

文章编号: 1672-9250(2005)01-0084-05

两次金汞齐-冷原子荧光光谱法测定大气中的痕量气态总汞

郑伟^{1,2}, 冯新斌¹, 朱泳焯¹, 王少锋^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:建立了两次金汞齐-冷原子荧光光谱法(CVAFS)测定大气中痕量气态总汞(TGM)的方法。研究表明:本方法的绝对检出限为2 pg;当以0.2~0.4 L·min⁻¹采样速度,采集12~48 h时,采样效率>99%,精密度为9.63%;样品经2次循环加热分析,热解吸效率>99%。这种分析方法还可以运用到其他环境样品痕量汞的测定。

关键词:大气;气态总汞;两次金汞齐-冷原子荧光光谱法;测定

中图分类号:X132;X142 **文献标识码:**A

汞是大气中最重要的痕量元素之一^[1]。大气既是汞重要的汇集库,同时也是汞进行迁移的重要通道。汞在大气中的化学行为对其在全球的生物地球化学循环起着极其重要的控制作用^[2]。汞主要(>95%)以气态形式赋存在大气中^[3],对大气中气态总汞(TGM)的精确测量是认识汞在大气中的演化规律的基础。因为TGM在大气中的含量非常低(全球背景值1.5~2.0 ng·m⁻³)^[3],因此建立大气中TGM的可靠采样与分析方法非常必要。

目前国内TGM的采样与分析方法仍不够完善,各种方法测量的TGM浓度相差悬殊,急需一个较为权威的方法来判断大气环境中汞的污染程度^[4]。本文作者在两次金汞齐法^[5]的基础上结合超净实验技术及国际先进的冷原子荧光测汞仪,建立一种准确灵敏的测定TGM方法。

1 实验方法

1.1 主要仪器和试剂

采样系统: Thomas H/D 隔膜泵(Environmental Monitoring Systems, Inc. Charleston); Y-60 压

力表(青岛华青集团有限公司); G4(s) 燃气表(杭州贝特燃气表有限公司); 硅胶连接管; 石英管(长10 cm, 内径6 mm); 石英棉。

分析系统: TL9000 系列色谱数据工作站(TELEH ELECTRONICS CO., LTD 北京); Tekran[®] 2500 冷原子荧光(CVAFS)测汞仪(检出限<0.1 pg Hg)(Tekran Inc. Toronto); 金捕汞管(自制); 手动时控加热系统(自制); 高纯氦气; Tekran[®] 2505 标准汞蒸气源(Tekran Inc. Toronto); 聚四氟乙烯三通注射接头。

其他: Tekran[®] 2537A 大气自动测汞仪(Tekran Inc. Toronto); NANOpure[®] Diamond[™] UV 超纯水系统(Barnstead | Thermolyne, Dubuque); 超净工作台(苏净集团安泰公司制造); 镀金石英砂(CEBAM Analytical, Inc); 优级纯 HNO₃。

1.2 金捕汞管的制备

将石英管在硝酸(1:1)中沸腾~2 h; 取出冷却后用超纯水(18.2 MΩ·cm)冲净, 放置在超净工作台内吹干; 取净化好的石英管用0.4 g 镀金石英砂填充, 石英砂柱两端用少许石英棉封堵以防泄漏。

收稿日期: 2004-11-16; 修回日期: 2005-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(40273041)

第一作者简介: 郑伟(1978-), 女, 博士研究生, 主要从事汞的环境地球化学研究。E-mail: zhzhengwei@sohu.com

1.3 金捕汞管的净化

每次采样之前, 采样管及内填有石英棉的石英管都需要预净化除空白。操作过程如下: 将金捕汞管置于分析系统(见 1.5)中, 一端与防护性金管相连接, 另一端敞向空气, 用加热炉在 $450 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对其反复加热(每次加热 30 s)直至测定的空白接近测汞仪本身的空白为止。净化完成之后用特制的聚四氟乙烯塞子密封金捕汞管两端, 并将其包裹在双层聚乙烯袋子内。

1.4 采样方法

采样系统见图 1。其中, 使用内填在石英管中的石英棉排除大气颗粒物的干扰; 防护性金管是防止采样结束时残留在输气管中的气体倒吸回采样管而造成污染, 它需要定期净化或更换。

采样地点位于中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室楼顶平台。采样期间, 采样管始终保持垂直竖直状态, 进样口距平台约 1.5 m, 并在进样口上方安装聚乙烯防护罩遮挡雨雪; 准确记录采样开始与结束时的时间及压力表和气表的读数; 采样结束后用特制的聚四氟乙烯塞子密封样品管的两端, 并将样品管包裹在双层聚乙烯袋子内避免污染。如果样品在采样结束后不能被立刻分析, 那么可将包裹好的样品管暂时放在冰箱内低温储存。

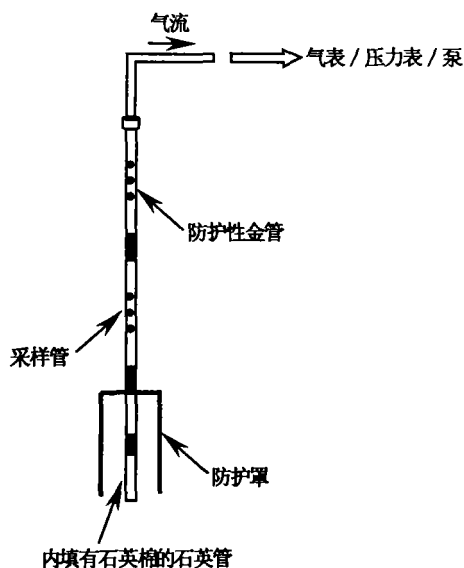


图 1 采样系统

Fig. 1. Experimental set-up for sample collection.

1.5 分析方法

分析系统如图 2。载气(高纯 Ar)以 $80 \text{ mL} \cdot$

min^{-1} 的流速通过一根保护性金捕汞管(除去载气中含带的痕量 Hg^0)进入样品管; 用自制加热炉在 $450 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热金捕汞管 30 s, 管内的气态汞被热释出来, 并预富集在后面的已除空白的分析管(金捕汞管)中; 在 $450 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热分析管 30 s, 气态 Hg^0 进入 Tekran[®]2500; 测汞仪将汞量转化为荧光信号, 色谱数据工作站自动将信号转录成曲线, 并提供对应的峰面积和峰高的统计数据。

在对每批样品进行分析的前与后, 用微量注射器在分析系统标准注入点手工注入 10、20、30、40、50 μL 取自 Tekran[®]2505 的饱和汞蒸气以校正 Tekran[®]2500, 用前后所有注射结果制作的回归曲线作为实验的标准工作曲线。

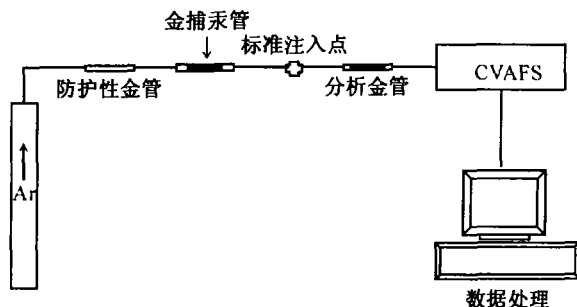


图 2 汞的仪器分析测定示意图

Fig. 2. Experimental set up for sample analysis.

1.6 干扰及排除

(1) 空气中的颗粒物通常可能吸附汞, 一旦进入采样管或分析系统就会影响测定结果。为消除其干扰, 除采样时使用石英棉滤除大气中的颗粒物外, 分析操作则在超净实验室内进行, 并定期更换采样与分析过程中的连接管。

(2) 鉴于样品中汞的含量为 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 级, 为避免污染分析过程则在密闭条件下进行。分析室内不存放金属汞或汞的化合物及其溶液, 测汞仪排出的废气用活性炭吸附, 使用空调调节室内空气; 采样与分析过程中要戴一次性手套, 妥善存放实验用品。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的确定

2.1.1 采样条件

采样条件的测试结果见表 1, 图 3。从图 3 可以看出, 随着采样速度的提升, 采样管对 TGM 的吸附效率会降低, 所以采样时的抽气速度不宜过大, 但采

样速度过小时不仅会加大采样系统的操作误差也会使采样的时间分辨率降低。为保证高的采样效率,本方法的采样速度控制在 $0.2 \sim 0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内。由表 1 知,当以 $0.2 \sim 0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 采样速度,采集 12 ~ 48 h 时,采样效率 $> 99\%$,精密密度为 9.63% 。

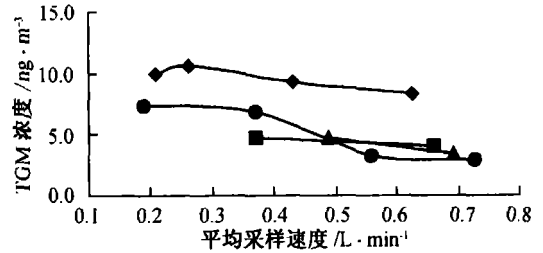


图 3 采样速度对 TGM 吸附效率的影响

Fig. 3. Effect of sampling flow rate on TGM collection efficiency.

表 1 采样条件的测试结果

Table 1. The testing results for different sampling conditions

日期	平行系统/套	采样时间/h	采样速度/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	采样体 积/ m^3	TGM 浓度/ $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$	精密密度 ^① /%	采样 效率 ^② /%	
6月	23日	2	12	0.4; 0.7	0.3; 0.5	4.75; 4.01	11.98	99.3; 99.2
	24—25日	2	24	0.5; 0.7	0.7; 1.0	4.78; 3.48	22.25	99.0; 98.1
	25—26日	4	22.5	0.2; 0.3; 0.4; 0.6	0.3; 0.4; 0.6; 0.8	9.97; 10.59; 9.33; 8.27	10.40	99.9; 99.9; 95.9; 93.0
	29—30日	4	24	0.2; 0.4; 0.6; 0.7	0.3; 0.5; 0.8; 1.0	7.35; 6.80; 3.28; 3.00	44.77	
7月	12—13日	2	24	0.1; 0.2	0.2; 0.3	8.99; 8.97	0.12	99.3; 98.8
	14—15日	2	24	0.3; 0.2	0.4; 0.3	6.27; 6.90	6.80	99.8; 98.6
	15—16日	2	24	0.2; 0.2	0.4; 0.4	2.85; 2.42	11.54	98.8; 99.3
	20—22日	2	48	0.4; 0.3	1.1; 0.8	2.29; 1.97	10.70	99.5; 99.6
	26日	2	12	0.2; 0.3	0.2; 0.2	3.79; 3.12	13.70	99.2; 99.3
	26—27日	2	12	0.3; 0.3	0.2; 0.2	8.41; 6.08	22.70	99.9; 99.4
	27—28日	2	12	0.2; 0.2	0.2; 0.2	9.02; 8.08	7.79	99.9; 99.9
	28—29日	2	12	0.3; 0.2	0.2; 0.2	9.95; 10.48	3.69	
	平均值 ^③					6.22	9.63	99.4

注: ①精密密度用变异系数表示;

②采样效率的测定: 串联 1 # 和 2 # 两根采样管, 以“大气 → 1 # 金捕汞管 → 2 # 金捕汞管”连接顺序进行采样, 采样效率 = (1 # 管绝对测量值 / 1 # 和 2 # 管绝对测量值的总量) × 100%;

③为 2004 年 7 月数据的算术平均值。

2.1.2 分析条件

(1) 标准工作曲线

在本实验条件下, 标准汞蒸气绝对量在 $0 \sim 500 \text{ pg}$ 范围内的标准工作曲线呈线性关系, 经回归分析, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。

(2) 空白值

对经净化除空白的和已分析过的金捕汞管的空

白值进行测定, 结果见表 2。由表 2 知: 热解过程可以显著地除去采样系统的空白; TGM 在分析过程中能被有效地热解吸出来。

(3) 检出限

基于分析方法空白值 3 倍标准偏差, 计算得出本方法的绝对检出限为 2 pg , 这比冯新斌等^[4] 的两次金汞齐 - 冷原子吸收光谱法的检出限低 25 倍。

表 2 空白值的测定结果

Table 2. Measurement results of blanks

金捕汞管	空白值 / pg	样品数
净化除空白	0	10
分析过	1.9 ± 0.7	6

(4) 热解吸效率

按分析方法(见 1.5)中所述步骤循环 2 次, 捕集到的 TGM 可从采样管中被有效地热解吸出来, 热解吸效率 > 99%, 测试结果见表 3, 图 4 为样品热解分析的荧光色谱图。

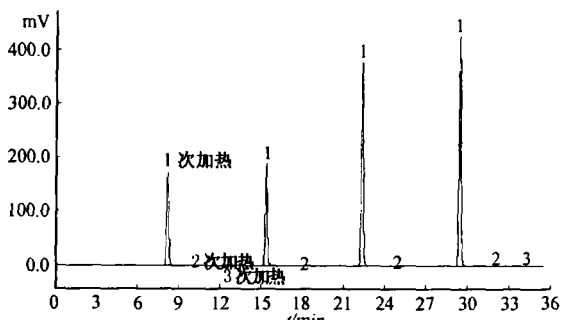


图 4 荧光色谱图

Fig. 4. Fluorescence chromatogram.

2.2 与 Tekran[®]2537A 大气自动测汞仪的比较

2004 年 7 月执行了本方法与 Tekran[®]2537A 大气自动测汞仪的平行测量。Tekran[®]2537A 以 1 L · min⁻¹ 采样速度每 5 min 采集一个气态 Hg⁰ 样品, A 和 B 两根金管轮流采样, 用冷原子荧光光谱法(CVAFS)进行分析。

表 3 TGM 从采样管中热解吸效率的测定结果

Table 3. Measurement results of TGM thermal desorption efficiency from sampling traps

样品编号	1	2	3	4	5	6
第 1 次释汞量/pg	6 465.7	5 186.6	3 747.8	2 802.0	1 252.3	569.1
第 2 次释汞量/pg	7.4	5.7	5.6	7.4	4.3	10.9
第 3 次释汞量/pg	2.4	2.5	2.1	1.9	0.6	1.7
测量值/pg	6 475.5	5 194.8	3 755.6	2 811.2	1 257.2	581.7
热解效率/%	100.0	100.0	99.9	99.9	100.0	99.7

3 结论

作者在超净实验技术的条件下, 使用高灵敏度测汞仪, 建立了两次金汞齐 - 冷原子荧光光谱法(CVAFS)测定大气中气态总汞的方法。本方法的

将手动方法的结果与 Tekran[®]2537A 连续测得的平均浓度进行比较, 结果见图 5。由图 5 知两者测量结果平行性较好, 但略有偏差。分析造成这种偏差的原因可能是: ① 取样方式不同: Tekran[®]2537A 是通过一根长约 10 m 的聚四氟乙烯输气管从楼顶取样, 而本方法则是在楼顶直接进样, 且由于受采样条件所限两者的进样口位置略有不同。这些差异使两种方法的采样环境因素不同。② 采样时分离大气颗粒物的方式不同(Tekran[®]2537A 为 Teflon[®]滤膜), 采样时间相差悬殊。③ 捕汞管金质吸附材料不同(Tekran[®]2537A 为纯金)等。

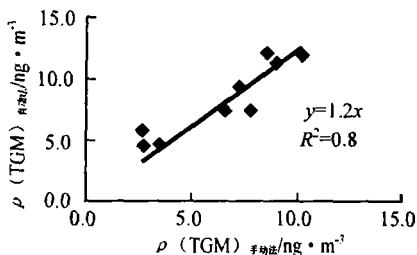


图 5 手动方法与自动方法测量值的相关性

Fig. 5. The correlation of TGM concentrations measured with the manual gold trap and Tekran[®]2537A methods.

主要特点是灵敏度高, 绝对检出限可达 2 pg, 有利于准确反映大气中 TGM 的污染状况。通过与 Tekran[®]2537A 大气自动测汞仪的对比, 本方法的测定结果可靠性很高。

参考文献

[1] Pacyna J, Pacyna E. Assessment of emissions/discharges of mercury reaching the Arctic environment[M] . Norwegian Institute for Air Research, OR2000

[2] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences [J] . Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 3 191 - 3 198

[3] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment - Recent research on causes, conse

quences and corrective methods[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 55: 1-261

- [4] 陈乐恬, 刘俊华, 佟玉琴, 等. 北京地区大气中汞污染状况的初步调查[J]. *环境化学*, 2000, 19(4): 357-361
- [5] 冯新斌, 洪业汤, 朱卫国. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. *中国环境监测*, 1997, 13(3): 9-11
- [6] Schroeder W H, Lamborg C, Schneeberger D, et al. Comparison of a manual method and an automated analyzer for determining total gaseous mercury in ambient air[J]. Wilken R D, Forstner U, Knochel A. *Heavy Metals in the Environment*, 1995a, 2: 57-60
- [7] Feng X, S Tang, L Shang, H Yan, et al. Total gaseous mercury in the atmosphere of Guiyang, PR China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304: 61-72
- [8] Feng X, L Shang, S Wang, et al. Temporal variation of total gaseous mercury in the air of Guiyang, China[J]. *Geophys. Res.*, 2004, 109, D03303. doi: 10.1029/2003JD004159.

DETERMINATION OF TRACE TOTAL GASEOUS MERCURY IN THE ATMOSPHERE BY TWO STAGE GOLD AMALGAMATION COLD VAPOR ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

ZHENG Wei^{1,2}, FENG Xin bin¹, ZHU Yong xuan¹, WANG Shao feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

A new procedure to determine trace total gaseous mercury (TGM) in the atmosphere by two stage gold amalgamation cold vapor atomic fluorescence spectroscopy was set up. The detection limit of this method is below 2 pg. When air has been pulled through a sampling trap at the flow rate of 0.2 ~ 0.4 L·min⁻¹ for 12 ~ 48 hours, the sampling efficiency of > 99% and precision of 9.63% are obtained respectively. The thermal desorption efficiency of samples is > 99% through two analysis heating cycles. This method also can be used to analyze trace mercury contents in other environmental samples.

Key words: atmosphere; total gaseous mercury; two stage gold amalgamation cold vapor atomic fluorescence spectroscopy; determination