

固体热解 – 塞曼原子吸收光谱法用于 粉煤灰样品中汞的快速测定^{*}

农云军, 谢继丹, 唐婉婷, 郭鹏然, 苏流坤, 马名扬
(中国广州分析测试中心广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

摘 要: 建立了一种基于固体热解 – 高频偏振塞曼效应背景校正技术的原子吸收光谱快速测定粉煤灰样品中总汞的方法。对样品基体、取样量、气体流量、记忆效应等实验影响因素进行了研究, 在优化的实验条件下, 方法的相对标准偏差为 3.2% ~ 3.8% (峰面积) 和 5.2% ~ 6.9% (峰高), 检出限为 0.002 0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (3σ), 加标回收率为 94.2% ~ 98.5%。采用本方法测量 3 个粉煤灰实际样品和 3 个国家土壤标准物质, 并与冷原子吸收测汞仪法进行对照, t 检验结果表明两种方法间无显著性差异。该方法简便快捷, 定量准确, 重现性好, 适用于高通量检测粉煤灰样品中的汞含量。

关键词: 固体热解; 原子吸收光谱; 粉煤灰; 汞; 快速测定

中图分类号: O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2016) 01-0102-05

Rapid determination of trace mercury in fly ash samples by pyrolysis zeeman atomic absorption spectrometry

NONG Yunjun, XIE Jidan, TANG Wanting, GUO Pengran, SU Liukun, MA Mingyang
(Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals,
China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract: In this paper a rapid and simple method using pyrolysis High Frequency Modulated light polarization coupled with Zeeman Atomic Absorption Spectrometry (ZAAS-HFM) was employed for the analysis of total mercury in fly ash samples. The factors those influence the experiment results, such as the sample matrix, quantity of samples, gas flow, memory effect, were studied. Under optimum conditions, the reproducibility of the method was within the range of 3.2% ~ 3.8% for peak area and 5.2% ~ 6.9% for peak height. The detection limit (3σ) was 0.002 0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and the recoveries were within the range of 94.2% ~ 98.5%. Three fly ash samples and three standard reference materials were analyzed. These results were consistent with those obtained by the Cold Vapor Atomic Absorption mercury analyzer (CVAAS), as shown by the result of t -test, no significant difference was found between these two methods. The method was simple, efficient and suitable for high throughput determination of total mercury in fly ash samples.

Key words: pyrolysis; atomic absorption spectrometry; fly ash; mercury; fast determination

粉煤灰是富铁玻璃微珠、多孔球状碳粒、碎屑
状的碳粒以及海绵状玻璃体等组成的混合物, 是从

煤粉燃烧后的烟气通过电除尘器收捕下来的细灰,
在除尘过程中, 烟气中的气态汞易吸附于细灰表

* 收稿日期: 2015-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21307120); 广东省科技计划资助项目 (2012B061800043)

作者简介: 农云军 (1977 年生), 女; 研究方向: 食品与环境分析; 通讯作者: 马名扬; E-mail: 13925076509@139.com

面^[1-3]。粉煤灰作为燃煤电厂排放的主要固体废弃物在建材、筑路、土壤改良、肥料生产、废水废气处理等方面有广泛的应用。据文献报道^[4-7]，粉煤灰中含有一些微量元素对作物生长是有利的，但汞含量超标会对人类健康和环境构成潜在的威胁。因此，快速、准确地分析粉煤灰中的总汞含量，对于粉煤灰综合利用具有十分重要的意义。目前，测定粉煤灰样品中汞的常用分析方法有分光光度法 (UV)、原子荧光法 (AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 等^[8-10]，而上述这些方法的试样预处理过程较为繁琐，分析速度慢，且易造成汞元素的损失或者污染。为实现粉煤灰样品中汞的“快速准确”分析，本文建立了基于固体热解 - 高频偏振塞曼效应背景校正技术的原子吸收光谱测定汞的方法，样品无需消解即可以固体进样方式直接进行分析，单个样品的分析时间不超过 2 min，且由于塞曼效应校正背景，使分析结果准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：RA - 915⁺ 塞曼效应汞分析仪（配套 PYRO - 915 热解装置，俄罗斯 Lumex 公司）；RA - 4500 冷原子吸收测汞仪（日本 NIC 公司）；BT25S 电子天平（德国 Sartorius 公司，精确到 0.000 01 g）；HWS - 24 电热恒温水浴锅（上海恒一科学仪器有限公司）。

试剂：土壤标准物质 GBW07401、GBW07406、GBW07407、GBW07428、GBW07430、GBW07453、GBW07457（地球物理地球化学勘察研究所研制），1 000 mg · L⁻¹ 汞元素标准溶液（国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院）；浓硝酸（MOS 级）、浓盐酸（优级纯）、氯化亚锡（分析纯）、超纯水（实验室自制，电导率 > 18 MΩ · cm）；所有玻璃器皿用 φ 为 20% ~ 30% 的硝酸溶液浸泡 24 h 后，用自来水冲洗，并用蒸馏水和超纯水分别冲洗 3 次，备用。

1.2 仪器工作原理

将盛有已准确称量的粉煤灰固体样品的石英舟插入第一部分原子化器中，样品中汞化合物被热解离，部分形成汞原子蒸汽，较易挥发的和来不及还原成汞蒸汽的汞化合物随载气进入第二部分原子化器，在催化剂的作用下继续热解离。热解离出来的汞原子蒸气在载气气流的作用下进入吸收池再经检测器检测，于 253.7 nm 波长处测定其响应值，样品中总汞含量与响应值成正比，工作原理见图 1。

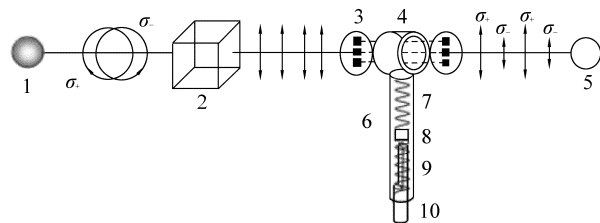


图 1 仪器工作原理

Fig. 1 Schematic diagram of instrument

1: Mercury lamp; 2: polarization modulator;

3: probing ray of the RA - 915⁺; 4: analysis of pool;

5: photoelectric detector; 6: catalytic converter;

7: second chamber of the atomiser; 8: atomiser;

9: first chamber of the atomiser; 10: container for a sample

1.3 测定条件的设定

RA - 915⁺ 塞曼效应汞分析仪推进式梯度升温可有效防止样品中易挥发成分的爆沸，并可消除高含量有机物和氯化物的干扰，温度 100 ~ 800 °C 可调，并根据不同类型样品将最佳原子化温度嵌入软件内。基于粉煤灰与土壤、岩石基体的相似性，本实验选择土壤/岩石分析模式，其中第一部分热解离原子化温度为 700 °C，第二部分热解离原子化温度为 800 °C，积分时间 100 s，可有效保证粉煤灰样品中汞的完全释放。

1.4 实验方法

1.4.1 样品制备 按《煤灰成分分析方法》(GB/T 1574 - 2007) 要求采集和制备粉煤灰样品，避光自然风干后的样品用玛瑙乳钵研磨至全部通过孔径 0.15 mm (100 目) 尼龙筛，贮存于干燥塑料袋内密封保存，待用。

1.4.2 固体热解 - 塞曼原子吸收光谱法直接测汞 精密称取 0.010 00 ~ 0.250 00 g 铺平于石英进样舟中（石英舟经预先灼烧去除本底值），推入 RA - 915⁺ 塞曼效应汞分析仪原子化器中进行检测。

1.4.3 冷原子吸收测汞仪法对照分析 准确称取土壤环境标准物质和粉煤灰实际样品各 0.200 00 g，置于 25 mL 具塞比色管中，以水湿润，加入 10 mL 王水 (V (浓硝酸): V (浓盐酸) = 1:1)，加塞后充分摇匀。于沸水浴中加热消解 2 h，期间摇动 2 ~ 3 次，取下冷却以后，用高纯水定容至刻度线，摇匀、静置澄清。用冷原子吸收测汞仪测定消解液中汞浓度，同时做全程空白实验。

2 结果与讨论

2.1 样品取样量的选择

测汞仪样品舟最大容量为 1.5 g，允许最小取

样量为 0.01 g，取样量的大小主要由汞含量、样品性状和有机物成分决定。样品取样量的增加可以提高样品的代表性，而且也提高了样品测定的重现性，但随着取样量的增加，样品分解和释放汞的时间会延长，并且分解时会产生大量的烟雾，当超过一定临界点时，烟雾会把石英分析池内的光路部分挡住，从而影响测定结果。表 1 结果表明，对于低汞浓度样品，取样量在 0.15 g 以上的测定结果相对偏差小于 5%；对于高汞浓度样品，取样量在 0.01 g 以上的测定结果相对偏差小于 5%，符合 GB/T 6379.2-2004 的要求。因此，粉煤灰取样量一般在 0.010 00~0.250 00 g 可满足实验要求。

表 1 不同取样量的测定结果

Table 1 Analysis results of different sampling quantity			
样品编号	样品名称	取样量 m/g	$\frac{w(\text{Hg})}{(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})}$
GDFA	粉煤灰	0.050 00	0.028 3
		0.100 00	0.026 3
		0.150 00	0.024 3
		0.200 00	0.024 1
		0.250 00	0.024 6
YDFA	粉煤灰	0.010 00	0.507
		0.020 00	0.499
		0.040 00	0.478
		0.080 00	0.481
		0.100 00	0.486

2.2 气体流量的选择

RA-915⁺ 塞曼效应汞分析仪无需专用载气，以室内空气作载气将生成的汞蒸气带入吸收池，因此空气流量大小将直接影响到测定结果。以 75ng 土壤环境标准物质为例，在只改变空气流量的条件下对测定所需的时间和汞信号强度进行测定，实验结果见表 2。

表 2 载气流量与汞信号强度和积分时间的关系

Table 2 Relationship between carrier gas flow and Hg signal intensity as well as integration time		
载气流量	汞信号强度	积分时间
$V/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	(峰面积) I	t/s
200	7 320	40
400	5 930	35
600	4 040	30
800	3 190	25
1 000	2 560	20
1 200	2 030	20

图 2 结果表明，汞的信号强度随载气流量的减小而增大，但流量越小，出峰越慢，峰形拖尾越长，从而延长每个样品的分析周期；载气流量过高则会冲稀汞原子的浓度，降低吸收池的捕获效率，使其灵敏度降低。根据出峰的形状、时间和灵敏度，选用载气流量为 1.0 L·min⁻¹。

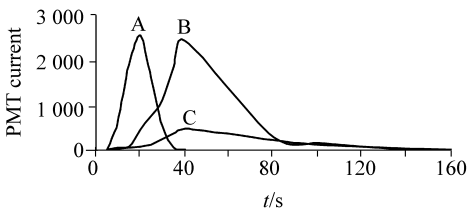


图 2 载气流量与汞信号强度和积分时间的关系

Fig. 2 Relationship between carrier gas flow and Hg signal intensity and integration time

2.3 记忆效应的消除

虽然 253.7 nm 的波长是汞的特征吸收波长，一般对汞的检测干扰很小，但做过含汞浓度高的样品后，汞蒸汽可能会残留在燃烧管或吸收池中，背景信号会显著增高，并使随后的分析结果产生正偏差，即记忆效应^[10]。为使记忆效应达到最小，一般应先分析低浓度样品，后分析高浓度样品，如果不能按照浓度从低到高的顺序分析，可在高浓度样品分析完之后，插入空白样品以减小记忆效应。表 3 结果表明，样品含量低于 500 ng 的可以不插入空白，大于 500 ng 的样品，分析完后插入 2 个空白样品就可以有效地消除记忆效应。

表 3 插入空白样品汞的测定值

Table 3 Values of inserted blank samples		
汞标准溶液	$m(\text{Hg})/\text{ng}$	
	未插入空白样品	插入空白样品
100	-0.035	-0.066
200	-0.051	-0.035
300	0.014	-0.017
400	0.088	-0.101
500	0.491	-0.082
600	2.113	-0.135

2.4 基体干扰的研究

一般粉煤灰样品中含有大量、微量、痕量的 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Mn、Cu、Pb、Zn、As 等离子^[11]，并以硅酸盐（以 SiO₂ 计）、碳酸盐（以 CaO 计）等形式存在。试验考察了它们对 Hg 的干扰情况。

2.4.1 金属离子的影响 以 ZDFA 粉煤灰样品为代表,在样品中加入不同梯度浓度的 Hg 标准溶液,考察高含量的 Cu、Fe、Zn 等金属对高温状态下 Hg 的分解释放程度,表 4 实验结果表明,不同金属矿样的回收率为 94.2% ~ 98.5%,可以说明在仪器工作条件下,样品中 Hg 的分解释放不受金属基体的影响。

2.4.2 硅酸盐和碳酸盐的影响 文献 [12] 中指出在特殊条件下,部分硅酸盐中的汞可能不能完全释放导致结果产生误差。试验选取了 4 种土壤标准物质,其硅酸盐 (以 SiO₂ 计) 的质量分数在 32.7% ~ 69.1% 之间、碳酸盐 (以 CaO 计) 的质量分数在 0.16% ~ 2.45% 之间,这些土壤标准物质编号为 GBW07406、GBW07407、GBW07428、GBW07453,各重复测定 10 次,并对测试后的土壤残渣用冷原子吸收测汞仪法进行测定。结果表明:硅酸盐、碳酸盐的质量分数与样品重复测试的相对标准偏差 (RSD) 成正相关,但 RSD 均小于 10%,该结果与戴礼洪研究相符^[13]。残渣的分析也未能检出汞残留,说明该方法在高温条件下能将土壤中汞全部释放出来,硅酸盐、碳酸盐不会对汞的测定造成影响。

2.5 方法的线性范围和检出限

RA-915⁺ 塞曼效应汞分析仪具有宽泛的动态检测范围,可达到 4 个数量级,本文采用梯度质量的汞定值参考物质建立标准曲线。依次准确称取 GBW07401 标准土壤样品 12.7、20.6、45.0、61.6、80.7、100.7、306.0、502.4 mg (汞的绝对质量 $m^0(\text{Hg})$ 分别为 0.406、0.659、1.44、1.97、2.58、3.25、9.79、16.1 ng),直接进样,在仪器工作条件下测定汞的含量,以吸光度 A 对汞的质量 $m^0(\text{Hg})/\text{ng}$ 绘制工作曲线,得到线性回归方程 $m^0(\text{Hg}) = 2.09 \times I'$ (其中 I' 为仪器对汞信号峰面积的积分),相关系数 $r = 0.999\ 2$ 。

按试验方法对经预先灼烧去除本底值的石英舟连续测定了 11 个空白试样,其质量标准偏差为 0.033 ng,以 3 倍标准偏差 (3σ) 计算方法的检出限为 0.099 ng,测定下限一般等于或大于检出限的 4 倍,即为 0.40 ng。当粉煤灰样品质量为 50 mg 时,检出限为 0.002 0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.6 方法的准确度和精密度

准确称取同一粉煤灰样品 18 份,各约 50.0 mg,分成 3 组,分别在每组粉末样品上缓缓滴加

表 4 方法的回收率和相对标准偏差¹⁾
Table 4 Recovery and relative standard deviation (RSD) of the method

取样量 m (粉煤灰) /g	加入量 m (Hg) / μg	回收量 m (Hg) / μg	平均回收率/%	平均峰面积 RSD/%	平均峰高 RSD/%
0.050 26	0.01	0.027 5	94.2	3.8	6.9
0.050 28		0.027 9			
0.050 17		0.026 9			
0.050 20		0.027 2			
0.050 21		0.027 1			
0.050 23		0.027 3			
0.050 24	0.02	0.037 1	98.2	3.3	5.8
0.050 20		0.036 9			
0.050 33		0.038 1			
0.050 31		0.038 0			
0.050 27		0.037 6			
0.050 25		0.037 4			
0.050 25	0.03	0.046 6	98.5	3.2	5.2
0.050 32		0.047 4			
0.050 35		0.047 7			
0.050 27		0.046 9			
0.050 37		0.047 9			
0.050 40		0.048 2			

1) 样品编号为 ZDFA; $w(\text{Hg}) / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) = 0.357 \pm 0.008$

0.100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 汞标准储备溶液 100、200、300 μL ，使汞标液被样品吸附，目的是减缓溶液蒸发的速度，防止汞标液在原子化器内的喷溅，然后进行上机测定。表 4 结果表明，在 3 个加标浓度水平，平均回收率为 94.2% ~ 98.5%；3 组样品各 6 次平行测定，获得峰面积积分的相对标准偏差（RSD）为 3.2% ~ 3.8%，峰高积分的相对标准偏差为 5.2% ~ 6.9%。方法精密度和准确度符合 EPA7473 的规定要求。

2.7 方法对照实验

为了考察该方法的准确度，选用珠江三角洲部

分火力发电厂采集样品编号为 ZDFA，YDFA，MD-FM 的粉煤灰试样，以及和低、中、高 3 种浓度水平的土壤标准参考物 GBW07453、GBW07457、GBW07430，进行了对照分析。对其中的总汞进行多次重复性测定，固体热解-塞曼原子吸收光谱法的精密密度在 1.2% ~ 8.2% 之间，冷原子吸收测汞仪法精密密度在 0.37% ~ 6.7% 之间，表 5 结果表明 3 个粉煤灰实际样品和 GBW07412a、GBW07416a、GBW07460a 土壤标准物质 t 值均小于 2.262 ($t_{0.05,9}$)，表明两组数据间无显著性差异。

表 5 本法与冷原子吸收测汞仪法结果比较
Table 5 Comparison of the method in this work and UVAAS

样品编号	标准值	固体热解塞曼原子吸收光谱法		冷原子吸收测汞仪法		t
	$w(\text{Hg})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	
GBW07453	0.075 ± 0.007	0.074	4.8	0.075	4.6	0.633
GBW07457	0.143 ± 0.013	0.145	3.7	0.147	2.7	1.040
GBW07430	0.460 ± 0.050	0.460	8.2	0.450	6.7	0.911
ZDFA		0.358	2.9	0.361	1.8	0.775
YDFA		0.490	1.7	0.488	0.90	0.894
MDFA		0.881	1.2	0.885	0.37	0.921

3 结 论

采用固体热解-塞曼原子吸收光谱法测定粉煤灰中总汞含量，样品无需预处理，无试剂污染，汞损失少，同时测定结果与冷原子吸收测汞仪法相比无明显差异。该方法操作简单，灵敏度高，结果准确快速，无需金汞齐富集，适合高通量检测粉煤灰样品中的汞含量。

参考文献：

[1] DAVID J H, KURT E E. Mercury capture on coal combustion fly ash[J]. Fuel,1998,78(12):243-248.

[2] 况敏,杨国华,胡文佳,等. 燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望[J]. 环境科学与技术,2008,31(5):66-70.

[3] 孟素丽,段钰锋,黄治军,等. 烟气成分对燃煤飞灰汞吸附的影响[J]. 中国电机工程学报,2009,29(20):66-73.

[4] 王福元,吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京:中国电力出版社,1997:403-460.

[5] SUSHIL S, BATRA V S. Analysis of fly ash heavy metal content and disposal in three thermal power plants in India[J]. Fuel,2006,85(17/18):2676-2679.

[6] 王焰新,郭永龙,杨志华,等. 利用粉煤灰合成沸石及其去除水中重金属的实验研究[J]. 中国科学:(D辑),2003,33(7):636-643.

[7] 武艳菊,刘振学. 用粉煤灰生产农农用肥[J]. 中国资源综合利用,2004(10):17-19.

[8] 夏畅斌,何湘柱. 粉煤灰中痕量汞的催化光度法测定[J]. 分析科学学报,2000,16(5):391-393.

[9] 祝建国,毛振才,毛恺霞,等. 原子荧光光谱法快速测定粉煤灰中砷与汞[J]. 分析测试技术与仪器,2007,13(3):219-221.

[10] 美国环境保护局. EPA 7473-2007. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry[S]. 2007.

[11] 任希棠,白英彬. 电感耦合等离子体发射光谱法测定煤飞灰中的主量与微量元素[J]. 地质实验室,1999,15(3):165-167.

[12] 祝建国,余志峰,黑文龙. 粉煤灰多元素综合分析测试与应用研究//甘肃省化学会成立六十周年学术报告会暨二十三年年会论文集[C]. 兰州:甘肃省化学会,2003:463-464.

[13] 戴礼洪,刘潇威,刘岩,等. 全自动汞分析系统在土壤总汞测定中的应用[J]. 理化检验-化学分册,2014,50(7):845-848.