

分析测试

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)同时测定废旧SCR脱硝催化剂中的多种微量元素

陈智

(大唐南京环保科技有限公司,江苏南京211100)

摘要:采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)同时测定废旧SCR脱硝催化剂中多种微量元素。通过对废旧SCR脱硝催化剂进行化学处理,建立了适用于ICP-OES测定的废旧SCR脱硝催化剂预处理方法。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P、S、As、Fe、Tl、Cr、Mg、Ni、Pb、Na、K、Hg这12种元素的方法,该方法的检出限为 $0.0002 \sim 0.0533 \mu\text{g/mL}$,回收率为93.59%~101.07%,相对标准偏差RSD($n=10$)为0.88%~3.83%。能准确测定废旧SCR脱硝催化剂中的多种微量元素,可用于废旧SCR脱硝催化剂再生处理、回收、报废的评价。

关键词:废旧SCR脱硝催化剂;电感耦合等离子体发射光谱法;微量元素;再生回收

中图分类号:X773

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0183-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.045

Simultaneous determination of trace elements in waste SCR denitrification catalyst by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES)

CHEN Zhi

(Datang Nanjing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: By inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES), simultaneous determination of a variety of trace elements in waste SCR denitration catalyst is conducted. The chemical pretreatment method suitable for the determination of waste SCR denitration catalyst by ICP-OES is established. 12 kinds of trace elements, such as P, S, As, Tl, Cr, Mg, Fe, Ni, Hg, Pb, Na, K, can be simultaneously determined. The detection limit of this method is $0.0002 \sim 0.0533 \text{ g/mL}$. The recovery rate and relative standard deviation (RSD) ($n = 10$) are 93.59% - 93.59% and 0.88% - 3.83%, respectively. This method can accurately measure trace elements in waste SCR denitration catalyst and is promising for the evaluation of the regeneration, recycling and scrap of the waste SCR denitration catalyst.

Key words: waste SCR denitration catalyst; inductively coupled plasma emission spectrometry; trace elements; regeneration and recycling

燃煤电厂是 NO_x 最主要的污染源之一,治理氮氧化物排放的任务非常艰巨^[1]。无二次污染的选择性催化还原脱硝(SCR-De NO_x)技术将逐渐成为我国烟气脱硝市场的主流技术^[2]。选择性催化还原脱硝(SCR-De NO_x)技术是目前效率最高、最成熟、应用最广泛的燃煤电厂烟气脱硝技术^[3-5]。

催化剂作为SCR技术的核心,他的性能直接影响SCR系统的整体脱硝效果^[6]。SCR催化剂的生产制备更是占了选择性催化还原脱硝(SCR-De NO_x)系统初期建设成本的20%以上。国内常用

的脱硝催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ 体系因其催化活性高而得到广泛的应用,但SCR催化剂的脱硝性能易受飞灰及各种毒性组分等因素的影响而降低。选择性催化还原脱硝(SCR-De NO_x)工艺是烟气中的 NO_x 与喷入烟道的 NH_3 ,在催化剂的作用下生成无害的 N_2 和 H_2O ^[7-9]。催化剂的活性是指SCR-De NO_x 系统中催化 NH_3 与 NO_x 化学反应的整体综合能力。催化剂在运行过程中存在活性下降等问题,原因主要有两方面^[10]:①烟气中有许多潜在的化学性毒害物质,如砷、磷、金属氧化物、碱金属和

碱土金属等^[11-14]; ②烟气中的烟尘冲刷 SCR-DeNO_x 系统中催化剂结构以及 SCR-DeNO_x 系统中的温度波动均会造成催化剂的物理性损伤。催化剂性能直接影响到烟气 NO_x 是否达标排。

目前国内的催化剂通常 2~3 年就要更换 1 次, 因此, 催化剂的寿命决定着选择性催化还原脱硝 (SCR-DeNO_x) 系统的运行成本。考虑脱硝催化剂的制造成本和再生回收废旧 SCR 脱硝催化剂对环境的污染, 通常对失活的催化剂优先进行再生处理。因此, 通过测定废旧 SCR 脱硝催化剂中的重金属和碱金属等多种微量元素, 有助于研究催化剂中毒的原因, 延长催化剂的使用寿命, 降低 SCR 系统的运行费。与传统的原子吸收光谱法测定多种微量元素不同, 电感耦合等离子体发射光谱法无须更换光源灯, 高灵敏度和高精密度, 能测定原子吸收光谱法共振线处于真空紫外区域的元素, 如磷、硫等。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICP-OES 采用 PerkinElmer 公司生产的 Optima 8000 全谱直读型电感耦合等离子体发射光谱仪, 仪器通过调谐优化后, 工作参数设定为: 输出功率为 1 300 W, 等离子气流量为 8 L/min, 辅助气流量为 0.5 L/min, 载气流量为 0.5 L/min, 溶液提升量为 1.5 mL/min, 积分时间为 5~10 s。纯度不低于 99.999% 的氩气, 40% 优级纯氢氟酸, 65%~68% 优级纯硝酸。一级实验超纯水。选用国家标准物质研究中心的混合溶液或单标溶液。

1.2 实验方法

取适量脱硝催化剂样品于陶瓷坩埚中, 置于 60℃ 烘箱内, 1 h 后冷却至室温, 研磨过 200 目的筛子, 称量 0.200 0 g 研磨过筛的样品, 加入 2 mL 硝酸 (65%~68%, 优级纯) 和 1 mL 氢氟酸 (40%, 优级纯), 置于数字控温电热板上 110℃ 恒温加热, 2 h 后冷却至室温, 定容至 50 mL 耐氢氟酸的容量瓶中。参照 GB/T 23942 规定制备待测液、程序空白试液和标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 分析线波长的选择

通过用混合标准溶液在待测元素各分析线波长处依次扫描并作比对。根据仪器显示的谱线、背景

轮廓、峰的信号强度、对应的标准曲线线性拟合值及回测标准溶液所得的各元素浓度值, 选择分析线为: P 178.221 nm、S 181.975 nm、As 228.812 nm、Fe 259.939 nm、Tl 276.787 nm、Cr 284.352 nm、Mg 285.213 nm、Ni 341.476 nm、Pb 405.781 nm、Na 589.592 nm、K 766.490 nm、Hg 253.652 nm。

2.2 背景分析

分别对一级实验超纯水和 5% HNO₃ 空白溶液进行分析, 考查仪器的背景和试剂空白对本实验带入的污染, 各待测元素的信号计数值 (counts per second, CPS) 如表 1 所示。各待测元素在一级实验超纯水的 CPS 值均小于 5% HNO₃ 空白溶液所对应的 CPS 值, 表明各待测元素在一级实验超纯水所含本底值远低于 5% HNO₃ 空白溶液, 而 HNO₃ 空白溶液中所含各待测元素的本底值远低于实验样品中各元素的浓度, 因此, 由一级实验超纯水和 5% HNO₃ 空白溶液所带入的本底污染均可忽略不计^[3]。

表 1 一级实验超纯水和 5% HNO₃ 空白溶液的背景分析

待测元素	信号强度		待测元素	信号强度	
	H ₂ O	5% HNO ₃		H ₂ O	5% HNO ₃
S	20	120	Mg	30	110
P	20	170	Ni	16	169
As	17	130	Pb	6	78
Fe	40	220	Na	45	265
Tl	14	120	K	50	180
Cr	15	160	Hg	8	80

2.3 背景等效浓度测试 BEC (Background Equivalent Concentration Test)

废旧 SCR 脱硝催化剂中的杂质元素基本上都属于低质量和中质量元素, 在 ICP-OES 分析中会存在严重的干扰, 通过工作参数的优化以及待测元素同位素的选择消除了部分干扰, 其余干扰采用多谱拟合技术 (Multicomponent Spectral Fiting, MSF) 和干扰元素校正 (Interement Correction, IEC) 消除。在执行 BEC 测试时, 确定等同于分析物波长处等离子体背景强度的分析物浓度。此测试可提供仪器灵敏度的参数。为进行测试, 首先通过运行空白, 再运行标样来进行校准。校准曲线将建立发射强度与浓度之间的关系。校准还将计入暗电流噪音信号。校准完成后既可关闭光闸, 阻挡等离子体光进入检测器。此时, 可以进行读数 (零强度值)。这将使校准线反向延长, 直到与浓度轴相交。结果浓度值为负数, 通

过将符号更改为正,即得到BEC值。

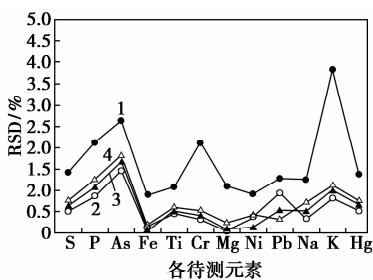
检查是否已打开为性能测试创建的方法(如,“perftest”)。如果没有,请在“文件”菜单中单击“打开”、“方法”。单击“手工”图标打开“手工分析控制”窗口。在“手工分析控制”窗口中,选择“打印日志”。此外,如果要保存结果,请单击“打开…”并选择“结果数据组名称”。吸入空白并单击“分析空白”。吸入镁或多元溶液并单击“分析标样”,到此校准就已完成。吸入冲洗溶液,在“工具”菜单中,单击“光谱仪控制”。在“光谱仪控制”窗口中,选择“关闭”选项关闭光闸。单击“手工分析控制”窗口,以激活该窗口。对于“读数延迟”,选中“方法参数无效”并将“读数延迟”设置为0。在继续吸入冲洗溶液的同时,单击“分析试样”(此操作将以浓度单位给出结果)。单击“光谱仪控制”窗口,以激活该窗口。将光闸位置从“关闭”更改为“自动定位”,使仪器继续对其进行控制。检查结果。通过将获取的负值改为正值,得出锰257.610的BEC值。该值应小于或等于0.04 mg/L。

2.4 待测元素的干扰

分别测定各元素标准溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)及混合标准溶液的谱线强度变化,实验结果经t检验,说明各待测元素间基本无干扰。

2.5 基体效应

基体效应是指样品中高浓度基质的存在对各待测元素所产生干扰现象。在样品的前处理过程中,进行必要基体分离是消除基体效应最有效的方法,但基体分离又取决于基质或分析物的高选择性,在分离过程中会存在损失分析物的风险。目前,消除基体效应最常用的方法是内标校正和基体匹配法。基体匹配法必须建立在已知基体组成的前提下才能匹配,而废旧SCR脱硝催化剂样品的基质组成复杂,无法进行基体匹配。笔者选择内标法进行校正,



1—校正;2—Sc;3—Y;4—Bi

图1 内标元素对废旧SCR脱硝催化剂中的微量元素的校正作用

根据内标元素的选择原则采用5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的Sc、Y、Bi混合溶液为内标元素。通过对比加入内标前后各待测元素在120 min内平行测定10次(每10 min测定1次)所对应相对标准偏(RSD)的变化,结果如图1所示。由图1可以看出,内标元素加入后各待测元素的RSD变小,精密度得了显著地改善,较好地维持了各待测元素峰值信号的稳定,基本消除了基体效应^[15]。

2.6 标准曲线和检出限

采用5% HNO_3 介质配制0.0、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液及空白溶液,调节仪器至最佳工作状态,测定系列标准溶液的强度值,绘制标准曲线,结果表明,各待测元素线性关系良好,线性相关系数均不低于0.9998。取样品空白溶液测定11次,取3倍标准偏差所对应的浓度进行计算,得到分析元素的检出限,结果如表2所示,各待测元素的检出限为0.0002~0.0533 $\mu\text{g}/\text{mL}$,完全可满足废旧SCR脱硝催化剂中的12种待测元素的分析要求。

表2 标准曲线相关参数及检出限

元素	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	线性相关系数 R^2	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
P	0.1000~1.0000	0.9998	0.0212
S	0.1000~1.0000	0.9998	0.0422
As	0.3000~1.0000	0.9999	0.0016
Fe	0.2000~1.0000	1.0000	0.0453
Tl	0.2000~1.0000	0.9999	0.0076
Cr	0.2000~1.0000	0.9999	0.0017
Mg	0.2000~1.0000	0.9999	0.0002
Ni	0.2000~1.0000	0.9999	0.0024
Pb	0.2000~1.0000	0.9999	0.0104
Na	0.2000~1.0000	1.0000	0.0069
K	0.2000~1.0000	0.9999	0.0533
Hg	0.3000~1.0000	0.9998	0.0095

2.7 方法的精密度与准确度

取废旧SCR脱硝催化剂样品1份,按照GB/T 6379.2中所述的方法,由同一人连续进行11次平行测定,进行加标回收,考察方法的准确度和精密度,结果如表3所示。结果表明,各元素的加标回收率在93.59%~101.07%之间,RSD在0.88%~3.83%之间,准确度和精密度均较好。

表 3 方法的准确度和精确度

元素	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
P	1.2072	10.0000	11.0541	98.47	2.12
S	28.1725	10.0000	37.9338	97.61	1.42
As	2.8522	10.0000	12.5415	96.89	2.64
Fe	2.0963	10.0000	11.6228	95.27	0.88
Tl	10.9513	10.0000	20.6224	96.71	1.08
Cr	0.2665	10.0000	10.3734	101.07	2.11
Mg	2.0716	10.0000	12.1227	100.51	1.10
Ni	4.8725	10.0000	14.2318	93.59	0.91
Pb	5.5117	10.0000	15.1229	96.11	1.29
Na	0.6226	10.0000	10.3516	97.29	1.26
K	0.3278	10.0000	10.1125	97.85	3.83
Hg	1.5475	10.0000	11.2729	97.25	1.38

2.8 实际样品分析

分别对在役 1 年 SCR 脱硝催化剂(样品 1)和报废 SCR 脱硝催化剂(样品 2)中的 12 种微量元素平行测定 11 次,结果如表 4 所示。2 个样品中的微量元素的质量分数均较低,其中在役 1 年 SCR 脱硝催化剂(样品 1)中微量元素的质量分数均低于报废 SCR 脱硝催化剂(样品 2)。

表 4 样品的分析结果 %

元素	样品 1	样品 2	元素	样品 1	样品 2
P	0.0021	0.0257	Mg	0.1013	0.2248
S	0.2986	0.7045	Ni	0.0187	0.0450
As	0.0022	0.0113	Pb	0.0099	0.0621
Fe	0.1477	0.5923	Na	0.0172	0.0413
Tl	0.2724	0.6538	K	0.0094	0.0324
Cr	0.0067	0.0142	Hg	0.0260	0.0643

3 结论

(1)建立了 ICP-OES 法测定废旧 SCR 脱硝催化剂中 12 种微量元素的分析方法,考查仪器的背景和试剂空白对本实验带入的本底污染,与样品中的待测元素相比,由一级实验超纯水和 5% HNO_3 空白溶液所带入的本底污染均可忽略不计。

(2)通过在线引入混合内标元素可以有效地消除基体效应,方法的检出限为 0.000 2 ~ 0.053 3

$\mu\text{g}/\text{mL}$,样品中各元素的加标回收率在 93.59% ~ 101.07% 之间,RSD 在 0.88% ~ 3.83% 之间,方法的灵敏度高,分析结果准确可靠,完全能满足废旧 SCR 脱硝催化剂中的 12 种待测元素的分析要求。

(3)通过分析 2 个实际样品,结果表明,该方法能较好地满足废旧 SCR 脱硝催化剂中的多种微量元素的分析需要。

参考文献

- [1] 朱崇兵,金保升,仲兆平,等.蜂窝状催化剂的制备及其性能评价[J].动力工程,2008,3:1-2.
- [2] Forzatti P. Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222: 221-236.
- [3] 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.
- [4] 孙克勤,钟秦. 火电厂烟气脱硝技术及工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [5] 张强. 燃煤电站 SCR 烟气脱硝技术及工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] 于晓海,刘波. SCR 脱硝催化剂的设计与维护[J]. 中国氯碱, 2012, 5: 1-2.
- [7] Sounak R, Hegde M S, Giridhar M. Catalysis for NO_x abatement [J]. Applied Energy, 2009, 86: 2283-2297.
- [8] Forzatti P. Environment catalysis for stationary application [J]. Catalysis Today, 2000, 62: 51-65.
- [9] Ronald M K. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications [J]. Catalysis Today, 1999, 53: 519-523.
- [10] Zheng Y J, Jensen A D, Johnsson J E. Deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60: 253-264.
- [11] Krocher O, Elsener M. Chemical deactivation of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution (I): Catalytic studies [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 75: 215-227.
- [12] Kamata H, Takahashi K, Odenbtand C U I. Surface acid property and its relation to SCR activity of phosphorus added to commercial $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst [J]. Catalysis Letters, 1998, 53: 65-71.
- [13] Senior C L, Lignell D O, Satofima A F, et al. Modeling arsenic partitioning in coal-fired power plants [J]. Combustion and Flame, 2006, 147: 209-221.
- [14] 陈玉红,刘正,王海舟. 电感耦合等离子体质谱法测定钢铁及合金中痕量磷[J]. 冶金分析, 2007, 27(12): 17-20.
- [15] 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, 6: 1-2. ■