

# 测定煤样中金属元素的原子吸收法

李毓贵

## 摘要

近年来,煤中元素在环境中的迁移和分布受到了人们的重视。原子吸收法是定量煤样中微量元素的通用方法。煤样的灰化和样品溶液的制备是该法的关键环节,而且,方法是多种多样的,应根据具体情况选用。

## Atomic Absorption Method of Determining Metal Elements in Coal Samples

Li Yugui

### Abstract

People have attached great importance to the motion and disposition of elements in coal in the environment in recent years. Atomic absorption method is one used commonly in determining quantitative metal elements in coal. the coal ashing and preparation of sample solution are a key link to the analysis method and there are various kinds of methods. So we have to make our choice in the light of actual conditions.

煤在各种矿物燃料中储量最丰富,是当前和今后一个时期的重要能源<sup>[1]</sup>。煤还是提取多种有机化合物、制取硫酸等的原料,煤灰可作二次物料,从中提取稀有金属和变价金属<sup>[2]</sup>。因此,煤是宝贵的资源,综合利用的前景十分广阔。然而,目前煤的开采和供能方式——燃烧,是与人类要求净化环境相矛盾的。采煤时产生的可吸入的煤尘里的微量元素等,是诱发煤尘肺的重要因素;<sup>[3]</sup>燃煤时排出的废气和飞灰所致的伦敦烟雾事件,造成 12 000 人死亡<sup>[4]</sup>,震惊全球。采煤和燃煤过程中,煤中的金属元素,尤其是微量元素,大量从地下迁移到地面和大气中,污染环境,危害人类健康<sup>[5~7]</sup>。所以监测煤中金属元素的迁移和分布,在卫生学、环境科学和煤的综合利用等诸方面,具有重要的意义。<sup>[8]</sup>

## 1 煤中金属元素测定的概况

有关煤样中金属元素的测定，几乎采用了各种现代分析方法<sup>[9,10]</sup>，如光学发射光谱、中子活化、能谱扫描电镜、原子吸收等检测手段。其中原子吸收法是煤样中金属元素和部分非金属元素，特别是微量元素常用的定量方法。原子吸收法测定煤中金属元素，确定统一的煤样标准品和标准测试法是必要的。<sup>[11,12]</sup>一些产煤国都很重视这一工作。美国国家标准局颁布了各种标准煤样，如 SRM-1632a、1632、1633a、1633 等，<sup>[13~17]</sup>有关标样中元素的鉴定值、参考值均有报道。美国还制定了原子吸收法测定煤和焦炭中各元素的标准试验法。<sup>[18]</sup>我国最近也颁布了 GBW08401 煤飞灰成分标准物<sup>[19]</sup>等。目前煤分析的专著已综合评论了原子吸收法对煤样中金属元素的测定。<sup>[20~22]</sup>该法分析的煤样包括原煤、焦炭、井下煤尘、燃煤废渣——炉底灰和飞灰（包括烟道烟和飘尘）等，所测元素包括煤样中较大量、较小量和微量元素。测定证明，煤的组成元素极其丰富。Nadkarni<sup>[20]</sup>报道了煤中 61 种元素的含量，陈冰如等<sup>[23]</sup>列出了我国 107 个煤矿煤中 29 种微量元素含量范围。

原子吸收定量煤中金属元素，有固体进样的直接测定法和溶液进样的样品溶液测定法。目前通用的方法是后者，其主要程序是煤样的灰化和灰分溶解制备合适的样品溶液。煤样灰化本身是煤中元素分离和富集的处理方法，也是煤样溶液制备的前提。煤样的灰化是原子吸收法测煤样中金属元素的关键性的步骤，各式灰化法均可采用，其要求是简便、快速、安全，所测元素无损失地定量进入样品溶液，所制样品溶液适于原子吸收法的正常测定。

## 2 煤样的灰化和灰分的溶解

煤样的灰化分干式和湿式两种灰化法。

### 2.1 煤样的干式灰化法

煤样的干式灰化法有高温灰化、低温灰化、氧弹燃烧、熔融等。

2.1.1 高温干灰化法：煤样的高温干灰化常在马弗炉中进行。在一定的高温下，如 500℃<sup>[18,25]</sup>、750℃<sup>[9,18]</sup>、850℃<sup>[26]</sup>时，煤样中的碳和有机物与空气中氧作用而被除去，一般金属元素和无机物则成灰分。灰化温度由煤样种类和所测元素决定。灰化速度则由灰化温度、通 O<sub>2</sub>、加助氧化剂、搅拌、样品粒径等多种因素确定。

高温干灰化操作简便，一般不加试剂，污染机会少，空白值低，适于多种元素的测定和大批样品的处理。但是，高温下多种元素有不同程度的挥发、滞留和吸附所致的损失，其损失量依赖于灰化的温度、时间、元素的种类、形态以及基体等。煤中元素在高温灰化时的损失情况是：V25%、Mn33%、Hg、As、卤素均为 100%，Pb、Zn、Cd 等挥发损失严重。<sup>[27]</sup>高温灰化时硫酸盐的存在可防止许多元素的挥发损失。<sup>[28]</sup>

2.1.2 低温干灰化法：低温灰化器中高频电场产生的原子氧，可使氧化室中的煤样低温氧化，<sup>[9,11]</sup>其氧化速度与低温灰化器的电功率、等离子体氧的流速、样粒、搅拌等有关。该法能

克服高温灰化时引起的某些挥发性元素和微量元素的损失。但是,Ag、Au、Hg、卤素的损失仍然明显,而As、Se、Sn则无明显损失。<sup>[8,29]</sup>

2.1.3 氧弹燃烧法:煤样置于Parr弹筒内,将弹内充以15~30个大气压的O<sub>2</sub>,接通弹内的高压点火器,煤样则迅速燃烧灰化,其灰分用王水和HF溶解制备样品溶液。该法中颗粒煤样比粉状煤样燃烧缓慢,各元素的回收率高。弹体里衬聚四氟乙烯,可定量回收Pb、Zn;用石英衬里才能定量回收Cr、Cu、Mg、Ni;石英或聚四氟乙烯衬里对Be、V的结果是一致的。<sup>[30]</sup>该法快速,适于少量样品中微量元素的测定。煤中全汞测定的标准方法,采用的就是氧弹燃烧法处理煤样。<sup>[10]</sup>

2.1.4 喷融法:煤样常用Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>在1000℃熔融,熔块用酸溶解,以石墨炉原子吸收法测其微量元素;火焰原子吸收法测其较大量和较小量元素。对标准样品的测定,其结果与鉴定值一致,而且较大量、较小量元素和微量元素测定的相对偏差为4~8%和5~15%<sup>[31]</sup>

该法快速,无需特殊设备,能分解HF不能充分作用的硅酸盐,Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>具有光谱缓冲剂的作用,1000℃熔融时,对一段较大量、较小量和微量元素均无损失。该法满意地测定了煤灰中微量元素<sup>[32,33]</sup>,类似Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>的LiBO<sub>2</sub>熔融法,已用于煤灰和飞灰中金属元素的测定。<sup>[34~36]</sup>

## 2.2 湿式灰化法

湿式灰化法是煤样常用的灰化法,在氧化性酸的环境里,煤样中碳和有机物被氧化除去。它分为高压和常压两种方法。

2.2.1 高压湿式灰化法:该法常在密闭耐高压的Parr弹罐中进行。标准Parr弹罐以聚四氟乙烯衬里,<sup>[37]</sup>其改良型则以石英衬里。<sup>[38]</sup>煤样和王水-HF,<sup>[39]</sup>发烟HNO<sub>3</sub>,<sup>[38]</sup>HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HF<sup>[40]</sup>等酸,置于弹罐后密闭,加热弹体,产生高压,样品分解。<sup>[41]</sup>该法试剂用量少、样品分解快、空白值低、金属元素能定量保留在样品溶液中。

2.2.2 常压湿式灰化法:煤样和酸,如HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF,<sup>[41,42]</sup>HClO<sub>4</sub>-HIO<sub>4</sub>,<sup>[43,44]</sup>HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,<sup>[45]</sup>HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>,<sup>[46]</sup>HClO<sub>4</sub>-HF<sup>[47]</sup>等,置于烧杯等非密闭容器中,常压下加热回流或煮解。该法所需设备简单,操作方便,一般元素能定量回收,被广泛采用。

在较高温度下,有机物与HClO<sub>4</sub>易发生燃烧乃至爆炸,HClO<sub>4</sub>脱水生成的Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>也易于爆炸,而HClO<sub>4</sub>-2H<sub>2</sub>O的沸点约203℃,因此,在湿式灰化的酸中有HClO<sub>4</sub>时,严格控制灰化温度是必要的。<sup>[48]</sup>在以HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>灰化煤样时,当碳和有机物未基本破坏完前,不蒸干HNO<sub>3</sub>的情况下,维持近沸状态进行灰化是可行的。<sup>[42]</sup>

煤中有相当一部分元素存在于酸不溶的硅石和硅酸盐里。若不用HF溶掉,则其金属元素的测定结果偏低。<sup>[27,49,50]</sup>当测定煤样中重金属总量时,以HF-HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>灰化为好,若只测定煤样中酸溶部分金属时,则用HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浸取为佳。<sup>[50]</sup>

## 2.3 煤灰分的溶解

溶解煤灰,既是煤灰样品的处理操作,也是煤样灰化后的灰分制备煤样溶液的重要步骤。

煤灰主要是硅石、硅酸盐、金属氧化物和其盐类的混合物。可用酸在高压<sup>(23,24)</sup>或常压<sup>(9,18,30,36,52)</sup>下溶解,其情况和煤样的湿式灰化一样。也可用溶剂如  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>(18)</sup>、 $\text{Li}_2\text{BO}_2$ <sup>(9,34,36)</sup>、 $\text{KHSO}_4$ <sup>(51)</sup>在高温下熔融后,熔块再用酸溶解,它类似于煤样熔融灰化法。

### 3 原子吸收法定量煤样中金属元素

近年来,原子吸收法的各种新技术迅速发展起来<sup>(53)</sup>,目前已能定量 70 余种元素,还能间接测定某些化合物,在各学科领域中得到了广泛的应用,也常用于煤样的测定。

#### 3.1 原子吸收法直接测定煤中金属元素

原子吸收法的固体进样技术,非常适合于含碳物质的金属元素测定而被用于煤样分析。例如,把 NBS-SRM-1632a 煤粉样,直接加入石墨炉,其中 Cu、Ni、V 的测定值同鉴定值一致,测定的相对标准偏差为 7~12%<sup>(54)</sup>。这比以前直接测定煤中 Cd<sup>(55)</sup>、Be<sup>(56)</sup>、Cu、Cr、Zn、Pb<sup>(57)</sup>的精密度都好。另一种直接测定的方式,是用一种特殊的设备,把煤样粉末制成浆液或悬浮液,喷注到空气-乙炔火焰中,成功地测定了 Ca、Fe、Na、Ni、Pb<sup>(58)</sup>。

目前,煤样固样直接进样,还需解决小量样品取量、样品均匀度等问题,以提高灵敏度和精密度。但是,该法直接分析煤样而无预处理的显著特点,其前景是光明的。

#### 3.2 原子吸收法测定煤样溶液中金属元素

原子吸收法中,液体进样是常用的方式。由于煤样基体复杂,对某些元素的测定,必须进行分离和富集。各种分离和富集技术均可用于此。通常,煤的灰分为 10~30%<sup>(4)</sup>,煤样灰化后的灰分中,大多数金属元素可富集 10 倍以上,煤样的灰化也是分离富集操作。

聚合(二硫代氨基甲酸酯)鳌合树脂,能络合 50 种以上的元素,对分离富集复杂基体里的微量元素非常有效<sup>(59,60)</sup>。煤样溶液的 PH 值经调节后,通过树脂柱,再用  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{HNO}_3$  分解树脂,制得的样品溶液中,各元素或元素组得到了分离,同时可富集 12~60 倍<sup>(24)</sup>。

表 1 煤样测定所用干扰抑制剂

原子化法	测定元素	所用抑制剂	文献
Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Fe、Ca、Mg、Na K、Ca Al、Ti、Ca、(Si) Cr V V Al、Ca (Si)	La Sr La $\text{NH}_4\text{Cl}$ Al Mg K Al	[18,30,35,47] [36] [44] [61] [62] [44] [31,36] [63]
N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Pb	$\text{H}_3\text{PO}_4$	[64]
HGA	Pb Cd	PC $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	[41] [41]

原子吸收法测定煤中某些金属元素时,在样品溶液中加入适当的干扰抑制剂,是消除干扰的有效方法之一。有关元素测定所用的干扰抑制剂如表 1。

监测煤样中金属元素的迁移和分布,几乎采用了原子吸收法的各种技术和方法,表 2 列出了原子吸收法定量煤样中金属元素的部分信息。

表 2 原子吸收法测定煤样中金属元素

煤 样	测 定 元 素	原 子 化 法	文 献
煤、焦炭	Fe, Ca, Mg, Na, K, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn Al, Ti, Cr, Si, Be, Cr, V Hg	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 冷原子法	[18] [18] [7, 18]
煤	Cu, Pb, Mn, Ni, Zn Be, Cr, V	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[30] [30]
煤、飞灰	Be, Bi, Cd, Cr, Ge, Pb, Sb, Sn, Tl, As	HGA	[26]
煤	Ca, Mg, Fe Al, Ca, Mg, Si	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[31] [31]
煤灰	Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Zn, Co, V, Ni Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo, Pb Al, Ca, Mg, Fe, Si K, Na, Fe, Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	HGA HGA HGA HGA HGA HGA HGA	[31] [33] [36] [36] [27] [41] [42]
飞灰	Cu, Cr, Pb, Cd Cd, Cu, Co, Mn, Ni, Pb, Zn	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[44] [44]
煤	Al, Ca, Mg, Mn, Cr, V, Si Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[44] [44]
煤尘	Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[45]
煤灰	Na, K, Ca, Mg, Fe Ca, Sr	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[47] [52]
煤尘	Cd, Cu, Mn, Ni, Fe, Pb, Zn	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[49]
煤	Cu, Ni, V Cd Be Cu, Cd, Zn, Pb Ca, Fe, Na, Ni, Pb	HGA HGA HGA HGA HGA	[54] [55] [56] [57] [58]
烟道灰	Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Ag, Cd	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[55]
飞灰	Be Cd	HGA HGA	[66] [67]

#### 4 小结

1. 煤中含有极丰富的元素和化合物,这是它作为能源和原料的基础,也是它污染环境的

基础。因此,监测煤中元素的迁移和分布,既是从资源的经济效益出发,综合利用煤炭资源的需要;又是从生态平衡和保护环境考虑,研究职业病和环境病、维护人类健康的需要。

我国是世界上煤储量、产量和消耗量的主要国家,虽已重视了煤作能源的同时将其作为资源来对待,但是,我国对煤中元素的监测和煤的综合利用,与其他主要产煤国尚有一定差距。因此,广泛开展煤中元素迁移和分布的监测,大量积累有关资料,是非常必要的。

2. 目前,煤样分析几乎采用了各种现代分析方法,而原子吸收法是煤样中金属元素通用的定量方法。原子吸收法的各种技术和方法,也几乎都用于了煤样的分析。在具体工作中,应根据煤样品种、所测元素、实际具备的条件,选择合适的样品处理、分离、富集、干扰抑制、仪器最佳工作参数和具体的测定方法,提供可靠的数据信息。

3. 原子吸收法定量煤中金属元素,样品处理十分重要,灰化则是关键。高温和低温干灰化、氧弹燃烧、熔融灰化、常压和高压湿式灰化等各式灰化法,各有所长,应灵活选用。

## 参 考 文 献

- 1 刘志才等译. 化学与人类. 北京: 科学出版社. 1982, 191
- 2 余国君. 环保科技. 1982; (3): 40
- 3 Rawat N S, et al. Arch Environ Health. 1982; 37: 32
- 4 吴沈春. 环境与健康. 北京: 人民卫生出版社. 1982; 48~52
- 5 万伯健. 国外医学卫生学分册. 1983; (3): 155
- 6 吴德才. 国外医学卫生学分册. 1983; (6): 342
- 7 方企圣. 国外医学卫生学分册. 1983; (4): 229
- 8 李毓贵. 微量元素与食物链. 1990; (1): 19
- 9 Nadkarni R A. Anal Chem. 1980; 52: 929
- 10 Palmer C A. Fuel. 1984; 63: 318
- 11 Ranweller L E, et al. Environ Sci Technol. 1974; 8: 12
- 12 Lohrmann D J, et al. Anal Chem. 1974; 46: 239
- 13 Ondor J M, et al. Anal Chem. 1975; 47: 1102
- 14 BS. Certificate of Analysis for SRM-1632a Coal. 1979
- 15 NBS. Certificate of Analysis for SRM-1632 Trace Elements in Coal Fly Ash. 1979
- 16 Germanar M S, et al. Anal Chem. 1980; 52: 2411
- 17 Gladney E S, et al. Anal Chem. 1980; 52: 2128
- 18 苏寄潭. 煤炭综合利用技术煤质分析专辑. 北京: 煤炭科学研究院煤化学研究所. 1981; 42, 49, 61
- 19 国家计量局. GBW08401 煤飞灰成份分析标准物质. 标准物质证书汇编. 北京. 1987
- 20 Loyn W S Trace Element Measurements at the Coal-Fired Stream Plant. Cleveland, Ohio, CRC Press. 1977
- 21 Babu S P. Trace Elements in Fuel. Washington, D C, American Chemical Society. 1975
- 22 Blates B V. Dupont Report DP-1421. 1976
- 23 陈冰如等. 科学通报. 1985; (1): 27
- 24 Karr C. Analytical Methods for Coal and Coal Products. Vols I and II. New York, Academic Press. 1978
- 25 Mahanti H S, et al. Anal Chim Acta. 1983; 149: 395
- 26 Pollock E N. Advances in Chemistry Series. Number 1975; 141
- 27 徐通敏. 环境污染与防治. 1983; (1): 34
- 28 Kemetani T Y, et al. Environ Sci Technol. 1972; 6: 617

- 29 Gleiter C E. Anal Chem, 1962, 34, 1454  
30 Lindani P C, et al. Fuel, 1982, 61, 658  
31 Bettinelli M. At Spectr Spectr, 1983, (4), 5  
32 Palla P A, et al. Anal Chem, 1978, 50, 1263  
33 Lee S H D, et al. Fuel, 1980, 59, 816  
34 Owens I W, et al. At Absorpt News, 1976, 15, 95  
35 Karachi S S. Appl Spectrosc, 1973, 27, 41  
36 张桂兰等. 光谱学与光谱分析, 1984, 5, 57  
37 Langmyhr F J. Anal Chim Acta, 1965, 32, 1  
38 Uhrberg R. Anal Chem, 1982, 54, 1906  
39 Hartstein A M, et al. Anal Chem, 1973, 45, 611  
40 金龙珠等. 环境化学, 1983, (2), 13  
41 Bernas B. Anal Chem, 1982, 40, 1682  
42 李毓贵等. 分析仪器技术论文集(3). 石家庄: 河北省分析仪器技术学会, 1985, 116  
43 Spielholz G I, et al. Talanta, 1966, 13, 991  
44 铃田英二郎等. 分析化学, 1982, 31, 551  
45 Capes C E, et al. Environ Sci Technol, 1974, 8, 1107  
46 Rawat N S, et al. Chem Ind (London), 1981, 13, 470  
47 Obermiller E L, et al. Fuel, 1965, 44, 199  
48 李毓贵. 全国中医药微量元素第二届学术讨论会资料. 开封, 1988-10  
49 Ridder C J, et al. At Absorpt News, 1978, 17, 70  
50 山重隆等. 分析化学, 1984, 4, 221  
51 Dittrich K, et al. Talanta, 1973, 20, 691  
52 Belcher C B, et al. Anal Chim Acta, 1963, 29, 340  
53 潘志擎. 国外医学卫生学分册, 1982, 9, 341  
54 Langmyhr F J, et al. Anal Chim Acta, 1980, 115, 365  
55 Talmi Y. Anal Chem, 1974, 46, 1005  
56 Gladney E S. At Absorpt News, 1977, 16, 42  
57 Nichols J A, et al. Anal Chem, 1979, 50, 2071  
58 Reilly J E O. Anal lett, 1977, 10, 1095  
59 Barnes R M. Anal Chem, 1979, 51, 1095  
60 Miyasak A, et al. Anal Chem, 1981, 53, 299  
61 Guanmarike A. At Absorpt News, 1966, 51, 133  
62 Goede R. Talanta, 1968, 15, 871  
63 Callio S. At spectr, 1980, 1, 80  
64 Boar P L, et al. Analyst, 1970, 95, 124  
65 曾燕珠等. 第三届原子光谱分析学术报告会论文摘要集. 广州, 1989, 190  
66 李振声. 第三届原子光谱分析学术报告会论文摘要集. 广州, 1989, 184  
67 马怡载等. 理化检验化学分册, 1985, 21(5), 341