

湿法消解-火焰原子吸收分光光度法 测定煤中七种元素含量

孙莹莹^{1,2}, 张丽莉^{1,2}, 刘龙涛², 闻明忠^{1,2}, 邹建华^{1,2}, 谷兰丁², 刘盛阳^{1,2}

1. 中国矿业大学 煤炭资源与安全开采国家重点实验室 北京 100083; 2. 中国矿业大学 资源与地球科学系, 北京 100083

摘要: 煤中常量和微量元素是评价煤炭质量的重要指标之一。为了确定一种可操作性强的火焰原子吸收测定煤中常量及微量元素的方法, 研究了硝酸-高氯酸湿法消解煤样, 火焰法测定煤样中 K、Na、Ca、Mg、Zn、Cu、Fe 的最佳条件。实验证明, 取样量 0.01~0.05 g, 140℃湿法消解煤样, 火焰原子吸收测定煤样中 K、Na、Ca、Mg、Zn、Cu、Fe 七种元素的含量准确性高, 重复性好, 方法简便; 适合实验室分析测试, 消耗少用时短, 操作性强, 可供相关测试单位参考。

关键词: 湿法消解; 火焰原子吸收; 煤; 元素

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2009)03-0248-04

Determination of Seven Elements in Coal by Wet Digestion-FAAS

SUN Ying-ying^{1,2}, ZHANG Li-li^{1,2}, LIU Long-tao², WEN Ming-zhong^{1,2},
ZOU Jian-hua^{1,2}, GU Lan-ding^{1,2}, LIU Sheng-yang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining & Technology
Beijing 100083, China; 2. Department of Resources and Earth Science, China University
of Mining and Technology, Beijing 10083, China

Abstract: The contents of major and trace elements is one of the important indices for evaluating the quality of coal. The operational method of determining elements in coal by FAAS using wet digestion is discussed in this article. It is important that how to digest the samples in the work of determining coal samples. The result proves that measured results of trace elements (Zn, Cu, Fe, Mg, Ca, K, Na) in coal by FAAS using wet digestion are precise when sample weight is set at 0.01 to 0.05 gram and digestion temperature is set as 140℃. This operational method is valid and easy to be carried out in laboratory with less consumption and less experiment time. This method can be referenced by some departments.

Key words: wet digestion; FAAS; coal; elements

煤炭开采、运输、洗选、燃烧等加工利用过程中, 煤中的常量和微量元素可能会发生迁移、析出, 并进入大气、水、土壤和生态环境中, 进而影响到人类健康和生态环境^[1~3]。原子吸收光谱分析作为测定痕量和超痕量元素的最有效方法之一, 应用日渐广泛^[4]。目前的方法多是测定某种或某两三种元素的, 很少有一种前处理方法能够适合多种元素的同时检测。特别是煤样中 Fe 的测定, 目前文献报道

的方法大多集中在以微波消解或电感耦合等离子体质谱法, 测定对象多为粮食、土壤、血清等易于处理的样品^[5~8]。近年来微波消解技术发展非常迅速, 有着操作简便、条件易控制、损失少等优点^[5], 但它对仪器特别是高压消解罐的材料性能要求非常高, 而且同时可消解的样品数量有限。本文在多次试验的基础上, 总结出一套湿法消解处理煤样, 火焰原子吸收同时测定出煤中 K、Na、Ca、Mg、Zn、Cu、Fe 七

收稿日期: 2009-03-02 收到, 05-15 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB22201); 新世纪优秀人才计划项目(NCET-06-0202)

第一作者简介: 孙莹莹(1984—), 女, 硕士研究生, 环境科学专业, 从事煤地球化学研究。E-mail: yyscience@163.com.

种元素的方法。该方法快速、简便、耗酸量少、准确度高、重复性好。

1 实验

1.1 主要仪器、试剂

本次实验的主要仪器为北京瑞利分析仪器公司生产的 WFX-120 型原子吸收分光光度计(WFX-120 Atomic Absorption Spectrophotometer)。其主要技术指标及测定七种微量元素的工作条件如表 1 和表 2 所示。

表 1 WFX-120 型原子吸收分光光度计主要技术指标

Table 1 The main specifications of WFX-120 AAS

测试波长范围	波长准确度	分辨率	基线稳定性	背景校正系统	自吸校正能力
190~900 nm	±0.5 nm	≥0.3 nm	0.05A/30 min	氘灯背景校正能力 ≥30 倍	1.8A 时 ≥30 倍

表 2 WFX-120 型原子吸收分光光度计工作条件

Table 2 Work conditions of WFX-120 AAS

元素	K	Na	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe
灯电流/ mA	5.0	5.0	3.0	3.0	4.0	3.0	4.0
波长/ nm	766.5	589.0	422.7	285.2	213.9	324.8	248.3
狭缝/ nm	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4

其他辅助仪器有: 北京有色金属研究总院制造的 Zn、Cu、Fe、Mg、Ca、K、Na 空心阴极灯, 艾科浦 AWJ2a-10-U 纯化水机(电导< 0.055 μs/ cm, 25℃, 电阻值> 18.2 Ω·cm, 25℃), 万分之一精度的天平, Anke TDL80-2B 型离心机和温度可调式电热板。

标准溶液分别采用: 钾 GBW (E) 080125, 钠 GBW (E) 080127, 钙 GBW (E) 080118, 镁 GBW (E) 080126, 锌 GBW (E) 080130, 铜 GBW (E) 080122 以及铁 GBW (E) 080123。

试剂: 浓硝酸(高纯)、高氯酸(优级纯) 和氯化锶溶液(10%)。

实验所用玻璃仪器均按 JJG196-90 标准重新校准, 并进行酸处理; 其余试剂为分析纯。

1.2 实验方法

实验样品为山东济宁地区肥城矿业集团梁宝寺矿的刻槽空气干燥煤样。该矿煤质均一, 煤层顶板高程为- 670 m。煤样属于低灰低硫煤(%): 灰分 14.86, 水分 2.08, 挥发分 31.56, 全硫 0.54。

实验分为样品前处理、标准系列配制和上机测定三个部分。

前处理: 其原理是利用强氧化剂(浓硝酸) 破坏煤样中的有机质, 将复杂的有机物和无机物转化成简单的无机物, 以便于分析测定。准确称取三组煤样: 0.01 g 两组、0.05 g 一组。Cu、Na 需在样品量 0.05 g 时才能保证吸光值在标准曲线较好线形范围内; 0.01 g 两组分别用作 Ca 和其他元素的测试, 测 Ca 时为避免来自仪器及其他离子的干扰, 需加入抗干扰剂 10% 氯化锶。每组同时称量三次作为平行样, 同步做样品空白, 加入 4 mL 硝酸, 2 滴高氯酸(增大硝酸用量可按体积比 5: 1 加高氯酸)^[9], 一起置于可调式电热板上消解, 控制消解温度为 140℃左右。消解器皿为特制石英消化杯, 经 20 min 升至 140℃, 消化杯中酸量剩余较少时, 适当降低温度, 保持微沸状态。待消化杯中剩余液体呈均一的淡黄色, 且无黑色固体样品残留时, 表明煤样已充分消解, 由于煤样组分有差别, 消解时间在 3 h 左右波动。加入适量超纯水, 以水的蒸发作用尽量带走消化杯中的残酸, 然后转移至 10 mL 离心管中定容、离心后待测。

标准系列制备: 国家标准溶液浓度较高(1000 μg/ mL), 不适合直接配制本项实验的标准系列, 因此需另行将标准储备液配制成标准中间液(100 μg/ mL), 再由标准中间液稀释配制合适浓度的标准系列(表 3)。

表 3 标准系列浓度选择

Table 3 The selections of serial concentration standards

元素	标准系列浓度 /μg·mL ⁻¹	元素	标准系列浓度 /μg·mL ⁻¹
K	0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0	Zn	0.1、0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0
Na	5、10、15、20、30、40	Cu	0.5、1、3、5
Ca	1、2、3、4、6、8	Fe	0.5、1.0、2.0、4.0、6.0
Mg	0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5		

测定的基本顺序为: 称样—(加酸)—消解—赶酸—转移定容—离心—测定。

2 结果与讨论

2.1 前处理的影响

前处理是煤样测定的关键, 直接关系到测定结果的准确性。前处理包括称量、消解、赶酸、转移定容和离心。

称样: 取样量过高会造成消解不充分, 测定时吸

光值会超过标准曲线范围; 取样量太小会导致结果低于仪器检测限。因此, 取样量太高或太低都会降低准确性, 使数据的可靠性下降。因此要求测定之前进行预实验, 确定不同元素的最佳取样量。本实验不同元素取样量为 0.01 g 和 0.05 g。

消解: 样品消解得不完全会影响测量结果的真实性; 消解过程控制不好会发生暴沸和喷溅, 都会影响测量结果的准确性。因此, 要控制消解的质量, 保证液体在消解过程中度沸腾, 温度不宜过高, 时间不宜过短。消解过程中, 温度控制很重要, 以免煤样自燃或达不到应有的效果; 另外, 湿法消解时酸的选择也很重要。一般可选择三种酸: 浓盐酸、浓硝酸和浓硫酸, 它们的沸点分别为 108℃、121℃和 338℃。高氯酸应与硝酸配合使用, 不能单独作为消解用酸。但浓盐酸不具氧化性, 而浓硫酸的沸点太高, 且在消解过程中 SO_4^{2-} 易与其他金属离子反应生成沉淀, 造成化学干扰。因此宜选浓硝酸作为氧化剂。

赶酸: 由于消解过程中加入了强酸, 而且煤样中的有机物和无机物在分解时也会产生酸性物质。溶液的酸度高, 上机测定时会腐蚀仪器部件, 因此消解后要向反应体系加入超纯水, 尽可能地驱赶残留的酸。一般加入 1~ 2 mL 超纯水为宜。

转移定容: 其原则是少量多次, 以保证消解后的样品被充分地转移到离心管中, 用超纯水多次冲洗消化杯, 最后定容至 10 mL。测 Ca 时要按溶液与抗干扰剂体积比 9: 1 加入 10% 氯化锶。

离心: 为避免固体混浊物混入上清液而影响和损坏仪器, 必须以上清液进样, 因此必须先行离心。本次实验 3000 r/min 条件下离心 15 min。

2.2 标准系列的影响

配制标准系列时必须严格遵守操作规范。

火焰原子吸收分光光度计测定标准系列吸光值时, 所测吸光值并不随标准系列浓度增加而无限增大的, 当吸光值达到某个值之后, 随着标准系列浓度的增高, 吸光值出现“平台”(图 1)。由于不同的标准系列具有不同的最佳线性范围, 因此测定前要逐一确定标准系列的浓度选择。我们要求标准曲线相关系数达到 0.998, 且通过原点, 允许有限范围内的偏离, 否则认为标准曲线不可用。

2.3 数据分析

七种元素两次测试结果如表 4、表 5。由表可见, 三个平行样的平行效果较好, 少数元素出现某个值偏离的情况, 可以进行合理的取舍。两次实验重复效果非常好, 测试结果稳定。

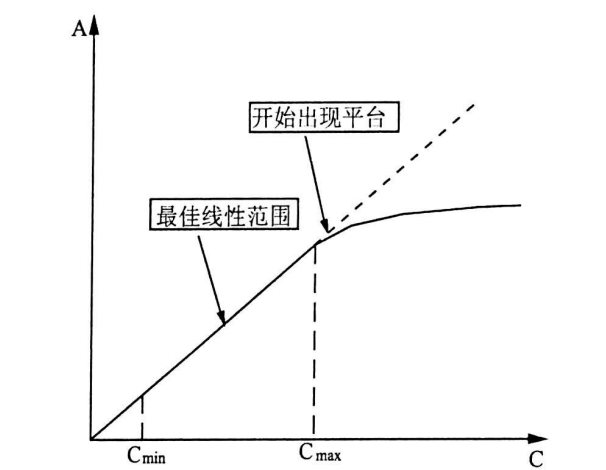


图 1 标准曲线平台示意图
Fig. 1 The schematic diagram of the standard curve

表 4 首次测试结果					μg/g
Table 4 Results of the first test					
首次测试	平行样 1	平行样 2	平行样 3	取 值	标准曲线 相关系数
K	248.92	198.30	241.59	229.60	0.998
Na	199.28	199.78	193.08	197.38	0.999
Ca	2186.81	2348.66	2249.53	2261.67	0.998
Mg	478.21	486.01	509.25	491.16	0.996
Zn	58.82	68.48	117.53	81.61	0.999
Cu	12.06	8.49	16.22	12.26	1
Fe	2667.90	3384.12	3450.44	3417.28	0.999

表 5 重复测试结果					μg/g
Table 5 Results of the repeated test					
重复测试	平行样 1	平行样 2	平行样 3	取 值	标准曲线 相关系数
K	246.99	226.39	261.38	244.92	0.998
Na	222.49	219.28	167.47	203.80	0.999
Ca	2010.41	1932.81	2044.10	1995.77	0.999
Mg	456.42	475.38	475.81	469.20	0.996
Zn	66.90	76.52	82.94	75.45	0.998
Cu	12.00	13.34	14.99	13.44	1
Fe	3273.06	2982.35	3764.26	3339.89	0.999

2.4 测定方法的准确度和精密度

对七种微量元素的加标回收率和精密度都在比较好的范围内(表 6 和表 7)。

3 结 论

(1) 湿法消解对于煤中七种元素的测定是可行的前处理方法, 消解的效果与取样量、加酸量和消解温度有关。

(2) 测定结果的准确性不仅与前处理有关, 而且与标准系列的浓度选择密切相关, 标准系列至少

表 6 加标回收率

Table 6 recovery efficiency

元 素	样品含量 /μg	加入量 /μg	加标测试量 /μg	回收率 (%)
K	2. 24	1. 5	3. 65	96. 0
Na	10. 02	15	24. 66	96. 4
Ca	24. 29	4	29. 13	103. 4
Mg	4. 7	0. 2	4. 88	99. 8
Zn	0. 88	0. 4	1. 26	97. 7
Cu	0. 61	1	1. 70	107. 6
Fe	31. 82	2	36. 63	108. 8

表 7 精密度计算(*n*= 5)

Table 7 precision calculation

元 素	平均值/μg·g ⁻¹	标准偏差	RSD(%)
K	244. 73	3. 77	1. 54
Na	197. 38	3. 73	1. 89
Ca	2243. 67	6. 14	0. 27
Mg	472. 54	5. 30	1. 12
Zn	76. 32	0. 33	0. 30
Cu	12. 22	0. 14	1. 14
Fe	3273. 22	9. 05	0. 28

保证 4 个点在线上, 且通过原点, 相关系数一般要达到 0. 998。

(3) 湿法消解 火焰原子吸收测定煤中 K、Na、Ca、Mg、Zn、Cu、Fe 七种微量元素的含量简便快速, 重复性好, 准确度高。

参考文献 (References):

[1] 代世峰, 任德贻, 李丹, Chen-Lin Chou, 雒昆利. 贵州大方煤田主采煤层的矿物学异常及其对元素地球化学的影响[J]. 地质学报, 2006, 80(4): 590– 597.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Dan, Chen Linchou, Luo kunli. Mineralogical anomalies and their influences on elemental geochemistry of the main workable coal beds from the Dafang Coalfield, Guizhou, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80 (4): 590– 597. (in Chinese with English abstract)

[2] 代世峰, 李薇薇, 唐跃刚, 张勇, 冯鹏. 贵州地方病氟中毒的氟源、致病途径与预防措施[J]. 地质论评, 2006, 52(5): 650 – 655.
Dai Shifeng, Li Weiwei, Tang Yuegang, Zhang Yong, Feng Peng. The Source, Pathway, and Preventive Measures of Endemic Fluorosis in Guizhou [J]. Geological Review , 2006, 52 (5): 650– 655. (in Chinese with English abstract)

[3] 代世峰, 周义平, 任德贻, 王西勃, 李丹, 赵蕾. 重庆松藻矿区晚二叠世煤的地球化学和矿物学特征及其成因[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(3): 353– 362.

Dai Shifeng, Zhou Yiping, Ren Deyi, Wang Xibo, Li Dan, Zhao Lei. Geochemistry and mineralogy characteristic and origin of late Permian coal in Chong Qing Song Zao[J]. Science in China(series D: Earth Sciences), 2007, 37(3): 53– 362. (in Chinese with English abstract)

[4] 邓勃. 我国火焰原子吸收光谱分析技术的发展[J]. 分析仪器, 2000 (1): 1– 13.
Deng Bo. Development of flame atomic absorption spectrometry in China [J]. Analytical Instrumentation, 2000(1): 1– 13. (in Chinese with English abstract)

[5] 张春艳, 袁晶, 潘国清. 微波消解原子吸收光谱法测定粮谷中的铅、铜、镉、镁、锰、铁[J]. 理化检验—化学分册, 2008, 44 (4): 355– 358.
Zhang Chunyan, Yuan Jing, Pan Guoqing. Atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium , magnesium, manganese and iron in grains with microwave heated sample digestion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008, 44(4): 355– 358. (in Chinese with English abstract)

[6] 庞晓辉. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定贵金属及合金中微量金和铁[J]. 理化检验—化学分册, 2008, 44(4): 348– 349.
Pang Xiaohui. Determination of Au and Fe in Precious Metals and Alloys by ICP-AES[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2008, 44(4): 348– 349. (in Chinese with English abstract)

[7] 胡军, 常耀明, 高双斌, 海春旭, 李金声, 谢晓萍. 原子吸收光谱法测定血清中不同化学形态的铜、铁、锌[J]. 光谱学与光谱分析. 2008, 28(3): 700– 703.
Hu Jun, Chang Yaoming, Gao Shuangbin, Hai Chunxu, Li Jinsheng, Xie Xiaoping. Speciation analysis of trace elements Cu, Fe and Zn in serum by flame atomic absorption spectrophotometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28 (3): 700– 703. (in Chinese with English abstract)

[8] 孙成贺, 蔡文贵, 王玉芳, 金春爱. 微波法与常规湿法消解的比较——原子吸收法测定轮叶党参中铁元素[J]. 特产研究, 2003(3): 44– 45.
Sun Chenghe, Cai Wengui, Wang Yufang, Jin Chun'ai. Comparison of microwave digestion to ordinary digestion – AAS Determination of Element Fe in Codonopsis lanceolata benth. et hook [J]. Special Wild Economic Animal and Plant Research, 2003(3): 44– 45. (in Chinese with English abstract)

[9] 张惠秦, 袁庆华. 火焰原子吸收光谱法测定苹果生长期中钙的含量[J]. 农业科学研究, 2008, 29(4): 45– 47.
Zhang Huiqin, Yuan Qinghua . Determination of calcium in apples during growing period by flame atomic absorption spectrometric method[J]. Journal of Agricultural Sciences, 2008, 29(4): 45– 47. (in Chinese with English abstract)