

微波酸溶和 ICP-AES 测定煤灰中 8 元素

郭方方, 章海啸, 胡 晔, 姚周洁, 罗 健*

(杭州市杭美质量技术服务有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘要: 建立微波酸溶电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛的方法。煤灰样品用硝酸+盐酸+氢氟酸+磷酸体系经微波消解后, 用硼酸溶液分解氟化物沉淀, 络合 HF 后定容, 用电感耦合等离子体发射光谱测定上述 8 种元素。结果表明, 该法测定煤灰标准参考物质的结果与标准值一致, 并且快速, 相对标准偏差均小于 5%。

关键词: 煤灰; 微波酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱

中图分类号: O657.31; TQ536.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-5132 (2015) 04-0093-03

煤灰成分是在高温下经过氧化分解化合后形成的各种金属、非金属的氧化物与盐类, 是粉煤灰综合利用的重要基础参数之一。目前常采用的标准检测方法有国家标准方法和电力行业标准^[1-3]。国标 GB/T 1574-2007 煤灰成分分析法中, 测定不同元素时采用的检测方法并不一致, 且所用的试剂、前处理程序、设备也不尽相同, 整个分析过程操作繁琐、测试周期长、不利于大批量操作。有文献^[4-5]提到用 X 射线荧光法检测, 但该方法校准曲线的制作需要与样品进行基体匹配, 同时要获得各元素均适合的测定范围和梯度的标准曲线成本过高, 即使能制作适合的校准曲线, 因不同地区或不同工厂的煤灰成分存在一定差别, 测试时容易产生较大的误差, 适用性也不强。目前还有采用四硼酸锂碱熔后再用原子吸收光谱仪或电感耦合等离子体发射光谱与质谱联用同时测定多种重金属元素^[6-9], 但实验中引入了大量碱金属锂, 锂作为基体在常规观测区域对待测元素铝、铁、钙有明显的增感效应, 需对标准曲线等进行基体匹配, 且操作略复杂。

微波消解+电感耦合等离子体发射光谱+电感耦合等离子体发射光谱质谱联用等技术可用于分析煤灰中元素成分^[10-11], 刘晶等^[11]取得了较好的效果。但是检测分析过程中存在很多煤灰样品很

难消解完全等问题。笔者通过硝酸+盐酸+氢氟酸体系和硝酸+盐酸+氢氟酸+磷酸体系对相同的样品进行微波酸溶样品后, 用 ICP-AES 测量铝的含量, 发现加磷酸的消解体系铝的回收率明显优于未加磷酸的消解体系; 然后用该方法测定硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛, 结果与煤灰成分标准物质一致。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

微波消解系统(上海屹尧微波消解化学技术有限公司), 升温程序见表 1。

表 1 消解程序

序号	温度/°C	压力/Pa	时间/min
1	120	1 519 875	2
2	150	2 026 500	2
3	170	3 546 375	5
4	190	4 053 000	5
5	210	4 053 000	15

电感耦合等离子体发射光谱, PerkinEimer OPTIMA 8300: 载气流量 $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气流量 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 等离子气流量 $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

根据光谱信号强度, 各元素的分析谱线和观测方向见表 2。

收稿日期: 2014-12-09。

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

第一作者: 郭方方 (1989—), 男, 河南济源人, 助理工程师, 主要研究方向: 无机分析。E-mail: gavin.guo@hqts-qai.com

*通信作者: 罗健 (1980—), 男, 浙江富阳人, 主要研究方向: 无机分析。E-mail: bob.luo@hqts-qai.com

表2 各元素分析谱线和观测方向

元素	分析谱线 λ/nm	观测 方向	元素	分析谱 线 λ/nm	观测 方向
硅	251.611	轴向	镁	285.213	轴向
铝	396.153	轴向	钾	766.490	径向
铁	238.204	轴向	钠	589.592	径向
钙	317.933	轴向	钛	334.940	轴向

1.2 标准溶液和主要试剂

铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛混合标准储备溶液: $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (上海市计量测试技术研究院); 硅标准储备溶液: $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Accu Standard)、超纯水、硝酸(优级纯)、盐酸(优级纯)、氢氟酸(优级纯)、磷酸(分析纯)、硼酸(分析纯)。

1.3 样品处理

中国华电集团煤灰样品4份, 为在马弗炉中经 1000°C 条件下灼烧后剩余灰样。煤灰成分标准物质, 产品编号 NCSFC82015, 在 105°C 烘箱烘至恒重。

1.4 实验过程

称取 0.03 g (精确至 0.1 mg) 煤灰样品于聚四氟乙烯罐中, 分别加入 3 mL 硝酸, 2 mL 盐酸, 0.3 mL 氢氟酸和 0.5 mL 磷酸, 静置 2 h 。放入微波消解系统, 采用程序升温的方式进行消解, 冷却后, 取出, 加入 2 mL 饱和硼酸, 转移至 50 mL 塑料容量瓶中, 定容。同时做空白对照样。硅、铝、铁、钙含量很高, 取一份样液稀释到标准工作曲线范围内, 同时空白对照样按相同方法稀释, 用 ICP-AES 对样品进行检测。

2 结果与结论

2.1 样品取样量

取样量过多消解需消耗大量的酸, 使样液本底浓度提高; 此外硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛各元素是煤灰的主要成分, 含量很高, 取样量过多消解后样液浓度过高, 过度稀释可能会引起较大误差。取样量过少虽无需消耗大量的酸, 但会使设备和操作本身的各种不确定因素对结果的影响增大, 准确性降低。综合各因素本实验取样 30 mg 。

2.2 消解用酸选择

煤灰经高温灼烧后, 铝可能以 α -氧化铝的形式存在, 结构致密, 使用常规的无机酸无法完全分解。有文献^[12-13]指出, 磷酸经加热生成焦磷酸, 对

溶矿有辅助作用。为证实磷酸对 α -氧化铝消解的辅助作用, 设计了如下实验。

选取4种代表性煤灰样品, 每种取2份, 在消解时1份加 0.5 mL 磷酸, 1份不加磷酸, 分别测 Al_2O_3 含量, 结果见表3。由表3可知, 对于1号和2号样品, 由于煤灼烧过程部分铝以 α -氧化铝的形式存在, 很难被无机酸消解完全, 消解后以白色粉末状形式存在, 而加磷酸的样品可被消解完全, 测得的 Al_2O_3 含量更准确。同时由于磷酸具有粘滞性, 在样品加入磷酸量过多会影响电感耦合等离子体发射光谱仪的雾化效果和进样管道的清洗时间, 综合考虑在微波消解液中加入 0.5 mL 磷酸可使样品完全消解。如果确认样品中不含 α -氧化铝也可不加磷酸消解, 如3号和4号样品。

表3 不加和加磷酸煤灰样消解情况及 Al_2O_3 含量

样品 编号	不加磷酸 消解情况	不加磷酸 Al_2O_3 含量/%	加磷酸 消解情况	加磷酸 Al_2O_3 含量/%
1	有残渣	8.0	完全消解	16.0
2	有残渣	3.7	完全消解	18.6
3	完全消解	16.4	完全消解	16.6
4	完全消解	5.3	完全消解	5.4

消解后冷却至室温, 加入硼酸, 溶解消解过程生成的难溶氟化物, 并且可以络合 HF , 消除其对矩管、雾化器的腐蚀^[11]。

2.3 方法检出限

对空白对照样溶液连续测定10次, 取3倍标准偏差所对应的浓度作为待测元素在所选分析线的检出限, 结果见表4。检出限能满足检测要求。

表4 元素分析线及检出限

元素	分析谱 线 λ/nm	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	元素	分析谱 线 λ/nm	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
硅	251.611	0.121	镁	285.213	0.011
铝	396.153	0.006	钾	766.490	0.044
铁	238.204	0.003	钠	589.592	0.101
钙	317.933	0.034	钛	334.940	0.001

2.4 方法准确度和精密度

按实验方法对煤灰成分标准物质 NCSFC82015 进行7次重复检测。煤灰成分检测值见表5。由表5可见, 测定值与标准值相符, 准确度良好。7次检测结果相对标准偏差均小于 5% , 精密度高, 可以满足煤灰成分检测要求。

表 5 煤灰成分标准物质检测结果 %

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
标准值	62.93	17.88	6.04	6.11	0.90	0.87	1.18	0.79
1	59.12	16.60	5.86	5.97	0.83	0.85	1.14	0.69
2	59.52	16.71	5.90	6.01	0.83	0.86	1.15	0.69
3	55.53	16.28	5.73	5.95	0.85	0.86	1.16	0.71
4	57.95	16.90	6.00	5.81	0.84	0.87	1.17	0.69
5	54.82	16.24	6.07	5.93	0.85	0.86	1.16	0.69
6	60.60	17.84	6.44	6.27	0.84	0.87	1.19	0.75
7	61.10	17.05	6.53	5.90	0.85	0.86	1.12	0.71
平均值	58.38	16.80	6.08	5.98	0.84	0.86	1.16	0.70
回收率	92.8	94.0	100.7	97.9	93.3	98.9	98.3	88.6
RSD	4.1	3.2	4.9	2.4	1.1	0.8	1.9	3.2

3 结语

通过在常规酸消解体系中加入磷酸, 克服了部分样品无法完全分解从而导致部分元素含量检测结果偏低的问题. 采用硝酸+盐酸+氢氟酸+磷酸体系, 微波消解, 用 ICP-AES 同时测定硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛, 回收率为 88.6%~100.7%, 相对标准偏差为 0.8%~4.9%. 该检测方法结果准确、稳定, 相比目前常规采用的检测方式更简单, 可操作性强, 更适合批量检测.

参考文献:

[1] GB/T 1574-2007, 煤灰成分分析方法[S].
[2] GB/T 27974-2011, 建材用粉煤灰及煤矸石化学分析方

法[S].
[3] DL/T 1037-2007, 煤灰成分分析方法[S].
[4] 吴锁贞, 刘笛, 吴玉霞, 等. X 射线荧光光谱法直接测定粉煤灰元素含量的试验研究[J]. 煤质技术, 2013(6): 27-31.
[5] 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.
[6] 石景燕. 电感耦合等离子体发射光谱法测定电厂煤灰中常量元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(10): 861-862; 865.
[7] 谢华林, 李爱阳, 文海初. ICP-AES 法测定粉煤灰全组分化学元素的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2003(6): 38-39.
[8] 孙友宝, 马晓玲, 李剑, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定飞灰中的多种金属元素[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 701-703.
[9] 刘华, 李健, 杜东平, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定煤灰成分中的多组分[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 387-390.
[10] 王琿, 宋蕾, 姚强, 等. 微波消解与 ICP-OES/ICP-MS 测定飞灰中的多元素[J]. 光谱实验室, 2012, 29(1): 525-528.
[11] 刘晶, 郑楚光, 贾小红, 等. 微波消解和电感耦合等离子体发射光谱法同时测定煤灰中的 14 种元素[J]. 分析化学, 2003, 31(11): 1360-1363.
[12] 李维翰, 陆东澜. 对磷酸、硫磷混酸溶矿的一些认识[J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 1979(1): 56-65.
[13] 艾靖娇, 王建文, 方文韬, 等. 硫磷混酸溶矿测定矿样中铝、铬方法研究[J]. 云南地质, 2013, 32(3): 347-351.

Determination of Eight Elements in Coal Ash Using Microwave Acid Digestion and ICP-AES

GUO Fang-fang, ZHANG Hai-xiao, HU Ye, YAO Zhou-jie, LUO Jian*
(HQTs QA International Services Co., Ltd., Hangzhou 310030, China)

Abstract: A new method for the determination of Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na and Ti in coal ash is applied using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Digesting the coal ash with microwave digestion system using HNO₃+HCl+HF+H₃PO₄. Add 2 mL boric acid solution is conducted to decompose the fluoride deposit. The eight elements is analyzed using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The results are in good agreement with the certified values of coal ash standard handbook and the RSD is found to be below 5%. Based on these results, the method is believed to be applicable for the determination of the above specified elements in coal ash.

Key words: coal ash; microwave acid digestion; ICP-AES

(责任编辑 史小丽)