



便携式 XRF 测定飞灰中 20 种元素含量的方法及影响因素

高盈盈¹, 白松春^{2,✉}, 胡红云², 任东³, 黄永达², 董璐², 姚洪²

1. 华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430000; 2. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430000;

3. 三峡大学计算机与信息学院, 宜昌 443002

摘 要 垃圾焚烧会产生大量的飞灰, 飞灰中含有大量的重金属且浸出毒性高, 对周边环境及人群产生了极大的危害。目前常用的飞灰元素分析方法需复杂的前处理及较长的检测时间, 无法满足无害化处置过程中对飞灰的及时检测以及药剂用量的精确指导。便携式 XRF 光谱分析仪具有无需前处理、测量快速、多元素同时分析等优点。因此, 本研究采用便携式 XRF 测定飞灰中 20 种元素含量的方法, 并对该分析方法的线性范围、精密度和准确度进行了考察, 同时, 还探索了影响数据准确度的关键因素(真空度、测量膜种类、是否研磨和烘干)。实验表明, 相对标准偏差(RSD)为 0.03%~7.58%, 相对误差(RE)均在 $\pm 20\%$ 范围内, 方法具备较好的重现性、准确度和精密性; 真空度和测量膜种类的选择会影响 XRF 的能。研究结果可为飞灰中元素的快速监测和评价提供建议和参考依据。

关键词 飞灰; 元素; 便携式 XRF 光谱分析仪; 快速检测

城市生活垃圾焚烧后会产生大量的飞灰, 垃圾焚烧飞灰中含有铅、镉、铬、锌和铜等重金属且浸出毒性高, 被我国《国家危险废物名录》明确列为危险废物(HW18)^[1]。飞灰中的污染物若不经妥善处理会在特定条件下浸出, 对周边土壤和水体造成污染, 严重危害人体和动植物健康^[2]。固化/稳定化处理是飞灰普遍采用的预处理方式^[3], 通过添加固化剂和稳定剂等化学物质, 将飞灰转化为稳定的固体物质, 以防止其释放有害物质。随着飞灰的产量日益剧增, 以及化学螯合药剂的不合理使用和添加量不足的情况, 导致固化/稳定处理后飞灰在后续处置中存在生态环境的风险^[2]。因此, 快速检测飞灰的成分和污染物含量, 并根据检测结果采取相应的处理措施和药剂用量指导, 对于保护生态环境和人体健康至关重要。

实验室现有常用的飞灰元素含量检测手段为电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[4-5]、微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)^[6]、离子色谱(IC)^[7-8]等。传统实验室方法具有高准确度和良好的精密性, 但普遍存在前处理过程复杂繁琐^[9], 耗材多、耗时较长等缺点^[10], 通常更适用于某些特定元素的分析, 不能同时分析多种元素。样品使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和微波等离子体原子发射光谱仪(MP-AES)进行检测前要进行消解处理^[6,11], 消解过程操作复杂且耗时长^[12]; 离子色谱分析在进行之前需要将样品转化为液体形式^[13], 以便进一步分离和检测。此外, 离子色谱仪只能选择测量阳离子^[14]或阴离子^[15], 而不能进行同时检测, 且分析时间较长。目前常用的分析方法需复杂的前处理及较长的检测时间, 无法满足无害化处置过程中对飞灰的及时检测。因此, 有必要开发一种快速、简便的飞灰中元素定性定量的分析方法。

X 射线荧光光谱分析方法(XRF)是一种便携、无损、快速的分析方法。便携式 XRF 可以进行实地分析, 不需要对样品进行化学处理或稀释, 因此可以在不破坏样品的情况下进行快速分析。相对于实验室型 WDXRF 在测试前需要进行压片处理^[16], 便携式 XRF 操作简单且可以在较短的时间内完成分析, 更快地提供分析结果, 节省实验时间^[17]。同时, XRF 可用于固体^[18]、液体^[19]和气体^[20]样品的分析, 且一次检测同时获取从轻元素到重元素的多种元素^[21], 适用不同行业和领域的研究和应用, 如土壤检测^[21-23]、地质勘探^[24]、

收稿日期: 2023-12-05 录用日期: 2024-02-04

基金项目: 深圳市科技计划项目(JCYJ20220818103609020)

第一作者: 高盈盈(2002—), 女, 本科在读, 研究方向为灰渣高精度检测与资源化利用, yingyinggao@hust.edu.cn ✉通信作者: 白松春(1985—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为固体废弃物热转化及污染物迁移控制、灰渣资源化利用、熔融盐热处理技术, 2022612368@hust.edu.cn

考古^[25]、医疗^[26]等。然而,目前便携式 XRF 测定飞灰中的元素方面研究较少。便携式 XRF 通常体积小、重量轻,方便随身携带至飞灰所在场所进行检测分析,且可在短时间内完成多种元素的定性定量的分析,因此,开发一种采用便携式 XRF 检测飞灰中的多种元素是非常有必要的。本研究所采用的是便携式 XRF 光谱分析仪,该仪器具有 1 μm 石墨窗窗口,SharpBeam™前端几何形状,采用 CUBE™技术的大面积硅漂移探测器(SDD),极大提高了计数率和测量的灵敏度。可同时检测 Mg、Al、Zn、Cu、Ni、Mn、Ca、Si、S、P 等 48 种元素,并可以实时显示分析数据和图谱。在本研究工作中,通过采集多种飞灰,并以 WD-XRF 所获取的结果作为对照,对便携式 XRF 进行背景扣除、特征谱线的选择和标准曲线的建立,并进行在线计算,直接获取检测飞灰的浓度信息,从而满足飞灰实时、准确、高精度的定性定量快速检测要求。

1 实验

1.1 实验仪器

便携式 XRF 光谱分析仪(Bruker, Tracer 5 g); WD-XRF 波长色散型 X 射线荧光光谱仪(Shimadzu, XRF-1800); 便携式真空泵(Bruker); 电热鼓风干燥箱(泰斯特工厂, 101-1D); 鼓风干燥箱(上海精宏, DHG-9070A)。

1.2 样品处理与测试分析

样品采集自城市生活垃圾焚烧电厂,共采集了 28 组垃圾焚烧飞灰。将获得的样品置于密封袋内备用。为了保证定量的准确度,利用便携式 XRF 测量时,需将飞灰样品装入样品杯中,压实并抹平,保持样品的厚度在 1 cm 左右,沿杯口覆上聚丙烯薄膜并套上样品环。将便携式 XRF 固定,将网格式真空窗安装在 XRF 探测器前,并将便携式真空泵连接在 XRF 上并抽气,在几分钟内达到小于 3×10^{-3} bar 的真空,并在整个实验过程中保持。设定每次快速测定时间为 70 s,其中第一阶段激发电压为 45 kV,检测时间为 20 s;第二阶段激发电压为 30 kV,检测时间为 20 s;第三阶段激发电压为 15 kV,检测时间为 30 s,最后对处理好的样品进行分析。

2 结果与分析

2.1 分析方法的建立

2.1.1 背景噪音的确定

XRF 原理是 X 射线激发飞灰中元素的电子,电子跃迁过程产生能量差,能量差以 X 射线的形式释放。由于每种元素的 X 射线能量是固有的即每个元素都有其特征谱线,故可通过测定 X 射线的能量来确定元素的种类。X 射线荧光强度(光子数)与元素含量之间成正相关,故可通过 X 射线强度来确定元素的浓度。

通常以浓度 C_i 为横坐标,强度 R_i 为纵坐标,其数学表达式如式(1)所示。

$$C_i = E_i R_i + D_i \quad (1)$$

式中: E_i 和 D_i 分别代表曲线的斜率和截距,为常数; E_i 的倒数是方法的灵敏度; C_i 是待测元素的浓度; R_i 是待测元素的净强度。

在 X 射线荧光光谱分析中,存在一定的谱线干扰。因此,在实际测量过程中,必须对谱线干扰进行校正,以获取待测元素的净强度,即已扣除背景和干扰谱线后的强度,从而保证测量的准确性。

背景信号通常包括仪器本底噪声、散射辐射和碎屑辐射等。为了准确测量样品的荧光峰信号,背景信号需要进行扣除,计算公式见(2)。

$$R_{i\text{净}} = R_{i(p)} - R_{i(b)} \quad (2)$$

式中: $R_{i(p)}$ 为总的荧光峰强度; $R_{i(b)}$ 为背景信号强度; $R_{i\text{净}}$ 为扣除背景后的荧光峰的净强度。

2.1.2 特征谱线的选择

元素的特征谱线一般有 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 、 $L\alpha$ 、 $L\beta$ 和 $M\alpha$ 可供选择,通常原子序数小于 55 的元素用 K 系线,大于 55 的元素用 L 系线,有时亦选用 M 系线,其中, K 系线灵敏度最高。飞灰中元素 $K\alpha$ 和 $L\alpha$ 的能量值如表 1 所示。根据表 1 中的能量,元素 Mg 至 Zr 选取 $K\alpha$ 线作为特征谱线,Sn 至 Pb 采用 $L\alpha$ 线作为特征谱线,根据其能量对元素进行定性分析,具体见表 2。

表 1 飞灰中元素 K α 和 L α 系线的能量值Table 1 Energy values of K α and L α series lines for elements in fly ash

元素	K α 能量/keV	L α 能量/keV	元素	K α 能量/keV	L α 能量/keV
Mg	1.254	—	Mn	5.9	0.637
Al	1.486	—	Fe	6.405	0.705
Si	1.74	—	Ni	7.48	0.849
P	2.01	—	Cu	8.046	0.928
S	2.309	—	Zn	8.637	1.012
Cl	2.622	—	Sr	14.165	1.806
K	3.314	—	Zr	15.775	2.044
Ca	3.692	0.341	Sn	25.271	3.444
Ti	4.512	0.425	Ba	32.194	4.466
Cr	5.415	0.572	Pb	—	10.551

表 2 飞灰中元素特征谱线的选取

Table 2 Selection of characteristic spectral lines for elements in fly ash

元素	特征谱线	元素	特征谱线
Mg	K α	Mn	K α
Al	K α	Fe	K α
Si	K α	Ni	K α
P	K α	Cu	K α
S	K α	Zn	K α
Cl	K α	Sr	K α
K	K α	Zr	K α
Ca	K α	Sn	K α
Ti	K α	Ba	L α
Cr	K α	Pb	L α

2.1.3 分析方法的构建

在 XRF 谱图中,不同元素的谱峰可能会部分或完全重叠,如 Pb L α 和 As K α 谱线几乎重叠,这会导致定量分析结果的误差。但由表 1 和表 2 可知,飞灰中的 20 种待测元素所选谱线并无重叠情况,故无需考虑干扰谱线的校正。基底效应的影响可根据软件中的算法予以扣除。在依次进行背景扣除和基底效应的校正后,建立标准曲线,获得特征原子荧光强度和浓度值的对应关系。根据未知浓度飞灰样品各元素的 X 射线荧光强度,可以得到其浓度,从而实现定量分析。

2.2 分析方法的校验

2.2.1 标准曲线与检测范围的考察

以 WDXRF 所测的元素浓度作为标准值,便携式 XRF 所测定的元素的信号峰面积和对应的标准值采用一元线性回归方程拟合校正标准曲线。由表 3 可知,飞灰中 Si、P、K、Cr、Zr、Pb 六种元素的拟合方程的 R 在 95% 以上;Mg、S、Cl、Ti、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr 九种元素的拟合方程的 R 在 90%~95% 之间;Ni、Ca、Al 元素的相关系数 R 在 80%~90% 以上;Ba 和 Sn 的拟合方程相关系数 R 低于 80%,故便携式 XRF 测量值可供参考。除了 Sn、Ba 元素,其余元素 18 种的拟合方程均可指导用于 XRF 定量检测飞灰中元素含量。

表 3 XRF 校正后的标准曲线和检测范围

Table 3 Standard curves and detection ranges after XRF calibration

元素	标准曲线	$R/\%$	检测范围/ $\%$	检出限/ $\%$
Mg	$y = 0.2473x + 0.5408$	90.90	0.803 0~1.813 7	0.166 7
Al	$y = 0.4115x - 0.3384$	85.40	0.356 8~1.215 8	0.024 0
Si	$y = 0.3916x - 0.1439$	97.50	1.464 1~3.942 8	0.488 0
P	$y = 0.9616x - 0.1439$	95.10	0.154 5~0.536 7	0.001 4
S	$y = 0.5640x + 0.3284$	93.50	3.379 9~5.904 9	0.002 4
Cl	$y = 1.0093x - 0.1420$	93.00	4.732 5~28.611 7	0.004 6
K	$y = 2.9691x - 0.6614$	97.40	1.244 3~5.297 1	0.001 6
Ca	$y = 0.7071x + 24.1327$	87.20	28.833 6~37.370 4	0.001 0
Ti	$y = 2.5960x + 0.1058$	91.40	0.124 6~0.554 7	0.001 3
Cr	$y = 2.2057x + 0.0185$	97.40	0.012 1~0.144 6	0.000 3
Mn	$y = 1.1482x + 0.0096$	91.40	0.016 9~0.065 7	0.000 3

续表 3				
元素	标准曲线	R/%	检测范围/%	检出限/%
Fe	$y = 1.355\ 8x + 0.180\ 4$	94.50	0.474\ 9~1.631\ 1	0.001\ 0
Ni	$y = 1.070\ 5x + 0.005\ 9$	80.50	0.006\ 3~0.013\ 0	0.000\ 2
Cu	$y = 1.851\ 5x + 0.011\ 5$	92.60	0.059\ 0~0.116\ 2	0.000\ 1
Zn	$y = 1.097\ 1x + 0.223\ 9$	94.90	0.326\ 6~1.048\ 5	0.000\ 3
Sr	$y = 1.629\ 0x + 0.001\ 7$	91.00	0.021\ 3~0.035\ 1	0.000\ 1
Zr	$y = 0.846\ 6x + 0.002\ 7$	98.10	0.010\ 3~0.025\ 1	0.000\ 1
Sn	$y = 1.231\ 2x - 0.002\ 0$	77.30	0.035\ 1~0.055\ 7	0.000\ 5
Ba	$y = 0.526\ 9x + 0.021\ 0$	76.60	0.039\ 3~0.164\ 8	0.001\ 6
Pb	$y = 1.468\ 0x - 0.000\ 8$	95.90	0.096~0.242\ 8	0.000\ 1

2.2.2 精密度与准确度考察

精密度和准确度是分别从稳定性和准确性角度判定测量方法是否可行的重要指标，通过分析样品标准值与 XRF 测量值之间的差异，可以验证校正后 XRF 测量方法的准确度和精密度^[22]。随机选取 1 个样品采用校正后的测量方法进行 20 次重复测量，对测量结果进行统计分析。结果见表 4，20 次测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.03%~7.58%，说明该方法重现性好、精密度高；除了 Cl 元素，相对误差 (RE) 均在±20% 范围内，说明 XRF 仪测定的准确度良好，适用性强。

2.3 影响因素分析

2.3.1 真空度对测试准确度的影响探究

结构的灵敏度表示在测量时间内每单位浓度的元素到达探测器的计数率。在这种情况下，该值表示为测量时间内的计数。灵敏度越大表明更多的 X 射线到达探测器，从而获得更准确的测量结果。如表 1 所示，Mg、Al、Si、P、S、K 这些元素产生的 X 射线能量很低，因此很容易被样品和检测器芯片之间的物质吸收，从而测量的灵敏度会受影响。为了提高轻质元素的检测灵敏度并降低检测限，可以将样品置于真空环境中进行测量。在较低的真空度下，样品和检测器之间的气体及物质含量降低，从而减少了对 X 射线能量的吸收。为判断有无真空环境以及真空度大小 (小于 100 Pa) 对 XRF 测量准确度的影响，随机选取三个样品，分别使其不连接真空泵及真空度分别为 700、300 Pa 的情况下进行测量，并对测量结果进行对比分析。由图 1 可知，有无真空环境对 Mg、Al、Si、P、S、K 等轻质元素的影响很大，对 Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Pb 等重元素没有太大影响。真空度为 700 和 300 Pa 时测量结果的相对误差差异不大，说明当真空度小于 100 Pa 时，真空度大小对该 XRF 设备的检测准确性影响不大。真空泵的使用提高了 Mg、Al、Si、P、S、K 这些轻质元素测量的灵敏度和准确度。

2.3.2 测量膜对测试准确度的影响探究

在 XRF 测量过程中，检测膜会吸收元素信号，使得相应元素的 X 射线强度衰减，从而导致测量结果偏

表 4 精密度与准确度测试结果
Table 4 Precision and accuracy test results

元素	标准值/ (mg·kg ⁻¹)	测量均值/ (mg·kg ⁻¹)	相对误差/ 差/%	相对标准 偏差/%
Mg	1.615 6	1.469 7	-9.03	2.95
Al	1.027	0.861 8	-16.08	5.39
Si	3.657 5	3.574 9	-2.26	0.77
P	0.47	0.427 9	-8.95	3.43
S	5.904 9	5.846 2	-0.99	0.45
Cl	5.443 3	8.059 4	48.06	0.34
K	1.334 5	1.518 8	13.81	0.83
Ca	36.101 9	36.588 8	1.35	0.03
Ti	0.520 9	0.456 8	-12.3	1.89
Cr	0.133 1	0.131 4	-1.22	7.58
Mn	0.055 4	0.056 3	1.7	3.76
Fe	1.433 8	1.299 5	-9.36	0.46
Ni	0.011 3	0.010 5	-7.47	5.56
Cu	0.099 9	0.097 6	-2.22	2.16
Zn	1.020 6	0.917 7	-10.08	0.59
Sr	0.034 2	0.031 2	-8.51	2.01
Zr	0.014 1	0.011 3	-19.26	2.99
Pb	0.126 5	0.137 2	8.51	2.93

低。一般情况下,测量膜越厚,对元素信号的吸收就越明显。为了降低膜厚度对测量的影响,厂家推荐使用聚丙烯薄膜,但聚丙烯薄膜的市场价格比较昂贵。此外,一般元素测量过程中常使用的还有麦拉膜(聚酯薄膜)、自封袋(聚乙烯),而麦拉膜与自封袋相对较为便宜。这 3 种膜的厚度对比:自封袋>麦拉膜>聚丙烯薄膜。为判断这三种膜对测量结果的影响程度,随机选用两个样品,分别使用聚丙烯薄膜,麦拉膜,自封袋进行制样测量,并对测量结果进行对比分析。结果如图 2 所示,用自封袋测量的结果普遍比用聚丙烯薄膜和麦拉膜测量的结果差,特别是对于 Mg、Al、Si、P、S、K、Ti 等质量较轻的元素影响很大;用麦拉膜测量的重元素如 Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sr、Pb 等的结果与用聚丙烯薄膜测量的结果相差不大,但对于 Mg、Al、Si、P、S、K 等轻元素的测量结果偏差较大,这是由于轻质元素的能量较低,更容易在测量过程中被其他物质吸收,而麦拉膜与自封袋比聚丙烯薄膜厚度更厚,对轻质元素信号的吸收就更为显著。若需要测量轻质元素,建议使用聚丙烯薄膜进行测量;测量重元素,可以使用聚丙烯薄膜或麦拉膜进行测量;不建议使用自封袋进行测量。

2.3.3 研磨对测试准确度的影响探究

一般来说,飞灰颗粒的粒径越小,它们更容易实现均匀混合,并能更好地分布在样品杯中。常见的飞灰样品通常成分复杂,颗粒大小不均匀。并且在进行 XRF 测试时,仅仅是对样品的一个小部分进行照射,并不具有全部样品的代表性^[24]。为探究不同样品研磨前后对 XRF 测量数据的影响,随机选择 1 个样品,分别在未进行研磨处理(含有细小颗粒状)和进行研磨处理到 200 目以下状态进行测量,计算其相对误差并对比分析。结果由图 3 可知,研磨前与研磨后相对误差相差不大。可以认为样品是否研磨对 XRF 测量结果影响不大,在使用 XRF 测量时不需要特意对样品进行研磨。

2.3.4 干燥处理对测试准确度的影响探究

相关研究表明,土壤中的水分含量会对样品的 X 射线吸收和衍射特性产生影响,进而对 XRF 测定结果产生影响,并可能影响其适用范围^[23]。为了探究飞灰干湿度对测试结果是否有此影响,随机选用 1 个样品,分别测量样品烘干前和烘干 24 h 后元素含量。结果在图 4 中可知烘干前后相对误差相差不大,在误差允许的范围内。因此可以认为样品是否烘干对 XRF 测量结果几乎没有影响,可以使用 XRF 直接对新鲜的飞灰样品进行测量。

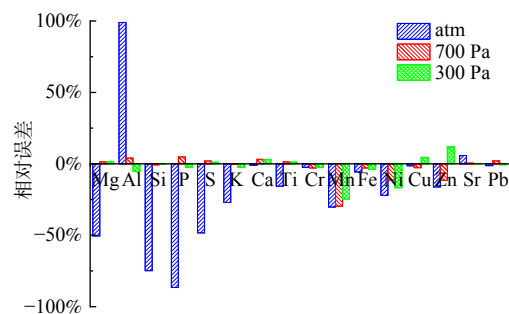


图 1 真空度对测试准确度的影响

Fig. 1 The impact of vacuum level on data accuracy

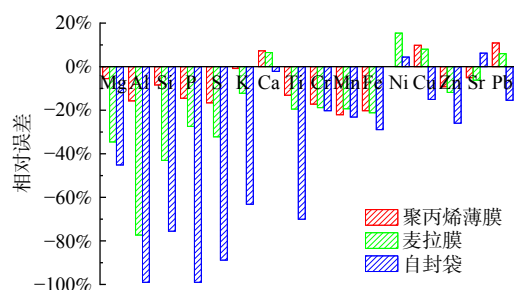


图 2 测量膜对测试准确度的影响

Fig. 2 The impact of membrane measurement on data

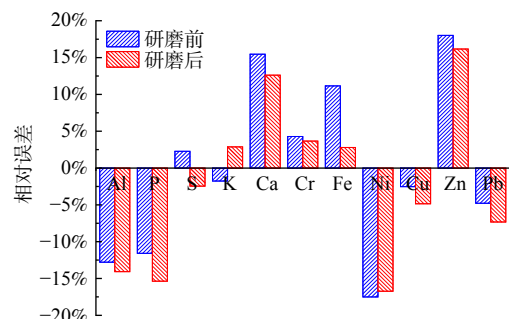


图 3 研磨对测试准确度的影响

Fig. 3 The impact of grinding on data accuracy before and after

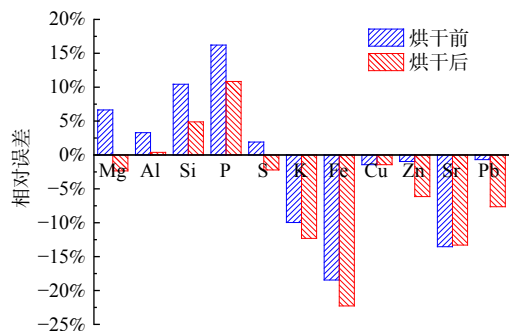


图 4 干燥处理对数据准确度的影响情况

Fig. 4 The impact of data accuracy before and after drying

3 结论

本研究采用带有真空系统的便携式 XRF 光谱分析仪建立了一种无需前处理、耗时 70 s 即可测定飞灰中 20 种元素的分析方法, 通过对该分析方法的线性范围、精密度和准确度考察表明, Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Pb 等 17 种元素的 R 值大于 80%, 20 次测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.03%~7.58%, 相对误差 (RE) 均在 $\pm 20\%$ 范围内, 说明该方法重现性和准确度良好、精密度高; 此分析方法中, Sn、Ba 的 R 值小于 80%, 其浓度可供参考。

通过对检测过程中可能会对检测结果产生影响的因素 (真空度、测量膜种类、是否研磨和烘干) 进行了考察, 实验结果表明, 采集新鲜的飞灰无需研磨和烘干, 将飞灰装入带有聚丙烯薄膜样品杯中采用带有真空系统的便携式 XRF 光谱分析仪在 70 s 即可快速获取飞灰中 20 种元素的含量, 为飞灰无害化处置处理及药剂用量的精确指导提供数据支持。

参考文献

- [1] 王旭. 生活垃圾焚烧飞灰资源化利用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [2] 王樟天. 生活垃圾焚烧飞灰中重金属的固化/稳定化处理及其评估方法的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [3] DU B, LI J, FANG W, et al. Characterization of naturally aged cement-solidified MSWI fly ash[J]. Waste Management, 2018, 80: 101-111.
- [4] 张更宇, 邢晖, 吴超. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 9-14.
- [5] 贾陈忠, 赵凯丽, 秦巧燕. 微波消解/电感耦合等离子体质谱法测定垃圾焚烧飞灰中稀土元素[J]. 化学世界, 2019, 60(6): 346-352.
- [6] TAYLOR C, REISMAN E. 微波等离子体发射光谱法 (MP-AES) 测定地质样品中的主量和微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(z1): 17-19.
- [7] 周飞梅, 曹志勇, 汤治, 等. 采用离子色谱法检测电除尘飞灰中的氨含量[J]. 浙江电力, 2014, 33(6): 43-47.
- [8] 张恒, 贾丽, 谷学新, 等. 离子色谱测定危险固体废物飞灰中的氯离子[J]. 现代科学仪器, 2008(4): 118-119.
- [9] 张萍, 刘宏伟. 微波等离子体原子发射光谱法测定食用坚果油中的金属元素[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(18): 215-218.
- [10] 耿治飞, 王永杰, 刘会艳, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定杨梅根药材中 5 种重金属及有害元素含量[J]. 中国药业, 2023, 32(11): 71-74.
- [11] HETIPATHIRANA T, LOWENSTERN P. 微波等离子体原子发射光谱法 (MP-AES) 测定地质样品中的常量和微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 41-44.
- [12] 陈益超, 颜文斌, 华骏. 微波消解-微波等离子体原子发射光谱法测定石煤钼矿中钼[J]. 云南化工, 2018, 45(8): 83-85.
- [13] 俞天奇, 茅学鹏, 缪雨恒. 环境检测中离子色谱技术的应用[J]. 山西化工, 2023, 43(5): 132-134.
- [14] 刘欣, 孟啸娟, 黄茹, 等. 离子色谱法测定不同生长期烟叶中的 5 种阳离子[J]. 中国烟草学报, 2023, 29(3): 125-130.
- [15] 邱立萍, 刘丽娜, 张晓凤. 离子色谱法测定墓葬壁画土壤中 4 种阴离子[J]. 应用化工, 2023, 52(5): 1602-1605.
- [16] SVERCHKOV I P, MATVEEVA V A, CHUKAEVA M A. Determination of carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen content in coals using WDXRF scattering spectra[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2023, 207: 106738.
- [17] 郭金珂, 陆继龙, 尹业长, 等. 便携式 XRF 仪在胶东曲家金矿岩心地球化学特征研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1461-1466.
- [18] GUL S, OORT V E. Automated real-time solids content and salinity analysis of well construction fluids using in-line XRF measurements[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 94: 104042.
- [19] HORF M, GEBBERS R, VOGEL S, et al. Determination of nutrients in liquid manures and biogas digestates by portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Sensors, 2021, 21(11): 3892.
- [20] VELOSO J F C A, SILVA A L M. Gaseous detectors for energy dispersive X-ray fluorescence analysis[J]. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2018, 878: 24-39.
- [21] 江晓宇, 李福生, 王清亚, 等. 便携式 XRF 分析仪检测土壤重金属应用研究[J]. 核电子学与探测技术, 2021, 41(6): 1005-1012.
- [22] 朱梦杰. 便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素[J]. 中国环境监测, 2019, 35(6): 129-137.
- [23] 赵霞, 郑景明, 司莉青, 等. 水分对于便携式 X 射线荧光光谱仪测定土壤中元素含量的影响[J]. 冶金分析, 2018, 38(7): 20-26.
- [24] 郭林中, 韦瑞杰, 王丰亮, 等. 便携式 X 射线荧光光谱仪在分析印尼红土镍矿中镍和铁中的应用[J]. 冶金分析, 2022, 42(9): 48-54.
- [25] 吴寒筠, 崔剑锋, 孟原召, 等. “华光礁一号”沉船出水瓷器的便携式 XRF 分析[J]. 考古学研究, 2022(2): 335-349.
- [26] 林国桢, 李科, 刘翔翊. 便携式 X 线荧光分析仪用于儿童铅中毒溯源的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(2): 351-352.

(责任编辑: 金曙光)

Method and influencing factors research on the determination of 20 elements in fly ash using portable XRF

GAO Yingying¹, BAI Songchun^{2,*}, HU Hongyun², REN Dong³, HUANG Yongda², DONG Lu², YAO Hong²

1. School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China; 3. School of Computer and Information Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, China

*Corresponding author, E-mail: 2022612368@hust.edu.cn

Abstract Incineration of garbage produces a large amount of fly ash, which contains a high level of heavy metals and leaches out highly toxic substances, posing significant threats to human health and the environment. The commonly used fly ash elemental analysis methods require a complex pretreatment and a long detection time, which cannot achieve the timely detection of fly ash and provide reliable guidance for the reagent dosage during the harmless disposal process. Portable XRF spectrometers have the advantages of no requirement for pre-treatment, rapid measurement, and simultaneous analysis of multiple elements. Therefore, this study adopted the method of using a portable XRF to determine the content of 20 elements in fly ash, and investigated the linear range, precision, and accuracy of this analysis method. Additionally, the key factors (vacuum degree, measurement film type, grinding, and drying) affecting the measurement accuracy were explored. The study showed that the relative standard deviation was 0.03% to 7.58%, and the relative error (RE) was within the range of $\pm 20\%$, indicating good reproducibility, accuracy, and precision of the method. The selection of vacuum degree and measurement film type can affect the performance of XRF. The results can provide suggestions and reference for the rapid monitoring and evaluation of elements in fly ash.

Keywords fly ash; elements; portable XRF spectrometer; rapid detection