

文章编号: 0254-5357(2009)04-0385-03

熔片制样 - X 射线荧光光谱法测定煤灰样品中主次量组分

李小莉¹, 安树清¹, 徐铁民¹, 杨丽峰¹, 李国会², 朱建峰³

(1. 天津地质矿产所, 天津 300170; 2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

3. 登封电厂有限公司技术中心, 河南 登封 452470)

摘要: 采用混合熔剂熔融制备样片, 用 Axios X 射线荧光光谱仪测定煤灰样品中二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾、二氧化钛、二氧化锰、五氧化二磷和三氧化硫等 11 种组分。重点研究了熔样比、熔样温度和标准样品的制备, 解决了分析硫的难题。用基本参数法校正基体效应, 分析方法的精密度 (RSD, $n=10$) 各组分均小于 3%。用煤灰国家一级标准物质验证, 结果与标准值相符。

关键词: X 射线荧光光谱法; 煤灰; 熔融片

中图分类号: O657.34 文献标识码: B

Determination of Major and Minor Components in Coal Ash Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fused Bead Sample Preparation

LI Xiao-li¹, AN Shu-qing¹, XU Tie-min¹, YANG Li-feng¹, LI Guo-hui², ZHU Jian-feng³

(1. Tianjin Institute of Geology and Minerals, Tianjin 300170, China; 2. Institute of Geophysical and

Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

3. Technical Center, Dengfeng Power Plant Company Limited, Dengfeng 452470, China)

Abstract: A method for determination of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO_2 , P_2O_5 and SO_3 in coal ash samples by Axios X-ray fluorescence spectrometer with fused bead sample preparation was developed. The factors affecting analysis results including ratio of sample to flux, fusion temperature and preparation of standards were discussed. The matrix effect was corrected using fundamental parameter correction method. The method has been applied to the determination of these elements in National Standard Reference coal samples and the results are in agreement with certified values with precision (RSD, $n=10$) of less than 3%.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; coal ash; fused bead

煤不仅是重要的工业燃料, 而且也是提取化工产品的重要化工原料。煤灰是煤中矿物质燃烧后生成的各种金属和非金属氧化物与盐类。煤灰成分是煤炭利用中一项很重要的参数, 根据煤灰成分, 可推测煤的矿物组成; 根据煤灰中碱性成分的高低, 可判断煤灰对燃烧室的腐蚀程度等。此外, 根据煤灰样品中多种组分的含量, 既能判定煤的质量优劣, 也能判断其对环境的污染。

煤灰样品的成分分析通常采用传统的化学方法^[1], 如 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的连续测定用 EDTA 容量法, SiO_2 用动物胶凝聚重量法; CaO 和 MgO 用 EDTA 容量法; SO_3 用燃烧中和法和库仑滴定法等。化学法分析周期长、操作复杂。用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 分析煤灰样品中多种元素, 文献报道很少^[2-3], 而 XRF 法具有制样简单、分析速度快、重现

性和精密度好、能进行多元素同时测定的特点, 在地质样品分析中广泛应用^[4-10]。作者使用熔融片制样, 用 X 射线荧光光谱法对煤灰样品中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 MnO_2 、 P_2O_5 和 SO_3 等 11 种组分进行分析, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

Axios X 射线荧光光谱仪 (荷兰帕纳科公司), 仪器性能为: 高功率 (4 kW)、60 kV、125 mA、高透过率、SST 超尖锐长寿命陶瓷端窗 (75 μm) 铑靶 X 光管。SuperQ 4.0D 软件, 样品交换器一次最多可放 64 个样品。HP 6500 彩色打印机。

DY501 型电热熔融设备 (上海宇索电器有限公司)。

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-01-24

作者简介: 李小莉 (1974-), 女, 河北廊坊市人, 工程师, 从事 X 射线荧光光谱分析及方法研究。E-mail: lxlcgq365@yahoo.com.cn。

分析元素测量条件见表1。

表1 分析元素的测量条件^①

Table 1 Measurement condition of elements by XRF

元素	分析线	晶体	准直器/ μm	探测器	电压/ kV	电流/ mA	$2\theta/(\circ)$		t/s		PHA	
							峰值	背景	峰值背景	LL	UL	
S	K α	Ge111	550	F-PC	30	120	110.7532	113.1154	30	10	35	65
Al	K α	PE002	550	F-PC	30	120	145.0788	147.6044	26	12	22	78
Fe	K α	LiF200	150	F-PC	60	60	57.5006	55.5006	20	10	15	72
Ca	K α	LiF200	150	F-PC	30	120	113.1490	112.1480	30	10	30	73
K	K α	LiF200	550	F-PC	30	120	136.7600	134.0000	30	14	31	74
P	K α	Ge111	550	F-PC	30	120	141.0076	142.9758	20	16	35	65
Ti	K α	LiF200	150	F-PC	40	90	86.1766	85.0466	30	10	28	69
Mn	K α	LiF200	150	F-PC	60	60	62.9788	64.6376	30	10	15	72
Zn	K α	LiF200	150	SC	60	60	41.7644	42.7858	20	10	20	73
Na	K α	PX1	550	F-PC	30	120	27.7390	30.0268	40	20	35	65
								26.2994				
Mg	K α	PX1	550	F-PC	30	120	22.9710	24.4462	40	14	35	65
								21.0692				
Si	K α	PE002	550	F-PC	30	120	109.2020	111.3654	30	14	24	78

① Na、Mg为两点扣背景。F-PC为流气计数器,SC为闪烁计数器;PHA为脉冲高度分析器,LL为下甄别阈,UL为上甄别阈。Zn用于扣除对Na的谱线重叠干扰。

1.2 样品的制备

1.2.1 熔样条件的选择

1.2.1.1 熔样比例

分别采用混合熔剂(67% Li₂B₄O₇ + 33% LiBO₂)与样品为10:1、15:1的熔样比例,在其他条件完全相同的情况下,熔融制备玻璃样片,实验结果显示,10:1、15:1的熔样比例,熔融物的流动均较好,熔片易与坩锅剥离。考虑轻元素钠和低含量元素测量误差,故选用10:1的熔样比例。

1.2.1.2 熔样温度

按混合熔剂与样品10:1的熔样比例,分别在1050℃、1100℃、1130℃和1170℃进行熔样,结果表明,1100℃、1130℃和1170℃熔样,熔制的样片均透亮,熔片不裂。考虑在1170℃熔样,S的挥发较大,校准曲线较差,故选择熔样温度1130℃。

1.2.2 熔融片的制备

煤灰样品在105℃的烘箱内烘2h,以便除去吸附水。

称取烘过的样品0.6000g和6.000g混合熔剂,置于铂黄金坩锅中,搅拌均匀,加入NH₄NO₃饱和溶液1mL和LiBr饱和溶液6滴放于熔样机上,在700℃预氧化5min,让还原物充分氧化,保护铂黄金坩锅免受腐蚀,然后升温至1130℃,熔融5min,摇动6min,使坩锅内熔融物彻底混匀,摇动停止,静止1min后,用坩锅钳夹住坩锅把熔融物倒入铸模内,冷却后自动剥离,把制备好的熔融片贴上标签,待测。

1.3 标准样品的选择和制备

选用煤灰标准样品GBW 11127~GBW 11132。由于校准样品太少,存在着元素组份含量窄和含量梯度变化大的缺点,故用这些标准样品按一定比例混合,制备人工合成标

准样品。又由于岩石标准样品和煤灰标准样品各组分含量近似,故选用岩石标准样品GBW 07103~GBW 07106作为校准样品。各组分的含量范围见表2。

表2 校准样品中组分的含量范围

Table 2 Concentration range for components in calibration samples

组分	$w_B/\%$	组分	$w_B/\%$
Na ₂ O	0.386~0.88	Fe ₂ O ₃	2.14~17.51
MgO	0.42~7.77	P ₂ O ₅	0.04~0.9463
Al ₂ O ₃	10.00~33.78	TiO ₂	0.2869~2.3698
SiO ₂	31.24~62.93	MnO ₂	0.073~0.207
K ₂ O	0.88~5.01	SO ₃	0.0249~3.94
CaO	1.44~42.40		

1.4 基体效应与谱线重叠干扰校正

使用熔融法制样,虽然消除了粒度、矿物效应和减少了基体效应;但由于校准样品中组分的含量变化很大,仍需进行基体效应校正。

基体效应校正所用的数学公式为:

$$w_i = D_i - \sum L_{ik} Z_k + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} Z_j)$$

式中, w_i 为未知样品中分析元素*i*的含量; D_i 为分析元素*i*校准曲线的截距; L_{ik} 为干扰元素*k*对分析元素*i*的谱线重叠干扰校正系数; Z_k 为干扰元素*k*的含量或计数率; E_i 为分析元素*i*校准曲线的斜率; R_i 为分析元素*i*的计数率; n 为共存元素*j*的数目; α 为基体校正因子; i,j 和*k*分别为分析元素、共存元素和干扰元素; Z_j 为共存元素*j*的含量。

2 结果与讨论

2.1 检出限

根据表1中各分析元素的测量时间,计算方法检出限(L_D)的公式为:

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}}$$

式中, m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t_b 为背景的计数时间。

由于检出限与样品的基体有关,不同的样品因组分和含量不同,散射的背景强度也不同,因而检出限也不同。因此,计算出的元素检出限与实际能报出的测定下限会有较大差别。为了克服上述缺点,选用几个煤灰标准样品,各制备一个样片,按表1的测量条件,重复测定12次,计算出各元素含量较低的标准样品所对应的标准偏差 σ ,以3倍标准偏差即为本方法的测定下限(见表3)。

2.2 精密度和准确度

使用熔片法,对标准样品GBW 11128重复制备10个样片,按表1的测量条件分别对10个样片进行测量,然后再将其中的一片重复测量10次,将所得的结果进行统计。由表4数据可知,方法精密度(RSD, $n=10$)各组分均小于3%。

本法经未参加回归的煤灰标准物质 GBW 11127、GBW 11128 验证,结果与标准值相符(见表 5)。

表 3 检出限

Table 3 Detection limits of the method

组分	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		组分	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
	理论值	测定下限		理论值	测定下限
SiO ₂	100	1070	K ₂ O	46.5	60
Al ₂ O ₃	75.5	910	P ₂ O ₅	15.0	30
Fe ₂ O ₃	20.2	510	TiO ₂	24.2	90
MgO	47.4	120	MnO ₂	23.8	147
CaO	49.7	180	SO ₃	26.4	90
Na ₂ O	49.2	180			

表 4 精密度试验

Table 4 Precision test of the method

组分	仪器精密度		方法精密度	
	$\bar{w}^{\text{①}}/\%$	RSD/%	$\bar{w}^{\text{①}}/\%$	RSD/%
SiO ₂	52.689	0.071	62.742	0.195
Al ₂ O ₃	19.869	0.46	17.808	0.312
Fe ₂ O ₃	17.400	0.095	6.014	0.292
MgO	1.078	0.357	0.897	0.661
CaO	4.045	0.145	6.174	0.419
Na ₂ O	0.466	2.009	1.207	2.666
K ₂ O	0.924	0.265	0.873	0.664
P ₂ O ₅	0.270	0.316	0.872	0.231
TiO ₂	0.912	0.339	0.804	0.703
MnO ₂	0.449	0.312	0.136	1.892
SO ₃	1.95	0.153	1.208	2.281

① \bar{w} 为 10 次测定的平均值。

3 结语

采用混合熔剂制备熔融玻璃片, X 射线荧光光谱法测定煤灰中多种元素,用基本参数法校正基体效应,方法简便、快捷、准确。

煤在 820℃ 以上灼烧成煤灰时,硫变成正 +6 价盐,因此在高于 1000℃ 熔样时,高价硫基本不会挥发,解决了分析硫的难题。

本法不仅适用于煤灰样品中多组分测定,而且也适用于焦炭灰及煤矸石灰样品中多组分测定。

表 5 分析结果对照

Table 5 Comparison of analytical results

 $w_B/\%$

组分	GBW 11127		GBW 11128	
	标准值	本法	标准值	本法
SiO ₂	46.77 ± 0.26	46.50	52.35 ± 0.16	52.63
Al ₂ O ₃	14.96 ± 0.16	14.63	19.84 ± 0.16	19.82
Fe ₂ O ₃	5.51 ± 0.10	5.45	17.51 ± 0.28	17.41
MgO	1.73 ± 0.11	1.77	1.07 ± 0.08	1.07
CaO	21.37 ± 0.49	21.29	4.05 ± 0.06	4.05
Na ₂ O	1.36 ± 0.13	1.41	0.49 ± 0.03	0.46
K ₂ O	1.41 ± 0.10	1.40	0.92 ± 0.03	0.92
P ₂ O ₅	0.50 ± 0.04	0.51	0.28 ± 0.03	0.27
TiO ₂	0.63 ± 0.04	0.62	0.86 ± 0.07	0.92
MnO ₂		0.326		0.374
SO ₃	3.94 ± 0.07	3.91	1.83 ± 0.13	1.95

4 参考文献

- [1] GB/T 1574—1995, 煤灰成分分析方法[S].
- [2] 宋义, 郭芬, 谷松海. X 射线荧光光谱法同时测定煤灰中 12 种成分[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1340 - 1434.
- [3] 杨艳, 李洁, 张惠忠. X 射线荧光光谱法测定煤灰成分[J]. 武钢技术, 2007, 45(6): 32 - 34.
- [4] 李国会, 卜维, 樊守忠, 潘宴山. 熔融法 X 射线荧光光谱法测定硅酸盐样品中的硫等 20 个元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 105 - 110.
- [5] 李国会. X 射线荧光光谱法测定橄榄石主次痕量元素[J]. 光谱实验室, 1997, 14(6): 32 - 35.
- [6] 欧阳伦熬. X 射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 303 - 306.
- [7] 李国会. X 射线荧光光谱法测定铬铁矿中主次量元素[J]. 岩矿测试, 1999, 18(2): 131 - 134.
- [8] 李小莉. X 射线荧光光谱法测定铁矿中铁等多种元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(3): 229 - 231.
- [9] 张勤. X 射线荧光光谱法测定化探样品中主、次和痕量组分[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(8): 547 - 552.
- [10] 王赫男. 保护渣的 X 射线荧光光谱分析[J]. 鞍钢技术, 1998(7): 1 - 3.