

进出口煤炭中砷元素检测标准方法浅析

丁艳

(中华人民共和国锦州海关,辽宁 锦州 121000)

摘要:介绍进口煤炭中砷检测的3种基本方法,并从试验原理、测试步骤、运行成本及结果准确度和精密度等方面对各检测方法的优缺点进行探讨,为实验室选择方法提供一定借鉴。

关键词:进出口煤炭;煤中砷;能源

中图分类号:TQ 533

文献标志码:B

文章编号:1674-1951(2018)12-0053-03

0 引言

煤炭是我国最重要的能源燃料,约占我国目前能源消费总量的70%。在煤炭开采、运输、洗选和燃烧等过程中都会产生砷,砷进入环境中,经过不断循环和富集,会对生态环境和人体健康造成严重的危害^[1-2]。现在砷污染越来越引起人们的重视,已成为一个公共环境卫生问题^[3]。随着进口煤炭量的增加,国家已经针对进口煤炭下发《商品煤质量管理暂行办法》,明确规定有害元素砷的限量指标不超过80 mg/kg。因此,研究进口煤炭中砷含量的检测方法,对科学评估进口煤炭中砷的迁入风险和保护环境安全具有重要意义^[4]。

目前,国内实验室通常采用的标准检测方法有砷钼蓝比色法、X射线荧光光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法等^[5-8]。根据原秦皇岛出入境检验检疫局2017年煤炭有害元素能力验证报告,GB/T 3058—2008《煤中砷的测定方法》(以下简称GB/T 3058—2008)砷钼蓝法、SN/T 2697—2010《进出口煤炭中硫、磷、砷和氯的测定 X射线荧光光谱法》(以下简称SN/T 2697—2010)X荧光光谱法和SN/T 3521—2013《进口煤炭中砷、汞含量的同时测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》(以下简称SN/T 3521—2013)原子荧光光谱法3种方法分别占据的比例为53%,14%,25%。其他检测方法如SN/T 2721—2010(进出口矿产品)原子荧光法、SN/T 2263—2009等离子体法和SN/T 4369—2015等离质谱法,在检验进口煤炭砷中并不常用^[9]。此篇综述主要针对原质检总局推荐的3个标准进行分析比较。

1 实验原理分析

1.1 仲裁法

GB/T 3058—2008为煤中砷检测的仲裁方法,此方法中将煤样与艾氏卡试剂混合按以下程序灼烧:室温→500℃(1h)→800℃(3h)用盐酸溶解灼烧物,加入还原剂,将五价砷还原为三价砷,加入锌粒生成的氢气形成氢化砷气体,被碘溶液吸收氧化成砷酸。加入钼酸铵-硫酸胂溶液生成砷钼蓝,用分光光度计检测。

1.2 出入境检验检疫行业标准

在SN/T 2697—2010中,将煤样与微晶纤维素研磨混匀后压片,测量待测元素X射线荧光强度。根据待测元素强度与含量之间的定量关系,计算出待测元素含量。

在SN/T 3521—2013中将煤样经微波消解后,在稀硝酸介质中的五价砷。用硫脲-抗坏血酸还原为三价砷,用硼氢化钾作为还原剂,砷转变为氢化砷气体,于原子荧光光谱仪上检测荧光强度。根据待测元素强度与含量之间的定量关系,计算出待测元素含量。

2 方法评价

GB/T 3058—2008方法为原质检总局和国家标准化管理委员会规定的煤炭中砷检测的仲裁法。样品前处理采用艾氏卡灼烧,可以将煤中的硫分转化为硫酸钠和硫酸镁,在煤中砷测定过程中排除了硫的干扰,保证测定的准确性,同时将砷化物转化为可溶于酸的砷酸钠和砷酸镁^[10]。此检测方法中唯一的大型检测设备是可见分光光度计,国内价格一般在1万~2万元,仪器购置成本比较低。

但是此法所用化学试剂和材料多达20种,且其中还包括氯化亚锡、硫酸胂、钼酸铵等有毒试剂,整个试验流程包含艾氏卡灼烧、酸溶、还原、砷钼蓝显

色,最后上机检测和数据处理。经典的砷钼蓝分光光度法操作步骤繁多,时间较长,每一步都与测定结果紧密相关,任何细微的操作失误都会使测定结果产生一定的误差,测量不确定度较大^[8]。

SN/T 2697—2010 方法所需试剂和材料二氧化硅、氯化钠、硼酸、微晶纤维素和氩甲烷混合气共计 5 种,所需试剂很少。样品前处理为加入微晶纤维素后与煤样研磨混匀后,用压片机制成表面光滑无裂缝的试样片,上 X 荧光光谱仪检测,整个操作步骤较少,整个检测所需时间非常短。此方法还可以同时检测国家制定的《商品煤质量管理暂行办法》中规定其他有害元素硫、磷和氯,提高检测效率。

此方法的缺点:在黏结剂的选择和试样与微晶纤维素的比需要化验员有丰富的经验,否则试样片易碎易裂;市场上没有砷、硫、氯和磷的混合标准物质,需要自制混标。X 荧光光谱仪设备价格过百万元,仪器购置成本较高。

SN/T 3521—2013 方法具有消解速度快,分解完全,测定结果准确、快速,检出限低,重复性好等特点,尤其是检测时间大大缩短,具有较好的实用性和可操作性,可以实现砷汞同测。

但是消解效果很重要,对于部分难溶无烟煤样品,消解效果不理想。加入氢氟酸后,需使用塑料容量瓶,上机前还需要赶氢氟酸^[11]。

3 不同方法的精度比较

以国家制定的《商品煤质量管理暂行办法》中有害元素砷的限量指标 80 mg/kg 为例:由表 1 可知,GB/T 3058—2008 方法检测精度 $r = 10 \text{ mg/kg}$,再限性 $R = 20 \text{ mg/kg}$;SN/T 2697—2010 方法检测精度 $r = 8 \text{ mg/kg}$;SN/T 3521—2013 方法检测精度 $r = 2 \text{ mg/kg}$,再限性 $R = 4 \text{ mg/kg}$ 。SN/T 3521—2013 方法精度最高,而 GB/T 3058—2008 和 SN/T 2697—2010 方法精度上面没有明显差别。

表 1 砷不同检测方法精度^[12-14]

检测方法	精度/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
	$w(\text{As})$	r	R
GB/T 3058—2008	<6	1	2
	6 ~ 20	2	3
	20 ~ 60	3	4
	>60	10	20
SN/T 2697—2010	相对重复限性 10%		
SN/T 3521—2013	$\lg r = 0.6112 \lg m - 0.811$		
	$\lg R = 0.7797 \lg m - 0.834$		

4 方法不确定度评价

原秦皇岛出入境检验检疫局煤炭检测技术中心组织编号为 CITC 2017 - C 煤炭有害元素能力验证,各个实验室检测结果见表 2。

本文对各个检测方法的准确度和精度分析,

表 2 不同实验室砷测试结果和统计数据^[9]

代码	测试方法	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Z 比分数	代码	测试方法	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Z 比分数
2	SN/T 2697—2010	16	0.00	79	SN/T 3521—2013	17	1.00
7	SN/T 2697—2010	42	26.00	82	GB/T3058—2008	16	0.00
8	SN/T 2721—2010	16	0.00	84	SN/T 2697—2010	16	0.00
12	—	15	-1.00	87	GB/T 3058—2008	20	4.00
13	—	16	0.00	88	GB/T3058—2008	16	0.00
15	SN/T 3521—2013	16	0.00	92	GB/T 3058—2008	16	0.00
23	GB/T 3058—2008	16	0.00	95	SN/T 2697—2010	60	44.00
35	GB/T 3058—2008	16	0.00	96	SN/T 3521—2013	17	1.00
38	SN/T 3521—2013	16	0.00	99	GB/T 3058—2008	14	-2.00
43	SN/T 3521—2013	17	0.90	103	GB/T 3058—2008	15	-1.00
44	GB/T 3058—2008	16	0.00	104	SN/T 2697—2010	60	44.00
45	GB/T 3058—2008	19	3.00	109	SN/T 3521—2013	16	0.00
48	GB/T 3058—2008	16	0.00	111	SN/T 3521—2013	16	0.00
49	GB/T 3058—2008	16	0.00	115	GB/T 3058—2008	16	0.00
50	GB/T 3058—2008	16	0.00	117	GB/T 3058—2008	15	-1.00
69	GB/T 3058—2008	14	-2.00	118	GB/T 3058—2008	18	2.00
70	SN/T 3521—2013	18	2.00	146	GB/T 3058—2008	17	1.00
75	GB/T 3058—2008	15	-1.00	147	SN/T 3521—2013	17	1.00

注:Z 比分数为实验室测试结果减去中位值与标准偏差(NIQR)的比值;结果个数为 36,最小值为 14,最大值为 60,极差为 46,中位值为 16。

采用稳健统计技术中的四分位数稳健统计法,中位值作为指定值,则不易受到极端值的影响,使用中位值和标准化四分位距(NIQR)分别代替算术平均值和标准偏差作为总体特性的估计,下文的有关统计方法及计算参见 CNAS - GL02—2014《能力验证结果的统计处理和评价指南》。

根据 $|Z| \leq 2$ 为满意结果, $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果, $|Z| \geq 3$ 为不满意结果^[15]。共计 36 个实验室的砷检测结果中 5 个为不满意结果,其余 31 个为满意结果,不满意结果所占比例为 14%,说明实验室对砷元素的检测能力仍然不是很稳定。

分别将本文的 3 种检测方法的测试结果按照由小到大排序: $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$, 中位值可用式(1)计算

$$\text{中位值} = \begin{cases} x_k, k = (n + 1)/2 (n \text{ 为奇数}) \\ [x_k + x_{k+1}], k = n/2 (n \text{ 为偶数}) \end{cases}, (1)$$

式中: x 为实验室检测结果, mg/kg; n 为结果个数; k 为结果在排序中位置。

标准化 NIQR 是上下四分位数的标准化差值,有式(2)计算

$$NIQR = 0.7413 \times IQR, (2)$$

表 3 不同检测方法的中位值及标准不确定度

检测方法	结果个数	最小值/ (mg · kg ⁻¹)	最大值/ (mg · kg ⁻¹)	中位值/ (mg · kg ⁻¹)	NIQR	标准不确定度/ (mg · kg ⁻¹)
GB/T 3058—2008	19	14	20	16	1	0.287
SN/T 2697—2010	5	16	60	42	33	18.400
SN/T 3521—2013	9	16	18	17	1	0.417

5 结束语

本文主要论述进口煤炭中有害元素砷的 3 种检测方法有关试验原理、测试步骤、运行成本及结果准确度和精度比对。GB/T 3058—2008 砷钼蓝方法检验流程最为复杂,所用试剂多,人员成本高,但设备成本低,检测数据准确,目前大多数实验室采用此方法。SN/T 2697—2010 方法检验流程最简单,试剂最少,检测速度快,但 X 荧光光谱仪设备成本高,数据不稳定,不建议使用。SN/T 3521—2013 方法检验流程较为简单,试剂不多,原子荧光光谱仪设备成本低,检测数据准确度可以达到 GB/T 3058—2008 方法要求水平。综上所述,3 种检测方法各有其优缺点,实验室可以根据自身条件适当选择。

参考文献:

[1] 吴琴芳. 煤中有害元素的危害及其抑制方法[J]. 江西煤炭科技, 2011(4): 87 - 88.

式中: IQR 为上四分位值(Q_3)与下四分位值(Q_1)的差,即 $IQR = Q_3 - Q_1$, mg/kg。

表征数据总体特性的中位值标准不确定度由式(3)计算

$$u(x) = 1.25NIQR / \sqrt{n}, (3)$$

式中: $u(x)$ 为中位值的标准不确定度, mg/kg; $NIQR$ 为标准化四分位距, mg/kg; n 为结果个数。

将表 2 中的数据按照上述公式处理,得到相关数据见表 3。

通过表 3 的数据可得到,采用 GB/T 3058—2008 方法的中位值跟表 2 中所有数据的中位值一样,且其标准不确定度最低,说明作为砷检测方法中唯一国家标准,一般实验室很容易达到其准确度。而采用 SN/T 3521—2013 检测的中位值比表 2 中位值高 0.9 mg/kg,此偏差在再现性临界差允许值 3 mg/kg 之内^[9],且其标准不确定度也很低,说明实验室达到其准确度也较容易。而 SN/T 2697—2010 的 5 个数据中,其中 3 个结果为不满意结果,其中位值比表 2 中位值严重偏离,标准不确定度非常高,说明实验室较难实现其检测结果的准确度。

[2] 蔡超,唐书恒,秦勇. 煤中有害元素研究现状[J]. 中国煤炭, 2007, 33(2): 55 - 59.

[3] SUN M, LIU G J, WU Q H. Speciation analysis of inorganic arsenic in coal samples by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Talanta, 2013(106): 8 - 13.

[4] 袁晓鹰. 进口煤炭中有害微量元素的风险评估[J]. 现代矿业, 2012(1): 128 - 130.

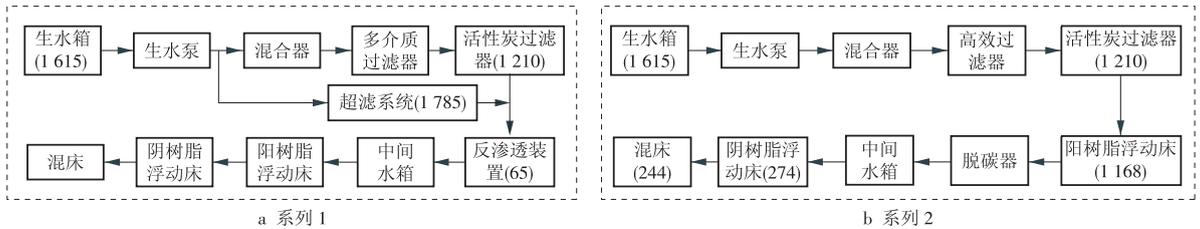
[5] 张庆建. X 射线荧光光谱法测定煤中砷磷氯[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 84 - 88.

[6] 李晋文,刘筱华,董晓龙. 砷钼蓝分光光度法测煤中砷的一些看法[J]. 科技资讯, 2013(7): 91.

[7] 潘亚利. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定煤中砷含量[J]. 检验检疫学刊, 2014(5): 18 - 20.

[8] 宁门翠. 砷钼蓝分光光度法测定煤中砷含量的不确定度评定[J]. 煤质技术, 2014(7): 21 - 22.

[9] 王鑫焱. CITC 2017 - C 煤炭有害元素分析能力验证结果报告[R]. 秦皇岛: 秦皇岛出入境检验检疫局煤炭检测技术中心, 2017. (下转第 57 页)

图 1 水处理各设备出口 TOC 分析情况 ($\mu\text{g/L}$)

没有去除效果,活性炭吸附效果也不是很理想,而反渗透装置和阴床是去除水中 TOC 的主要设备。

3 降低补给水 TOC 质量浓度的方法

通过对锅炉补给水内 TOC 超标原因进行分析,采取了以下几种措施来降低锅炉补给水中 TOC 质量浓度。

3.1 对除盐水箱进行定期清理

除盐水箱是除盐水的存储地,是锅炉用水的来源,同时除盐水箱一直长期使用,防腐层可能脱落,易造成有机物大量聚集。因此,利用夏季制水压力较小的时期,对除盐水箱进行检查清理,尽量保证滚动式年检查,发现问题和缺陷及时整改。

3.2 调整混床树脂比例

从以上检测结果可以看出,阴床和混床出水的 TOC 质量浓度变化很小,说明混床对 TOC 的去除效果很差;同时,在再生时发现混床阴树脂量明显减少,阴阳树脂比例从一开始的 2:1 渐渐变为 1:1,导致混床对 TOC 去除效率降低,也影响混床的出水水质和运行时间。对混床添加阴树脂,保证阴树脂的量足够。

3.3 清洗超滤和增加反渗透装置数量

超滤出水 TOC 质量浓度不降反涨,说明超滤膜已经受到有机物污染,根据厂家要求对超滤进行化学清洗,去除超滤膜上的有机物。在该厂的制水设备中,反渗透装置对除去 TOC 的效果最好,远远大于其他过滤器。目前两套反渗透装置出水才 200 t/h 左右,而总的出水量平均达到 780 t/h,只占近

1/4,因此,在保证反渗透装置投运率的基础上,需增加反渗透装置数量,降低出水 TOC 质量浓度。

3.4 优化原水水源

目前青岛地区严重缺水,自来水的水质越来越差,这就需要将目光投向新的水源:淡化海水。2016 年某海水淡化厂正式投产,该厂接入管道,正式启用淡化海水。淡化海水是海水经过多段超滤反渗透装置处理后得到的,出水电导率一般为 200 ~ 300 $\mu\text{S/L}$,TOC 为 100 ~ 200 $\mu\text{g/L}$,可以有效保证锅炉补给水的 TOC 在较低水平。

4 结束语

通过采用定期清洁除盐水箱、适当调整混床树脂比例、清洗超滤和增加膜处理以及优化原水水源等方法,该电厂的锅炉补给水水质有了明显改善,炉内给水和蒸汽氢电导率合格率基本达到 100%。

参考文献:

- [1]严晋婴,施荫玉,朱岩,等.低分子量有机酸在火力发电厂热力系统中分布状况的研究[J].科技通报,1993,9(2):89-89.

(本文责编:白银雷)

作者简介:

邢曜宇(1990—),男,江苏睢宁人,助理工程师,从事火力发电企业电厂化学方面的工作(E-mail:748367510@qq.com)。

荧光光谱法:SN/T 3521—2013[S].

- [15]能力验证结果的统计处理和评价指南:CNAS-GL02—2006[S].

(本文责编:齐琳)

作者简介:

丁艳(1983—)女,辽宁锦州人,工学硕士,工程师,从事进出口煤炭检验方面的工作(E-mail:dingyan_777@163.com)。

(上接第 55 页)

- [10]陈慧珠.砷钼蓝分光光度法测定煤中砷的影响因素分析[J].煤质技术,2015(5):28-41.

- [11]杨常青.原子荧光法测定艾氏卡试剂熔样中砷的含量[J].沈阳药科大学学报,2016(5):402-406.

- [12]煤中砷的测定方法:GB/T 3058—2008[S].

- [13]进出口煤炭中硫、磷、砷和氯的测定 X 射线荧光光谱法:SN/T 2697—2010[S].

- [14]进口煤炭中砷、汞含量的同时测定 氢化物发生-原子