

煤中汞的测定：固体进样-塞曼测汞仪法

王英 李研宁 孙洪宾

(山东省煤田地质局第五勘探队, 山东省国土资源厅煤炭与非常规天然气勘查技术重点实验室, 山东 泰安 271000)

摘要: 该文采用 Lumex 塞曼效应分析汞建立了一种快速测定煤中汞的热解析冷原子吸收分光光度法。该方法使用煤炭标准样品直接固体进样建立标准曲线, 无须对样品消解和化学前处理, 可在 60s 内快速测量煤中的汞含量。该方法检出限为 0.05ng/g, 测量下限为 0.20ng/g, 标准偏差为 0.01 μ g/g~0.02 μ g/g, 相对标准偏差为 5.27%~12.55%, 相对误差小于 4.00%, 结果表明, 该实验方法快速、准确、简便和稳定性较高, 适用于煤中汞的检测。

关键词: 煤炭; 汞; 固体进样; 测汞仪; 直接测定

中图分类号: O 657

文献标志码: A

煤炭是我国主要的能源之一, 依据煤质不同, 其燃烧过程中会排放多种不同的有毒有害元素, 其中汞元素会对人体神经系统、肾脏器官等造成不可逆转的伤害。烟气中的汞元素会由大气向水体、土壤进行迁移并富集, 对饮用水源和农业用地造成汞污染, 从而对生态环境产生严重影响。随着我国环境保护工作的不断加强和煤炭清洁高效利用工作的不断深入, 源头管控和过程监督成为有关监管部门有效控制燃煤污染排放的重要手段。因此, 有必要在国家相关标准的体系内, 因地制宜, 为监管部门开展执法监督工作提供更加精准高效的技术方法。目前, 汞的测定方法主要有冷原子吸收分光光度法、原子荧光法^[1]等。这些方法均需要对样品进行前处理, 特别是测定固体样品中的汞含量, 前处理成为测定的最大障碍, 这是因为汞的沸点低, 极易挥发, 消解过程中可能会损失, 给测量带来一定的误差。该文采用 Lumex 塞曼效应分析汞建立了一种快速测定煤中汞的热解析冷原子吸收分光光度法。该方法使用煤炭标准样品直接固体进样建立标准曲线, 无须对样品消解和化学前处理, 可在 60s 内快速测量煤中的汞含量, 具有快速、准确、简便和稳定性较高等

优点。

1 实验部分

1.1 测汞仪测定原理

将塞曼效应分析汞通过高频偏振塞曼效应背景校正技术, 基于汞原子蒸汽对 254nm 共振发射线吸收的原理进行分析定量。

1.2 仪器设备

测汞仪: 俄罗斯塞曼效应分析汞, 配备附加装置 PYRO-915+ 热解装置, 低压汞灯光源, 波长 254nm, 光电倍增管检测器, 塞曼效应背景校正。

电子天平: 赛多利斯 BSA124S 型天平。

1.3 实验步骤

连接仪器与电脑的 USB 线, 打开主机电源, 测试器电源。打开操作软件, 选择样品分析。进入样品分析界面, 首先选择光程池种类——外接光程池, 操作模式中, 分析是做

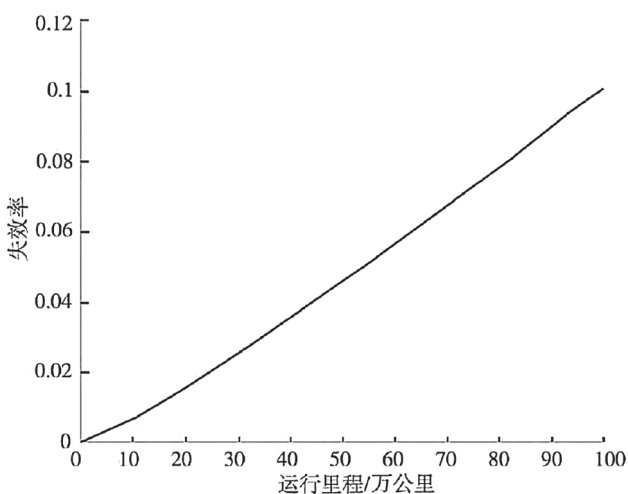


图3 轴承失效率随里程变化曲线

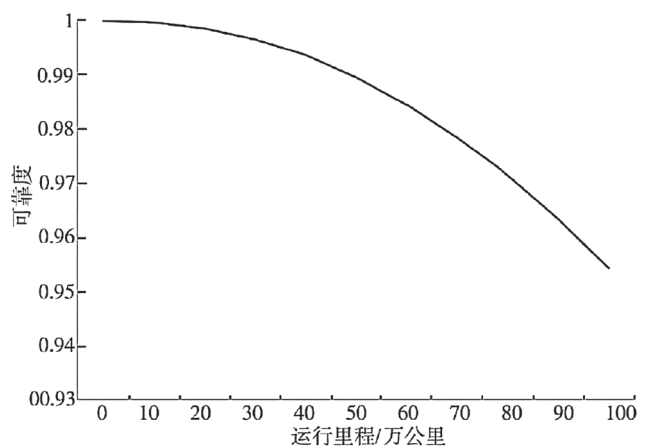


图4 轴承可靠率随里程变化曲线

检修需求设计[J]. 计算机测量与控制, 2020, 28(5): 237-240, 262.

[4] 代兵. 城市轨道交通的车辆机械检修简析[J]. 产业与科技

论坛, 2020, 19(4): 56-57.

[5] 付殿波. 城市轨道交通车辆大修工艺浅谈[J]. 中国标准化, 2019(增刊2): 131-135.

样品,校准是做标准曲线。

做标准时,首先点开始,15min后基线稳定。把样品舟放在天平上,去皮后称量一定克数的煤样标准,在样品描述中输入样品名称,在标准值中输入标准品真值,在质量里输入天平称量的克数,之后把样品舟放入燃烧管中测量。在信号图中就会出现一个标样峰,用鼠标选择峰面积,点标记,之后点积分,在下面空白处就会出现一个标准点的信息,一个标准点做完了,质量依次递增重复5次,建议标准曲线称量重量一般为44.6mg、84.7mg、121.9mg、164.6mg、203.4mg,之后点计算校准曲线,曲线建立成功。单击保存输入文件名可保存曲线。

做样品时,操作模式点分析,在样品舟里称量一定克数(一般为44mg左右)的未知煤炭样品,在质量里输入克数,样品描述中输入样品名称,之后把样品舟放入燃烧管中测量。在信号图中就会出现一个标样峰,用鼠标选择峰面积,点标记,之后点积分,在选择校准里选择之前保存好的标准曲线(既带入这条曲线回算),在下面空白处可以得到未知样品的浓度,操作完成。

1.4 结果计算和表述

一般分析试验煤样中汞含量按式(1)计算。

$$\omega(Hg) = \frac{m_1}{1000 \times m_2} \quad (1)$$

式中: $\omega(Hg)$ —一般分析试验煤样中汞元素的含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。 m_1 —从工作曲线上查得的样品中汞元素的含量,单位为纳克(ng)。 m_2 —样品质量,单位为克(g)。

每个样品重复测定2次,取其平均值作为测定结果,计算结果按GB/T 483规定的数字修约规则修约至小数点后三位。

2 结果与分析

2.1 术语

1) 方法检出限。用特定分析方法在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最低浓度或最小量。2) 测定下限。在限定误差能满足预定要求的前提下,用特定分析方法能够准确定量测定待测物质的最低浓度或最小量。3) 精密度。在规定条件下,独立测试结果间的一致程度。4) 准确度。被测量的测得的量值与其真值间的一致程度。5) 实验室样品采集保存并送往实验室供检测的样品。6) 空白试验。空白实验对不含待测物质的样品,用与实验室样品同样的操作步骤进行的试验。对应的样品称为空白样品,简称空白。

2.2 检出限、精密度和准确度评价模型

2.2.1 检出限、测定下限的评定

按照样品检测的全部步骤,重复 n 次空白试验,将空白测定结果换算为样品中的浓度,计算 n 次平行测定的标准偏差,按公式计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中: MDL —方法检出限; n —样品的平行测定次数; t —自由度为 $n-1$,置信度为99%时的 t 分布值(单侧); S — n 次

平行测定的标准偏差。

$$\text{测定下限} = 4 \times MDL$$

2.2.2 精密度的评定

方法精密度采用高、中、低3个不同浓度有证标准样品(GBW110110、GBW110108、GBW110111)以及高、中、低3个含量水平同类型实际样品进行检测,每个样品重复测定6次,分别计算各含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。计算方法如下。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中: x_k 为对某一浓度样品进行的第 k 次测量结果; \bar{x} 为某一浓度样品测试的平均值; S 为某一浓度样品测试的标准偏差; RSD 为某一浓度样品测试的相对标准偏差; n 为实验次数。

2.2.3 准确度的评定

方法准确度采用3个高、中、低浓度含量水平的有证标准样品进行测定,每个样品重复测定6次,分别计算各含量样品的平均值、相对误差或加标回收率。计算方法如下。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

$$RE = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100\%$$

式中: \bar{x} 为某一浓度标准物质测试的平均值。 μ 为标准物质测定的浓度或含量。 RE 为某一浓度标准物质测试的相对误差^[2]。

2.3 评价方法实验的设计

2.3.1 标准曲线的建立

采用山东省冶金科学研究院煤中磷、砷、氟、氯和汞成分分析标准物质GBW110108直接固体进样建立标准曲线,对应总汞的质量与响应值见表1,经计算得到标准曲线校准值 $a=429.0$,残差 $SE=0.004456$,相关系数 $r=0.9996$ 。

2.3.2 方法的检出限

该方法按照样品分析的全部步骤,重复7次空白试验方法,方法检出限为0.05ng/g,测定下限位0.20ng/g,方法的检出限、测定下限见表2。

表1 汞的质量和响应值对应表

序号	土壤样品质量 (mg)	总汞的质量 (ng)	响应值
1	44.6	2.25	1044
2	84.7	4.95	2065
3	121.9	7.53	3203
4	164.6	9.97	4202
5	203.4	12.50	5470

表2 方法的检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	汞空白	备注
1	0.128	—
2	0.148	—
3	0.131	—
4	0.114	—
5	0.112	—
6	0.146	—
7	0.116	—
平均值 \bar{x} (ng/g)	0.128	—
标准偏差 S (ng/g)	0.015	—
t 值	3.143	—
检出限 (ng/g)	0.05	—
测定下限 (ng/g)	0.20	—

2.3.3 精密度评价

方法精密度采用高、中、低3个不同浓度有证标准物质GBW110108、GBW110110、GBW110111以及高、中、低3个不同含量水平的同类型实际样品进行测定，每个样品重复测定6次，分别计算各含量样品的平均值、标准偏差，标准物质精密度测试数据见表3，实际样品精密度测试数据见表4，标准偏差为0.01 $\mu\text{g/g}$ ~0.02 $\mu\text{g/g}$ ，相对标准偏差为5.27%~12.55%。

表3 标准物质精密度测试数据表

平行号	标准物质			备注	
	GBW110110	GBW110108	GBW110111		
1	0.09	0.25	0.36	—	
2	0.07	0.24	0.34	—	
汞	3	0.07	0.26	0.33	—
测定结果	4	0.07	0.25	0.38	—
($\mu\text{g/g}$)	5	0.08	0.23	0.35	—
6	0.09	0.27	0.37	—	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	0.08	0.25	0.36	—	
标准偏差 S ($\mu\text{g/g}$)	0.01	0.01	0.02	—	
相对标准偏差 RS (%)	12.55	5.66	5.27	—	

表4 实际样品精密度测试数据表

平行号	实际样品			备注	
	浓度(含量)1	浓度(含量)2	浓度(含量)3		
1	0.11	0.21	0.52	—	
2	0.12	0.20	0.50	—	
汞	3	0.13	0.19	0.48	—
测定结果	4	0.10	0.23	0.49	—
($\mu\text{g/g}$)	5	0.14	0.22	0.47	—
6	0.11	0.23	0.51	—	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	0.12	0.21	0.50	—	
标准偏差 S ($\mu\text{g/g}$)	0.01	0.02	0.02	—	
相对标准偏差 RS (%)	12.44	7.65	3.78	—	

2.3.4 准确度的评价

方法准确度采用高、中、低3种不同含量水平的有证标准样品进行测定，每个样品重复测定6次，分别计算各含量样品的平均值、相对误差，标准物质准确度测试数据见表5，相对误差小于4.00%。

2.4 2种试验方法再现性评价

为了验证固体进样-塞曼汞冷原子吸收分光光度法结果的可行性，该文选取褐煤、烟煤和无烟煤各10件样品分别用塞曼汞冷原子吸收分光光度法和冷原子吸收分光光度法2种方法进行试验，所得结果见表6~表8。

通过对比分析2种方法测定结果的绝对差值不大于0.06 $\mu\text{g/g}$ ，符合要求，塞曼汞冷原子吸收分光光度法测汞在

表5 标准物质准确度测试数据表

平行号	标准物质			备注	
	GBW110110	GBW110108	GBW110111		
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	0.07	0.25	0.36	—
	2	0.07	0.24	0.34	—
	3	0.08	0.22	0.38	—
	4	0.09	0.25	0.38	—
	5	0.09	0.23	0.40	—
	6	0.09	0.27	0.37	—
平均值	0.08	0.24	0.37	—	
有证标准物质/标准样品 浓度 ($\mu\text{g/g}$) μ^a	0.08 \pm 0.01	0.25 \pm 0.03	0.36 \pm 0.06	—	
相对误差 RE (%)	0.00	4.00	2.78	—	

表6 两种方法测定褐煤中汞含量比较

样品名称	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	样品9	样品10
塞曼汞测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	0.12	0.18	0.25	0.08	0.02	0.11	0.14	0.17	0.31	0.09
冷原子吸收分光光度法测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	0.14	0.21	0.22	0.06	0.04	0.09	0.16	0.15	0.29	0.05
绝对差值 ($\mu\text{g/g}$)	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04

表7 两种方法测定烟煤中汞含量比较

样品名称	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	样品9	样品10
塞曼汞测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	0.18	0.14	0.28	0.31	0.26	0.14	0.08	0.33	0.06	0.08
冷原子吸收分光光度法测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	0.20	0.11	0.25	0.30	0.22	0.10	0.06	0.30	0.04	0.05
绝对差值 ($\mu\text{g/g}$)	0.02	0.03	0.03	0.01	0.04	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03

表8 两种方法测定无烟煤中汞含量比较

样品名称	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	样品9	样品10
塞曼汞测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	0.26	0.20	0.16	0.08	0.12	0.34	0.09	0.08	0.15	0.19
冷原子吸收分光光度法测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	0.28	0.23	0.19	0.04	0.15	0.36	0.07	0.05	0.13	0.17
绝对差值 ($\mu\text{g/g}$)	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02

技术上可以应用。

2.5 塞曼汞冷原子吸收分光光度设备操作手册

2.5.1 设备介绍

复杂样品分析附件PYRO-915+通过高温热裂解方式将待测定的样品中各类型的汞转化为元素汞，随后将释放的汞蒸气输送到附件的分析池进行测定。配备PYRO-915+附件的RA-915M汞分析仪和计算机(以下简称复杂样品附件)用于直接测定固体和液体样品中汞的总含量，用于环境监测，工艺过程控制，工业卫生检验和科学研究、石油石化等行业。全套设备可实现直接分析测定，没有样品制备(酸消化等)。

2.5.2 附件设计和运行原理

复杂样品分析附件PYRO-915+的操作原理基于使用热解将结合的汞转化为元素汞状态，随后通过载气(空气)将元素汞从雾化器输送到分析池附件的设计方案如图1所示。当使用电源和泵单元的显示器选择任何操作模式时，空气泵单元启动接通。空气通过入口活性炭吸收过滤器，目的是除

去汞蒸气并提供恒定的“零汞空气”源作为载气。空气流量由泵系统控制器与流量计自动操作。将样品放入石英样品舟中,样品舟插原子化器的第一室中,加热至 200℃~800℃(根据所选操作模式,详见表 9)。

汞化合物蒸发并部分分解形成元素汞。包括汞蒸汽在内的所有气态产物通过载气输送雾化器的第二室中,其中汞化合物被完全破坏并且样品的有机基质通过高温被烧尽。来自原子化器的空气流进入安装在外部光学单元上的分析单元,然后通过出口吸收过滤器以排出通风口。汞原子的测定是在加热到 610~730℃的分析中进行的,通过外部光学单元连接到汞分析仪的光学系统。

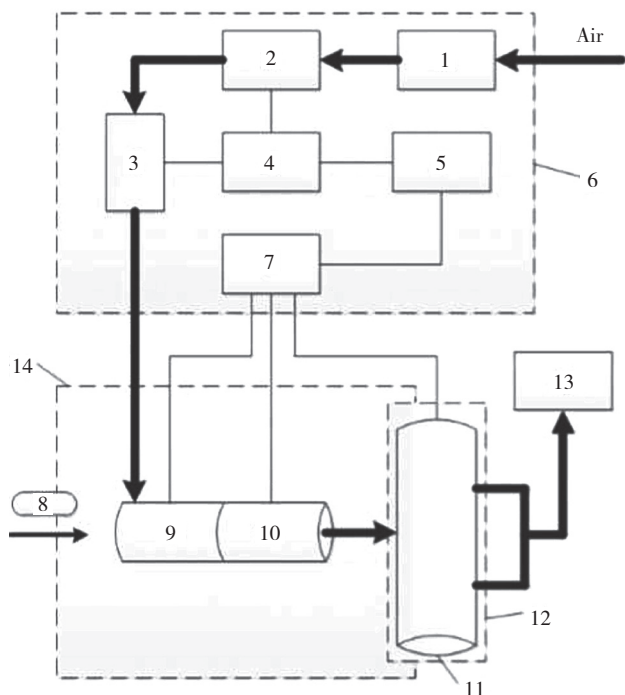
热处理室的第二室(补燃室)温度为 600℃~770℃。分析单元的温度为 680℃~730℃(MODE 5 和 MODE 8 为 610℃~670℃)。

2.5.3 技术保养

在使用地点可以进行配件预防性维护,包括以下内容:检查电路,检查气路管道的密封性,清洁附件的气路管道,确保气密性,清洁分析单元的石英窗,清洁热解单元的进样点,更换进口吸附过滤器,更换进口吸附过滤器,更换石英舟,更换石英舟上的密封圈。

2.5.4 可能的故障和故障排除

PYRO-915+ 配件只能在服务中心或者由生产商进行维护。如表 10 中可能出现的小故障原因,并找到解决方法。如有其他故障,请通知您的供应商或制造商,并按照所收到的说明进行操作。



1-进口吸收过滤器;2-气泵;3-流量计;4-泵系统控制器;5-显示单元;6-供电和气泵单元;7-电源控制单元;8-带手柄的石英进样舟;9-原子化器第一室(蒸发室);10-原子化器第二室(催化补燃室);11-分析检测室(加热);12-外接光路单元;13-外接吸附过滤器;14-热裂解单元

图1 PYRO-915+ 附件的设计结构图

表9 不同模型时仪器的参数

运行模式	气体流速 Q, L/min	热处理室第一室温度(蒸发温度) T1,	建议样品	注释
Mode 1	0.8-1.2	680-740	土壤、沉积物、矿石和矿物、煤炭、食品	—
Mode 2	0.8-1.2	520-580	土壤、水溶液、食品	—
Mode 3	0.8-1.2	370-430	食品、水溶液	—
Mode 4	0.8-1.2	170-230	含弱结合金属汞的样品	—
Mode 5	2.5-3.5	560-620	土壤、沉积物、高汞含量的矿石和矿物(>5ppm)	—
Mode 6*	0.8-1.2	300-400**	汽油、煤油、石脑油	适用于热处理室梯度升温
Mode 7*	0.8-1.2	350-450**	石脑油、原油	适用于热处理室梯度升温
Mode 8*	2.5-3.5	500-580**	高汞含量的样品(从20ppm-300ppm)	适用于热处理室梯度升温

注:*当运行 MODE 6、MODE 7 或者 MODE 8 时,装有样品的进样舟伸入热处理室后应该运行 Boost heating 模式。**加热最后阶段的蒸发温度。

表10 塞曼汞故障维修表

问题	可能原因	解决方案
配件电源打开后屏幕无显示	1.电源线故障	1.修理电源线或者检测连接
	2.电路保险丝出现短路	2.更换保险丝
E1 错误信息显示(配件的电源供给出问题)	1.热处理室电源线故障	1.检查电源线和电源连接
	2.电源电压超出规定范围	2.检查电源电压
E2 错误信息显示(配件的气流问题)	1.气管连接阻塞	1.检查疏通管路
	2.出口过滤器阻塞	2.更换新的出口过滤器
E3 错误显示(配件的电源供给和气流问题)	同 E1 和 E2	同 E1 和 E2
在测量分析信号 SD 值大于 3 或错误消息“结果出错,光线强度太小”之前,按下快捷窗口中的 start 按钮	光学窗口污染	拆开热处理室,清洁光学窗口

3 结论

该文采用塞曼效应分析汞建立了一种快速测定煤中汞含量的热解析冷原子吸收分光光度法。传统方法的样品前处理过程既烦琐又费时,而且消解过程需要使用硝酸和硫酸等强酸。该方法使用煤标准样品直接固体进样建立标准曲线,无须对样品进行消解和化学前处理,可在 60s 内快速测量煤中的汞含量,大大缩短了测量时间,提高了实验效率。

该方法采用重复测量山东省冶金科学有限公司标准样品研究所生产的 3 种不同含量水平的标准物质 GBW110108、GBW110110、GBW110111 6 次,测量空白样品 7 次,得到以下结论:1)检出限为 0.05ng/g,测定下限位 0.20ng/g。2)标准偏差为 0.01μg/g~0.02 μg/g,相对标准偏差为 5.27%~12.55%,相对误差小于 4.00%。以上评价参数表明该方法可行。

参考文献

[1] 中国国家标准化管理委员会.煤中汞的测定方法:GB/T16659—2008[S].北京:中国标准出版社,2008:11.
[2] 生态环境部.环境监测分析方法标准制定技术导则:HJ168—2020[S].北京:中国环境出版社,2020:4.