

高分辨双晶X射线荧光光谱 测定某些环境样品中硫的化学状态*

王庆广 戴昭华 黄衍初 张 琴

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文用高分辨双晶X射线荧光光谱仪分析了煤、植物叶、土壤等环境样品中硫的化学状态,同时参照有关方法,设计了较为适用的非线性最小二乘法谱线分离程序,部分样品测定结果与其它方法做了对照比较,其结果基本相近,证明本法是一种样品预处理简便、测定快速而又可靠的化学状态分析方法。

关键词: 高分辨双晶X射线荧光光谱, 煤, 植物叶, 土壤, 硫化学状态

我国是以燃煤为主要能源的国家,煤的燃烧施放出大量的硫化物而污染了环境,酸雨的形成与硫的氧化物污染有着直接关系。因此对环境样品中硫的化学状态分析,能为研究污染物的来源、迁移转化、归宿及生态环境效应等提供重要信息,具有实用意义。高分辨双晶X射线荧光光谱仪在化学状态分析方面的应用日益增多,它以样品预处理简便、测定快速而受到重视,且成为一种有效的化学状态分析方法。合志阳^[1,2]、伴丰等^[3]曾分别研究了煤、煤飞灰、焦炭和北京地区大气颗粒物样品中硫的化学状态。本文用日本理学高分辨双晶X射线荧光光谱仪测定了我国的一种煤和它在不同温度下烧成的煤灰;茶叶、桃叶、胡椒叶;以及同一剖面土壤等环境样品中硫的化学状态。同时对煤中添加固硫剂的煤灰部分样品进行了分析,其结果与红外法、化学法测定的结果基本相近。说明本法具有较好的可靠性。

实 验 部 分

1. 仪器及分析条件

日本理学高分辨双晶全自动X射线荧光光谱仪,端窗铑靶X射线管,ASC-48自动样品交换器, Retsch光谱研磨机, 30T手动油压机。分析测量条件详见表1。

2. 样品制备

对已知不同价态硫和未知样品均分别称取2g,在光谱研磨机上研磨至样品粒度达200目以下,混均后,在内径30mm钢模内加压10T成片,该片再用4g硼酸(特级纯),在内径40mm钢模内加压20T镶边,制成待测样片。

* 本工作是大型仪器功能开发资助项目。

表 1 高分辨双晶XRF分析条件
Table 1 Analytical conditions of
high resolution XRF

测定元素谱线	SK _α
X射线管工作管压	50kV
X射线管工作管流	40mA
光 路	真 空
测样面积(直径)	30mm
表 减	1/1
狭 缝	粗
晶 体	Ge(111) × 2 (2d = 6.5327 Å)
探 测 器	F-PC 流气正比计数器
扫描角度(2θ)	110°18'—111°18'
扫描步距	0.005°
每点扫描时间(s)	2
室 温	22.0—25.0℃

3. 计算机程序

由于本法在测定实际样品时, 所测定谱线常常是相互重叠在一起的, 要想知道样品中的化学形态, 就必须经过计算机对其谱图进行解析分离。这个计算机谱形分离程序是参照 Gohishi^[1] 非线性最小二乘法原理, 并根据需要, 而设计了适用于 IBM-AT 计算机的SULS 解析程序。其数学模式如下:

$$S(I) = \sum_i a_i R(I - b_i)$$

式中, $S(I)$: 为观察到的样品中各组份之和的观察谱; $R(I)$: 为标准谱位; a_i : 为 i 组分强度分布系数; b_i : 为 i 组分位置和能量系数。

由于 $S(I)$ 与 b_i 是非线性关系, 需要非线性最小二乘法估算 a_i 和 b_i 。

根据上述数学模式, 设计硫的化学状态分析用的计算机解谱程序。

结 果 与 讨 论

1. 不同价态硫的化学位移

硫能够以 S^0 , S^{2-} , S^{4+} 及 S^{6+} 多种化合价存在, 用高分辨双晶 X 射线荧光光谱分析环境样品中硫的各种价态时, 首先必须对单一组分的已知标准样分别测定, 以确定各价态谱峰化学位移的情况, 更主要的是为计算机解谱提供标准数据。为此准确测定各单组分标准样是方法可靠性的根本保证。本文选用光谱纯试剂硫酸钾、硫酸铜、亚硫酸钠和元素硫制成标准试样, 分别测定出各谱线能量位移图, 见图 1。

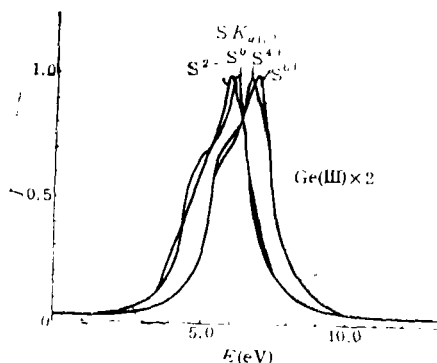


图 1 SK_α 不同价态能量位移
Fig.1 Shift of energy for SK_α in
different oxidation of sulfur

2. 可靠性

从图 1 可见, 每单组分标准的谱图不仅可清晰地分辨出来 $SK_{α1}$ 与 $SK_{α2}$ 线, 而且也能直接观察到各价态的谱峰位移。 S^0 , S^{2-} 与 S^{4+} , S^{6+} 之间的化学位移较大, 且较明显, S^0 与 S^{2-} 和 S^{4+} 与 S^{6+} 之间化学位移较小, 但基本上也能观察到。它们位移的大小与某价态差异有着直接关系。如 S^0 与 S^{6+} 之间价态差异较大, 它们之间的相对化学位移量也就比较大、比较明显。为了便于了解各种价态硫的化学位移量的大小, 以 S^{6+} 能量位置为“0”, 列出了各种价态相对 S^{6+} 的能量差, 见表 2。由于其它价态硫的能量均小于 S^{6+} , 其能量为负。

表 2 硫 的 化 学 位 移

Table 2 Chemical shift of S_K .

价 态	S^{2-}	S^0	S^{4+}	S^{6+}
相对 S^{6+} 的能数差(eV)	-1.32	-1.25	-0.42	0

上述单一价态硫的标准样品测定,各价态之间不同的化学位移,为多组分样品测定提供了可靠的依据。可实际环境样品中的硫,往往以两种或两种以上价态存在。对于这类样品的测定结果,数据的可靠性如何是方法能否成立的关键。为此,配制若干不同价态硫的样品,均为两组分以上,测定结果见表3。

表 3 已知样品硫的化学状态分析结果

Table 3 Analytical results of samples with known valence of sulfur

样 品	总 硫 wt(%)	S^{2-}			S^0			S^{4+}			S^{6+}		
		已知值 (%)	本法 (%)	相对误差 (%)	已知值 (%)	本法 (%)	相对误差 (%)	已知值 (%)	本法 (%)	相对误差 (%)	已知值 (%)	本法 (%)	相对误差 (%)
$S_{0.8}$	0.7656	—	—	—	78.38	80.68	2.9	—	—	—	21.63	24.78	14.6
$S_{0.5}$	0.5998	21.94	22.4	2.1	50.02	52.77	5.5	12.7	10.73	15.5	15.34	14.10	8.1
$S_{4.8}$	0.438	—	—	—	—	—	—	57.99	52.83	8.9	42.01	48.6	15.7

从表3的结果看,由于谱仪精度、测定条件、谱线解析均十分复杂,与通常的X射线荧光光谱法的元素测定有一定差异,因此对于个别价态硫的测定相对误差在15%左右,应该是允许的,其它大部分价态硫的测定结果与已知值基本相近,相对误差均在10%以下。

另外,用本法同时测定了添加固硫剂的煤灰样品,其测定结果与红外法、化学法测定的结果对照基本一致,表4是该样品中硫的化学状态分析结果。灰样中主要有 S^{6+} , S^{4+} 两种价态硫,此类煤灰中 S^{4+} 的存在是由于固硫剂的作用。当煤燃烧时,固硫剂阻止或减少 SO_x 的排放,而使大部分硫以 S^{6+} , S^{4+} 形态存积于灰样之中。

上述两样品分析结果分别与已知值或其它方法做了对照比较,结果是令人满意而又可信的,说明本法对环境样品中硫的化学状态分析具有较好的可靠性。

表 4 煤灰样中硫的化学状态分析结果(占总硫%)

Table 4 Analysis of chemical state of sulfur in coal fly ash

方法	样号 结 果	1*		2*		3*		4*	
		S^{6+}	S^{4+}	S^{6+}	S^{4+}	S^{6+}	S^{4+}	S^{6+}	S^{4+}
	本 法	48.7	48.6	80.7	20.2	83.9	16.7	78.2	23.0
	红 外 法	45	55	90	10	85	15	80	20
	化 学 法	51.9	48.1	81.2	18.8	85.1	14.9	75.2	24.8

3. 样品测定结果

用本法对环境样品中硫的化学状态分析结果,列于表5,以下分别对煤灰、植物叶和煤,以及一个剖面土壤的分析结果进行讨论。

(1) 煤灰 煤的燃烧过程异常复杂,因此,对于不同条件下烧成的煤灰样,其硫的

表 5 环境样品中硫的化学状态

Table 5 Chemical state of sulfur in environmental samples

样号	占总硫 (%)	S ²⁻	S ⁶⁺	总硫(wt, %)
煤灰01*(600℃)	32.7	77.3	3.15	
煤灰02*(800℃)	2.68	99.1	1.89	
煤灰04*(1200℃)	30.1	75.2	0.013	
煤灰822	27.5	73.1	—	
煤05*	91.8	9.2	1.25	
桃叶823	80.1	21.2	—	
茶叶845	72.6	30.9	0.222	
茶树叶856	61.8	34.0	0.315	
胡椒叶NOI	60.4	43.1	—	
兴土壤1A	52.4	50.4	0.01—0.1*	
兴土壤2A	52.7	53.0	0.01—0.1*	
兴土壤3B	45.8	56.2	0.01—0.1*	
聚土壤4C	42.4	61.8	0.01—0.1*	

* 注：为硫总量范围值，仅供参考

化学状态有什么变化是人们关心的问题之一，从表5中的煤灰分析结果可以看到，在不同温度下烧成的煤灰样，其硫的总量与化学成分均有一定差异。如600℃与1200℃煤灰样，虽然它们硫的化学状态相近，S²⁻占总硫30%左右，S⁶⁺占总硫70%左右，但其灰中总硫的量却不相同；600℃煤灰样由于燃烧温度低，燃烧不够完全，存积于灰中的硫总量高达3%以上，而1200℃煤灰中硫仅占0.01%。这是由于1200℃使煤中的硫酸盐分解，向外排放硫的同时，部分硫又以S²⁻余积在灰中。而800℃的灰样中S⁶⁺约占总硫97%以上，S²⁻仅占3%以下。其原因是煤在850℃燃烧时是SO₂吸收反应的最佳温度，向外施放硫化物相对减少，大部分以硫酸盐存积于灰中。

(2) 植物叶与煤 植物叶与煤中的硫，一般主要以有机态硫存在于样品中，按重量百分数计茶叶、茶树叶中的硫为0.2—0.3%，煤中的硫约占1—10%^[4]，从这些样品中硫的化学状态分析结果看，它们中的硫主要是S²⁻，约占总硫60—90%，按其S²⁻占总硫百分数高至低顺序是：煤→桃叶→茶叶→茶树叶→胡椒叶。S⁶⁺在这些样品中约占总硫的10—40%。

(3) 土壤 土壤样品中的硫从现有GSD, GSS, GSR三个系列标准样来看，一般仅占总样品重量的0.01—0.1%，对于总硫含量低于0.1%的样品，由于测定时谱线噪音干扰严重，而引起较大的分析误差，因此对土壤样品中硫的化学状态分析，样品中的总硫含量不应低于0.1%为宜。本文对同一剖面土壤样品中硫的化学状态分析，虽然不具有普遍的代表性，但也可观察到一些趋势，即同一剖面土壤中A层在植物根茎、叶作用下，其有机态硫比深层的要高一些。测定结果表明，A层S²⁻占总硫百分比要高于B层或C层。B层也高于C层。这与上述的分析是相符的。

结 论

1. 本法适用于环境样品如煤、煤灰、植物根、茎、叶及生物等样品硫的化学状态分析，分析结果具有较好的可靠性。对于总硫含量低于0.1%的样品，噪音干扰较大，尚需今后工作中深入研究。

2. 本法同样适用于类似煤中添加固硫剂成灰样品的硫化学状态分析，可为固硫效率、吸附、阻止SO₂的排放效果研究等提供可靠依据。

3. 为了进一步提高方法的准确度，减小由于不稳定价态硫的变化而引起的测量误

差。文中的样品制备方法, 有待改进。

4. 高分辨双晶X射线荧光光谱对环境样品中硫的化学状态分析, 由于其对样品预处理简便, 测定快速、可靠, 而成为一种有效的化学状态分析方法之一。

本工作得到刘静宜研究员的关心与指导, 在此谨致谢意!

参 考 文 献

- [1] Gohshi Y et al., 1975, Chemical State Analysis of Sulfur, Chromium and Tin by High Resolution X-Ray Spectrometry, *Adv. in X-Ray Anal.*, 18:406
- [2] 仲丰, 古谷圭一, 菊地正, 汪安璞, 黄衍初, 马慈光, 吴锦, 1985. 北京地区におはる大气粉じん中の硫黄の状態分析. 大气污染学会志, 20(6):470
- [3] Furuya K et al., 1983, State Analysis of Sulfur in Coal and Coal Fly Ash by Double-Crystal X-Ray Fluorescence Spectrometer, *Mikrom. Acta*, 2(3-4):263
- [4] Pigford R L, Sliger G, 1973, Process Design Develop., *Ind. Chem. Eng.*, 12:85

1991年2月4日收到.

CHEMICAL STATE ANALYSIS OF SULFUR IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY HIGH RESOLUTION X-RAY SPECTROMETRY

Wang Qingguang Dai Zhaohua Huang Yanchu Zhang Qin

(Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences,
Beijing, 100085)

ABSTRACT

Chemical state analysis of sulfur in environmental samples, such as coal, peach leaves, tea, soil et al., was studied by high resolution XRF. A computer program for resolution of spectral peak by the least square curve fitting method was used. Comparisons of the determination results for some samples with those obtained by other methods showed good agreements. It is demonstrated that the proposed method is an accurate, rapid and simple one.

Keywords: high resolution XRF, coal, peach leaves, soil tea, chemical state of sulfur