



## 推荐阅读:

### 选煤:

[煤泥水中微细高岭石/蒙脱石颗粒表面水化分子动力学模拟研究](#)

[细粒煤超声同步浮选的试验研究](#)

[基于水化膜弱化促进煤泥脱水的机理及试验](#)

[2-羟乙基三甲基氯化铵抑制蒙脱石水化膨胀的密度泛函计算](#)

[颗粒气泡黏附科学——宏观尺度下颗粒气泡黏附研究进展及困境](#)

[颗粒气泡黏附科学——基于 AFM 和 DWFA 的颗粒气泡间疏水作用力研究](#)

### 煤化学:

[电化学强化无烟煤吸水性的实验研究](#)

[泥炭基活性炭水蒸汽活化过程孔结构演化的碳烧失特征](#)

[活化过硫酸铵溶液对煤样氧化增透的实验研究](#)

[伊敏褐煤不同化学组分结构特征的红外光谱研究](#)

### 煤燃烧:

[O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下煤焦恒温燃烧 NO<sub>x</sub> 释放特性](#)

[燃用准东煤过程中碱/碱土金属迁移规律及锅炉结渣沾污研究进展](#)

[五彩湾煤半焦水热脱钠提质及其燃烧特性的演变](#)

[SOFA 参数对 W 锅炉燃烧及 NO<sub>x</sub> 排放影响的数值模拟](#)

### 热解:

[低温热解对低阶煤表面疏水性的影响机制及半焦可浮性分析](#)

[微波辅助铁催化低阶煤热解特性](#)

[水溶 Na 对高碱煤热解及氮热变迁的影响](#)



**推荐阅读:**

[煤热解焦油催化裂解和乙烷水蒸气重整耦合提高焦油品质](#)

[大柳塔煤及显微组分在不同气氛下的热解行为](#)

[升温速率对准东褐煤热解特性及煤焦孔隙结构的影响](#)

**气化:**

[多喷嘴对置式气流床气化炉内热态行为的研究进展](#)

**液化:**

[褐煤直接液化过程中存在的问题与思考](#)

[煤基液体产物中酚类化合物的组成研究](#)

[煤液化条件下铁系催化剂的相变](#)

[基于分子质量的煤沥青芳香分组成结构表征](#)

[不同类型重油中碱性氮化合物分子组成及其加氢裂化转化规律](#)

**清洁利用:**

[煤炭分级利用新思路——事前分离与精准利用](#)

[煤基新材料-煤基石墨烯的制备及石墨烯在导热领域应用研究进](#)



移动阅读

陈旭鑫,李子琪,骆丁玲,等. 基于能量色散型 X 射线荧光光谱法煤中全硫含量的测定[J]. 煤炭学报, 2020, 45(8): 2933-2939.

CHEN Xuxin, LI Ziqi, LUO Dingling, et al. Determination of total sulfur content in coal by using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(8): 2933-2939.

## 基于能量色散型 X 射线荧光光谱法煤中全硫含量的测定

陈旭鑫<sup>1</sup>, 李子琪<sup>1</sup>, 骆丁玲<sup>2</sup>, 张润元<sup>2</sup>, 姚志湘<sup>3</sup>, 张 锴<sup>1</sup>

(1. 华北电力大学 热电生产过程污染物监测与控制北京市重点实验室, 北京 102206; 2. 山西平朔煤矸石发电有限责任公司, 山西 朔州 036800; 3. 广西科技大学 生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006)

**摘 要:** 针对艾士卡法、库仑滴定法、高温燃烧中和法和红外光谱法等现有国家标准煤中全硫含量测量方法所需化学试剂多、操作复杂和耗时较长的问题, 提出了一种采用能量色散型 X 射线荧光光谱仪快速、无损和可靠测定煤中全硫含量的方法。该方法是一种相对分析方法, 通过将未知样品与已知硫含量的样品谱图对比以进行定量分析。通过实验确定了应用该方法分析煤中硫元素的适宜制样方式、制样条件和测量条件; 经过样品数据采集、谱图预处理和基体校正后, 建立了相应的校准曲线。结果表明: 硼酸镶边垫底压片法的制样效果良好, 在 12 MPa、保压 40 s 条件下可获得表面光滑平整、不易破裂的样片; 实验所确定的硫元素测量管电压和管电流分别为 13 kV 和 800  $\mu$ A; 采用真空装置可以有效控制轻基体背景散射严重及硫元素特征谱线易被空气吸收的问题; 通过减小样品粒径和采用经验系数法校正相结合的办法可以降低基体效应的影响; 对谱图进行平滑预处理后, 有效地增强了谱图分辨率, 提高了测量准确性。能量色散型 X 射线荧光光谱法可将煤中全硫含量的测量时间压缩至 60 s; 所建立的校准曲线  $R^2$  为 0.996 3, 随机选取 10 个待测样品, 除个别样品的测量结果略有差异外, 其余均在库仑法的范围内; 特低硫样品的再现性和重复性试验 RSD 分别为 3.21% 和 1.57%, 低中硫样品对应的 RSD 分别为 0.56% 和 0.47%, 中高硫样品的 RSD 分别为 0.26% 和 0.22%。

**关键词:** 煤; 硫含量; 能量色散型 X 射线荧光光谱; 粉末压片法; 测量条件优化

中图分类号: TQ531

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2020)08-2933-07

### Determination of total sulfur content in coal by using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

CHEN Xuxin<sup>1</sup>, LI Ziqi<sup>1</sup>, LUO Dingling<sup>2</sup>, ZHANG Runyuan<sup>2</sup>, YAO Zhixiang<sup>3</sup>, ZHANG Kai<sup>1</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Pollutant Monitoring and Control in Thermal Power Production Process, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Shanxi Pingshuo Gangue-fired Power Generation Co. Ltd., Shuozhou 036800, China; 3. College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

**Abstract:** Eschka method, Coulometric Titration method, High Temperature Combustion method and Infrared Spectroscopy method have been used to determine the total sulfur content in coal by Chinese national standards, which have several shortcomings, such as more chemical reagents consumption and complicated operating procedure. Based upon Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) spectrometer, a rapid, reliable and non-destructive method has

收稿日期: 2019-04-16 修回日期: 2019-06-20 责任编辑: 常明然 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2019.0482

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1610254); 中央高校基本科研业务费资助项目(2017MS020, 2018ZD03)

作者简介: 陈旭鑫(1996—), 女, 河北保定人, 硕士研究生。E-mail: cxx1290684828@163.com

通讯作者: 张 锴(1968—), 男, 山西原平人, 教授, 博士生导师。E-mail: kzhang@ncepu.edu.cn

been developed for determining the total sulfur content in coal. As a relative analysis method, EDXRF obtains the total sulfur content in any coal by comparing the spectra with those of known samples. The preparation procedure of samples was explored, and the measuring conditions were selected for determining the sulfur content in coal. A reasonable calibration curve was suggested after sample data collection, spectral pretreatment and matrix correction. Experimental results show that smooth and unbreakable tablets are obtained by employing powder tableting with boric acid as adhesive at 12 MPa for 40 seconds. 13 kV and 800  $\mu$ A are reasonable voltage and current, respectively. A vacuum device adopted in this study can reduce the scattering caused by light matrix as well as the absorption of sulfur's characteristic X fluorescence line by air. The matrix effect can be corrected by using the empirical coefficient method together with small particle size. The resolution of selected spectra is enhanced and the accuracy of measured data is improved when smooth method is used for pretreatment procedure. The method suggested in this study could shorten the measuring time to 60 seconds and  $R^2$  is 0.996 3 for the correction curve. EDXRF data from 10 random samples are consistent with Coulomb Method except two of them. The relative standard deviation (RSD) of the reproducibility and repeatability tests are respectively 3.21% and 1.57% for ultra-low sulfur coal samples, whilst 0.56% and 0.47% for low-medium sulfur coal ones, 0.26% and 0.22% for medium-high sulfur samples.

**Key words:** coal; sulfur content; energy dispersive X-ray fluorescence; powder tableting; measuring conditions optimization

中国是煤炭生产和消费大国,2017 年全国煤炭消费量占能源消费总量的 60.4%<sup>[1]</sup>,硫含量是评价煤炭质量的重要指标之一,直接影响到产品质量和煤炭利用效率<sup>[2]</sup>,快速准确地测量全硫含量对煤炭的清洁高效利用十分重要。我国煤炭分布地域广、成煤环境复杂,全硫含量及赋存形态变化大<sup>[3-5]</sup>。国家标准《GB/T 214—2007》和《GB/T 25214—2010》中规定的煤中全硫含量的测量方法有艾士卡法、库仑滴定法、高温燃烧中和法和红外光谱法。其中,艾士卡法和高温燃烧中和法所需化学试剂较多、操作复杂、测量周期长;由于自动化程度较高、准确度高,库仑滴定法是当前应用最广泛的方法,但单个样品测量时间仍需 3~6 min。且上述 4 种方法均需通过检测煤的燃烧产物间接测量硫含量,易受燃烧程度影响。近年来,可见-红外光谱<sup>[6]</sup>、波长色散<sup>[7-10]</sup>和能量色散<sup>[11-16]</sup>X 射线荧光光谱等仪器分析方法逐渐应用到煤质检测领域。其中,能量色散 X 射线荧光光谱(Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF)法操作简单,测量速度快,分析精度高,还能实现无损分析和多元素同时分析<sup>[14-18]</sup>,对煤质在线监测意义重大。

已采用 EDXRF 测定煤中硫含量的主要研究包括:ARIKIN 等<sup>[11]</sup>在测定煤中灰分含量时,由 Fe 元素含量计算了硫分含量;黄丹等<sup>[12]</sup>通过前处理将 S 元素转移至 BaSO<sub>4</sub> 沉淀中,通过测量 Ba 元素含量间接测定煤中硫含量。上述方法尚未真正实现 S 元素的直接无损分析。ČECHÁK 等<sup>[13]</sup>验证了利用 EDXRF 直接分析 S 元素的可行性,并将其与化学法比较;李

丹等<sup>[14]</sup>采用未加真空装置的 EDXRF 谱仪对煤中全硫含量测定进行了初步探讨,但尚未排除空气对轻元素的吸收影响。笔者旨在建立一种快速、无损分析煤中全硫含量的方法,具体包括利用带有真空装置的 EDXRF 谱仪重点考察样品的制样方法、制样条件以及硫元素的测量条件;采用经验系数法进行基体校正,并使用硫含量变化范围较大的校准样品建立校准曲线以增强曲线的适用性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

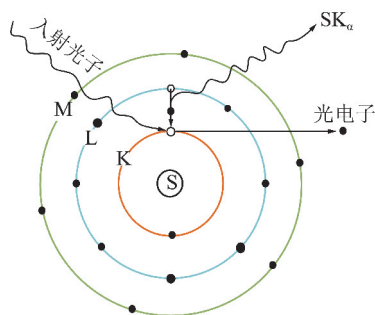
X 射线是介于  $\gamma$  射线与紫外线之间的电磁辐射,具有波粒二象性。EDXRF 是基于 X 射线与物质间光电效应和 X 射线粒子性基础上建立的分析方法。X 射线荧光的产生过程如图 1 所示,当入射 X 射线能量高于原子内层电子结合能时,内层电子会发生电离而产生电子空穴,为达到稳态位于高能级的外层电子向低能级跃迁,多余能量会以次级 X 射线(即 X 射线荧光)的形式发射出原子<sup>[17-18]</sup>。

莫塞来定律指出,同名 X 射线特征谱频率的平方根与其原子序数成正比<sup>[18]</sup>,如式(1)所示。

$$\sqrt{\nu} = Q(Z - \sigma) \quad (1)$$

其中, $\nu$ 为频率; $Q$ 为比例常数; $Z$ 为元素原子序数; $\sigma$ 为屏蔽常数。即不同元素原子受激发所产生的特征 X 射线波长(或能量)不同。

图 2 为 EDXRF 谱仪结构示意图,高能 X 射线照射煤样时,煤中元素受激发产生各自的特征 X 射线荧光,经探测器探测后,由多道分析器将其按能

图 1 X 射线荧光产生过程示意<sup>[17]</sup>Fig. 1 X-ray fluorescence generation process<sup>[17]</sup>

量(通道)分开,并记录通道数和脉冲强度。X 射线荧光特征谱的强度与元素质量浓度成比例,可建立形如式(2)的定量校准方程<sup>[18]</sup>:

$$C_i = D_i + E_i I_i M_i \quad (2)$$

式中, $C_i$  为元素质量分数; $I_i$  为元素净强度; $D_i$ ,  $E_i$ ,  $M_i$  分别为截距、斜率和校正因子。

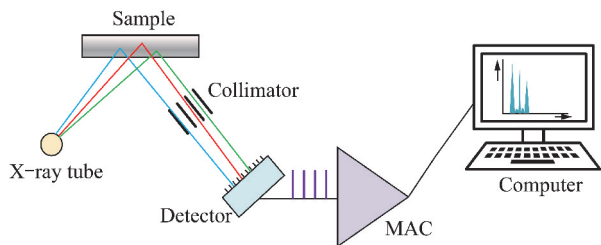


图 2 EDXRF 谱仪结构示意图

Fig. 2 Structure of EDXRF

## 1.2 实验仪器和试剂

(1) 能量色散 X 射线荧光光谱仪, 阳极靶为 Cr 靶, 内置真空泵, 硫元素测量条件见表 1。

(2) 库仑滴定测硫仪, 精密度符合《GB/T 214—2007 煤中全硫的测定方法》。

(3) 粉末压片机, 压力范围为 0 ~ 25 MPa。

(4) 电子天平, 精度为 0.1 mg。

(5) 硼酸 ( $H_3BO_3$ ) 和三氧化钨 ( $WO_3$ ), 分析纯。

表 1 硫元素的测量条件

Table 1 Measuring conditions of Sulfur element

滤光片	准直器/ mm	是否 真空	电压/ kV	电流/ $\mu A$	测量时 间/s
Al	5.2	是	13	800	60

## 1.3 样品制备

(1) 按照《GB/T 474—2008 煤样制备方法》将煤样干燥研磨, 使用 240 目 ( $61 \mu m$ ) 标准筛对煤样进行筛分; 未通过标准筛的煤样应继续研磨使其全部通过筛孔; 过筛样品混合后多次测量, 经检验不存在显著差异后, 密封保存备用。

(2) 使用库仑滴定测硫仪测定实验用煤样的全硫含量, 每个样品测量 3 次取其平均值。

(3) 称取 2.00 g ( $\pm 0.01$  g) 煤样与 8.00 g ( $\pm 0.01$  g) 硼酸采用镶边垫底压片法制备成无限厚样片。压片压力为 12 MPa, 保压时间为 40 s。所得样片表面应平整光滑, 样品制片后应尽快扫谱。

(4) 校准样品: 为减小基体效应, 选择与待测样品同一批次且有代表性的样品作为校准样品, 绘制校准曲线; 为增强校准曲线的适应性, 所选校准样品硫元素质量分数为 0.22% ~ 3.26%, 包括特低硫煤、低硫煤、低中硫煤、中硫煤和高硫煤。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制样方法选择

X 射线荧光光谱分析中, 样品的制备方式直接影响分析结果的准确性。粉末样品的制样方法主要包括松散粉末法、粉末压片法、熔融法<sup>[17]</sup>, 其中熔融法操作复杂, 个别样品易破裂且煤中的硫元素及其他重金属元素的存在可能会导致熔融坩埚的腐蚀<sup>[19]</sup>。为此, 本文着重考察了松散粉末法、混合硼酸压片法、硼酸镶边垫底压片法 3 种制样方法, 见表 2。

表 2 3 种制样方法荧光强度比较结果

Table 2 Comparison of fluorescence intensity by three sample preparation methods

样品	松散粉末法	混合硼酸压片法	硼酸镶边垫底压片法
1	651.50	933.99	977.68
2	1 562.94	1 689.23	1 856.65
3	473.48	529.21	567.91
4	650.77	685.69	738.14
5	557.70	596.90	633.26

结果表明, 松散粉末法操作简单, 但不适用于矿物效应大的样品, 采用松散粉末法硫元素荧光强度最低。由于增加了样品的紧实度, 压片法的稳定性、重复性均好于松散样品, 混合硼酸压片法能有效增加测量元素的荧光强度, 但其将硼酸与样品混合, 相当于在一定程度上对样品进行了稀释, 荧光强度略低于硼酸镶边垫底压片法; 硼酸镶边垫底压片法效果最佳。后续实验采用硼酸镶边垫底压片法。

经试验, 当样品质量达到 2.000 g 时, 继续增加样品质量荧光强度增强效果不明显, 表明样片已达到无限厚; 当制样压力为 12 MPa, 保压 40 s 时, 样片表面平整无裂纹, 且能获得较高的荧光强度。

### 2.2 测量条件确定

#### 2.2.1 辐射光路气氛选择

入射 X 射线及样品 X 射线荧光所经历的路程称

为辐射光路。常用光路气氛有空气、氦气以及真空光路。轻元素特征谱线能量较低,在空气中散射严重,不易被探测器探测;使用真空或氦气光路可以排除光路中的空气,减少能量衰减,增强光路的透过率。氦气光路需另设气瓶及通气装置,在谱仪中安置小型真空泵可以很方便使整个光路达到真空状态,从而降低初级辐射引起的背景,改善仪器测量的灵敏度和稳定性<sup>[20]</sup>。因此,测量中选择真空光路。

### 2.2.2 管电压和电流选择

为获得最优激发,提高峰背比和测量效率,需对测量管电流、管电压有所限制。选择高硫样品 SC12(3.26%) 和低硫样品 SC18(0.22%),在 1~17 kV,100~900  $\mu\text{A}$  测量硫元素荧光强度,选择强度最大的条件为测量条件。因轻元素临界激发电位较低,通常测量管电压要大于待测元素激发电位的 3~10 倍<sup>[17]</sup>。

(1) 设定管电流为 800  $\mu\text{A}$ ,管电压 1~17 kV,梯度为 1 kV,结果如图 3 所示。

(2) 设定管电压为 13 kV,管电流为 100,200,300,400,500,600,700,800 和 900  $\mu\text{A}$ ,实验结果如图 4 所示。

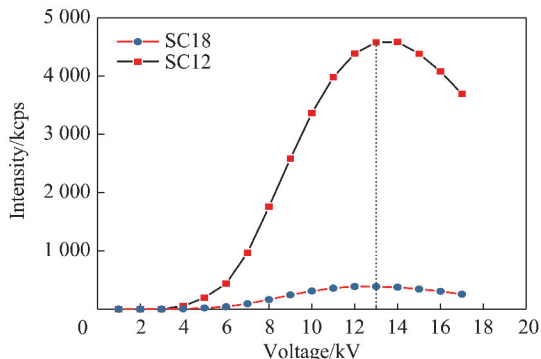


图 3 管电压对硫元素荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of voltage on fluorescence intensity of sulfur

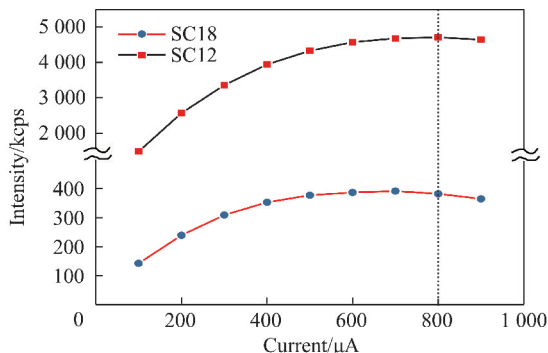


图 4 管电流对硫元素荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of current on fluorescence intensity of sulfur

样品中硫元素荧光强度随管电压增加呈先增大后减小的趋势:低管电压时,入射 X 射线能量低于硫

元素  $K_{\alpha}$  线系(即图 1 中  $SK_{\alpha}$ )的临界激发能量,未能激发硫元素,特征峰强度为 0;随管电压增加,激发效果逐渐增强,硫元素荧光强度呈上升趋势;过高的管电压会提高原子序数较大元素的激发效率,同时增加轻元素的散射,使硫元素荧光强度降低。

硫元素荧光强度随管电流增大而增大;当管电流到达 700  $\mu\text{A}$  后,继续增大管电流,由于计数率过大可能导致探测器效率下降,从而使硫元素强度有轻微减弱趋势。

综合考虑,选择硫元素测量管电压和电流分别为 13 kV 和 800  $\mu\text{A}$ 。

### 2.2.3 测量时间选择

由于 X 射线荧光随时间分布具有随机性,需要设置一定的测量时间,以测量时间内的平均计数作为元素的荧光强度,适当的测量时间有利于提高测量效率。选取硫含量不同的样品,测量时间设置为 10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,120,140,160,180 和 200 s,分别测量 10 次,实验结果如图 5 所示。

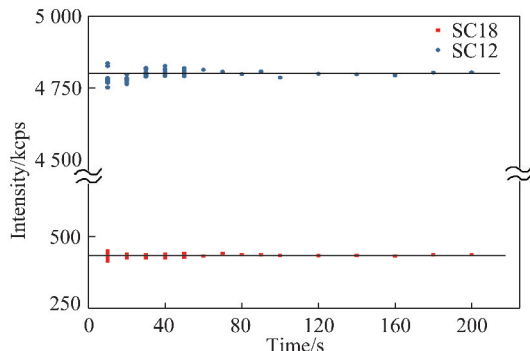


图 5 测量时间对硫元素荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of measuring time on intensity of sulfur

由于使用了探测效率较高的大铍窗 Fast-SDD 探测器,测量时间对硫强度影响很小,如图 5 所示。但当测量时间为 10~50 s 时,多次测量结果偏差较大;测量时间为 60~200 s 时,测量结果趋于稳定,其波动均在仪器允许误差范围内,表明测量时间为 60 s 已经可以充分保证探测器探测效率,又能缩短测量时间,提高测量效率。因此选择测量时间为 60 s。

### 2.3 谱图预处理和基体校正

由 EDXRF 谱仪采集到的谱图既包含样品有效信息,也会包含振荡噪声、能量噪声等无效信息。平滑处理可以降低谱图采集过程中的计数涨落,减小噪声,增强谱图分辨率<sup>[20]</sup>,提高测量准确性。以样品 SC9 为例,图 6 展示了平滑处理前后谱图的变化。

基体校正的目的是消除或减小样品的基体效应。基体效应是指样品中全部元素对分析谱线的影响,主

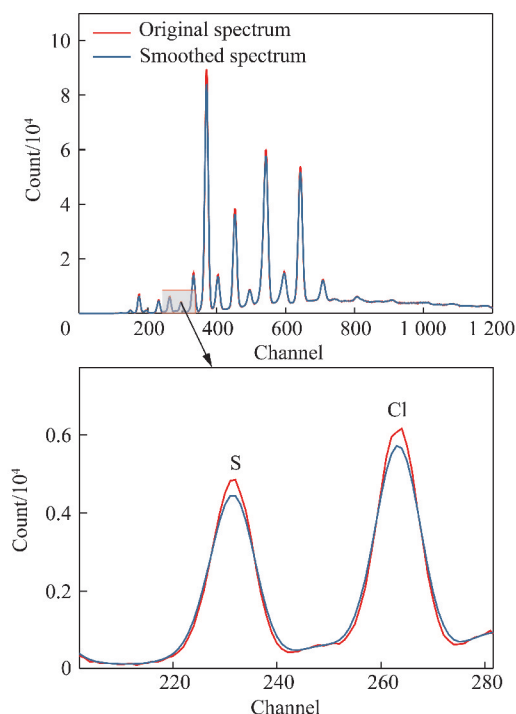


图 6 谱图平滑处理前后对比

Fig. 6 Comparison of original and smoothed spectra

要包括粒度效应、矿物效应和元素间的吸收-增强效应<sup>[18]</sup>。粉末压片制样的基体校正主要包括对样品粒度效应和矿物效应的校正。经验系数法可以有效校正粉末压片法中样品的粒度效应、矿物效应,而基本参数法和理论 $\alpha$ 系数法通常无法校正样品的上述不均匀效应,因此采用经验系数法为数学校正方法。同时,为减小粒度效应,将样品研磨至 $61\ \mu\text{m}$ 以下;为减小矿物效应和元素间的吸收-增强效应,选择与待测样品基体接近的同批次样品建立校准曲线。

## 2.4 校准曲线

实验所用分析方法为标准校准法。在表 1 测量条件下采集校准样品的 EDXRF 谱图,经过平滑和基体校正处理获取硫元素荧光净强度。采用最小二乘法建立硫元素荧光强度与样品全硫含量的回归关系式,得如下校准曲线:

$$S_1 = 7.202 \times 10^{-4} I_s - 6.336 \times 10^{-2} \quad (3)$$

其中, $S_1$ 为煤中全硫含量,%; $I_s$ 为 S 元素荧光强度。如图 7 所示,回归曲线 $R^2$ 可达 0.996 3。

## 2.5 准确性试验

《GB/T 214—2007》中规定库仑滴定法的偏差限如下: $S_1 \leq 1.50\%$ 时,偏差限为 0.05%; $1.50\% < S_1 \leq 4.00\%$ 时,偏差限为 0.10%。

随机选取 10 个待测样品,采用与校准样品相同的制样方法制备样片,用已建立的校准曲线预测样品的全硫含量,与库仑滴定法的比较结果并进行统计分

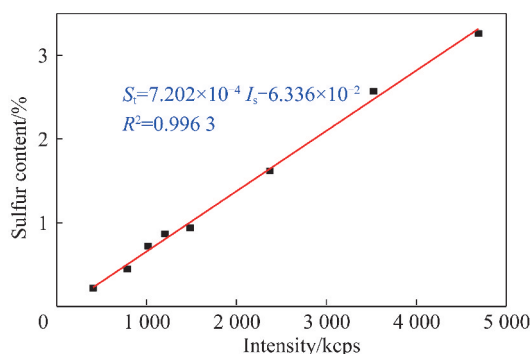


图 7 煤中硫元素校准曲线

Fig. 7 Calibration curve of sulfur in coal

布趋势一致性检验<sup>[21]</sup>:将 $n$ 个样品按库仑法测定结果递增顺序排列,编号 $i$ 取值为 $1 \sim n$ ;将样品的荧光法测定结果 $S_i$ 按递增排序为 $S_i X_i$ ,按照式(4)比较两组编号 $i$ 和 $X_i$ 的差异,其中 $U_L$ 为 2 组数据的一致性水平。

$$U_L = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - i)^2}{\sum_{i=1}^n [(n - i) - i]^2} \quad (4)$$

式中, $U_L$ 值越接近 0 或 1,说明两组数据统计分布一致性规律越高; $U_L$ 值越接近 0.5,说明两组数据分布一致性规律越差。

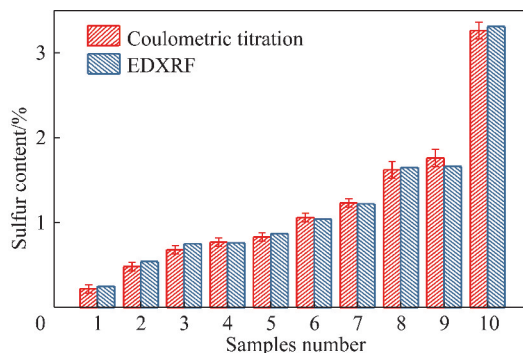


图 8 准确度试验

Fig. 8 Accuracy of EDXRF

图 8 为库仑滴定法和 EDXRF 法测量值的对比。除 2 号和 3 号样品测量结果与库仑滴定法略有偏差,分别超出 0.01% 和 0.02% 外,其余均在库仑法测量范围内;以上两组样品数据的统计分布一致性检验中, $U_L = 1$ ,说明两组数据具有很好的统计分布一致性。

## 2.6 精密度试验

精密度试验包括再现性试验和重复性试验。将同一样品制成 10 个样品分别测量,以此来考察方法再现性;将同一样片放入分析室中,重复测量不少于 10 次,以此来考察重复性。采用特低硫样品 1、低中硫样品 2、中高硫样品 3 进行试验,结果见表 3。

表 3 精密度试验  
Table 3 Precision of EDXRF

样品编号	再现性试验			测量次数	重复性试验		
	样品 1 质量分数/%	样品 2 质量分数/%	样品 3 质量分数/%		样品 1 质量分数/%	样品 2 质量分数/%	样品 3 质量分数/%
1	0.27	1.57	2.55	1	0.27	1.57	2.54
2	0.26	1.57	2.53	2	0.27	1.57	2.55
3	0.26	1.58	2.54	3	0.27	1.56	2.54
4	0.27	1.57	2.55	4	0.27	1.57	2.54
5	0.27	1.55	2.53	5	0.27	1.58	2.54
6	0.26	1.57	2.54	6	0.26	1.56	2.54
7	0.25	1.57	2.53	7	0.27	1.57	2.53
8	0.26	1.56	2.55	8	0.27	1.57	2.53
9	0.28	1.58	2.54	9	0.26	1.58	2.54
10	0.27	1.57	2.54	10	0.27	1.56	2.54
平均值	0.27	1.57	2.54	平均值	0.27	1.57	2.54
R	0.03	0.03	0.02	R	0.01	0.02	0.02
RSD/%	3.21	0.56	0.26	RSD/%	1.57	0.47	0.22

注:R 为极差(最大值-最小值);RSD 为相对标准偏差。

由表 3 可知,再现性试验中,特低硫样品 1 中硫含量的极差  $R$  为 0.03%,相对标准偏差 RSD 为 3.21%;低中硫样品 2 的  $R$  为 0.03%,RSD 为 0.56%;中高硫样品 3 的  $R$  为 0.02%。重复性试验中,样品 1 重复测量的 RSD 为 1.57%;样品 2 的 RSD 为 0.47%;样品 3 的 RSD 为 0.22%。符合《GB/T 214—2007》的精密度要求,且偏差很小,该方法精密度很好。

### 3 结 论

(1)采用 EDXRF 方法测定煤中全硫含量时,样品颗粒的紧实度对样品中 S 元素的激发存在一定影响,硼酸镶边垫底压片法可以增加样品颗粒的紧密程度进而增强荧光强度,减少测量误差,实现样品无损分析。

(2)S 元素的特性 X 射线荧光强度随着管电压增加呈先上升后下降特性,随管电流增加呈上升趋势,随测量时间变化较小,可缩短到 60 s。

(3)采用标准校准法进行定量分析,结果表明 EDXRF 法的测量值与库仑法一致,其中特低硫样品再现性和重复性试验的 RSD 分别为 3.21% 和 1.57%,低中硫样品对应为 0.56% 和 0.47%,中高硫样品为 0.26% 和 0.22%。

(4)实验采用谱图预处理和经验系数法对基体差异较小的同批次样品进行校正,有一定的校正效果;针对更加复杂的煤炭样品,硫元素的赋存形态及每种各元素间的相互影响关系仍是值得研究的方向。

### 参考文献 (References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2018 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [2] PYSHYEV S, PRYSIAZHEYI Y, SHVED M, et al. Effect of hydrodynamic parameters on the oxidative desulphurisation of low rank coal [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2018, 5(2): 213-229.
- [3] 唐跃刚, 贺鑫, 程爱国, 等. 中国煤中硫含量分布特征及其沉积控制 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(9): 1977-1988.  
TANG Yuegang, HE Xin, CHENG Aiguo, et al. Occurrence and sedimentary control of sulfur in coals of China [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(9): 1977-1988.
- [4] 李云波, 姜波. 淮北宿临矿区构造煤中硫的分布规律及赋存机制 [J]. 煤炭学报, 2015, 40(2): 412-421.  
LI Yunbo, JIANG Bo. Sulfur distribution and occurrence pattern in tectonically deformed coal from Sulin coalfield, Anhui province [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(2): 412-421.
- [5] 张杰芳, 刘桂建, 付彪, 等. 贵州晚二叠世高硫煤中黄铁矿的赋存特征及其地质成因 [J]. 煤炭学报, 2018, 43(4): 1094-1103.  
ZHANG Jiefang, LIU Guijian, FU Biao, et al. Occurrence and geological genesis of pyrite in Permian high sulfur in Guizhou Province, China [J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(4): 1094-1103.
- [6] LE B T, XIAO D, MAO Y C. Coal analysis based on visible-infrared spectroscopy and a deep neural network [J]. Infrared Physics & Technology, 2018, 93: 34-40.
- [7] 张俊沙, 陈兴, 周俊. X 射线荧光光谱法测定煤中全硫 [J]. 水泥, 2000(2): 41-43.  
ZHANG Yousha, CHEN Xing, ZHOU Jun. Determination of total sulfur in coal by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Cement, 2002(2): 41-43.
- [8] 宋义, 郭芬, 谷松海. X 射线荧光光谱法同时测定煤中砷硫磷氯



- [J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 285-287.
- SONG Yi, GUO Fen, GU Songhai. Determination of As, P, S, Cl in coal by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(3): 285-287.
- [9] 宋义, 郭芬, 谷松海. X 射线荧光光谱法同时测定煤灰中的 12 种成分 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1430-1434.
- SONG Yi, GUO Fen, GU Songhai. Determination of 12 elements in coal ash by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(6): 1430-1434.
- [10] JIA W, ZHANG Y, GU C G, et al. A new distance correction method for sulfur analysis in coal using online XRF measurement system [J]. Science China Technological Sciences, 2014, 57: 39-43.
- [11] ARIKAN P, ZARARSIZ A, EFE N. Determination of ash and sulfur in coal via off-line calibration of XRF [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 1996, 31: 1-2, 167-178.
- [12] 黄丹. 一种应用 EDXRF 测量煤中硫含量的方法 [D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2015.
- HUANG Dan. A method of measuring sulfur content in coal using EDXRF [D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2015.
- [13] CECHÁK T, THINOVA L. Sulfur content measurement in coal by X-ray fluorescence method [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 61(3-6): 759-761.
- [14] 李丹, 赖万昌, 王广西, 等. EDXRF 法测定煤中全硫的初步研究 [J]. 核电子学与探测技术, 2011, 31(8): 891-893.
- LI Dan, LAI Wanchang, WANG Guangxi, et al. Preliminary study on determination of total sulfur in coal by the Energy Dispersive X-ray Fluorescence analysis [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2011, 31(8): 891-893.
- [15] BAI X F, WANG Y, LI W H. Distribution and occurrence of trace elements in the No. 14 coal from the Huolinhe mine [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2017, 4(3): 199-213.
- [16] WARD C R, KELLOWAY S J, FRENCH D, et al. Profiling of inorganic elements in coal seams using laboratory-based core scanning X-ray fluorescence techniques [J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 191: 158-171.
- [17] 吉昂, 卓尚军, 李国会. 能量色散 X 射线荧光光谱 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [18] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [19] NORRISH K, THOMPSON G M. XRS Analysis of sulphides by Fusion method [J]. X-Ray Spectrometry, 1990, 19(2): 67.
- [20] 高新华, 宋武元, 邓赛文, 等. 实用 X 射线光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [21] 谷照升, 刘志明. 两组数据分布的一致性分析及其应用 [J]. 长春工程学院学报 (自然科学版), 2011, 12(3): 127-130.
- GU Zhaosheng, LIU Zhiming. The analysis and application of the uniformity in two groups of data distribution [J]. Changchun Institute of Technology (Natural Sciences Edition), 2011, 12(3): 127-130.