

杨常青,张双双,吴楠,等.微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法和质谱法测定高有机质无烟煤中汞砷的可行性研究[J].
岩矿测试,2016,35(5):481~487.

YANG Chang-qing, ZHANG Shuang-shuang, WU Nan, et al. Feasibility Study on Content Determination of Mercury and Arsenic in High Organic Anthracite by Microwave Digestion-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry and Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 481~487. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.05.006]

微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法和质谱法测定高有机质无烟煤中汞砷的可行性研究

杨常青¹, 张双双¹, 吴 楠², 侯艳娜¹, 徐彩春¹, 徐志彬^{2*}

(1. 河北出入境检验检疫局京唐港办事处, 河北 唐山 063600;

2. 河北出入境检验检疫局曹妃甸办事处, 河北 唐山 063600)

摘要: 微波消解技术适用于处理大部分煤炭样品, 但对于高有机质含量的无烟煤样品, 因其煤化程度高, 含有多种复杂的高分子有机化合物, 应用现有的消解技术不能将其完全消解。本文对微波消解的实验条件包括消解试剂、消解温度及消解时间进行优化, 确定了适合处理高有机质无烟煤的消解体系, 评价了采用 HG - AFS 和 ICP - MS 测定其中总汞和总砷含量的可行性。结果表明, 以硝酸 - 硫酸 - 氢氟酸(6 : 4 : 0.5)作为微波消解试剂, 消解温度达 205℃, 保持 30 min 可将高有机质含量的无烟煤彻底分解, 其中硫酸对无烟煤的消解起到了关键作用; ICP - MS 与 HG - AFS 对汞的检测结果一致, 回收率都达到 98% 以上, 但由于砷的化学形态复杂, 有机态砷不能全部转化无机态砷使得 HG - AFS 对砷的检测结果偏低。因此, 对于有机质含量特别高(81% ~ 90%)的煤炭样品, 微波消解可将其彻底转化为溶液, 用 ICP - MS 可以准确定量其中的汞和砷, 而 HG - AFS 不能作为检测砷的有效手段。

关键词: 无烟煤; 砷; 汞; 微波消解; 氢化物发生-原子荧光光谱法; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: TQ533.1; O657.31; O657.63 **文献标识码:** A

在煤炭的加工和利用过程中, 煤炭中的汞、砷以不同的形式迁移和转化至表生环境, 对人类和其他生物造成严重危害^[1-2]。汞、砷作为进口煤炭中重点监控的两种有害元素, 目前已受到人们的广泛关注^[3-4]。2015 年, 为贯彻落实《大气污染防治行动计划》, 国家质检总局等 6 部委联合发布第 16 号令《商品煤质量管理暂行办法》, 对商品煤中汞、砷等七项指标提出明确的限量要求, 超过限量值的煤炭不予进口。因此, 研究进口煤炭中砷、汞的准确定量方法及其化学形态, 对评价进口煤炭中汞、砷等有害元素对环境的迁入性风险、加强地区环境保护具有重大的意义^[5]。

目前, 关于煤中汞、砷的前处理技术主要有艾氏

卡法^[6]、王水法^[7]以及微波消解法^[8-10]。其中, 艾氏卡法几乎可溶解所有煤炭样品, 但由于高温造成汞的严重挥发损失, 故只能用来准确定量砷; 王水法操作简单易于实现, 但对某些煤种不能完全溶解, 汞、砷检测结果严重偏低; 微波消解法采用高温压力微波密闭消解, 硝酸 - 过氧化氢 - 氢氟酸混合酸溶样处理, 适用于大部分煤炭样品。对于有机质含量范围在 81% ~ 90% 高有机质无烟煤样品, 因其煤化程度高, 含有多种复杂的高分子有机化合物, 运用现有的检验检疫行业标准 SN/T 3521—2013 中的消解条件不能将其完全消解, 并且尚未发现关于高有机质含量的无烟煤完全消解的微波消解技术。若能通过微波消解法实现高有机质的无烟煤的完全消解,

收稿日期: 2016-03-03; **修回日期:** 2016-07-01; **接受日期:** 2016-09-01

基金项目: 国家质检总局科技项目——煤炭品质近红外光谱快速分析研究(2014IK270)

作者简介: 杨常青,硕士,工程师,主要从事煤炭及矿石的分析研究。E-mail: ycq13009@126.com。

通讯作者: 徐志彬,硕士,高级工程师,主要从事煤炭及矿石等矿产品的分析检测技术研究。E-mail: 840332414@qq.com。

将是高有机质无烟煤样品前处理技术的一个突破。

关于煤中汞、砷检测的仪器方法主要有固体进样直接测汞法^[11-13]、原子吸收分光光度法^[14-16]、冷原子荧光光谱法^[17-18]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[19]等。本文针对以上现有前处理技术不能将高有机质的无烟煤彻底分解的技术难题,对微波消解的实验条件包括消解试剂、消解温度及消解时间进行优化,确定了适合处理高有机质无烟煤的消解体系,通过对比研究了采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)和ICP-MS测定样品中总汞和总砷含量的可行性,并对进口煤炭中汞、砷的化学形态作一初步分析。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

AFS-9800 原子荧光光谱仪(北京科创海光科技有限公司);ELAN9000 型电感耦合等离子体发射光谱-串联质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);DMA-80 梅分析仪(意大利 Milestone 公司)。

硝酸、盐酸、硫酸、硼氢化钾(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);砷单元素溶液标准物质(100 μg/mL,中国计量科学研究院);汞单元素溶液标准物质(100 μg/mL,中国计量科学研究院)。

1.2 煤炭样品及汞砷的参考定值

煤炭样品 1:俄罗斯无烟煤,汞的参考值为 0.252 μg/g(干基),砷的参考值为 24.04 μg/g(干基)。

煤炭样品 2:朝鲜无烟煤,汞的参考值为 0.73 μg/g(干基),砷的参考值为 17.36 μg/g(干基)。

以上两个样品中,汞的参考值依据 SN/T 3511—2013《矿物中汞的测定 固体进样直接测汞法通则》采用固体进样直接测汞法定值,砷的参考值参考 GB/T 3058—2008《煤中砷的测定方法》采用艾氏卡试剂熔样法^[6]定值。

其中,固体进样直接测汞法样品在 650~700℃下分解彻底,汞无挥发性损失,具有可直接进样、操作简单、结果准确等优点,在煤中汞的测定中展现出明显的优势,是目前测定煤中汞公认的准确方法,将其测定结果作为汞含量的参考值,最具说服力;艾氏卡试剂熔样法是采用程序升温并在 800℃下灼烧 3 h,样品中的砷可全部转化为无机态砷并被艾氏卡试剂固定吸收,后经酸溶解后全部转化为离子态,经原子荧光光谱法准确定量^[6],其测定结果可作为砷含量的参考值。

1.3 样品微波消解前处理方法

称取 0.2 g(精确到 0.1 mg)一般分析试验煤样于消解罐中,加入 4 mL 硝酸和 4 mL 硫酸,静置 5 h 以上,再加入 2 mL 硝酸和 0.5 mL 氢氟酸,拧紧消解罐盖。按设定的程序(表 1)进行微波消解。消解结束后冷却至室温,拧开消解罐盖,缓慢放气,缓慢加入少量水。将消解罐置于加热板上,于 100℃ 加热 30 min 赶酸,消除微波消解过程产生的氮氧化物和亚硝酸根对汞、砷测定结果的影响,再将处理液转移至 100 mL 容量瓶中,加入 6 mL 饱和硼酸溶液,用水定容。除不加样品外,按相同步骤制备空白溶液。

表 1 微波消解条件

Table 1 Experimental conditions of microwave digestion

步骤	目标温度(℃)	升温时间(min)	保持时间(min)
1	135	5	2
2	165	5	3
3	210	10	30

1.4 样品中汞砷含量的测定方法

(1) 氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)

采用 AFS-9800 原子荧光光谱仪测定汞、砷的含量,具体步骤如下:分取 1.3 节试液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入预还原剂 10 mL,用 5% 盐酸定容,静置 30 min,待测。用空白溶液配制基质校准曲线。测试条件为:光电倍增管负高压 290 V;灯电流 60 mA;载气(氩气)流量 300 mL/min;屏蔽气流量为 900 mL/min;原子化器高度:砷为 8 cm,汞为 10 cm;断续流动时间 22 s,读数时间 20 s,延迟时间 2 s;载液为体积分数 5% 盐酸溶液;还原剂为 25 g/L 硼氢化钾溶液。

(2) 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

采用 ELAN9000 型电感耦合等离子体质谱仪测定汞、砷的含量,具体步骤如下:分取 1.3 节试液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 5% 盐酸定容,待测。测试条件为:射频功率 1500 W,采样深度 7 mm,载气(氦气)流量 0.75 L/min,补偿气(氩气)流量 0.35 L/min,雾化器泵速 0.1 r/s,雾室温度 2 ± 0.1℃,He 气流量 4 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的优化

高有机质含量的无烟煤样品最难消解彻底,有些样品需要重复消解 2~3 次,不仅增加了实验成本,也使实验过程变得复杂^[20-21],在微波消解过程

中不同的消解体系、消解温度以及消解时间均影响实验结果^[22-23]。

本实验选取盐酸、硝酸、过氧化氢、氢氟酸、硫酸的不同组合作为消解体系,按表1的步骤消解考察消解效果。A体系:硝酸-过氧化氢-氢氟酸(6:1:0.5);B体系:硝酸-盐酸-氢氟酸(7.5:2.5:1);C体系:硝酸-硫酸-氢氟酸(6:4:0.5);D体系:硝酸-硫酸-氢氟酸(5:5:1)。消解结束后,A、B体系为黑色浑浊液,C体系透明澄清,D体系有许多黑色颗粒状沉淀。消解液经赶酸后,转移至100 mL容量瓶中(非透明澄清液需过滤),按步骤进行HG- AFS测定。以固体进样直接测汞法的测定结果作为汞含量的参考值,计算4种消解体系中汞的回收率(图1)。从图1可以看出,A、B体系对汞的回收率较差,在60%~75%之间;C、D体系的回收率较高,其中D体系的回收率达到85%,C体系的回收率达到98%以上。可以看出,硫酸在消解过程中起到了关键的作用,能有效消解样品中的有机物^[20],C体系可将无烟煤样品彻底分解。实验中使用HG- AFS对砷进行测定时,砷的回收率都在50%以下,对本节研究内容无关键性意义。

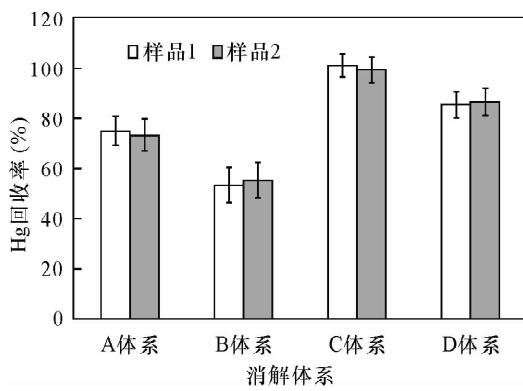


图1 消解试剂对汞测定结果的影响

Fig. 1 The influence of digestion reagents on the determination results of Hg

在C体系硝酸-硫酸-氢氟酸(6:4:0.5)的消解条件下,进一步考察消解温度对汞回收率的影响,结果如图2所示。从图2的趋势可以看出,当消解温度低于200℃时,无烟煤样品无法完全消解,汞的回收率低,在90%以下;当温度达到205℃时,汞的回收率接近100%。由此可见,在硝酸-硫酸-氢氟酸(6:4:0.5)体系下,205℃为最低消解温度。在选定最佳消解温度后,进一步考察了消解时间为10、15、20、25、

30、35 min对回收率的影响,结果发现205℃消解时间不能小于30 min,否则样品无法完全消解。

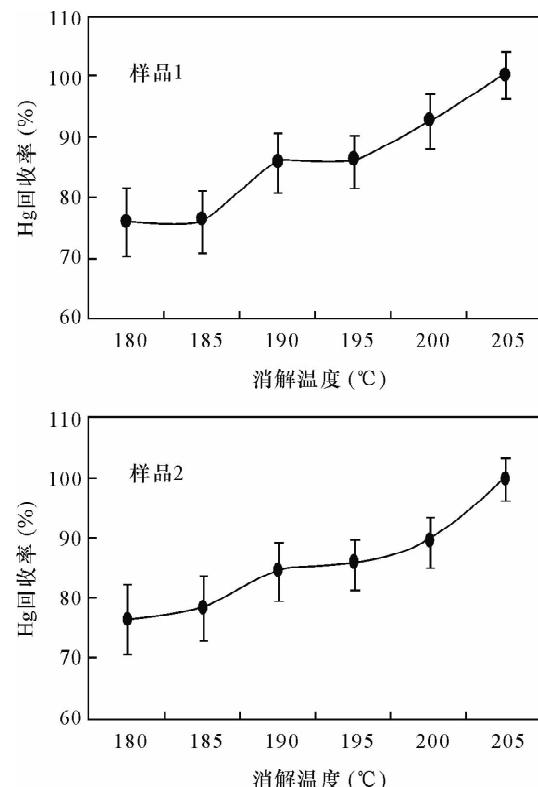


图2 消解温度对汞测定结果的影响

Fig. 2 The influence of digestion temperature on the determination results of Hg

2.2 HG- AFS 和 ICP- MS 检测方式的对比

2.2.1 检测结果对比

按照2.1节中C体系及微波消解条件,得到的透明澄清溶液经HG- AFS与ICP- MS测定,汞的回收率都接近100%(回收率计算方法同2.1节)。如表2所示,微波消解HG- AFS测定砷的回收率仅为30%~45%,ICP- MS的回收率达到98%以上,说明样品经本方法消解后,砷已全部转入待测液中,只是HG- AFS法不能准确定量,造成砷含量偏低。

表2 HG- AFS 与 ICP- MS 方法的回收率

Table 2 The recovery rate of Hg and As determined by HG-AFS and ICP-MS

元素	样品编号	回收率(%)	
		HG- AFS 法	ICP- MS 法
汞	样品 1	99.6	99.2
	样品 2	99.4	102.3
砷	样品 1	45.6	100.4
	样品 2	33.4	98.9

2.2.2 HG-AFS 测定砷的可行性分析

HG-AFS 测定砷是基于预还原剂将待测液中的五价砷还原为三价砷,原子态氢进一步将三价砷还原为气态自由原子砷,气态自由原子吸收特征辐射后跃迁到较高能级,然后又跃迁回到基态或较低能级,同时发射出原子荧光。ICP-MS 测定砷是基于样品由载气带入高温的等离子焰炬(1500 W, 大约 5000~6000 K),发生蒸发、分解、激发和电离,各种砷化合物中的砷元素均转化为 As^+ ,再经过质谱的测定^[24]。在 HG-AFS 分析中,由于部分有机砷的氢化物发生效率不高,导致 HG-AFS 不能对溶液中的总砷含量进行测定,只能测定无机态的砷和部分具有氢化物发生行为的有机砷,使得砷的测定结果偏低,而 ICP-MS 对砷的测定不受其形态的限制^[25]。因此推测在本实验的微波消解条件下,无烟煤样品中的砷和汞虽然全部转化为溶液状态,但是砷并未全部转化无机态,部分不能发生氢化物发生行为及氢化物发生率不高的有机砷依然存在,导致 AFS 不能对总砷准确定量^[24],这就解释了 2.2.1 节指出的微波消解 HG-AFS 较微波消解 ICP-MS 的测定结果偏低的原因。所以,对于有机质含量特别高的煤炭样品,如果其中含有大量的有机砷,即使用微波消解将其彻底转化为溶液,HG-AFS 也不能作为检测砷的有效手段。

2.3 预处理与过氧化氢二次氧化对 HG-AFS 测定砷的影响

朝鲜无烟煤中固定碳的含量达 75% 以上,俄罗斯无烟煤中固定碳的含量高达 80% 以上,有机物质含量特别高^[20],一方面微波消解很难将其彻底分解为溶液状态,另一方面微波消解条件下很难将部分有机砷转化为无机砷^[26]。通过实验发现,样品在微波消解前用硝酸和硫酸预处理一定时间(见 1.3 节方法),消解后在加热赶酸前加入一定量的过氧化氢,能有效降低消解的难度且提高砷的测定结果,并且不影响对汞的准确定量。当预处理 24 h,砷的回收率最高可达到 88%,仍达不到 100% 回收,所以微波消解 HG-AFS 不能准确测定高有机质无烟煤中的砷。

一方面原因可能是硝酸-硫酸混合酸的预处理能使有机物的长链破坏,形成较小的分子,在微波消解条件下更容易转化为无机离子;另一方面原因可能是在加热赶酸过程中加入过氧化氢能产生具有强氧化能力的羟自由基,而且有活泼的化学反应力与高电负性,可作为亲核试剂直接进攻有机物碳链,或者是过氧化氢与硫酸作用形成具有强氧化性的过硫

酸,二者都有利于破坏有机分子,促进有机态砷向无机态砷转化。深层次的作用机理还需要综合考虑热力学和动力学两个方面的因素,有待于进一步研究。

2.4 朝鲜和俄罗斯无烟煤中汞砷化学形态初步分析

汞在环境中主要以元素汞、无机汞和有机汞的方式存在,无机汞有一价和二价两种价态,一价汞在环境中不稳定,容易转化为元素汞和二价汞,有机汞主要有甲基汞、乙基汞和苯基汞等^[27]。由 2.2.1 节可知,在微波消解的过程中进口朝鲜、俄罗斯无烟煤中各种形态的汞均转化为二价汞,在氢化物发生系统中,二价汞还原成原子态汞蒸气,最终被准确定量测定。

砷在自然界中存在多种形态,主要包括无机态的亚砷酸盐、砷酸盐,以及有机态的甲基胂酸、二甲基胂酸、砷甜菜碱砷、砷胆碱、砷糖、砷脂等^[28~29]。只有无机态的砷(离子状态)能发生氢化物发生行为,而部分有机态的砷转换为无机态砷非常困难。甲基胂酸低于 140℃ 稳定,二甲基胂酸低于 200℃ 稳定,砷糖在硝酸-硫酸-高氯酸混合酸加热到 250℃ 才能转化,砷胆碱用硝酸-硫酸混合酸加热到高于硫酸沸点 338℃ 以上才能完全转化,砷脂用硝酸-硫酸-高氯酸混合酸加热到 338℃ 也不能转换为无机态离子状态^[30]。结合本节分析及 2.2.1 节中砷回收率实验结果,推断朝鲜、俄罗斯无烟煤样品中的砷约有 30%~50% 以无机态砷酸盐、亚砷酸盐存在,约有 50%~70% 主要以有机态存在,这对于进口无烟煤中砷的具体化学形态研究有一定的指导意义。关于无烟煤中砷的具体存在形式,还有待于进一步的深入研究。

3 结论

通过对微波消解体系和消解条件的研究,解决了有机质含量特别高的无烟煤无法完全消解的难题,以硝酸-硫酸-氢氟酸(6:4:0.5)作为消解试剂,消解温度 205℃,保持 30 min 可将进口无烟煤彻底分解,硫酸对无烟煤的消解起了关键作用。研究发现,由于无烟煤中汞和砷的化学形态不同,对于微波消解后的试液采用不同检测方法会得到不同的结果:对于汞,ICP-MS 和 HG-AFS 均可以准确定量,汞的回收率都能达到 98% 以上;而对于砷,ICP-MS 可以准确定量,但 HG-AFS 不能准确定量。

针对 HG-AFS 的测试方法,如果将样品经硝酸-硫酸(1:1)预处理并在微波消解后赶酸前加入少量的过氧化氢,能在很大程度上降低消解难度,

同时促进有机砷向无机砷转化,可以提高砷的回收率至88%,但仍然达不到理想的效果。这与砷的化合物存在形式很多,在常规的微波消解条件下并不能将其全部转化为无机态有关。

4 参考文献

- [1] Melody S M, Johnston F H. Coal Mine Fires and Human Health; What do We Know? [J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 152B: 1–14.
- [2] Srivastava R K, Hutson N, Martin B, et al. Control of Mercury Emissions from Coal-fired Electric Utility Boilers: An Overview of the Status of Mercury Control Technologies [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 42(1): 1385–1393.
- [3] 陆佳佳,陈萍,刘震,等.东林矿煤中汞的含量分布及赋存状态[J].煤炭技术,2014,33(12):93–94.
Lu J J, Chen P, Liu Z, et al. Distribution and Occurrence Mode of Mercury in Some Coals of Donglin Mine [J]. Coal Technology, 2014, 33(12): 93–94.
- [4] 凤海元,吴晶.煤中砷的测定方法及其赋存形态的研究进展[J].理化检验(化学分册),2012,48(8):1000–1003.
Feng H Y, Wu J. Recent Status on Methods of Determination of Arsenic in Coal and Researches of Endowed Species of Arsenic in Coal [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(8): 1000–1003.
- [5] 李颖娜,徐志彬,张志伟.河北口岸进口煤炭中氟、氯、砷、汞、硫的整体特性和分布特征[J].环境化学,2015,34(12):2304–2306.
Li Y N, Xu Z B, Zhang Z W. The Overall Characteristics and Distribution of Fluorine, Chlorine, Arsenic, Mercury and Sulfur in the Imported Coals of Hebei Port [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2304–2306.
- [6] 杨常青,吴楠,白冰,等.原子荧光法测定艾氏卡试剂熔样中的砷含量[J].沈阳药科大学学报,2016,33(5):402–407.
Yang C Q, Wu N, Bai B, et al. Determination of Arsenic in Import Anthracite and Bitumite by Eschka Reagent Melting Sample-Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2016, 33(5): 402–407.
- [7] 倪润祥,雒昆利.湿消解原子荧光法测定煤中硒和砷[J].光谱学与光谱分析,2015,35(5):1404–1408.
Yan R X, Luo K L. Determination of Total Selenium and Arsenic in Coal by Wet Digestion Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35 (5): 1404–1408.
- [8] 姚春毅,马育松,贾海涛,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤炭中铅镉铬砷汞铍[J].冶金分析,2014,34(8):22–26.
Yao C Y, Ma Y S, Jia H T, et al. Determination of Lead, Cadmium, Chromium, Arsenic, Mercury and Beryllium in Coals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(8): 22–26.
- [9] 刘晶,郑楚光,陆晓华.微波消解和氢化物发生ICP-AES法测定煤中痕量砷[J].分析科学学报,2004,20(1):23–25.
Liu J, Zheng C G, Lu X H. Determination of Trace Arsenic in Coal by Microwave Digestion and Hydride Generation ICP-AES [J]. Journal of Analytical Science, 2004, 20(1): 23–25.
- [10] 刘晶,郑楚光,徐杰英.微波消解冷原子荧光法测定煤中痕量汞[J].光谱学与光谱分析,2004,24(9):1133–1135.
Liu J, Zheng C G, Xu J Y. Determination of Trace Mercury in Coal by Microwave Digestion and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(9): 1133–1135.
- [11] López-Antón M A, Díaz-Somoano M, Ochoa-González R, et al. Analytical Methods for Mercury Analysis in Coal and Coal Combustion By-products [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 44–53.
- [12] Luo G Q, Yao H, Xu M H, et al. Identifying Modes of Occurrence of Mercury in Coal by Temperature Programmed Pyrolysis [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33: 2763–2769.
- [13] 刘曙,李晨,诸秀芬.上海口岸进口煤炭总汞含量的分布特征[J].岩矿测试,2014,33(5):730–736.
Liu S, Li C, Zhu X F. Distribution Characteristics of Total Mercury in Imported Coals at Shanghai Port [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 730–736.
- [14] Richaud R, Lachas H, Collot A G, et al. Trace Mercury Concentrations in Coals and Coal-derived Material Determined by Atomic Absorption Spectrophotometry [J]. Fuel, 1998, 77(5): 359–368.
- [15] 皮中原.流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱法测定煤中砷[J].煤炭学报,2004,29(2):234–237.
Pi Z Y. Mensuration of Trace As in Coal by Flow Injection-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry [J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29 (2): 234–237.
- [16] Geng W H, Furuzono T, Nakajima T, et al. Determination of Total Arsenic in Coal and Wood Using Oxygen Flask

- Combustion Method Followed by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 356-360.
- [17] Geng W H, Nakajima T, Takanashi H, et al. Utilization of Oxygen Flask Combustion Method for the Determination of Mercury and Sulfur in Coal [J]. Fuel, 2008, 87(4-5): 559-564.
- [18] Cizdziel J V, Tolbert C, Brown G. Direct Analysis of Environmental and Biological Samples for Total Mercury with Comparison of Sequential Atomic Absorption and Fluorescence Measurements from a Single Combustion Event [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2010, 65: 176-180.
- [19] 刘曙, 沈劼, 周海明. 电感耦合等离子体质谱-原子荧光光谱法研究上海口岸进口印度尼西亚煤炭微量元素的赋存形态特征[J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 436-441.
Liu S, Shen J, Zhou H M. Study on Occurrence Status Characteristics of Trace Elements in Imported Indonesia Coals of Shanghai Port Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 436-441.
- [20] 陈广志, 苏明跃, 王昊云. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤中磷[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 477-480.
Chen G Z, Su M Y, Wang H Y. Determination of Phosphorus in Coal Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Microwave Digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 477-480.
- [21] 杨建民. 微波消解技术在煤及煤灰处理中的应用研究[J]. 中州煤炭, 2012(7): 17-19.
Yang J M. Research on Application of Microwave Digestion Technology in Treating of Coal and Coal Ash [J]. Zhouzhong Coal, 2012(7): 17-19.
- [22] 胡胭脂. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定煤、焦炭中的砷[J]. 化学分析计量, 2015, 24(1): 83-85.
Hu Y Z. Determination of Arsenic in Coal and Coke by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(1): 83-85.
- [23] 刘瑞卿, 杨建丽, 肖勇. 聚四氟乙烯罐消解-HG-AFS法测定煤中砷[J]. 煤炭转化, 2009, 32(4): 26-29.
Liu R Q, Yang J L, Xiao Y. Study on Rheological Properties of Optimizing Coal Oil Mixture at Normal Temperature and Atmosphere [J]. Coal Conversion, 2009, 32(4): 26-29.
- [24] 解楠, 徐红斌, 胡其敏. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱和原子荧光光谱测定海产品中总砷含量差异的研究[J]. 光谱实验室, 2011, 38(2): 645-649.
Xie N, Xu H B, Hu Q M. Comparative Study on Determination of Total Arsenic in Sea Products by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Atomic Fluorescence Spectrum [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 38(2): 645-649.
- [25] 解楠, 徐红斌, 曹程明. 几种砷化物微波消解前后氢化物发生行为[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(2): 339-341.
Xie N, Xu H B, Cao C M. Study on Hydride Generation Behavior of Several Arsenic Compounds before and after Microwave Digestion [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2011, 21(2): 339-341.
- [26] 李文廷, 洪雪花, 欧利华, 等. 优化的湿法消解-氢化物原子荧光光谱法测定海产品中总砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(7): 937-939.
Li W T, Hong X H, Ou L H, et al. Determination of Total Arsenic in Seafood by Optimized Wet Digestion-Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 24(7): 937-939.
- [27] Kang Y, Liu G J, Chou C L, et al. Arsenic in Chinese Coals: Distribution, Modes of Occurrence, and Environmental Effects [J]. Science of the Total Environment, 2011, 412-413: 1-13.
- [28] 徐晶晶, 刘淑娟, 罗明标, 等. 环境样品中砷的形态分析[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 8-16.
Xu J J, Liu S J, Luo B M, et al. Analysis of Arsenic Morphology for Environmental Samples [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2009, 21(5): 8-16.
- [29] 欧阳津, 时彦, 张新荣. 液相色谱分离-氢化物原子吸收测定血清中不同形态的有机砷化合物[J]. 分析化学, 1999, 27(10): 1151-1155.
Ouyang J, Shi Y, Zhang X R. Speciation of Organic Arsenic Species by Using Liquid Chromatography Coupled with Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1999, 27(10): 1151-1155.
- [30] 周萍, 黄文耀. 六种形态砷在不同消化方式下的转化行为研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(9): 2082-2084.
Zhou P, Huang W Y. Research on Conversion of Six Arsenic Species under Different Digestion Process [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2013, 23(9): 2082-2084.

Feasibility Study on Content Determination of Mercury and Arsenic in High Organic Anthracite by Microwave Digestion-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry and Mass Spectrometry

YANG Chang-qing¹, ZHANG Shuang-shuang¹, WU Nan², HOU Yan-na¹, XU Cai-chun¹, XU Zhi-bin^{2*}

(1. Jingtanggang Office, Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tangshan 063600, China;

2. Caofeidian Office, Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tangshan 063600, China)

Highlights:

- Different detection methods had different results on the determination of Hg and As in anthracite coals since the chemical forms of mercury and arsenic were different.
- Anthracite samples with organic matter of high content were completely digested with nitric acid-sulfuric acid-hydrofluoric acid (6 : 4 : 0.5).
- The chemical forms of Hg and As in imported anthracite samples were analyzed.

Abstract: The microwave digestion method can be used for most coal samples, but not for those with ultra-high organic matter because they contain multiple complex high molecular organisms due to the high coalification degree and cannot be digested by digestion techniques currently available. In this paper, the conditions for microwave digestion including digestion reagents, temperature and time were investigated. The digestion system suitable for anthracite with high organic content was investigated and the feasibility on determination of total Hg and As by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) was investigated. Results show that using nitric acid-sulfuric acid-hydrofluoric acid (6 : 4 : 0.5) as the digestion reagent and the digestion temperature of 205°C for 30 minutes, the anthracite with high organic content can be completely digested due to the key role of sulfuric acid. The detection results of mercury by HG-AFS and ICP-MS were consistent, both recoveries of which reach more than 98%. The result of arsenic by HG-AFS was significantly lower due to incomplete transformation of organic As to inorganic As. Therefore, anthracite with high organic content (81% - 90%) can be completely digested to solution by microwave technique, and Hg and As can be determined by ICP-MS. HG-AFS is not an efficient method to analyze mercury.

Key words: anthracite coal; arsenic; mercury; microwave digestion; Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry