

不同材质消解罐对煤炭中汞精确测定的影响

Comparison of Vessel Materials for Precise Determination of Mercury in Coal

不管何种状态,汞都是一个具有强神经毒性的元素。因为其潜在的影响,尤其对人类健康,人们非常关注汞在环境中的释放。煤炭中含有多种有毒元素,而汞在煤炭中普遍存在。许多大型发电厂每年都要燃烧超过几百万吨的煤炭,所以它们的排放被认为是汞环境释放的主要来源。

那些致力于使用国内煤炭资源来保证能源供应的产煤大国面临着日渐重要的控制汞释放压力。为了有效测定发电厂汞的质量平衡,必须精确测定汞对环境的输入量和释放量。

1 仪器

样品的消解采用奥地利安东帕公司(Anton Paar GmbH)生产的Multiwave 3000微波消解系统主机,使用如下两种类型消解罐材质的8位消解转子,转子自带8位主动式全压力控制传感器:

(1) 超高压转子8 XF100。100 mL 聚四氟乙烯消解罐。反应条件为:消解温度 260℃,消解压力 6.0 MPa(60 bar)。

(2) 超高压转子8 XQ80。80 mL 石英消解罐。反应条件为:消解温度 300℃,消解压力 8.0 MPa(80 bar)。

样品消解后用 FIMS 400 型流动注射汞测定系统(美国 PerkinElmer 公司)测定其中 Hg 的含量。

2 样品和主要试剂

150 ~ 160 mg NIST 标准参考物质:2683b 煤炭标样和 2692b 煤炭标样。

汞标准溶液(1000 μg/mL PE-Xpress)。

(1) XF100 消解罐酸组合试剂:6 mL 体积分数为 70% 的 HNO₃、2 mL 35% 的 HCl、1 mL 64% 的 HF(试剂均为 suprapur 纯,购自加拿大 Seastar 公司),3 mL H₂O(去离子水)。

络合溶液(用于络合 HF) 6 mL 冷饱和 H₃BO₃ 溶液。

(2) XQ80 消解罐酸组合试剂:6 mL 70% 的 HNO₃(suprapur 纯,加拿大 Seastar 公司)和 4 mL 30% 的 H₂O₂(suprapur 纯,加拿大 Caledon Labs)。

3 消解步骤及测定结果

(1) 分别称量 150 ~ 160 mg 经 100℃ 干燥的煤炭标样,倒入聚四氟乙烯消解罐或石英消解罐中,避免样品粘到罐口处。

(2) 加入相应体积的酸。空白对照直接加酸即可。

(3) 盖好消解罐后放入到转子上,将转子放入安东帕 Multiwave 3000 微波消解系统中,按表 1 程序进行消解。

由于 XF 100 消解罐使用了 HF,所以需要于 XF 100 样品溶液中加入 6 mL 冷饱和的 H₃BO₃ 对 HF 进行络合,以避免 HF 对玻璃容器的腐蚀。络合程序见表 1。

(4) 将消解液移至 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容。

(5) 用 φ = 5% 的 HNO₃ 逐级稀释汞标准母液,分别制备 0.1、0.2、0.5 ng/mL Hg 的标准溶液。

(6) 用流动注射汞分析系统测定痕量 Hg 的含量。

采用聚四氟乙烯消解罐和石英消解罐消解煤炭样品,测定其中 Hg 的含量,结果列于表 2。

表 1 XF100 和 XQ80 微波消解程序和 XF100 络合程序
Table 1 Digestion program of sample for XF100 and XQ 80 digestion vessels and complexation program for XF100

XF100 和 XQ80 微波消解程序					XF100 消解络合程序				
步骤	Power 功率/ W	Ramp 爬坡/ min	Hold 保持/ min	Fan 风扇	步骤	Power 功率/ W	Ramp 爬坡/ min	Hold 保持/ min	Fan 风扇
1	600	20	10	1	1	1000	5	15	1
2	800	-	20	1	2	0	-	15	3
3	1000	-	20	1					
4	0	-	15	3					

表 2 XF100 和 XQ 80 石英消解罐测定煤炭中的汞^①

Table 2 Analytical results of Hg in coal samples with XF100 and XQ800 digestion vessels

批号	XF100 消解罐			XQ80 石英消解罐			
	u(Hg)(μg·kg ⁻¹)		回收率 R/%	u(Hg)(μg·kg ⁻¹)		回收率 R/%	
	测定值	标准值		测定值	标准值		
1-2683	156 ± 4	90.0	173	1-2683	86 ± 4	90.0	96
2-2683	116 ± 2	90.0	129	2-2683	97 ± 3	90.0	108
1-2692	136 ± 4	133.3	102	1-2692	138 ± 3	133.3	104
2-2692	151 ± 4	133.3	113	2-2692	131 ± 5	133.3	99

① 测定次数 n = 3。

4 结语

对于煤炭中汞的测定, XF100 消解罐消解结果的再现性稍差, 测定值偏高, 即使在扣除空白后, 聚四氟乙烯消解罐的结果仍然偏高且变动较大, 但是这种现象仅发生在汞元素测定上。对于其他元素在本次分析及实验中, 分析结果仍然具有很高的准确度。

相比于 XF100 消解罐, XQ80 石英消解罐具有很稳定的近零空白, 可以得到非常准确的 Hg 的测定结果。

同种材质的聚四氟乙烯消解罐在高压条件下(240℃, 4.0 MPa)对食品中 Hg 的测定结果与石英消解罐的测定结果没有明显差异。

在超高压条件下(260℃, 6.0 MPa)聚四氟乙烯微孔表面可能发生热膨胀引起比表面增大, 而石英消解罐表面光滑, 在超高压条件下稳定性较高, 所以吸附或“记忆效应”较低。

致谢:感谢加拿大安大略省 St. Catharines 市布鲁克大学化学系的 Jing Xiao, Roger L J McLaughlin 和 Ian D Brindle。

奥地利安东帕有限公司供稿