

文章编号: 0254-5357(2013)03-0445-04

微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定粉煤灰中的硒

陶秋丽, 韩张雄, 熊英, 牟乃仓, 雒虹, 王曦婕

(陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西省地质矿产实验研究所, 陕西 西安 710054)

摘要: 粉煤灰中含有的硒元素较高, 有综合利用价值。由于基体的复杂性, 并未形成成熟可靠的测定技术。本文参考煤炭样品和土壤样品中硒的原子荧光光谱分析方法, 采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定粉煤灰中的硒。样品经氢氟酸-硝酸-双氧水体系微波消解得到清亮、透明的消解液, 消解液经浓盐酸还原后, 加入三价铁盐消除共存元素的干扰, 所加的铁盐量不干扰硒的测定。方法检出限为 0.020 $\mu\text{g/g}$; 平行测定 5 份粉煤灰样品, 相对标准偏差低于 4.2%; 加标回收率为 94.0% ~ 105.0%。应用建立的方法对煤飞灰标准物质进行分析, 测定值与标准值基本相符; 对不同地区的实际粉煤灰样品进行分析, 证实方法可靠, 可用于粉煤灰中硒元素的测定。

关键词: 粉煤灰; 硒; 微波消解; 氢化物发生-原子荧光光谱法

中图分类号: TQ536.4; O613.52; O657.31 **文献标识码:** B

粉煤灰是煤经高温燃烧后的产物, 是我国当前排量较大的工业废渣之一^[1]。粉煤灰中富集了多种元素, 如 Se、As、Hg、Pb、Cr 等, 这些元素在土壤中长期累积, 会对土壤环境造成污染。随着电力工业的发展, 燃煤电厂的粉煤灰排放量逐年增加, 由此引起的环境污染问题^[2]使人们广泛注意到粉煤灰的处理和综合利用, 如农业上合理利用粉煤灰中的 Se 可实现植物增产。Se 是一种双重作用的元素, 低含量时是作物正常代谢不可缺少的微量元素之一; 过量的 Se 将会造成作物减产, 食用后对人类健康造成潜在危害^[3]。据不完全统计, 燃煤排放的 Se 占全球人为 Se 排放量的 50% 以上^[4], 粉煤灰中富集了大量的 Se 元素, 为保证农作物既增产又安全无污染, 对粉煤灰中硒含量的准确检测尤为重要。

目前常用测定硒的方法有原子吸收光谱法(AAS)^[5-6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7]等, 但 AAS 灵敏度和稳定性不足, 难以满足检测要求; ICP-MS 技术会受到同质异位素的严重干扰。而原子荧光光谱法(AFS)作为一种灵敏度高、操作简单、仪器成本低的检测手段已被广泛用于化探样品^[8-9]、植物^[10-11]、生物^[12]、多金属矿^[13]、煤^[14]等样品中硒的测定。黄长玉等^[15]对烟道灰中硒元素的测定技术进行了研究, 重点是电热板湿法消解与微波高压消解的对比实验。而粉煤灰包括煤

飞灰和炉渣两部分, 有文献^[16-19]对粉煤灰中主量和微量元素进行研究, 发现其主要化学组成成分与土壤含量很接近。本文参考煤炭样品和土壤样品中硒的原子荧光光谱分析方法, 用氢氟酸-硝酸-双氧水体系微波消解方法对样品进行前处理, 研究了粉煤灰中可能对 Se 的测定产生干扰的几种元素, 并加入铁盐以消除干扰, 在严格控制酸度的情况下, 采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)进行测定, 旨在建立一种快速测定粉煤灰中硒的可靠方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AFS-2000 双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司), 仪器的工作参数列于表 1。

硒高性能空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

1.2 主要试剂

硒标准储备溶液 $\rho(\text{Se}) = 100 \mu\text{g/mL}$: 称取 0.1000 g 光谱纯硒粉于 100 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 沿杯壁加入 20 mL 50% 的硝酸, 于低温控温电热板上加热溶解后加 3 mL 高氯酸, 蒸至高氯酸开始冒白烟时取下。冷却后用去离子水吹洗杯壁并蒸至刚冒烟。加水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

收稿日期: 2012-12-13; 接受日期: 2013-02-05

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2012JM5006); 陕西省地质矿产实验研究所总工基金项目(2012-01)

作者简介: 陶秋丽, 工程师, 主要从事岩石矿物分析测试工作。E-mail: dwdcgg@sina.com。

表1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the instrument

工作参数	条件	工作参数	条件
负高压	300 V	读数方式	峰面积
灯电流	80 mA	读数时间	16 s
原子化器高度	8 mm	采样时间	10 s
炉温	200℃	延迟时间	1 s
载气流量	400 mL/min	泵速	100 r/min
屏蔽气流量	900 mL/min		

硒标准工作溶液:采用逐级稀释法将硒标准储备溶液配制所需浓度。

硼氢化钾溶液:称取硼氢化钾 20.00 g 溶于 1 L 的 5 g/L 氢氧化钾溶液中,配制 20 g/L 溶液。

载流:10% 盐酸。

去离子水:电阻率 > 18 MΩ · cm (制水机由北京双峰科技有限公司制造)。

铁盐溶液(10 mg/mL):称取 24.36 g 三氯化铁(分析纯)于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸,溶解后用水稀释至 500 mL,混匀,备用。

氢氟酸、硝酸、双氧水、盐酸均为优级纯试剂。

1.3 实验方法

称取 0.2500 g 粉煤灰样品于微波消解罐中,加水浸润,加入 2 mL 氢氟酸、10 mL 硝酸、2 mL 双氧水,放置 10 min,然后将样品放入微波消解仪中进行消解,微波消解程序见表 2。消解完成后用 2% 硝酸洗涤微波消解罐 4 次,合并洗液于聚四氟乙烯坩埚中,置于电热板上蒸至湿盐状(200℃),取下,准确加入 7.5 mL 盐酸,再次置于电热板上,加热 2~3 min 至清亮,取下,冷却后加入 1 mL 铁盐溶液,然后将溶液转移至 25 mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀待测。在实验过程中制备空白 3 份。

表2 试样微波消解程序设计

Table 2 Microwave acid digestion procedure

消解步骤	设定温度 θ/℃	升/降温时间 t/min	温度保持时间 t/min	功率 P/W
1	120	5	5	600
2	160	5	3	800
3	180	3	15	600
4	Vent 冷却降温	10	-	600

2 结果与讨论

2.1 样品的消解

由文献[16]可知:我国电厂粉煤灰中 SiO₂ 含量高达 40%~60%,消解时必须加入氢氟酸,采用设置逐步升温消解程序对样品进行消解。经过对消解

温度和保持时间的优化试验,最终采用表 2 的消解程序对粉煤灰样品进行处理,所得消解液为清亮、透明溶液,未燃碳也已被氧化成灰色,说明已经消解完全。

2.2 酸介质及用量

由于 Se(VI) 在酸性介质中不能与硼氢化钾反应,为将 Se(VI) 还原成 Se(IV),粉煤灰样品经微波消解后,在浓盐酸介质中加热近沸 2~3 min。且盐酸的酸度在 9%~45%,荧光信号为一恒定值,但当测定 Se 时存在各种元素干扰时,酸度的范围就很小^[20],实验表明:准确加入 7.5 mL 浓盐酸还原 Se(VI),用水稀释至 25 mL 比色管中,即选择 30% 盐酸介质最佳。

2.3 硼氢化钾的浓度

硼氢化钾的浓度太低,Se(IV) 不能被完全还原为硒化氢(SeH₂);反之,其与盐酸的反应太剧烈,生成大量的氢气,进而抑制了与 Se(IV) 的反应。分别选用不同用量硼氢化钾,溶液对测定 20 μg/L 硒标准溶液荧光强度的影响。随着硼氢化钾用量增大,荧光强度逐渐升高;当硼氢化钾质量浓度达到 20 g/L 时,荧光强度基本稳定,但噪声开始增加。实验结果表明:测定粉煤灰样品时,选择 20 g/L 硼氢化钾溶液作为还原剂,可得到最佳信噪比。

2.4 载气和屏蔽气流速的影响

以氩气作为载气,将反应生成的 SeH₂ 吹出气液分离器,进入原子化器进行原子化,从而被荧光检测器检测。氩气流速过高会冲稀 SeH₂ 的浓度,使其灵敏度降低同时火焰非常微弱且不稳定;而过低的流速,影响氢化物的释放和传输效率,即难以迅速将 SeH₂ 带入石英炉,同样降低 Se 的灵敏度。本实验选择载气流量为 400 mL/min,屏蔽气流量为 900 mL/min。

2.5 干扰试验

粉煤灰主要由 O、Si、Al、Fe、Ca、K、Mg、Ti、S、Na 等元素组成^[16],这些成分不干扰硒的测定^[20],而 Cu、As、Hg、Pb、Zn、Ni、V、Cd、Cr 等元素多富集于煤飞灰中。由文献[8]可知,在酸性介质中能与硼氢化钾反应生成氢化物的一些元素,以及能与硼氢化钾发生氧化还原反应的金属元素,如 Cu、As、Hg、Pb、Zn 等对 Se 的测定产生干扰。测定 Se 时要加入三价铁盐,可抑制干扰^[21],所加铁盐量不干扰粉煤灰中硒的测定。氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤样品中硒是一种很成熟的方法,在对土壤标准物质分析中加入了铁盐,硒的测定结果很好。粉煤灰本身虽存在铁,但将粉煤灰文献^[16-19]中铁含量与土壤标准物质成分相比较后,得出二者铁含量很接

近,可见测定粉煤灰时加入的铁量对硒的测定没有影响。实验表明:共存离子不大于括号内所标出的量(μg)时加入三价铁盐后不干扰 Se 的测定; Cu(200)、As(50)、Hg(100)、Pb(500)、Zn(500)。实际测定了粉煤灰中金属 Cu、As、Hg、Pb、Zn 的含量,测定结果见表3,含量均在干扰允许值以内,按照上述方法其对 Se 的测定不会造成干扰。

表3 干扰 Se 元素测定的金属元素的测定结果

Table 3 Analytical results of the metal elements in samples

样品 编号	粉煤灰 样品	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
		Cu	As	Hg	Pb	Zn
1	煤飞灰	78	7.82	0.240	58	134
	炉渣	47	1.51	0.023	27	142
2	煤飞灰	51	35.2	0.659	58	166
	炉渣	33	11.6	1.340	32	78
3	煤飞灰	43	3.01	0.484	57	87
	炉渣	29	1.02	0.027	49	48
4	煤飞灰	47	3.06	0.595	40	69
	炉渣	25	1.80	0.014	9	43
5	煤飞灰	56	3.99	0.649	58	73
	炉渣	56	3.94	0.016	5	47

2.6 标准曲线和方法检出限

分别移取 1.00mg/L 硒标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00、12.00、16.00、20.00、30.00、40.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加 10 mg/mL 铁盐溶液 4.00 mL,再加入 30.00 mL 盐酸,用水定容后摇匀,在仪器的工作条件下进行测定。结果表明:硒的质量浓度在 0~400 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内与荧光强度呈良好的线性关系: $y=8.221x-6.159$ (相关系数为 0.9996)。同时测定样品空白 12 份,以 3 倍标准偏差计算 Se 的检出限为 0.020 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.7 方法精密度和准确度

按实验方法对煤飞灰标准物质(GBW 08401)中的 Se 进行测定,Se 含量的 5 次测定值为 1.21、1.15、1.18、1.20、1.12 $\mu\text{g}/\text{g}$,平均值为 1.17 $\mu\text{g}/\text{g}$,与标准值(1.13 $\mu\text{g}/\text{g}$)基本相符。对粉煤灰(分为煤飞灰与炉渣)也进行测定,平行分析 5 份,结果显示,方法精密度的在 2.5%~4.2% 之间(见表 4)。

2.8 加标回收试验

标准物质(GBW 08401)煤飞灰中 Se 的标准值为 1.13 $\mu\text{g}/\text{g}$,而由表 4 可见,实际的粉煤灰样品中煤飞灰部分含量均在 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ 左右,GBW 08401 与煤飞灰样品中硒含量相差较远,因此进行了加标回收试验。取粉煤灰样品两份,其中一份加入待测元素的标准,按实验方法处理后,在优化的实验条件下进行分析,表 5 数据显示样品加标回收率在 94.0%

~105.0% 之间,结果满意。

表4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

样品编号		$w(\text{Se})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/%	测定次数
		平均含量	标准偏差		
粉煤灰 1	煤飞灰	9.59	0.236	2.5	5
	炉渣	0.33	0.012	3.6	5
粉煤灰 2	煤飞灰	12.6	0.444	3.5	5
	炉渣	0.53	0.022	4.2	5
GBW 08401	煤飞灰	1.17	0.037	3.2	5

表5 加标回收试验

Table 5 Spiked recovery test of the method

样品 编号	样品	$w(\text{Se})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			回收率/%
		样品含量	标准加入量	加标样品测定值	
1	煤飞灰	9.59	10.0	19.9	103.1
	炉渣	0.33	0.50	0.80	94.0
2	煤飞灰	12.6	10.0	22.0	94.0
	炉渣	0.53	0.50	1.01	96.0
3	煤飞灰	8.68	10.0	18.5	98.2
	炉渣	0.46	0.50	0.94	96.0
4	煤飞灰	12.3	10.0	22.8	105.0
	炉渣	0.54	0.50	1.06	104.0
5	煤飞灰	11.7	10.0	22.2	105.0
	炉渣	0.39	0.50	0.86	94.0

3 结语

本文参考了煤炭样品与土壤样品的分析方法,利用微波消解处理粉煤灰样品,建立了氢化物发生-原子荧光光谱测定粉煤灰中 Se 元素的分析方法。粉煤灰中富集多种金属元素,通过实际样品分析发现,对硒可能产生干扰的元素其含量均在允许值范围内,通过加入三价铁盐抑制干扰,不需要分离可直接进行硒的测定。

应用建立的方法,对本单位送检的粉煤灰样品进行测定,得出对于粉煤灰样品,煤飞灰比炉渣的 Se 含量高。煤飞灰 Se 的含量均在 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ 左右,甚至更高,而炉渣 Se 的含量在 0.50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 左右。

4 参考文献

- [1] 武艳菊,刘振学.用粉煤灰生产农用肥[J].中国资源综合利用,2004(10): 17-19.
- [2] 徐文东,曾荣树,叶大年,Querol X.电厂煤燃烧后元素硒的分布及对环境的贡献[J].环境科学,2005,26(2): 64-68.
- [3] 吴家华,刘宝山,董云中.农用粉煤灰中硒控制标准的研究[J].电力环境保护,1988(2): 45-47.
- [4] 华明,黄顺生,廖启林,冯金顺,金洋,吴新民,朱佰万,

- 张祥云. 粉煤灰堆场附近农田土壤硒环境污染评价[J]. 土壤, 2009, 41(6): 880-885.
- [5] 李慧. 塞曼石墨炉原子吸收法测定生物富硒样品中硒含量[J]. 现代预防医学, 2000, 27(2): 268-269.
- [6] 冯尚彩, 韩长秀. 塞曼石墨炉原子吸收法直接测定血清中的硒[J]. 分析试验室, 2002, 21(4): 52-53.
- [7] Llorente I, Gomez M, Camara C. Improvement of selenium determination in water by inductively coupled plasma mass spectrometry through use of organic compounds as matrix modifiers [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1997, 52B(12): 1825.
- [8] 郭小伟, 张文琴, 杨密云. 氢化物-无色散原子荧光法测定地质样品中微量硒及碲[J]. 岩矿测试, 1983, 2(4): 288-292.
- [9] 韦山桃, 唐沈. 氢化物-原子荧光法快速测定化探样品中微量硒和碲[J]. 矿产与地质, 2007, 21(5): 601-605.
- [10] 倪迎瑞, 柯玲, 李久川, 魏曾. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定北虫草中总硒和无机硒[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(2): 182-184.
- [11] 李晓春, 潘金德, 毛春国, 钱亚红. 原子荧光法测定植物样品中的硒[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(3): 46-50.
- [12] 周姣花, 汪建宇, 钟莅湘, 陈浩风, 王玉林. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定生物样品中的硒[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 214-216.
- [13] 董亚妮, 田萍, 熊英, 胡建平, 牟乃仓, 雒虹, 陶秋丽. 焙烧分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定铜铅锌矿石中的硒[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 164-168.
- [14] 梁立娜, 何滨, 江桂斌. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定煤样中的硒[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 31-33.
- [15] 黄长玉, 祝建国, 黄兴华, 毛振才. 氢化物发生-原子荧光光谱法自动进样快速测定烟道灰中硒的应用研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(2): 112-114.
- [16] 祝建国, 余志峰, 黑文龙, 柴昌信, 刘江斌, 毛振才, 刘光辉, 陈港泉. 粉煤灰多元素综合分析测试与应用研究[C]//甘肃省化学会成立六十周年学术报告会暨二十三届年会论文集. 兰州: 甘肃省化学会, 2003: 463-464.
- [17] 任希棠, 白英彬. 电感耦合等离子体发射光谱法测定粉煤灰中主量与微量元素[J]. 地质实验室, 1999, 15(3): 165-167.
- [18] 刘晶, 郑楚光, 贾小红, 徐英杰. 微波消解和电感耦合等离子体发射光谱法同时测定煤灰中的14种元素[J]. 分析化学, 2003, 31(11): 1360-1363.
- [19] 石景燕. 电感耦合等离子体发射光谱法测定电厂煤灰中常量元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(10): 861-862, 865.
- [20] 张锦茂, 范凡, 任萍. 氢化物-原子荧光法测定岩石样品中痕量硒的干扰及消除[J]. 岩矿测试, 1993, 12(4): 264-267.
- [21] 徐宝玲. 氢化物-原子荧光法测定硒时元素的干扰及其消除[J]. 分析化学, 1985, 13(1): 29-33.

Determination of Selenium in Coal Ash with Microwave Digestion and Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

TAO Qiu-li, HAN Zhang-xiong, XIONG Ying, MU Nai-cang, LUO Hong, WANG Xi-jie
(Provincial Key Laboratory of Mineral Exploration and Utilization, Shaanxi Institute of Geology and Mineral Resources Experiment, Xi'an 710054, China)

Abstract: Coal ash containing higher than usual selenium has a comprehensive utilization value. Although selenium in coal ash samples has been studied in some areas, there is no formed reliable method to determine the selenium content in coal ash due to the complex matrix. In the paper, referring to the analysis of coal and soil samples, a method to determine selenium in coal ash by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) is described. The samples were first digested by microwave digestion in HF + HNO₃ + H₂O₂ without other pretreatment. The obtained clear and transparent digestion solution was reduced by 30% HCl. The interferences of coexisting elements were eliminated by adding Fe(III) salt without interference with Se. The detection limit was 0.020 μg/g. The relative standard deviation was less than 4.2% (n=5). Recoveries of samples were in the range of 94.0% - 105.0%. The method has been validated by analysis of standard reference coal fly ash and the analytical results are in agreement with certified values, which indicates that it is a feasible method to detect Se in coal ash.

Key words: coal ash; selenium; microwave digestion; Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry