

煤质样品中汞的直接测定

高小青 常璐

(甘肃省环境监测中心站,甘肃 兰州 730020)

摘要:采用 DMA-80 型直接测汞仪测定煤中汞含量。样品经过筛(100目)预处理,干燥温度和时间分别为 200℃和 30s,分解温度和时间分别为 650℃和 90s,基体元素对测定无明显干扰。方法在高质量浓度(0.200 mg/L~10.0 mg/L)和低质量浓度(0.400 μg/L~200 μg/L)范围内均线性良好,对 0.100 g 煤质样品的最低检出限为 0.4 μg/kg,平行测定的 RSD <5%,加标回收率 >97%,与原子荧光法的测定结果相一致。

关键词:汞; DMA-80 型直接测汞仪; 冷原子吸收光谱法; 煤质样品

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)06-0060-04

Direct Determination of Mercury in Coal Samples

GAO Xiao-qing, CHANG Lu

(Gansu Province Environmental Monitoring Central Station, Lanzhou, Gansu 730020, China)

Abstract: DMA-80 direct mercury technology was applied to determine the concentration of mercury in coal samples. The sample was pretreated with a 100 mesh sieve before analysis. The optimized conditions of drying temperature and time are 200℃ and 30s, and decomposition temperature and time are 650℃ and 90s, respectively. There is no obvious interference of matrix elements on mercury analysis. The method shows good linearity in both higher concentration (0.200 mg/L~10.0 mg/L) and lower concentration (0.400 μg/L~200 μg/L) of mercury. For 0.100 g coal sample, the detection limit of 0.4 μg/kg was obtained. RSD of parallel determination is less than 5% and the spiked recovery is more than 97%. The analytical results are in good agreement with the values measured by atomic fluorescence spectrometry.

Key words: Mercury; DMA-80 Direct mercury technology; CAAS; Coal samples

汞是煤中有害痕量元素之一,因其易挥发,煤燃烧过程中释放的汞已成为大气汞污染的主要来源^[1]。据统计,1978年—1995年我国由燃煤排放的总汞已超过 2.5×10^3 t^[2]。以每年 5% 的平均增长速率计算,到 2012 年,燃煤排放的总汞将达到 8.2×10^3 t。汞具有较强的生物毒性,排放到大气中的汞污染物会直接或间接对人类健康造成危害^[3]。研究煤中汞的含量是掌握因燃煤所造成的大气汞污染的有效途径,可以为环境监测和安全评价提供参考。

目前用于测定煤中汞含量的方法主要有原子吸收光谱法^[4-5]和原子荧光法^[6],样品前处理需几个小时,分析周期长,在处理过程中还可能引起汞的损失,同时产生大量的有害废物,对环境造成一

定的污染。采用热分解技术的 DMA-80 型测汞仪则避免了上述缺点,样品无需消解和化学前处理即可直接测定,同时还具有准确和低检出限等优点,已应用于环境样品中汞的快速分析^[7-9],但用于煤质样品中汞的测定目前尚未见报道。今利用该技术测定煤中汞含量,对测量过程中的各种条件进行了优化。

1 试验

1.1 原理

将液体或固体样品通过自动进样器导入仪器

收稿日期: 2011-12-15; 修订日期: 2012-09-12

作者简介: 高小青(1982—),女,内蒙古丰镇人,助理工程师,硕士,从事环境监测工作。

的热分解炉中,在氧气流的负载下,样品被干燥,进而被热分解。分解后的产物进入催化管催化,汞被还原成汞原子进而被金质汞齐化器收集,随后迅速高温加热产生汞蒸气并使其释放,最后在254 nm处用冷原子吸收光谱测定汞的含量。

1.2 主要仪器与试剂

DMA-80型直接测汞仪,意大利麦尔斯通公司。1 000 mg/L汞标准溶液,国家标准物质研究中心;所用试剂均为优级纯;试验用水为超纯水。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液系列测定

准确移取一定体积的1 000 mg/L汞标准溶液,用2%硝酸溶液逐级稀释配制成0.400 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L高质量浓度系列和0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L低质量浓度系列标准溶液,以2%硝酸溶液为试剂空白,分别取不同质量浓度标准溶液100 μ L于石英舟中测定。

1.3.2 样品测定

准确称取煤质样品0.100 g于样品镍舟中(镍舟使用前需放入马弗炉内于650 $^{\circ}$ C烘烤5 min左右,以消除本底影响)放入自动进样器测定,不同条件下的测定结果均表述为3个平行样的平均值 \pm 2倍标准偏差。

为避免样品舟沾污及仪器内部汞残留的影响,样品测定前需进行空白试验(无样品),当吸光值低于0.003并稳定时方可进行标准溶液及实际样品测定。

2 结果与讨论

2.1 煤质样品粒径的选择

不同粒径煤质样品中汞的测定结果见图1(a)(b)(c)(d)。由图1可见,未过筛样品中汞的质量比差异较大,经过筛处理后,平行样品测定值之间的差异明显减小,且随着筛子孔径变小(20目、60目、100目,即孔径大小为0.85 mm、0.25 mm、0.15 mm)样品中汞测定结果的一致性提高。由此说明,煤质样品中汞的分布不均匀,对样品进行研磨、过筛等处理很有必要。该试验选择过100目筛作为煤质样品的预处理条件。

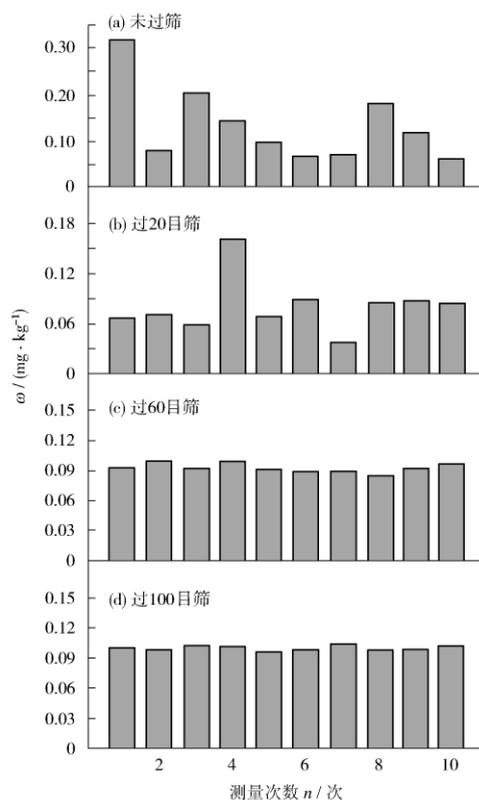


图1 煤质样品粒径对汞测定结果的影响

Fig. 1 Effect of particle size of coal samples on mercury analysis

2.2 样品干燥时间和干燥温度的选择

不同干燥时间和干燥温度对煤中汞测定的影响见图2(a)(b)。

由图2(a)可见,汞的测定值随着样品干燥时间整体呈现先增大后减小的趋势。当干燥时间为30 s时,煤质样品中汞的测定值最高;当干燥时间超过30 s时,随着时间增加,汞的测定值明显降低,说明干燥时间过长可能会导致样品中部分汞的损失。为了确保样品充分干燥且汞的损失最小,该试验选择干燥时间为30 s。

由图2(b)可见,在试验选择的干燥温度范围内(100 $^{\circ}$ C ~ 400 $^{\circ}$ C),当温度高于100 $^{\circ}$ C时,煤中汞的测定值随温度变化较小。由此说明,在一定条件下,不同的干燥温度对煤中汞的测定结果影响较小。为了保证样品充分干燥且能耗较低,该试验选择干燥温度为200 $^{\circ}$ C。

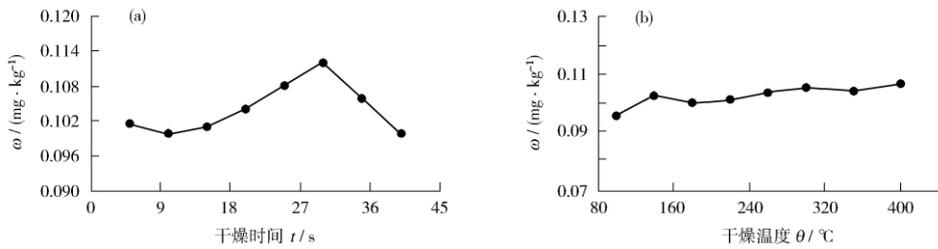


图 2 干燥时间和干燥温度对煤中汞测定的影响

Fig. 2 Effect of drying time and temperature on the determination of mercury in coal

2.3 样品分解时间和分解温度的选择

样品热分解条件对煤中汞的测定较为关键,不同分解时间和分解温度对煤中汞测定的影响见图 3(a)(b)。

由图 3(a) 可见,当分解时间少于 90 s 时,由于汞分解不完全,造成测定值偏低;当分解时间超过

90 s 时,可能由于部分汞的损失,测定值同样较低。因此,该试验选择样品分解时间为 90 s。

由图 3(b) 可见,在试验选择的分解温度范围内(600 °C ~ 750 °C),不同的分解温度对煤中汞的测定结果影响很小。为确保样品中的汞完全分解,该试验选择分解温度为 650 °C。

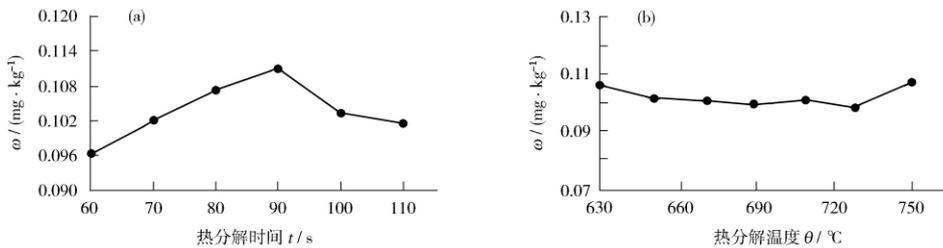


图 3 分解时间和分解温度对煤中汞测定的影响

Fig. 3 Effect of decomposition time and temperature on the determination of mercury in coal

2.4 基体元素干扰

考察了煤质样品中含量较高的 Ca、Al、K、Fe,以及含量相对较低的 Na、Cu、Zn、Mg、Ti、Mn 等元素对 5.00 $\mu\text{g/L}$ 汞测定的影响,结果见表 1。由表 1 可见,在该试验选择的测定条件下,上述基体元素对汞的测定未产生明显干扰。

2.5 标准曲线

DMA-80 型直接测汞仪有长短两个吸收池,分别测定低浓度和高浓度样品。当样品中汞的吸收值 > 0.8 时,仪器自动切换到短吸收池测量。采用二次拟合,得到低质量浓度系列(0.400 $\mu\text{g/L}$ ~ 200 $\mu\text{g/L}$) 标准曲线回归方程为 $y = -9.779 6x^2 + 6.125 3x + 0.001 9$ 相关系数 $r^2 = 0.999 9$; 高质量浓度系列(0.200 mg/L ~ 10.0 mg/L) 标准曲线回归方程为 $y = -0.002 2x^2 + 0.088 2x - 0.000 2$ 相关系数 $r^2 = 0.999 9$ 。

表 1 基体元素干扰试验结果

Table 1 Experimental results of the interference from matrix elements

基体元素	基体加入质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	汞测定值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Ca	500	4.71 ± 0.25
Al	500	5.33 ± 0.31
K	500	4.62 ± 0.41
Fe	500	5.16 ± 0.38
Na	50	4.92 ± 0.28
Cu	50	5.41 ± 0.31
Zn	50	4.69 ± 0.37
Mg	50	4.76 ± 0.30
Ti	50	5.24 ± 0.29
Mn	50	4.65 ± 0.42

2.6 方法检出限

对空白镍舟平行测定 18 次,以测定值的 3 倍标准偏差所对应的浓度确定方法检出限。该方法

对0.100 g煤质样品的最低检出限为0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 可以测定低含量或小体积煤中的汞。

2.7 精密度与加标回收试验

为了验证方法的精密度与准确性,以煤粉为样品空白,采用标准加入法进行系列试验。在上述优化的试验条件下,平行测定两份不同的煤粉样品

($n=7$), $\text{RSD} < 5\%$, 结果见表2。在0.100 g样品中分别加入2.5 ng、5.0 ng、7.5 ng汞(标准物质),测定结果见表3。由表3可见,不同汞含量的煤质样品中总汞的回收率均 $>97\%$,表明该方法能准确测定煤质样品中的汞含量。

表2 精密度试验结果

Table 2 Experimental results of the precision

样品	测定值 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$							测定均值	RSD
	1	2	3	4	5	6	7	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	/%
1#	0.261	0.272	0.261	0.261	0.259	0.267	0.257	0.263	2.0
2#	0.103	0.101	0.102	0.104	0.106	0.094	0.096	0.101	4.4

表3 加标回收试验结果

Table 3 Experimental results of the spiked recovery

样品	测定值 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	加标量 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	加标后测定值 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率/%
1#	0.031 \pm 0.002	0.025 \pm 0.001	0.054 \pm 0.003	97.8 ~ 99.2
2#	0.035 \pm 0.003	0.050 \pm 0.001	0.086 \pm 0.002	98.5 ~ 101
3#	0.029 \pm 0.001	0.075 \pm 0.001	0.102 \pm 0.006	98.1 ~ 100

2.8 实际样品测定

分别采用该方法和原子荧光法测定不同的煤质样品,测定值相一致,结果见表4。

表4 实际样品测定结果 mg/kg

Table 4 Analytical results of real samples mg/kg

样品	该方法测定值	原子荧光法测定值
煤样1#	0.413 \pm 0.021	0.424 \pm 0.057
煤样2#	0.124 \pm 0.006	0.116 \pm 0.015

3 结语

通过不同的条件试验,建立了一种快速测定煤质样品中汞的方法,相关结论如下:①样品过筛(100目)处理可以提高测定结果的一致性;②优化了测量条件,确定样品的干燥温度和时间分别为200 $^{\circ}\text{C}$ 和30 s,分解温度和时间分别为650 $^{\circ}\text{C}$ 和90 s;③方法具有较低的检出限(0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和较好的精密度($\text{RSD} < 5\%$),可用于煤质样品中微量汞的测定;④采用标准加入法测得煤质样品中总汞的回收率均 $>97\%$;⑤该方法与原子荧光法对同一煤质样品的测定结果相一致,说明该方法准确、可靠,可用于环境样品中汞的分析。

[参考文献]

[1] 赵雪莲,郭兴明,李童颜,等. 现代仪器分析方法在煤中汞测

定中的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(8): 87-92.

[2] WANG Q C, SHEN W G, MA Z W. The estimation of mercury emission from coal combustion in China[J]. China Environ. Sci., 1999, 19: 318-321.

[3] 葛杨,梁淑轩,孙汉文. 大气气溶胶中重金属元素痕量分析及形态分析研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 9-15.

[4] 皮中原. 流动注射氢化物发生-原子吸收法测煤中汞[J]. 煤质技术, 2005(2/3): 53-55.

[5] GOODARZI F, HUGGINS F E, SANEI H. Assessment of elements speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(1): 1-12.

[6] 刘晶,郝楚光,徐杰英. 微波消解-冷原子荧光法测定煤中痕量汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(9): 1133-1135.

[7] 赵树青,董新凤,赵川. DMA-80直接测汞仪测定生活饮用水中汞[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(5): 601-602.

[8] MAGGI C, BERDUCCI T M, BIANCHI J, et al. Methylmercury determination in marine sediment and organisms by Direct Mercury Analyser[J]. Analytica Chimica Acta, 2009(641): 32-36.

[9] 王冬进. 工业废水中痕量汞的直接测定[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(3): 48-49.