



热燃烧-汞齐化原子吸收法测定煤及飞灰中总汞含量

摘要

电厂燃煤是目前美国汞污染的最大的来源，每年大约产生50吨颗粒态汞，并排放进入大气(EPA, 2005数据)。当这些汞经过沉降来到地表，会沉积在土壤和水生态系统中，在厌氧微生物作用下，转变成为毒性非常强的有机汞(CH_3Hg^+)。这些有毒的化合物进入水生态系统食物链中，并在我们经常食用的贝类和海鲜类生物体内积累，最终对人体构成危害。因此，美国环保署于2005年3月颁布了清洁空气州际法(CAIR) 和清洁空气汞法案 (CAMR)，计划2018年底每年燃煤电厂汞的释放量由现在的48吨减少为15吨。

燃煤电厂使用的褐煤和无烟煤中所含不良组分中，存在较多汞。这种低质煤中富含黄铁矿（硫化铁），汞以化学键与之结合。基于此，EPA汞控制条例中明确了检测煤中汞的方法。另外，煤的燃烧产物，例如飞灰也被要求检测汞含量，原因是它们在混凝土生产中的大量使用可能会对环境造成污染。

本文主要介绍美国EPA7473方法和ASTM 6722-01方法中提到的利用热分解，汞齐化和原子吸收检测汞含量原理，可快速测定煤和飞灰中汞含量，因为不需溶样，这种测定煤及飞灰中总汞含量的新方法用时不到5分钟，明显快于传统的湿化学消解法。

前言

汞的毒性

汞在环境中以各种不同形态存在。研究发现，汞蒸气主要存在于大气中，而无机汞和有机汞主要存在于水、土壤、植物和动物体中。汞的天然来源主要来自于火山爆发、森林火灾和汞矿岩石的风化。然而，化石能源燃烧、固体废物焚烧、采矿、冶金、生产水泥、以及工业生产氯过程中汞电池的使用等人类活动释放的汞含量远远高于汞的天然来源。

目前为止，在所有人类生活、生产活动中，最大的污染源是燃煤电厂，通过燃煤过程产生的废气，每年向大气中排放大约50吨汞。这些颗粒态汞返回地表之后，一部分吸附在土壤及沉积物中，一部分进入地表水，如湖泊、河流、湿地和港湾，并最终汇聚到海洋中，并在厌氧生物的作用下，转变成成为有机汞（主要为甲基汞），而有机汞经过食物链的“生物放大”效应，含量在各级生物体中逐渐变大。鱼类，作为水生态系统食物链中最高级生物，体内积累的甲基汞的含量是其生活的水中含量的100万，甚至1000万倍。

历史上曾经发生多起人类因食用有机汞严重污染的鱼后造成汞中毒的事件，最著名的一次是发生在二十世纪 50 年代，日本熊本县水俣市发生了震惊世界的公害事件。当地的许多居民都患了运动失调、四肢麻木、疼痛、畸胎等症状，人们把它称为水俣病。而且这种病还能遗传给子女。氮素工厂排出的废水中含有甲基汞，使鱼类受到污染。人们长期食用含高浓度有机汞的鱼类，也就将汞摄入体内而引起中毒。截止到 2001 年，大约有 1800 人死于这起污染人死于这起污染事件，而这家公司及其负责人也最终受到了法律的制裁，并被裁定承担这起灾难的主要责任。

基于本世纪以来多起由于汞污染而引发的公害事件，美国环保署认为有足够的证据证明甲基汞是一种“发育毒物”，当其在环境中达到一定水平时，会潜在的改变有机体基因物质，并会增加其致突变几率。其中，最为危险的是孕妇，因为甲基汞的毒性作用对发育中的胎儿最为强烈。研究表明，胎儿在出生以前受到甲基汞的污染，较易患各项神经衰弱症，如注意力，精细运动的发育，语言能力，认知能力和语言记忆力方面都会有明显的降低。

电厂排放物

当前，大多数电厂发电利用化石能源的燃烧，如煤，石油和天然气，先将水变为水蒸气，推动汽轮机转子的转动，汽轮机转子的转动时会带动发电机转子转动，这种高速的旋转便产生了电流。

在美国，燃煤电厂的发电占国家发电总量的一半以上，尽管煤是一种低成本化石能源，但在燃烧过程中，会产生大量的有害产物，尤其是褐煤和烟煤，由于价格相对低廉，这两种煤目前在燃煤电厂使用最为普遍。然而，问题在于这种低质煤中黄铁矿的含量较高，另一个问题是其中含有大量的元素汞。燃烧时，硫化铁会转变成大量的二氧化硫，如果没有经过处理或净化，这些二氧化硫将会排放进入大气中。目前的净化措施主要是对入炉原煤进行

化学淋滤，或是对燃烧废气净化，这些措施对于硫氧化物或氮氧化物的去除十分有效，但对于汞的净化较低。会使煤中约 70%以汞蒸气的形态排放进入大气。

2005 年美国环保署的清洁空气州际法中规定，从燃煤电厂减少汞排放的初始阶段，将利用现有的技术，如化学淋滤、烟气净化工艺等将汞与其它污染物如：硫氧化物或氮氧化物一道除去。在这项计划的第二个阶段，即美国环保署的清洁空气汞法案中规定，可能会研发新的改进的控制汞的排放的技术，从更大程度上减少汞的排放，以下是关于清洁空气汞法案的详述。

清洁空气汞法案

2005 年联邦政府授权给美国环境保护署的第一个要求是燃煤电力设备要降低它们汞的排放。在美国，清洁空气汞法案和清洁空气州际法在一起形成了一种多重污染物战略来降低排放。法案中主要观点如下：

在美国环境保护署的清洁空气州际法中建立的清洁空气汞法案明显是为了降低燃煤电厂的排放，这是国家汞排放的最大来源。对于汞，这些条例的目标是将设备中汞的释放量从 48 吨/每年降低到 15 吨/每年，将近降低 70%。

清洁空气汞法案建立“释放标准”限制新旧燃煤电厂的汞排放，并且制定了以市场为基础的二个阶段性计划减排国内的汞排放计划。在第一阶段，到 2010 年，排放量减至 38 吨；第二阶段，排放量减至 15 吨，计划得到完全执行。

除了以上规范外，新的燃煤电厂（2004 年 1 月 30 号，开工建设的电厂）将不得不面对新的资源排放标准。

煤燃烧产物

除了了解煤中汞的含量以外，了解煤燃烧产物（CCP）中汞的水平也很关键。燃烧产物是粉碎的煤燃烧后的无机残留物，用于各种工业/商业目的。在燃烧过程中，粗颗粒（底灰和锅炉熔渣）位于燃烧炉的底部，细颗粒（飞灰）通过静电除尘器或者其它的烟气洗涤器从烟气中去除。另外，烟气脱路（FGD）是经过一个化学过程去除硫氧化物。FGD 过程的原理是以化学的方式结合煤燃烧释放的硫气体，通过与吸附剂起反应，例如石灰石（碳酸钙）。随着烟气接触钙盐的悬浮液，二氧化硫与钙反应形成水合钙硫化物，普遍称之为石膏。这些煤燃烧产物主要成分的典型分配为：飞灰-60%，FGD

产物-20%，底灰-15%，以及锅炉熔渣-5%。根据1999-2000 年的数据显示，产物的总量和各自的用途如下：

5700 万吨飞灰产生-主要利用是在混凝土，结构填料生产以及废物稳定化中。

2200 万吨 FGD 材料产生-主要使用在石膏墙板生产中。

1500 万吨底灰产生-主要使用在结构填料生产，雪和冰的控制，道路基础设施以及混凝土生产中

300 万吨锅炉熔渣产生-主要在砂砾爆破以及屋顶材料应用中。

在所有的副产物中，飞灰是迄今最大的产物，可能有最广泛的运用。它最普遍的使用是在混凝土和其产物的生产中。

实验探讨

本研究的目的探讨一种新的测定煤及其燃烧产物中总汞含量的方法，尤其是评价使用标准溶液绘制工作曲线的性能。除了评价这种方法的精确性，更重要的是评价其重现性，即观察同种煤中总汞含量有何不同。因此，本研究分为两个实验部分：1. 测量烟煤和飞灰标准样品中的汞的浓度；2. 两个煤样品的重现性研究，选择两个煤样品，样品 1 为高汞煤，样品 2 中汞含量比样品 1 低一个数量级。同时，为了和传统测汞的方法比较，又将两个煤样品用湿法消解，并使用传统的原子吸收汞分析仪进行分析。两个实验中，均采用 10%的硝酸稀释汞储备液，供绘制标准曲线。

仪器部分

本实验采用 SMS-100 汞分析仪（PerkinElmer, Inc., Shelton, CT），该仪器为专业测汞仪，主要用于测定固态和液态样品中的总汞含量，为 EPA7473 和 ASTM6722-01 指定方法。这种方法是一种以热分解、汞齐化和原子吸收测定为原则。该设备热解炉释放汞蒸气检测取代了传统方法中液态样品分析仪的化学处理方法。另外，固体和液体样品均可通过自动进样器直接进样分析，无需酸消解等前处理。因为这种方法不需要将汞转化为汞离子的过程，因此节省了很多样品前处理时间。同时，该方法不需要强腐蚀性酸、强氧化剂或还原剂，也免除了有害废物的处理。该技术在检测煤样品的另一个好处是可以使用吸附剂直接检测烟道废气中的汞，这在 EPA 方法中也有描述，如，40CFR, 60 部分，

附录 B 中“固定源连续排放挥发性汞的检测方法和技术参数”，以及 40CFR, 75 部分，附录 K 中提到的“吸附剂捕获检测系统的质量保证和操作规程”。

操作步骤

称取少量煤或飞灰样品（0.05-1g，取决于其中汞的含量）放入样品池中（标准镍池），使样品池在燃烧炉中富氧条件下燃烧，所有燃烧产物被氧气流运载进入催化室内，卤素，硫氧化物及氮氧化物均被催化剂除去。其余的燃烧产物继续随气流进入汞齐化室，在这里汞被捕获。当其余气体或燃烧产物均被氧气赶走，快速升温齐化室，使汞蒸气释放出来，氧气流运载汞蒸气通过位于单波长原子吸收分光光度计光路上的吸收池。在波长为 253.7nm 下测定吸收率，得出的样品的汞浓度的函数。25cm 吸收池得出仪器检测限为 0.005ng，2cm 吸收池得到仪器最大检测浓度为 20 μg。仪器工作示意图见图 1。

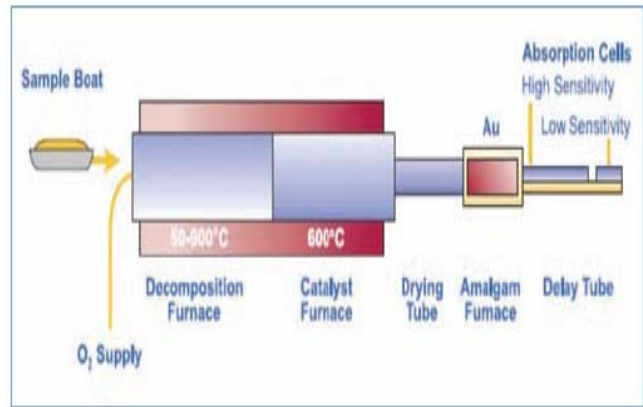


Figure 1. A schematic of the SMS 100 mercury analyzer.

操作条件

表 1 显示的是煤和飞灰样品测定操作的时候的操作条件

表 1 检测煤和飞灰中汞的操作条件	
参数	设置
样品重量	0.500g （精确称重）
样品池	镍
干燥温度/时间	300℃， 45 秒
热解温度/时间	800℃， 150 秒
催化温度	600℃
催化停留时间	60 秒
金属捕获温度	700℃， 30 秒
测量时间	90 秒
氧气流速	300ml/min

标准曲线

分别将浓度为 0.1ppm 和 1ppm 的液态样品溶于 10%的硝酸中，然后加入样品池中，得到浓度范围为 0-50ng 和 50-500ng 的两条标准曲线。0-50ng 曲线使用高灵敏度 25cm 光程长吸收池，见图 2，50-500ng 使用 2cm 光程吸收池。见图 3。

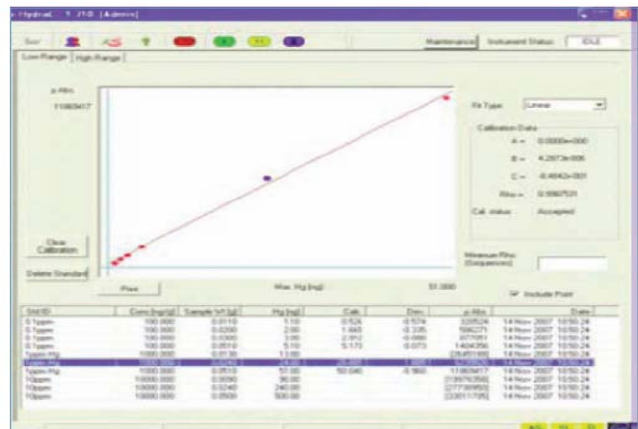


Figure 2. 0-50 ng mercury calibration plot.

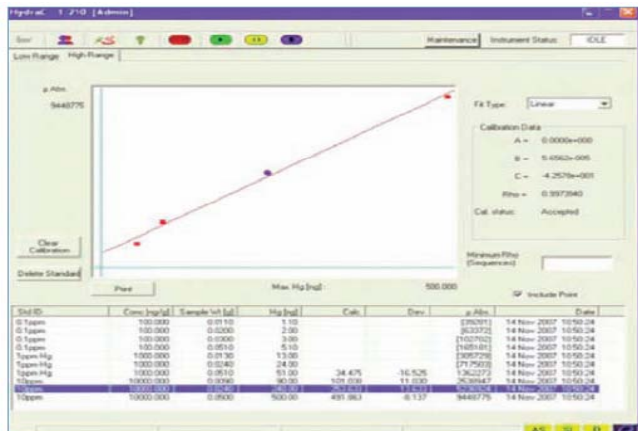


Figure 3. 50-500 ng mercury calibration plot.

分析方法

将做好的标准曲线用于样品的测定，测试样品时的操作参数如表 1。

1. 烟煤标样 SRM: HC-35150 的和飞灰 SRM: NIST 1633b 中总汞含量的检测。
2. 将 2 个不同的煤样品（高汞煤和低汞煤）分别平均分成 5 份，然后分别用 SMS100 技术和传统湿消解，化学还原，原子吸收检测技术，传统检测方法（ASTM 方法 D6414-99）详述如下：

将两个煤样品分别均匀的分成 5 份，从每份中精确称量 1g 样品分别加入 5 个聚丙烯管中，然后向其中加入 2ml 15N 硝酸和 6ml 12N 盐酸。将样品 80℃加热 1 小时。然后分别加入 36.5mL 去离子水和 5mL5%的高锰酸钾溶液。待氧化反应发生 10 分钟之后，检查每个聚丙烯管，确保样品被充分氧化（溶液颜色为紫色）。最后，向管中加入 0.5mL12%氯化钠和 12%羟胺的混合溶液除去多余的氧化剂，消解完成。将标样和样品放入汞分析仪的自动进样器中，二氯化锡作为还原剂将样品中的汞变为汞蒸气，最终使用原子吸收进行测定。

结果

表 2 实验 1 SMS100 的分析结果

样品	标样 (SRM)	标准值	测量值	回收率%
烟煤	HC-35150	0.176	0.177	100.6
飞灰	NIST 1633b	0.143	0.132	92.3

表 3 SMS100 分析结果

样品 (份)	样品 1 (ng)	样品 2 (ng)
1	80.4	3.1
2	77.5	2.8
3	84.1	2.4
4	77.1	2.5
5	75.0	2.3
平均值	78.8	2.6
标准偏差	3.54	0.32
相对标准偏差%	4.5	12.3

表 4 传统方法分析结果

样品 (份)	样品 1 (ng)	样品 2 (ng)
1	81.5	ND
2	85.0	ND
3	75.2	ND
4	79.0	ND
5	81.3	ND
平均值	80.4	ND
标准偏差	3.62	ND
相对标准偏差%	4.5	ND

值得注意的是，表 4 中传统方法检测样品 2 中的汞均低于检测限，原因为传统湿消解氧化样品过程中，样品被稀释 50 倍，而本方法通过热解反应则未稀释样品。另外，在汞齐化室中汞被预浓缩，这

对于测试煤及其它相关样品，降低仪器检测限起了很大作用。

结 论

1. 研究发现这种热解，汞齐化和原子吸收检测技术对标样的分析结果表明较好的相关性，分析单个样品的时间大约为 5 分钟。这一结果意味着，这种方法可代替传统的湿消解测试汞的方法。

2. 新方法测试样品的重现性与传统湿消解法相当，但众所周知，煤样在化学组成上均质性较差，而与传统方法相比，SMS100 技术可直接进固态样品测试，因此大大降低检测限，较大程度上提高了检测煤样品的能力。

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部
地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号
邮编：201203
电话：(021) 3876 9510
传真：(021) 387 91316
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com.cn/ContactUs

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利，恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。