

分析测试

现代仪器分析方法在煤中汞测定中的应用

赵雪莲, 郭兴明, 李童颜, 李玉平, 张 畅
(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:随着社会经济的快速发展,现代仪器分析方法越来越趋于快速、简便、灵敏。煤燃烧释放的汞是大气污染的重要来源,且易挥发,因此选择合适的测定技术对研究煤燃烧过程中汞的转化机理至关重要。针对煤样测汞常用预处理方法进行简单描述,并对测汞方法:原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、ICP-MS、ICP-AES和AMA254汞分析仪的仪器分析方法的原理及特点进行综述,比较了各自的优缺点,为研究人员测汞选择合适的测定方法提供了依据。

关键词:仪器分析方法;煤;汞含量

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)08-0087-06

Application of modern instrument analytical method in determination of mercury in coal

ZHAO Xue-lian, GUO Xing-ming, LI Tong-yan, LI Yu-ping, ZHANG Yang

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing University of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: With the rapid development of social economy, modern instrument analytical method becomes even fast, simple and sensitive. Mercury released from coal-combustion is an important source of air pollution and is volatile. So it's essential to select the appropriate determination techniques for study of mercury's transformation mechanism in coal combustion process. It is described about the pretreatment and determination methods for mercury in coal. Atomic absorption spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, ICP-MS, ICP-AES and AMA254 mercury analyzer are common methods for mercury determination, and their principles and characteristics are discussed. Also this paper compares their advantages and disadvantages and provides basis for researchers to find the appropriate methods for determination of mercury.

Key words: instrument analytical method; coal; mercury

在世界范围内,煤炭资源是最为丰富的化石燃料,这一条件奠定了煤炭资源在能源结构中的重要地位。我国煤炭资源在能源结构中占很大比例。汞是煤中有害痕量元素^[1]之一,且易挥发,煤燃烧过程中释放的汞是大气中汞污染的重要来源^[2]。据估计^[3]煤燃烧过程中79%~87%的汞随烟气释放到大气中,可能对环境 and 人体健康产生潜在危害。要对煤燃烧过程中汞释放、迁移及转化过程的机制进行系统、深入的研究,首先需要准确检测其含量的实验方法。随着技术的不断进步和仪器性能的不断提高,越来越多的分析仪器测试范围被拓展并广泛地应用于煤中汞的研究中,获得了较好的效果。本文将对可用于煤中汞测试的主要现代仪器分析方法的特性进行综合评述。

1 煤样预处理方法

由于目前大部分仪器设备分析的物质都是溶液或液体,因此用适当的方法处理煤样,使煤中汞化合物定量地分离转换成某种成分简单、空白值低的可溶

性汞离子样品溶液是煤中汞测定的关键步骤。

测汞采用的煤样预处理方法有湿式消解法、氧瓶燃烧法、干灰化法、微波消解法等^[4-5]。由于汞易挥发,采用干灰化法易造成元素损失影响测定结果的准确度,故应用较少,目前应用较多的是湿式消解法和微波消解法,氧瓶燃烧法是最新采用的一种技术。

(1) 湿式消解法

传统的湿法消化法^[6-8],利用浓无机酸和强氧化剂来消解处理样品,是实验室常用的方法。目前常用的消解体系为 $V_2O_5-HNO_3-H_2SO_4-H_2O_2$ 。黄卓尔^[8]等比较了硝酸/盐酸、硝酸/硫酸/高氯酸和硝酸/硫酸/五氧化二钒3种消化体系处理煤样品测定总汞的效果,发现硝酸/盐酸消解法用于处理煤样有总汞溶出率高、酸耗量少、消化时间短等优点。

但该法操作费时费力^[9],空白值高,试剂用量大;由于在高温下消解导致挥发性元素易损失,且易引入外来污染物,样品消解不彻底,总汞分析结果往往偏低。

收稿日期:2010-05-14

作者简介:赵雪莲(1982-),女,硕士,从事燃煤污染物排放机理研究,010-68916599, zxliao0312@126.com;郭兴明(1973-),男,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为大气污染控制、能源与环境。

(2) 微波消解法

微波消解是近几年新出现的样品制备手段^[10-12],其原理是在试样中加入适量的酸,在微波作用下,分子产生高速的碰撞和摩擦而产生高热,使酸的氧化及活性增强,从而使样品在短暂的时间内被消解,使汞以离子的状态存在于试液中^[6]。其特点是消耗试剂量少,溶解样品速度快,空白值低,避免了微量元素挥发损失及样品被污染等问题^[13-14],提高了分析的准确性。经研究人员验证^[15],微波消解时, $V_2O_5-HNO_3-H_2SO_4-H_2O_2$ 体系消解效果最好,与国家标准消解方法(湿式消解法)测定结果基本一致。但该法样品处理量较少(如0.1~0.2 g),批量处理样品数量有限,而且仪器费用较高,但此法操作时间短,为大量处理样品提供了条件。

(3) 氧瓶燃烧法

除上述2种常用方法外,氧瓶燃烧法是一种较新的预处理方法。该法以 WO_3 等为催化剂,Sn为助催化剂,与煤样混合置于无灰滤纸上在加有氧气和 $KMnO_4$ 溶液的氧瓶内燃烧,燃烧释放的汞被 $KMnO_4$ 溶液吸收,多余 $KMnO_4$ 用 NH_3OHCl 去除^[16]。该法具有设备成本低、操作简便等优点^[3,17]。但同样存在样品处理量少的缺点。

样品消解的方法各有各的优点,同时也存在缺陷。根据文献报道以及笔者试验,微波消解是比较理想的预处理方法,分析准确是试验成功的必要条件。

2 原子吸收光谱法

原子吸收光谱是早期用于测定煤中元素含量的方法之一,基本原理是将样品中元素原子化,处于激发态的不同种类的气态原子将对白光产生不同的吸收,通过分光光度计可以定量地测定这种吸收,并通过与标准样品比较而定量地得到被测物质的含量。该法主要优点是仪器比较成熟,设备成本和分析成本较低,操作简单。目前常用的测汞方法主要有以下几种。

2.1 流动注射-氢化物发生-原子吸收法

由于原子吸收法测汞灵敏度低,准确度和精密度也较低,目前很少采用。但将流动注射氢化物发生技术与原子吸收联用,使汞与基体分离并得到富集,汞的氢化物得到更好的原子化,从而获得了很低的检出限和很高的灵敏度,且进样效率高,分析速度快,取得了不错的效果。流动注射氢化物发生技术结合了连续流动和断续流动进样的特点,通过程序

控制蠕动泵,将还原剂 $NaBH_4$ 溶液和载液HCl注入反应器,样品溶液吸入后储存在取样环中,待清洗完成后,再将样品溶液注入反应器发生反应,然后通过载气将生成的汞的氢化物送入石英原子化器进行测定。

该测定方法的主要影响因素有 $NaBH_4$ 的浓度、HCl浓度、NaOH浓度、积分时间等,它们对吸收信号都有不同程度的影响。 $NaBH_4$ 浓度过低,反应慢,信号弱;浓度过高,产生过量氢气容易稀释基态原子浓度,造成灵敏度降低。若HCl浓度较高,将产生大量水蒸气,进入管易影响测定的重复性。 $NaBH_4$ 为强还原剂,在空气中放置不稳定,需加入NaOH作为稳定剂,NaOH浓度对Hg的信号影响较大。一般吸收信号随积分时间加大,但积分时间必然延长测定时间,增加干扰的可能性。

皮中原^[18]采用该法测定煤中的汞,结果表明, $NaBH_4$ 质量分数在0.05%处信号最大;HCl体积分数在5%,NaOH质量分数在0.005%最合适;积分时间在15.0~18.0 s之间,延迟时间2.0 s后信号稳定。Hg易对下一次测定存在记忆效应。而该方法测定高含量Hg时,不吸入样品溶液直接测定吸收信号,可以忽略Hg的记忆效应;且其他离子基本无干扰;精密度高,其相对标准偏差为1.92%~8.60%;准确度高,回收率为94.37%~105.26%,令人满意;检出限为0.12 ng/mL,与冷原子吸收法基本相同。总体来说,该法具有较高灵敏度和较低检出限、操作简便、基体干扰少等优点。

2.2 冷原子吸收法

冷原子吸收法是专门分析汞的一种方法^[19-20],也是目前分析汞的最好方法。不同元素有着不同的原子化温度,绝大多数元素在高温下才能原子化,而汞例外。这种方法是基于汞在常温下有很高的蒸气压,并且极易从化合物中还原成金属的特点,利用氯化亚锡将二价汞还原为金属汞蒸气,并与银或金形成银汞齐或金汞齐,最后用载气导入吸收池,在253.7 nm波长下进行原子吸收测定。与上述原子吸收法不同之处为该法原子化对象为汞蒸气。

共存元素的干扰主要为液相干扰^[4,21],即溶液组分引起的化学干扰,影响汞蒸气发生速率和产生量,因此要选择合适的介质酸和还原剂。15%的氯化亚锡足以将二价汞还原为零价汞,无需加入其他还原剂。二价汞的强络合基团主要是含低价硫或巯基的化合物,因此在样品消解过程中只要将样品有机物的低价硫基团或巯基完全破坏,则可消除有机

物对氯化亚锡还原二价汞的干扰,也不会影响汞的吹脱过程。

该法精密度较高,相对标准偏差 4.8%,检出限为 0.13 ng/mL,回收率 86%~115%;但该法测定时定量加入还原剂(SnCl_2),不能有效控制汞蒸气发生的速率和产生量,人为因素影响较大。相对于流动注射-氢化物发生-原子吸收法所用设备较少,流程简单,影响因素较少。

3 原子荧光光谱法

原子荧光光谱的仪器结构和原理与原子吸收相似,不同的是它通过检测原子所释放出的荧光而获得元素的浓度。因此相对原子吸收光谱法具有灵敏度高、检测限低的优点。

3.1 氢化物发生-原子荧光光谱法

在酸性条件下,加入硫脲再加入 NaBH_4 或 KBH_4 使样品溶液还原生成汞的氢化物,由氩气载入石英原子化器中分解为原子态汞,在特制汞空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光,其荧光强度在固定条件下与被测液中的汞浓度成正比,与标准系列比较定量。

由于灯电流、光电倍增管负高压、载气与屏蔽气流量、原子化器的高度与温度、 NaBH_4 与硫脲溶液浓度等与分析灵敏度有关,通过优化试验选择的最佳分析条件见表 1^[22]。

表 1 氢化物发生-原子荧光光谱法测汞的最佳分析条件

项目	测定条件	项目	测定条件
灯电流/mA	30	负高压/V	300
NaBH_4 溶液/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1.5	硫脲溶液质量分数/%	5
原子化器高度/mm	8.0	载气流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	400
原子化器温度/ $^{\circ}\text{C}$	200	屏蔽器流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	900

在上述因素中灯电流与光电倍增管负高压的变化对测定灵敏度影响最明显,增大灯电流与增加负高压,均可增强测定灵敏度,但噪声干扰也同时增加,致使测定的荧光值也大大增加甚至超限。所以考虑到灯寿命与仪器信噪比,当灵敏度可以满足要求时应尽可能采用较低的灯电流与负高压。如 2.2 所述,还原剂 NaBH_4 和 NaOH 对汞的测定也有一定影响。

研究人员^[14,22-24]采用微波消解原子荧光光谱法测汞,得出检出限为 0.026~0.0453 ng/mL;精密度较高,相对标准偏差为 1.0%~9.66%;准确度高,加标回收率为 96.4%~101.3%。

3.2 冷原子荧光光谱法

冷原子荧光光谱法同冷原子吸收法,在常温下采用过量的氯化亚锡与样品溶液中的氯化汞充分反应,生成的汞蒸汽在载气(氩气)的带动下进入原子化器接受由低压汞灯发出波长为 253.7 nm 的激发光照射,基态汞原子被激发到高能态后返回到基态时辐射出共振荧光。当汞浓度很低时,荧光强度与汞浓度呈良好的线性关系,与标准系列比较,计算出试样中汞的含量。

采用冷原子荧光光谱法测汞,主要影响因素有载气和屏蔽气流量和光电倍增管负高压。氦气对荧光有一定的猝灭作用,采用氩气作气源比用氦气时仪器灵敏度要高得多,因此大多采用氩气作为载气和屏蔽气。载气流量对汞测定的灵敏度有较大的影响,流量过大会冲稀汞原子蒸汽并使其在光路上停留时间较短,使灵敏度降低;而流量过小则难以迅速将汞蒸汽带入汞吸收池,同样降低灵敏度。研究表明^[25],载气流量在 60 mL/min 为最佳。与原子荧光法相同,光电倍增管负高压对仪器的灵敏度和稳定性的影响也很大。当然,负高压也不能过低,否则灵敏度太低,实验表明负高压在 350 V 比较合适。

该法检出限为 0.03 ng/mL;精密度相对较高,相对标准偏差为 4.6%左右;简便快速;在煤样正常离子浓度情况下,干扰因素少。相对于原子荧光法,同样流程简单,设备较少。

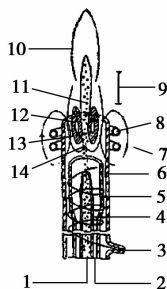
4 电感耦合等离子体法

电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma,简称为 ICP)技术因测量组分种类多、速度快等优点而被广泛使用,但因成本相对较高,也在一定程度上受到限制。目前常用的电感耦合等离子体技术有电感耦合等离子质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,简称为 ICP-MS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,简称为 ICP-AES)。研究人员将 ICP-MS/AES 与其他进样技术联用取得了不错的测试效果,如 Boulyga 等^[9]将同位素稀释、激光剥蚀与 ICP-MS 联用,Resano 等^[25]将同位素稀释、电热蒸发与 ICP-MS 联用,也有研究人员将同位素稀释与 ICP-MS 联用^[19,26]。同位素稀释法能够克服 ICP-MS 测量中同位素干扰的缺点,同时能够解决一些引起误差的问题,如被测物损失、空白控制等,从而提高了测试方法的准确度和灵敏度。而电热蒸发进样技术^[27-29]无需消解,可直接分析

固体试样,避免待测物污染和损失。

4.1 电感耦合等离子体

ICP光源一般由三部分组成:高频发生器、等离子炬管和雾化器。等离子炬管是一个三层同心石英玻璃管,外层通入冷却气,中层气流起维持等离子体的作用,内层以载气输入试样气溶胶,试样多为溶液。当高频发生器与围绕在等离子炬管外的负载铜管线圈(以水冷却)接通时,高频电流流过线圈,并在炬管的轴线方向上形成一个高频磁场。此时,向炬管内通入冷却气和辅助气,并用感应线圈火花放电“引燃”,则气体触发产生电离粒子,当这些带电粒子达到足够的导电率时,就会产生一股垂直于管轴方向的环形涡电流。这股几百安培的感应电流瞬间就将气体加热到近万度的高温,并在管口形成一个火炬状的稳定的等离子体,ICP装置原理和放电形状示意图如图1。



1—内气流;2—中气流(辅助气);3—外气流(等离子气);
4—内管;5—中间管;6—外管;7—磁场;8—感应线圈;
9—标准分析区;10—尾焰;11—初辐射区(IRZ);
12—环形外区(感应区);13—轴向通道;14—预热区(PHZ)

图1 ICP装置原理和放电形状示意图^[30]

4.2 电感耦合等离子体质谱法

等离子体质谱法(ICP-MS)^[31-32],是电感耦合等离子系统中应用较多的技术。该技术是以电感耦合等离子体为离子源,以质谱仪进行检测的多元素分析技术。被分析样品通常以水溶液的气溶胶形式引入氩气流中,然后进入由射频能量激发的处于大气压下的氩等离子体中心区,等离子体的高温使样品去溶剂化、汽化解离和电离。部分等离子体经过不同的压力区进入真空系统,在真空系统内,正离子被收集并按照其质荷比分离。检测器将离子转换成电子脉冲,然后由积分测量线路计数。电子脉冲的大小与样品中分析离子的浓度有关。通过与已知的标准或参考物质比较,实现未知样品的痕量元素定量分析。

元素测试的选择性高,灵敏度高,检测限低,汞

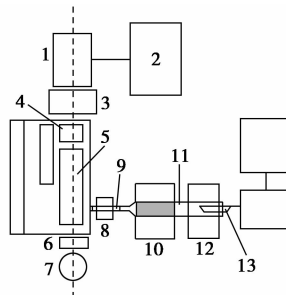
为0.001 ng/mL^[19]。但仪器成本和维护费用昂贵,分析物信号对等离子体喷射流的变化比较敏感,也对等离子体的射频能量敏感;具有同位素干扰的影响。

4.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法

ICP-AES是一种新型分析技术,它使用射频电磁场中由氩气放电而产生的高温(5 000 K)等离子体作为激发光源,特殊的高温可以确保样品中元素的原子被高效率地激发,根据其外层电子辐射跃迁所发射的特征辐射能(不同的光谱),来研究物质化学组成的一种方法。该法相对于AES提高了分析的精密度和检测限;相对ICP-MS,检测限较差。但该法设备成本和分析成本低、分析速度快、重现性好、基体干扰小、线性范围宽(5~6个数量级)等^[12,33-34]。

5 AMA254 汞分析仪

该仪器通过自动进样器将煤样导入仪器中,在氧气流的负载下,煤样样品被干燥,继而被加热分解;热分解后的产物进入催化管催化还原,汞被还原成汞原子,汞蒸汽被齐化管收集进行完全金汞齐反应,随后高温解析;最后在吸收池内于253.65 nm波长处用原子吸收光谱仪和硅树脂紫外二极管测定样品中的汞含量。仪器操作流程见图2。



1—检测器;2—计算机;3—干扰滤波器;4—长吸收池;
5—短吸收池;6—快门;7—汞灯;8—释放炉;9—齐化管;
10—催化炉;11—催化管;12—分解炉;13—样品舟

图2 AMA254流程图

AMA254汞分析仪的测量范围为0~600 ng。仪器有2个吸收池,分别为长池和短池。图3表示

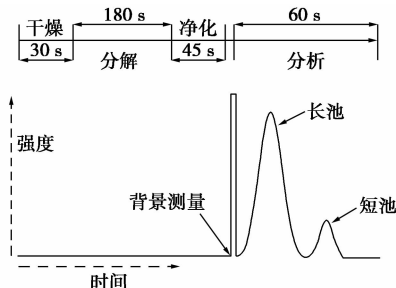


图3 典型峰值图

了分析过程中的典型峰值,根据峰的高度选择标准曲线。第1个峰值表示长池中汞的绝对含量,质量范围为0~35 ng;第2个峰值表示短池中汞的绝对含量,质量范围为35~600 ng。

汞绝对含量在0~35 ng范围内,汞含量与仪器信号值有良好的线性关系。样品的最低检出限为0.02 ng/g,且该方法的准确度很高。何灿等^[35]用煤飞灰标准样品检验该方法的准确度,测定值与标准值符合得很好(见表2),加标回收率为92%~108%,如表3。

表2 AMA254汞分析仪标准样品测定结果 10^{-6}

样品名称	编号	标准值	测定值	测定结果	相对标准偏差/% RSD	
煤飞灰中的微量元素	NIST1633b	0.141 ± 0.019	0.141	0.1423	0.1415	0.42
		0.1414	0.1411			
		0.1422	0.141			

表3 AMA254汞分析仪加标回收率结果 ng

基底	含量	加入量	回收量	回收率/%
空白滤膜	0.23	14.1	15.243	106
		7.0	6.947	96
		3.5	3.458	92
煤	12.97	7.0	19.664	92
		10.0	22.769	98
		14.1	28.198	108

AMA254汞分析仪最大的优点就是无需进行样品消解,可直接测定,避免了前处理引起的汞损失,省时省力,整个分析时间约5 min,大大缩短了分析周期,操作简单,灵敏度高,准确高,还减少试样被污染的可能性。

6 结语与展望

综上所述,目前测汞的方法很多,每种方法都有各自的优缺点,研究人员可根据自己实验情况选择合适的方法进行测定。

采用原子吸收法、原子荧光法、ICP-MS测定煤样中的汞时都需要消解,而煤样消解效果的好坏直接影响测定的准确度,因此采用这几种方法进行测定时要选择合适的消解方法。而目前研究者已将电热蒸发进样技术与ICP-MS联用,可直接进样,省去消解过程。AMA254汞分析仪测汞无需消解,直接

进样,省时省力,避免了消解效果带来的影响。原子吸收法检出限最高,ICP-MS检出限最低。在考虑了测试方法的操作性与准确性后,由于各实验室条件不同,成本也是不容忽视的。冷原子吸收技术是比较成熟的汞测试方法,设备成本和分析成本较低;ICP-MS也是测汞较好的技术,但成本高。因此,测定煤样中的汞要结合测试技术的利弊以及自身实验室条件选择测试技术。在资金不足的情况下可以考虑使用冷原子吸收法测汞;若资金充足,采用ICP-MS和AMA254汞分析仪无疑是最佳的选择。

随着社会经济技术的发展以及人们对煤化工领域研究的深入,快速、简便、灵敏的仪器分析方法已成为研究人员必不可少的研究手段。对样品的预处理方法是确保分析可靠的关键,因此寻找一种可以快速、高效、完全、简便的煤样处理方法,一直是分析人员的重要课题;研究降低或消除干扰的方法是另一个很有价值的研究领域,对于提高现有技术的准确度具有重要的意义。但由于对样品预处理不但耗时耗力,且对测试结果有很大影响,人们迫切要求无需预处理的测试技术,因此研究方便快捷的直接固体进样测试技术并进一步改善仪器自动化程度和降低检出限是今后发展的重要方向,也是未来测试技术的发展趋势。

参考文献

- [1] Geng W, Nakajima T, Takanashi H, et al. Determination of mercury in ash and soil samples by oxygen flask combustion method-Cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 325-330.
- [2] Krishna M V B, Ranjit M, Karunasagar D, et al. A rapid ultrasound assisted thiourea extraction method for the determination of inorganic and methyl mercury in biological and environmental samples by CVAAS [J]. *Talanta*, 2005, 67(1): 70-80.
- [3] Finkelman R B, Akers D J. Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle [J]. *Fuel*, 1999, 78(1): 47-54.
- [4] 皮克原, 张内芮. 氧弹分解-冷原子吸收法测定煤中汞 [J]. *洁净煤技术*, 1999, 5(3): 39-42.
- [5] Iwashita A, Tanamachi S, Nakajima T, et al. Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of mercury [J]. *Fuel*, 2004, 83(6): 631-638.
- [6] 马萱. 测定重金属元素含量的样品预处理方法 [J]. *牙膏工业*, 2006, (3): 59-60.
- [7] 杨婷. 两种典型煤中汞及矿物质之间相关性实验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [8] 黄卓尔, 余斌. 王水消化冷原子吸收法测定煤和土壤底质中汞 [J]. *广州环境科学*, 2004, 19(1): 23-24.
- [9] Boulyga S F, Heilmann J, Prohaska T, et al. Development of an ac-

- curate, sensitive, and robust isotope dilution laser ablation ICP-MS method for simultaneous multi-element analysis (chlorine, sulfur, and heavy metals) in coal samples[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389: 697 - 706.
- [10] 陈莉月, 徐文强. 密闭微波溶样方法进展[J]. *分析仪器*, 1997, 10(4): 12 - 13.
- [11] 周勇义, 古学新, 范国强, 等. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. *冶金分析*, 2004, 24(2): 30 - 36.
- [12] Iwashita A, Nakajima T, Takanashi H, *et al.* Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2007, 71(1): 251 - 257.
- [13] Pantuzzo F L, Silva J C J, Ciminelli V S T. A fast and accurate microwave-assisted digestion method for arsenic determination in complex mining residues by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1636 - 1638.
- [14] Demirel S, Tuzen M, Saracoglu S, *et al.* Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 152(3): 1020 - 1026.
- [15] 郭欣, 贾小红, 郑楚光, 等. 采用微波消解原子荧光光谱法测定煤中的汞[J]. *华中科技大学学报*, 2003, 31(11): 66 - 68.
- [16] 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, 8(4/5): 559 - 564.
- [17] Geng W H, Nakajima T, Takanashi H, *et al.* Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst[J]. *Fuel*, 2007, 86(5/6): 715 - 721.
- [18] 皮中原. 流动注射氢化物发生-原子吸收法测煤中汞[J]. *煤炭技术*, 2005, (2/3): 53 - 55.
- [19] Depoi F S, Pozebon D, Kalkreuth W D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(3): 227 - 236.
- [20] Goodarzi F, Huggins F E, Sanei H. Assessment of elements, speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(1): 1 - 12.
- [21] Long S E, Kelly W R. Determination of Mercury in Coal by Isotope Dilution Cold-Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(7): 1477 - 1483.
- [22] 刘林, 陆彦彬. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定土壤中微量砷和汞[J]. *农业环境与发展*, 2006, (5): 74 - 75.
- [23] 刘耀华. 微波消解-原子荧光法测定茶叶中的微量汞和砷[J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(3): 141 - 142, 191.
- [24] 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.
- [25] Resano M, Gelaude I, Dams R, *et al.* Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of Hg in different materials using isotope dilution with a gaseous phase for calibration[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(3): 319 - 326.
- [26] Kelly W R, Long S E, Mann J L. Determination of mercury in SRM crude oils and refined products by isotope dilution cold vapor ICP-MS using closed-system combustion[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, 376(5): 753 - 758.
- [27] Moreda-Pineiro J, Lopez-Mahia P, Muniategui-Lorenzo S. Direct As, Bi, Ge, Hg and Se(IV) cold vapor/hydride generation from coal fly ash slurry samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57(5): 883 - 89.
- [28] Moreda-Pineiro J, Lopez-Mahia P, Muniategui-Lorenzo S, *et al.* Direct mercury determination in aqueous slurries of environmental and biological samples by cold vapour generation-electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 460(1): 111 - 122.
- [29] 李胜清. 电热蒸发原子光谱质谱联用技术及雍童分析[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- [30] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [31] Llorente I, Gmez M, Cmara C. Improvement of selenium determination in water by inductively coupled plasma mass spectrometry through use of organic compounds as matrix modifiers[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1997, 52(12): 1825 - 1838.
- [32] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社.
- [33] 温存. 氧燃烧方式下矿物质与痕量元素蒸发的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [34] 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [35] 何灿, 高良敏, 汪桂林, 等. AMA254 汞分析仪测定颗粒物中痕量总汞的研究[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(4): 26 - 29. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网(www.distillation.net.cn)是由中国化工信息中心主办,服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容;设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站,2010年6月前注册成功的会员将在2010年免费浏览全部网站内容!联系方式:010-64444095;distillation@cheminfo.gov.cn。