

密闭溶样两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定煤中微量汞^{*}

冯新斌 洪业汤

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002)

摘要 建立了密闭溶样两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定煤样中微量汞的方法, 该法具有试剂空白低的特点, 适合于测定煤样中的微量汞。研究表明, 该法最低检出限为 2.5×10^{-9} , 精密密度为 7.3%, 回收率平均为 99.81%。

关键词 汞, 煤, 密闭溶样法, 两次金汞齐冷原子吸收光谱法

汞是煤中有害微量元素之一。研究表明, 在最近 20 年, 全球大气汞浓度逐年递增, 主要是煤炭消费量增加造成的。目前, 燃煤过程向大气释放的汞量全球每年已达 2000 吨, 成为第一大汞污染源。国内外学者对煤中汞含量的研究予以高度重视。迄今为止, 对煤中汞的溶样方法有氧弹燃烧溶液吸收法和酸式消解法, 其中酸式消解法中又分为敞式消解法和密闭消解法, 氧弹燃烧法成本高, 且效率低, 一般很少采用。前人研究表明, 由于汞具有很强的挥发性, 敞式溶样过程中会损失部分汞^[1], 因此, 密闭溶样法是分析固体样品中汞的最理想溶样方法。此外, 由于密闭溶样法酸用量很少, 因此该法具有试剂空白低的优点。笔者建立的密闭溶样两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定煤样中微量汞的方法, 最低检出限为 2.5×10^{-9} , 精密密度为 7.3%, 回收率平均可达 99.81%。该法还可应用于测定其它固体样品中的微量汞。

1 试验部分

1.1 仪器及主要试剂

1.1.1 主要仪器 GX-5 型冷原子吸收微型测汞仪(地矿部北京地质仪器厂); 镍铬丝线圈(镍铬丝直径 0.5 mm, 线圈密度为 10 圈/cm); 变压器(0~220V, 1 kW); 金丝捕汞管; 衬里为聚四氟乙烯的不锈钢密闭溶样器, 汞蒸气发生瓶(10 mL), 大气采样器。

1.1.2 试剂 优级纯浓硝酸; 12% 盐酸羟胺溶液; 10% SnCl₂ 溶液。

BrCl 溶液: 11.0 g 分析纯 KBrO₃ 和 15.0 g 分析纯 KBr 溶于 200 mL 蒸馏去离子水中, 轻轻搅拌溶液, 同时缓慢加入 700 mL 优级纯浓 HCl。整个操作应在通风厨内进行。冷却后, 装入棕色瓶中, 放置阴凉处保存。

氯化汞标准溶液: 称取氯化汞(A. R.) 0.1354 g 溶于 10 mL HNO₃ (1+1) 和 1% 重铬酸钾混合液中, 并用该混合液稀释至 100 mL, 得 1 g/L 汞贮备液; 临用时, 将汞标准贮备液用同样的混合液稀释成汞标准使用液。

银膜微粒: 取活性氧化铝研磨后过筛, 取粒径 0.25 mm 至 0.42 mm 之间的氧化铝和 2 倍量的硝酸银于瓷坩锅中, 充分搅匀, 置马弗炉中升温至 800 °C 时停止加热, 待冷却后取出置于干燥器中备用。

1.2 试剂除汞方法

将新配好的氯化亚锡溶液置于还原瓶中, 以 0.5 L/min 的速度通入不含汞的氮气 12 h, 装瓶备用。按 2% 比例将银膜微粒分别加入到 BrCl 和 12% 盐酸羟胺溶液中, 充分振荡摇匀后, 用砂芯漏斗过滤后备用。

1.3 煤样消化

称取 0.1000 g 粒径 < 0.074 mm 煤样于自制的聚四氟乙烯溶样管(30 mL)中, 加入 3 mL 浓 HNO₃, 加盖后, 用不锈钢外套将其密闭, 然后放入烘箱中, 在 140 °C 条件下加热 24 h, 冷却后放入冷阱中冷冻至 -18 °C, 以减低内压。打开溶样器, 将溶液移入 25 mL 比色管中, 加入 2 mL BrCl 溶液, 用蒸馏去离子水稀释至刻度。

*中国科学院九五重点基金、贵州省自然科学基金和中国科学院地球化学研究所所长基金联合资助课题

1.4 样品测定方法

取 5 mL 溶液于还原瓶中, 加入 1 mL 12% 盐酸羟胺溶液, 摇匀, 再加入 10% SnCl_2 溶液 2 mL, 以 0.5 L/min 的流速通入不含汞的载气 5 min, 同时将释放出的汞蒸气收集在金丝捕汞管中, 用两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定汞含量^[2]。分析流程见图 1。

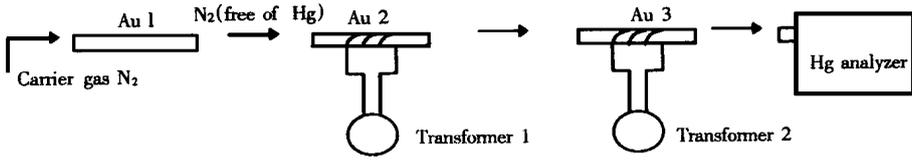


图 1 两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定样品中汞的流程示意图

Fig 1 Schematic diagram of mercury determination procedure using two-stage gold amalgamation coupled with cold atomic adsorption method

在本研究中, 采用镍铬合金丝线圈局部加热方法进行热释汞, 通过变压器控制加热温度。这种加热方法, 升温和降温速度都很快。

分析样品时, 首先打开变压器 1, 同时通载气, 用金丝捕汞管 Au 1 除去载气中微量汞, 其流量为 1 L/min, 加热捕集样品的采样用金丝捕汞管 Au 2 (30 s)。将释放出来的汞蒸气收集到专供分析用的捕汞管 Au 3 中; 然后关闭变压器 1, 打开变压器 2, 将收集在 Au 3 管中汞释放出来并抽入测汞仪中进行测定。待样品分析完后, 用吹风机将分析用捕汞管温度降至室温, 这样就可以进行下一个样品的分析。

这种分析方法, 一方面排除了干扰物质对分析的影响; 另一方面可以消除因金丝捕汞管缠绕形状差异等物理因素造成的分析误差, 从而提高了分析方法的精密度和准确度。

1.5 仪器条件

负高压 230 V, 载气流量 1 L/min, 镍铬丝温度 700 °C, 捕汞管热解时间 30 s。

2 结果与讨论

2.1 煤样消化条件的选择

研究表明, 在密闭溶样器中, 140 °C 条件下溶样 24 h, 样品消化完全^[3]。由于煤中含有大量有机质, 与 HNO_3 反应后生成大量 CO_2 , 使溶样器内压力很大, 因此, 煤样用量不要超过 0.1 g, 消化温度不能超过 140 °C。

2.2 样品中汞的捕集条件的确定

2.2.1 SnCl_2 溶液用量的确定 实验表明, 当 SnCl_2 溶液用量达到 2 mL 或以上时, 溶液中汞能完全被还原, 因此, 在实验中选定 SnCl_2 溶液的用量为 2 mL。

2.2.2 通气流量的确定 当通气流量较高时, 会降低捕汞管的捕汞效率, 而流量过低时, 则需较长的通气时间才能完全将溶液还原出来和汞蒸气捕集到捕汞管中, 实验研究表明, 最佳通气流量为 0.5 L/min。

2.2.3 捕汞时间的确定 实验表明, 加入 SnCl_2 溶液后, 当通气流量为 0.5 L/min 时, 通气还原 5 min 后, 溶液中汞将全部被捕集到金丝捕汞管中。

2.3 最低检出限

该仪器的最低检出限为 0.05 ng, 按取 0.1 g 煤样, 消化后定溶 25 mL, 取 5 mL 溶液进行测定, 则测定煤样的最低检出限为 2.5×10^{-9} 。

2.4 回收实验和精密度实验

2.4.1 回收实验 取 8 个已知汞含量的样品, 分别加入一定量的汞标准, 按上述方法消化和测定样品, 同时做空白对照, 空白样除了未加样品外, 其它步骤不变。回收率试验结果见表 1, 8 个样品的回收率平均为

(99.81±5.25)%, 标准偏差为 5.26%。

2.4.2 精密度实验 取 1 个样品, 平行测定 8 次, 其测定结果见表 2, 该方法的精密度为 7.3%。将上述溶样后的残渣, 利用测定土壤中总汞的方法对其进行汞含量测定^[4], 结果见表 2, 从表中可以看出, 该溶样方法汞的溶出效率为 $0.99 \div (0.99 + 0.007) = 99.3\%$ 。从回收实验研究结果可以看出, 整个分析过程中没有汞的损失和污染, 因此说明该方法是可靠的。

表 1 煤样汞的回收率试验结果($w/10^{-6}$)

Table 1 Results of recovery experiments of mercury determination in coal

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Content (样品汞含量)	0.143	0.657	0.138	0.276	0.504	0.318	0.911	0.993
Added (加入量)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
Found (测定结果)	0.619	1.144	0.635	0.802	0.995	0.792	1.462	1.485
Recovery ($R/\%$)	95.1	97.3	99.4	105.2	98.2	94.8	110.1	98.4

表 2 分析方法的精密度实验结果($w/10^{-6}$)

Table 2 Results of precision experiments

No	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{x} \pm s$	RSD/ $\%$
Hg in sample (样品汞含量)	0.97	1.01	0.95	1.10	0.90	0.94	1.10	0.98	0.99 ± 0.07	7.3
Hg in residue (残渣汞含量)	0.005	0.009	0.007	0.010	0.003	0.005	0.007	0.006	0.007 ± 0.002	34.9

2.5 实际样品的测定

对在贵州省采集的 32 个煤样进行了汞含量测定, 其含量变化范围为 $0.096 \times 10^{-6} \sim 2.11 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.552×10^{-6} 。

参 考 文 献

- 1 Van Delft W, Vos G. *Analytica Chimica Acta*, 1988, 209 (1-2): 147
- 2 冯新斌, 洪业汤. *中国环境监测*, 1997, 13 (3): 9
- 3 Sager M. *Fuel*, 1993, 72 (9): 1327
- 4 冯新斌, 陈业材, 朱卫国. *矿物学报*, 1996, 15 (2): 218

(收稿日期: 1997-01-02)

Determination of Trace Mercury in Coal Using Pressurized Digestion and Two stage Amalgamation Coupled with Cold Atomic Absorption Spectrometry

Feng Xinbin, Hong Yetang

(State Key Laboratory for Environmental Geochemistry, Institute of
Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract The authors established a method for the determination of trace mercury using pressurized digestion, and two stage amalgamation coupled with cold atomic absorption spectrometry. Due to the low reagent blank, the method is suitable for the determination of trace mercury in coal samples. The detection limit is 2.5×10^{-9} , while the relative standard deviation is 7.3%. The average mercury recovery has been found to be 99.81%.

Keywords Mercury, Coal, Pressurized digestion, Two stage gold amalgamation, Cold atomic absorption spectrometry