

固体废物的 X 荧光分析

XRF-007

摘要：水泥窑协同处置固体废物是新兴的固废焚烧处理技术，因其处置效率高、无二次污染、安全性高等特点，近年来得到大力推广，也成为水泥行业发展新的关注点。为了避免固废入窑对水泥产品的影响，需要从无机成分和重金属含量上对固废进行监测。X 射线荧光可以对废弃物进行定性和定量分析，从而了解废弃物的成分构成，为废弃物的再利用提供指导性依据。我们使用波长色散 X 射线荧光光谱对固废中的主要成分以及重金属建立了定量分析方法。

关键词：X 射线荧光 固体废物 重金属 成分分析

水泥窑协同处置工艺作为“资源化、无害化”处置固废的典范，得到越来越多的应用，固废产生量最大的尾矿、废渣等大宗工业固废，以及污泥，工业化产生的污染土壤，因其主要含有元素与水泥相似，尤其适合以该方式进行处理。

为了规范化水泥窑协同无害化处理过程，控制污染物的影响，《HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》与《GB 30760-2014 水泥窑协同处置固体废物技术规范》标准中对入窑物料中重金属含量进行了限定，以达到减量化、无害化和资源化目的。同时为了避免入窑固废对水泥成分的影响，GB30760 中还要求对固废的无机成分，例如 Ca、Si、Al、Fe 等元素的氧化物，以及碱金属和 Cl 等元素进行分析。

主量的无机成分分析以化学分析法为主，微量重金属使用 ICP 或 AAS 等原子光谱法分析灵敏度高，精密度好。这些方法均需要消解处理，但固废成分复杂，消解过程繁琐，当测试量大时往往效率不足。X 射线荧光分析法可兼顾常量以及微量元素的分析，而且可以同时满足定性与定量分析的需求，非常适合对固废的分析要求，是快速获知固废中重金属和各种其它无机元素含量的最佳检测方式。在 X 射线荧光分析法中，按检测方式又分为波长色散型和能量色散型，波长色散型较能量色散型具有更高的灵敏度、分辨率和稳定性，本文使用波长型 X 射线荧光光谱（WDXRF）建立了固废中重金属以及其他无机元素的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光分析仪

全自动压样机，型号 MP-50，使用压力 30kN



1.2 分析条件

表 1 测量条件

元素	谱线	电压 kV	电流 mA	滤光片	光阑	分光 晶体	峰位 (2θ°)	背景 (2θ°)	探测器	峰位 测量时间 s	背景 测量时间 s	PHA
As	Kα	40	90	无	30mm	LiF	33.900	35.000	SC	14	8	20-82
Ba	Lα	40	90	无	30mm	LiF	87.100	88.200	SC	14	8	20-80
Cl	Kα	30	120	无	30mm	Ge	92.760	95.000	FPC	20	10	16-78
Co	Kα	40	90	无	30mm	LiF	52.800	53.300	SC	14	8	24-86
Cr	Kα	40	90	无	30mm	LiF	69.350	70.500	SC	14	8	22-84
Cu	Kα	40	90	无	30mm	LiF	45.000	45.700	SC	14	8	16-88
Mn	Kα	40	90	无	30mm	LiF	62.950	63.700	SC	12	6	20-90
Ni	Kα	40	90	无	30mm	LiF	48.600	50.000	SC	14	8	20-86
P	Kα	30	120	无	30mm	Ge	141.030	143.000	FPC	15	8	20-86
Pb	Lβ	40	90	无	30mm	LiF	28.200	28.700	SC	14	10	30-82
S	Kα	30	120	无	30mm	Ge	110.600	113.000	FPC	15	8	18-70
Sr	Kα	40	90	无	30mm	LiF	25.100	25.700	SC	14	6	20-80
Ti	Kα	40	90	无	30mm	LiF	86.100	84.500	FPC	10	6	26-68
V	Kα	40	90	无	30mm	LiF	76.900	78.100	SC	14	8	18-98
Zn	Kα	40	90	无	30mm	LiF	41.700	42.500	SC	14	8	20-86
Zr	Kα	60	60	无	30mm	LiF	22.500	23.150	SC	14	6	34-74
SiO ₂	Kα	30	20	无	30mm	PET	108.900	111.750	FPC	10	5	12-76
Al ₂ O ₃	Kα	30	90	无	30mm	PET	144.500	147.500	FPC	10	8	12-80
Fe ₂ O ₃	Kβ	40	50	无	30mm	LiF	51.700	52.400	SC	10	6	16-94
K ₂ O	Kα	30	120	无	30mm	LiF	136.700	140.000	FPC	10	10	18-70
Na ₂ O	Kα	30	120	无	30mm	TAP	55.050	52.400	FPC	20	8	20-86
CaO	Kα	30	30	无	30mm	LiF	113.100	115.000	FPC	10	6	20-74
MgO	Kα	30	120	无	30mm	TAP	45.100	47.400	FPC	20	8	20-82

■ 样品前处理

将样品干燥后研磨成粉，填入塑料环内，在 30 吨压力下压制成型。

■ 结果与讨论

3.1 校准曲线

使用 GSS 和 GSD 系列标准物质，以压片法制样建立校准曲线，对部分元素使用 L-T 修正，以及内标校正。部分元素校准曲线如图 1。

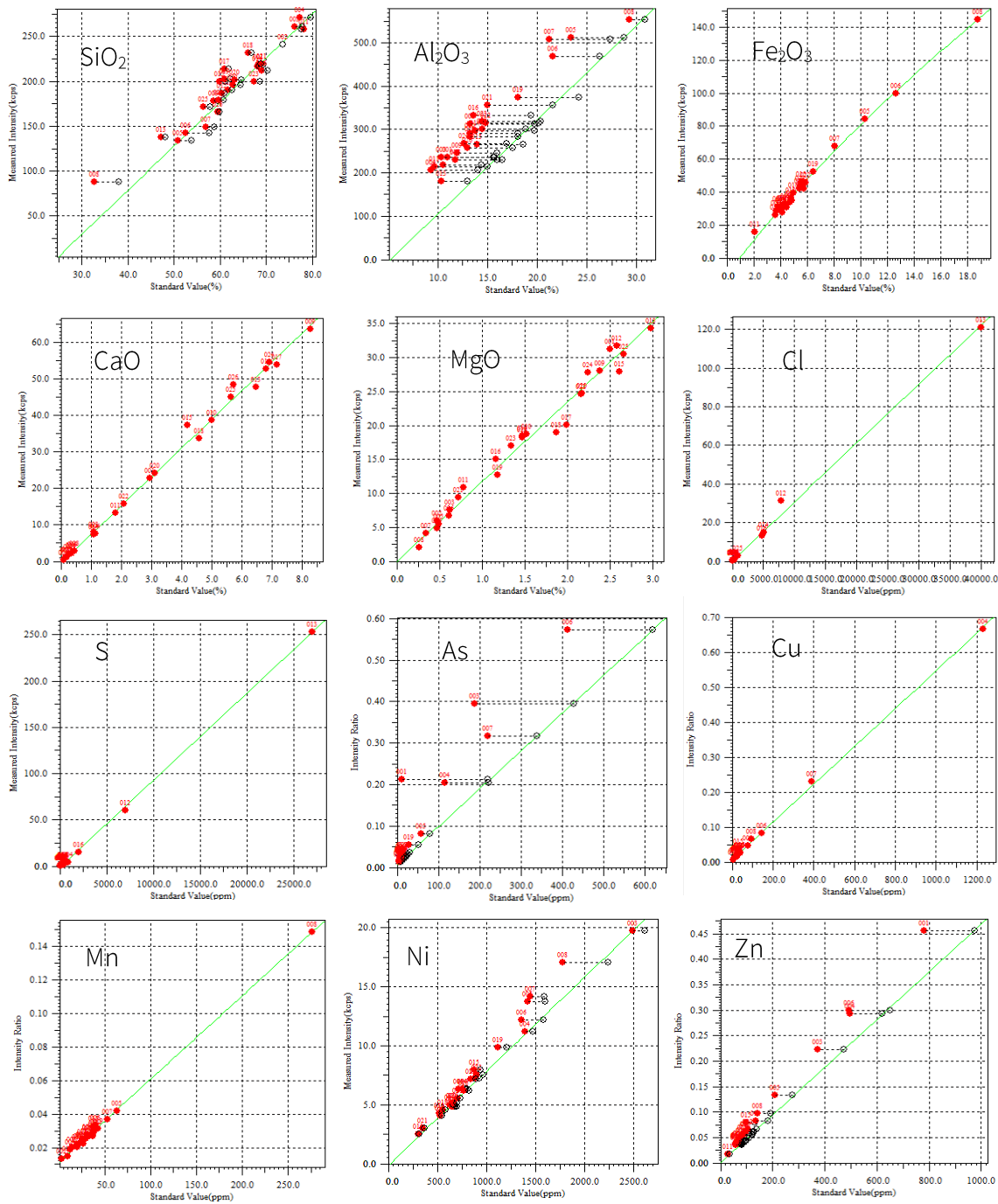


图 1 部分元素校准曲线

3.2 准确度实验

使用污染土标准样品 GSB 07-3272-2015 作为验证样，评估方法准确度，结果如表 2。除部分元素因缺少标准值信息，未能进行准确度对照外，各元素分析准确度良好。

表 2 准确度结果

元素	As ppm	Ba ppm	Cl ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	P ppm	Pb ppm	S ppm	Sr ppm
测试平均值	269	368	22.4	13.5	70.3	63.8	2511	26	1018	886	380	32.7
有证标准物质浓度	297	326	-	11.2	63.6	71.8	2460	29.7	-	975	-	-
相对误差	-9.5	12.9	-	20.2	10.5	-11.1	2.1	-12.3	-	-9.1	-	-
元素	Ti ppm	V ppm	Zn ppm	Zr ppm	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	Na ₂ O %	CaO %	MgO %	
测试平均值	4257	94.9	487	218	63.1	14.4	6.97	2.04	0.4	0.388	2.71	
有证标准物质浓度	3970	87.7	523	-	-	13.6	6.76	-	-	-	-	
相对误差	7.2	8.2	-6.8	-	-	5.9	3.1	-	-	-	-	

3.3 精密度实验

使用污染土壤标准样品进行了精密度试验, 对该样品连续测定 6 次, 各元素精度列于表 3, 数据表明方法精密度良好。

表 3-1 重金属元素精密度结果

元素	As ppm	Ba ppm	Cl ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	P ppm	Pb ppm	S ppm	Sr ppm
测定结果	1	275	368	27.6	14.0	66.4	63.0	2509	27.1	1020	500	903
	2	273	382	22.3	13.6	72.3	62.6	2513	26.5	1029	490	892
	3	258	356	21.4	12.8	76.3	62.1	2499	24.7	1010	471	852
	4	282	371	16.9	12.9	67.8	69.7	2513	29.1	1018	511	931
	5	262	365	29.4	14.3	65.6	62.1	2519	24.0	1020	474	870
	6	263	367	16.5	13.2	73.1	63.4	2512	24.8	1010	478	871
平均值	268	368	21.3	13.4	71.0	64.0	2511	25.8	1017	487	886	32.5
标准偏差	9.09	8.59	5.33	0.606	4.27	2.93	6.75	1.91	7.11	15.9	28.3	1.32
RSD(%)	3.4	2.3	25.0	4.5	6.0	4.6	0.3	7.4	0.7	3.2	3.2	4.1

表 3-2 其它无机成分精密度结果

元素	Ti ppm	V ppm	Zn ppm	Zr ppm	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	Na ₂ O %	CaO %	MgO %
测定结果	1	4254	93.8	222	379	63.3	14.4	6.97	2.03	0.403	0.390
	2	4263	92.3	220	389	62.9	14.5	6.99	2.05	0.400	0.390
	3	4239	94.6	213	380	63.2	14.2	6.96	2.02	0.403	0.380
	4	4257	99.3	234	378	62.9	14.4	6.98	2.04	0.402	0.390
	5	4268	92.6	210	379	63.2	14.5	6.96	2.04	0.402	0.390
	6	4262	96.8	212	377	63.3	14.4	6.96	2.03	0.402	0.390
平均值	4258	94.9	218	380	63.1	14.4	6.97	2.04	0.402	0.388	2.70
标准偏差	10.3	2.7	8.96	4.21	0.186	0.110	0.013	0.010	0.001	0.004	0.014
RSD(%)	0.2	2.8	4.1	1.1	0.3	0.8	0.2	0.5	0.3	1.1	5.3

3.4 定性分析实验

由于固废种类繁多，成分复杂，当其成分与校准样品差异较大时，需要使用 X 荧光的定性 FP 法给出定性半定量分析结果，以供生产工艺参考。因此，我们以 GSB 07-3272-2015 验证了定性 FP 法半定量分析的准确度，如表 4。该结果有很好的参考意义。在已知样品烧失量时，通过设定烧失量数据，还可以进一步提高定性 FP 法的准确度。

表 4-1 重金属元素定性 FP 法分析准确度

元素	As ppm	Ba ppm	Cl ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Mn ppm	Ni ppm	P ppm	Pb ppm	S ppm	Sr ppm
校准曲线测试值	269	368	22.4	13.5	70.3	63.8	2511	26	1018	886	380	32.7
定性半定量测试值	250	450	-	-	101	76	2210	46	1310	879	440	33
有证标准物质浓度	297	326	-	11.2	63.6	71.8	2460	29.7	-	975	-	-

表 4-2 其它无机成分定性 FP 法分析准确度

元素	Ti ppm	V ppm	Zn ppm	Zr ppm	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	Na ₂ O %	CaO %	MgO %
校准曲线测试值	4257	94.9	487	218	63.1	14.4	6.97	2.04	0.40	0.39	2.71
定性半定量测试值	3905	-	486	305	67.9	18.8	5.60	2.19	0.12	0.36	3.29
有证标准物质浓度	3970	87.7	523	-	-	13.6	6.76	-	-	-	-

■ 结论

固体废物种类多，成分杂。为了控制处置过程中的污染，需要对其重金属以及成分有全面的了解，X 荧光法快速、方便，且可以同时得到样品的全面成分信息，方法使用灵活，非常适合用于固废的分析，是处置固废过程中的实用方法。

岛津应用云

