

X射线荧光光谱法测定除尘灰中砷、铅含量

范佳慧 周莉莉 朱春要 张珂

(江苏省(沙钢)钢铁研究院,江苏 张家港 215625)

摘要 以熔融制样法处理试料,采用X射线荧光光谱法对除尘灰中的有害元素砷、铅含量进行了测定,对样品的烧失温度进行了讨论,发现在950℃灼烧温度下灼烧2 h时除碳完全。砷和铅的相对标准偏差为0.15%和0.20%,测定结果与化学分析法、原子吸收光谱法等结果相吻合,方法制作工艺简单,分析速度快,样品可长期保存,还能满足其他元素的日常分析。

关键词 X射线荧光光谱法;熔融制样;除尘灰;砷;铅

中图分类号:O657.31;TH744.16

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)05-0015-04

Determination of Arsenic and Lead in Dust Ash by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation Technique

FAN Jiahui, ZHOU Lili, ZHU Chunyao, ZHANG Ke

(Institute of Research of Iron & Steel, Sha-steel/Jiangsu Province, Zhangjiagang, Jiangsu 215625, China)

Abstract The content of the harmful elements of arsenic and lead in the dust ash were determined by X-ray fluorescence spectroscopy with melt sample preparation. The ash temperature of the sample was discussed and it was found that the carbon was completely removed when burned at 950℃ for 2 h. The relative standard deviations of arsenic and lead are 0.15% and 0.20%, respectively. The results of determination are consistent with those of chemical analysis and atomic absorption spectrometry. The method has simple manufacturing process, fast analysis speed and long-term preservation of samples, and can meet the daily analysis of other elements.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; sample preparation by fusion; dusting ash; arsenic; lead

前言

钢铁企业每年在烧结、炼铁、炼钢过程中会产生大量除尘灰^[1]。虽然除尘灰可作为原料再次应用到烧结过程中,但有些未经处理的除尘灰所含有害元素会对烧结过程、高炉炼铁产生不利影响,且有害元

素易挥发,极易影响周边环境^[2]。铅、汞、铬、镉、类金属砷等5类重金属元素属于第一类污染物,除尘灰中的第一类重金属含量较高并且粉尘颗粒非常小,迁移概率大,所以除尘灰中的重金属治理问题已经是当今环境治理当中的一项不可忽视的问题。

目前,砷和铅元素的日常分析多参照铁矿石国

收稿日期:2019-08-05 **修回日期**:2019-09-16

作者简介:范佳慧,女,工程师,主要从事冶金分析工作。E-mail:597574731@qq.com

本文引用格式:范佳慧,周莉莉,朱春要,等. X射线荧光光谱法测定除尘灰中砷、铅含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(5):15-18.

FAN Jiahui, ZHOU Lili, ZHU Chunyao, et al. Determination of Arsenic and Lead in Dust Ash by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation Technique[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(5): 15-18.

家标准分析法^[3-4],元素需要独立分析,分析步骤复杂,消耗时间长,难以满足快速分析要求。张桂华等^[5]基于火焰原子吸收光谱法对除尘灰中的钾钠锌铅进行了检测,夏辉等^[6]采用电感耦合等离子体对除尘灰中的多种组分进行了检测,这些方法试样处理复杂,流程长。王德全等^[7]用粉末压片对高炉除尘灰中的钾铅锌砷元素进行了检测,但粉末压片不能很好地解决颗粒效应和矿物效应。因此,本实验利用熔融制样法对除尘灰中微量重金属元素砷铅进行了测定,该法制作工艺简单,样品可长期保存,分析速度快,结果准确可靠,可满足除尘灰中各种元素的常规分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司);Analymate-V8C 型高频熔样机(北京静远世纪科技有限责任公司);N31/H 箱式电阻炉(德国 Nabertherm 公司);FT101A 型电热鼓风干燥箱(镇江丰泰化验制样设备有限公司);XP204 万分之一天平(梅特勒-托利多公司);铂-黄坩埚($\omega(\text{Pt}):\omega(\text{Au})=95\%:5\%$)。分析元素测定条件见表 1。

表 1 分析元素测定条件

Table1 Test conditions for the determined elements						
元素	谱线	衰减器	晶体	探测器	2 θ 峰位/(°)	测量时间/s
As	K α	1/1	LiF1	SC	33.964	60
Pb	L $_{\beta 1}$	1/1	LiF1	SC	28.232	60

1.2 主要试剂

质量比为 2:1 的四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂(张家港市火炬分析仪器厂)、硝酸锂(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、溴化锂(国药集团化学试剂有限公司,化学纯)。

表 2 除尘灰样品的烧失系数

Table 2 Burning loss coefficient of dust sample					
样品	灼烧 2 h 后烧失系数 L_c				
	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1 000 °C
1# 污泥	0.644 0	0.637 2	0.633 2	0.628 7	结块,析出金属
2# 高炉灰	0.709 7	0.708 5	0.708 1	0.707 1	结块
3# 烧结灰	0.897 9	0.897 3	0.897 0	0.896 3	结块,烧焦
4# 转炉灰	0.944 3	0.944 1	0.943 4	0.940 9	结块,烧焦
5# 电炉灰	0.980 5	0.975 5	0.972 8	0.970 5	结块,烧焦

2.2 标准物质的选择

由于除尘灰无标准物质,而烧失后的除尘灰中各元素含量与铁矿石含量相近,且部分铁矿石标准样品中含有砷、铅元素。因此选用含砷、铅铁矿标准

1.3 样品制备

称取 1.0 g(精确至 0.001 g,质量为 m_1 ,g)除尘灰样品置于预先干燥并恒重的瓷舟(瓷舟质量为 m_2 ,g)中,均匀摊平,于马弗炉中灼烧 2 h,取出冷却至室温后称重(质量为 m_3 ,g),按式(1)得出烧失系数(Ash loss coefficient) L_c 。放入干燥器中待用。

$$L_c = 1 - \frac{m_1 + m_2 - m_3}{m_1} \times 100\%$$

称取 6.0 g(精确至 0.000 2 g)混合熔剂于铂-黄坩埚中,形成一个小凹槽,底下铺有混合熔剂,再称取试样 0.400 g(精确至 0.000 2 g)于凹槽中,将试样用混合熔剂覆盖,均匀滴加 1 mL 氧化剂硝酸锂溶液(300 g/L),12 滴脱模剂溴化锂溶液(400 g/L),置于高温干燥箱中 155 °C 干燥 10 min 后取出,将坩埚置于高频熔样机中,设置熔融条件为:650 °C 预氧化 3 min,1 050 °C 熔融 10 min。熔样完成后取出冷却,依次放入密闭塑料袋中贴上标签,于干燥箱中备用。用 X 射线荧光光谱仪测得的砷、铅含量(ω_{XRF})乘以烧失系数(L_c)为除尘灰样品中砷、铅元素的质量分数(ω)。

2 结果与讨论

2.1 除碳温度的选择

除尘灰中碳含量丰富,总量根据不同除尘灰类型,在 10%~50%之间分布,且碳含量高的试样,熔融时对铂-黄坩埚有严重的腐蚀效应,因此需要在制样前进行灼烧除碳处理。参照文献^[7-8],除碳温度选择 800、850、900、950、1 000 °C,不同温度下烧失系数见表 2。除尘灰在 950 °C 下灼烧 2 h 后,烧失系数趋于稳定,表明此时碳已灼烧完全,1 000 °C 时部分除尘灰样品有烧焦结块现象,且有金属析出现象,不能用于熔融制样。

样品 GSBH 30004-97、YSBC 14721-98、YSBC 14722-98、GBW010208、GBW 010209 等,使砷、铅含量具有一定浓度梯度和含量范围,标准样品中砷、铅含量见表 3。砷测定范围为 0.0011%~0.215%,铅

测定范围为 0.0004%~0.182%。标准物质在使用前于 100℃烘箱中烘干至恒重,放入干燥器中冷却并保存。标准样品的制备与样品制备相同。

表 3 标准样品中砷、铅含量

Table 3 Contents of arsenic and lead in standard samples

序号	标准样品编号	As 含量/%	Pb 含量/%
1	GSBH 30004-97	0.013	0.005 1
2	YSB14721-98	0.046	0.051
3	YSB14722-98	0.105	0.119
4	GBW010208	0.021	
5	GBW 010209	0.051	0.208
6	GSB 03-1805-2005	0.110	0.106
7	GSB03-2022-2006	0.001 1	0.000 8
8	GSB 03-2036-2006	0.059	0.028
9	GSB 03-2037-2006	0.215	0.182
10	GSB 03-2855-2012		
11	YSBC 11705-2008		0.000 4
12	GSBH 30003-97		0.012

2.3 熔剂与稀释比

制备熔融玻璃片所用的熔剂主要有 LiBO₂、Li₂B₄O₇、Li₂B₄O₇ 和 LiBO₂ 混合熔剂。除尘灰中含有 CaO、Na₂O 等碱性氧化物,使用 Li₂B₄O₇ 较合适;也有 SiO₂ 等酸性氧化物,使用 LiBO₂ 较合适。因此,混合熔剂能更好地熔解该实验样品。实验发现,使用 2 份 Li₂B₄O₇ 和 1 份 LiBO₂ 的混合熔剂能制成高质量的玻璃片。

砷、铅为除尘灰中的微量元素,荧光强度较弱;然而一些主元素属于重元素,在熔片时不易摇匀,因此需确定合适的熔剂与样品的比例。实验发现,试样与混合熔剂的稀释比为 1:15 时,样品能氧化完全,制得的熔片均匀纯净。

表 4 精密度实验

Table 4 Precision test(n=10)

/%

元素	测试值					平均值	标准偏差	相对标准偏差
As	0.050 2	0.060 5	0.057 2	0.042 1	0.056 3	0.048 6	0.007 21	0.15
	0.047 6	0.043 2	0.046 3	0.041 3	0.040 9			
Pb	0.182	0.112	0.135	0.101	0.145	0.132	0.026 9	0.20
	0.166	0.122	0.136	0.127	0.098			

2.8 与其他方法比对实验

选取 4 种不同除尘灰样品,按实验方法测得砷、铅含量。不同方法的比较参照铁矿石的国家标准方法。其中砷含量采用原子吸收光谱法,铅含量采用分光光度法,测定值基本一致。

2.4 氧化剂与脱模剂的选择

由金属离子与硝酸根离子形成的硝酸氧化物常作为氧化剂,其中 LiNO₃ 的氧化效率最高,且分解产物 Li₂O 对后续测定实验无干扰,因此选择 LiNO₃ 作为氧化剂。LiNO₃ 易潮解,为了避免每次称重,配制成 300 g/L 的溶液备用。

NH₄I、LiBr 为常用的脱模剂,NH₄I 的挥发性高,加入后损失快,脱模效果差。LiBr 在高温条件下保存时间长,能制得理想的熔片。为了减少 Br 元素对样品中其他元素的影响,需保证每次加入的量一致。LiBr 溶解性高,因此,配制成 400 g/L 的溶液用于制备玻璃片。

2.5 分析线的选择

除尘灰中铅和砷的含量都较低,因此选择强度较高的 K_α 线作为分析线。由于 Pb 的 L_α 谱线与 As 的 K_α 谱线波长相近,存在叠谱效应,所以 Pb 采用 L_β,As 采用 K_α 作为分析线。

2.6 基体效应及校准曲线

利用含砷、铅铁矿标准样品建立的一次线性模型直接回归校准曲线。由于铅对砷有重叠校正,校正系数为-0.147。砷的线性范围在 0.010%~0.20%,相关系数为 0.997 1。铅的线性范围在 0.010%~0.21%,相关系数为 0.999 2。

2.7 方法精密度实验

为验证该方法的精密度,取除尘灰试样 1,按照熔融方法制得样品,循环测定,在校准曲线上对砷、铅成分进行分析,计算其平均值,标准偏差和相对标准偏差,结果见表 4。10 次测定结果的 RSD 均小于 0.05%,说明该方法的重复性好。

3 结论

熔融制样制得的样品是非晶态共熔体,可以消除样品的颗粒效应和矿物效应,从而提高测定结果的准确度。X 射线荧光光谱法建立的校准曲线能很好地满足日常快速测定要求,可以适用于大批量样品测定。

表 5 不同方法分析结果比对

Table 5 Comparison of analysis results by different methods

样品编号	方法	As 测定值/%	Pb 测定值/%
5# 炉二次除尘灰	XRF	0.048 0	0.005 0
	国标法	0.046 6	0.005 3
9# 炉布袋除尘灰	XRF	0.054 7	0.262
	国标法	0.055 4	0.250
800 高炉污泥	XRF	0.021 7	0.101
	国标法	0.021 9	0.093
3# 小高炉二次除尘灰	XRF	0.085 6	0.102
	国标法	0.085 2	0.110

参考文献

[1]徐辉,苑兴庭,王晓鸣.高炉喷吹除尘灰的研究[J].钢铁,2008,43(9):91-94.
XU Hui, YUAN Xingting, WANG Xiaoming. Study on dust removal by blast furnace injection [J]. Iron and Steel,2008,43(9):91-94.

[2]郝培军.天铁除尘灰有害元素分析和控制[J].天津冶金,2013(6):61-64.
HAO Peijun. Analysis and control of harmful elements in tiantie dust[J]. Tianjin Metallurgy,2013(6):61-64.

[3]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.铁矿石铅含量的测定-双硫脲光度法测定铅量:GB/T6730.42—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of lead content in iron ore-dithizone spectrophotometric method for the determination of lead content: GB/T 6730. 42 — 2017 [S]. Beijing: Standards Press of China,2017.

[4]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.铁矿石砷

含量的测定-砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法:GB/T6730.45—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of arsenic content in iron ore-hydrogen arsenide separation-arsenic molybdenum blue spectrophotometry: GB/T6730. 45 — 2016 [S]. Beijing: Standards Press of China,2017.

[5]张桂华,李传伟.火焰原子吸收光谱法测定除尘灰中的钾钠锌铅[J].冶金分析,2009,29(12):66-68.
ZHANG Guihua, LI Chuanwei. Determination of potassium, sodium, zinc and lead in dust removal dust by flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2009,29(12):66-68.

[6]夏辉,王小强,何沙白.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高碳除尘灰中11种元素[J].冶金分析,2016,36(3):44-48.
XIA Hui, WANG Xiaoqiang, HE Shabai. Determination of eleven elements in high carbon dust by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2016,36(3):44-48.

[7]王德全,于青.粉末压片-X射线荧光光谱法测定高炉除尘灰中钾铅锌砷[J].冶金分析,2014,34(9):34-38.
WANG Dequan, YU Qing. Determination of potassium, lead, zinc and arsenic in blast furnace dust by X-ray fluorescence spectrometry with power compression [J]. Metallurgical Analysis,2014,34(9):34-38.

[8]蒋薇.X荧光光谱法测定除尘灰成分的实验研究[J].山东冶金,2009,31(5):146-147.
JIANG Wei. Experimental research on determination of dust components by x-ray fluorescence spectroscopy [J]. Shandong Metallurgy,2009,31(5):146-147.