

EDX 分析白炭黑中的 Cu、Mn、Fe 成分

EDX-123

摘要：白炭黑是现代汽车轮胎，尤其是“绿色轮胎”的核心补强填料，有效的提升了轮胎的使用性能。标准 HG/T 3061-2020《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅》对白炭黑中的铜（Cu）、锰（Mn）、铁（Fe）提出了限量要求。本文使用岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪（EDXRF），建立了白炭黑中 Cu、Mn、Fe 的分析方法，该方法的分析精密度（RSD）优于 6%，检出限优于 2 mg/kg，可实现白炭黑样品中重金属元素的快速筛选分析。

关键词：白炭黑 重金属 成分分析 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

技术特点：

- ❖ 相较于 AAS、ICP、UV 等传统方法，本方法具有无需样品前处理的优点；
- ❖ 单样品分析仅需 5 min，分析速度快，操作简便，适合现场快速检测。

白炭黑是一种白色、无定形、多孔性的微细粉末，主要成分为二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，具有高比表面积、强吸附性、优异的补强性和化学稳定性，广泛应用于橡胶、塑料、涂料、食品、医药等多个工业领域。随着汽车工业向电动化与“双碳”目标转型，白炭黑（二氧化硅）已成为现代轮胎，尤其是新能源车胎的核心配方。添加白炭黑轮胎的优点：降低滚动阻力，增加续航力；增强湿地抓地力，提高安全性；提高耐磨性与耐久性；优化热导与抗老化性能；支持环保与可持续发展。白炭黑在轮胎中的添加量通常为轮胎总质量的 5% 至 10%。

白炭黑中的金属杂质元素会影响材料的抗氧化性、老化速度和电绝缘性，标准 HG/T 3061-2020《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅》中限定材料的 Cu 元素含量须 ≤ 10 mg/kg，Mn 元素含量须 ≤ 40 mg/kg，Fe

元素含量须 ≤ 500 mg/kg。白炭黑中 Cu、Mn、Fe 等元素含量的传统分析，多采用 AAS、ICP、AFS、UV 等仪器法分析，通常需要对样品进行化学消解处理，操作过程复杂，检测时间长，需要消耗无机酸等化学试剂，易造成二次环境污染，对操作人员的技能要求较高。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪以快速、无损、无需前处理、元素分析范围宽的特点，在元素分析中得到广泛的应用。本文使用岛津 EDX-7200 型 X 射线荧光光谱仪，使用配置的已知含量的白炭黑样品校准了 Cu、Mn、Fe 的工作曲线，优化分析条件参数建立了 Cu、Mn、Fe 的分析方法。并通过白炭黑比对样品的分析，验证了分析方法的检出限、精密度和准确度。该方法可适用于生产现场对白炭黑样品中重金属成分的快速筛选分析。

实验部分

1.1 仪器和试剂

岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪。



图 1 EDX-7200

1.2 分析条件

氛	围：大气	准直器	：10 mm
靶	材：Rh	滤光片	：3#、4#
电	压：50 kV	电	流：Auto
D	T：30 %	分析时间	：100 s*2

1.3 样品前处理

选取已知 Cu、Mn、Fe 含量的白炭黑粉末作为基础原料，在其中定量添加 Cu、Mn、Fe 元素的标准溶液，配制成不同浓度梯度的实验样品，实验样自然干燥，置于玻璃研钵中充分研磨混匀，确保均匀性。白炭黑配制样品的含量如表 1 所示。

表 1 白炭黑配置样品含量

w/(mg/kg)

样品名称	Cu	Mn	Fe
BTH-S1	2.8	1.7	325.0
BTH-S2	10.1	8.2	974.6
BTH-S3	9.9	22.8	880.9
BTH-S4	7.0	29.2	836.1
BTH-S5	12.6	39.2	787.5
BTH-S6	23.7	60.0	749.9
BTH-S7	31.3	76.8	655.2
BTH-S8	51.0	99.3	519.9

将配制好的白炭黑粉末样品装入塑胶模具中压片成型，用于后续测试，压片样品如图 2 所示。



图 2 白炭黑压片样品

■ 结果与讨论

2.1 校准曲线

创建白炭黑样品中 Cu、Mn、Fe 三种重金属的分析条件，通过预实验优化参数，利用已知含量的白炭黑标准样品上机测定，记录各元素特征 X 射线强度，以浓度与强度进行线性拟合，获得校准曲线（见图 3）。

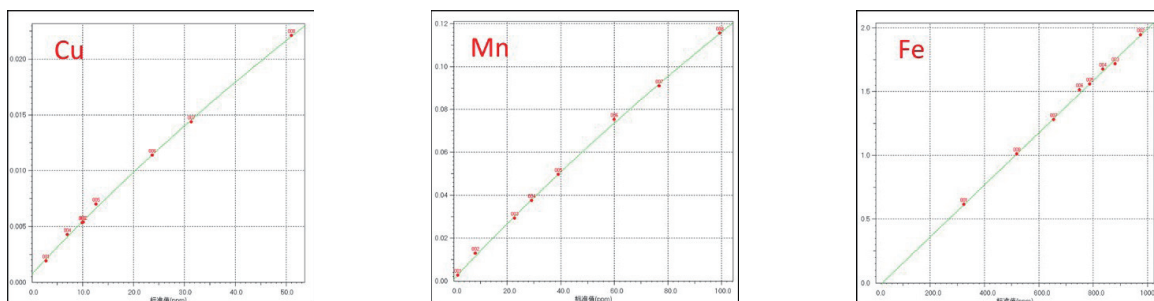


图 3 各元素的校准曲线

2.2 工作曲线分析范围

依据 HG/T 3061-2020 标准中的限量要求, 结合标准样品的最低与最高浓度设定工作曲线范围, 结果见下表。

表 2 工作曲线分析范围

w/(mg/kg)

元素	Cu	Mn	Fe
曲线范围	2.8~51	1.7~99.3	325~974.6
HG/T 3061-2020 限量要求	≤10	≤40	≤500

所有元素的工作曲线均覆盖标准限量范围, 满足实际检测需求。

2.3 短期稳定性

在重复性条件下, 对同一压片样品连续测定 10 次, 评估方法的短期稳定性。统计结果见表 3。

表 3 重复性考察结果

w/(mg/kg)

样品	Cu	Mn	Fe	样品	Cu	Mn	Fe
S2(01)	10.1	10.5	949.8	S4(01)	8.4	30.5	852.8
S2(02)	10.6	11.3	948.1	S4(02)	8.9	31.8	856.2
S2(03)	10.8	12.3	951.9	S4(03)	8.5	30.6	853.3
S2(04)	10.9	11.3	949.7	S4(04)	9.0	30.7	853.7
S2(05)	11.0	10.7	947.9	S4(05)	8.4	30.1	856.7
S2(06)	11.2	11.5	954.7	S4(06)	8.9	30.8	858.4
S2(07)	10.6	12.1	951.0	S4(07)	8.2	30.6	858.5
S2(08)	10.9	11.2	955.0	S4(08)	8.6	31.5	863.5
S2(09)	10.7	10.5	954.5	S4(09)	8.8	31.3	860.4
S2(10)	10.9	10.9	952.7	S4(10)	9.1	31.1	860.7
AVE	10.8	11.2	951.5	AVE	8.7	30.9	857.4
SD	0.3	0.6	2.7	SD	0.3	0.5	3.5
RSD(%)	2.8	5.5	0.3	RSD(%)	3.5	1.7	0.4
R	1.1	1.8	7.1	R	0.9	1.7	10.7

注: AVE 代表平均值; SD 代表标准偏差; RSD 代表相对标准偏差; R 代表极差。

实验结果显示, Cu、Mn、Fe 的分析精度 RSD 值优于 6%, 表明方法具有良好的精密度。

Cu、Mn 的极差优于 2 mg/kg, Fe 的分析极差优于 12 mg/kg, 稳定性良好。

2.4 准确度

使用校准曲线对验证样品 (YZS1 ~ YZS6) 进行测定, 将测试值与参考值对比, 评估准确度, 结果见表 4。

表 4 分析结果准确性

w/(mg/kg)

样品名称	项目	Cu	Mn	Fe
YZS1	参考值	11.1	34.0	493.5
	测试值	10.6	30.7	490.7
	误差	-0.5	-3.3	-2.8

YZS2	参考值	5.5	22.5	442.6
	测试值	6.5	21.9	446.2
	误差	1.0	-0.6	3.6
YZS3	参考值	14.2	9.7	392.9
	测试值	13.3	10.2	387.8
	误差	-0.9	0.5	-5.1
YZS4	参考值	19.3	54.7	365.4
	测试值	18.3	52.4	367.1
	误差	-1.0	-2.3	1.7
YZS5	参考值	37.0	68.0	346.1
	测试值	35.1	63.7	346.2
	误差	-1.9	-4.3	0.1
YZS6	参考值	19.0	39.6	388.7
	测试值	18.8	38.7	388.3
	误差	-0.2	-0.9	-0.4

实验数据显示，Cu、Mn的分析误差优于5 mg/kg，Fe的分析误差优于10 mg/kg，整体准确度满足工业检测要求。

2.6 检出限与定量限

以BTH-S1空白样品连续测定10次，取3倍标准偏差为检出限（LOD），10倍为定量限（LOQ）。但由于白炭黑本身Fe本底较高（>300 mg/kg），计算的检出限（3.9 mg/kg）明显高于临近元素Mn的检出限（0.9 mg/kg），无法准确计算其真实检出限。为此，选用含铁量约为100 mg/kg的普通玻璃样品代替进行测试，因其主要成分为SiO₂，与白炭黑基体相近，适合作为模拟基质。

表5 重金属元素的检出下限

w/(mg/kg)

元素	Cu	Mn	Fe
检出限	0.6	0.9	1.6*
定量限	2.1	3.0	5.4*

*表中Fe的检出限和定量限数据为玻璃样品测试所得，作为参考值使用。

所有元素的检出限均优于2 mg/kg，灵敏度高，完全满足微量重金属检测需求。

■ 结论

本文利用岛津能量色散型X射线荧光光谱仪EDX-7200，建立了分析白炭黑样品中重金属Cu、Mn、Fe的快速分析方法。该方法具有分析速度快、分析过程无损、环境友好、分析过程简单等优点。使用校准曲线法分析准确度高，分析结果稳定性好，该方法可广泛应用于轮胎生产企业、橡胶助剂厂家及质检机构，用于白炭黑原材料的质量控制与合规性筛选检测。

岛津应用云

