thermoscientific

# Определение галогенов в угле методом ионной хроматографии продуктов сгорания

APPLICATION NOTE 1145


**Авторы**

Adelon Agustin[1], Carl Fisher[2], and Mark Manahan[1]
[1]COSA Xentaur, Yaphank, NY, USA [2]Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA, USA



**Ключевые слова**

CIC, Dionex ICS-2100, Dionex Integrion HPIC system, Dionex IonPac AS15, AQF-2100H


**Цель**

Количественное определение галогенов в угле с помощью комбинированной системы автоматического сжигания с ионной хроматографией.

## Введение

Несмотря на развитие и использование альтернативных источников энергии (например, природного газа, биотоплива, ветра и солнца), 40% мировой электроэнергии получают из угля[1]. При его сжигании в атмосферу попадают продукты горения, в том числе газообразные кислоты, такие как хлороводород (HCl) и фтороводород (HF), образующиеся из галогенов, находящихся в угле. Эти соединения наносят вред растительности, животным, инфраструктуре, а также вызывают кислотные дожди[2]. Еще один токсичный загрязнитель, присутствующий в продуктах сгорания угольного топлива, это ртуть (Hg). Чтобы сократить количество выбросов Hg и других токсичных веществ, производимых угольными электростанциями, Агентство по охране окружающей среды США (U.S. EPA) опубликовало ряд стандартов для веществ, загрязняющих воздух (MATS). В этих нормативах установлены технологически обоснованные ограничения для таких выбросов, исходя из показателей, достигнутых наиболее эффективными источниками на момент их принятия[3]. Для соответствия этим стандартам угольные электростанции пришлось модернизировать и оборудовать фильтрами, ловушками и прочими устройствами, позволяющими удалять загрязняющие вещества и предотвращать их попадание в окружающую среду.

Способность контролирующих загрязнение устройств улавливать ртуть в составе продуктов горения повышается в присутствии галогенов. Так, например, при сгорании угля с более высоким содержанием хлоридов наблюдается образование более высоких концентраций окисленных форм ртути, которые растворимы в воде и могут улавливаться мокрыми скрубберами, используемыми для сокращения выбросов серы[4]. Определение содержания галогенов в угле позволяет прогнозировать эффективность определенной стратегии контроля загрязнения и делать предположения, какие изменения необходимо произвести на электростанции, чтобы она соответствовала федеральным стандартам.

Поскольку уголь представляет собой твердое нерастворимое вещество, необходима специальная пробоподготовка для проведения анализа и количественного определения примесей.

thermo scientific

Авторизованный дистрибьютор

В настоящее время разработаны методы сжигания, обеспечивающие полное разложение твердых и полутвердых образцов с выделением примесей галогенов. Эти методы предполагают использование такого оборудования как: аппарат Викболда, кислородные бомбы, колба Шенигера, системы микроволнового сжигания (MIC) и автоматизированные системы сжигания в печи[5]. После сгорания образца для обнаружения примесей можно использовать осаждение нитратом серебра с последующим гравиметрическим анализом[6] или измерения с помощью ионной хроматографии (IC)[7], кулонометрического титрования[8] или ионоселективных электродов[9].

Чтобы преобразовать представляющие интерес аналиты в газообразные вещества, используют процесс CIC, который включает в себя термохимическое разложение органических веществ в присутствии кислорода (окислительный пиролиз).

Затем газообразные продукты сгорания, включая HX и $SO_2/SO_3$, пропускают через водный абсорбирующий раствор, который напрямую инжектируется в ионный хроматограф (ИХ). Таким образом, устраняют матрицу пробы и наложения сигналов, связанные с ней (Рисунок 1). Состав поглощающего раствора зависит от того, какие анионы представляют интерес. Для поглощения галогенидов обычно используют деионизированную воду или водный раствор перекиси водорода. Эти растворы также подходят для анализа серы. Перекись водорода окисляет различные ионы серы до сульфат-анионов прежде, чем они будут введены в ИХ. Система CIC полностью автоматизирует процесс анализа, делая его менее трудоемким, экономит время, повышает воспроизводимость результатов, а также устраняет необходимость утилизировать опасные химические вещества, используемые при кислотном разложении или обратной экстракции.

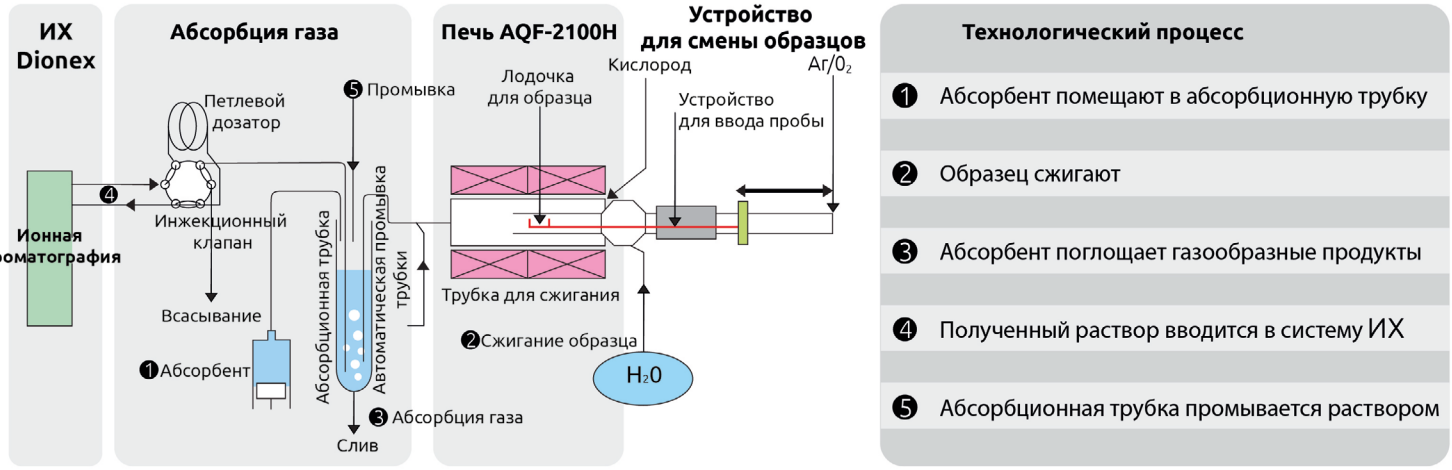



***Рисунок 1.*** *Схема системы CIC.*

В представленном приложении образцы угля сжигали в печи Nittoseiko Analytech AQF-2100H, после чего фториды и хлориды количественно определяли с помощью системы ионной хроматографии Thermo Scientific Dionex Integrion™ HPICTM совместно с набором анионообменных колонок Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS15.

## Оборудование

- Автоматизированная система для быстрого сжигания AQF-2100H, в следующей комплектации:
  - автоматический пробоотборник для твердых образцов ASC-240S;
  - горизонтальная печь HF-210;
  - комплект для пиролиза муллита AQF-2100H (P/N AQ3QM5);
  - газоабсорбционная установка GA-211;
  - внешний переключатель для раствора ES-210.
- Система для ионной хроматографии Thermo Scientific™ Dionex™ Integrion™ HPIC™ и другие ионные хроматографы Dionex
- Картридж Thermo Scientific Dionex EGC III KOH (P/N 074532);
- Анионная колонка-ловушка с непрерывной регенерацией Thermo Scientific Dionex CR-ATC (P/N 072078);
- Подавитель анионов с динамической регенерацией Thermo Scientific™ Dionex™ ADRS™ 600, 4 мм (P/N 088666).

## Программное обеспечение:

- Thermo Scientific™ Dionex™ Chromeleon™ Хроматографическая база данных (CDS) ПО, версия 7.2 или выше;
- ПО для NSX-2100 версия 2.0.2.0 или выше.

## Реагенты и Стандарты

- Деионизированная вода, чистота для реагентов I типа, удельное сопротивление 18 MΩ-см или выше.
- Fisher Scientific, класс ACS:
  - Бромид натрия (P/N S255);
  - Хлорид натрия (P/N S271);
  - Фторид натрия (P/N S299).

## Образец

Образцы угля хранили при комнатной температуре, в пробоотборник закладывали в виде порошка.

## Условия для ионной хроматографии

| | |
|---|---|
| Колонки: | Защитная Dionex IonPac AG15, 4 × 50 мм (P/N 053942) Разделительная Dionex IonPac AS15, 4 × 250 мм (P/N 053940) |
| Источник элюента: | Картридж Dionex EGC III KOH с колонкой Dionex CR-ATC |
| Концентрация: | 38 ммоль KOH |
| Скорость потока: | 1,2 мл/мин |
| Температура колонки: | 30 °C |
| Вводимый объем: | 200 мкл (полная петля) |
| Определение: | Подавление проводимости, Dionex AERS 500 подавитель, 4 мм, режим рециркуляции,113 мА |
| **Параметры фона** | |
| Общая проводимость: | ~ 1,1 мкСм |
| Шум: | < 1 нСм |
| Противодавление в системе: | ~1800 Psi (124 бар) |
| **Условия горения** | |
| Масса образца: | 10–55 мг |
| Температура на входе: | 900 °C |
| Температура на выходе: | 1050 °C |
| Расход аргона (газ-носитель): | 200 мл/мин |
| Расход кислорода (для горения): | 400 мл/мин |
| Расход влажного аргона: | 100 мл/мин |
| Параметр насоса для влажного аргона: | 2 |
| Трубка для пиролиза: | Керамическая вставка |
| Лодочка для образца: | Керамическая |
| Абсорбционный раствор: | Вода |
| Объем абсорбционного р-ра: | 10 мл |
| Размер абсорбционной трубки: | 10 мл |
| Режим AQF: | Постоянный объем |

## Подготовка стандартов

### Стандартные растворы

Чтобы приготовить исходные растворы с концентрацией 1000 мг/л отвесьте точные количества стандартных образцов, как показано в Таблице 1. Перенесите вещества в мерную колбу на 100 мл и заполните до отметки деионизированной водой. Тщательно перемешайте. Концентрированные стандартные растворы могут храниться в течение месяца при температуре 4 °C.

***Таблица 1.*** *Масса стандартного образца для приготовления 100 мл исходного раствора галогенида 1000 мг/л.*

| Аналит | Соединение | Масса (г) |
|---|---|---|
| Бромид | Бромид натрия | 0,129 |
| Хлорид | Хлорид натрия | 0,164 |
| Фторид | Фторид натрия | 0,221 |

### Рабочие стандартные растворы

Приготовьте рабочие стандартные растворы [1,0 мг/л (F, Br) и 5,0 мг/л (Cl)], для этого отберите пипеткой соответствующий объем исходного раствора 1000 мг/л и перенесите в мерную колбу на 100 мл, долейте до метки деионизированную воду. Приготовьте стандартные растворы 0,1; 0,25; 0,5 мг/л (F, Br) и 0,1; 0,5; 1,0 мг/л (Cl), смешивая и разбавляя стандартные растворы с более высокой концентрацией деионизированной водой. Неиспользованные растворы необходимо хранить при температуре 4 °C.

## Подготовка и Настройка системы

### Настройка ионного хроматографа

Установите, гидратируйте и кондиционируйте картридж генератора элюента Dionex EGC III KOH как написано в руководстве для пользователя[10]. Обратитесь к руководству оператора системы Dionex Integrion HPIC[14] если вы используете эту систему, а не систему Dionex ICS-2100 IC. Установите и гидратируйте колонку-ловушку Dionex CR-ATC[11] и ионный подавитель Dionex AERS 500[12]. Завершите настройку системы согласно сопроводительным руководствам и руководству оператора системы Dionex ICS-2100[13]. Установите и приведите в рабочее состояние защитную и разделительную колонки за 30 минут до установки колонок на одну линию с подавителем.

### Система сжигания

Уголь, нефть и минеральные продукты с высоким содержанием щелочных и щелочноземельных металлов (таких как, натрий, калий, кальций) могут вызывать быстрое растрескивание (за счет образования кристаллов, вызывающих небольшие трещины) кварцевых компонентов и трубки для пиролиза, что приводит к частой замене этих узлов и увеличивает затраты на обслуживание систе-

мы. Кроме того, высокотемпературное сжигание в кварцевой трубке ухудшает извлечение галогенидов и серы, что влияет на точность измерения. Поэтому при работе с данным приложением следует использовать керамические (муллитовые) вставки для пиролизной трубки.

## Расчет концентрации аналита в образце угля

### Поправочный коэффициент разбавления

Поскольку IC калибруется прямым вводом стандартных растворов, вес и степень разбавление каждого образца угля необходимо ввести в панель последовательности данных в окошке программного обеспечения Chromeleon CDS. Это необходимо для расчета концентраций аналитов, которые присутствовали в образцах угля до сжигания.
Чтобы вычислить разбавление, приготовьте стандартный раствор фосфата 2–5 мг/л и сравните значения площади пика при прямом впрыске с результатами, полученными в абсорбционной трубке в блоке абсорбции газа (GA-210). Умножьте отношение площадей пиков на объем абсорбционного раствора (устанавливается как параметр GA), чтобы получить конечный объем абсорбирующего раствора до введения в IC. И умножьте полученное значение на 1000, если масса сжигаемой пробы задана в мг.

$$\text{Разбавление} = \left(\left(\frac{\text{(Площадь прямого впрыска)}}{\text{(Площадь разбавленного впрыска)}}\right) * \text{(Объем абсорбционного раствора)}\right) * 1000$$

### Расчет сухого угля

Угольный порошок легко поглощает влагу из атмосферы, что приводит к увеличению массы образца, поэтому значения, полученные для аналита с помощью CIC, называют влажными, если образцы не были предварительно высушены. Для того чтобы определить сухие значения, взвесьте образец угля в термостойком контейнере, а затем высушите его в сушильном шкафу при температуре >100 °C около 1,5 часов. Повторно взвесьте образец и рассчитайте влажность и концентрацию в сухом состоянии:

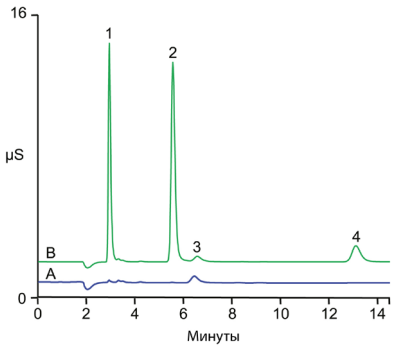
$$\%\ \text{Влага} = \frac{\text{(Вес до сушки)} - \text{(Вес после сушки)}}{\text{Вес до сушки}}$$

$$\text{Сухая концентрация} = \frac{\text{Концентрация}}{\left(\frac{100 - \%\ \text{Влага}}{100}\right)}$$

## Результаты и Обсуждение

### Диапазоны метода линейной калибровки

Образцы угля, сертифицированные Национальным институтом стандартов и технологий (NIST), с подходящим диапазоном концентраций аналита для калибровки путем сжигания не были доступны. Поэтому для получения необходимых калибровочных кривых в систему ИХ непосредственно вводили стандартные растворы галогенидов, приготовленные в деионизированной воде (Рисунок 2).




| | |
|---|---|
| Колонка: | Dionex IonPac AG15/ AS15 колонки, d = 4 мм |
| Элюент: | Dionex EGC III KOH картридж |
| Концентрация: | 38 ммоль KOH |
| Скорость потока: | 1,2 мл /мин |
| Вводимый объем: | 200 мкл |
| Температура: | 30 °C |
| Определение: | подавление проводимости , Dionex AERS 500 супрессор, режим рецирк. |
| Образец: | A: Фон<br>B: Анионные стандарты |
| Пики: | 1 Фторид 50 мг/л<br>2 Хлорид 1,0<br>3 Карбонат —<br>4 бромид 0,50 |

***Рисунок 2.*** *Разделение анионных стандартов.*

Для определения диапазонов линейной калибровки пики при трехкратных инъекций калибровочных стандартов в диапазоне 10- или 50-кратного разбавления (таблица 2). График зависимости площади пика от концентрации продемонстрировал линейность для используемых диапазонов концентраций, что подтверждается калибровочной кривой для фторида (рис. 3). Коэффициенты различных концентрациях определяли с использованием детерминации ($r^2$) составили от 0,9987 до 0,9998.

| Аналит | Концентрация (мг/л) | $r^2$ |
|---|---|---|
| Бромид | 0,1–1,0 | 0,9987 |
| Хлорид | 0,1–5,0 | 0,9999 |
| Фторид | 0,1–1,0 | 0,9998 |

***Таблица 2.*** *Градуировочные диапазоны анионов и коэффициенты определения.*

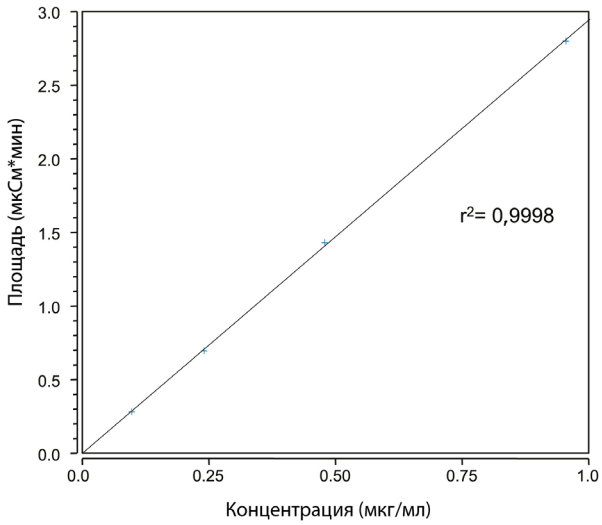


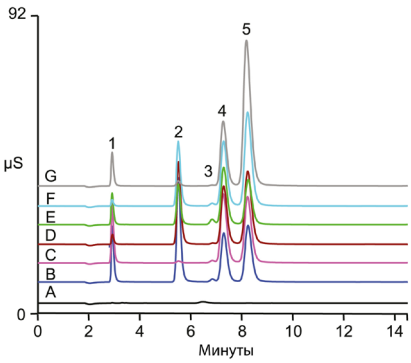

***Рисунок 3.*** *Калибровочная кривая фторида.*

## Подтверждение калибровки

Чтобы подтвердить достоверность калибровки ИХ содержание фторидов определяли трижды в 50 мг аликвоты стандартного эталонного материала 163516 из Национального института стандартов и технологий (NIST) (полубитуминозный уголь) (таблица 3). Полученное значение 27,6 мг/кг (2,1% RSD) соответствовало значению, указанному в сертификате стандартного материала (25,9 ± 3,3 мг/кг). Кроме того в этом материале были обнаружены хлориды и бромиды, которые не были внесены в сертификат.

## Определение Галогенов в Угле

Поскольку содержание влаги не определялось, здесь указаны влажные концентрации. Исследуемые образцы угля содержали 60–200 мг/кг фторидов. Хлориды часто присутствовали в более высоких концентрациях и имели больший разброс значений (30–1400 мг/кг; Рисунок 4 и Таблица 3). Бромиды были обнаружены лишь в некоторых образцах и их концентрации были ниже, чем концентрация самого разбавленного стандартного раствора (0,1 мг/л).




| | |
|---|---|
| Колонка: | Dionex IonPac AG15/ AS15 колонки, 4 мм |
| Элюент: | Dionex EGC III KOH картридж |
| Концентрация: | 38 ммоль KOH |
| Скорость потока: | 1,2 мл /мин |
| Объем: | 200 мкл |
| Температура: | 30 °C |
| Определение: | подавление проводимости, Dionex AERS 500 супрессор, режим рециркуляции. |
| Образец: | A: Фон<br>B-G: Образцы угля 1-6 |

| Пики: | B | C | D | E | F | G |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Фторид | 0,674 | 0,716 | 0,112 | 0,368 | 0,0698 | 0,394 mg/l |
| 2 Хлорид | 2,58 | 0,790 | 2,04 | 1,00 | 1,59 | 0,154 |
| 3, 4, 5 Карбонат, Сульфит, Сульфат | | | | | | |

***Рисунок 4.*** *Разделение анионов в абсорбционном растворе после сжигания угля. Концентрации аналита не корректировались по массе и разбавлению (см. эти значения в таблице 3).*

| Образец | Фтор | | Хлор | |
|---|---|---|---|---|
| | мг/кг | RSD | мг/кг | RSD |
| NIST 1635 | 27,6 | 2,1 | -- | -- |
| 1 | 187 | 1,5 | 723 | 2,5 |
| 2 | 221 | 0,23 | 28,6 | 0,42 |
| 3 | 75,9 | 3,2 | 1420 | 3,3 |
| 4 | 77,5 | 1,2 | 211 | 0,4 |
| 5 | 56,5 | 5,0 | 1230 | 1,2 |
| 6 | 195 | 3,3 | 81,7 | 5,5 |

n = 3

***Таблица 3.*** *Результаты определения содержания фтора и хлора в образцах угля.*

Значения относительного стандартного отклонения (RSD), рассчитанные для трех повторений (0,2– 5,5), демонстрируют высокую точность метода. Дополнительно, кроме фторидов и хлоридов, были обнаружены пики на 7,3 и 8,2 минуте. Вероятно, эти пики соответствуют концентрациям сульфита и сульфата. Количество серы, содержащейся в образцах CIC, может быть определено путем добавления перекиси водорода ($H_2O_2$) в абсорбирующий раствор в концентрации, достаточно высокой для обеспечения полного окисления сульфита до сульфата. Осторожно: для определения серы, содержащейся в угле (г/кг), требуется абсорбент с $H_2O_2$ в молярном избытке (≥ 900 мг/л). Использование растворов с такой концентрацией $H_2O_2$ может привести к образованию загрязняющих веществ, которые способны помешать определению фторидов. Кроме того, это может повредить колонку и другие компоненты прибора. Поскольку для получения представленных здесь результатов в качестве абсорбента использовалась вода (без $H_2O_2$), на хроматограмме наблюдались множественные пики, соответствующие серосодержащим компонентам.

## Заключение

Данное применение демонстрирует, что представленный метод CIC позволяет точно определить содержание хлора и фтора в образцах угля. Аналитический способ сжигания с последующей ионной хроматографией был полностью автоматизирован в системе для разложения AQF-2100H в сочетании с системой Dionex ICS-2100 IC, которая включала в себя безреагентную ИХ (RFIC) и набор колонок Dionex IonPac AS[15].

## Ссылки на источники


1. American Coal Foundation. Fast Facts About Coal, http://teachcoal.org/fast-facts-about-coal (accessed Sept. 28, 2015).
2. Environmental Health and Engineering, Inc. Emissions of Hazardous Air Pollutants from Coal-Fired Power Plants, Needham, MA, 2011.
3. U.S. Environmental Protection Agency. Mercury and Air Toxics Standards (MATS). http://www3.epa.gov/mats/ (accessed Sept. 28, 2015).
4. United States Geological Survey. Mercury and Halogens in Coal—Their Role in Determining Mercury Emissions From Coal Combustion. Fact Sheet 2012–3122, Reston, VA, 2012.
5. Mello, P.A., Barin, J.S., Duarte, F.A., Bizzi, C.A., Diehl, L.O., Muller, E.I., and Flores, E.M. Analytical Methods for the Determination of Halogens in Bioanalytical Sciences: a Review. Anal. Bioanal. Chem., 2013, 405, 7615-7642.
6. ASTM D808-11. Standard Test Method for Chlorine in New and Used Petroleum Products (High Pressure Decomposition Device Method), 2011.
7. Zhang, S., Zhao, T., Wang, J., Qu, X, Chen, W. and Han, Y. Determination of Fluorine, Chlorine and Bromine in Household Products by means of Oxygen Bomb Combustion and Ion Chromatography. J Chromatogr. Sci., 2013, 51, 65-69.
8. ASTM D6721 - 01(2015). Standard Test Method for Determination of Chlorine in Coal by Oxidative Hydrolysis Microcoulometry, 2001.
1. ASTM D5987 - 96(2007). Standard Test Method for Total Fluorine in Coal and Coke by Pyrohydrolytic Extraction and Ion Selective Electrode or Ion Chromatograph Methods, 1996.
2. Thermo Fisher Scientific. Product Manual for Eluent Generator Cartridges. Doc. No. 065018-05, Sunnyvale, CA, 2014.
3. Thermo Fisher Scientific. Product Manual for CR-ATC. Doc. No. 031910-03, Sunnyvale, CA, 2010.
4. Thermo Fisher Scientific. Product Manual for the Dionex ERS 500 Suppressor. Doc. No. 031956-09, Sunnyvale, CA, 2013.
5. Thermo Fisher Scientific. Dionex ICS-2100 Ion Chromatography System Operator's Manual. Doc. No. 065291, Sunnyvale, CA, 2012.
6. Thermo Fisher Scientific. Dionex Integrion HPIC System Operator's Manual. Doc. No. 22153-97003 Sunnyvale, CA 2016
7. Mitsubishi Chemical Analytech, Co., Ltd. Instruction Manual for Automatic Quick Furnace AQF-2100H. Doc. No. ZN2AQHE-00, Chigasaki, Kanagawa Prefecture, Japan, 2010.
8. National Institute of Standards and Technology. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1635, Trace Elements in Coal (Subbituminous), Gaithersburg, MD, 2000.



АВРОРА ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ

8(495) 258-83-05/06/07
thermo@avrora-lab.com

thermo scientific
Авторизованный дистрибьютор