

PISI-AFS 法测定煤、煤矸石和粉煤灰中微量锗

刘 飞^{1,2} 李增强^{1,2} 陈欣娟^{1,2} 张跃文² 王晓玉²

(1. 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室 陕西 西安 710021; 2. 陕西煤田地质化验测试有限公司 陕西 西安 710054)

摘要: 为提高煤、煤矸石和粉煤灰中总锗的测定速度,减少有机萃取剂用量,通过优化仪器工作条件,采用混合酸消解样品、蠕动进样、屏蔽式点火等方法,研究了 PISI-AFS 法测定煤、煤矸石和粉煤灰中微量锗含量的准确度和精密度。结果表明,该方法检出限为 0.0425 μg/g,相对标准偏差 RSD 为 1.42%,标准工作曲线的线性范围达到 1~400 ng/g,锗的加标回收率为 98.92%~103.79%。该法与 GB/T 8207—2007 中的蒸馏分离-苯芴酮分光光度法的测定值的相对误差小于 5%。离子干扰试验中,该法测定值的相对误差未超过 ±5%,说明 PISI-AFS 法适用于定量测定煤、煤矸石和粉煤灰中微量锗,准确度和精密度均较高。

关键词: 锗; 煤矸石; 粉煤灰; 原子荧光法

中图分类号: TQ531

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2016)01-0014-06

Determination of trace germanium in coal, coal gangue and fly ash by peristalsis injection and shielded ignition-atomic fluorescence spectrometry

LIU Fei^{1,2}, LI Zengqiang^{1,2}, CHEN Xinjuan^{1,2}, ZHANG Yuewen², WANG Xiaoyu²

(1. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Land and Resources, Xi'an 710021, China;

2. Shaanxi Coal Geological Laboratory Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to improve determination speed of total germanium in coal, coal gangue and fly ash, and reduce organic solvent amount, the peristalsis injection and shielded ignition-atomic fluorescence spectrometry (PISI-AFS) was used to determine the trace germanium content in coal, coal gangue and coal ash. The results showed that the detection limit of the method was 0.0425 μg/g, the relative standard deviation was 1.42% (n=11), the linearity range of the standard curve could reach 1~400 ng/g, the recovery rate of germanium ranged from 98.92% to 103.79%. The relative error was less than 5%, which were between the PISI-AFS and distillation-Phenylfluorone spectrophotometry in GB/T 8207—2007. In the ion interference experiment, the relative error fluctuated in a range of -5% to 5%.

Key words: germanium; coal gangue; fly ash; atomic fluorescence spectrometry

0 引 言

锗是煤中伴生的宝贵矿产资源,是典型的稀有、分散元素,具有亲硫性质,比硅电子迁移率强,可作为一种重要的半导体材料,应用于光纤系统与红外线光学系统,也可用作聚合反应的催化剂^[1]。煤中锗富集程度大多不超过 5 μg/g,少数能够富集到工业可开采品位 20 μg/g,通常情况下煤矸石和粉煤灰中锗含量稍高,个别煤中含量达到 100~

200 μg/g。

近年来,测定煤、煤矸石和粉煤灰中锗的方法主要集中在样品前处理方面。如在荧光酮法中,分析样品的前处理方法主要有:①采用阴离子交换树脂交换富集后^[2],二溴邻硝基苯基荧光酮与锗反应生成红色配合物^[3-4];②采用苯基荧光酮与锗在醋酸-醋酸钠缓冲溶液中反应生成络合物进行显色^[5];③采用锗、5'-硝基-水杨基荧光酮(5'-NSAF)和聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)形成

收稿日期: 2015-06-05; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.01.004

基金项目: 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室资助项目(ZP2013-7)

作者简介: 刘 飞(1987—),男,吉林通化人,工程师,硕士,研究方向为煤炭清洁加工与综合利用。E-mail: lfysh_116@163.com

引用格式: 刘 飞,李增强,陈欣娟,等. PISI-AFS 法测定煤、煤矸石和粉煤灰中微量锗[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(1): 14-19.

LIU Fei, LI Zengqiang, CHEN Xinjuan, et al. Determination of trace germanium in coal, coal gangue and fly ash by peristalsis injection and shielded ignition-atomic fluorescence spectrometry[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 14-19.

三元络合物,使 5'-NSAF-Triton X-100 体系荧光熄灭^[6];④ 采用 1,5-(2-羟基-5-氯苯)-3-氰基甲胺(HCPCF)在 pH=10 的 Na₃B₄O₇-NaOH 缓冲溶液中与锆形成有色络合物^[7];⑤ 在磷酸介质中锆与桑色素反应生成配合物增强溶液荧光强度^[8];⑥ 样品消解溶液用四氯化碳萃取后加入纯水反萃取使锆进入水溶液中^[9],最后使用分光光度计对样品溶液进行测定。荧光酮法具备灵敏度高,重现性好,结果准确、可靠等优点,同时也存在抗干扰能力差,测试条件苛刻,步骤繁琐,易损失等不足。

仪器分析方法主要有间接火焰原子吸收法,此法利用锆和钼酸铵在一定条件下形成锆钼杂多酸 [H₄Ge(Mo₃O₇)₄],用磷酸三丁酯(TBP)萃取,以火焰原子吸收法测定有机相中的钼从而间接测定锆^[10];一次点火原子荧光法^[9]存在点火失败、火焰被载气和氢化物冲灭的情况,稳定性和重现性达不到要求;等离子体发射光谱法^[11-12]分析速度快,检测元素多,但元素间干扰比较严重,检出限不够低,不适用于样品中痕量锆的测定。GB/T 8207-2007《煤中锆的测定方法》中使用蒸馏分离-苯芴酮分光光度法和萃取分离-苯芴酮分光光度法测定煤中锆,这 2 种方法在消解煤样时易漏气和喷出溶液,造成人为失误,使测试结果偏低;在萃取过程中使用易挥发有机试剂,不符合环保要求;整个测试流程多且长,非常耗时,基本没有自动化操作,效率低,不适合批量测试^[1]。蠕动进样-屏蔽式 AFS 法(Peristalsis Injection and Shielded Ignition-Atomic Fluorescence Spectrometry, PISI-AFS)是测定煤、煤矸石和粉煤灰中微量、痕量锆的理想方法。笔者采用混合酸消解样品,蠕动式进样,屏蔽式点火,通过优化仪器工作条件、离子干扰试验、加标回收试验,缩减测试操作步骤,提高煤、煤矸石和粉煤灰中微量锆的测定速度,减少有机萃取剂的用量,以期准确测定实际样品中锆含量。

1 试验部分

1.1 仪器与主要试剂

仪器: AFS-2000 型双通道原子荧光光度计, XGY-1011A 型原子荧光光度计, 锆高强度空心阴极灯, UPR-HW-40L 型超纯水制备仪器, 马弗炉, 分析天平。

仪器工作参数: 负高压为 -300 V, 灯电流 50 mA, 炉温 200 ℃, 原子化器高度 8 mm, 载气流量

400 mL/min, 屏蔽气流量 700 mL/min, 氩气 (99.95%)。

试剂: 单元素锆溶液标准物质(编号 GSB04-1728-2004), 介质 1.0 mol/L HNO₃, 质量浓度 1000 μg/mL, 使用时逐级稀释至所需浓度。还原剂采用 2% 硼氢化钾-0.5% KOH 溶液, 在 100 mL 超纯水中加入 0.5 g KOH 和 2.0 g 硼氢化钾, 搅拌至固体完全溶解, 现用现配。载流溶液为 10% (体积分数) 的 H₃PO₄ 溶液。硝酸, 优级纯 (65%~68%, 密度 ρ=1.40 g/cm³); 磷酸, 分析纯 (≥85%, ρ=1.71 g/cm³); 氢氟酸, 分析纯 (≥40%, ρ=1.13 g/cm³)。

1.2 试验方法

将采集的煤和煤矸石样品按照 GB 474-2008《煤样的制备方法》制备成分析煤样。

称取分析煤、煤矸石和粉煤灰样品 0.5 g (称准至 0.0001 g) 于灰皿中, 铺平, 放入马弗炉中, 半开炉门, 由室温逐渐升温到 (550±10) ℃ (至少 30 min), 并保持 2 h, 然后再升温至 (625±10) ℃, 灰化 2 h 以上至无黑色炭粒为止。

将灰样全部转入聚四氟乙烯坩埚中, 用少量水将试样润湿, 加入 1 mL 硝酸、5~7 mL 氢氟酸(可根据硅含量而增减)、2 mL 磷酸。将坩埚放在低温电热板上缓缓加热至白烟冒尽后再适当提高温度, 直到分解物成糖浆状(体积约为 2 mL)为止。取下坩埚, 稍冷后加入 2 mL 水, 放在电热板上加热至近沸。取下坩埚, 加入 5 mL (1+1) 磷酸, 放在电热板上加热, 待溶液澄清清亮后, 定容到 25 mL 容量瓶中, 摇匀, 在仪器工作状态下测定。按照以上处理方法, 制备 2 个空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 测试条件的选择

2.1.1 还原剂浓度的选择

在仪器参数及其他测量条件不变的情况下, 还原剂 KBH₄ 的质量分数 *w* 对锆的荧光强度 *I_f* 有较大影响, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 测定浓度为 10 ng/mL 的锆标准溶液, *w* 为 0.05%~1.5% 时, *I_f* 逐渐增强; 当 *w* ≥ 2.0% 时, 随着 *w* 的增加, *I_f* 增大不明显, 达到稳定。因此选择还原剂 KBH₄ 浓度为 2.0%, 为防止 KBH₄ 分解, 将其配制于 0.2% KOH 溶液中。

2.1.2 反应介质的选择及进样方式的影响

在仪器参数及其他测量条件不变的情况下, 发

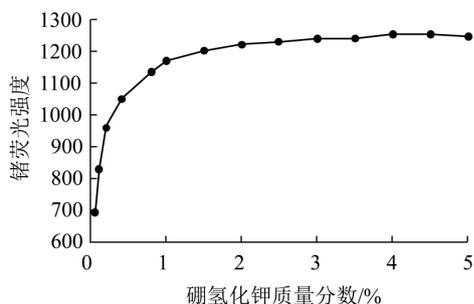
图1 KBH_4 浓度对锗荧光强度的影响

Fig. 1 Effect of KBH_4 concentration on the atomic fluorescence signal of Ge

现 H_3PO_4 作为测定介质的灵敏度高于盐酸、硝酸、王水和硫酸。磷酸体积分数 φ 对 I_f 的影响如图 2 所示。

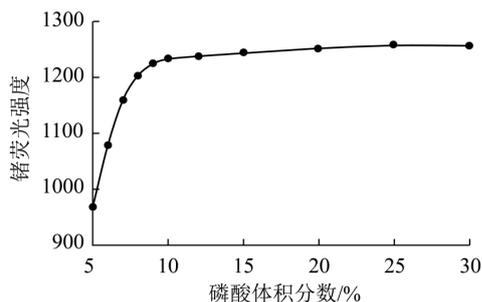


图2 磷酸浓度对锗荧光强度的影响

Fig. 2 Effect of phosphoric acid concentration in carrier on the atomic fluorescence signal of Ge

由图 2 可知,测定浓度为 10 ng/mL 的锗标准溶液 φ 为 $5\% \sim 9\%$ 时 I_f 逐渐增强;当 $\varphi \geq 10\%$ 时,随着 φ 增加 I_f 基本恒定,不影响测定精度,灵敏度较高,因此选择浓度 10% 的磷酸作为反应酸介质。

XGY-1011A 型原子荧光光度计采用一次性手动进样的方式,反应瞬间猛烈,火焰不稳定,不可控,影响测定精度。

蠕动式进样速率稳定,进样量恒定,样品溶液和还原剂在尖端瞬间反应完成,氢化物生成稳定,所以测定精度高,重现性好。

2.1.3 载气及屏蔽气流量的选择

在仪器参数及其他测量条件不变的情况下,载气流量对 I_f 值有较大影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,载气流量达到 400 mL/min 时, I_f 值较高且稳定;载气流量低于 400 mL/min 时,氢化物进入原子化器的速率降低,氩氢火焰中锗的瞬间原子密度降低,导致 I_f 值降低;载气流量高于 400 mL/min 时,测定稳定性好,但灵敏度降低,这是由于进入原子化器的原子密度被稀释,导致 I_f 值降低。因此载气流量

选择 400 mL/min 。

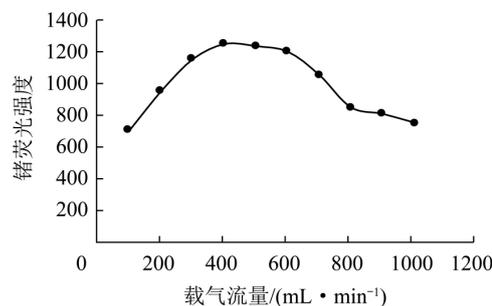


图3 载气流量对锗荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of carrier gas flow on the atomic fluorescence signal of Ge

屏蔽气既能有效防止周围空气渗入火焰氧化物,降低锗原子密度,保证了较高和稳定的荧光效率,又能够降低氩氢火焰燃烧过程中产生的背景噪音。试验发现,屏蔽气流量达到 700 mL/min 时, I_f 值较高,且稳定性好。

2.1.4 原子化器温度及点火方式的影响

原子化器的预加热温度对 I_f 值有较大影响,结果如图 4 所示。

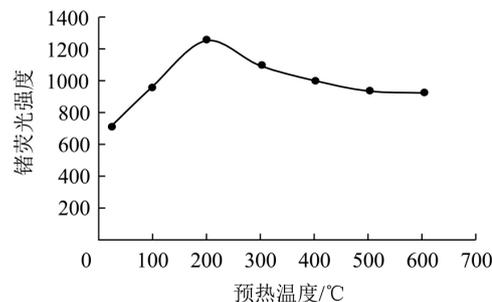


图4 预热温度对锗荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of preheat temperature on the atomic fluorescence signal of Ge

由图 4 可知,在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下测定浓度为 10 ng/mL 的锗标准溶液时, I_f 值随温度的升高而增强; $200 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, I_f 值随温度升高而降低。因此预热温度选择在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 能够得到灵敏度高、重现性好的测定结果。

XGY-1011A 型原子荧光光度计采用一次性点火方式,存在点火失败、火焰被载气和氢化物冲灭的情况,稳定性和重现性达不到要求。

屏蔽式低温点火能够解决这些问题,火焰持续稳定,氩氢火焰中原子密度稳定,使得测定结果稳定性和重现性达到要求,标准工作曲线的线性范围达到 $1 \sim 400 \text{ ng/g}$ 。

2.1.5 灯电流的选择

灯电流的大小决定激发光源的强弱,强度越大,测定的灵敏度越高;但是灯电流过大,容易引起自吸现象,且缩短空心阴极灯的使用寿命。当空心阴极锆灯的电流为 50 mA 时,测定结果稳定性好,重现性好,灵敏度高。

2.1.6 工作曲线

配制锆标准工作溶液,质量浓度 c 依次为 0、1、5、10、25、50 ng/mL,在介质为 10% (体积分数) 的 H_3PO_4 溶液及仪器最佳条件下测定锆标准工作溶液的荧光强度,绘制标准曲线(图 5),回归得曲线校准方程: $I_f = 115.9953 c + 33.6313$,相关系数为 $R^2 = 0.9996$ 。

2.2 干扰试验

一般煤、煤矸石和粉煤灰中含有 Al、As、Ba、Be、Cd、Cl、Cr、Co、Cu、F、Pb、Hg、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Sb、Se、Te、Ti、Sn、V、U、Zr、Zn 等元素,通过试验考

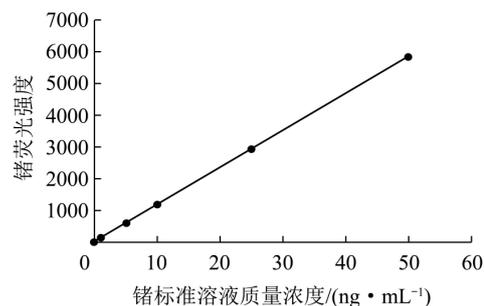


图 5 锆标准曲线

Fig. 5 The Standard curve of Ge

察这些元素共存对测定锆的影响。在浓度为 20 ng/mL 的锆标准溶液中,分别加入上述干扰元素的标准溶液进行测定,以超过 $\pm 5\%$ 的相对误差判断为有干扰,结果见表 1。

由表 1 可知,以上元素对锆的测定基本没有影响。因此本方法适用于一般煤、煤矸石和粉煤灰中锆的测定。

表 1 干扰试验结果

Table 1 The results of the interference experiment

项目	质量浓度/(ng · mL ⁻¹)						
	Al、Mg	Ti、Zn、Ba、Cr	Cu、Pb、Co、Ni、Sn、 Mo、Cd、Mn、Be	Sb、Zr、Li	Se、Te、Hg	As	Cl ⁻ 、F ⁻ 、SO ₄ ²⁻
加入量	50000	10000	2000	500	250	10	1000
测定值	20.98	21.27	21.06	21.45	19.88	21.19	20.06
空白值	0.40	0.51	0.43	0.46	0.54	0.59	0.49
相对误差/%	2.35	4.20	3.00	4.55	-3.55	3.50	0.30

2.3 检出限

在仪器最佳测试参数下,连续测定标准空白 11 次,经过计算得到仪器的检出限为 1.5 ng/mL;连续测定样品空白 11 次,经过计算得到方法检出限为 0.0425 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4 样品分析与加标回收

2.4.1 准确度

选择 5 个勘探煤样,命名为 MY-1、MY-2、MY-3、MY-4、MY-5,分别使用 PISI-AFS 法和国标法 GB/T 8207—2007 中的蒸馏分离-苯芴酮分光光度法测定其中锆含量,结果见表 2。由表 2 可知,PISI-AFS 法和国标方法的锆测定值的绝对误差远小于国标规定的 2 $\mu\text{g/g}$,相对误差均小于国标规定的 10%。PISI-AFS 法的准确度满足一般煤样测定的质量要求。

表 2 2 种测定方法结果

Table 2 The results of the two experiment methods

样品	5 次平均锆测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)		绝对误差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/ 差/%
	PISI-AFS 法	国标法		
MY-1	3.86	3.79	0.07	1.85
MY-2	5.25	5.13	0.12	2.34
MY-3	2.44	2.40	0.04	1.67
MY-4	3.75	3.75	0	0
MY-5	4.69	4.51	0.18	3.99

分别选择 5 个国家一级土壤标准物质和岩石标准物质,使用 PISI-AFS 法测定其中锆含量,结果见表 3、表 4。由表 3、表 4 可知,PISI-AFS 法的测定值和标准值吻合。说明 PISI-AFS 法可以准确测定煤样、煤矸石、粉煤灰、土壤和岩石等地质样品中微量锆的含量。

表3 国家标准土壤样品中锗含量

Table 3 The Ge content of national soil materials

样品	PISI-AFS 法测定 值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	误差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
GSS-1	1.38	1.34±0.20	0.04
GSS-3	1.22	1.16±0.13	0.06
GSS-5	2.58	2.6±0.4	-0.02
GSS-7	1.63	1.6±0.3	0.03
GSS-8	1.26	1.27±0.20	-0.01

表4 国家标准岩石样品中锗含量

Table 4 The Ge content of national rock materials

样品	PISI-AFS 法测定 值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	误差/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
GSR-1	1.99	2.0±0.3	-0.01
GSR-2	0.98	0.93±0.15	0.05
GSR-3	1.02	0.98±0.21	0.04
GSR-4	1.23	1.16±0.27	0.07
GSR-5	3.17	3.1±0.5	0.07

2.4.2 精密度

选择编号为 MY-5 的煤样,做 11 次重复分析,进行相对标准偏差的测定,结果见表 5。由表 5 可知,相对标准偏差 RSD 为 1.42%,小于 3%,表明 PISI-AFS 法测定煤样中微量锗的精密度高,超过了国标要求。

表5 精密度试验结果

Table 5 The results of precision experiment

PISI-AFS 法测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD / %
4.63	4.53	4.65
4.69	4.65	4.54
4.52	4.67	4.65
4.58	4.52	

2.4.3 加标回收试验

向 MY-1、MY-2、MY-3、MY-4、MY-5 样品溶液中加入一定量的锗元素标准溶液,测定加入前后锗含量计算回收率,结果见表 6。由表 6 可知 5 个样品溶液加标回收试验锗的回收率为 98.92% ~ 103.79%,说明 PISI-AFS 法具有较好的准确性。

3 结 论

1) 蠕动进样-屏蔽式 AFS 法和国标方法 GB/T 8207—2007 测定煤、煤矸石和粉煤灰中微量锗的测

定值相对误差小于 5%,远小于国标中规定 10% 的要求,说明 PISI-AFS 法适用于定量测定煤、煤矸石和粉煤灰中微量锗。

表6 回收率试验

Table 6 The results of the recovery experiment

样品	PISI-AFS 法锗测 定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	锗加入量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	锗回收量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	锗回收 率/%
MY-1	3.87	5.00	8.79	99.10
MY-2	5.29	5.00	10.68	103.79
MY-3	2.41	5.00	7.33	98.92
MY-4	3.77	5.00	8.8	100.34
MY-5	4.66	5.00	9.59	99.28

2) 蠕动进样-屏蔽式 AFS 法的检出限为 0.0425 $\mu\text{g/g}$,抗干扰能力强,选择性好,样品中含有的 Al、As、Ba、Be、Cd、Cl、Cr、Co、Cu、F、Pb、Hg、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Sb、Se、Te、Ti、Sn、V、U、Zr、Zn 等元素一般不影响微量锗的测定。

3) 蠕动进样克服了一次性手动进样导致的反应瞬间猛烈,火焰不稳定,不可控,影响测定精度等问题;使得进样速率稳定,进样量恒定,样品溶液和还原剂在尖端瞬间反应完成,氢化物生成稳定,测定结果精度高,重现性好。屏蔽式点火克服了点火失败、火焰被载气和氢化物冲灭的问题;氩氢火焰持续稳定,火焰中原子密度稳定,测定结果稳定性和重现性能够达到要求,标准工作曲线的线性范围达到 1 ~ 400 ng/g ,锗回收率在 98.92% ~ 103.79%。

参考文献:

- [1] 刘先国,方金东. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定地质试样中的痕量锗[J]. 光谱实验室 2002, 19(1): 140-142.
Liu Xianguo, Fang Jindong. Direct determination of trace germanium in environmental soil by atomic fluorescence spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2002, 19(1): 140-142.
- [2] 罗道成,刘俊峰. 流动注射-离子交换分离-二溴邻硝基苯基荧光酮光度法测定煤中锗[J]. 煤炭学报 2005, 30(4): 511-515.
Luo Daocheng, Liu Junfeng. Determination of germanium in coal by injection-ion exchange separation-4,5-dibromo-2-nitro-phenylfluorone spectrophotometry [J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(4): 511-515.
- [3] 林发,刘继进. 二溴邻硝基苯基荧光酮光度法测定煤矸石中微量锗[J]. 岩矿测试 2000, 19(2): 158-160.
Lin Fa, Liu Jijin. The spectrophotometric determination of micro-amounts of germanium in coal gangue [J]. Rock and Mineral Analysis 2000, 19(2): 158-160.

- [4] 罗道成, 易平贵, 陈安国. 固相分光光度法测定煤矸石中微量锗[J]. 稀有金属 2003, 27(2): 314-316.
Luo Daocheng, Yi Pinggui, Chen Anguo. Solid phase spectrophotometry for determination of micro germanium in coal gangue[J]. Chinese Journal of Rare Metals 2003, 27(2): 314-316.
- [5] 李炳焕, 王桂华, 贾静娴, 等. 苯基荧光酮荧光分光光度法测定痕量锗的研究[J]. 化学研究与应用 2002, 14(2): 242-244.
Li Binghuan, Wang Guihua, Jia Jingxian, et al. The study of spectrofluorometric determination of trace germanium with phenylfluorone[J]. Chemical Research and Application 2002, 14(2): 242-244.
- [6] 敖登高娃, 乌云, 王桂峰. 5'-硝基-水杨基荧光酮荧光熄灭法测定煤中微量锗[J]. 冶金分析 2003, 23(4): 38-40.
Aodeng Gaowa, Wu Yun, Wang Guifeng. Fluorescence quenching method for the determination of trace germanium in coal with 5'-nitro-salicylfluorone[J]. Metallurgical Analysis 2003, 23(4): 38-40.
- [7] 孔玉梅, 徐晓明, 赵珍义. 改进 FIA 光度法测定煤矸石中痕量锗的研究[J]. 辽宁大学学报(自然科学版) 2014, 41(1): 60-64.
Kong Yumei, Xu Xiaoming, Zhao Zhenyi. Improvement-FIA spectrophotometric determination of trace germanium coal stone (discussion) research[J]. Journal of Liaoning University(Natural Sciences Edition) 2014, 41(1): 60-64.
- [8] 罗道成, 刘俊峰. 荧光光度法测定煤矸石中微量锗[J]. 化学试剂 2007, 29(5): 297-298.
Luo Daocheng, Liu Junfeng. Determination of micro-amount of germanium in coal gangue by fluorospectrophotometry[J]. Chemical Reagents 2007, 29(5): 297-298.
- [9] 申明乐, 黄雪征, 刘万峰. 原子荧光光谱法分析煤中的锗[J]. 分析实验室 2007, 26(S1): 232-234.
Shen Mingle, Huang Xuezheng, Liu Wanfeng. Determination of germanium in coal by atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory 2007, 26(S1): 232-234.
- [10] 黄玉安, 周方钦. 磷酸三丁酯萃取火焰原子吸收法间接测定植物和煤灰中的痕量锗[J]. 分析科学学报, 2004, 20(4): 434-435.
Huang Yu'an, Zhou Fangqin. The study on indirect flame atomic absorption spectroscopy determination of trace germanium after extraction with TBP[J]. Journal of Analytical Science 2004, 20(4): 434-435.
- [11] 邹本东, 敖登高娃, 尚洪山, 等. 双向视 ICP-OES 法同时测定褐煤中锗和一些主要成灰元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(9): 1496-1499.
Zou Bendong, Aodeng Gaowa, Shang Hongshan, et al. Simultaneous determination of germanium and some major ash forming elements in lignites using a dual-view ICP-OES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 2005, 25(9): 1496-1499.
- [12] 明芳, 王倩. ICP-AES 法测定粉煤灰中的微量锗[J]. 轻金属 2006(11): 33-36.
Ming Fang, Wang Qian. Measurement of trace germanium in fly ash by means of ICP-AES method[J]. Light Metal 2006, 11: 33-36.
-
- (上接第 13 页)
- [6] 张文丹, 戴财胜. 烟煤与造纸污泥混配物的热解特性研究[J]. 煤炭转化 2012, 35(1): 13-15.
Zhang Wendan, Dai Caisheng. Pyrolysis characteristics of two mixed ligand of complexes soft coal and papermaking sludge[J]. Coal Conversion 2012, 35(1): 13-15.
- [7] 李伟东, 李明, 李伟锋, 等. 改性污泥与无烟煤成浆性的研究[J]. 燃料化学学报 2009, 37(1): 26-30.
Li Weidong, Li Ming, Li Weifeng, et al. Co-slurryability of modified sewage sludge and anthracite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology 2009, 37(1): 26-30.
- [8] 田宁宁, 王凯军, 杨丽萍, 等. 污水处理厂污泥处理及利用途径研究[J]. 环境保护 2000(2): 18-20.
Tian Ningning, Wang Kaijun, Yang Liping. Technology evaluation on disposal and utilization of excess activated sludge[J]. Engineering and Technology 2000(2): 18-20.
- [9] 李军, 王忠军, 张宁, 等. 污泥焚烧技术工艺研究[J]. 环境工程 2005, 23(6): 48-52.
- [10] 梁鹏, 黄霞, 钱易, 等. 污泥减量化技术的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备 2003, 4(1): 44-52.
Liang Peng, Huang Xia, Qian Yi, et al. Research progress on sludge reduction technologies[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control 2003, 4(1): 44-52.
- [11] 赵丽君, 张大群, 陈宝柱. 污泥处理与处置技术的进展[J]. 中国给水排水 2001, 17(6): 23-25.
- [12] 余杰, 田宁宁, 王凯军, 等. 中国城市污水处理厂污泥处理处置问题探讨分析[J]. 环境工程学报 2007, 1(1): 82-86.
Yu Jie, Tian Ningning, Wang Kaijun, et al. Analysis and discussion of sludge disposal and treatment of sewage treatment plants in China[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2007, 1(1): 82-86.
- [13] 邱天, 张衍国. 城市污水污泥燃烧特性试验研究[J]. 热力发电 2003, 32(3): 19-21.
- [14] 王丹. 高剪切分散乳化技术对大豆分离蛋白凝胶特性及微观结构的影响[D]. 长春: 吉林农业大学 2014.
- [15] 桑义敏, 陈家庆, 刘君, 等. 基于剪切乳化机的采油污水再现配置与分散相破碎乳化行为[J]. 环境工程学报 2013, 7(8): 2877-2884.
Sang Yimin, Chen Jiaqing, Liu Jun, et al. Behavior of produced wastewater preparation base on shearing emulsifier and dispersed phase droplet breakup[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering 2013, 7(8): 2877-2884.
- [16] GB/T 18856.2—2014, 水煤浆试验方法 第 2 部分: 浓度测定[S].
- [17] GB/T 18856.4—2014, 水煤浆试验方法 第 4 部分: 表观黏度测定[S].