

大气中颗粒态总汞的测定

郑伟^{1,2}, 冯新斌¹, 李仲根^{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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘要: 汞在大气中的化学行为对全球的生物地球化学循环起着极其重要的控制作用。大气汞主要包括气态单质汞(Hg^0)、气态活性汞(Hg^{2+})和颗粒态汞。尽管颗粒态总汞(TPM)占大气总汞的5%以下,但它却是大气汞干湿沉降的主要贡献者之一,对于汞在大气中的循环演化意义重大。大气中TPM的含量在 $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ 量级上,因此建立TPM的可靠采集与分析方法非常必要。本文利用一种新开发的小型捕集管建立了测定大气中痕量TPM的方法。实验证明,采样流速为1.0~1.5 L/min时,平行样的精密度高,最低检出限为2 pg;样品经2次循环分析其热解吸效率在99%以上,分析方法非常简单和省时。

关键词: 大气; 颗粒态总汞; 捕集管; 测定

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2005)04-0333-04

颗粒态总汞(TPM)常用的采样方法有扩散管法和传统方法^[1]。在扩散管法中,扩散管对气态汞的吸收效率与管子的制备密切相关,有时可下降到80%以下,并且扩散管的镀层在采样过程中有可能剥落,这些因素都会导致TPM的测定值偏高^[2]。在传统方法中,滤膜法应用得最广泛并且有了长足的进展。Lu等^[3]基于各种类型滤膜及处理方法的优缺点开发了一种内置有石英纤维滤膜的小型捕集管来测定颗粒态汞。该捕集管具有采样与分析双功能,样品无需转移及前处理;整体由石英玻璃制作,通过高温热解进行净化与分析,操作简单省时、避免了样品受污染的危险、降低了方法的检出限。

目前在国内尚未有关用这种新型捕集管测定大气颗粒态总汞的报道^[4~8]。作者利用该捕集管在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的技术基础上选择了采集与分析大气颗粒态总汞的条件,建立了可靠的测定方法。

1 实验方法

1.1 主要仪器和试剂

微型捕集管(Ryerson University, Canada): 一个将石英纤维滤膜圆片固定于石英管内的微型装

置。其中,滤膜圆片(直径6 mm)取自一张石英纤维滤膜(直径47 mm,孔径 $< 10 \mu\text{m}$,Gelman)。

加热炉(自制): 由一个与分析管相匹配的螺旋形镍铬合金线圈(直径0.5 mm,线圈密度 $10 \text{匝} \cdot \text{cm}^{-1}$)、一个变压器及一个手控加热开关组成。

热解炉(自制): 由一根长15 cm内填有石英玻璃碎片的热解管(石英管)与自制加热炉组成。热解炉在分析系统中用来延长样品的热解高温区,使被捕集到的各种形态的颗粒态汞充分还原为 Hg^0 。

其他: 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); 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 $< 0.1 \text{pg Hg}$), Tekran 2505 标准汞蒸气源(Tekran Inc. Toronto); 金捕汞管(自制); 硅胶连接管; 聚四氟乙烯三通注射接头; 高纯氩气。

1.2 管件的净化

微型捕集管: 更换捕集管内的滤膜圆片,然后将捕集管置于分析系统(见1.4)中,一端与防护性金管相连接,另一端敞向空气,用加热炉在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对

收稿日期: 2005-04-04 收到, 07-07 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(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: zheng-wci-119@163.com.

其反复加热(每次加热 5 min)至测定的空白接近测汞仪的检出限。净化完成后用特制的聚四氟乙烯塞子密封捕集管两端,并将其包裹在双层聚乙烯袋子内以避免污染。

热解管:操作方法与微型捕集管的相同。

金捕汞管:除加热温度(450 ~ 500 °C)及加热时间(每次加热 30 s)不同以外,操作方法与微型捕集管的相同。

1.3 采样方法

采样系统如图 1。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防止抽入雨雪;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。每批样品均附带一个静态模式的实地空白管。实地

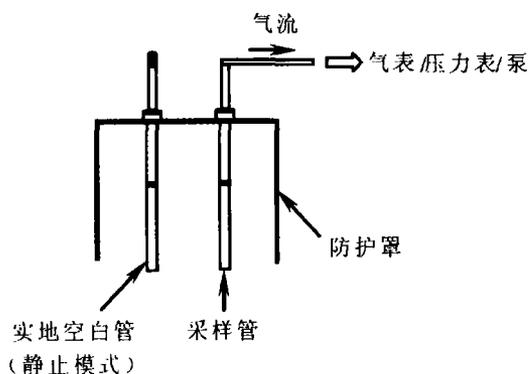


图 1 采样系统

Fig. 1. Experimental set-up for sample collection

空白管的分析方法与样品管完全相同,实地空白值要从样品绝对分析值中被扣除。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。

1.4 分析方法

分析系统如图 2。载气(高纯 Ar)以 80 mL/min 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)进入捕集管;用自制加热炉在 900 °C 下加热捕集管 5 min,采样管内的颗粒态汞被热释出来,并在热解炉(900 °C)中充分还原为 Hg^0 后预富集在后面的分析管(金捕汞管)中,在 450 ~ 500 °C 下加热分析管 30 s,释出的气态 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(1# 或 2#)手工注入 10、20、30、40、50 μL 取自 Tekran 2505 的饱和汞蒸气,用前后所有注射结果制作的回归曲线作为实验标准工作曲线。

1.5 干扰及排除

鉴于样品中汞的含量为 $pg \cdot m^{-3}$ 级,为避免污染分析过程则在超净实验室内进行,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,定期更换采样与分析过程中的连接管;采样与分析过程中要戴一次性手套,妥善存放实验用品。

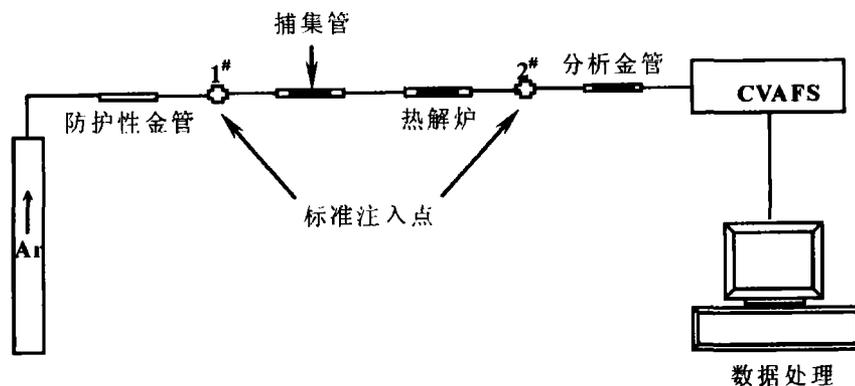


图 2 分析系统

Fig. 2. Experimental set-up for sample analyze

2 采样条件的确定

采样条件的测试结果见表 1。当采样流速在 0.5 L/min 以下时,TPM 的浓度普遍较低,而且 0.3 ~ 0.5 L/min 的采样流速又容易使气态汞捕集到滤膜上;当采样流速介于 1.0~1.5 L/min 时,TPM

的浓度变化不大,变异系数的平均值为 13.12%($n=15$);当采样泵功率达最大时,采样流速大于 2.0 L/min,TPM 的浓度普遍较高,但滤膜上经常吸附有小昆虫等杂质,影响测定结果。为保证较高的采样效率和测量的准确度,本方法的采样流速控制在 1.0~1.5 L/min 范围。

表 1 采样条件的测试结果

Table 1 The testing results of different sampling conditions

日期 2004 年	平行系统 (套)	采样时间 /h	采样速度 /L · min ⁻¹	采样体积 /m ³	TPM 浓度 /pg · m ⁻³	算术平均值 /pg · m ⁻³	精密度 ^① (%)
(6 月) 19 日	4	12	0.6 ~ 2.3	0.4 ~ 1.7	66.2 ~ 510.4	196.3	107.15 (13.39) ^②
20~21 日	4	24	0.5 ~ 2.2	0.8 ~ 3.2	446.4 ~ 2063.3	1006.0	71.80 (13.47)
22~23 日	3	24	0.8 ~ 2.1	1.2 ~ 3.0	423.5 ~ 729.1	578.5	26.43 (22.41)
(7 月) 1~2 日	3	11.5	0.7 ~ 2.5	0.5 ~ 1.7	232.0 ~ 547.5	351.7	48.60 (12.16)
3 日	4	12	0.4 ~ 2.8	0.3 ~ 2.0	34.0 ~ 409.1	141.9	125.89 (13.88)
4~5 日	3	24	0.3 ~ 0.8	0.4 ~ 1.2	303.7 ~ 853.0	609.6	45.92 (16.79)
6~7 日	3	12	0.3 ~ 1.0	0.2 ~ 0.7	190.9 ~ 308.3	259.6	23.57 (6.85)
8 日	3	12	0.7 ~ 1.4	0.5 ~ 1.0	232.7 ~ 307.1	292.9	18.60
13 日	2	5	0.8, 0.7	0.2, 0.2	150.8, 188.6	169.7	15.73
14 日	2	6.5	0.8, 0.9	0.3, 0.4	144.0, 168.6	156.3	11.16
14 日	2	4.5	0.9, 0.7	0.2	322.7, 314.0	318.4	1.93
14~15 日	2	11.5	0.9, 0.7	0.6, 0.5	390.4, 596.3	493.3	29.51
15 日	2	7.5	0.9, 1.0	0.4	85.8, 76.1	81.0	8.49
15 日	2	4.5	0.7, 0.8	0.2	145.0, 158.9	151.9	6.46
15~16 日	2	11.5	0.8, 0.8	0.5, 0.6	282.4, 307.3	294.8	5.99

注:①精密度用变异系数表示;②采样流速介于 1.0~1.5 L/min 时 TPM 浓度的变异系数

3 分析条件的确定

3.1 标准工作曲线

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

3.2 空白值

对经净化除空白的捕集管的空白值进行测定,结果为 $(1.0 \pm 0.5) \text{ pg/m}^3$ ($n = 59$)。由此可知,热解过程可以显著地除去采样系统的空白。

3.3 检出限

基于采样管空白值 3 倍标准偏差,计算得出本方法的绝对检出限为 2 pg,若采样体积为 1 m³,则

最低检出浓度为 2 pg/m³。而 TPM 的背景值为 1 ~ 86 pg/m³[9]。

3.4 热解吸效率

按分析方法(见 1.4)中所述步骤循环 2 次,捕集到的 TPM 可从采样管中被有效地热解吸出来,热解吸效率大于 99%。

参考文献(References):

- [1] Lu J Y, Schroeder W H. Sampling and determination of particulate mercury in ambient air: A review[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, 112: 279-295.
- [2] Lu J Y, Schroeder W H. Comparison of conventional filtration and a denuder-based methodology for sampling of particulate-phase mercury in ambient air[J]. Talanta, 1999, 49:15-24.

- [3] Lu J Y, Schroeder W H, Berg T, *et al.* A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70: 2403-2408.
- [4] 陈乐恬, 佟玉芹. 扩散管在大气汞分析中的应用[J]. *环境科学与技术*, 2001, 93(1): 36-38, 15.
Chen Letian, Tong Yuqin. The application of denuder to mercury analysis in atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 93(1): 36-38, 15. (in Chinese with English abstract)
- [5] 段秀琴, 杨泓. 兰州城区大气颗粒态汞的污染状况[J]. *环境监测管理技术*, 1995, 7(3): 19-20.
Duan Xiuqin, Yang Hong. Pollution of atmospheric particulate mercury in Lanzhou City, China [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 1995, 7(3): 19-20. (in Chinese)
- [6] Fang F, Wang Q, Liu R, Ma Z, Hao Q. Atmospheric particulate mercury in Changchun City, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4265-4272.
- [7] 王文华, 刘俊华, 杨淑兰, 彭安. 汞在北京大气中细颗粒物上的分布[J]. *上海交通大学学报*, 2002, 36(1): 134-137.
Wang Wenhua, Liu Junhua, Yang Shulan, Peng An. Distribution of mercury on the aerosol in the atmosphere of Beijing [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2002, 36(1): 134-137. (in Chinese with English abstract)
- [8] 修光利, 施双燕, 张大年. 大气微小颗粒物中汞的污染特性初步研究[J]. *上海环境科学*, 2003, 22(5): 310-312, 316.
Xiu Guangli, Shi Shuangyan, Zhang Danian. Preliminary study on characteristics of particulate mercury in fine particles in ambient air [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2003, 22(5): 310-312, 316. (in Chinese with English abstract)
- [9] Keeler G J, Glinsorn G, Pirrone N. Particulate mercury in the atmosphere; Its significance on transport, transformation and source [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 159-168.

Determination of Total Particulate Mercury in the Atmosphere

ZHENG Wei^{1,2}, FENG Xin-bin¹, LI Zhong-gen^{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: The chemical behaviors of mercury in the atmosphere play a significant controlling role in global mercury biogeochemical cycles. The main three forms of atmospheric mercury are: Elemental gaseous mercury (Hg^0), reactive gaseous mercury (Hg^{2+}) and particulate mercury. Although total particulate mercury (TPM) only constitute less than 5% of the total mercury in the atmosphere, it is likely to govern a substantial part of the total deposition of mercury and is believed to play an important role in the atmospheric cycle of mercury. The concentrations of TPM in ambient air are in the order of picograms per cubic meter of air, so it is imperative to have reliable methods for sampling and analysis of TPM. A procedure to determine trace TPM in the atmosphere using a new miniaturized trap was set up. The precision of the parallels was generally high, when air was pulled through the trap at rates ranging from 1.0 to 1.5 L · min⁻¹ during sampling. The absolute detection limit of the method is below 2 pg. The thermal desorption efficiency of samples is more than 99% through two analysis heating-cycles. The operational procedures of the method are easy and time-saving.

Key words: atmosphere; total particulate mercury; traps; determination