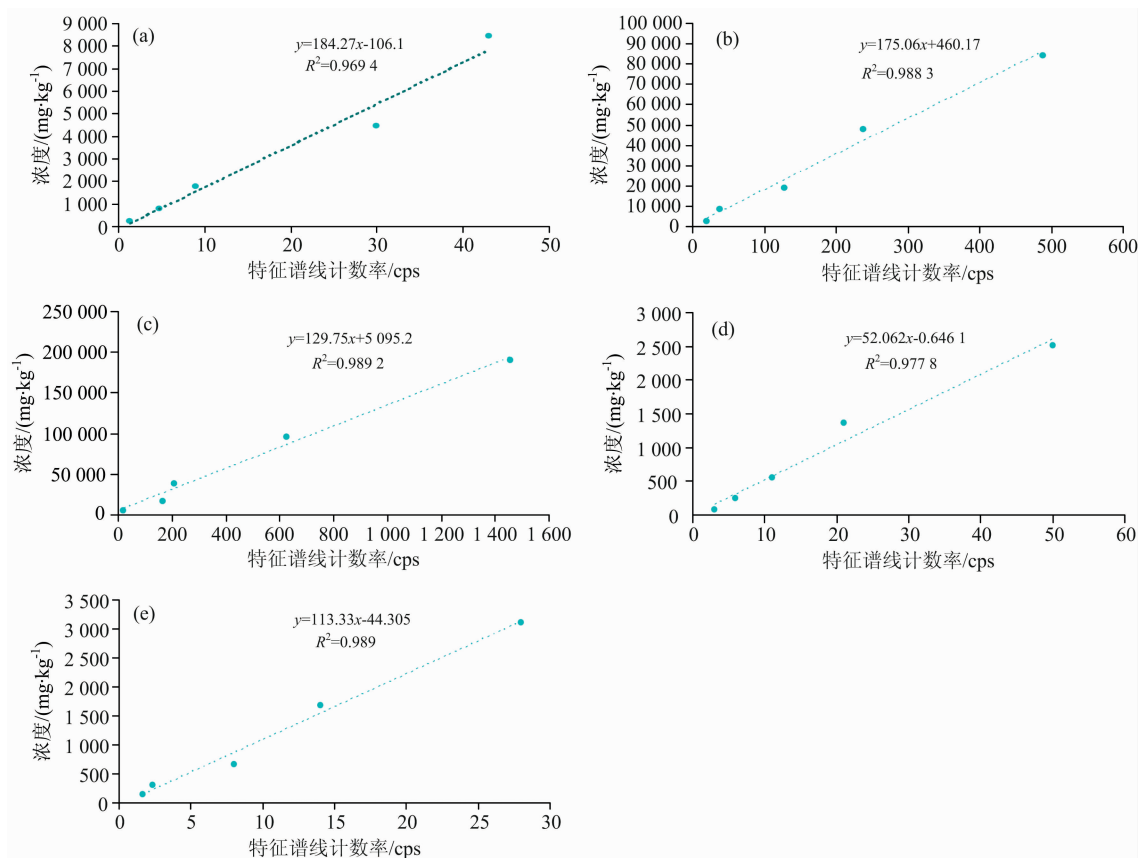


图 2 浸出渣 Cu (a), Pb (b), Zn (c), Cd (d), As (e) 工作曲线

Fig. 2 Working curve of Cu (a), Pb (b), Zn (c), Cd (d), As (e) in the leaching residue

Cu, Pb, Zn, Cd 和 As 五种元素工作曲线线性相关系数分别为: 0.984 6, 0.994 1, 0.994 6, 0.993 9 和 0.994 4, 均大于 0.98, 可用于同种样品定量分析。使用建立好的工作曲线对浸出渣 B, C 和 D 每个样品均检测 5 次, 检测结果如表 3

所示。表 4 是工作曲线法的评价指标, 表中 RE 为相对误差, RE 越小, 分析结果越可靠; RSD 为相对标准偏差, 用于衡量分析结果的精密度, RSD 越小, 分析值相对于其平均值的离散程度越低, 即分析精密性越好。

表 3 浸出渣待测样 XRF 检测结果 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Table 3 Test results by XRF of leaching residue samples to be tested ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

序号	样品	Cu	Pb	Zn	Cd	As
1	1 浸出渣 B	8 984	59 937	195 034	3 395	5 733
2	2 浸出渣 B	8 851	55 501	186 111	3 036	5 247
3	3 浸出渣 B	8 928	57 184	189 343	3 125	5 072
4	4 浸出渣 B	8 978	59 671	193 890	3 341	5 899
5	5 浸出渣 B	8 976	59 785	194 275	3 325	5 958
6	1 浸出渣 C	8 928	53 639	194 745	1 998	5 750
7	2 浸出渣 C	8 897	54 273	193 379	2 377	5 612
8	3 浸出渣 C	8 839	53 123	191 248	2 322	5 826
9	4 浸出渣 C	8 790	52 498	188 829	2 270	4 484
10	5 浸出渣 C	8 834	52 775	191 841	2 353	5 585
11	1 浸出渣 D	7 989	69 391	180 724	2 008	5 213
12	2 浸出渣 D	8 166	70 913	183 582	1 993	4 752
13	3 浸出渣 D	7 918	70 227	181 094	1 926	4 470
14	4 浸出渣 D	8 255	74 085	185 452	1 818	4 269
15	5 浸出渣 D	7 906	68 751	179 103	1 917	3 878

表 4 XRF 工作曲线法评价指标

Table 4 Evaluation index of XRF working curve method

序号	样品	组分	基准值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	检测结果均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	评价指标		
					RE/%	SD	RSD/%
1	浸出渣 B	Cu	9 497	8 943.4	5.8	56.3	0.6
		Pb	56 493	58 415.6	4.1	1 986.1	3.4
		Zn	177 301	191 730.6	8.1	3 851.3	2.0
		Cd	2 688	3 244.4	20.7	155.1	4.8
		As	5 549	5 581.8	6.2	399.1	7.1
2	浸出渣 C	Cu	8 997	8 857.6	3.1	54.7	0.6
		Pb	52 684	53 261.6	1.2	707.9	1.3
		Zn	175 875	192 008.4	9.2	2 240.7	1.2
		Cd	1 878	2 264	20.6	154.0	6.8
		As	5 578	5 451.4	5.6	549.8	10.1
3	浸出渣 D	Cu	7 463	8 046.8	7.8	156.0	1.9
		Pb	70 417	70 673.4	2.0	2 075.8	2.9
		Zn	166 023	181 991	9.6	2 513.0	1.4
		Cd	1 718	1 932.4	12.5	75.4	3.9
		As	4 939	4 516.4	10.8	502.9	11.1

由表 3 和表 4 可知,各样品除 Cd 元素外,检测结果相对误差均在 10% 左右或低于 10%,而 Cd 元素检测结果相对误差最高 20.7%,在准确度上需要进一步优化。同时,Cd 和 As 元素由于其分析谱线计数率过低,极小的计数率波动就会导致检测结果有较大偏差,因此分析结果有极大不稳定性。除 Cd 和 As 元素外,其他元素检测结果相对标准偏差均较低,说明本仪器的精密度较好,检测所得数据稳定可靠,能够满足进一步分析的精度需求。

2.2 RBF 神经网络模型预测

实验因输入输出数值分布范围较宽,在模型训练前需要对所有输入、输出数据进行归一化处理,将数据映射在 0~1 的范围内,以激活核函数,加快模型训练速度,提高模型训练效率。对于 RBF 神经网络模型,若模型欠拟合或过拟合,均会导致模型预测结果偏离实际值,因此需要对模型的训练

程度进行控制。RBF 神经网络中,误差函数是均方差,通过设置目标误差可以对模型训练的程度进行调控。为避免模型欠拟合或过拟合,本实验分别设置不同的目标误差,分析各目标误差下模型预测结果的准确性和精密度,如图 3(a,b) 所示。

当模型训练集的训练误差高于 10^{-5} 时,模型欠拟合,预测结果的相对误差与相对标准偏差均随着训练误差的降低而降低;当训练集目标误差设置为 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 时预测结果相对标准偏差与相对误差均保持不变;而当目标误差低于 10^{-7} 时,模型过拟合,各元素预测结果相对标准偏差与相对误差均呈上升趋势。因此,模型目标误差设定在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 区间较为合理。考虑到模型训练时间,目标误差取 10^{-5} 为宜,在此条件下,模型预测情况具体如图 4 所示。

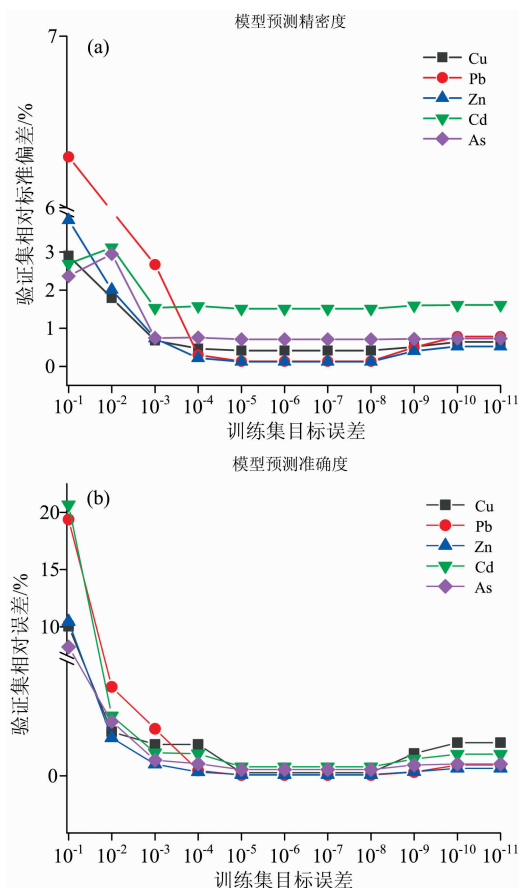


图 3 模型预测精度随目标误差改变

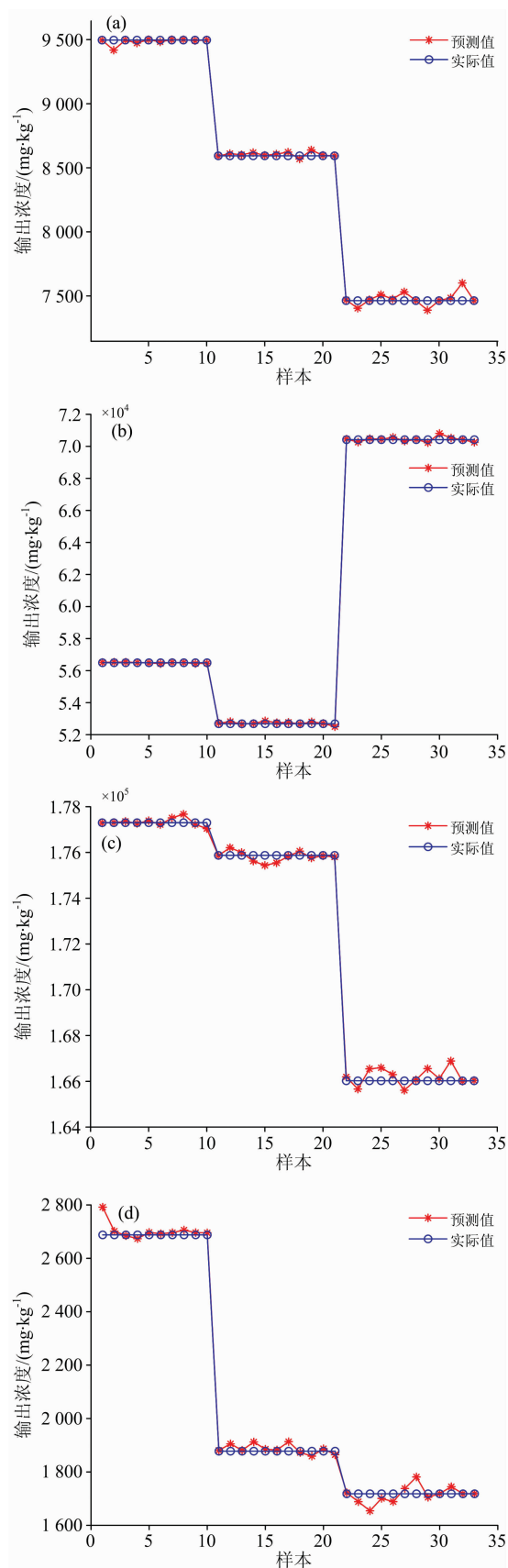
(a): 模型精度; (b): 模型准确度

Fig. 3 The accuracy of the model's prediction results changes with the target error

(a): Precision; (b): Accuracy

由图 4(a—e)可直观地看出,浸出渣 B、C 和 D 三种样品 5 种目标元素预测结果与基准值十分接近,尤其对于 Cd 元素,预测结果的准确度相对于工作曲线法有很大提高。锌浸渣作为一种冶炼固废渣,理化性质有较大不稳定性,其成分复杂使得基体效应尤为严重。在使用标准曲线法对目标元素定量分析时,该干扰因素常常无法被忽略,从而导致检测结果不够准确。若能够找出特征谱线计数率与含量间的非线性关系,或者利用校正模型对这种非线性关系进行校正,能够有效提高检测精密度。RBF 神经网络可以较快地感知到各元素的含量与元素对应的特征谱线 X 射线荧光计数率之间的非线性模式,能够很好地处理基体效应导致的多种元素之间的复杂非线性关系,较为全面地考虑了非线性基体效应对于测量精度的影响。

表 5 为 XRF 结合 RBF 神经网络法的评价指标。可以看出, XRF 结合 RBF 神经网络对样品定量分析相对误差绝对值均低于 1%,说明预测结果准确性高,同时预测结果相对标准偏差低,即模型预测精密度高。对于利用工作曲线法难以达到检测精度要求的 As 元素及 Cd 元素,利用 RBF 神经网络模型来预测,其预测结果的准确度和稳定性都有很大提



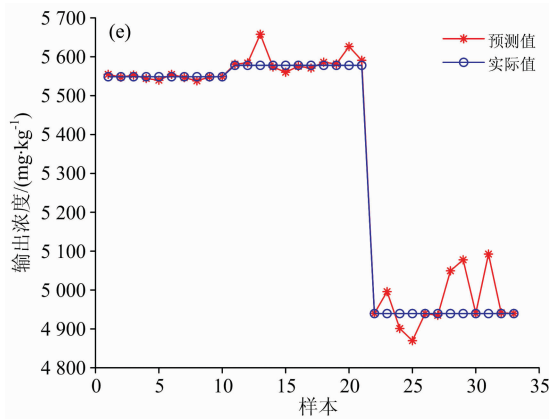


图 4 浸出渣 B, C 和 D 样品 5 种目标元素 RBF 神经网络模型预测结果

(a):Cu; (b): Pb; (c): Zn; (d): Cd; (e): As

Fig. 4 The prediction results of the RBF neural network model for the five target elements in the leaching residue B, C, and D samples

(a):Cu; (b): Pb; (c): Zn; (d): Cd; (e): As

高, 由于 As 元素特征谱线荧光强度较低, 容易引起检测结果的不稳定, 经 RBF 神经网络校正后, 相对其他高含量元素而言, 检测结果仍然呈现较高的不稳定性。说明 RBF 神经网络模型能够精准识别元素特征谱线荧光强度与对应元素含量之

间的非线性关系并处理此类问题, 但是像 As 元素这种由于特征谱线荧光强度过低, 或是由于仪器本身的检测精密度不够引起的系统误差, RBF 神经网络也无法很好地处理。

5 种目标元素工作曲线法分析模型相对误差均值为 8.5%, 相对标准偏差均值为 4.0%; 而 RBF 神经网络模型相对标准偏差为 0.18%, 标准偏差均值为 0.58%, 表明无论是检测的准确度还是精密度, RBF 神经网络相较于工作曲线法都有了很大的改善。因此, RBF 神经网络模型能够有效校正基体效应, 提高定量分析模型的分析精度。

3 结 论

(1)由于浸出渣样品元素间的非线性基体效应, XRF 工作曲线法检测结果准确性较低; (2)XRF 结合 RBF 神经网络模型能够有效校正基体效应, 实现对浸出渣中 Zn, Cu, Pb, Cd 和 As 五种目标元素的精准定量分析, 与传统的一元工作曲线模型相比, 该模型的精度和稳定性有很大提高; (3)对由于特征谱线荧光强度过低, 极小的波动对检测结果有极大的影响从而造成检测结果稳定性差, 或是由于仪器本身的检测精密度不够引起的系统误差, RBF 神经网络模型也无法很好的处理。(4)RBF 神经网络模型对于 XRF 分析领域, 尤其是对于成分复杂样品元素含量分析和非线性基体效应校正方面极具优越性, 但对于较大系统误差的处理, 仅靠此方法校正还不够, 还需进一步探寻解决方法。

表 5 XRF 结合 RBF 神经网络法评价指标

Table 5 Evaluation index of XRF combined with RBF neural network method

序号	样品	组分	基准值/ (mg · kg ⁻¹)	检测结果均值/ (mg · kg ⁻¹)	评价指标		
					RE/%	SD	RSD/%
1	浸出渣 B	Cu	9 497	9 487.8	-0.09	31.0	0.33
		Pb	56 493	56 490.3	0.00	18.6	0.03
		Zn	177 301	177 325.8	0.01	48.6	0.03
		Cd	2 688	5 547.7	0.58	34.3	1.27
		As	5 549	5 581.8	-0.02	6.5	0.12
2	浸出渣 C	Cu	8 897	8 604.47	0.13	17.1	0.20
		Pb	52 684	52 723.15	0.07	95.2	0.18
		Zn	175 875	175 819.2	-0.03	279.1	0.16
		Cd	1 878	1 885.809	0.42	25.6	1.36
		As	5 578	5 589.818	0.22	32.6	0.58
3	浸出渣 D	Cu	7 463	7 477.377	0.19	53.0	0.71
		Pb	70 417	70 433.33	0.02	132.6	0.19
		Zn	166 023	166 212.6	0.11	305.7	0.18
		Cd	1 718	1 714.995	-0.19	32.6	1.90
		As	4 939	4 968.57	0.59	70.5	1.42

References

[1] CHU Ming, LI Cun-xiong, ZHANG Peng, et al(楚 铭, 李存兄, 张 鹏, 等). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2020, 30(5): 1119.

[2] Sethurajan Manivannan, Huguenot David, Lens Piet N L, et al. Environmental Science and Pollution Research International, 2016, 23

- (8): 75024.
- [3] Melina Roshanfar, Misagh Khanlarian, Fereshteh Rashchi, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 266: 2020. 121539.
- [4] DING Yun-hu, MAO Zu-guo, HUANG Xing-lin, et al(丁运虎, 毛祖国, 黄兴林, 等). *Materials Protection(材料保护)*, 2016, 49(S1): 172.
- [5] Seregina I F, Bolshov M A, Ossipov K. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 177: 106050.
- [6] Markiewicz B, Komorowicz I, Sajnóg A Belter, et al. *Talanta*, 2015, 132(15): 814.
- [7] Niedzielski, Krueger, Brandherm. *Materials and Manufacturing Processes*, 2020, 35(13): 1455.
- [8] Eglantina Merkaĵ, Nikolla Civici. *Open Journal of Applied Sciences*, 2020, 10(6): 305.
- [9] Bell A M T, Backhouse D J, Deng W, et al. *Minerals*, 2020, 10(5): 442.
- [10] ZHANG Hong-ju, ZHANG Ding-fei, YU Da-liang, et al(张红菊, 张丁非, 余大亮, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)*, 2017, 36(2): 147.
- [11] SUN Bao-lei, SUN Hao, ZHANG Chao-neng, et al(孙宝磊, 孙 嵩, 张朝能, 等). *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2017, 37(5): 1864.
- [12] JIANG Hong, MA Xiao, LI Fei, et al(姜 红, 马 泉, 李 飞, 等). *Packaging Engineering(包装工程)*, 2021, 42(9): 5.
- [13] LI Qiang, LIU Jian, LI Xiao-sui, et al(李 强, 刘 坚, 李小穗, 等). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2016, 35(5): 488.
- [14] LI Ying-na, XU Zhi-bin(李颖娜, 徐志彬). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2019, 39(1): 35.

Accurate Quantitative Analysis of Valuable Components in Zinc Leaching Residue Based on XRF and RBF Neural Network

LI Yuan^{1,2}, SHI Yao^{2*}, LI Shao-yuan^{1*}, HE Ming-xing³, ZHANG Chen-mu², LI Qiang², LI Hui-quan^{2,4}

1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China
2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
3. School of Information and Electrical Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China
4. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Zinc smelting leaching slag is the solid smelting waste produced by the hydro-zinc smelting process, accounting for more than 75% of the total output of zinc smelting solid waste. Because it contains Zn, Cu, Pb, Ag, Cd, As and other valuable metals elements, it has great potential in resource utilization. However, due to its unstable composition content and insufficient detection accuracy, it is not easy to guarantee the resource conversion efficiency of key elements. Therefore, accurate quantitative analysis of the key resource components of the leaching residue is of great significance in the green development of zinc smelting. In this paper, five target elements of Zn, Cu, Pb, Cd, and As are the analysis objects, the method of XRF working curve and the method of XRF combined with RBF neural network model used to quantitatively analyze the target elements of the leaching residue. The relative error and Relative standard deviation are used as evaluation indicators of the two methods to compare the performance of the two methods. First, the concentration gradient samples of zinc leaching residue collected in the industrial field were prepared by standard addition method, used as standard sample and detected by ICP-OES. Then the detection result of ICP-OES is used as the reference value for the quantitative analysis of the target element, the concentration gradient sample is detected by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), to establish the working curve of target elements, the working curve is used to analyze each target element quantitatively. At the same time, the XRF spectrum data is used to construct the input matrix, the target element concentration of the sample is used to construct an output matrix, and the RBF neural network is trained to construct the multi-element calibration model of the target element in the leaching residue. This model is used to realize the target element prediction of the leaching residue sample. Compared with the ICP-OES reference value, the average relative error and standard deviation of the working curve method are 8.5% and 4.0%, respectively; Compared with the ICP-OES benchmark value, the average relative error and standard deviation of the RBF neural network are 0.18% and 0.58%, respectively. The results show that both methods can achieve the quantitative analysis of target elements of the leach residue samples, but XRF combined with RBF neural network can achieve the accurate quantitative analysis and matrix correction of the leach residue samples. The accuracy and precision of the analysis results are better than the traditional working curve analysis methods.

Keywords XRF; Accurate quantitative analysis; RBF neural network model; Zinc smelting leaching slag

* Corresponding authors

(Received Dec. 25, 2020; accepted Apr. 28, 2021)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院南门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com