

微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定脱硝催化剂中 13 种元素

王 勇, 龚厚亮, 但 娟, 陈小毅, 刘 林

(国家钒钛制品质量监督检验中心, 攀枝花市产品质量监督检验所, 四川攀枝花 617000)

摘 要:脱硝催化剂中各元素是评估和改善催化剂效能的重要研究对象, 准确、快速地测量其中各元素含量, 对催化剂性能评价、失活与再生、催化剂中毒等深入研究具有重要意义。采用微波消解在酒石酸-氢氟酸-硝酸体系中消解试样, 结合动态背景校正技术, 采用基体匹配法消除基体效应, 在选定的最佳分析谱线和仪器合适的工作条件下, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钒、钨、钼、硅、铝、钙、钡、铁、锰、铬、镁、磷、砷, 从而建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定脱硝催化剂中 13 种元素的分析方法。在各元素线性范围内, 校准曲线的线性相关系数均在 0.999 以上; 方法中各元素检出限为 0.001%~0.021% (质量分数)。实验方法用于测定脱硝催化剂样品中钒、钨、钼、硅、铝、钙、钡、铁、锰、铬、镁、磷、砷, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=7$)均小于 2.0%, 加标回收率在 94%~103%之间。按照实验方法测定 3 个脱硝催化剂样品中 13 种元素, 同时采用其他方法进行比对(其中钼、钨、硅、钒、铝、钡、钙采用国家标准 GB/T 31590—2015 X 射线荧光光谱法测定; 镁、铁、铬、磷、锰、砷采用国家标准 GB/T 34701—2017 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定), 测定结果相符合。

关键词:微波消解; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 脱硝催化剂; 二氧化钛; 五氧化二钒

中图分类号: TF802⁺.1; O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)10-0056-07

当前火力发电、钢铁、化工、水泥等燃煤使用行业排放大量的氮氧化物, 这些氮氧化物不仅和二氧化碳、二氧化硫一样可以引起酸雨、光化学烟雾、温室效应及臭氧层的破坏, 还会引起呼吸道疾病, 对人类健康造成危害。选择性催化还原技术是当前烟气脱硝主流技术, 其原理是在脱硝催化剂作用下, 以氨(或尿素)作为还原剂, 将氮氧化物还原成氮气和水, 达到脱硝的目的^[1]。脱硝催化剂由活性成分、助催化剂以及载体组成, 目前研究和最多的是以锐钛矿型二氧化钛为载体, 以五氧化二钒为催化剂活性中心, 以氧化铁、氧化锰作为助催化剂, 而氧化钨或氧化钼提高催化剂的热稳定性、二氧化硅和氧化铝可以有效提高脱硝催化剂机械强度^[2]。大量研究表明^[3-5], 在催化剂中适量加入上述化学物质对提高催化剂性能有积极作用, 如果加入量过多或过少反而会影响催化剂的脱硝性能。由此可见, 催化剂中各化学物质的含量是催化剂重要的化学指

标, 是催化剂评估和深度研发的主要对象。因此准确、快速地测量脱硝催化剂中各元素含量, 对催化剂性能评价、失活与再生、催化剂中毒等深入研究具有重要意义。

目前测定钛基脱硝催化剂及相关产品中多种元素常用的分析方法有 X 射线荧光光谱法(XRF)^[6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[8-9]等。采用 XRF 需要采用标准物质建立校准曲线, 目前鲜见以二氧化钛为载体的催化剂标准物质, 且脱硝催化剂成分复杂, 人工配制混合标准物质建立曲线存在较大偏差; 文献[7]采用纯水溶解试样并使用 ICP-MS 检测脱硝尿素中微量元素, 对于脱硝催化剂测定提供了新的方法, 但在样品处理、多元素同时测定的干扰还有待做进一步研究; 文献[8-9]采用氢氟酸-硝酸-盐酸并采用电热板加热方式消解试样, 由于是开放体系, 硅会以四氟化硅气体挥发造成硅测量结果

收稿日期: 2018-05-09

基金项目: 攀枝花市科技项目(2017CY-G-10)

作者简介: 王 勇(1984—), 男, 工程师, 从事产品质量检验领域研究工作; E-mail: 414089420@qq.com

偏低;文献[10]采用微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废脱硝催化剂中钨和钛,主要对样品消解方式进行了详细研究,但未涉及催化剂中钒、钼、硅、铝、钙、钡、锰、铬、镁、铁、磷、砷的测量。微波消解与 ICP-AES 联用技术具有溶样完全、空白值低、污染少、分析速度快等优点,广泛应用于地矿、冶金、材料、环境、食品等领域^[11-16]。本文在上述文献研究基础上,深入研究了钛基体对催化剂中各待测元素的影响以及共存元素间的干扰情况,通过选择合适的分析谱线及背景校正技术,建立了微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定脱硝催化剂中钒、钨、钼、硅、铝、钙、钡、铁、锰、铬、镁、磷、砷 13 种元素的方法,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Multiwave PRO 型微波消解仪(安东帕(上海)商贸有限公司),微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

阶段 Stage	功率 Power/ W	升温时间 Warming time/min	保持时间 Keep time/min	风扇级别 Fan level
1	600	8	3	1
2	1200	10	15	1
3	0	0	15	3

Optima 8300 型全谱直读等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),配有耐氢氟酸进行系统。ICP-AES 工作条件:高频发射功率为 1300 W;蠕动泵流速为 15 mL/min;等离子体气流量为 15 L/

min;雾化气流量为 0.55 L/min;辅助气流量为 0.2 L/min;观测高度为 15 mm。

移液器(德国普兰德):1.0~10.0 mL,100~1000 μ L,10~100 μ L。

1.2 主要试剂

钒、钨、钼、硅、铝、钙、钡、铁、锰、铬、镁、磷、砷单元素标准储备溶液(国家标准物质研究中心):1000 mg/L;盐酸(ρ 约为 1.19 g/mL):优级纯;硝酸(ρ 约为 1.42 g/mL):优级纯;氢氟酸(ρ 约为 1.15 g/mL):优级纯;二氧化钛:光谱纯;五氧化二钒:光谱纯;氧化钨:光谱纯;氧化钼:光谱纯;二氧化硅(光谱纯);酒石酸:分析纯;酒石酸溶液:150 g/L。

实验用水为超纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

称取 0.10 g(精确至 0.0001 g)试样于聚四氟乙烯消解罐中,加入 1 mL 150 g/L 酒石酸溶液、2.0 mL 氢氟酸和 3.0 mL 硝酸,用少量水冲洗罐壁,盖紧消解罐,送入微波消解仪内,按设定的消解程序(见表 1)进行消解。试样消解完成后,取出冷却,将试液转移至 100 mL 容量瓶中,以水定容,摇匀。

1.3.2 标准溶液系列的配制

称取 0.08 g 二氧化钛 5 份(试样中二氧化钛按 80% 计算),按照 1.3.1 的方法进行消解后转移至 100 mL 容量瓶中,加入 0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 mL 钼、钨、硅标准储备溶液(1000 mg/L),0、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 钒、铝、钡、钙标准储备溶液(1000 mg/L),0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50 mL 镁、铁、磷、锰、砷标准储备溶液(1000 mg/L),以 3%(V/V)硝酸定容,摇匀。此标准溶液系列中各元素质量浓度见表 2。

表 2 标准溶液系列中各元素质量浓度

Table 2 Mass concentration of each element in standard solution series

项目 Item	Mo	W	Si	V	Al	Ba	Ca	Mg	Cr	Fe	P	Mn	As
STD 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
STD 1	5.0	5.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
STD 2	10.0	10.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
STD 3	20.0	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
STD 4	40.0	40.0	40.0	15.0	15.0	15.0	15.0	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
STD 5	60.0	60.0	60.0	20.0	20.0	20.0	20.0	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

2 结果与讨论

2.1 消解方法

选择合适的消解方法是准确测量脱硝催化剂中

各种微量元素的前提,目前针对二氧化钛基体试样的消解方式大致有两种途径:

(1)碱熔法:试样先用碱性熔剂在高温熔融后,再通过酸溶解盐类,从而达到完全消解试样的目的。

常用的碱性熔剂有过氧化钠、过氧化钠-氢氧化钠、碳酸钠-四硼酸钠、过硫酸铵等。碱熔法是处理二氧化钛基体试样较好的一种方法,此方法常用于化学分析中如滴定法、比色法等,此类方法中盐分对待测组分影响较小,但应用于 ICP-AES 时,由于过高的盐分会影响雾化效率甚至堵塞雾化器喷嘴,虽然可以通过稀释来降低试液中盐分含量,但稀释会给微量元素分析带来较大误差。

(2)酸溶法:传统的酸溶法处理方式有使用硫酸、硝酸、氢氟酸、王水或者硫磷混酸等在坩埚、烧杯中,用电炉或电热板敞口直接加热分解试样。存在的问题是试样分解速度慢,试剂用量大、样品易被污染、局部温度过高使样品溶液外溅而损失等。文献[10]比较了目前二氧化钛基体试样几种常用混合消解用酸:硫磷混酸-氢氟酸、盐酸-硝酸-氢氟酸、酒石酸-氢氟酸-硝酸 3 种消解体系。结果表明:采用酒石酸-氢氟酸-硝酸体系消解脱硝催化剂得到了满意效果。

微波消解是指利用微波加热封闭消解罐中的消解液在高温增压条件下使样品快速溶解的湿法消化。消解罐中的混合酸等极性的溶剂,在微波电场的作用下,使分子产生高速的碰撞和摩擦而产生高热;同时,在微波电场的作用下,溶液体系中的离子定向流动,形成离子电流,离子在流动过程中与周围的分子和离子发生高速摩擦和碰撞,使微波能转为热能;微波使溶液内外同时加热,加热更快速,提高了试样与消解酸化学反应速率。

硝酸在密闭高压消解罐内的沸点比常压下更高,最高可达 200℃,而 200℃的硝酸活性最好,溶解能力更强,同时还可提高溶解体系的温度,加快反应速度;酒石酸和氢氟酸都具有络合作用,可以络合先溶解的钛或钨,防止钛或钨二次水解使样品溶液变浑浊,并且让化学反应平衡向正方向进行,即加快了样品溶解速度;在密闭体系进行微波消解还可防止挥发性元素的损失。因此本法采用酒石酸-氢氟酸-硝酸溶解体系微波消解处理脱硝催化剂。与常规湿法消解相比,缩短了试样分解时间,加快了化学反应

速度,并使难溶解的脱硝催化剂试样完全溶解。

2.2 消解体系各酸用量

由于脱硝催化剂配方差异,造成了各化学成分也不尽相同,为使消解体系满足更广泛的催化剂试样消解需求,根据文献[2],试验配制了 3 种不同配方的催化剂样品(见表 3)。实验先选择配方 1 进行消解体系酸用量试验,为考察消解体系酒石酸、氢氟酸、硝酸各自最适加入量,实验设计 3 因素 4 水平正交试验(酒石酸:0.5、1.0、2.0、3.0 mL;氢氟酸:0.5、1.0、2.0、3.0 mL;硝酸:1.0、2.0、3.0、4.0 mL),并按照 1.3.1 步骤,改变 3 种酸的用量,其他条件不变。结果表明:采用 1.0 mL 酒石酸-2.0 mL 氢氟酸-3.0 mL 硝酸的混合消解体系,消解后的试样溶液清亮、透明。采用同样的比例对配方 2 和配方 3 进行消解,消解后的试样溶液同样清亮、透明。因此本法采用 1.0 mL 酒石酸-2.0 mL 氢氟酸-3.0 mL 硝酸的混合消解体系。

表 3 3 种催化剂的配方表

Table 3 Formula table for three catalysts w/%

名称 Name	TiO ₂	V ₂ O ₅	WO ₃	MoO ₃	SiO ₂
配方 1 Formula 1	75	2.0	6.0	6.0	8.0
配方 2 Formula 2	85	1.0	3.0	3.0	5.0
配方 3 Formula 3	93	0.5	1.0	1.0	2.0

2.3 分析谱线

光谱干扰是 ICP-AES 测定元素含量时重要的干扰因素之一。为避免基体及共存元素对待测元素的光谱干扰,在分析中须选择适当的分析谱线。在建立分析方法时,根据仪器推荐分析波长列表,每个待测元素初步选择 3~4 条灵敏度较高的谱线,通过对标准溶液系列进行光谱扫描,对扫描图谱采用光谱动态背景校正技术扣除背景后,对每种待测元素所选择的几条谱线进行对比分析,选择光谱干扰少、背景等效浓度低、相对灵敏度较高、信噪比大的谱线作为分析谱线。最终确定各待测元素分析谱线见表 4。

表 4 各元素分析线

Table 4 Spectral line of each element

元素 Element	Mo	W	Si	V	Al	Ba	Ca	Mg	Cr	Fe	P	Mn	As
波长 Wavelength	202.031	224.876	212.412	290.880	396.153	493.408	317.933	285.213	267.716	238.204	178.221	259.372	193.696

2.4 基体效应

脱硝催化剂主要基体为二氧化钛,为考察基体

钛对各待测元素的影响,在待测元素浓度一定的情况下,考察了不同浓度的钛对各待测元素的影响。

准确称取 0.100 g 二氧化钛 (光谱纯) 按 1.3.1 样品处理方法进行溶解后定容至 100 mL (此溶液含有钛 600 mg/L), 取 6 支 25 mL 容量瓶, 分别加入 0、5、10、14、18、22 mL 钛基溶液 (对应溶液中钛质量浓度为 0、120、240、336、432、528 mg/L), 再分别向每一支容量瓶中加入各待测元素标准溶液, 使每支容量瓶中各待测元素为 20 mg/L 钼、钨、硅, 10 mg/L 钒、铝、钡、钙, 5 mg/L 镁、铁、磷、锰、铬、砷, 定容, 测定。图 1 反映了不同质量浓度的钛基溶液对各待测元素的影响趋势, 可以看出随着钛质量浓度的增加, 硅的测量值不断升高, 钼、钒、镁的测量值也略有升高, 铁的测量值随钛质量浓度增加有降低趋势。可见钛基体对各待测元素有一定的影响, 因此在配制标准溶液系列时, 需通过基体匹配消除基体效应的影响。

2.5 共存离子干扰

脱硝催化剂主要成分除基体二氧化钛外, 还有质量分数为 2%~6% 的三氧化钨、氧化钼和二氧化硅, 0.1%~3% 的铁、钙、镁、锰、铬、五氧化二钒等。按照实验方法称取 0.1 g 脱硝催化剂试样, 经过消解后定容到 100 mL 容量瓶中, 试样溶液中各共存离子质量浓度为: 20~50 mg/L 的钼、钨、硅, 2.0~15.0 mg/L 的钒、铝、钡、钙, 0.5~5.0 mg/L 的镁、铁、锰、铬、磷、砷。

试验以水为基体配制了 5 组待测元素混合标准溶液 (1.0、5.0、20.0、40.0、80.0 mg/L), 每组混合标准溶液中待测元素质量浓度均相同。在仪器最佳工

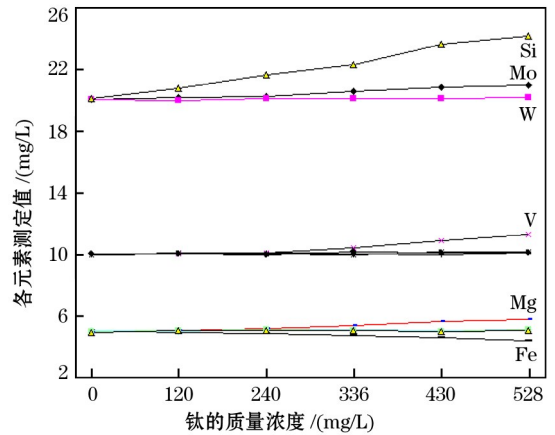


图 1 不同浓度的钛基体对各元素的影响
Fig. 1 Effect of titanium matrix with different concentration on each element

作条件下, 按照 2.3 节中选定分析谱线, 对上述 5 组待测元素混合标准溶液进行光谱扫描, 通过观察各元素的光谱图及各元素质量浓度与其发射强度的线性关系可以看出, 各待测元素在 1.0~80 mg/L 范围内, 元素间不存在光谱干扰。

2.6 线性范围及检出限

在仪器最佳工作条件下, 测量标准溶液系列, 以质量浓度为横坐标、对应的发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线, 得到回归方程和相关系数 r , 见表 5; 在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定 11 次, 以 3 倍标准偏差计算各元素的检出限 (DL), 见表 5。

表 5 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

Table 5 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient of calibration curve and detection limit

元素 Element	线性范围 Linear range/(mg/L)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 DL ω /%
Mo	5.0~60.0	$y = 1.344 \times 10^3 x + 85.2$	0.9997	0.005
W	5.0~60.0	$y = 1.150 \times 10^3 x + 87.7$	0.9996	0.002
Si	5.0~60.0	$y = 1.098 \times 10^3 x + 46.3$	0.9995	0.004
V	2.0~20.0	$y = 2.465 \times 10^3 x + 62.7$	0.9998	0.001
Al	2.0~20.0	$y = 2.465 \times 10^3 x + 7.07 \times 10^2$	0.9996	0.003
Ba	2.0~20.0	$y = 4.366 \times 10^3 x + 1.75 \times 10^2$	0.9995	0.006
Ca	2.0~20.0	$y = 2.312 \times 10^4 x + 2.95 \times 10^3$	0.9998	0.004
Mg	0.50~5.00	$y = 2.527 \times 10^3 x + 5.95 \times 10^2$	0.9999	0.002
Cr	0.50~5.00	$y = 1.524 \times 10^3 x + 32.8$	0.9998	0.001
Fe	0.50~5.00	$y = 1.315 \times 10^3 x + 66.2$	0.9999	0.001
P	0.50~5.00	$y = 1.802 \times 10^2 x - 0.303$	0.9993	0.021
Mn	0.50~5.00	$y = 1.437 \times 10^3 x + 67.1$	0.9999	0.001
As	0.50~5.00	$y = 1.684 \times 10^2 x - 0.277$	0.9995	0.015

2.7 精密度和加标回收试验

按照实验方法测定脱硝催化剂样品中各待测元

素含量, 并进行精密度试验和加标回收试验, 结果见表 6。

表 6 精密度和回收试验结果
Table 6 Test results of precision and recovery

元素 Element	测定值 Found/(mg/L)	相对标准偏差 RSD ($n=7$)/%	加标量 Added/(mg/L)	测定总量 Total found/(mg/L)	回收率 Recovery/%
Mo	42.6	0.46	20.0	61.8	96
W	48.4	0.39	20.0	67.5	96
Si	35.7	0.52	20.0	56.2	102
V	10.4	0.66	5.00	15.3	98
Al	6.44	0.59	5.00	11.6	103
Ba	4.92	0.83	5.00	9.81	98
Ca	7.16	0.74	5.00	12.2	101
Mg	1.45	1.1	1.00	2.41	96
Cr	1.18	1.3	1.00	2.15	97
Fe	2.67	0.86	1.00	3.64	97
P	0.42	1.5	0.50	0.89	94
Mn	1.72	0.76	1.00	2.70	98
As	0.28	1.6	0.50	0.76	96

3 样品分析

按照实验方法测定 3 个脱硝催化剂样品中钼、钨、硅、钒、铝、钡、钙、镁、铁、铬、磷、锰、砷,同时采用其他方法进行比对。其中钼、钨、硅、钒、铝、钡、钙采

用国家标准 GB/T 31590—2015 X 射线荧光光谱法 (XRF)测定;镁、铁、铬、磷、锰、砷采用国家标准 GB/T 34701—2017 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定,结果见表 7。由表 7 可见本法测定值与国标法测定值基本一致。

表 7 脱硝催化剂样品中钼、钨、硅、钒、铝、钡、钙、镁、铁、铬、磷、锰、砷的测定结果

Table 7 Determination results of molybdenum, tungsten, silicon, vanadium, aluminum, barium, calcium, magnesium, iron, chromium, phosphorus, manganese and arsenic in denitrification catalyst samples $w/\%$

元素 Element	1#		2#		3#	
	本法测定值 Found by this method	国标方法测定值 Found by national standard method	本法测定值 Found by this method	国标方法测定值 Found by national standard method	本法测定值 Found by this method	国标方法测定值 Found by national standard method
Mo	0.11	0.12	2.49	2.52	3.92	3.95
W	2.26	2.27	3.92	3.95	4.39	4.41
Si	2.17	2.16	1.53	1.51	4.14	4.11
V	0.24	0.23	0.72	0.70	1.38	1.35
Al	1.48	1.47	1.12	1.10	2.11	2.11
Ba	0.44	0.45	1.08	1.11	1.21	1.23
Ca	0.59	0.61	1.28	1.30	2.17	2.19
Mg	0.46	0.44	0.32	0.31	1.55	1.52
Fe	0.21	0.20	0.54	0.52	1.21	1.18
Cr	0.13	0.13	0.62	0.61	0.34	0.33
P	0.27	0.26	0.15	0.14	0.24	0.25
Mn	0.33	0.32	0.39	0.40	0.86	0.87
As	0.015	0.015	0.082	0.081	0.022	0.023

参考文献:

[1] 陈进生. 火电厂烟气脱硝技术-选择性催化还原法[M]. 北京: 中国电力出版社, 2008.
[2] 李云涛, 毛宇杰, 钟秦, 等. SCR 催化剂的组成对其脱硝性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(5): 601-606.

LI Yun-tao, MAO Yu-jie, ZHONG Qin, et al. Effects of components of SCR catalyst on DeNO_x performance[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(5): 601-606.
[3] 赵宁, 李丽, 韦正乐, 等. 燃煤电厂选择性催化还原脱硝催化剂失活及其原因分析[J]. 环境污染与防治, 2013, 35

- (12):68-71,77.
- ZHAO Yu, LI Li, WEI Zheng-le, et al. Discussion and research on the deactivation of the SCR de-NO_x catalyst in the coal-fired power plants[J]. Environmental Pollution and Control, 2013, 35(12):68-71, 77.
- [4] 王丽朋, 陈宝康, 姚燕, 等. 脱硝催化剂失活及再生实验[J]. 热力发电, 2017, 46(11):67-72.
- WANG Li-peng, CHEN Bao-kang, YAO Yan, et al. Experimental study on deactivation and regeneration performance of denitration catalysts [J]. Thermal Power Generation, 2017, 46(11):67-72.
- [5] 曹俊, 傅敏, 周林, 等. SCR 脱硝催化剂中毒的研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(2):380-385.
- CAO Jun, FU Min, ZHOU Lin, et al. Research progress of SCR denitrification catalyst poisoning [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(2):380-385.
- [6] 徐文松, 尤静林, 王小欢. 便携式 X 射线荧光光谱测定车用三元催化剂中铂钯铑[J]. 冶金分析, 2014, 34(3):30-34.
- XU Wen-song, YOU Jing-lin, WANG Xiao-huan. Determination of platinum, palladium and rhodium in vehicle-used ternary catalyst by portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3):30-34.
- [7] 聂西度, 谢华林, 李坦平. SCR 脱硝尿素中微量元素的质谱法测定[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6):3037-3040.
- NIE Xi-du, XIE Hua-lin, LI Tan-ping. Detection of trace metal elements in SCR denitration urea by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(6):3037-3040.
- [8] 周小燕, 邓成新. ICP-OES 测燃煤电厂 SCR 催化剂中砷含量[J]. 山东化工, 2017(21):81-82.
- ZHOU Xiao-yan, DENG Cheng-xin. Determination of arsenic content in SCR catalyst of coal fired power plant by ICP-OES[J]. Shandong Chemical Industry, 2017(21):81-82.
- [9] 成勇, 袁金红, 彭慧仙, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛高炉渣中钡[J]. 冶金分析, 2014, 34(11):18-23.
- CHENG Yong, YUAN Jin-hong, PENG Hui-xian, et al. Determination of barium in vanadium-titanium blast slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11):18-23.
- [10] 郭国龙, 杨丹丹, 王春叶. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废脱硝催化剂中钨和钛[J]. 冶金分析, 2018, 38(1):70-74.
- GUO Guo-long, YANG Dan-dan, WANG Chun-ye. Determination of tungsten and titanium in waste denitration catalyst by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(1):70-74.
- [11] 杨惠玲, 班俊生, 夏辉. 微波消解电感耦合等离子体原子发射光谱法测定三水铝土矿中的有效铝、活性铝和活性硅[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3):246-251.
- YANG Hui-ling, BAN Jun-sheng, XIA Hui. Determination of available alumina, active alumina and active silicon in gibbsite bauxite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3):246-251.
- [12] 郭传华, 李化全, 董文戎. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定高钛渣中的铁、钴、镍的含量[J]. 山东化工, 2017(24):89-90, 93.
- GUO Chuan-hua, LI Hua-quan, DONG Wen-rong. Inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES) and engage in the determination of high titanium slag iron, cobalt, nickel content [J]. Shandong Chemical Industry, 2017(24):89-90, 93.
- [13] 成勇. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定五氧化二钒中痕量硼和铋[J]. 冶金分析, 2015, 35(3):56-60.
- CHENG Yong. Determination of trace boron and bismuth in vanadium pentoxide by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(3):56-60.
- [14] 李寅寅. 微波消解 ICP-AES 法测定土壤中的金属元素研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(7):133-135.
- LI Yin-yin. Determination of metals in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(7):133-135.
- [15] 王妮, 何美玲, 范建凤. 微波消解-ICP-OES 法测定五台山蘑菇中的元素含量[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(13):162-165.
- WANG Ni, HE Mei-ling, FAN Jian-feng. Determination of elements in mushrooms from mount Wutai by ICP-OES with microwave digestion [J]. Food Research and Development, 2017, 38(13):162-165.
- [16] 杜米芳. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基合金中硅[J]. 冶金分析, 2017, 37(4):71-75.
- DU Mi-fang. Determination of silicon in nickel base alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4):71-75.

Determination of thirteen elements in denitrification catalyst by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

WANG Yong, GONG Hou-liang, DAN Juan, CHEN Xiao-yi, LIU Lin

(National Quality Supervision and Testing Center of Vanadium and Titanium Products, Product Quality Supervision and Testing Institute of Panzhihua, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The elements in denitrification catalyst are important research objects to evaluate and improve the efficiency of catalyst. Therefore, the accurate and rapid determination of contents of elements is of great significant to in-depth studies of catalyst such as performance evaluation, deactivation and regeneration, poisoning, etc. The sample was dissolved by microwave digestion in tartaric acid-hydrofluoric acid-nitric acid system. Combined with dynamic background correction technique, the matrix effect was eliminated by matrix matching method. The contents of vanadium, tungsten, molybdenum, silicon, aluminum, calcium, barium, iron, manganese, chromium, magnesium, phosphorus and arsenic were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) under selected optimum analytical lines and proper instrumental working conditions. Consequently the analysis method for the simultaneous determination of 13 elements in denitrification catalyst by ICP-AES was established. Within linear range for elements, the correlation coefficients of calibration curves were all higher than 0.999. The detection limits were between 0.001% and 0.021% (mass fraction). The proposed method was applied for the determination of vanadium, tungsten, molybdenum, silicon, aluminum, calcium, barium, iron, manganese, chromium, magnesium, phosphorus and arsenic in denitrification catalyst sample. The relative standard deviations (RSD, $n=7$) of results were all less than 2.0%. The recoveries were between 94% and 103%. The contents of 13 elements in three denitrification catalyst samples were determined according to the experimental method. Meanwhile, other methods were also adopted for comparison (the contents of molybdenum, tungsten, silicon, vanadium, aluminum, barium and calcium were determined by X-ray fluorescence spectrometry in national standard GB/T 31590-2015; the contents of magnesium, iron, chromium, phosphorus, manganese and arsenic were determined by ICP-AES in national standard GB/T 34701-2017). The determination results were in good agreement.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; denitrification catalyst; titanium dioxide; vanadium pentoxide