

粉末压片-波长色散 X 射线荧光光谱法测定煤中氟

刘林, 王勇, 曾晖, 施宗友

(攀枝花市产品质量监督检验所, 国家钒钛制品质量监督检验中心, 四川攀枝花 617000)

摘要:快速准确测定煤中氟含量, 对查清我国煤中氟的分布规律以及生产控制有着重要意义。将样品粉碎至粒度小于 $74\mu\text{m}$, 采用硼酸镶边, 在压力 35t 条件下保压 25s, 制成样片, 采用经验系数法校正基体效应, 建立了粉末压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定煤中氟含量的方法。采用不同氟含量(质量分数范围 37~1496 mg/kg)的煤标准样品绘制校准曲线, 校准曲线线性相关系数为 0.9998, 方法检出限为 3 mg/kg。采用实验方法对 3 个不同氟含量的煤实际样品平行测定 10 次, 测得结果的平均值与国家标准方法 GB/T 4633—2014 采用的高温燃烧水解-氟离子选择电极法基本一致, 相对标准偏差(RSD, $n=10$)为 1.9%~3.5%。将实验方法应用于煤标准样品中氟含量的测定, 测得结果与认定值基本一致。

关键词:波长色散 X 射线荧光光谱法(WDXRF); 煤; 氟; 粉末压片制样

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)10-0078-05

氟是煤中常见的一种微量元素, 在燃烧时, 氟元素将发生分解, 大部分以氟化氢、四氟化硅等气态污染物形式排入大气中^[1], 严重腐蚀锅炉、烟气进化以及尾气处理设备, 造成大气污染和生态环境的破坏, 还会对人体健康造成危害^[2-3]。我国煤中氟的质量分数一般在 50~300 mg/kg 之间, 少数矿区则高达 3000 mg/kg^[4]。因此快速、准确测定煤中氟含量, 对查清我国煤中氟的分布规律以及生产控制有着重要意义。

氟是一种化学性质非常活泼的元素, 它既不会生成不溶性化合物, 又不会生成带色物质, 因此直接测定煤中氟的报道极少。Simms 等^[5]和 Clayton^[6]曾用质子诱导 γ 射线发射光谱法直接测定煤中氟含量, 然而高频火花离子源质谱分析固体无机物时较为准确, 用其分析煤这种含碳氢矿物的样品时准确性较差。其他测定煤中氟含量的方法是处理样品后, 将煤中氟全部转化为挥发性氟化物并定量转化为某种形式的可溶性氟离子溶液后再进行检测^[7], 如离子选择电极法^[8-11]、离子色谱法^[12-13]等。但这些方法存在处理程序繁琐、空白值高等问题^[14]。X 射线荧光光谱法(XRF)因具有自动化程度高、样品前处理简单、检测速度快等特点, 也广泛应用于煤中各元素的测定^[15-18], 但用其测量煤中氟鲜见报道。考虑到煤中氟含量普遍较低, 此外氟又是轻元素, 若

采用熔融制样, 氟在高温下易挥发, 熔剂的稀释也会使氟元素的荧光强度大大降低, 这都会造成测量结果误差较大, 因此, 本文在前人研究基础上, 建立了粉末压片-波长色散 X 射线荧光光谱法(WDXRF)测定煤中氟的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Axios MAX 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司); 最大功率为 4.0kW, 超尖锐铯靶光管, SuperQ 4.0D 软件; ZHY-401/601 压样机(北京众合); 硼酸(分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

将样品粉碎至粒度小于 $74\mu\text{m}$ 后, 采用硼酸镶边, 在压力 35t 条件下保压 25s, 制成样片, 取下, 用吸耳球吹去表面的粉末, 检查用于分析的样片表面无裂纹、斑点等, 并在背面贴上标签标记。

1.2.2 分析条件

将制备好的样片放入波长色散 X 射线荧光光谱仪中, 按照表 1 测定条件进行测定, 仪器自动计算出样品中氟的含量。需要注意的是, 每次测定未知样之前, 要进行检查样测量。如果检查样超出误差, 需要进行漂移校正, 直至检查样符合允许差后方可

收稿日期: 2019-03-22

基金项目: 攀枝花市科技计划项目(2017CY-G-11)

作者简介: 刘林(1976—), 男, 工程师, 从事钒钛制品、矿产品等检测检验工作; E-mail: 11457254358@qq.com

表 1 煤中氟元素的测定条件

Table 1 Determination conditions for fluorine in coal

分析线 Analysis line	探测器 Detector	滤光片 Filter	狭缝宽度 Slit width/ μm	晶体型号 Crystal	峰值 Peak		背景 Background		电压 Voltage/ kV	电流 Current/ mA	PHD
					$2\theta/(\text{^\circ})$	t/s	$2\theta/(\text{^\circ})$	t/s			
F-K α	Flow	none	700	PX1	42.76	16	3.16	3	30	120	25~75

注:PHD指通道的脉冲高度分布。

进行未知样的测量。

2 结果与讨论

2.1 样品粒度

氟元素属于低原子序数($Z < 11$),在采用粉末压片-X射线荧光光谱法分析固体样品中氟时,分析精密度和正确度较差。这主要由两个原因造成的:一是氟产生的 X 射线波长较长,受矿物效应、粒度效应、表面效应的影响较大;二是各元素间的吸收、增强效应的校正比较困难,因此难以准确定量分析。解决上述问题较好的途径之一是通过减小样品粒度来减小基体效应,即将样品粉碎至微米量级、亚微米量级,然后再压制成样片,进行测量。实验对不同粒度的实际样品分别进行压片($n=7$),测定氟的荧光强度,计算每种粒度条件下氟的荧光强度及其相对标准偏差(RSD),具体结果见图 1。由图 1 可知,随着样品粒度的减小,氟荧光强度的 RSD 越小;在样品粒度小于 $80\mu\text{m}$ 时,荧光强度的 RSD 小于 5%。采用煤标准样品(GBW11122,粒度小于 $74\mu\text{m}$)进行验证,氟含量测定结果及 RSD 在标准样品给定的误差范围内,因此实验选择样品粉碎至粒度小于 $74\mu\text{m}$ 。

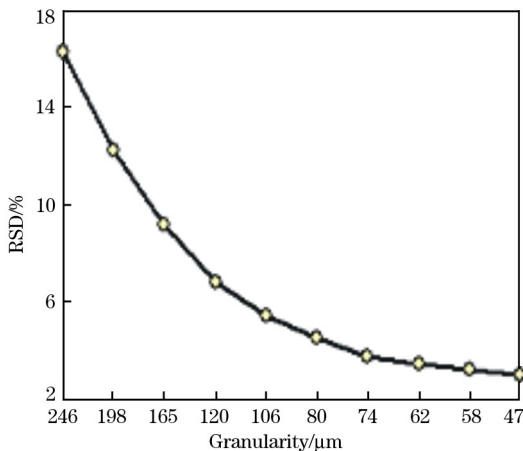


图 1 样品粒度对氟荧光强度 RSD 的影响

Fig. 1 Effect of sample granularity on the RSD of fluorine fluorescence intensity

2.2 制样压力

采用硼酸镶边,对同一个煤样品,在其他试验条件不变时,通过改变压力($15\sim 40\text{t}$)压制成样片,按 1.2.2 的分析条件分别测试样品中氟元素的荧光强度,如图 2 所示。由图 2 可见,当制样压力达到 35t 以后,氟的荧光强度趋于稳定。实验选择制样压力为 35t 。

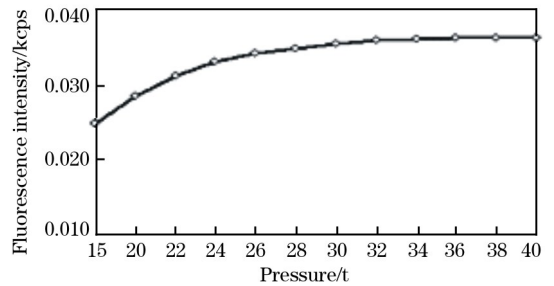


图 2 制样压力对氟荧光强度的影响

Fig. 2 Effect of sample preparation pressure on fluorine fluorescence intensity

2.3 保压时间

对同一样品,按照实验方法,固定其他条件不变,采用硼酸镶边,控制保压时间为 $10\sim 30\text{s}$,压制成试样片,分别测试样品中氟元素的荧光强度,如图 3 所示。由图 3 可见,保压时间达到 20s 后,氟的荧光强度基本稳定。实验选择保压时间为 25s 。

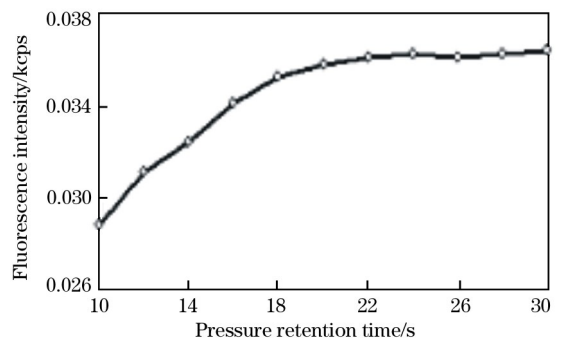


图 3 保压时间对氟荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of pressure holding time on fluorine fluorescence intensity

2.4 基体影响及校正

基体效应是 X 射线荧光光谱分析误差的主要来源, 本文使用经验系数法进行校正。所用数学公式见式(1)。

$$C = D - \sum L_k Z_k + ER \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} Z_j \right) \quad (1)$$

式中: C 为样品中氟的含量; D 为分析元素氟校准曲线的截距; L_k 为干扰元素 k 对分析元素氟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 为分析元素氟校准曲线的斜率; R 为分析元素氟的计数率; α_{ij} 为基体校正因子; n 为直接对分析元素 i 有基体效应的元素数目; i, j, k 分别为分析元素、共存元素、干扰元素; Z_j 为共存元素的含量或计数率。

2.5 校准曲线及检出限

采用不同氟含量(质量分数范围 37~1496 mg/kg) 的煤标准样品(见表 2, 所选择的标准样品粒度均满足实验要求), 按照实验方法压片、测量后, 绘制校准曲线。经过相关校正和多元回归, 煤中氟的校准曲线线性相关系数(R^2)为 0.9998, 见图 4。

根据氟元素的测定时间以及背景的分析时间, 按照公式(2)计算方法中氟元素的检出限 $L_D = 3 \text{ mg/kg}$ 。

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (2)$$

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t 为峰值及背景的总测定时间。

表 2 煤标准样品的研制单位和氟含量

Table 2 Development unit and fluorine content of coal certified reference materials

序号 Serial number	标样编号 Sample No.	研制单位 Development unit	$w(\text{F})/(\text{mg/kg})$
1	WG U63009	Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado	37
2	WG U63003	Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado	67
3	WG U63004	Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado	149
4	32G U63009	Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado	225
5	58A MK63008	Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado	247
6	58A SD63077	Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado	250
7	58A MK63009	Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado	864
8	GBW11123	山东省冶金科学研究院标准样品研究所	1496

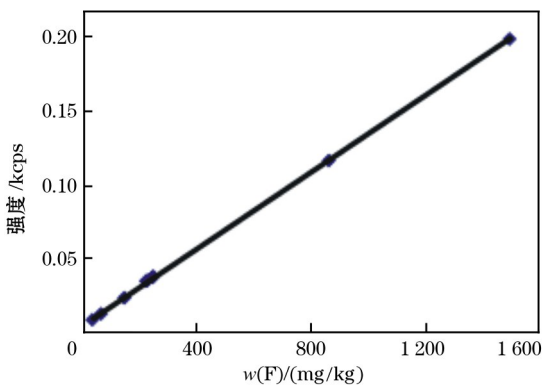


图 4 煤中氟的校准曲线

Fig. 4 Calibration curve of fluorine in coal

2.6 精密度和方法比对试验

采用实验方法对 3 个不同氟含量的煤实际样品平行制备 10 个样片, 并进行测定。同时, 采用国家标准方法 GB/T 4633—2014(高温燃烧水解-氟离子选择电极法)^[19] 对这 3 个样品进行测定以进行方法比对, 结果见表 3。由表 3 可见, 本法测得结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)为 1.9%~3.5%; 两种方法结果基本一致。

2.7 正确度试验

选择不同氟含量的煤标准样品 58A SD63079(Corporate Circle, Suite A • Golden, Colorado)、GBW11121(山东省冶金科学研究院标准样品研究所), 按照实

表 3 煤实际样品中氟的测定结果

Table 3 Determination results of fluorine in coal actual samples

样品编号 Sample No.	测定值 Found/(mg/kg)	平均值 Average/(mg/kg)	相对标准偏差 RSD/%	国标方法测定值 Found by national standard method/(mg/kg)
1#	89, 92, 86, 93, 84, 88, 86, 91, 87, 85	88	3.5	86
2#	167, 164, 172, 166, 170, 173, 168, 164, 169, 165	168	1.9	164
3#	294, 286, 303, 289, 292, 301, 295, 288, 293, 297	294	1.9	289

验方法制作样片并对其进行分析,结果如表 4 所示。
由表 4 可见,测定值与认定值基本一致。

表 4 煤标准样品中氟的测定结果

Table 4 Determination results of fluorine in coal certified reference materials mg/kg

样品编号 Sample No.	测定值 Found	认定值 Certified
58A SD63079	232	229
GBW11121	245	248

参考文献:

- [1] 汪希兰,明娟,邱冰,等.燃煤污染型氟中毒患者氟暴露、骨相损伤程度与骨形成标志物的关系[J].应用生态学报,2019,30(1):43-48.
WANG Xi-lan, MING Juan, QIU Bing, et al. Relationship between fluoride exposure, orthopedic injuries and bone formation markers in patients with coal-burning fluorosis [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(1): 43-48.
- [2] 代佑罡,吴彦秋,陈宣好.燃煤型氟中毒地区居民骨吸收标志的变化规律[J].环境与职业医学,2018,35(7):613-618.
DAI You-gang, WU Yan-qiu, CHEN Xuan-hao. Change pattern of bone resorption markers among residents in coal-burning endemic fluorosis area [J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2018, 35(7): 613-618.
- [3] 张成全,叶运莉,赖晋锋,等.燃煤污染型地氟病区中小学生学习氟斑牙流行现状[J].中国学校卫生,2018,39(4):609-611.
ZHANG Cheng-quan, YE Yun-li, LAI JIN-feng, et al. Prevalence of dental fluorosis among primary and secondary school students in coal-burning endemic fluorosis areas [J]. Chinese Journal of School Health, 2018, 39(4): 609-611.
- [4] 吴代赦,郑宝山,唐修义,等.中国煤中氟的含量及其分布[J].环境科学,2005,26(1):7-11.
WU Dai-she, ZHENG Bao-shan, TANG Xiu-yi, et al. Content and distribution of fluorine in Chinese coals [J]. Environmental Science, 2005, 26(1): 7-11.
- [5] Simms P C, Rickey F A, Mucller K A, et al. Multielemental analysis using proton induced photon emission [J]. Fuel Chemistry, 1977, 2: 22-26.
- [6] Clayton E, Dale L S. Determination of fluorine in DNS coal and coal fly ash by pronton induced gamma ray emission and spark source mass spectrometry [J]. Analytical Letters, 1985, 18: 1533-1538.
- [7] 涂家财.煤炭中氟元素检测方法涂浅析[J].电子制作 (Practical Electronics), 2013, 20(10): 227.
- [8] 时天昊,余蕾.碱熔-离子选择电极法测定煤样中氟[J].广东化工,2017,44(14):115-116.
SHI Tian-hao, YU Lei. Determination of fluorine in coal by alkali melt-ion selective electrode method [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(14): 115-116.
- [9] 赵楠,胡媛媛.浅析煤炭中氟元素的检测方法[J].区域治理,2018(6):168.
ZHAO Nan, HU Yuan-yuan. Simple analysis of detection method of fluorine element in coal [J]. Regional Governance, 2018(6): 168.
- [10] 赵琰.煤中氟测定方法解析及改进[J].煤质技术,2019(1):19-21.
ZHAO Yan. Analysis and improvement of determination method of fluorine in coal [J]. Goal Quality Technology, 2019(1): 19-21.
- [11] 龚婉莉,张亢,王秋湘.煤中氟测定方法的补充条件试验研究[J].煤质技术,2019,34(3):39-42.
GONG Wan-li, ZHANG Kang, WANG Qiu-xiang. Experimental study on supplementary conditions for determination method of fluorine in coal [J]. Goal Quality Technology, 2019, 34(3): 39-42.
- [12] 苏征,叶佳宇,宋卫得,等.微波激发氧弹燃烧-离子色谱法检测煤炭中氟和氯[J].冶金分析,2017,37(7):45-50.
SU Zheng, YE Jia-yu, SONG Wei-de, et al. Determination of fluoride and chlorine in coal by ion chromatography with microwave induced oxygen bomb combustion [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(7): 45-50.
- [13] 陈宁,孙儒瑞,王艺.高温燃烧水解-离子色谱法同时测定印尼动力煤中氟和氯[J].辽宁化工,2018,47(11):1181-1183.
CHEN Ning, SUN Ru-rui, WANG Yi. Simultaneous determination of fluoride content and chloride content in indonesia power coal by high temperature combustion hydrolysis-ion chromatography [J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(11): 1181-1183.
- [14] 冯媛媛,徐志斌.对离子色谱法测定煤炭中氟和氯量中样品处理方法的比较[J].理化检验:化学分册,2017,53(5):598-602.
FENG Yuan-yuan, XU Zhi-bin. Comparative study on the methods of sample treatment in the IC-determination of fluorine and chlorine in coal [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2017, 53(5): 598-602.
- [15] 张庆建,岳春雷,孙瑞昌,等.X 射线荧光光谱法测定煤中砷磷氯[J].冶金分析,2015,35(7):84-88.
ZHANG Qing-jian, YUE Chun-lei, SUN Rui-chang, et

al. Determination of arsenic, phosphorus and chlorine in coal by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(7): 84-88.

[16] 邢文青, 叶玉锋, 吴超超, 等. 熔融法制样-X射线荧光光谱法测定煤灰中主次成分的含量[J]. *理化检验: 化学分册*, 2018, 54(9): 1049-1053.

XING Wen-qing, YE Yu-feng, WU Chao-chao, et al. Determination of major and minor components in coal ash by X-ray fluorescence spectrometry combined with melting method for sample preparation [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2018, 54(9): 1049-1053.

[17] 马克富. X射线荧光光谱法测定煤灰中常量元素的试验研究[J]. *煤质技术*, 2019(2): 32-35.

MA Ke-fu. Experimental study on determination of major elements in coal ash by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Goal Quality Technology*, 2019(2): 32-35.

[18] 白万里, 张莹莹, 寇帆. 压片制样-X射线荧光光谱法测定铝用石墨质阴极材料中14种元素[J]. *冶金分析*, 2019, 39(4): 45-52.

BAI Wan-li, ZHANG Ying-ying, KOU Fan. Determination of fourteen elements in graphitiferous cathode materials used for aluminum manufacturing by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(4): 45-52.

[19] 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 4633—2014 煤中氟的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

Determination of fluorine in coal by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet

LIU Lin, WANG Yong, ZENG Hui, SHI Zong-you

(Product Quality Supervision and Testing Institute of Panzhihua, National Quality Supervision and Testing Center of Vanadium and Titanium Products, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The rapid and accurate determination of fluorine content in coal has important significance for production control and investigation of distribution law of fluorine in coal in China. The samples were grinded to the particle size less than $74\ \mu\text{m}$. After edging with boric acid, the sample was prepared to pressed powder pellet at pressure of 35 t for 25 s. The matrix effect was corrected by the empirical coefficient method. The determination method of fluorine content in coal by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) with pressed powder pellet was established. The calibration curve was plotted using the certified reference materials of coal with different content of fluorine (the mass fraction was in range of 37-1496 mg/kg). The linear correlation coefficient of standard curve was 0.9998. The detection limit of method was 3 mg/kg. Three actual samples of coal with different content of fluorine were determined for ten times according to the experimental method. The average of found results was basically consistent with that obtained by high temperature combustion hydrolysis-fluoride ion selective electrode method in national standard method GB/T 4633-2014. The relative standard deviations (RSD, $n = 10$) were between 1.9% and 3.5%. The proposed method was applied for the determination of fluorine content in standard samples of coal, and the found result were basically consistent with the certified values.

Key words: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF); coal; fluorine; pressed powder pellet

《冶金分析》征稿启事

《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司和中国金属学会主办。本刊旨在动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等,适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等领域或部门的技术人员及大专院校师生阅读和参考。

《冶金分析》1981年创刊,2007年起改为月刊。据2018年版《中国科技期刊引证报告》(核心版),本刊2017年度影响因子为0.745。本刊是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,1994—2008年为美国工程信息公司EI数据库收录,自2009年起被ELSEVIER旗下的SCOPUS数据库收录,并为中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等国内知名数据库所收录。

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台,以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

1 征稿范围

冶金及材料化学成分分析测试技术与方法、冶金过程与环保检测、形态/状态分析、表面/界面及形貌分析等方面具有一定创新性、先进性的研究成果,实验室管理、标准物质研制、能力验证与质量控制方案的应用与创新,仪器设备的研制与技术改进,综述与评论等。

2 稿件篇幅

本刊研究与试验报告的印刷版一般为4~6页,约5000~6000字;综述与评论的印刷版一般为6~8页,不超过8000字。

3 来稿要求

稿件具有一定创新性,并且观点明确,数据准确、完整,文字精炼通顺,层次清晰,结构严谨。文题应简单明确,能反映和概括研究主要内容和特色,切忌过于笼统,避免使用副标题;题目及关键词不能用缩略语、商品名及分子式;标题、作者信息、摘要与关键词须与中文对应翻译为英文,置于全文后。

4 声明

为扩大大刊所载论文在国内外的学术影响,促进科技信息的广泛交流,本刊已同意国内外有关检索刊物、中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等摘引或转载本刊所登论文。凡投寄我刊稿件,本刊将视为已许可上述出版物引用。本刊所付稿酬已包括上述出版物稿酬。

衷心欢迎广大科技工作者踊跃来稿。

冶金分析编辑部

地址:北京市海淀区学院南路76号 邮编:100081

网址:<http://yjfx.chinamet.cn> E-mail:yjfx@analysis.org.cn

电话:010-62182398