

分析测试

高压密闭 ICP-质谱仪测定煤矸石中 国家重点严控 5 类重金属

张歌^{1,2}, 文玉成¹, 傅尧^{1*}, 刘菁钧¹, 李晓星¹, 狄雅肖¹, 庞博¹

(1. 中国环境科学研究院清洁生产与循环经济研究中心, 北京 100012;

2. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要:采取电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)测定 HF:H₂O₂:NO₂Cl 混酸体系下高压密闭酸热解煤矸石中铬、砷、镉、汞和铅 5 类重金属。采用 ⁵²Cr、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰²Hg 和 ²⁰⁸Pb 同位素元素进行测试, 钪(⁴⁵Sc)、钇(⁸⁹Y)、铟(¹¹⁵In)和铋(²⁰⁹Bi)4 种内标物质进行基体信号的校正以及漂移的抑制。通过测定新疆、内蒙古、广东、陕西 4 个地区的国家土壤标准样品 GBW 07450、GBW 07446、GBW 07453、GBW 07454 验证方法的准确性。铬、砷、镉、汞和铅在 0.1~100 ng/mL 范围内, 校准曲线的线性相关系数均大于 0.999 5, 分析方法检出限均小于 0.031 ng/mL。该方法用于实际样品分析, 相对均方根差($n=11$)不高于 3.47%, 质量控制结果与理论值的比值在 95%~105%。

关键词:ICP-MS; 高压密闭; 煤矸石; 国家严控 5 类重金属

中图分类号: 0657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0242-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.047

Determination of five heavy metals in coal gangue by ICP-MS with high pressure sealing

ZHANG Ge^{1,2}, WEN Yu-cheng¹, FU Yao^{1*}, LIU Jing-jun¹, LI Xiao-xing¹,
DI Ya-xiao¹, PANG Bo¹

(1. Cleaner Production and Circular Economy Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: Five kinds of heavy metals (Cr, As, Cd, Hg and Pb) in coal gangue are determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in HF:H₂O₂:NO₂Cl system. The contents of ⁵²Cr, ⁷⁵As, ¹¹⁴Cd, ²⁰²Hg and ²⁰⁸Pb are measured. Four internal standard materials, including Sc (⁴⁵Sc), Yttrium (⁸⁹Y), In (¹¹⁵In) and Bi (²⁰⁹Bi), are used to correct the matrix signals and restrain the drift. The accuracy of the method is verified through determining China's national soil standard samples (GBW07450, GBW07446, GBW07453, GBW07454) in Xinjiang, Inner Mongolia, Guangdong and Shaanxi. In the range of 0.1~100 ng·mL⁻¹ for Cr, As, Cd, Hg and Pb, the linear correlation coefficients of calibration curves are all greater than 0.999 5, and the detection limits of analytical methods are all less than 0.031 ng·mL⁻¹. The relative root-mean-square deviation ($n=11$) is less than 3.47%, and the ratio of quality control results to theoretical values is in the range of 95%~105% as this method is used to analyze actual samples.

Key words: ICP-MS; high pressure sealing; coal gangue; five heavy metals strictly controlled by the government

煤矸石是煤炭采掘和分选环节中伴生的固体废弃物^[1], 内部不仅含有二氧化硅、三氧化二铝、钠、硫、磷等物质, 同时也伴有锌、铜、锰等有价值金属^[2]和毒性比较强的铅、铬、镉、砷、汞等多类重金属^[3]。其中“十三五”实施方案中关于重金属污染综合防治方面, 重点防控对象主要有 5 种(铬、砷、

镉、汞和铅)。目前, 我国矸石堆积总数为 70 亿 t 左右, 且堆放量仍然在持续增加(增速 2 亿 t/a), 针对工业固废存积量最多、占地面积最大的煤矸石^[4], 长时间堆放析出的有毒有害物质导致矸石山周边土壤、植被以及地下水等生态环境受到破坏^[5], 同时表层存在自燃的现象对大气产生了一定的污染^[6]。

收稿日期: 2021-11-11; 修回日期: 2022-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174385)

作者简介: 张歌(1991-), 男, 硕士生, 工程师, 从事绿色发展与清洁生产技术研发工作, gzlove_666@163.com; 傅尧(1973-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 从事绿色发展、节能环保以及能源技术研发工作, 通讯联系人, fuyao73@sohu.com。

因此重点监控5类重金属的浓度变化是迫切解决煤矸石综合利用和无害化处理的重要因素之一^[7]。

煤矸石中除低品位的煤以外同时伴生硅、铝及其他重金属等物质,常用的预处理办法如采用碱熔^[8]、激光烧蚀^[9]、电热板^[10]与微波炉^[11]进行热解样品,但是热解过程中样品存在挥损和处理时间长问题。利用高压密闭热解^[12]仪可快速热解难热解物质为离子态,实现了温度、时间和质量精准控制,并且可最大限度止损。同时利用 HF:H₂O₂:NO₂Cl 混合酸体系^[13]可以使样品中硅酸盐的溶解和有机物氧化,也可以稳定样品中离子态元素,从而降低复杂组分中多物质的影响,提高测量的精准性,常用于热解和测定微、痕量元素。

煤矸石中元素的测试常用方法主要有石墨-原子吸收法(GFAAS)^[14]、火焰-原子吸收法(FAAS)^[15]、X射线-荧光光谱法(XRF)^[16]和电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-OES)^[17]等。其中XRF检出限相对较高,GFAAS和FAAS属于单光源测试相对烦琐,ICP-OES线性动态范围相对窄;而多元素同时测试方面ICP-MS就具有很大的优势。此外,与GFAAS和FAAS法、XRF法和ICP-OES法相比,ICP-MS法已在很多金属化学领域的研究中得到了应用^[18-19],同时ICP-MS仪器本身具备测试精度高、检出限低、多元素快速分析等特点。

本文中主要采用高压密闭酸化热解-ICP-MS方法测定了煤矸石国家重点严控5类重金属铅、铬、镉、砷、汞。通过测试结果,该方法具有很好的技术指导性和实用指导性,并且该方法通用、普适、方便、简单、快速以及准确。

1 实验部分

1.1 仪器

水热合成反应釜(配聚四氟乙烯内罐):30.0 mL,河南秋佐仪器设备有限公司;鼓风干燥箱:VYJG-9420型,杭州亿捷科技有限公司;微电脑加热平台:JF946-2020型,东莞市长安金峰电子工具厂;超纯水机:Milli-q型,美国密理博公司;电子分析天平:ME104型,梅特勒-托利多仪器有限公司;ICP-MS:赛默元素分析X7型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 试剂

BV III级,硝酸(北京化学试剂研究所);BV III级,盐酸(北京化学试剂研究所);AR级,氢氟酸(西

陇化工股份有限公司);AR级,过氧化氢(北京化工厂);1 000 mg/L,单元素铬、砷、镉、汞、铅、钒、钇、铟和铋标准物(国家标准物质研究中心);10 ng/mL,调谐液Co、Tl、Li、Y和Ce混合溶液(美国Agilent公司);GBW 07450、GBW 07446、GBW 07453、GBW 07454,土壤成分分析标准物质(地球物理地球化学勘查研究所);18.2 MΩ·cm,超纯水(超纯水净化机制得)。实验过程所用器皿均浸泡3~4 h后,用超纯水反复冲洗3次,鼓风干燥箱烘干备用。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配置

混配元素铅、铬、镉、砷标准溶液浓度分别均为0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/mL,介质为2% HNO₃,分别取相应体积的单元元素铅、铬、镉、砷标准溶液稀释定容制得。

汞标准工作溶液浓度分别为0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/mL,介质为2% NO₂Cl(3HCl:1HNO₃,下同),取相应体积的单元元素汞标准溶液稀释定容制得。

混配元素钒、钇、铟和铋内标标准溶液浓度均为10 ng/mL,介质为2% HNO₃,分别取相应体积的单元元素钒、钇、铟和铋标准溶液稀释定容制得。

单独元素铋内标标准溶液为10 ng/mL,介质为2% NO₂Cl,取相应体积的单元元素铋标准溶液稀释定容制得。

铅、铬、镉、砷质控加标标准溶液浓度为1 000 μg/L,介质均为2% HNO₃。

汞质控加标标准溶液浓度为1 000 μg/L,介质为2% NO₂Cl。

1.3.2 热解样品

样品取于大同某矸石山,采集具有代表性的煤矸石。烘干恒重并研磨干燥的煤矸石样品过筛备用。在高压密闭加热热解的条件下,可以减少酸损失导致的结果误差,同时也提高了样品的热解效率。

量取1 g煤矸石样品置于密闭热解罐中待用,并按照HF:H₂O₂:NO₂Cl(3:1:3)混合酸比例,依顺序先后加入3 mL HF、1 mL H₂O₂和3 mL NO₂Cl,预放置1晚上待混合酸反应平静后,封盖、密闭、入烘箱、升温180℃热解、设定时间4~5 h。待热解完成至冷却后移至锥形瓶中,于电加热板上加热赶酸至近干,连续采用超纯水赶酸3~4次,用量为3 mL/次,整个酸赶流程电加热板板面温度控制在100℃,待样品溶液煮至1~2 mL时取下冷却至室温,再用定容

液(2% HNO₃)定容至 50 mL。采用混配元素钪、钇、铟和铋标准溶液作为非被测组分的纯物质溶液,在最优的条件下进行仪器检测。空白留样。

1.3.3 仪器参数

密闭-酸化-热解-加压流程时间参数设定主要为:密闭升温 0.5 h;恒温 3.5~4.5 h;降温 1~2 h 至室温。ICP-MS 仪器工作参数:调节仪器工作参数为入射功率 1 100 W,进样流速 0.8 mL/min,辅助氦气流量 0.8 mL/min,冷却氦气流量 13.5 mL/min,雾化器流量 0.75 mL/min,雾化室温度 3℃,重复测量 3 次,停留时间 200 ms;采用调谐液调试仪器,优化仪器和测量等参数。

2 结果与讨论

2.1 矸石中被测组分的选择

煤矸石生态系统的修复是个烦琐的系统工程,既要兼顾生态系统的修复和治理,同时也要兼顾到修复治理后的长期稳定。其中土壤恢复与重建是保证长期稳定的主要环节之一。常见的土壤恢复与重建技术主要有工程、物理-化学以及生物方面的技术等。“十三五”期间国家重点严控的 5 类重金属铬、砷、镉、汞和铅的浓度测定,为土壤修复技术选择起到指导作用,现有有效可行的土壤修复处理技术为植物修复技术,有效修复技术比较单一^[20]。因此,煤矸石中有效重金属离子的选择及特征分析是整个系统工程修复的重要指标之一。具体逻辑关系见图 1 矸石中被测组分的选择。

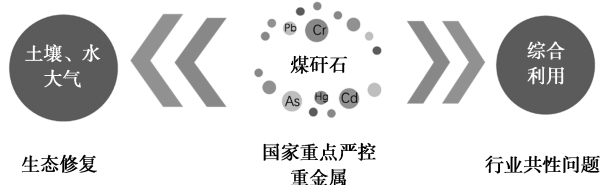


图 1 矸石中被测组分的选择

同时煤矸石常年堆积以及长时间风化淋溶,重金属元素会随之转移到水系统污染水体,以及由于含有低品位的碳等存在自燃现象,导致有毒有害重金属挥发至大气中,伴随着存在对人体伤害的隐患^[21-22]。尤其国家重点严控的 5 类重金属(铬、砷、镉、汞和铅对人体有毒有害金属)含量是对水源和大气监控的一个重要指标。选择一种普适、通用、快速、多元素分析的测试技术,有效、准确地分析煤矸石的组成成分。

结合生态文明理念的引领,以及“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见等法律法规以及相关制度,我国每年排放的工业固体废物总量中,煤矸石占 30%左右。且每年还在以 3×10^8 t 以上的速度增加^[4]。针对工业固废存积量最多、占地面积最大的煤矸石综合治理和利用迫在眉睫,也是全国各煤矿行业的共性问题,其中国家重点严控 5 类重金属是考量综合治理和利用的重要因素之一。

2.2 高压密闭热解方式及混酸的选择

本试验选择常用 3 种热解设备分别是电热板、水热合成反应釜(高压密闭)及微波炉;并对电热板、高压密闭和微波 3 种热解方式进行被测组分的热解对比试验。对比结果:煤矸石中含有大量的硅酸盐、有机物以及不稳定元素汞等,需要进行分解、氧化、稳定。选择微波方式在热解过程中存在样品量少、大批量测试周期长的问题以及微波对人体有一定伤害;选择电加热板热解方式,由于温度控制及密闭效果不好,导致样品分解效果不好以及被测组分含量的损失。结合上面 2 种常见热解方式存在的问题,本试验选择高压密闭热解方式处理大批量煤矸石样品准确、稳妥、安全。为保证硅酸盐、有机物和不稳定元素的溶解分别选择氢氟酸、双氧水和王水作为热解酸体系的混酸。

氢氟酸(HF):双氧水(H₂O₂):王水(NO₂Cl)不同混合比例的选择试验:第一组 1 mL HF:1 mL H₂O₂:1 mL NO₂Cl,第二组 3 mL HF:1 mL H₂O₂:1 mL NO₂Cl,第三组 3 mL HF:1 mL H₂O₂:3 mL NO₂Cl。对 3 组不同比例混酸体系中加入煤矸石样品和适量国家标准土样进行质量控制,分析质量控制的结果与理论值的比值,偏差率越小热解效果越准确。从试验结果可以看出,选择第一组和第二组混酸体系热解时,煤矸石中国家严控 5 类重金属偏差率结果大于 $\pm 5\%$ 。采用第三组混酸体系煤矸石中 5 种元素质控结果偏差率均在 $\pm 5\%$ 以内。分析原因,可能是煤矸石中硅酸盐含量占比比较大需要氢氟酸量大;汞等 5 种重金属稳定性原因导致的王水消耗量大,如汞很不稳定, Hg²⁺/Hg⁺ 离子对具有高还原电位,且 Hg₂²⁺ 能歧化生成 Hg 和 Hg²⁺^[23]。同时再结合热解液的清亮度、准确度,综合考虑本试验选第三组作为本方法的热溶酸体系。

2.3 同位素的选择

质谱分析方法由于 Ar、H⁺、H₂O 以及电子轰击电离,分析中可能出现的多原子离子的质谱峰^[24] 叠

加导致的潜在质谱干扰。本实验针对客观存在的较多复杂干扰,采用丰度大干扰程度小的原则^[25]选择待测不同中子数元素(同位素)。如:Cr元素,不同中子数元素及其丰度分别为⁵⁰Cr(5.19%)、⁵²Cr(100.00%)、⁵³Cr(11.34%)、⁵⁴Cr(2.82%);As元素,中子数元素及其丰度⁷⁵As(100.00%);Cd元素,不同中子数元素及其丰度分别为¹⁰⁶Cd(4.35%)、¹⁰⁸Cd(3.10%)、¹¹⁰Cd(43.47%)、¹¹¹Cd(44.55%)、¹¹²Cd(83.99%)、¹¹³Cd(42.53%)、¹¹⁴Cd(100.00%)、¹¹⁶Cd(26.07%);Hg元素,不同中子数元素及其丰度分别为¹⁹⁶Hg(0.50%)、¹⁹⁸Hg(33.39%)、¹⁹⁹Hg(56.50%)、²⁰⁰Hg(77.36%)、²⁰¹Hg(44.14%)、²⁰²Hg(100.00%)、²⁰⁴Hg(23.01%);Pb元素,不同中子数元素及其丰度分别为²⁰⁴Pb(2.67%)、²⁰⁶Pb(45.99%)、²⁰⁷Pb(42.18%)、²⁰⁸Pb(100.00%);因此,选⁵²Cr、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰²Hg和²⁰⁸Pb为待测不同中子数元素是可行的。

2.4 非被测组分(内标)纯物质的选择

采用非被测组分(内标)纯物质,可对测量信号漂移和基体效应进行有效地校正和补偿,在实际测试过程,由于不同的非被测组分(内标)纯物质对不同质量数的元素有不同的校正效果,如果使用同一非被测组分(内标)纯物质对所有检测元素进行校正,结果可能会导致某些元素的测定结果偏差较大^[26]。本实验非被测组分(内标)纯物质的选择原则:待测元素应选择化学性质和质量数相近的元素。

由⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹¹⁵In和²⁰⁹Bi作为非被测组分(内标)纯物质校正基体效应产生的影响,对煤矸石中5种金属元素平行3次测定获得各元素同位素对应相对均方根差(%),具体结果见表1。

综上所述,本试验符合要求的内标物质及对应被测元素组合分别为⁴⁵Sc(⁵²Cr)、⁸⁹Y(⁷⁵As)、¹¹⁵In(¹¹⁴Cd)和²⁰⁹Bi(²⁰²Hg和²⁰⁸Pb)。

表1 非被测组分(内标)纯物质的选择

元素	Cr	As	Cd	Hg	Pb
Sc	1.1	2.1	2.3	2.0	2.4
Y	2.5	0.9	2.6	2.8	2.2
In	2.3	3.0	1.2	2.4	3.0
Bi	3.1	2.9	3.3	1.0	0.7

2.5 方法的线性方程及检出限

方法的线性方程、线性范围以及检出限如表2所示。按照实验方法,测定了Cr、As、Cd、Pb混配元素的标准工作溶液和Hg单标元素标准工作溶液。同时对空白试剂测定11次,方法的检出限为测定结果的3倍标准偏差。

表2 线性(方程、范围、相关系数)和检出限

元素	线性方程	线性范围/ (ng·mL ⁻¹)	相关 系数	检出限/ (ng·mL ⁻¹)
Cr	$y=4995.5x+4347.6$	0.1~100	0.9998	0.0310
As	$y=579.89x+129.66$	0.1~100	0.9999	0.0200
Cd	$y=2957.1x+116.94$	0.1~100	0.9999	0.0110
Pb	$y=3719x+842.7$	0.1~100	0.9999	0.0230
Hg	$y=987.14x+113.05$	0.1~100	0.9995	0.0130

由表2可知,在0.1~100 ng/mL范围内,Cr、As、Cd、Hg和Pb 5种元素的线性关系良好,均大于0.9995,检出限在0.0110~0.0310 ng/mL。

2.6 准确度、精密度及样品分析

对煤矸石样品中5种金属元素平行11次测定获得方法的精密度;同时通过测定新疆、内蒙古、广东、陕西全国4个代表性地区的标准样品(GBW 07450、GBW 07446、GBW 07453、GBW 07454),进行方法的准确性验证,结果见表3。以及在检测样品中加入适量国家标准样品,进行质量控制结果与理论值的比值试验,控制结果示于表4中。

表3 方法的准确度实验

元素	理论值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				测量值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				相对偏差 范围/%
	GBW 07450	GBW 07446	GBW 07453	GBW 07454	GBW 07450	GBW 07446	GBW 07453	GBW 07454	
Cr	55.00	25.00	62.00	66.00	55.82	25.23	62.68	67.32	0.92~2.00
As	9.70	6.20	15.80	12.90	9.87	6.32	16.02	12.97	0.54~1.94
Cd	0.139	0.058	0.106	0.175	0.141	0.059	0.107	0.177	0.94~1.72
Hg	0.0200	0.0070	0.0750	0.0430	0.0205	0.0071	0.0760	0.0440	1.33~2.50
Pb	17.00	17.40	40.00	22.00	17.31	17.64	40.57	22.29	1.32~1.82

表 4 样品分析及方法的精确度实验

元素	测量值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD ($n=11$)/%	标量加法/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	测量总数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收率/ %
Cr	13.020	2.06	5	18.12	98
			10	23.52	95
			15	28.17	99
As	2.830	3.47	1	3.81	102
			2	4.85	99
			3	5.95	96
Cd	0.580	2.56	0.25	0.84	95
			0.50	1.06	105
			0.75	1.31	103
Hg	0.085	2.35	0.1	0.19	95
			0.2	0.29	97
			0.3	0.37	104
Pb	18.660	1.89	10	28.96	97
			15	34.11	97
			20	39.06	98

由表 3、表 4 可知, Cr、As、Cd、Hg 和 Pb 5 种元素采用本方法的相对偏差波动范围在 0.54% ~ 2.50%, 相对均方根差小于 3.47%, 质量控制结果与理论值的比值范围在 95% ~ 105%。

3 结论

煤矸石中国家严控的 5 类重金属(铬、砷、镉、汞和铅)是生态修复、土壤修复、综合治理的主要考量指标之一, 间接地为煤炭行业矸石的治理和利用起到指导作用。实验结果表明, 3 mL HF : 1 mL H₂O₂ : 3 mL NO₂Cl 混合酸体系用于高压密闭酸化热解煤矸石为离子态, ICP-MS 用于测定煤矸石中铅、铬、镉、砷和汞 5 种国家重点严控的元素, 线性、准度、精度、检出限均能满足检测分析要求, 同时非被测组分(内标)纯物质的加入有效补偿了基体效应和信号的偏移。将该方法应用于煤矸石样品中有害物质测定, 证明了本方法的可行性。

参考文献

- [1] 刘迪. 煤矸石的环境危害及综合利用研究[J]. 气象与环境学报, 2006, (3): 60-62.
- [2] 朱建明, 陈孝杨, 陈敏, 等. 修复后矸石山重金属空间分布特征研究[J]. 安徽农学通报, 2021, 27(17): 171-192.
- [3] 赵燕, 李壮福. 煤矸石中有害微量元素研究现状及趋势[J]. 能源技术与管理, 2020, (2): 124-126.
- [4] 朱宝忠, 谢承卫. 煤矸石综合利用的研究进展[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2007, (5): 520-525.
- [5] 李静, 温鹏飞, 何振嘉. 煤矸石的危害性及综合利用的研究进展[J]. 煤矿机械, 2017, (11): 128-130.
- [6] 邓福芹. 煤矸石长期堆放对当地土壤环境的影响及污染评价[J]. 科学咨询: 科技·管理, 2014, (11): 58.
- [7] 陈富松, 袁闯, 李国富, 等. 煤矸石的综合利用研究进展[J]. 产业与科技论坛, 2017, 16(2): 72-73.
- [8] 张晓敏, 曲祖斌, 张福礼. 碱熔离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿中痕量稀土元素[J]. 科技风, 2014, (7): 178.
- [9] 谭靖, 郭冬发, 张彦辉, 等. 激光烧蚀光谱-电感耦合等离子体质谱联用技术在地质分析中的应用[J]. 质谱学报, 2012, 33(4): 212-218.
- [10] 张敏会, 黄璐, 李丽兵. 采用电热板消解法电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中八种重金属元素[J]. 农产品加工, 2017, (6): 45-47.
- [11] 宋伟娇, 代世峰, 赵蕾, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤中的硼[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 327-331.
- [12] 邵坤, 何启生, 陈开旭, 等. 密闭溶样-电感耦合等离子体质谱法测定煅烧高岭土中微量重金属元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 43-46.
- [13] 杨丽, 张雪杰, 胥艳. 逆王水-氢氟酸混合体系消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤中的 Pb、Cr 和 Cd[J]. 预防医学, 2021, 33(1): 104-106.
- [14] 韦连喜, 罗领先. 石墨炉原子吸收法测定煤矸石中镉[J]. 福建分析测试, 2009, 18(4): 78-80.
- [15] 罗德全. 火焰原子吸收法测定煤矸石中 Fe 和 Pb 的含量[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011, (5): 24.
- [16] Williams R P, Riessen A. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD[J]. Fuel, 2010, 89(12): 3683-3692.
- [17] Lazaroiu G, Frentiu T, Mihaescu L, et al. The synergistic effect in coal/biomass blend briquettes combustion on elements behavior in bottom ash using ICPOES[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2009, 11(5): 713-721.
- [18] Wang J, Nakazato T, Sakanishi K, et al. Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 514(1): 115-124.
- [19] 黄智敏, 吴伟明, 杨雪, 等. 电感耦合等离子体串联质谱法直接测定高纯钽中稀土杂质[J]. 分析试验室, 2021, (5): 1-11.
- [20] 董金龙, 赵婷婷, 王松, 等. 山西部分矿区煤矸石中重金属含量分析及迁移转化研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2021, (5): 93-98.
- [21] 韦连喜, 罗领先. 石墨炉原子吸收法测定煤矸石中镉[J]. 福建分析测试, 2009, 18(4): 78-80.
- [22] 韦连喜, 典平鸽. ICP-AES 法测定煤矸石中的 Ni、Fe、Mn、Cr[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 124-125.
- [23] 赵小学, 赵宗生, 王玲玲. 水中汞的电感耦合等离子体-质谱法测定[J]. 中国测试, 2013, 39(6): 50-52.
- [24] 孟宪厚. 同位素质谱中的谱峰叠加干扰及消除[J]. 质谱学报, 1989, 11(1): 10-15.
- [25] 陈玉红, 王海舟, 张华, 等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定铝合金中多元素[J]. 冶金分析, 2008, 28(7): 1-6.
- [26] 胡净宇, 王海舟. ICP-MS 测定铜锌合金中痕量元素[J]. 冶金分析, 2004, 24(6): 1-5. ■