

张杰芳, 闫玉乐, 夏承莉, 等. 微波碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 46-51.
ZHANG Jie-fang, YAN Yu-le, XIA Cheng-li, et al. Determination of Cr(VI) in Coal Ash by Microwave Alkaline Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 46-51.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2017.01.007】

微波碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬

张杰芳, 闫玉乐, 夏承莉, 焦发存, 张海侠

(国家煤化工产品质量监督检验中心(安徽), 安徽 淮南 232001)

摘要: 定量分析煤灰中 Cr(VI) 含量对于控制煤炭燃烧过程中产生的高毒性 Cr(VI) 的排放具有重要意义。现有的 Cr(VI) 定量分析方法主要是针对水、土壤、固体废弃物中的高浓度 Cr(VI), 前处理方法耗时长, 检出限较高, 不能有效测定煤灰中的低浓度 Cr(VI) 含量, 因此有必要建立便捷、有效的煤灰中 Cr(VI) 高灵敏度检测方法。本文采用碱性提取剂, 使用微波消解仪对煤灰进行前处理, 对样品量、微波消解时间、微波消解温度等微波消解条件进行了优化, 通过共沉淀法分离消解液中的 Cr(III) 与 Cr(VI), 应用电感耦合等离子体发射光谱法测定 Cr(VI) 含量。结果表明, 当样品量为 0.2 g, 微波消解温度为 90℃, 消解时间为 60 min 时能够保证煤灰中 Cr(VI) 的完全提取及准确测定。方法检出限为 0.00033 μg/mL, 测定下限为 0.00134 μg/mL, 实际样品的加标回收率平均值为 87.2%。传统的二苯卡巴肼-紫外分光光度法的检出限为 0.001 μg/mL。与传统方法相比, 本方法检出限降低, 提高了检测灵敏度。

关键词: 煤灰; 六价铬; 微波碱消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: TQ536.4; O614.611; O657.31

文献标识码: A

铬是煤中常见的重金属元素, 它在煤中的赋存形态以及煤燃烧过程中的迁移规律得到了广泛关注^[1-5]。现有研究表明, 煤中的铬主要以 Cr(III) 形态存在, 极少存在 Cr(VI)^[6], 但在煤炭的加工利用过程中, Cr(III) 易发生氧化。煤炭在电厂锅炉中经过 1300℃ 以上的高温氧化燃烧, 煤中 Cr(III) 氧化为 Cr(VI), 富集于飞灰中^[1,4,7-8]。Cr(VI) 是剧毒的致癌物质, 毒性是 Cr(III) 的 100 倍。煤燃烧产物中 Cr(VI) 的排放严重危害人类的身体健康, 地下水及地表水环境质量标准中规定了 Cr(VI) 的人类健康基准值为 0.05 mg/L, 危险废物浸出毒性鉴别标准 (GB5085.3—2007) 中规定 Cr(VI) 最高允许排放量为 5 mg/kg。为了评价煤灰中 Cr(VI) 对于环境的潜在毒性, 控制煤燃烧产物中 Cr(VI) 的污染排放, 有

必要研究煤灰中 Cr(VI) 的准确定量方法。

目前, 测定 Cr(VI) 常用的样品前处理方法有浸出法、碱液加热提取法, 其中浸出法是将样品与水以 1:100 的比例混合, 在常温下浸出 24 h^[9-10], 碱液加热提取法是将样品在 90~95℃ 温度下搅拌加热 1 h, 提取煤灰中 Cr(VI)。第一种方法操作繁琐, 耗时长; 第二种方法温度不易控制, 样品易损失。微波消解技术是目前广泛应用的样品前处理方法, 在密闭加热条件下, 样品损失小, 温度精准可控, 若采用微波消解技术将有助于提高 Cr(VI) 定量的准确性。

国内外关于 Cr(VI) 检测的仪器方法, 主要有紫外分光光度法^[11]、火焰原子吸收光谱法^[12]、离子色谱-电感耦合等离子体质谱法 (IC-ICP-MS)^[13]、X 射线吸收精细结构谱 (XAFS)^[14] 等。紫外分光光

收稿日期: 2016-10-19; 修回日期: 2016-11-01; 接受日期: 2017-01-20

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2013QK344); 安徽省博士后人员科研资助项目 (2016B089); 淮南市科技计划项目 (2016A14)

作者简介: 张杰芳, 博士, 工程师, 研究方向为煤地球化学和煤洁净利用。E-mail: jiefang19892006@126.com。

度法易受溶液颜色干扰;火焰原子吸收光谱法灵敏度较高,但检测线性范围较窄且易受基体干扰;ICP-MS、XAFS运行成本较大。与这些方法相比,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)具有操作简单、不受颜色的干扰、运行成本低、基体干扰较小的优势,检出限达到 $\mu\text{g/g}$ 级,已经广泛用于煤中总铬的测定。结合一定的样品前处理方法,ICP-OES可应用于定量分析样品中Cr(VI)含量^[15]。因此,本文在前人研究的基础上,以淮南煤灰中的铬为研究对象,采用微波消解技术,对煤灰样品进行碱液加热提取,优化微波消解前处理条件,建立了使用ICP-OES定量分析煤灰中Cr(VI)含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

ICAP 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国 ThermoFisher 公司),工作条件为:ICP光源射频发生器,频率 27.12 MHz,发射功率 1150 W。进样采用蠕动泵加溶液气动雾化装置,试液提升量 6.0 L/min。ICP 炬管为三管同心石英玻璃炬管,冷却气流量为 12 L/min,等离子气流量 0.7 L/min,载气流量 0.5 L/min,垂直观测,测量积分时间为 15 s。

WX-4000 型微波消解仪(上海屹尧科技公司)。真空抽滤装置。

1.2 实验样品

本次实验所采用的煤样采集自淮南矿区丁集煤矿,样品质量 4 kg,粒度为 6 mm。煤样按照国标制备要求,磨碎至 0.2 mm 以下,在马弗炉中 815℃ 缓慢灰化,所得煤灰用于分析检测。煤样的工业分析测试结果表明,丁集煤水分(Mad)为 2.14%,灰分(A_d)为 37.91%,挥发份(V_{daf})为 20.61%,发热量($Q_{gr,d}$)为 19.8%,全硫($S_{t,d}$)为 0.15%,属于高灰、中等挥发份、低热值、特低硫煤。

1.3 溶液与主要试剂

碱性消解溶液:取氢氧化钠 20 g(± 0.05 g)和碳酸钠 30 g(± 0.05 g)溶解于 700 mL 水中,然后转移至 1 L 容量瓶中,加入纯水定容。

磷酸盐缓冲溶液:取 87.09 g 磷酸氢二钾和 68.04 g 磷酸二氢钾溶解在 700 mL 水中,然后转移至 1 L 容量瓶中,稀释定量,配制成 pH = 7 的 0.5 mol/L 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。

重铬酸钾标准溶液:取 2.829 g 干燥的重铬酸

钾溶解于纯水中,转移至 1 L 容量瓶中,然后稀释至刻度线,配制成 1000 mg/L 的 Cr(VI)标准溶液,有效期为六个月。

Cr(VI)加标溶液:取制备好的 1000 mg/L 的重铬酸钾标准溶液 1 mL,加入 100 mL 容量瓶中,然后用纯水稀释至刻度线,配制成 10 mg/L 的加标溶液。

实验中涉及的试剂包括:碳酸钠、氢氧化钠、硝酸、无水氯化镁、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、重铬酸钾,均为分析纯。

1.4 样品预处理及分析方法

US EPA 3060A《六价铬离子的碱性消解法》中,采用碱性提取预处理方法,萃取土壤、沉积物、淤泥和类似废弃物中的 Cr(VI)。在碱性条件下进行萃取,Cr(VI)的损失和 Cr(III)被氧化会降至最少,从而使分析过程具有强抗干扰能力,能够较大幅度地提高分析的准确度。日本 JISK0102—2013《工场排水实验方法》中,对水质中 Cr(VI)进行检测时,使用硫酸铁铵溶液,利用氢氧化铁共沉淀进行 Cr(III)与 Cr(VI)分离。本次实验中,综合考虑上述两种方法,采用微波消解技术与碱性提取法处理煤灰,并使用氢氧化铁共沉淀法分离提取液中 Cr(III),最后采用 ICP-OES 检测提取液中 Cr(VI)含量。具体分析方法如下。

1.4.1 微波碱消解

称取一定量的煤灰样品于 70 mL 聚四氟乙烯消解罐中,加入 10 mL 碱性提取液,同时加入 80 mg 氯化镁和 0.1 mL 0.5 mol/L 磷酸盐缓冲溶液,抑制 Cr(III)的氧化,然后将消解罐放入微波消解仪内,按照设定的程序进行消解。消解完毕后,将消解液通过 0.45 μm 薄膜进行过滤,用纯水冲洗漏斗的内边缘和内垫,将滤液和冲洗液转移至 100 mL 容量瓶中,纯水定容,摇匀。

1.4.2 共沉淀法分离 Cr(III)

量取 20 mL 的消解过滤液,转移至烧杯中,添加 1 mL 硫酸铁铵共沉淀剂,生成氢氧化铁沉淀,去除溶液中的 Cr(III),加热煮沸,使沉淀为红棕色。然后通过 0.45 μm 的薄膜过滤器进行过滤后,滤液转移至烧杯中,使用 5 mol/L 硝酸调节 pH 为 7.5,然后将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用纯水定容,摇匀,作为待测液。

1.4.3 ICP-OES 分析

煤灰样品消解过滤后,得到的测试溶液通过标准曲线外标法进行分析,Cr(VI)含量测定由 ICP-OES 完成。在分析之前,使用已配制好的重铬酸钾

标准溶液(1000 mg/L)稀释得到100 mg/L浓度,取稀释后的标准溶液0、0.05、0.1、0.2、0.5 mL于100 mL容量瓶中,配制一系列Cr(VI)浓度为0、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L的标准曲线溶液。将标准曲线溶液及待测样品通过ICP-OES进行分析,利用铬在激发态下发射波长为283.563 nm特征谱线的特性,分析样品中Cr(VI)含量。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的优化

在微波消解过程中,消解试剂、样品量、微波消解时间、微波消解温度等均会影响样品的消解结果^[16-18]。本文中,在消解试剂的选择上,参考US EPA 3060A《六价铬离子的碱性消解法》,选择氢氧化钠-碳酸钠碱性溶液作为提取剂,添加氯化镁与磷酸盐缓冲溶液抑制Cr(III)的氧化。对于其他影响消解结果的因素,如样品量、微波消解时间、消解温度,分别进行实验优化。

2.1.1 样品量

ICP-OES法分析煤及煤灰中的总铬时,一般使用强酸微波消解法,将样品完全消解成透明溶液。研究表明,酸法消解条件下,0.05 g与0.1 g样品量相比,微量元素回收率更高^[18]。本文采用碱式消解剂提取煤灰中Cr(VI)时,考察样品量对于消解结果的影响,分别称取0.2、0.5、1.0、1.5、2 g煤灰样品于消解罐中,按照1.4.1节的消解步骤,添加消解溶液与抑制剂。参考US EPA 3060A,采用一步消解法,将样品加热到90℃,保持60 min。消解完毕后,按照分析步骤使用ICP-OES测定Cr(VI)含量。不同样品量下实验测试结果如图1a所示。结果表明,在消解时间与温度相同的情况下,煤灰消解液中Cr(VI)检测值随着样品量的增加而不断降低,当样品量为1.5 g时,Cr(VI)检测值达到最低。由此可知,样品量增大,不利于Cr(VI)的有效提取,因此选择0.2 g作为适宜的样品量。

2.1.2 微波消解时间

采用微波消解技术消解样品时,由于消解目的、仪器类型、消解试剂类型等条件不同,不同研究者建立的微波升温程序也有相应的变化,并不完全一致,微波消解时间一般在10~115 min之间^[18-20]。本文中,在现有的方法基础上,对微波消解时间进行优化,称取0.2 g煤样,添加消解试剂,按照1.4.1节的操作步骤,采用一步升温,将样品加热到90℃后,消解时间分别设定为20、30、40、50、60 min,考察短

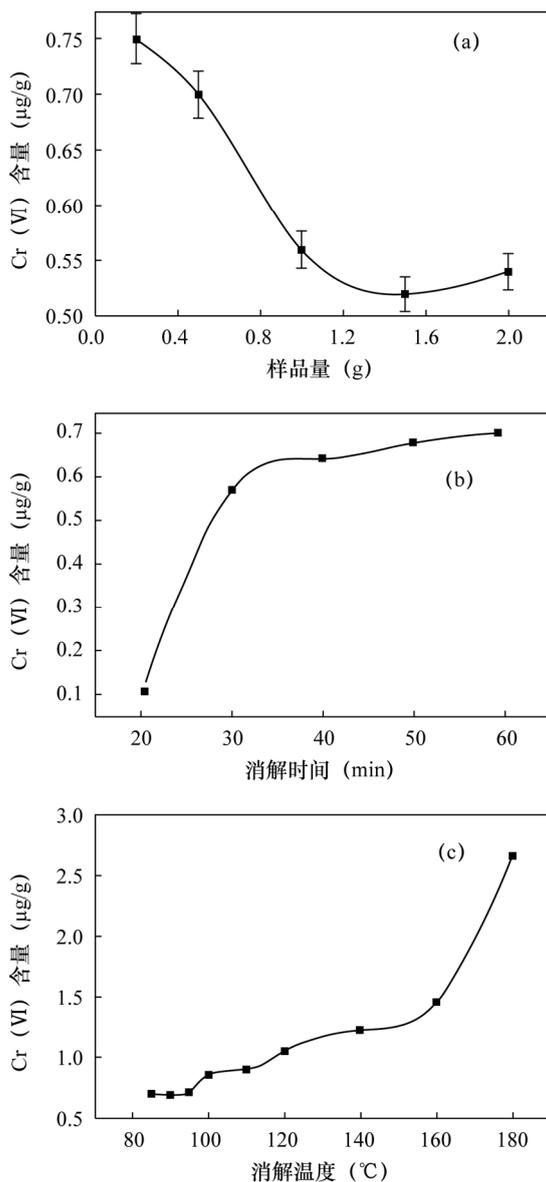


图1 样品量(a)、消解时间(b)、消解温度(c)与Cr(VI)含量之间的关系

Fig. 1 Relationships between (a) sample quantity, (b) digestion time, (c) digestion temperature and hexavalent chromium content

时间消解能否有效提取煤灰中Cr(VI)。不同微波消解时间下实验测试结果如图1b所示。结果表明,随着微波消解时间由20 min延长到30 min,Cr(VI)提取量快速上升,之后消解时间延长到60 min,Cr(VI)提取量缓慢提升,逐渐趋于平稳。由此可以得知,延长消解时间有利于Cr(VI)的有效提取,20 min消解时间不足以使煤灰中Cr(VI)全部提取,当延长消解时间到60 min后,Cr(VI)基本提取完全。

2.1.3 微波消解温度

微波消解温度是直接影响消解结果的因素之

一,采用强酸消解煤及煤灰时,为使样品完全消解,一般温度需要达到 180℃ 以上^[18-20]。US EPA 3060A 中对 Cr(VI) 进行碱性提取时,加热温度为 90℃。本文中,对提取煤灰中 Cr(VI) 的消解温度进行优化。称取 0.2 g 煤灰样品,添加消解试剂,按照 1.4.1 节操作步骤,采用一步升温,将样品加热到指定温度 85℃、90℃、95℃、100℃、110℃、120℃、140℃、160℃、180℃,保持 60 min。消解完毕后,使用 ICP-OES 测定消解液中的 Cr(VI)。不同微波消解温度下样品中 Cr(VI) 测试结果如图 1c 所示。结果表明,Cr(VI) 提取量在消解最终温度为 90℃ 与 95℃ 时,测定值稳定,考虑到能耗,90℃ 为最佳的微波消解温度。而随着微波消解最终温度不断上升,测得的 Cr(VI) 含量快速增加,在 180℃ 达到最高值。这可能是由于随着温度的上升,煤灰中 Cr(III) 被氧化为 Cr(VI),造成了 Cr(VI) 含量快速增加所致。

2.2 ICP-OES 法与传统方法的比较

目前,分析土壤、水质及固体废弃物中 Cr(VI) 的传统方法是二苯碳酰二肼分光光度法。本实验中,将微波碱消解 ICP-OES 法与二苯碳酰二肼分光光度法进行比较,评价方法的灵敏度与准确度。

2.2.1 方法检出限、测定下限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)附录 A 的要求进行检出限的测定。采用优化后的微波消解条件,按照微波碱消解 ICP-OES 法的实验步骤,对 7 份空白进行平行测定,测定结果见表 1。得到检出限为 0.00033 μg/mL,测定下限为 4 倍检出限,即 0.00134 μg/mL。《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467-87)的测定下限为 0.004 μg/mL,检出限为 0.001 μg/mL,与该方法相比,微波碱消解 ICP-OES 法提高了检测灵敏度。

表 1 方法检出限和测定下限

Table 1 Detection limits and low determination limits of the method

| 分析项目 | 空白测定值(μg/mL) |
|-----------------------|--|
| 空白 7 次的测定值 (μg/mL) | 0.0014 0.0016 0.0017 0.0017 0.0016 0.0016 0.0017 |
| 平均值(μg/mL) | 0.0016 |
| 标准偏差(μg/mL) | 0.000107 |
| t 值 | 3.143 |
| 检出限(μg/mL) | 0.00033 |
| 测定下限(μg/mL) | 0.00134 |

2.2.2 方法加标回收率

按上述试验方法,对同一煤灰样品进行 Cr(VI) 测定(平行样分别为 6 份),RSD 为 1.89%。同时进行高、中、低三种浓度的实验消解前加标测定,测定结果见表 2。由表 2 可知,三次加标回收率平均值为 87.2%,RSD 平均值为 2.07%。一般对痕量检出物的加标回收率要求为 70%~130%,因此本方法的加标回收率符合要求。

表 2 样品加标回收率测定结果

Table 2 Determination results of matrix spike recovery for practical samples

| 加标量 (μg) | 6 次平行测定的 平均值(μg) | 回收率 (%) | RSD (%) |
|-------------|---------------------|------------|------------|
| 2 | 1.67 | 83.5 | 1.8 |
| 5 | 4.42 | 88.4 | 2.0 |
| 10 | 8.96 | 89.6 | 2.3 |

2.2.3 方法准确度

本文采用微波碱消解 ICP-OES 法测定煤灰中 Cr(VI),为评价该方法的准确度,本文分别采用微波碱消解 ICP-OES 法和二苯碳酰二肼分光光度法对煤 1 与煤 2 样品(平行样分别为 6 份)进行 Cr(VI) 含量的测定。二苯碳酰二肼分光光度法的测定结果为:两个样品中的 Cr(VI) 含量平均值分别为 2.09 μg/g、5.19 μg/g,而 ICP-OES 法测定结果分别为 1.89 μg/g、4.77 μg/g。两种方法测定结果基本一致,因此认为采用 ICP-OES 法可以获得较好的准确度。

3 结论

本文采用微波碱性消解前处理方法,结合电感耦合等离子体发射光谱仪定量检测煤灰中 Cr(VI),建立了便捷、有效的煤灰中 Cr(VI) 含量的定量分析方法。实验结果表明,微波消解条件(样品量、微波消解温度、微波消解时间)直接影响着煤灰中 Cr(VI) 的测定结果,当样品量为 0.2 g,微波消解温度为 90℃,消解时间为 60 min 时,消解条件最佳,煤灰中 Cr(VI) 可完全提取,加标回收率及准确度均达到了质控要求。方法检出限为 0.00033 μg/mL,测定下限为 0.00134 μg/mL,实际样品的加标回收率平均为 87.2%。

相对于传统的二苯卡巴肼-紫外分光光度法,微波碱性消解 ICP-OES 法提高了检测灵敏度,可应用于电厂煤灰中 Cr(VI) 含量监测,对促进煤炭转

化过程中 Cr(VI) 的生成机理和控制技术的进一步研究,判断煤炭燃烧后产生飞灰的毒性,控制飞灰中 Cr(VI) 排放具有重要意义。

4 参考文献

- [1] Shah P, Strezov V, Nelson P F, et al. Speciation of chromium in Australian coals and combustion products [J]. *Fuel*, 2012, 102: 1-8.
- [2] Liu Y, Liu G J, Qi C C, et al. Chemical speciation and combustion behavior of chromium (Cr) and vanadium (V) in coals [J]. *Fuel*, 2016, 184: 42-49.
- [3] 吴江平, 闫峻, 刘桂建, 等. 中国煤中铬的分布、赋存状态及富集因素研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 239-244.
- Wu J P, Yan J, Liu G J, et al. Advance of research on the distribution, mode of occurrence and enrichment factors of chromium in Chinese coals [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 239-244.
- [4] 孙喆. 燃煤电站砷、铅、镉、铬的迁移规律 [D]. 北京: 华北电力大学, 2015.
- Sun Z. Transformation of arsenic, lead, cadmium and chromium in coal-fired power plant [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2015.
- [5] 史晓方. 生物质与煤混燃过程对痕量有毒金属 Hg、Cr 化合物形态变化影响的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2014.
- Shi X F. Research on the effects of the compound morphological changes of trace toxic metals mercury and chromium in the process of co-combustion biomass with coal [D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [6] Huggins F E, Huffman G P. Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 32: 31-53.
- [7] Huggins F E, Rezaee M, Honaker R Q, et al. On the removal of hexavalent chromium from a Class F fly ash [J]. *Waste Management*, 2016, 51: 105-110.
- [8] Swietlik R, Trojanowska M, Łożyńska M, et al. Impact of solid fuel combustion technology on valence speciation of chromium in fly ash [J]. *Fuel*, 2014, 137: 306-312.
- [9] Hu H Y, Luo G Q, Liu H, et al. Fate of chromium during thermal treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. *Proceedings of Combustion Institute*, 2013, 34(2): 2795-2801.
- [10] 覃嘉铭, 裴建国, 郭慧霞, 等. 粉煤灰重金属铬的二次污染: 某电厂灰场周围地下水 Cr⁶⁺ 污染事例 [J]. *中国岩溶*, 2001, 20(3): 189-195.
- Tan J M, Pei J G, Guo H X, et al. Secondary pollution of chromium in powdery coal ash and example of Cr⁶⁺ in underground water around an ash site in a power station [J]. *Carsologica Sinica*, 2001, 20(3): 189-195.
- [11] Hackbarth F V, Maass D, Souza A A U, et al. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 477-489.
- [12] Sadeghi S, Moghaddam A Z. Chromium speciation using task specific ionic liquid/aqueous phase biphasic system combined with flame atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221: 798-804.
- [13] 刀谓, 吕怡兵, 滕恩江, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定大气颗粒物 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的六价铬 [J]. *色谱*, 2014, 32(9): 936-941.
- Dao X, Lü Y B, Teng E J, et al. Determination of hexavalent chromium in atmospheric particles PM_{2.5} and PM₁₀ by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 936-941.
- [14] Ohata M, Matsubayashi N. Determination of hexavalent chromium in plastic certified reference materials by X-ray absorption fine structure analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, 93: 14-19.
- [15] 陈斌, 韩双来. 在线离子交换-ICP-OES 测定水中微量六价铬 [J]. *中国环境监测*, 2014, 30(2): 95-98.
- Chen B, Han S L. The determination of trace chromium (VI) in tanning wastewater by ICP-OES hyphenated with on-line ion-exchange [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, 30(2): 95-98.
- [16] 王琿, 宋蕾, 姚强, 等. 微波消解与 ICP-OES/ICP-MS 测定飞灰中的多种元素 [J]. *光谱实验室*, 2012, 29(1): 525-528.
- Wang H, Song Q, Yao Q, et al. Determination of multi-elements in fly ash by ICP-OES and ICP-MS with microwave digestion [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(1): 525-528.
- [17] 王琿, 宋蕾, 姚强, 等. ICP-OES/ICP-MS 测定煤中多种元素的微波消解方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6): 1662-1665.
- Wang H, Song Q, Yao Q, et al. Study on microwave digestion of coal for the determination of multi-element by ICP-OES and ICP-MS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(6): 1662-1665.
- [18] Low F, Zhang L. Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES [J]. *Talanta*, 2012, 101: 346-352.
- [19] Dai S F, Wang X B, Zhou Y P, et al. Chemical and

mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China [J]. *Chemical Geology*, 2011, 282: 29–44.

[20] 马生凤,温宏利,李冰,等.微波消解-耐氢氟酸系统电感耦合等离子体发射光谱法测定铌钽矿中的铌和

钽[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(3): 271–275.

Ma S F, Wen H L, Li B, et al. Determination of Nb and Ta in Nb-Ta ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with a combined microwave digestion hydrofluoric acid-resistant system [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(3): 271–275.

Determination of Cr(VI) in Coal Ash by Microwave Alkaline Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

ZHANG Jie-fang, YAN Yu-le, XIA Cheng-li, JIAO Fa-cun, ZHANG Hai-xia

(National Center of Coal Chemical Products Quality Supervision & Inspection (Anhui), Huainan 232001, China)

Highlights:

- Cr(VI) in coal ash was quantitatively determined using microwave digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry.
- Alkaline solvent was used to digest coal ash and chemical co-precipitation method was used to separate Cr(III) and Cr(VI) in the extracted solution.
- The content of Cr(VI) in coal ash is relatively low, but Cr(III) can be easily transformed into Cr(VI) during the digestion process.

Abstract: Quantitative determination of Cr(VI) in coal ash is very important for controlling the emission of highly toxic Cr(VI) produced by coal combustion. Available quantification determination methods are mainly used for detecting high concentration Cr(VI) in water, soil and solid waste, which are not suitable for analyzing low concentration Cr(VI) in coal ash. The sample processing methods are time consuming and the detection limits are relatively high. Thus, it is necessary to develop a convenient, effective and highly sensitive determination method for Cr(VI) in coal ash. In this study, alkaline solvent and the microwave digestion system were used for pretreatment of coal ash. Through the experiments, the digestion conditions, which included sample amount, microwave digestion time, and microwave digestion temperature were optimized. The chemical co-precipitation method was used to separate Cr(III) and Cr(VI) in the extracted solution. The concentration of Cr(VI) was determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The results show that the optimum digestion condition is 0.2 g sample digested under 9°C for 60 minutes. The determination limit is 0.00134 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (in Table 1), and the average matrix spike recovery of practical samples is 87.2% (in Table 2). The detection limit of this method is 0.00033 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (in Table 1), suggesting that the sensitivity of Cr(VI) was improved by 10 times than that of the traditional 1,5-diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method (0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

Key words: coal ash; Cr(VI); microwave-alkaline digestion; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

