



中华人民共和国国家标准

GB/T 39538—2020

煤中砷、硒、汞的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

Determination of arsenic, selenium and mercury in coal—
Hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

2020-11-19 发布

2021-06-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 砷和硒的测定 1

 3.1 方法提要 1

 3.2 试剂和材料 1

 3.3 仪器设备 2

 3.4 样品 2

 3.5 试验步骤 2

 3.6 结果计算和表述 3

 3.7 精密度 4

4 汞的测定 4

 4.1 方法提要 4

 4.2 试剂和材料 4

 4.3 仪器设备 5

 4.4 样品 5

 4.5 试验步骤 5

 4.6 结果计算和表述 6

 4.7 精密度 7

5 试验报告 7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本标准起草单位:煤炭科学技术研究院有限公司检测分院。

本标准主要起草人:富坤、陈慧珠、龚婉莉、何成友。

煤中砷、硒、汞的测定

氢化物发生-原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了氢化物发生-原子荧光光谱法测定煤中砷、硒、汞的方法提要、试剂和材料、仪器设备、样品、试验步骤、结果计算和表述、方法精密度和试验报告。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 213 煤的发热量测定方法

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

GB/T 21191 原子荧光光谱仪

3 砷和硒的测定

3.1 方法提要

将煤样与艾士卡试剂混合灼烧,用盐酸溶解灼烧物,测定砷时用硫脲-抗坏血酸将五价砷还原为三价砷,测定硒时用盐酸加热将六价硒还原为四价硒,再用硼氢化钠作为还原剂,氩气作为载气将还原得到的气态氢化物导入原子化器,用原子荧光光谱仪测定。

3.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.2.1 艾士卡试剂(以下简称艾氏剂):市售,或以2份质量的轻质氧化镁与1份质量的无水碳酸钠混匀并研细至粒度小于0.2 mm后,保存在密闭容器中。

3.2.2 氩气:纯度99.99%以上。

3.2.3 盐酸:相对密度1.18。

3.2.4 盐酸溶液:50 mL/L,量取盐酸(3.2.3)50 mL加入适量水中,然后用水稀释至1 L。

3.2.5 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6\text{ mol/L}$ 。量取相对密度为1.84的硫酸167 mL缓慢加入适量水中,边加边搅拌,然后用水稀释至1 L。

3.2.6 氢氧化钠溶液:5 g/L。称取5.0 g氢氧化钠溶于1 L水中。

3.2.7 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=6\text{ mol/L}$ 。称取48.0 g氢氧化钠用少量水溶解后,稀释至200 mL。

3.2.8 硼氢化钠溶液:10 g/L。称取10.0 g硼氢化钠溶于1 L氢氧化钠溶液(3.2.6)中,使用前现配。

3.2.9 硫脲-抗坏血酸溶液:50 g/L。称取硫脲5.0 g和抗坏血酸5.0 g,溶于100 mL水中,使用前现配。

3.2.10 砷标准储备液:100 $\mu\text{g/mL}$ 。准确称取已在105 $^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥约2 h的优级纯三氧化二砷0.132 0 g溶于2 mL氢氧化钠溶液(3.2.7)中,加入约50 mL水,待完全溶解后,再加2.5 mL硫酸溶液

(3.2.5),转移至1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。砷标准储备液也可使用市售有证砷标准物质溶液。

3.2.11 砷标准中间溶液:10 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取砷标准储备液(3.2.10)10 mL于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.2.12 砷标准工作溶液:0.4 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取砷标准中间溶液(3.2.11)4 mL于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.2.13 硒标准储备液:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。准确称取高纯硒0.100 0 g于100 mL烧杯中,加入相对密度1.42的硝酸5 mL,低温加热溶解后,继续加热驱尽氮氧化物,冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。硒标准储备液也可使用市售有证硒标准物质溶液。

3.2.14 硒标准中间溶液:10 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取硒标准储备液(3.2.13)1 mL于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.2.15 硒标准工作溶液:0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取硒标准中间溶液(3.2.14)2 mL于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.3 仪器设备

3.3.1 原子荧光光谱仪:符合GB/T 21191的规定。

3.3.2 光源:波长为193.7 nm的砷空心阴极灯和波长为196.1 nm的硒空心阴极灯。

3.3.3 马弗炉:带温度控制装置,能够在2 h内从室温加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$,通风良好。

3.3.4 电热板:能保持温度在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。

3.3.5 分析天平:分度值0.1 mg。

3.3.6 天平:分度值0.01 g。

3.3.7 瓷坩埚:容量为30 mL。内表面瓷釉完好。

3.4 样品

一般分析试验煤样。

3.5 试验步骤

3.5.1 样品溶液的制备

3.5.1.1 在瓷坩埚内称取艾氏剂1.5 g(精确到0.01 g),然后称取一般分析试验煤样0.99 g~1.01 g(精确到0.000 2 g),用玻璃棒仔细搅拌均匀,再用1.5 g(精确到0.01 g)艾氏剂均匀覆盖在混匀的混合物上面(见不到黑色的煤炭颗粒)。当灰分大于40%或全硫含量大于8%,或砷含量大于20 $\mu\text{g/g}$ 或硒含量大于10 $\mu\text{g/g}$ 时,称样量为0.49 g~0.51 g(精确到0.000 2 g)。

3.5.1.2 将坩埚放入马弗炉中,关上炉门并使炉门留有15 mm左右的缝隙,在不少于30 min的时间内由室温缓慢加热到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并在此温度下灼烧1 h,然后升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在此温度下再灼烧3 h,取出坩埚,冷却至室温。

3.5.1.3 用玻璃棒将坩埚中的灼烧物仔细搅松、捣碎(如发现有未烧尽的煤粒,应继续灼烧30 min),然后将灼烧物转移到盛有20 mL~30 mL热水的150 mL烧杯中。然后向坩埚中加入5 mL盐酸(3.2.3),使坩埚内的残存物溶解后倒入烧杯中。再用15 mL盐酸(3.2.3)分3次洗涤坩埚,然后将洗液转移到烧杯中。搅拌溶液,待溶液冷却后,转入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.5.2 样品空白溶液的制备

除不加煤样外,制备方法同3.5.1。

3.5.3 标准系列溶液的制备

3.5.3.1 砷标准系列溶液:取 6 个 100 mL 容量瓶,分别加入砷标准工作溶液(3.2.12)0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL,然后各加入 20 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(3.2.9)和 5 mL 盐酸(3.2.3),用水稀释至刻度,摇匀后静置 1 h。

3.5.3.2 硒标准系列溶液:取 6 个 100 mL 烧杯,分别加入硒标准工作溶液(3.2.15)0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL,然后分别加入 5 mL、4 mL、3 mL、2 mL、1 mL、0 mL 水,再加入 5 mL 盐酸(3.2.3),混匀,盖上表面皿,放至电热板上于 60 °C~90 °C 下加热 1 h,冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.5.4 荧光强度测定

3.5.4.1 仪器准备

按仪器说明书连接管路,调节光路。

3.5.4.2 原子荧光光谱仪工作参数确定

根据仪器的具体情况确定下述参数,将仪器调至最佳工作状态:

- a) 光电倍增管负高压;
- b) 光源空心阴极灯电流;
- c) 载气流量和屏蔽气流量。

3.5.4.3 氢化物发生工作条件的确定

以盐酸溶液(3.2.4)为载液,硼氢化钠溶液(3.2.8)为还原剂,根据仪器说明书合理确定试液、载液和还原剂的进液量。

3.5.4.4 荧光强度测定

按确定的仪器工作条件,测定标准系列溶液(3.5.3)中砷、硒的荧光强度。

3.5.4.5 工作曲线的绘制

以标准系列溶液(3.5.3)中砷、硒的质量(μg)为横坐标,相应的荧光强度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.5.4.6 样品溶液的测定

3.5.4.6.1 砷的测定:分别准确吸取样品溶液(3.5.1.3)和样品空白溶液(3.5.2)5 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(3.2.9)和 5 mL 盐酸(3.2.3),用水稀释至刻度,摇匀后静置 1 h。然后按 3.5.4.1~3.5.4.4 所述步骤进行荧光强度测定。从工作曲线(3.5.4.5)中查出样品溶液和样品空白溶液中砷的质量。

3.5.4.6.2 硒的测定:分别准确吸取样品溶液(3.5.1.3)和样品空白溶液(3.5.2)5 mL 于 100 mL 烧杯中,再加入 5 mL 盐酸(3.2.3),混匀,盖上表面皿,放至电热板上于 60 °C~90 °C 下加热 1 h,冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。然后按 3.5.4.1~3.5.4.4 所述步骤进行荧光强度测定。从工作曲线(3.5.4.5)中查出样品溶液和样品空白溶液中硒的质量。

3.6 结果计算和表述

3.6.1 结果计算

空气干燥基煤样中砷和硒的含量分别按式(1)和式(2)计算:

$$w(\text{As}_{\text{ad}}) = \frac{m(\text{As}) - m_0(\text{As})}{m} \times \frac{100}{V} \dots\dots\dots (1)$$
$$w(\text{Se}_{\text{ad}}) = \frac{m(\text{Se}) - m_0(\text{Se})}{m} \times \frac{100}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$w(\text{As}_{\text{ad}})$ 、 $w(\text{Se}_{\text{ad}})$ ——空气干燥基煤样中砷、硒的含量，单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)；

$m(\text{As})$ 、 $m(\text{Se})$ ——分别从工作曲线上查得样品溶液中砷、硒的质量，单位为微克(μg)；

$m_0(\text{As})$ 、 $m_0(\text{Se})$ ——分别从工作曲线上查得样品空白溶液中砷、硒的质量，单位为微克(μg)；

V ——测定时分取样品溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m ——空气干燥基煤样质量，单位为克(g)；

100 ——样品溶液的总体积，单位为毫升(mL)。

3.6.2 结果表述

计算结果按 GB/T 483 规定的数值修约规则修约至整数。

3.7 精密度

煤中砷和硒含量测定的精密度分别见表 1 和表 2。

表 1 煤中砷含量测定的精密度

砷含量 $w(\text{As}_{\text{ad}})/(\mu\text{g/g})$	重复性限 $w(\text{As}_{\text{ad}})/(\mu\text{g/g})$	再现性限 $w(\text{As}_{\text{ad}})/(\mu\text{g/g})$
<6	1	4
6~20	2	5
>20~50	3	10
>50	4	20

表 2 煤中硒含量测定的精密度

硒含量 $w(\text{Se})/(\mu\text{g/g})$	重复性限 $w(\text{Se}_{\text{ad}})/(\mu\text{g/g})$	再现性限 $w(\text{Se}_{\text{ad}})/(\mu\text{g/g})$
	1	3
注：确定方法精密度协同试验所用煤样的硒含量 $w(\text{Se}_{\text{d}})$ 范围为 3 $\mu\text{g/g}$ ~8 $\mu\text{g/g}$ 。		

4 汞的测定

4.1 方法提要

煤样在氧弹中燃烧，汞被硝酸溶液吸收，加入高锰酸钾将汞氧化为二价汞离子后用盐酸羟胺还原过量的高锰酸钾，再用硼氢化钠作为还原剂，氩气作为载气将还原生成的汞蒸气导入原子化器，用原子荧光光谱仪测定。

4.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.2.1 氩气：纯度 99.99% 以上。

- 4.2.2 氧气:纯度 99.5%以上,不含可燃成分,不应使用电解氧,压力足以使氧弹充氧至 3.0 MPa。
- 4.2.3 硝酸:相对密度 1.42,优级纯。
- 4.2.4 硝酸溶液:30 mL/L,量取硝酸(4.2.3)30 mL 加入适量水中,然后用水稀释至 1 L。
- 4.2.5 硝酸溶液:100 mL/L,量取硝酸(4.2.3)100 mL 加入适量水中,然后用水稀释至 1 L。
- 4.2.6 氢氧化钠溶液:同 3.2.6。
- 4.2.7 硼氢化钠溶液:0.1 g/L,称取 0.1 g 硼氢化钠溶于 1 L 氢氧化钠溶液(4.2.6)中,使用前现配。
- 4.2.8 高锰酸钾溶液:50 g/L,称取 50.0 g 高锰酸钾溶于 1 L 水中,棕色试剂瓶保存。
- 4.2.9 盐酸羟胺溶液:15 g/L,称取 15.0 g 盐酸羟胺溶于 1 L 水中。
- 4.2.10 重铬酸钾固定溶液:0.5 g/L,称取 0.5 g 优级纯重铬酸钾于 150 mL 烧杯中,加入适量水溶解后,再加入 50 mL 硝酸(4.2.3),转移至 1 000 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度后摇匀。
- 4.2.11 汞标准储备液:100 $\mu\text{g/mL}$ 。准确称取 0.135 4 g 干燥后的优级纯二氯化汞于 100 mL 烧杯中,用固定溶液溶解后,移入 1 L 容量瓶中,再用固定溶液稀释至刻度后,摇匀。汞标准储备液也可使用市售有证汞标准物质溶液。
- 4.2.12 汞标准中间溶液:1 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取汞标准储备液(4.2.11)1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- 4.2.13 汞标准工作溶液:0.02 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取汞标准中间溶液(4.2.12)2 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.3 仪器设备

- 4.3.1 原子荧光光谱仪:同 3.3.1。
- 4.3.2 光源:波长为 253.7 nm 的汞空心阴极灯。
- 4.3.3 氧弹:由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成,能承受充氧压力和燃烧过程中产生的瞬时高压,能够在试验过程中保持完全气密,并能够缓慢放气。弹筒容积为 250 mL~300 mL,弹头上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。氧弹应按 GB/T 213 中规定定期进行水压试验,合格后方可使用。
- 4.3.4 氧弹燃烧装置:具备和氧弹配套的点火装置,能够保证煤样完全燃烧。
- 4.3.5 燃烧皿:由镍铬钢或石英制成。
- 4.3.6 分析天平:分度值 0.1 mg。

4.4 样品

一般分析试验煤样。

4.5 试验步骤

4.5.1 样品溶液的制备

- 4.5.1.1 在干燥的燃烧皿中准确称取一般分析试验煤样 0.99 g~1.01 g(精确到 0.000 2 g)。燃烧时易飞溅的样品,可用擦镜纸包紧后再进行测定,或先在压饼机中压饼并切成粒度约为 2 mm~4 mm 的小块使用。不易燃烧完全的样品,可提高充氧压力至 3.2 MPa,或用擦镜纸包裹好并用手压紧,然后放入燃烧皿中。
- 4.5.1.2 装配好点火丝和燃烧皿,氧弹内加入 10 mL 硝酸溶液(4.2.5),小心拧紧氧弹盖后向氧弹中缓缓充入氧气,直至压力达到 2.8 MPa~3.0 MPa,达到压力后持续充氧时间不少于 15 s;如充氧压力超过 3.2 MPa,停止试验,放气后重新充氧至 3.2 MPa 以下。当钢瓶中氧气压力降至 5.0 MPa 以下时,充氧时间应酌情延长,当压力降至 4.0 MPa 以下时,应更换新的钢瓶氧气。

4.5.1.3 把氧弹放入水中检查气密性,如氧弹中无气泡漏出,则表明气密性良好;如有气泡出现,则表明漏气,应找出原因,加以纠正,重新充氧。然后把氧弹放入氧弹燃烧装置中,进行点火燃烧(点火后 20 s 内不要把身体的任何部位伸到氧弹燃烧装置上方)。燃烧结束待氧弹冷却后,均匀放气,整个放气过程不少于 2 min。

4.5.1.4 用水冲洗氧弹内各部分及放气阀、点火电极、燃烧皿内外和燃烧残渣(若有炭黑存在,试验应作废),把全部洗液转移到 100 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 高锰酸钾溶液(4.2.8),摇匀,确保溶液 5 min 内不褪色(若褪色,应补加适量高锰酸钾溶液),再缓慢滴加盐酸羟胺溶液(4.2.9)同时摇动容量瓶,直至高锰酸钾颜色恰好褪去,加入 2 mL 硝酸(4.2.3)后用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.2 样品空白溶液的制备

除不加煤样外,制备方法同 4.5.1。

4.5.3 标准系列溶液的制备

取 6 个 100 mL 容量瓶,分别加入汞标准工作溶液(4.2.13)0 mL、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL 后加入适量水,加入 3 mL 硝酸(4.2.3)和 0.5 mL 高锰酸钾溶液(4.2.8),摇匀后缓慢滴加盐酸羟胺溶液(4.2.9)同时摇动容量瓶,直至高锰酸钾颜色恰好褪去,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.4 荧光强度测定

4.5.4.1 仪器准备

同 3.5.4.1。

4.5.4.2 原子荧光光谱仪工作参数确定

同 3.5.4.2。

4.5.4.3 氢化物发生工作条件的确定

以硝酸溶液(4.2.4)为载液,硼氢化钠溶液(4.2.7)为还原剂,根据仪器说明书合理确定试液、载液和还原剂的进液量。

4.5.4.4 荧光强度测定

按确定的仪器工作条件,测定标准系列溶液(4.5.3)中汞的荧光强度。

4.5.4.5 工作曲线的绘制

以标准系列溶液(4.5.3)中汞的质量(μg)为横坐标,相应的荧光强度为纵坐标,绘制工作曲线。

4.5.4.6 样品溶液的测定

按选择的仪器工作条件,依照 4.5.4.1~4.5.4.4 所述步骤分别对样品溶液(4.5.1)和样品空白溶液(4.5.2)进行测定。从工作曲线(4.5.4.5)中查出样品溶液和样品空白溶液中汞的质量。

4.6 结果计算和表述

4.6.1 结果计算

空气干燥基煤样中汞的含量按式(3)计算:

$$w(\text{Hg}_{\text{ad}}) = \frac{m(\text{Hg}) - m_0(\text{Hg})}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$w(\text{Hg}_{\text{ad}})$ ——空气干燥基煤样中汞的含量，单位为微克每克(μg/g)；

$m(\text{Hg})$ ——从工作曲线上查得样品溶液中汞的质量，单位为微克(μg)；

$m_0(\text{Hg})$ ——从工作曲线上查得样品空白溶液中汞的质量，单位为微克(μg)；

m ——空气干燥基煤样质量，单位为克(g)。

4.6.2 结果表述

计算结果按 GB/T 483 规定的数值修约规则修约至小数点后三位。

4.7 精密度

煤中汞含量测定结果的精密度见表 3。

表 3 煤中汞测定结果的精密度

汞含量 $w(\text{Hg})/(\mu\text{g/g})$	重复性限 $(\text{Hg}_{\text{ad}})/(\mu\text{g/g})$	再现性限 $(\text{Hg}_{\text{d}})/(\mu\text{g/g})$
	0.040	0.140
注：确定方法精密度协同试验所用煤样的汞含量 $w(\text{Hg}_{\text{d}})$ 范围为 0.047 μg/g~0.600 μg/g。		

5 试验报告

- 试验报告至少应包括下列信息：
- 试样编号；
 - 依据标准编号；
 - 试验结果；
 - 与标准的偏离；
 - 试验中观察到的异常现象；
 - 试验日期。
-