

文章编号: 0254 - 5357(2008)05 - 0375 - 04

电感耦合等离子体发射光谱法测定煤及 煤灰样品中 21 个主次微量元素

谭雪英, 张小毅, 赵 威

(新疆矿产实验研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 样品经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸溶解, 盐酸提取, 提取液直接上机测定。综合采用离峰背景校正法及干扰系数校正法消除各种干扰对测定的影响, 电感耦合等离子体发射光谱法测定煤及煤灰样品中 21 个主次量及微量元素。方法检出限为 0.03 ~ 5.6 $\mu\text{g/g}$, 精密度(RSD, $n = 11$)为 0.5% ~ 3.6%。方法用国家一级标准物质验证, 各元素的测定值与标准值吻合, 满足煤分析要求。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 酸溶法; 多元素同时测定; 煤及煤灰

中图分类号: O657.31; P618.11 **文献标识码:** B

Determination of 21 Major, Minor and Trace Elements in Coal and Coal Ash Samples by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

TAN Xue-ying, ZHANG Xiao-yi, ZHAO Wei

(Xinjiang Experimental Institute of Minerals, Urumqi 830000, China)

Abstract: A method for the determination of 21 major, minor and trace elements in coal and coal ash samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was reported in this paper. The sample was digested with mixed acid of HCl-HNO₃-HF-HClO₄ and 21 elements in HCl medium were simultaneously determined by ICP-OES. The leaving peak background correction and interference coefficient methods were used for eliminating the interference. The detection limits for the elements were 0.03 ~ 5.6 $\mu\text{g/g}$. The method has been applied to the determination of 21 elements in National Standard Reference Materials and the results are in agreement with certified values with precision of 0.5% ~ 3.6% RSD ($n = 11$).

Key words: inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; acid dissolution; simultaneous determination of multi-elements; coal and coal ash

煤作为工业生产的主要燃料之一,除了含有铝、铁、钙等主量元素外,还含有铜、铬、铅等多种微量元素甚至有害元素,在其排放、储存和利用过程中极易进入大气、水体和土壤,给环境和生态造成严重污染,正确了解煤中化学成分的含量对煤质评价和环保都是必不可少的。煤中化学成分含量范围变化很大,从微量元素的 10^{-6} 到主量元素的

10^{-2} ,在进行主成分分析时常采用经典的国标方法^[1],整个分析过程繁琐,涉及多种分析方法。也有报道用等离子体发射光谱法^[2-6]、原子吸收光谱法^[7]、X 射线荧光光谱法^[8-9]测定煤成分;但大多是对主量组分或个别微量元素进行分析。

本文用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定煤及煤灰样品中主量组分 CaO、Fe₂O₃、

收稿日期: 2007-11-16; 修订日期: 2008-06-10

作者简介: 谭雪英(1963 -),女,重庆开县人,高级工程师,从事岩矿分析工作。E-mail: tanxy316@sohu.com。

Al_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 和次量及痕量 P、Ti、Mn、Co、Cr、Cu、Ni、V 及 Zn 等 21 种元素,采用离峰背景校正法及干扰系数校正法消除背景干扰、光谱干扰及基体干扰对微量元素测定的影响。方法检出限低,精密度好,准确度高,动态范围宽,简便、快速。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

IRIS Advantage 型电感耦合等离子体光谱仪(美国 Thermo Elemental 公司),焦距 0.381 m,中阶梯光栅 52.65 条/mm,闪耀角 64.1° , 21.5° 石英棱镜,电荷注入式检测器(CID), 512×512 像素(Pixel),波长范围 1750 ~ 9000 nm,入射狭缝为 $50 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$,分辨率 $< 0.005 \text{ nm}$ 。射频发生器:输出功率 1.15 kW,频率 27.12 MHz,反射功率 $< 5 \text{ W}$ 。可拆卸式三层同心石英玻璃炬管,玻璃同心雾化器,旋流雾室,内嵌式 4 道蠕动泵,转速 130 r/min。工作气体为氩气,等离子气流量 14 L/min,辅助气流量 0.4 L/min,雾化气压力 0.25 MPa,观测高度 14 mm,积分时间 8 s(长波 $\lambda > 275 \text{ nm}$) 和 15 s(短波 $\lambda < 275 \text{ nm}$)。

1.2 标准溶液和主要试剂

各单元标准储备溶液均采用光谱纯试剂配制成 1.000 g/L 的溶液(1.2 mol/L HCl 介质)。标准溶液用 1.2 mol/L HCl 逐级稀释标准储备溶液而得。

混合标准溶液分组及各元素浓度见表 1。

在分析中仅使用确认为分析纯以上试剂和蒸馏水(去离子水)或亚沸蒸馏水。

表 1 混合标准溶液浓度

Table 1 Concentration of mixed calibration solutions

混合标准溶液	$\rho_B / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	1	2	3	4
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	0	100	500	1000
$\text{CaO}, \text{MgO}, \text{TiO}_2$	0	100	500	1000
$\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$	0	100	200	500
Cu, Zn, Ni, Co, Cr, V, Y, La, Li	0	0.1	0.5	1
Mn, P	0	1	5	10
Ba, Sr, Be	0	1	0.5	1

1.3 分析步骤

1.3.1 煤样灰化

准确称取空气干燥煤样 1.0000 g 于灰皿中,

铺平,放入马弗炉,半启炉门由室温加热至 500°C ,灼烧至无炭物为止。

1.3.2 灰样分解

将上述灰样全部转入聚四氟乙烯坩埚中(如分析煤灰样则直接称取碾磨过的灰样 0.1000 g 于坩埚中),用几滴水润湿,加入 5 mL HCl、5 mL HNO_3 ,盖上坩埚盖后,置于控温电热板上, 110°C 加热 1 h,取下坩埚盖,加入 5 mL HF 及 0.5 mL HClO_4 ,盖上坩埚盖, 110°C 加热 2 h,升温至 130°C ,加热 2 h,取下坩埚盖,升温至 200°C ,待 HClO_4 烟冒尽。取下,冷却,加 10 mL 6 mol/L HCl 溶解盐类,移至 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

1.3.3 测定

仪器点火稳定 0.5 h 后,设定仪器工作参数,将工作曲线溶液及试样制备溶液先后引入高温等离子体焰中,对各元素进行测定,按表 2 中各元素干扰系数和背景校正方法进行校正,由计算机打印出各分析元素结果。

1.3.4 分析结果的计算

由计算机对被测元素进行基体干扰校正(参见表 2)后,按下式计算各元素含量($w_i, \mu\text{g/g}$):

$$w_i = (\rho_i - \rho_0) \frac{V}{m} \quad (1)$$

式(1)中, ρ_i —从工作曲线上查得试样溶液中经基体干扰校正后待测元素 i 的浓度($\mu\text{g/mL}$); ρ_0 —从工作曲线上查得空白试验溶液中待测元素 i 的浓度($\mu\text{g/mL}$); V —试样制备溶液的总体积(mL); m —试样质量(g)。

若 i 为主量元素,则以氧化物报出结果,质量分数 w_i 为%。

2 结果与讨论

2.1 元素波长

考察了各待测元素的不同波长分析线的灵敏度及干扰情况,尽可能选择无干扰或干扰少而灵敏度又能满足分析要求的谱线。各元素波长列于表 2。

2.2 共存元素干扰及消除

煤样中的主量元素 Fe、Ca 等对有些微量元素有很严重的光谱干扰,如 Ca 对 Co、Fe、Ca 对 Cr 等等。为扣除共存元素对各待测元素的干扰,采用干扰元素校正系数法^[10],即求出共存元素 j 对各待测元素 i 的干扰校正系数 k_{ij} ,将 k_{ij} 填入分析程序,

计算机根据系统软件按式(2)自动校正分析结果。

$$w_i = w_{i_0} - \sum_{j=1}^n k_{ij} w_j \quad (2)$$

式(2)中, w_i —校正后待测元素 i 的浓度; w_{i_0} —未校正的待测元素 i 的浓度; k_{ij} —干扰元素 j 对待测元素 i 的干扰校正系数; w_j —干扰元素 j 的浓度。

由于使用了干扰校正系数,基本上消除了共存元素的谱线干扰。另外对于背景干扰采用离峰扣除背景的办法消除。背景扣除及干扰校正系数见表 2。

2.3 检出限和测定限

按分析步骤做试剂空白 12 份,在选定的工作条件下测量,以 3 倍标准偏差乘以样品稀释倍数计算方法检出限(L_D),以 6 倍标准偏差乘以样品稀释倍数计算样品测定限(L_Q),结果列于表 2。

2.4 精密度和准确度

按分析步骤对岩石国家一级标准物质 GBW 07108 进行 11 份平行测定,表 3 结果表明,方法的精密度(RSD)为 0.5%~3.6%,满足煤分析质量要求。

按分析步骤对煤灰国家一级标准物质 GBW 11127~GBW 11130 进行测定,由表 3 结果可见,测定值与标准值相符。

表 2 元素测定波长、检出限、干扰校正系数及背景校正
Table 2 Detection wavelength, detection limits, quantification limits, interference correction coefficients and background correction

元素	λ/nm	检出限	测定限	背景校正	干扰元素及校正系数 k_{ij}
		$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$L_Q/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
Ba	2335	3.5	7.0	左	
Be	3130	0.03	0.06	左,右	
Ca	2112	3.2	6.4		
Co	2307	0.5	1.0	左	Fe(0.08)
Cr	2835	1.5	3.0		Fe(4.3), Ca(0.1)
Al	3082	4.1	8.2	右	
Cu	3247	1.4	2.8	左	
Fe	2739	2.3	4.6	左,右	
K	7664	3.1	6.2		
La	4086	2.4	4.8	右	Ca(0.2)
Li	6707	0.8	1.6	左	Ca(0.1)
Mg	2936	2.8	5.6	右	
Na	5895	2.9	5.8		
Ni	2316	0.9	1.8	左	Fe(-0.1), Ca(-0.1)
P	1782	5.6	11.2		
Sr	2152	2.6	5.2	左,右	
Ti	3361	3.1	6.2		
V	3102	2.1	4.2		
Y	3600	1.0	2.0		Ca(0.1)
Zn	2138	1.3	2.6		
Mn	2576	0.2	0.4		

表 3 标准物质分析^①

Table 3 Analytical results of major, minor and trace components in National Standard Reference Materials

组分	GBW 07108			GBW 11127		GBW 11128		GBW 11129		GBW 11130	
	标准值	测定值	RSD/%	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
* Al ₂ O ₃	5.03 ± 0.12	5.12	1.9	14.96 ± 0.16	14.95	19.84 ± 0.16	19.85	31.7 ± 0.26	31.49	17.88 ± 0.09	17.92
* Fe ₂ O ₃	2.52 ± 0.10	2.60	1.5	5.51 ± 0.10	5.58	17.51 ± 0.28	17.49	7.80 ± 0.14	7.91	6.04 ± 0.12	6.12
* CaO	35.67 ± 0.39	35.64	3.5	21.37 ± 0.49	21.15	4.05 ± 0.06	4.04	1.44 ± 0.09	1.51	6.11 ± 0.19	6.26
* MgO	5.19 ± 0.18	5.35	3.6	1.73 ± 0.11	1.77	1.07 ± 0.08	1.13	1.08 ± 0.07	1.13	0.90 ± 0.09	0.95
* TiO ₂	0.33 ± 0.02	0.34	1.2	0.63 ± 0.04	0.61	0.86 ± 0.07	0.86	1.17 ± 0.11	1.26	0.79 ± 0.04	0.82
* K ₂ O	0.78 ± 0.06	0.80	1.1	1.41 ± 0.10	1.39	0.92 ± 0.03	0.91	1.36 ± 0.12	1.42	0.87 ± 0.05	0.91
* Na ₂ O	(0.081)	0.08	2.3	1.36 ± 0.13	1.38	0.49 ± 0.03	0.50	0.22 ± 0.02	0.23	1.18 ± 0.11	1.17
* P ₂ O ₅	0.052 ± 0.011	0.06	2.1	0.50 ± 0.04	0.49	0.28 ± 0.03	0.27	0.28 ± 0.03	0.28	0.85 ± 0.09	0.86
Ba	120 ± 18	128	2.4	-	912	-	2045	-	530	-	978
Be	0.8 ± 0.2	0.85	0.6	-	4.2	-	39.0	-	4.4	-	6.1
Cr	32 ± 8	33.2	1.1	-	36.0	-	46.8	-	41.9	-	14.5
Co	9 ± 2	9.7	0.9	-	21.2	-	52.0	-	18.1	-	11.6
Cu	23 ± 3	23.7	1.9	-	48.8	-	77.4	-	71.6	-	48.8
Ni	18 ± 3	18.2	0.8	-	54.5	-	172	-	40.1	-	13.5
La	15 ± 5	15.3	1.3	-	43.2	-	74.0	-	70.4	-	74.8
Li	20 ± 4	20.4	1.1	-	48.5	-	84.5	-	160	-	40.9
Sr	913 ± 84	925	0.5	-	1538	-	807	-	780	-	1006
V	36 ± 9	38.3	1.5	-	62.3	-	116	-	138	-	89.0
Y	9.1 ± 2.5	9.8	2.0	-	27.4	-	75.9	-	23.5	-	41.9
Zn	52 ± 6	53.1	1.0	-	78.2	-	175	-	137	-	131
Mn	433 ± 41	459	0.8	-	1617	-	1774	-	534	-	758

① 带 * 组分的质量分数 w 为%,其他为 10^{-6} ;带()的数据为参考值。

3 结语

由于本实验是采用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸溶样,相比偏硼酸锂熔融和微波消解法更适合大批量样品的测定;但主量元素硅不能同时测定。另外,直接分取本实验制取的溶液,在等离子体质谱仪上可测定镉、镓、铀、钍、铅等多种痕量元素,结果满足煤分析要求。

4 参考文献

- [1] 段云龙. 煤炭试验方法标准及其说明[S] // GB/T 1574—1995, 煤灰成分分析方法. 北京: 中国标准出版社, 2004: 589—611.
- [2] 岳春雷, 刘稚. 电感耦合等离子体发射光谱法间接测定煤中氯[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1): 64—66.
- [3] 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.

- [4] 李东. ICP—AES法快速测定煤灰成分[J]. 煤质技术, 1999(3): 31—32.
- [5] 刘晶, 郑楚光, 贾小红, 徐杰英. 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.
- [6] 白英彬, 吴争鸣, 任希棠. 等离子体发射光谱法测定焦煤灰分中的主要元素与微量元素[J]. 煤炭转化, 1999, 22(3): 35—38.
- [7] 时岚, 沈雯桦, 顾咏红. 非全量消解—悬浮液进样火焰原子吸收光谱法测定煤灰中的铜和铅[J]. 环境监测管理与技术, 2003(3): 26—27.
- [8] 林木松, 张宏亮, 钟丁平, 陈刚. EDXRF法快速测定煤灰中各种元素的含量[J]. 电站系统工程, 2007(3): 53—54.
- [9] 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.
- [10] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1991: 160—167.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2009年征订启事

国内统一刊号: CN 11—2030/TF

邮发代号: 82—157

国际刊名代码 CODEN: YEFEET

国际标准刊号: ISSN 1000—7571

国外代号: M1579

广告经营许可证号: 1000004000026

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由钢铁研究总院和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自1981年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报道研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,20世纪90年代初期就为美国工程索引EI数据库收录,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

多年来《冶金分析》的影响因子等重要学术评价指标在冶金工程技术类及分析测试技术类期刊中一直居于前列。据2007年10月发布的《中国学术期刊综合引证年度

报告》,本刊2006年度影响因子为1.041,分别在“冶金工程技术类”、“分析测试技术类”统计源期刊中均名列第二。为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会(ICASI)的支持下,一批国外知名专家担任本刊编委。本刊将致力于以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

《冶金分析》为月刊,大16开,单期页码为80页,定价15.00元,全年12期,180.00元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

编辑部地址: 北京海淀区学院南路76号

(邮编: 100081)

电话/传真: 010—62182398

E-mail: yjfx@analysis.org.cn;

yjfx@chinajournal.net.cn

网址: http://www.yejinfenxi.cn