

黄靖, 王英滨, 周冠轩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定粉煤灰中的镓[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 92-98.
HUANG Jing, WANG Ying-bin, ZHOU Guan-xuan, et al. Determination of Gallium in Coal Fly Ash by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 92-98.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201905190065】

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定粉煤灰中的镓

黄靖, 王英滨*, 周冠轩, 马真乾
(中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

摘要: 粉煤灰中镓元素含量为 $12 \sim 230 \mu\text{g/g}$, 测定粉煤灰中的镓对实现粉煤灰高附加值利用具有重要的意义。传统敞口酸溶法作为样品的预处理方法存在局限性, 如需使用大量氢氟酸, 对分析仪器腐蚀大, 溶样时间长, 在开放容器中易造成元素损失和环境污染。微波消解法具有消解完全、元素损失量少、消解时间短等优点, 可以有效解决酸溶法的不足。本文选取内蒙古某电厂采集的粉煤灰, 采用硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸微波消解法对粉煤灰样品进行预处理, 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定元素含量。结果表明: 使用硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸(5:1:5:1), 消解温度 190°C , 消解时间 30min, 微波功率 1400W 时, 镓被浸出完全。方法检出限为 0.004 mg/L , 相对标准偏差(RSD)为 1.7%, 加标回收率为 95.1%~100.9%。本方法在体系中引入盐酸, 减少了氢氟酸的用量, 显著缩短了除氟时间, 降低了对分析仪器的损害, 且操作方便, 可应用于粉煤灰中微量元素镓的测定。

关键词: 粉煤灰; 镓; 微波消解; 硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

- 要点:**
- (1) 选取镓含量未知的实际样品与粉煤灰标准样品进行了实验。
 - (2) 探究了硝酸、盐酸、氢氟酸用量对样品中镓浸出效果的影响。
 - (3) 引入盐酸, 减少了氢氟酸的使用量, 大大缩短了除氟时间。

中图分类号: O657.31; TQ536.4 **文献标识码:** A

镓是一种重要的稀散金属, 镓及其化合物在半导体材料、超导体材料、太阳能电池、光电二极管等方面具有广泛的应用^[1-3]。镓在地壳中分布很广, 以独立矿物的形式存在极为罕见, 常伴生于铝土矿、铅锌矿和煤层中^[4]。目前 90% 镓从铝土矿中获得, 我国高品位铝土矿的储量逐渐减少, 寻求一种铝土矿的替代资源具有重要的现实意义^[5]。由于粉煤灰中镓含量为 $12 \sim 230 \mu\text{g/g}$ ^[6], 与铝土矿相比更为丰富, 因此从粉煤灰中回收镓, 既能缓解我国铝土矿资源日益匮乏的现状, 又能实现粉煤灰的高附加值利用^[7]。

目前, 样品的前处理方法主要包括敞口酸溶法、碱熔法和微波消解法。敞口酸溶法通常采用电热板加热消化样品, 在开放容器中进行的敞口酸溶法反应时间长, 而且容易造成试剂交叉污染^[8-9]。碱熔法主要采用碳酸钠或过氧化钠熔融^[10], 过程较为繁琐, 易引入大量盐分造成强烈的基体效应, 过高的盐分容易堵塞雾化器, 影响电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)的雾化效果^[11-12]。近年来, 微波消解技术被广泛地应用于地质样品的前处理操作中, 该方法利用高压反应条件可以缩短消解时间, 同时使样品分解更完全^[13]。在密闭容器内反应可以

收稿日期: 2019-05-19; **修回日期:** 2019-09-01; **接受日期:** 2019-10-20

基金项目: 中国神华科学技术研究院合作研究基金项目(3-4-2014-140)

作者简介: 黄靖, 硕士研究生, 化学专业。E-mail: 2019170017@cugb.edu.cn。

通信作者: 王英滨, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事分析化学、材料化学、环境化学等领域的研究及教学工作。

E-mail: wyb@cugb.edu.cn。

有效地避免溶剂蒸发导致的环境污染问题和挥发性元素的损失^[14],且密闭容器内使用腐蚀性酸相对安全。

分析结果的准确度和精密度不但受样品前处理效果的影响,还与分析方法相关^[15-16]。研究人员通常采用分光光度法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和 ICP-OES 法测定镓。如赵慧玲等^[17]采用分光光度法测定粉煤灰中的镓,该方法检出限高,需先采用聚氨酯泡沫塑料分离富集镓,而且需使用有机试剂,易造成环境污染。刘环等^[18]采用氢氧化钾碱熔处理地质样品,ICP-MS 测定样品中的镓含量,该方法具有检出限较低、灵敏度较高、干扰较少等特点,但运行成本高。刘冰冰等^[19]采用硝酸-盐酸-高氯酸在敞口容器中溶解样品,ICP-OES 测定粉煤灰样品中的镓,该方法运行成本低^[20],缺点是溶样时间较长,同时需使用大量氢氟酸(氢氟酸/样品:40mL/g),易对分析仪器造成损害,且在开放环境中反应容易造成元素损失和环境污染。

本文在前人工作的基础上,拟通过引入盐酸减少氢氟酸的用量以缩短除氟时间,并降低对分析仪器的损害,即采用硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸微波消解处理粉煤灰样品,实验中对试剂用量、消解温度、微波功率及消解时间进行了优化,再利用 ICP-OES法测定镓的含量,测定结果与 X 射线荧光光谱法(XRF)测定得到样品中镓的含量进行对比验证,旨在建立简便、快速和准确测定粉煤灰中镓的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer 公司),仪器工作条件为:射频功率 1300W;辅助气流量 0.2L/min;冷却气流量 15L/min;载气流量 0.55L/min;溶液提升量 1.5 mL/min;进样稳定延时 15s;读数稳定延时 20s;读数次数为 3 次;观测方式:轴向。

Mars6 高通量密闭微波消解仪(美国 CEM 公司)。

Axios 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)。

1.2 实验样品

实验样品采集于内蒙古某电厂(样品编号:CFA-1),其矿物组成包括莫来石、石英和赤铁矿,此外含有少量刚玉和锐钛矿。经 XRF 分析该粉煤

灰中主要成分为氧化铝(含量 42%)和二氧化硅(含量 23%),属于高铝粉煤灰。样品中的镓含量为 75μg/g,较为丰富。

粉煤灰标准样品 SRM 1633c:美国国家标准与技术研究院(NIST)研制。

1.3 标准溶液和主要试剂

镓单元素标准储备溶液:浓度为 1000μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心研制。

实验所需的盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯。

实验用水为去离子水,电阻率 18MΩ·cm。

1.4 微波消解处理样品

称取 0.5g(准确至 0.0001g)粉煤灰样品放置于微波消解罐中,加入 1.0mL 氢氟酸、5.0mL 硝酸、5.0mL盐酸和 1.0mL 高氯酸,密封后放入微波消解仪中,按表 1 设定的程序进行消解。冷却后打开消解罐,溶液移至 50mL 聚四氟乙烯烧杯中,将烧杯置于 180℃电热板上蒸至白烟冒尽,取下,稍冷,加入 5.0mL 硝酸,再用少量去离子水冲洗烧杯壁,微热 20min 至盐类完全溶解。取下,冷却至室温,将溶液移至 50mL 容量瓶中,去离子水定容,过滤,待测。

表 1 微波消解程序

Table 1 Program of microwave digestion

微波消解 步骤	控制温度 (℃)	升温时间 (min)	保温时间 (min)	功率 (W)
1	120	7	5	1400
2	150	7	5	1400
3	190	7	30	1400

1.5 ICP-OES 测定

将浓度为 1000μg/mL 的镓标准储备溶液配制成浓度分别为 0.1、0.5、2.0μg/mL 的标准溶液,稀释介质为 10% 硝酸。使用标准溶液和空白溶液对 ICP-OES 进行校准,建立标准曲线,分析波长为 294.364nm。将待测溶液通过 ICP-OES 进行测定,分析样品中镓的含量。

2 结果与讨论

2.1 方法条件实验

2.1.1 酸用量对镓浸出的影响

由于不同的消解试剂和试剂使用量对粉煤灰的消解效果具有不同的影响^[21-22],为了使样品消解完全,本实验分别考察了不同用量的硝酸、盐酸和氢氟

酸对镓浸出效果的影响,并将不同试剂酸浸后的残渣进行物相分析。结果表明:硝酸反应后,残渣中的莫来石和玻璃体含量较少,刚玉的特征衍射峰基本消失。硝酸用量与样品中镓的测试结果如图 1 所示。保持氢氟酸用量 1.0mL,盐酸用量 3.0mL,微波功率 1000W,消解时间 30min,消解温度 180℃,结果表明,随着硝酸用量的增大,镓的浸出量逐渐增大,过量的硝酸不能将镓浸出完全。因此,硝酸用量为 5.0mL 时粉煤灰中镓浸出效果最佳。

使用盐酸反应后的残渣中出现了新物相——霞石,霞石的存在有利于样品中镓的浸出^[23]。使用硝酸优化用量 5.0mL,并保持其他参数不变,由图 1 中可以看出盐酸对镓的浸出影响显著,增加盐酸用量明显改善了镓的浸出效果。当盐酸用量大于 5.0mL 时,利用微波消解法获得镓的含量趋于平衡。因此盐酸的最佳用量为 5.0mL。该结论与刘冰冰等^[19]指出加入盐酸反而减少镓的浸出量相反,这是由于使用密闭的微波消解仪消解样品可以避免三氯化镓的挥发。

氢氟酸可以有效地溶解粉煤灰中的硅铝氧化物,加入氢氟酸反应后的残渣中观察到莫来石、玻璃体和刚玉的特征衍射峰基本消失,残渣中还含有部分石英。由于粉煤灰中的镓主要赋存于莫来石、玻璃体和刚玉中^[24],因此本实验进一步探讨了氢氟酸用量对粉煤灰浸出效果的影响。保持其他参数不变,随着氢氟酸加入量由 0.5mL 增大到 1.0mL 时,溶液中镓的含量迅速增大,氢氟酸加入量为 1.0mL 时测得溶液中镓的含量最多,氢氟酸使用量大于 1.0mL 后测得镓的含量逐渐趋于恒定,因此以氢氟酸加入量 1.0mL 为最佳。实验结果说明,与传统的敞口酸溶法(氢氟酸/样品:40mL/g)相比^[19],使用微波消解仪并引入盐酸溶解粉煤灰样品,大大减少了氢氟酸消耗量(氢氟酸/样品:2mL/g),有利于降低前处理试剂对分析仪器造成的损害。

2.1.2 微波消解条件的优化

微波消解过程中,消解温度、微波功率、消解时间等参数直接影响样品最终溶解效果^[25],因此分别对消解温度、微波功率、消解时间进行了优化。

微波消解温度直接影响消解效率^[26],在硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸的溶样体系下进一步考察消解温度对镓浸出的影响。由于一步升温容易导致消解罐内压力过大,因此本研究采用分段升温方法^[27]。按照实验方法,选取消解时间为 30min,微波功率为 1000W,消解温度分别为 120℃、150℃、

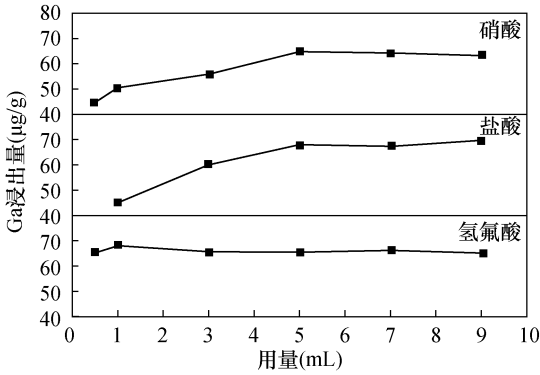


图 1 微波消解各酸用量对镓含量的影响
Fig. 1 Effects of different acids used in microwave digestion on concentration of gallium

180℃、190℃、200℃。消解完毕后使用 ICP-OES 测定溶液中镓。不同的消解温度下镓的浸出效果如图 2a 所示。结果表明,当消解温度低于 180℃ 时,粉煤灰样品无法完全消解。当温度达到 190℃ 时,粉煤灰中镓基本浸出完全,测得溶液中镓的含量为 69.91μg/g,此时镓的浸出率为 93%。当温度为 200℃ 时,测得溶液中镓含量减少(59.94μg/g),这是由于较高的消解温度会造成溶液挥发,从而导致测定结果偏低。因此实验选定消解温度为 190℃。

采用微波消解仪消解样品时,由于消解目的、仪器类型、试剂种类等条件的不同,使用的微波功率并不完全一致,一般在 400~1600W 之间^[28-29]。本实验在现有方法的基础上对微波功率进行优化。按照实验方法,选取消解时间为 30min,消解温度为 180℃,将微波功率分别设为 800、1000、1200、1400W,考察微波功率对粉煤灰中镓浸出效果的影响。不同微波功率下测得的镓含量如图 2b 所示。结果表明,使用微波功率为 800W 时未能将镓完全浸出,因此实验需使用更高的微波功率。随着微波功率的增大,溶液中的镓含量逐渐增大。说明适当地增大微波功率促进了粉煤灰样品的溶解,该结论与朱霞萍等^[30]所得结论一致。当微波功率为 1400W 时,测得溶液中镓含量达 72.27μg/g,此时样品基本消解完全。

在选定最佳消解温度、微波功率后,进一步对微波消解时间进行优化。固定上述条件,改变消解的持续时间,考察消解后粉煤灰样品溶解情况来确定最佳消解时间。当消解时间为 15min 时,测得溶液中镓的含量为 66.49μg/g,样品未能被消解完全。消解时间延长到 30min 时,样品中镓基本浸出完全,此时浸出率为 106%。之后消解时间延长至 45min,

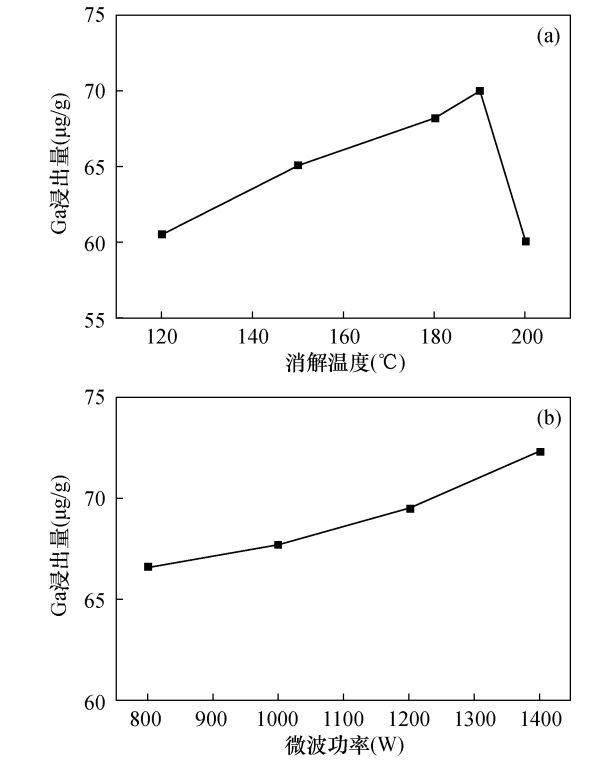


图 2 消解温度(a)和微波功率(b)对镓含量的影响
Fig. 2 Effect of (a) the microwave digestion temperature and (b) microwave digestion power on concentration of gallium

溶液中镓含量略有降低,因此最佳消解时间为30min。传统的敞口酸溶法处理流程长,本方法与其溶样时间(3~5h)相比大大缩短^[31]。

2.2 方法技术指标

2.2.1 检出限

方法的检出限是分析测试的重要参数。按照上述分析方法,本研究对样品空白连续测定 10 次,以三倍标准偏差计算方法检出限,测定下限为五倍检出限,得到的方法检出限为 0.004mg/L,测定下限为 0.02mg/L。相对于分光光度法和火焰原子吸收光谱法的方法检出限 0.008mg/L 和 0.03mg/L^[17,32],本方法具有更低的检出限。

2.2.2 精密度

称取 5 份粉煤灰样品(CFA-1),按实验方法对粉煤灰样品中的镓进行测定,镓含量的 5 次测定结果分别为 78.66、79.3、79.8、77.47、81.12μg/g,平均值为 79.27μg/g,该方法的相对标准偏差(RSD)为 1.70%,说明方法精密度较好。

2.2.3 准确度

(1)粉煤灰标准样品分析结果
选取美国 NIST 的 SRM 1633c 粉煤灰标准物

质,考察优化的微波消解方法的精密度和准确度。按照方法步骤制备溶液各 5 份,在优化条件下进行测试,样品中镓的分析结果为 50.23、52.74、52.62、56.44、51.8μg/g,平均值为 52.77μg/g, RSD 为 4.3%。由于 SRM 1633c 中镓的含量仅为 55μg/g (信息值,information value),相对误差为 4.04%,属在可接受范围内。

(2)加标回收试验和方法比对

使用微波消解法对样品 CFA-1 进行加标回收试验,分析结果列于表 2。微波消解法的回收率为 95.1%~100.9%, RSD 为 0.9%~2.4%。该方法的加标回收率符合微量元素的分析要求(加标回收率要求在 70%~130%)^[33]。

进一步采用 XRF 对样品 CFA-1 进行测定,测得的粉煤灰中镓含量为 75μg/g。使用微波消解法溶解样品,ICP-OES 分析测得镓含量为 79.27μg/g,该结果与 XRF 测得值基本一致。

表 2 加标回收率测定结果

Table 2 Spiked recovery test of the method		
加标量 (μg/g)	回收率 (%)	RSD (%)
40	95.1	2.4
80	100.9	0.9
120	99.1	1.4

3 结论

建立了采用硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸溶样体系,微波消解法溶解粉煤灰样品,ICP-OES 测定粉煤灰中镓的方法。本研究通过优化粉煤灰的消解条件,实现了粉煤灰中镓的完全溶出。与传统的敞口酸溶法相比,本方法中的氢氟酸试剂用量大大减少,解决了传统方法因使用大量酸试剂对环境造成的污染问题,具有溶样效率高的特点,样品前处理流程缩短,且检出限比分光光度法和火焰原子吸收光谱法低。本方法为实现地质样品中镓元素的分析提供了参考。

4 参考文献

[1] 赵汀,秦鹏珍,王安建,等. 镓矿资源需求趋势分析与
中国镓产业发展思考[J]. 地球学报,2017,38(1):
77-84.
Zhao T, Qin P Z, Wang A J, et al. An analysis of gallium
ore resources demand trend and the thinking concerning
China's gallium industry development[J]. Acta
Geoscientica Sinica, 2017, 38(1): 77-84.

- [2] 冯建广,高增,王振江,等. 镓在工业生产中的提取与应用[J]. 硅酸盐通报,2018,37(9):2852-2856.
Feng J G, Gao Z, Wang Z J, et al. Extraction and application of gallium in industrial manufacture [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(9): 2852-2856.
- [3] Yao Z T, Ji X S, Sarker P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash [J]. Earth - Science Reviews, 2015, 141: 105-121.
- [4] 刘延红,郭昭华,池君洲,等. 镓回收方法与技术的研究与进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(1): 1-8.
Liu Y H, Guo Z H, Chi J Z, et al. Research and the latest development of gallium recovery process and technology [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 44(1): 1-8.
- [5] 张伦和. 铝土矿资源合理开发与利用[J]. 轻金属, 2012(2): 3-11.
Zhang L H. Reasonable development and utilization of bauxite resource [J]. Light Metals, 2012(2): 3-11.
- [6] Jung C H, Osako M. Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery [J]. Waste Management, 2009, 29(5): 1532-1540.
- [7] Moskalyk R R. Gallium: The backbone of the electronics industry [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 921-929.
- [8] 唐碧玉,施意华,杨仲平,等. 灰化酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定煤炭中的镓锗铟[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 371-378.
Tang B Y, Shi Y H, Yang Z P, et al. Determination of gallium, germanium and indium in coal by inductively coupled plasma - mass spectrometry with ashing acid digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 371-378.
- [9] 魏雅娟,吴雪英,江荆,等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定银精矿中铅锌铜砷铋铊[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 47-53.
Wei Y J, Wu X Y, Jiang J, et al. Determination of lead, zinc, copper, arsenic, antimony, bismuth and cadmium in silver concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 47-53.
- [10] 李婷,辛志峰,徐梦,等. 复合助剂活化粉煤灰对镓酸浸效果的研究[J]. 化学工程, 2016, 44(7): 55-57.
Li T, Xin Z F, Xu M, et al. Acid leaching of gallium from fly ash activated by compound additive [J]. Chemical Engineering, 2016, 44(7): 55-57.
- [11] 邓长生,李盛富,张建梅,等. 常压酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学勘查样品中的铋钽[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 364-370.
Deng C S, Li S F, Zhang J M, et al. Determination of niobium and tantalum in geochemical exploration samples by ICP - MS with acid solution at normal pressure [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 364-370.
- [12] 王勇,龚厚亮,但娟,等. 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[J]. 冶金分析, 2018, 38(10): 56-62.
Wang Y, Gong H L, Dan J, et al. Determination of thirteen elements in denitrification catalyst by microwave digestion - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(10): 56-62.
- [13] Mketo N, Nomngongo P N, Ngila J C. An innovative microwave - assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2016, 124: 201-208.
- [14] Bressy F C, Brito G B, Barbosa I S, et al. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP - OES and ICP - MS following microwave - assisted digestion [J]. Microchemical Journal, 2013, 109: 145-149.
- [15] Yin X, Wang X, Chen S, et al. Trace element determination in sulfur samples using a novel digestion bomb prior to ICP - MS analysis [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(4): 137-141.
- [16] Bakircioglu D, Topraksever N, Yurtsever S, et al. ICP - OES determination of some trace elements in herbal oils using a three - phase emulsion method and comparison with conventional methods [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1): 38-45.
- [17] 赵慧玲,刘建. 泡塑吸附分离萃取光度法测定粉煤灰中的镓[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 465-468.
Zhao H L, Liu J. Determination of gallium in coal fly ash samples by photometry after separation and pre - concentration with polyurethane foam absorption solvent extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 465-468.
- [18] 刘环,康佳红,王玉学. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铍铯镓铊铋钽铪铈钍[J]. 冶金分析, 2019, 39(3): 26-32.
Liu H, Kang J H, Wang Y X. Determination of beryllium, cesium, gallium, thallium, niobium, tantalum, zirconium, hafnium, uranium and thorium in geological sample by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(3): 26-32.
- [19] 刘冰冰,王英滨. 电感耦合等离子体原子发射光谱法

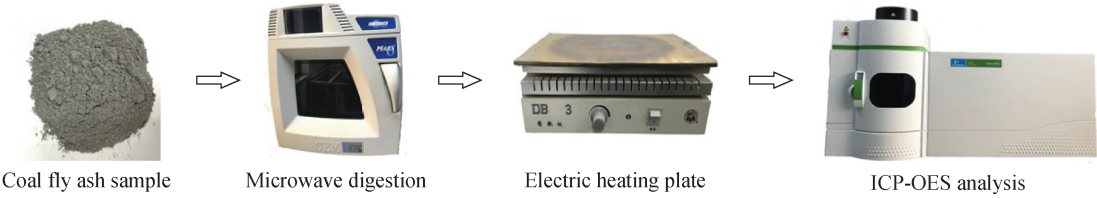
- 测定粉煤灰中的镓[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3840-3844.
- Liu B B, Wang Y B. Determination of gallium in fly ash by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(6): 3840-3844.
- [20] Arantes de Carvalho G G, Kondaveeti S, Petri D F S, et al. Evaluation of calcium alginate beads for Ce, La and Nd preconcentration from groundwater prior to ICP-OES analysis[J]. Talanta, 2016, 161: 707-712.
- [21] 张小东, 赵飞燕. 粉煤灰中镓提取与净化技术的研究[J]. 煤炭技术, 2018, 37(11): 336-339.
- Zhang X D, Zhao F Y. Study on extraction and purification technology of gallium in fly ash[J]. Coal Technology, 2018, 37(11): 336-339.
- [22] 侯新凯, 梁爽, 刘柱桢, 等. 粉煤灰中玻璃体含量的化学物相分析[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(11): 3587-3594.
- Hou X K, Liang S, Liu Z S, et al. Chemical phase analysis of glass content in fly ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(11): 3587-3594.
- [23] 李婷, 辛志峰, 徐梦, 等. 煅烧活化粉煤灰对镓酸浸效果的实验研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(5): 40-43.
- Li T, Xin Z F, Xu M, et al. Study on acid leaching of gallium from fly ash activated by calcination[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(5): 40-43.
- [24] Shao P, Wang W F, Chen L, et al. Distribution, occurrence, and enrichment of gallium in the Middle Jurassic coals of the Muli Coalfield, Qinghai, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 185: 116-129.
- [25] 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.
- [26] 李晓敬, 边朋沙, 金倩, 等. 高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中分散元素镓铟铊铋[J]. 冶金分析, 2019, 39(4): 38-44.
- Li X J, Bian P S, Jin Q, et al. Determination of disperse elements of gallium, indium, thallium, germanium, tellurium and cadmium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with high-pressure microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(4): 38-44.
- [27] 霍红英. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁中7种杂质元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(2): 65-70.
- Huo H Y. Determination of 7 impurity elements in ferrovanadium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(2): 65-70.
- [28] 徐玉宏, 张静, 王静媛, 等. 微波消解-分光光度法测定农用粉煤灰中的硼[J]. 土壤, 2009, 41(5): 833-835.
- Xu Y H, Zhang J, Wang J Y, et al. Determination of boron in fly ash for agricultural use by microwave digestion-spectrophotometry[J]. Soils, 2009, 41(5): 833-835.
- [29] 赵学沛. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2019, 38(2): 254-258.
- Zhao X P. Determination of trace amounts of silver by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2019, 38(2): 254-258.
- [30] 朱霞萍, 尹继先, 陈卫东, 等. 微波消解 ICP-OES 快速测定难溶钒钛磁铁矿中铁、钛、钒[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(8): 2277-2280.
- Zhu X P, Yin J X, Chen W D, et al. Determination of Fe, Ti and V in vanadium and titanium magnetite by ICP-OES and microwave-assisted digestion[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(8): 2277-2280.
- [31] 冯永明, 邢应香, 刘洪青, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中微量硒的方法研究[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 34-39.
- Feng Y M, Xing Y X, Liu H Q, et al. Determination of trace selenium in biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 34-39.
- [32] 申明乐, 黄雪征. 煤中镓的火焰原子吸收光谱法测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(6): 657-659.
- Shen M L, Huang X Z. Flame atomic absorption spectrometric determination of gallium in coal[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2008, 27(6): 657-659.
- [33] 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 J F, Yan Y L, Xia C L, 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.

Determination of Gallium in Coal Fly Ash by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion

HUANG Jing, WANG Ying – bin^{*}, ZHOU Guan – xuan, MA Zhen – qian
(School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A coal fly ash sample with unknown gallium content and a standard reference were selected for experiments.
- (2) The influence of the amount of nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid on the leaching effect was investigated.
- (3) The method introduces hydrochloric acid and reduces the amount of hydrofluoric acid, greatly shortening the time of removing fluoride.



ABSTRACT

BACKGROUND: The content of gallium in coal fly ash is 12 – 230 $\mu\text{g/g}$. The determination of gallium in coal fly ash is crucial to realize the high – value – added utilization of coal fly ash. As a sample pretreatment method, the conventional open wet digestion method has limitations including a large amount of hydrofluoric acid, corrosion of analytical instruments, long dissolution time, the loss of elements, and environmental pollution. Microwave digestion has the advantages of complete digestion, minimal loss, and short digestion time, which can effectively solve the shortcomings of the open wet digestion method.

OBJECTIVES: To develop a good method for the determination of gallium in coal fly ash.

METHODS: The coal fly ash was collected from a power plant in Inner Mongolia. The sample was digested with nitric acid (5.0mL), hydrofluoric acid (1.0mL), hydrochloric acid (5.0mL) and perchloric acid (1.0mL) by microwave digestion and then determined by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES).

RESULTS: The results showed that gallium could be leached totally using $\text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HCl} - \text{HClO}_4$ (5 : 1 : 5 : 1, V/V) when the temperature was 190 $^{\circ}\text{C}$, the time 30 minutes and the microwave power 1400W. The limit of detection was 0.004mg/L. The relative standard deviation (RSD) was 1.7% with the recoveries ranging from 95.1% to 100.9%.

CONCLUSIONS: ICP – OES with microwave digestion method adds hydrochloric acid and reduces the amount of hydrofluoric acid, thus shortening the time of removing fluoride and reducing the damage to instruments. The method is easy to be used for the determination of trace gallium in coal fly ash.

KEY WORDS: coal fly ash; gallium; microwave digestion; nitric acid – hydrofluoric acid – hydrochloric acid – perchloric acid dissolution; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry