

节能减排

# 进口朝鲜无烟煤中汞含量及特征分析

杨常青<sup>1</sup>,张双双<sup>1</sup>,侯艳娜<sup>1</sup>,李芳<sup>1</sup>,甄建辉<sup>1</sup>,徐志彬<sup>2</sup>

(1. 河北出入境检验检疫局唐山港办事处,河北唐山 063600;2. 河北出入境检验检疫局曹妃甸办事处,河北唐山 063600)

**摘要:**为建立进口朝鲜无烟煤中汞含量的检测方法,评价其分布特征及环境迁入风险,通过微波消解-原子荧光法(MD-AFS)对其进行准确定量,采用稳健统计技术描述总体含量特征,依据我国质量分级标准对其进行评价。结果表明,硝酸-硫酸-氢氟酸(6:4:0.5)作为消解试剂,消解温度205℃,可将无烟煤样品彻底消解,方法回收率可达98%以上,校准曲线在0~0.8 ng/mL线性关系良好,相关系数大于0.999 5,方法检出限为0.023 μg/g。经*t*检验,该方法与测汞仪测汞法无统计学意义上的差异。该方法能将有机质含量特别高的无烟煤样品消解彻底。经稳健统计技术统计,唐山港进口的朝鲜无烟煤平均汞含量为0.611 μg/g,其中87%为中、高汞煤,大量进口使用易造成我国大气环境的严重汞污染,应该加强对进口朝鲜无烟煤的监管与防控。

**关键词:**无烟煤;微波消解;原子荧光;汞污染;稳健统计

中图分类号:TS254.7

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)03-0098-04

## Content and feature analysis of mercury in import Korea anthracite

YANG Changqing<sup>1</sup>,ZHANG Shuangshuang<sup>1</sup>,HOU Yanna<sup>1</sup>,LI Fang<sup>1</sup>,ZHEN Jianhui<sup>1</sup>,XU Zhibin<sup>2</sup>

(1. Tangshangang Office of Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,Tangshan 063600,China;

2. Caofeidian Office of Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,Tangshan 063600,China)

**Abstract:** In order to establish detection method of Hg content in Korea anthracite and evaluate the distribution characteristics and environmental immigration risk, the microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry (MD-AFS) method was used to determine mercury, the robust statistics technique was used to describe the feature of overall content of mercury, the quality was evaluated based on China grading standard. The results showed that, the anthracite samples could be completely digested when the digestion system was nitric acid-sulfuric acid-hydrofluoric acid (6:4:0.5) and the digestion temperature was 205℃. The recovery rate of the methods could reach above 98%. Calibration curve had good linear relationship in the range of 0~0.8 ng/mL, the correlation coefficient was bigger than 0.999 5 and the method detection limit was 0.023 μg/g. There was no statistically significant difference between MD-AFS and the direct mercury analyzer method. The anthracite coal samples with high organic matter content could be thoroughly digested by this method. According to the robust statistics of testing data, average content of imported Korea anthracite of mercury in Tangshan port was 0.611 μg/g. Eighty-seven percent was middle-high mercury coal. Widespread use of import Korea anthracite would easily cause serious mercury pollution to environment, so the supervision and control of imported Korea anthracite should be strengthened.

**Key words:** anthracite; microwave digestion; atomic fluorescence spectrometry; mercury pollution; robust statistics

## 0 引 言

汞是一种剧毒元素,被列为全球性环境污染物,

受到公众的广泛关注<sup>[1]</sup>。煤炭燃烧是大气汞污染的主要来源之一<sup>[2]</sup>。煤炭是我国最重要的能源,约占我国目前能源消费总量的70%<sup>[3]</sup>。随着我国从

收稿日期:2016-02-20;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.03.021

基金项目:国家质检总局科技资助项目(2014IK270)

作者简介:杨常青(1984—),男,内蒙古呼和浩特人,工程师,硕士,从事矿产品、环境中有害物质的分析测试研究。E-mail:ycq13009@126.com

引用格式:杨常青,张双双,侯艳娜,等.进口朝鲜无烟煤中汞含量及特征分析[J].洁净煤技术,2016,22(3):98-101,107.

YANG Changqing,ZHANG Shuangshuang,HOU Yanna, et al. Content and feature analysis of mercury in imported Korea anthracite[J]. Clean Coal Technology,2016,22(3):98-101,107.

煤炭净出口国向世界第一大煤炭进口国转变,进口煤炭中汞已经成为大气汞污染潜在的影响因素之一,加强进口高汞煤炭的监管,是防治大气汞污染的有效途径<sup>[4]</sup>。研究进口煤炭中汞含量的高效检测方法和分布特征,对科学评估进口煤炭中汞的迁入风险和保护环境安全具有重要意义。目前煤炭中汞的检测方法<sup>[5-7]</sup>各有优缺点,王水提取法对部分无烟煤难彻底溶解,造成结果严重偏低;固体进样测汞法能彻底分解煤炭样品,适合大批量、快速检测样品,但是仪器昂贵,催化管、齐化管等关键部件的更换所需费用巨大,而且称样量小,样品代表性差;五氧化二钒催化-硝酸硫酸分解法耗时长、试剂毒性大。本文的研究方法解决了朝鲜无烟煤无法微波消解的技术难题,采用硝酸-硫酸-氢氟酸,经微波消解,可将有机质含量特别高的无烟煤样品彻底破坏分解,经氢化物发生-原子荧光光度测定汞含量,成功用于进口无烟煤中汞含量的检测。根据检测数据统计,唐山港进口的无烟煤 87% 为中、高汞煤,大量进口使用易造成我国大气环境的严重汞污染。

## 1 试验

### 1.1 仪器与试剂

AFS-9800 原子荧光光谱仪(北京科创海光科技有限公司); ETHOS UP 微波消解系统(意大利 MILESTONE 公司); DMA-80 汞分析仪(意大利 MILESTONE 公司); 汞单元素溶液标准物质(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 中国计量科学研究院)。

煤炭样品 15001(秦皇岛出入境检验检疫局煤炭检测技术中心),汞参考值为 0.59  $\mu\text{g}/\text{g}$ ; 煤炭样品 15002(同上),汞参考值为 1.01  $\mu\text{g}/\text{g}$ ; 煤炭样品 15W142(朝鲜无烟煤,收集自唐山港),汞参考值为 0.26  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 样品前处理

称取 0.2 g 分析试验煤样于消解罐中,精确到 0.1 mg,加入 6 mL 硝酸、4 mL 硫酸、0.5 mL 氢氟酸,拧紧消解罐盖。按设定的程序进行微波消解,见表 1。消解结束后冷却至室温,拧开消解罐盖,缓慢放气,加入少量水。将消解罐置于加热板上,于 100  $^{\circ}\text{C}$  加热 30 min 赶酸,将处理液转移至 100 mL 容量瓶中,加入 6 mL 饱和硼酸溶液,用水定容。然后分取 5 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(体积分数 5%)定容。除不加样品外,按相同步骤制备空白

溶液。对于个别特别难处理的无烟煤样品,先加入 6 mL 硝酸和 4 mL 硫酸,放置 3 h 进行预处理,再加入 0.5 mL 氢氟酸,进行消解。

表 1 微波消解条件

Table 1 Microwave digestion condition

步骤	目标温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min
1	135	5	2
2	165	5	3
3	205	10	30

#### 1.2.2 仪器测试条件

光电倍增管负高压 290 V; 灯电流 30 mA; 载气(氩气)流量 400 mL/min; 屏蔽气流量 900 mL/min; 原子化气高度 10 cm; 断续流动时间 22 s, 读数时间 20 s, 延迟时间 2.0 s; 载液: 盐酸溶液(体积分数 5%); 还原剂: 25 g/L 硼氢化钾溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解试剂的选择

按煤化程度煤可分为褐煤、烟煤和无烟煤<sup>[8]</sup>。其中无烟煤煤化程度最高,含有大量有机物质,最难消解彻底,有的样品需要微波消解 2~3 次才能消解完全<sup>[9-10]</sup>。微波消解中常用 HCl、HNO<sub>3</sub> 消解样品中无机盐, HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解有机物, HF 消解硅酸盐成分; HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对消解有机质效果较好<sup>[11-15]</sup>。考虑到 HClO<sub>4</sub> 在密闭空间内与有机物作用有爆炸的危险, 试验选取 HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的不同组合作为考察对象。

A 体系: HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF(6+1+0.5), 加入 3 mL HNO<sub>3</sub>, 温控电热板上 60  $^{\circ}\text{C}$  加热 15 min 进行预氧化, 稍冷后加入 3 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、0.5 mL HF, 第一次消解不完全补加 1 mL HNO<sub>3</sub> 时间减半重复消解<sup>[12]</sup>; B 体系: HNO<sub>3</sub>-HCl-HF(7.5+2.5+1), 加入 5 mL HNO<sub>3</sub>, 温控电热板上 60  $^{\circ}\text{C}$  加热 15 min 进行预氧化, 稍冷后加入 2.5 mL HNO<sub>3</sub>、2.5 mL HCl、1 mL HF; C 体系: HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF(5+5+1), 5 mL HNO<sub>3</sub>、5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1 mL HF; D 体系: HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF(10+2+2), 10 mL HNO<sub>3</sub>、2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、2 mL HF<sup>[10]</sup>。

消解结束后, A、B 体系为黑色浑浊液, D 体系有许多黑色颗粒沉淀, C 体系透明澄清。消解液经赶酸后, 转移至 100 mL 容量瓶(非透明澄清液需过滤), 按步骤测定, 结果如图 1 所示。由图 1 可知,

A、B体系对无烟煤样品的消解能力非常差,说明单独使用硝酸,其预氧化作用对无烟煤样品的分解无明显作用,回收率在60%~75%;C、D体系由于加入了 $H_2SO_4$ 结果较好,回收率达85%以上。可见, $H_2SO_4$ 在其中起到了关键性作用,而且对无烟煤样品的分解效果要明显好于 $H_2O_2$ 。

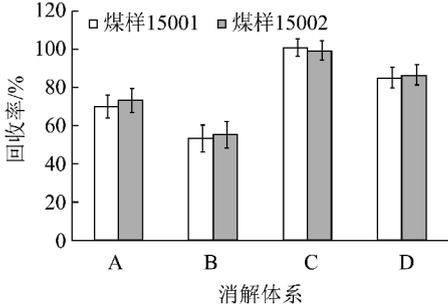


图1 消解试剂对煤样回收率的影响

Fig. 1 The influence of digestion reagents on the coal result

进一步考察了C体系中 $H_2SO_4$ 和HF用量对结果的影响。保持HF 1 mL、总体积11 mL不变,对比加入 $H_2SO_4$ 体积为5、4、3 mL的差异,结果发现 $H_2SO_4$ 体积低于4 mL时无烟煤样品无法完全分解;保持 $HNO_3$  6 mL、 $H_2SO_4$  4 mL不变,对比加入HF体积为1、0.8、0.5 mL的差异,发现HF体积不能小于0.5 mL,否则样品消解后有许多白色颗粒状沉淀。因此最终选择 $HNO_3-H_2SO_4-HF$  (6+4+0.5)体系。

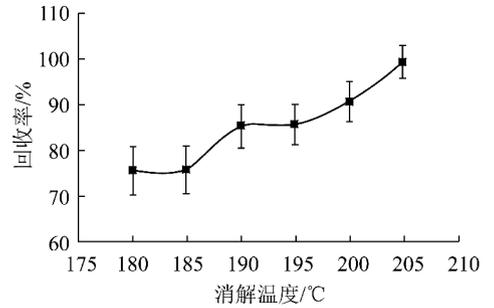
## 2.2 消解条件的选择

微波消解过程中,消解温度和时间对处理结果有重要影响。由于 $H_2SO_4$ 挥发性小,消解温度过高极容易损坏消化罐,试验考察了180、185、190、195、200、205 °C时对煤样回收率的影响。试验发现,当温度不高于200 °C时无烟煤样品无法完全消解(低于195 °C以下均得到黑色浑浊液,200 °C时为乳白色液),达到205 °C时为透明澄清液,按试验步骤进行测定(非透明澄清液需过滤),结果如图2所示。可见在 $HNO_3-H_2SO_4-HF$  (6+4+0.5)体系下,205 °C为最低消解温度。

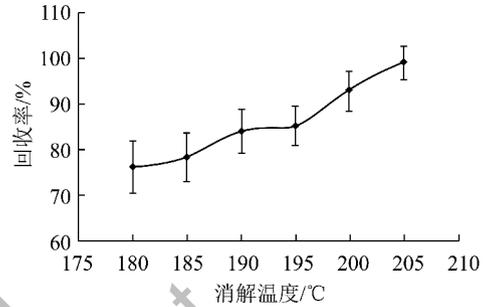
在选定最佳消解温度后,考察了消解时间为10、15、20、25、30、35 min对回收率的影响,结果发现205 °C消解时间不能小于30 min,否则样品无法完全消解。

## 2.3 标准曲线及方法检出限

准确移取100  $\mu\text{g/mL}$ 的汞标液50  $\mu\text{L}$ ,至100 mL容量瓶中,加入5 mL硝酸,0.05 g重铬



a) 煤样15001



b) 煤样15002

图2 消解温度对煤样回收率的影响

Fig. 2 The influence of temperature on the coal result

酸钾,用水定容,得到汞中间储备溶液,浓度为0.05  $\mu\text{g/mL}$ 。取6个50 mL容量瓶,分别加入中间储备溶液0、40、100、200、400、800  $\mu\text{L}$ ,然后加入空白溶液5 mL,用5%盐酸定容。得到浓度为0、0.04、0.10、0.20、0.40、0.80  $\text{ng/mL}$ 的标准系列溶液。回归得曲线校准方程,相关系数 $r$ 大于0.999 5。

在仪器测试参数下,连续测定样品空白溶液11次,根据公式 $DL = 3SD/K$  ( $DL$ 为仪器检出限, $\mu\text{g/L}$ ;  $SD$ 表示样品空白溶液荧光强度的标准偏差; $K$ 表示标准曲线斜率)及定容体积、稀释倍数、样品质量,经过计算得到方法检出限为0.023  $\mu\text{g/g}$ 。

## 2.4 准确度、精密度

利用测汞仪固体进样直接测汞是目前比较公认的准确、快速测定煤中汞的方法<sup>[6]</sup>。为了验证方法的适应性、准确性与精密度,选取3个不同汞含量水平的无烟煤样品15W142,15001,15002,分别采用本方法和固体进样测汞法(DMA-80测汞法,SN/T 3511—2013)<sup>[6]</sup>进行汞含量的测定,结果见表2。在95%的置信范围, $\alpha=0.05$ ,自由度 $n-1=6$ ,查 $t$ 值表得临界值 $t_{0.025,6}=2.45$ 。因 $t < 2.45$ ,经 $t$ 检验2种方法无统计学意义差异。说明该方法对不同汞含量水平的无烟煤中的汞含量测定具有很好的适应性和准确性。

表2 DMA-80 测汞法与微波消解-原子荧光法比较

Table 2 The comparison of the direct mercury analyzer and the MD-AFS

样品	方法	平均值( $n=7$ )/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	极差/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	RSD/ %	$t$ 值
15W142	SN/T 3511—2013	0.256	0.04	5.49	1.20
	MD-AFS	0.253	0.05	6.64	
15001	SN/T 3511—2013	0.585	0.05	3.38	1.81
	MD-AFS	0.605	0.06	3.51	
15002	SN/T 3511—2013	1.010	0.07	2.86	1.25
	MD-AFS	0.992	0.08	2.96	

注:RSD为相对标准偏差。

## 2.5 进口无烟煤汞的汞含量分布特征

依据 GB/T 20475.4—2012《煤中有害元素含量分级 第四部分汞》规定,汞含量在 0.250 ~ 0.600  $\mu\text{g}/\text{g}$  为中汞煤,大于 0.600  $\mu\text{g}/\text{g}$  为高汞煤。经统计,2015年8月1日—12月31日,河北唐山港共进口无烟煤 119 批次,全部为朝鲜无烟煤,汞含量在 0.198 ~ 1.054  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

试验结果的代表值估计属基本统计学参数描述,通常使用的参数法描述是以数据符合正态分布为前提,一般情况下,对于符合正态分布的试验结果,采用“平均值  $\pm$  标准偏差”的描述体系,对不符合正态分布的试验结果,多采用稳健统计描述,使用中位值估计样本总体均值、标准化四分位距度量样本数据的分散度。稳健统计描述能较好地克服异常值对结果的影响。

经一般统计分析,119 批朝鲜无烟煤的汞含量不服从正态分布,直方图呈离岛型,如图 3 所示。所以,采用稳健统计进行描述,结果为  $(0.611 \pm 0.102) \mu\text{g}/\text{g}$ 。其中中、高汞煤共 104 批,约占总批次的 87%。

## 3 结 语

建立了微波消解-原子荧光法测定进口无烟煤中汞含量的方法,称取 0.2 g 样品,采用硝酸-硫酸-氢氟酸(6:4:0.5)作为消解试剂,消解温度达 205  $^{\circ}\text{C}$ ,可将无烟煤彻底消解,回收率可达 98% 以上;经  $t$  检验,该方法与测汞仪测汞法无统计学意义上的差异。根据对检测数据的统计分析,唐山港口岸进口的朝鲜无烟煤 87% 为中、高汞煤,大量使用易造成我国大气环境的严重汞污染,所以应该加强对进口朝鲜无烟煤的监管与防控。

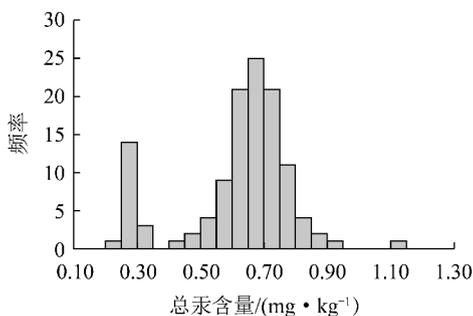


图3 唐山港进口朝鲜无烟煤汞含量直方图

Fig. 3 The mercury content histogram of anthracite imported in Tangshan port

## 参考文献 (References):

- [1] 方凤满,陈文娟. 中国煤中汞的环境行为及效应研究[J]. 能源环境保护,2009,23(1):20-23,26.  
Fang Fengman, Chen Wenjuan. Advance study on environmental behavior and effect of mercury in coal in China[J]. Energy Environmental Protection, 2009, 23(1): 20-23, 26.
- [2] Lee B Clarke. The fate of trace elements during coal combustion and gasification; an overview[J]. Fuel, 1993, 72(6): 731-736.
- [3] Chen Jian, Liu Guijian, Yu Kang, et al. Atmospheric emissions of F, As, Se, Hg, and Sb from coal-fired power and heat generation in China[J]. Chemosphere, 2013, 90(6): 1925-1932.
- [4] 刘 曙,李 晨,诸秀芬,等. 上海口岸进口煤炭总汞含量的分布特征[J]. 岩矿测试,2014,33(5):730-736.  
Liu Shu, Li Chen, Zhu Xiufen, et al. Distribution characteristics of total mercury in imported coals at Shanghai port [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 730-736.
- [5] SN/T 2721—2010, 进出口矿产品中砷和汞的检测方法原子荧光光度法[S].
- [6] SN/T 3511—2013, 矿物中汞的测定 固体进样直接测汞法通则[S].
- [7] GB/T 16659—2008, 煤种汞的测定方法[S].
- [8] 王 新. 进出口煤炭检测技术和法规[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 18-27.
- [9] 杨建民. 微波消解技术在煤及煤灰处理中的应用研究[J]. 中州煤炭, 2012(7): 17-19.  
Yang Jianmin. Research on application of microwave digestion technology in treating of coal and coal ash[J]. Zhongzhou Coal, 2012(7): 17-19.
- [10] 陈广志, 苏明跃, 王昊云. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤中磷[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 477-480.  
Chen Guangzhi, Su Mingyue, Wang Haoyun. Determination of phosphorus in coal samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 477-480.

(下转第 107 页)

- 究——以潘庄井田为例[J]. 煤田地质与勘探, 2006, 34(1): 21-25.
- Zhang Peihe, Zhang Qun, Wang Baoyu, *et al.* Integrated methods of CBM recoverability evaluation: a case study from Pan-zhuang mine[J]. Coal Geology & Exploration, 2006, 34(1): 21-25.
- [14] 邵龙义, 文怀军, 李永红, 等. 青海省天峻县木里煤田煤层气有利区块的多层次模糊数学评判[J]. 地质通报, 2011, 30(12): 1896-1903.
- Shao Longyi, Wen Huaijun, Li Yonghong, *et al.* Assessment of favorable areas for coalbed methane resources exploration in the Muli coalfield of Qinghai Province based on multi-layered fuzzy mathematics [J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(12): 1896-1903.
- [15] 韩俊, 邵龙义, 肖建新, 等. 多层次模糊数学在煤层气开发潜力评价中的应用[J]. 煤田地质与勘探, 2008, 36(3): 31-35.
- Han Jun, Shao Longyi, Xiao Jianxin, *et al.* Application of multi-layered fuzzy mathematics in assessment of exploitation potential of coalbed methane resources [J]. Coal Geology & Exploration, 2008, 36(3): 31-35.
- [16] 姚艳斌, 刘大锰, 汤达祯, 等. 平顶山煤田煤储层物性特征与煤层气有利区预测[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2007, 32(2): 285-290.
- Yao Yanbin, Liu Dameng, Tang Dazhen, *et al.* Coal reservoir physical characteristics and prospective areas for CBM exploitation in pingdingshan coalfield [J]. Earth Science Journal of China University of Geosciences, 2007, 32(2): 285-290.
- [17] 唐书恒, 岳巍, 崔崇海, 等. 用模糊数学方法评价煤层气的可采性[J]. 地质论评, 2000, 46(S): 284-287.
- Tang Shuhuan, Yue Wei, Cui Chonghai, *et al.* Assessment of coalbed methane workability through fuzzy mathematics [J]. Geological Review, 2000, 46(S0): 284-287.
- [18] 刘大锰, 姚艳斌, 刘志华, 等. 华北安鹤煤田煤储层特征与煤层气有利区分布[J]. 现代地质, 2008, 22(5): 787-793.
- Liu Dameng, Yao Yanbin, Liu Zhihua, *et al.* Coal reservoir characteristics and perspective and target areas forcbm in the Anyang-Hebi coalfield, North China [J]. Geoscience, 2008, 22(5): 787-793.
- [19] 赵庆波, 张公明. 煤层气评价重要参数及选区原则[J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(2): 23-26.
- Zhao Qingbo, Zhang Gongming. Important parameters in the evaluation of coal bed gas and principles for screening exploration target [J]. Petroleum Exploration and Development, 1999, 26(2): 23-26.
- [20] 姚纪明, 于炳松, 车长波, 等. 中国煤层气有利区带综合评价[J]. 现代地质, 2009, 23(2): 353-358.
- Yao Jiming, Yu Bingsong, Che Changbo, *et al.* Study of comprehensive evaluation of coalbed methane zone in China [J]. Geoscience, 2009, 23(2): 353-358.
- [11] 孙玉岭, 刘景振. 微波溶样在元素检测方面的应用研究[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(2): 231-232.
- Sun Yuling, Liu Jingzhen. Study on application of microwave acid-digestion in determination of metal elements [J]. China Public Health, 2002, 18(2): 231-232.
- [12] SN/T 3521—2013, 进口煤炭中砷、汞含量同时测定 氢化物发生-原子荧光法[S].
- [13] 韩素平, 淦五二, 张王兵, 等. 电磁感应加热与原子荧光光谱联用测定海产品中的无机汞和有机汞[J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1373-1376.
- Han Suping, Tu Wuer, Zhang Wangbing, *et al.* Determination of inorganic mercury and organic mercury in seafood by electromagnetic induction heating coupled to atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(9): 1373-1376.
- [14] 吴超, 杨胜强. 基于智能微波化学工作站的煤溶解实验[J]. 煤矿安全, 2012, 43(4): 18-20.
- Wu Chao, Yang Shengqiang. The coal dissolution experiments based on the intelligent microwave chemical workstations [J]. Coal Mine Safety, 2012, 43(4): 18-20.
- [15] 康艳红, 朱永春, 王莹, 等. 煤中多元素同时分析的湿法消化法及其利用[J]. 光谱实验室, 2007, 24(4): 549-553.
- Kang Yanhong, Zhu Yongchun, Wang Ying, *et al.* Wet-digest method for determination of trace elements in coal and its application [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2007, 24(4): 549-553.

(上接第 101 页)