

# 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

郭国龙, 杨丹丹, 王春叶

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

**摘要:**选择酒石酸-氢氟酸-硝酸体系并利用微波消解处理样品,使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钨和钛,建立了微波消解-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的方法。试验考察了消解体系及用量,优化了微波消解程序。结果表明,钨和钛的质量浓度分别为 0.05~5 mg/L 和 0.01~10 mg/L 与其相应的发射强度呈线性关系,相关系数分别为 0.9995、0.9998,检出限分别为 0.002%、0.0002%。废脱硝催化剂中铁、铝、钙、镁、钒和钼等元素对钨和钛的测定无影响。方法用于废脱硝催化剂样品中钨和钛的测定,结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )均小于 3%,并与原子吸收光谱法(AAS)测定值一致。

**关键词:**微波消解;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);废脱硝催化剂;钨;钛

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2018)01-0070-05

氮氧化物是大气的主要污染源,为了减少大气污染,国家标准 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》规定企业必须使用 SCR 脱硝催化剂将工业烟气中的氮氧化物转化成无害的氮气进行排放。目前,应用最广泛的脱硝催化剂是以二氧化钛为载体,负载五氧化二钒作为活性物质,以三氧化钨作为助催化剂的金属氧化物催化剂。烟气中粉尘的冲刷会使催化剂中毒,而且烟气温度过高会使催化剂烧结而失去活性,影响催化剂的使用寿命,从而产生大量的废催化剂。废脱硝催化剂含有钛、钨、钒等有价金属,属于危险固体废物,随意堆放会给环境带来严重危害。因此研究从废脱硝废催化剂中回收有价金属元素钨和钛具有重要意义。而准确测定废脱硝催化剂中钨和钛含量,可为工艺研究提供技术指导。

目前,测定各种催化剂中金属元素常用的分析方法有 X 射线荧光光谱法(XRF)<sup>[1-2]</sup>、分光光度法<sup>[3-5]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[6-7]</sup>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,测定时会存在较大偏差。分光光度法是经典的分析方法,但操作繁琐,时间冗长,干扰大,且不能

同时测定。而 ICP-AES 具有灵敏度高、选择性好、同时测定多种元素等优点,如刘虹<sup>[8]</sup>等采用 ICP-AES 测定 GH3128 合金中硅、锰、钨、钼、铬、钛、铝、铁和锆等元素,测定值与认定值相吻合,结果令人满意;崔爱端<sup>[9]</sup>等采用 ICP-AES 测定稀土金属中钛、钼、钨、铈和钽,方法简单,结果准确;倪文山<sup>[10]</sup>等采用微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中铈和钽,并采用标准样品进行比对,测定值与认定值相吻合。

使用 ICP-AES 对废催化剂中钨和钛进行测定,如何将废催化剂样品完全转化为可测定的溶液是分析测定的关键技术。传统的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,用电炉或者电热板敞口直接加热分解试样,存在的问题是分解速度慢、溶解能力差、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,而且不管是单一酸、硫磷混酸还是其他混酸,都不能使废脱硝催化剂样品完全溶解。本法利用酒石酸和氢氟酸抑制钨水解的特点,采用酒石酸、氢氟酸和硝酸的混合试剂加上微波消解的处理方式,解决了废脱硝催化剂溶解不完全的难题,缩短了溶解时间,消解后的样品溶液澄清,使用 ICP-AES 进行测定,结

收稿日期:2017-07-07

作者简介:郭国龙(1983—),男,工程师,硕士,主要从事光谱分析与质谱分析检测工作;E-mail: guolong6621167@163.com

果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与工作条件

Milestone Ethos Plus 型微波消解仪(意大利 Milestone 公司); AE240 电子天平(瑞士 Mettler 公司); Optima 5300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

ICP-AES 工作条件: 高频发生器功率为 1300 W; 雾化气流量为 0.8 L/min; 辅助气流量为 0.2 L/min; 溶液提升量为 1.5 L/min; 观测方式为垂直观测; 读数次数为 2 次; 进样延时为 20 s。钛和钨的分析谱线分别为 Ti 334.9 nm 和 W 207.9 nm。

### 1.2 试剂

钨标准储备溶液(钢铁研究总院): 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 20 g/L NaOH 介质; 钛标准储备溶液(钢铁研究总院): 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 10% (体积分数)  $\text{HNO}_3$ -2% (体积分数) HF 介质; 酒石酸: 分析纯; 酒石酸溶液: 150 g/L; 硝酸、盐酸、氢氟酸: 优级纯。

除特殊说明外, 实验用水均为符合 GB/T 6682 标准二级水要求的去离子水。

### 1.3 样品处理方法

准确称取 0.1000 g 废脱硝催化剂样品于消解罐中, 依次加入 0.5 mL 150 g/L 酒石酸溶液、1.0 mL 氢氟酸和 2.0 mL 硝酸, 盖上盖, 放入微波消解炉内, 设定程序进行消解(见表 1), 消解停止后, 冷却, 将溶液转移到 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀。钨直接测定, 钛稀释 100 倍后进行测定。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Procedure	输出功率 Power/ W	温度 Temperature/ °C	升温时间 Heating time/min	保温时间 Insulation time/min
1	800	180	20	10
2	800	200	10	20

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解体系的选择

消解的目的是用酸溶解样品, 使脱硝催化剂样品中待测元素进入可溶性的溶液。李丽华<sup>[3]</sup>等用 4.0 mL 硫磷混酸加 0.16 mL 氢氟酸为消解酸进行消解, 所得样品溶液澄清; 魏小娟<sup>[7]</sup>等用 20 mL 王水为消解酸于烘箱中进行消解, 180 °C 消解 6 h, 加入 10.0 mL 盐酸赶硝酸, 重复 3 次赶硝酸。试验对溶解脱硝催化剂的消解体系进行了考察。准确称取 0.1000 g 废脱硝催化剂样品于消解罐中, 分别采用盐酸-硝酸-氢氟酸、硫磷混酸-氢氟酸、酒石酸-氢氟酸-硝酸 3 种体系进行消解, 消解完成并定容后, 采用 ICP-AES 测定钨和钛, 消解体系及结果见表 2。从表 2 可以看出, 使用 3 种消解体系钛的测定结果稍有差别, 其中第 3 种消解体系钛的测定结果最高, 而钨的测定结果偏差更大。从试验现象可以看出, 使用常规的盐酸-硝酸-氢氟酸或硫磷混酸-氢氟酸体系消解时, 废脱硝催化剂样品消解不完全, 溶液中有沉淀。这可能是由于钛比钨更容易被混酸浸出, 而钨消解不完全, 测定结果偏低; 而使用酒石酸-氢氟酸-硝酸体系消解时, 酒石酸抑制了钨的水解, 消解后样品溶液清亮, 钨的测定结果更可信。而且采用

表 2 消解体系对废脱硝催化剂中钨和钛测定结果的影响

Table 2 Effect of digestion system on the results of W and Ti in waste denitration catalyst

体系编号 System No.	消解体系 Digestion system	测定值 Found		消解效果 Digestion effects
		$\omega(\text{W})/\%$	$\omega(\text{Ti})/\%$	
1	90 mL HCl-3.0 mL $\text{HNO}_3$ -2.0 mL HF	0.213	23.7	消解不完全, 有沉淀
2	6.0 mL $\text{H}_3\text{PO}_4$ -2.0 mL $\text{H}_2\text{SO}_4$ -2.0 mL HF	0.286	24.8	消解不完全, 有沉淀
3	0.50 mL 150 g/L 酒石酸-2.0 mL $\text{HNO}_3$ -1.0 mL HF	0.447	25.0	溶液清亮, 消解完全

酒石酸-氢氟酸-硝酸体系消解时酸耗相比于常规溶样体系也更少。因此, 本法选择酒石酸-氢氟酸-硝酸体系消解废脱硝催化剂。

### 2.2 酒石酸用量

酒石酸-氢氟酸-硝酸消解体系中酒石酸主要起络合作用。酒石酸用量太少, 钨容易水解; 用量太

大, 浪费试剂, 因此对酒石酸溶液用量进行了考察。准确称取 0.1000 g 废脱硝催化剂样品于消解罐中, 加入不同体积的 150 g/L 酒石酸溶液以及 1.0 mL 氢氟酸、2.0 mL 硝酸, 盖上盖, 放入微波消解炉内, 设定程序进行消解, 消解停止后, 冷却, 将溶液转移到 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀, 以 ICP-

AES 进行测定, 结果见表 3。从表 3 可以看出: 当酒石酸溶液用量为 0.3~1.0 mL 时, 钨和钛测定结果达到稳定, 为使废脱硝催化剂样品消解彻底, 本法选择酒石酸用量为 0.5 mL。

表 3 酒石酸用量试验 ( $n=3$ )

Table 3 Selection of the tartaric acid volume

酒石酸用量 Tartaric acid volume/mL	V(HF)/ mL	V(HNO <sub>3</sub> )/ mL	测定值 Found	
			$w(W)/\%$	$w(Ti)/\%$
0.1	1.0	2.0	0.433	24.8
0.2	1.0	2.0	0.434	25.1
0.3	1.0	2.0	0.445	25.5
0.5	1.0	2.0	0.451	25.2
1.0	1.0	2.0	0.447	24.6

### 2.3 氢氟酸用量

酒石酸-氢氟酸-硝酸消解体系中氢氟酸主要作用是赶硅, 同时抑制水解。氢氟酸用量太少, 除硅不完全; 用量太大, 对玻璃器皿有腐蚀作用, 因此对氢氟酸用量进行了考察。准确称取 0.1000 g 废脱硝催化剂样品于消解罐中, 依次加入 0.5 mL 150 g/L 酒石酸溶液、不同体积氢氟酸以及 2.0 mL 硝酸, 盖上盖, 放入微波消解炉内, 设定程序进行消解, 消解停止后, 冷却, 将溶液转移到 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀, ICP-AES 进行测定, 结果见表 4。从表 4 可以看出: 氢氟酸用量对钛的测定结果影响不大, 但对钨的测定有较大影响。当氢氟酸用量不小于 1.0 mL 时, 钨的测定结果基本一致, 为使废脱硝催化剂样品中的硅完全去除和防止钨的水解, 应

该尽量多加氢氟酸, 但过多的氢氟酸容易对仪器矩管腐蚀。因此, 本法选择氢氟酸用量为 1.0 mL。

表 4 氢氟酸用量试验 ( $n=3$ )

Table 4 Selection of the HF volume

V(HF)/ mL	酒石酸用量 Tartaric acid volume/mL	V(HNO <sub>3</sub> )/ mL	测定值 Found	
			$w(W)/\%$	$w(Ti)/\%$
0.5	0.5	2.0	0.423	25.2
1.0	0.5	2.0	0.448	25.1
2.0	0.5	2.0	0.451	25.5
4.0	0.5	2.0	0.452	25.3

### 2.4 微波消解程序

微波消解程序对测定结果至关重要, 消解时间过长, 样品消解完全, 但浪费时间, 不利于快速分析; 消解时间过短, 样品消解不完全, 测定结果偏低。消解温度过高, 消解罐容易变形; 消解温度过低, 消解不完全。微波消解通常采用程序升温分步进行, 试验考察了温度和消解时间对消解效果的影响。称取 0.1000 g 废脱硝催化剂样品于消解罐中, 依次加入 0.5 mL 150 g/L 酒石酸溶液、1.0 mL 氢氟酸以及 2.0 mL 硝酸, 盖上盖, 放入微波消解炉内, 20 min 由室温加热到 130、150、180 °C, 然后保温 5、10、15 min, 在加热到最终温度, 保温 20 min, 消解停止后, 冷却, 将溶液转移到 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀, ICP-AES 进行测定, 试验结果见表 5。从表 5 可以看出, 从室温分别加热到 130、150 °C, 再分别加热到 150、180 °C, 消解后的溶液有沉淀, 因此确定最佳微波消解程序见表 1。

表 5 微波消解程序

Table 5 Microwave digestion procedure

方案 Project	微波消解程序 Microwave digestion procedure	消解效果 Digestion effects
1	20 min 内从室温达到 130 °C, 保温 10 min; 10 min 从 130~150 °C, 保温 20 min	溶液有沉淀
2	20 min 内从室温达到 150 °C, 保温 10 min; 10 min 从 150~180 °C, 保温 20 min	溶液有沉淀
3	20 min 内从室温达到 180 °C, 保温 10 min; 10 min 从 180~200 °C, 保温 20 min	溶液澄清
4	20 min 内从室温达到 180 °C, 保温 5 min; 10 min 从 180~200 °C, 保温 20 min	溶液有沉淀
5	20 min 内从室温达到 180 °C, 保温 15 min; 10 min 从 180~200 °C, 保温 20 min	溶液澄清

### 2.5 校准曲线和检出限

移取一定量钨和钛标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 0.5 mL 150 g/L 酒石酸溶液、1.0 mL HF、2.0 mL HNO<sub>3</sub>, 用水定容后, 制得一系列标准系列溶液。溶液中钨和钛的质量浓度分别为 0、0.05、0.2、0.5、1、2、5 mg/L 和 0、0.01、0.5、1、2、5、10 mg/L。

在仪器最佳工作条件下, 测定各元素的发射强度, 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, 结果见表 6。

在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定 10 次, 以 3 倍标准偏差计算方法中钨和钛的检出限 (DL), 见表 6。

表 6 校准曲线相关参数和检出限

Table 6 Parameters of calibration curve and detection limit

元素 Element	分析线 Spectral line/nm	线性范围 Linear range/(mg/L)	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 DL $\omega/\%$
W	207.9	0.05~5	$y = 182.4x - 8.3$	0.999 5	0.002
Ti	334.9	0.01~10	$y = 15\,940x - 999.3$	0.999 8	0.000 2

## 2.6 共存离子干扰试验

废脱硝催化剂主要成分为二氧化钛和二氧化硅, 还含有少量的铁、铝、钙、镁、钒和钼, 其中二氧化钛质量分数为 70%~80%, 二氧化硅 5%~10%, 三氧化钨为 0.3%~1%, 三氧化二铝为 4%~7%, 铁、钙、镁、钒和钼质量分数一般为 0.1%~3%。

按照实验方法称取 0.1 g 废脱硝催化剂样品, 经过消解后定容到 100 mL 容量瓶中, 二氧化硅在微波消解时通过加入氢氟酸除去其干扰。溶液中钛质量

浓度为 400~500 mg/L, 钨质量浓度为 2~6 mg/L, 质量分数最高的铝在溶液中的质量浓度为 21~37 mg/L, 其他共存离子浓度更低, 不会对钨和钛的测定产生干扰。

## 3 样品分析

按照实验方法测定 3 个废脱硝催化剂样品中钨和钛, 进行精密度试验; 并采用 AAS 测定经本法消解后溶液中的钨和钛, 结果见表 7。

表 7 废脱硝催化剂样品中钨和钛的测定结果

Table 7 Determination results of W and Ti in waste denitration catalyst

样品编号 Sample No.	元素 Element	本法 This method			AAS 测定值 Found by AAS $\omega/\%$
		测定值 Found $\omega/\%$	平均值 Average $\omega/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$	
1 #	W	0.443, 0.452, 0.446, 0.448, 0.449, 0.458	0.449	1.4	0.451
	Ti	24.6, 24.9, 25.3, 26.1, 25.8, 24.5	25.2	2.6	25.4
2 #	W	1.06, 1.09, 1.10, 1.08, 1.12, 1.12	1.09	2.4	1.11
	Ti	33.4, 34.9, 34.3, 35.1, 33.8, 34.5	34.3	1.9	33.9
3 #	W	3.18, 3.24, 3.17, 3.28, 3.19, 3.30	3.23	1.7	3.24
	Ti	41.7, 42.9, 42.3, 41.2, 41.8, 42.5	42.1	1.5	42.3

## 4 结语

废脱硝催化剂种类繁多, 基体成分差异大, 钨和钛的含量也不相同。不同的废脱硝催化剂需要采用不同的消解体系, 既要考虑各种酸对不同金属的溶解性和稳定性, 同时需要考虑安全性和用量。本文只是对几种废脱硝催化剂做了研究, 不同的废脱硝催化剂溶样方法也不尽相同, 需要做更多的探索工作。

## 参考文献:

[1] 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.  
[2] 严方, 谢永杰. X 射线荧光光谱法测定加氢裂化催化剂中钨和镍[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2568-2572.  
YAN Fang, XIE Yong-Jie. Determination of tungsten and nickel in hydrocracking catalyst by XRFs[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(4): 2568-2572.  
[3] 李丽华, 翟玉春, 张金生. 催化剂中钨的测定溶样方法的改进[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(6): 396-398.  
LI Li-hua, ZHAI Yu-chun, ZHANG Jin-sheng. Improvement of sample dissolution for determination of tungsten in catalyst[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2005, 41(6): 396-398.  
[4] 姚丽珠, 姚立刚. 光度法测定催化剂中钛[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(9): 770-771.  
YAO Li-zhu, YAO Li-gang. Determination of titanium in catalyst by spectrophotometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2006, 42(9): 770-771.



- [5] 于博昊,沈杰,张磊,等.分光光度法检测聚酯用钛系催化剂中钛元素的研究[J].分析仪器,2016(4):37-39.  
YU Bo-hao, SHEN Jie, ZHANG Lei, et al. Study on spectrophotometric determination of titanium dioxide in titanium-containing catalyst for polyester[J]. Analytical Instrumentation, 2016(4): 37-39.
- [6] 李延超,李来平,张新,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定碳化钨催化剂中钨[J].冶金分析,2014,34(11):61-64.  
LI Yan-chao, LI Lai-ping, ZHANG Xin, et al. Determination of molybdenum in molybdenum carbide catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 61-64.
- [7] 魏小娟,刘秋香,谢智平,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废钯炭催化剂中钯[J].冶金分析,2014,34(11):32-36.  
WEI Xiao-juan, LIU Qiu-xiang, XIE Zhi-ping, et al. Determination of palladium in waste palladium-carbon catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 32-36.
- [8] 刘虹,向祥蓉.ICP-AES法测定GH3128合金中硅、锰、钨、钼、铬、钛、铝、铁和锆等元素[J].分析仪器,2012(2):45-48.  
LIU Hong, XIANG Xiang-rong. Determination of Si, Mn, W, Mo, Cr, Ti, Al, Fe, Zr in GH3128 alloy by ICP-AES [J]. Analytical Instrumentation, 2012(2): 45-48.
- [9] 崔爱端,杜梅,刘晓杰.ICP-AES法测定稀土金属中的钛、钨、钼、铌和钽[J].稀土,2005,26(1):57-59.  
CUI Ai-duan, DU Mei, LIU Xiao-jie. Determining method for titanium, molybdenum, tungsten, niobium and tantalum in rare earth metals[J]. Chinese Rare earths, 2005, 26(1): 57-59.
- [10] 倪文山,张萍,姚明星,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中铌钽[J].冶金分析,2010,30(8):50-53.  
NI Wen-shan, ZHANG Ping, YAO Ming-xing, et al. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of niobium and tantalum in ore sample after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(8): 50-53.

## Determination of tungsten and titanium in waste denitration catalyst by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

GUO Guo-long, YANG Dan-dan, WANG Chun-ye

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

**Abstract:** The waste denitration catalyst sample was treated by microwave digestion in tartaric acid-hydrofluoric acid-nitric acid system. The content of tungsten and titanium was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The determination method of tungsten and titanium in waste denitration catalyst by ICP-AES was established after microwave digestion. The digestion system and the dosage were investigated to optimize the microwave digestion procedures. The results showed that the mass concentration of tungsten and titanium in range of 0.05-5 mg/L and 0.01-10 mg/L was linear to the corresponding emission intensity, respectively. The correlation coefficient was 0.9995 and 0.9998, and the detection limit was 0.002% and 0.0002%, respectively. The coexisting elements in waste denitration catalyst including iron, aluminum, calcium, magnesium, vanadium and molybdenum had no influence on the determination of tungsten and titanium. The proposed method was applied to the determination of tungsten and titanium in waste denitration catalyst sample. The relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) were less than 3%. The found results were consistent with those obtained by atomic absorption spectrometry (AAS).

**Key words:** microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); waste denitration catalyst; tungsten; titanium