

# X射线荧光法测定模拟固硫剂 及煤灰中的硫含量

周学军 王庆广 庄亚辉

(中国科学院生态环境研究中心)

## 摘 要

本文建立了一种快速测定模拟固硫剂或灰渣中硫含量的方法。线性响应范围为：1%—30%。测定相对误差在±10%之内。采用本法可一次测定样品中硫的各种形态的含量。

本文还建立了一种新的制样方法——涂膜法。较之常规的压片法，需要样品量只有十分之一。同时，改进了测量精度，扩大了测量范围。使利用X射线荧光法测定低含量硫(<0.1%)成为可能。

在燃煤过程中，煤中含有的硫氧化成  $SO_x$  而排入空气中，造成大气污染。于是，如何将燃烧过程中产生的  $SO_x$  吸收在固体或液体中，就成了解决这一问题的关键。这些吸收剂在固硫研究中，被称为固硫剂。

在固硫研究中，为了评价固硫剂的固硫效果，就要测定固硫后固硫剂中的硫含量及其价态。传统的化学法测定非常繁琐，而且对于低含量的测定有一定的困难。当大批试样有待于测定时，难于加快工作进度，用X射线荧光法，可以克服上述缺点。

## 实 验 部 分

### 1. 仪器

日本理学电机3070型全自动X射线荧光光谱仪；铑靶端窗X射线管；ASC-48自动样品交换器；数据微处理机（附光谱仪）；IBM-PC-XT微机；Retsch光谱研磨机；30T油压机。

### 2. 测试条件

见表1。

### 3. 样品制备

在固硫研究中，在模拟的燃烧条件下，固硫剂与烟气中的  $SO_x$  发生反应，生成硫酸盐、亚硫酸盐。由于固硫剂在固硫后将与煤灰一起收集，所以样品中有以下组分： $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$  等。因此，在制作工作曲线时，也需按相似的比例配制含有以上各背景组分的各种硫酸盐、亚硫酸盐等标准样品。

考虑到使该方法适用性更广泛, 针对样品量很少 (20mg), 或样品中硫含量很低 (<0.1%) 的情况, 建立了两套制样方法及相应的工作曲线。

(1) 涂膜法 选用透明塑胶带制成中间露出直径 20mm 园形带胶部分, 周围用硫酸纸覆盖在直径为 30mm 的园形片基。把样品研磨成很细的粉末 (300—400 目), 均匀地涂在胶纸上。控制每张膜上的样品量在 2.10—2.20mg 之间。这一点可通过超量涂膜、削薄等厚等重的方法达到。

(2) 压片法 将含硫样品 20mg 与 1980mg 硼酸混和并研磨均匀, 然后压制成直径为 26mm 的薄片进行测定。

#### 4 样品测定

对于常规样品 (含硫量在 1% 以上, 样品量大于 20mg, 可采用压片法进行测定; 对于含硫量低于 0.1% 或样品量少于 20mg 的样品, 则可采用涂膜法进行测定。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 工作曲线的绘制

准确称量 (感量 0.01mg) 含硫无机盐 (如  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等), 与模拟煤灰成分混匀, 制成一系列标准样品, 经过测量, 得到峰强度与浓度的对应关系, 用回归分析方法, 得到工作曲线。

在测定中发现, 谱线强度略微受与硫元素结合的金属离子的影响。为此, 对这些背景元素也进行了测定。经过修正, 消除了这些背景元素的影响。背景元素的测定条件见表 2。

表 2 背景元素测定条件

Table 2 Testing condition of the background elements

元素	谱线	管压(kV)	分析晶体	狭缝	探测器	峰值角度	测定时间(s)	背景角度	时间(s)	波高
		电流(mA)								
Ca	$K_{\alpha}$	50/40	PET	粗	F-P <sub>c</sub>	45.30	20	43.50	10	100—350
Na	$K_{\beta}$	50/40	TAP	粗	F-P <sub>g</sub>	55.30	10	56.70	10	100—350
Sr	$K_{\alpha}$	50/40	LiF <sub>2</sub>	粗	F-F <sub>c</sub>	35.82	20	37.00	20	100—350

此外, 为了消除基体的干扰, 采用经验系数法校正基体的影响, 基体校正方程如下<sup>[2]</sup>:

$$W_i = X_i (1 + K_i + \sum_j A_{ij} F_j) + \sum_j B_{ij} F_j + \sum_{jk} D_{ijk} F_j \cdot F_k + C_i$$

式中:  $W_i$ ——待测元素  $i$  的基体校正浓度;  $X_i$ ——待分析元素  $i$  的未校正浓度;  $F_{ij}, F_{ik}$ ——共存元素 ( $j, k$ ) 的含量或强度;  $K, A, B, C, D$ ——基体校正系数

表 1 X 射线荧光分析测定条件

Table 1 Testing condition of X-ray fluorescence spectrometry

分析元素	S	PHA*	100—400
分析线(2θ)	110.82°	探 测 器	P-FC气流正比计数器
背 景	111.50°	峰值计数时间(s)	60
管压(kV)/电流(mA)	50/40	背景计数时间(s)	10
分光晶体	Ge	光 路	真 空

\* PHA-脉冲高度分析器

经过计算机线性回归, 得到压片及涂膜两法的线性工作曲线 (见图1、图2)。

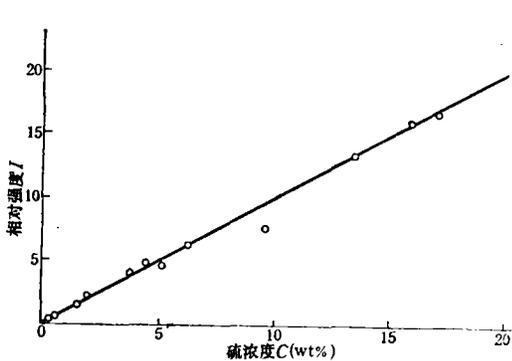


图 1 压片法工作曲线

Fig.1 Working curve of tableting method

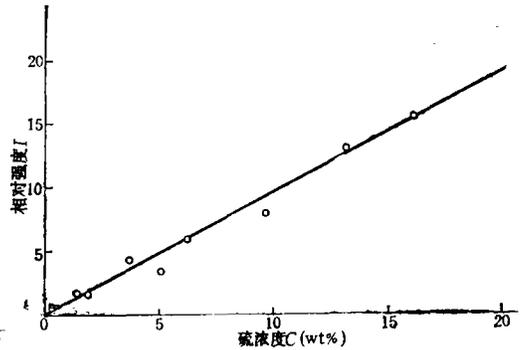


图 2 涂膜法工作曲线

Fig.2 Working curve of the coating method

工作曲线方程如下:

$$X = a + bI$$

式中:  $X$ —硫含量 (wt%),  $I$ —X射线强度,  $a, b$ —标准曲线常数。

## 2. 可靠性检验

为了检验该分析方法的可靠性, 配制了几个已知浓度的样品, 在相同条件下进行了测量, 得到的测定浓度结果与已知浓度相比较见表 3。

表 3 已知样品测定结果比较 (硫含量wt%)

Table 3 Comparison of two different methods for sulfur determination

压 片 法				涂 膜 法			
已 知	测 定	偏 差		已 知	测 定	偏 差	
		绝 对	相 对 (%)			绝 对	相 对 (%)
4.09	3.67	-0.42	-11	6.92	7.51	0.59	8.5
9.29	9.66	0.37	4.0	9.29	9.60	0.31	3.3
10.44	9.78	-0.66	-6.3	10.44	10.78	0.34	3.0
26.40	28.83	2.43	9.0	26.40	26.40	0	0

由于样品量很少, 所以称量误差对测定结果有较大影响; 此外, 20mg 的样品在 1980mg 的硼酸中, 保持高度的混匀是很困难的。而对于涂膜法来说, 外观看来已很均匀, 但实际微观的厚度不均, 表面平滑度不稳, 都可能引起一定的误差<sup>[1]</sup>。因此, 一般说来, 相对偏差在 ±10% 以内是正常的。

## 3. 灰样测定

为了进一步验证所建立的X射线荧光分析法的实用性, 对实际样品进行了测定, 同时还用化学法<sup>[3]</sup>和红外法<sup>[4]</sup>进行了测定, 作为对照 (见表 4)。

由该表可以看出,压片法的测定值普遍低于化学法的测定值。这可由样品的均匀性不够得到解释。实验结果表明:作为一种快速测定灰样中硫含量的方法,X射线荧光光谱法是能够达到一定精度要求而又比较简捷迅速的。

#### 4. 灰样中不同价态的硫

本仪器的双晶分析,可测定样品中不同价态的硫在总硫中所占的比例,结合上面的含量分析,可得到不同价态的硫在样品中的含量。同样,我们得到了一批实测数,表5为不同方法所得结果的比较。

结果表明:X射线荧光法与其它方法的测定结果是一致的。表中所列四个样都只有 $S^{4+}$ 、 $S^{6+}$ 两种价态,这与实际是相吻合的。由于计算误差,X射线荧光法结果中占总硫百分比的 $S^{4+}$ 、 $S^{6+}$ 值之和,不等于100%,是允许的。

## 结 语

1. 本法对于测定灰渣中硫含量的相对误差可控制在 $\pm 10\%$ 的范围内;测定时间从制样到出结果只需十分钟左右,这对于实际应用是非常有利的。

2. 采用本法,测定样品中硫的总量;同时,利用双晶分析,得到硫的价态之间的

表5 灰样中硫的价态测定结果

Table 5 The results of different valencies of sulfur in ash samples

方法	样品 结果	1		2		3		4	
		$S^{6+}$	$S^{4+}$	$S^{6+}$	$S^{4+}$	$S^{6+}$	$S^{4+}$	$S^{6+}$	$S^{4+}$
X射线 荧光法	占总硫(%)	48.7	48.6	80.7	20.2	83.9	16.7	78.2	23.0
	含量(wt%)	0.813	0.812	5.31	1.33	7.00	1.39	4.79	1.41
红外法	占总硫(%)	45	55	90	10	85	15	80	20
	含量(wt%)	0.85	1.04	6.35	0.71	8.14	1.44	5.98	1.49
化学法	占总硫(%)	51.9	48.1	81.2	18.8	85.1	14.9	75.2	24.8
	含量(wt%)	0.80	0.74	5.28	1.22	7.24	1.27	4.85	1.60

[注] X射线荧光法中总硫含量为压片法、涂膜法测定结果的平均值。

相对比例;经计算,即可测得样品中各种价态硫的浓度。

3. 不同于红外法按透射光谱进行测定,X射线荧光法利用反射光谱测定。这样,就克服了对样品透射性能的要求(如含炭黑较多的灰样),样品的适应性较红外法更广泛。

4. 由于红外法所使用的硫-氧键特征峰的波数与硅-氧键有较严重的重合,因而,灰样中含有的 $SiO_2$ ,就会对硫的测定造成干扰。而X射线荧光法则克服了这一缺点。

表4 不同方法测定实际样品结果对照  
(硫含量wt%)

Table 4 The results of real samples by using different testing methods (sulfur content, wt%)

测定 结果 方法	样品号	样品号			
		1	2	3	4
X射线 荧光法	压片	1.41	6.21	7.39	5.14
	涂膜	1.93	6.95	9.30	7.11
红外法		1.89	7.05	9.58	7.47
化学法		1.54	6.50	8.51	6.45

\* 化学法测定结果是三次样品测定平均值

5. 本研究中,为解决低浓度测定而建立的涂膜法经过检验,证明是可行的。而且在一定程度上较常规的压片法所取得的结果更好一些。

6. 从实验结果证明,制样精度直接影响到测定的精度。因此,如何提高制样精度是该法需要解决的问题。

双晶分析由戴昭华同志完成,在此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 清华大学分析教研组编, 1983. 现代仪器分析(下), 清华大学出版社
- [2] 黄衍初、王庆广, 1988. 环境化学, 7(4) 34—38
- [3] 环境污染分析方法(第一卷), 1987. 科学出版社, 北京
- [4] 李文等, 1987. 环境化学, 6(5) 43—47

1989年2月10日收到。

## DETERMINATION OF SULFUR CONTENT IN SIMULATED SULFUR SORBENTS OR COAL ASH BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

*Zhou Xuejun Wang Qingguang Zhuang Yahui*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

### ABSTRACT

A method of quick determination of sulfur content in simulated sulfur sorbents or coal ash was established. Its linear response range is 0.1—30%. Furthermore, it can simultaneously determine the concentrations of different valences of sulfur in the sorbents. A new method of sample preparation by membrane coating, which needs only one tenth of sample required by conventional pressing tablet method. The range of determination can be expanded to 0.001%.

This method has been used for the determination of sulfur in actual sorbents and coal ash with satisfactory results.