

# X 射线荧光分析方法测量煤矸石中钙元素含量

## X-ray Fluorescence Analysis Method for Measuring the Content of Calcium in Coal Gangue

赵永生 钟丁生 郑茜

Yongsheng Zhao Dingsheng Zhong Qian Zheng

成都理工大学工程技术学院, 中国·四川 乐山 614000

The Engineering and Technical College of Chengdu University of Technology, Leshan, Sichuan, 614000, China

**【摘要】**煤矸石是煤矿开采过程中产生的副产物。论文采用 X 射线荧光分析技术,用增量法进行基体效应的校正,测量了某商品煤矸石粉末中钙元素的含量,该样品中钙元素的含量约为 1.6%,该含量与中国煤矸石中钙元素的平均含量相当,采用作图法验证了实验结果的正确性<sup>[1]</sup>。

**【Abstract】**Gangue is a by-product of coal mining. In this paper, X-ray fluorescence analysis technology was used to calibrate the matrix effect with the incremental method. The content of calcium in a commercial coal gangue powder was measured. The content of calcium in the sample was about 1.6%, whose content is equivalent to the average content of calcium in China's coal gangue, and the correctness of the experimental results is verified by the plot method<sup>[1]</sup>.

**【关键词】**X 射线荧光分析;煤矸石;钙;增量法;基体效应

**【Keywords】**X-ray fluorescence analysis; coal gangue; calcium; incremental method; matrix effect

**【DOI】**<http://dx.doi.org/10.26549/gcjsygl.v2i7.906>

## 1 引言

煤矸石是煤矿开采中的副产物,中国排放量最大的工业废渣之一。煤矸石通常呈黑灰色,含碳量约为 20%~30%。煤矸石主要由碳质、泥质和砂质页岩混合组成,少量煤矸石中还含有腐殖酸的物质。煤矿开采过程中,大量煤矸石堆积不仅占用土地,而且可能因为长期暴露于环境中而析出重金属,产生严重的环境污染,因此煤矸石的综合利用是解决煤矸石出路的主要方式。当前,煤矸石综合利用主要包括制水泥、轻骨料、陶瓷等<sup>[1]</sup>。不管采用什么运用,其都与其化学组成有关。因此测量其化学元素组成,有利于提高煤矸石综合利用的针对性,尤其是煤矸石主要用于建筑材料,而建筑材料均与钙含量要求有关。X 射线荧光分析方法是一种快速无损分析技术,广泛应用于建筑材料、矿产勘探、工业生产等领域。因此,本文采用 X 射线荧光方法测量煤矸石中钙元素的含量。

## 2 X 射线荧光分析方法的基本原理

X 射线荧光分析是以一定能量的初级射线轰击样品,样品原子的内层电子吸收能量后电离为自由电子,从而产生电子空位,高能级的电子会立即填补这一空位并以电磁辐射的方式发射能量,即特征 X 射线,或称 X 射线荧光,X 射线荧光的产生过程如图 1 所示<sup>[2]</sup>。采用 WDXRF 或 EDXRF 测量这些特征 X 射线的波长或能量,从而定性分析样品中各元素的种类;由测定的特征 X 射线强度,定量分析样品中各元素的含量。

但是荧光的强度并不一定和样品待测元素的含量成正比,这主要是由于样品中待测元素和非待测元素均对初级射线及荧光都会产生吸收,致使样品待测元素的含量与荧光强度不成正比,这一现象被称为基体效应。引起基体效应的主要因素有吸收增强效应、非均匀效应、表面效应、化学价态效应等。基体效应实验校正方法有工作曲线法、稀释法、内标法、特散比法及增量法等。但是增量法不依赖于其他标准,只要能准确称量原样和所选用的化学试剂,就可以开展工作,因此本文采用增量法校正基体效应来测量煤矸石中钙元素含量<sup>[3-4]</sup>。

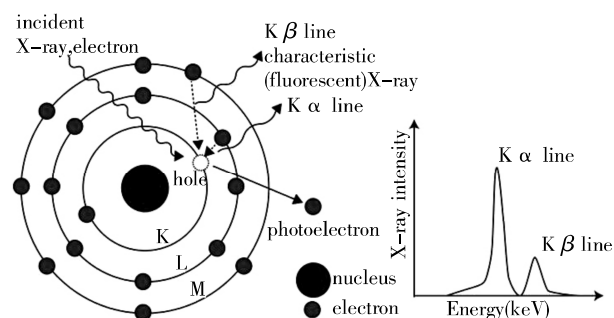


图 1 X 射线荧光产生的示意图

增量法的基本原理是在待测样品中,定量加入少量含有待测元素的化学试剂,使之在基体组成基本不变的情况下,获得一可定量计算的含量增量。在同一装置上测定原样和增量样中待测元素 X 射线荧光计数率,由于原样和增量样的基体组成基本相同,因而可以认为荧光强度—含量之间保持线性关系,并求取其计数率增量,从而求出待测元素的含量<sup>[5]</sup>。

其测量过程通常为：取  $a\text{ g}$  含量为  $W_x$  未知的待测样品，定量加入  $b\text{ g}$  待测元素纯化学试剂，并且  $a$  远大于  $b$ ，将增量样品混合均匀，其中含量  $W_{x+b}$  为待测样品中待测元素含量与化合物中待测元素含量的加权平均值：

$$W_{x+b} = \frac{aW_x + W_b}{a+b} \quad (\text{式 1-1})$$

由于  $a$  远大于  $b$ ，即加入量很小，原样和增量样的基体组成基本相同。因而荧光强度  $I_x$  与  $W_x$  的线性关系没有发生变化，即：

$$\frac{W_x}{I_x} = \frac{W_{x+b}}{I_{x+b}} \quad (\text{式 1-2})$$

最后化简得：

$$W_x = \frac{\beta W_b \cdot b}{I_{x+b} - \alpha I_x} \quad (\text{式 1-3})$$

其中， $\alpha = \frac{a}{a+b}$ ； $\beta = \frac{b}{a+b}$ ， $I_x$  和  $I_{x+b}$  是在同一装置上测定的原样和增量样的待测元素 X 射线荧光计数率。

### 3 试样的制备

样品来自网购商品煤矸石，样品为粉末状，将煤矸石粉末清理，筛选，去除较大颗粒，使样品粒度均匀。将筛选好的煤矸石粉未用托盘天平准确称量，共称量 5 组，并标记为 1#、2#、3#、4#、5#。用分析天平准确称量一定量的  $\text{CaCO}_3$  粉末试剂分别加入到 2~5 样品中，并仔细研磨至混合均匀。然后转入到测量杯中并充分均匀压实，所加入试剂的量如表 1 所示。

表 1 原样量和  $\text{CaCO}_3$  试剂添加量

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
称取煤矸石量(g)	30	30	30	30	30
加入碳酸钙量(g)	0	0.31	0.54	0.73	1.04

### 4 试样的测量

测量仪器采用实验室自己组装的 X 射线荧光分析仪，其中放射源为  $^{238}\text{Pu}$ ，探测器为 Si-Pin 半导体探测器。测量谱图如下图所示。

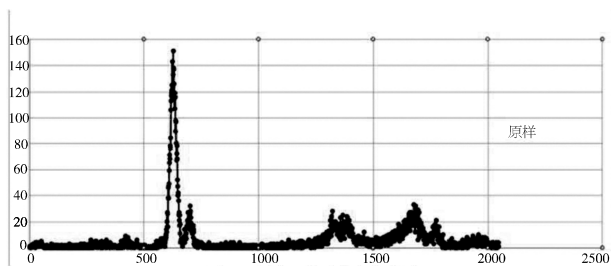


图 2 试样 X 射线荧光能谱图

通过能量刻度，准确找到钙元素所在的道址区间，然后读出该区间的净计数，每个试样均多次反复测量，其结果如下表所示。

表 2 试样钙元素峰位净计数统计表

测量次数	1#	2#	3#	4#	5#
1	226	263	347	406	437
2	229	302	314	384	405
3	256	303	300	362	432
4	241	347	343	407	415
5	249	320	337	382	453
6	262	294	326	373	429
7	216	318	337	358	413
8	228	305	333	392	407
9	246	311	325	402	426
平均值	239.2	307	329.1	385.1	424.1

### 5 结果分析

根据表 2 的数据，共计 4 个增量样（即 2#~5#），根据增量法计算的基本公式（式 1-3），计算结果如下表（表 3）所示。

表 3 利用增量法计算  $W_x$

测量次数	$\alpha$	$\beta$	$I_{x+b}$	$W_x$
1	0.9898	0.0102	307	0.01389
2	0.9823	0.0177	329.1	0.01799
3	0.9762	0.0238	385.1	0.01502
4	0.9665	0.0335	424.1	0.01662
平均值	0.9787	0.0213	361.325	0.01602

由表 3 可知，由 4 组增量样得到煤矸石中钙元素的平均含量约为 1.60%。但是第一次和第二次的增量样与平均值偏差较大，这可能是由于所加入的试剂量少，从而造成较大的统计误差的原因。该实验结果与中国煤矸石中  $\text{CaO}$  的平均含量 0.4~2.3% 是一致的<sup>[1]</sup>。

为进一步验证该结果的正确性，采用作图法对实验结果进行验证。增量法的公式可改写为：

$$W_x = \frac{\beta W_b}{I_{x+b} - \alpha I_x} \cdot I_x \quad (\text{式 4-1})$$

$I_x$  和  $W_x$  之间的正比关系又与  $\beta W_b / (I_{x+b} - \alpha I_x)$  成正比，即为：

$$\frac{W_x}{I_x} = \frac{\beta W_b}{I_{x+b} - \alpha I_x} \quad (\text{式 4-2})$$

由于所加试剂的量远小于样品本身的质量，即  $\alpha \approx 1$

$$\text{式 4-2 可改写为：} \frac{W_x}{I_x} = \frac{\beta W_b}{I_{x+b} - I_x} \quad (\text{式 4-3})$$

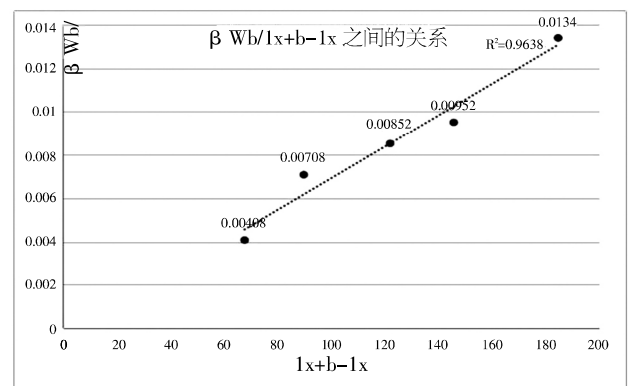


图 3  $\beta W_b / (I_{x+b} - I_x)$  之间的线性关系图

(下转第 354 页)

数据控制为基准进行了详细的分析。整个分析结果显示,在数据的精准度控制中,GS166各点内的数据在带入到坐标轴后其对应的数据坐标X、Y、Z轴内的差值最大达到了2.75cm,而最小的数据差值为0.9mm。将得出的坐标数据带入到国家大地坐标2000中得出整个数据的精准度控制CS16、GT12和SS55三点坐标的平差控制的数据精准度对比中的位差分别为0.1mm、0.3mm、0.5mm。这说明在整个工程控制网建设中,借助GNSS在线数据处理系统,将该区域内的数据精准度控制处理得出的数据精准性具有明显的提升,并且其数据的精准性控制和现实数据的处理中都有了明显的提升。表示数据精准性在GNSS在线数据处理系统的应用下得到了明显的改善,将其和现实的数据应用符合整体的工程数据建设控制需求。

## 5 结语

综上所述,在当前工程控制网建设中,需要按照GNSS在线数据处理系统中的技术进行对应的控制网建设处理,同时在进行控制网建设中,将数据建设精度控制和具体的工程控制结合,保障在数据的精度控制结合中,能够发挥出整体技术应用控制能力。实现了整个工程控制网建设管理能力提升,并

且在整个工程控制网建设管理中,需要结合具体的设计方案,将整个工程控制网中的GNSS在线数据处理系统应用进行了全面的分析。通过论文的研究和分析,对GNSS在线数据处理系统在工程控制网中的应用与分析,从工程控制网建设中的精度控制和坐标转换控制两方面进行了分析,并且结合具体的工程控制网建设要点处理,对整体的工程控制网建设数据控制做出了分析转化,能够为工程控制网数据建设的精准度提升奠定基础。

### 参考文献

- [1]黄磊.工程控制网中GNSS在线数据处理系统的应用探讨[J].读天下,2016,22(19):123-125.
- [2]袁兴明,马鑫程,孙玉强.GNSS系统在桥梁施工控制中的应用分析[J].测绘与空间地理信息,2017,40(5):220-221.
- [3]李祖锋,尚海兴,冯宝平.大型风电场GNSS工程测量控制网数据处理[J].西北水电,2016,36(2):19-23.
- [4]吴恒友.黔中水利枢纽一期工程GNSS施工控制网测设[C].卫星导航定位与北斗系统应用2016——星北斗位联世界,2016.
- [5]朱龙元.采用南方GNSS数据处理软件进行独立网平差方法探讨[J].江西测绘,2016,25(1):10-12.

(上接第351页)

即以 $\beta Wb/(t_x+b-t_x)$ 为工作曲线的斜率,计算 $t_x$ 所对应的 $W_x$ 值。对所测数据作图,如图3所示。由图3可知,线性相关度为 $(R^2)0.9638$ ,表示较好的线性关系,即本次实验所测数据具有较高的可靠性。

## 6 结语

X射线荧光分析方法是一种对样品无损的快速分析方法,但因基体效应的存在,具体实验操作过程中需要采用不同的基体效应校正方法予以克服基体效应的影响。增量法不依赖于其他标准样品,只要能准确称量原样和所选用的化学试剂,就可以开展工作,特别适用于难以配制标准样品,或完全未知的样品,具有重要的实际应用意义。

### 参考文献

- [1]张勇.煤矸石综合利用现状及技术研究[J].山东煤炭科技,2013(3):51-52.
- [2]K.N. Yu, Z.L.L. Yeung, L.Y.L. Lee et al. Determination of multi-element profiles of soil using energy dispersive X-ray fluorescence (ED XRF). Applied Radiation and Isotopes 57(2002)279-284.
- [3]曹慧君.X射线荧光光谱法测定铜矿石主成分和铝土矿的生物冶金研究[D].长沙:中南大学,2010.5.
- [4]喻东.XRF分析技术在铁矿石品质检测中的应用研究[D].成都:成都理工大学,2010.6.
- [5]曹利国,李泰华,张丽娇.核分析技术[M].成都:成都理工大学工程技术学院,2008.6.