

使用 Lumex 测汞仪快速测定固体样品中总汞的方法

王翠萍¹, 闫海鱼^{2*}, 刘鸿雁¹, 冯新斌², 王建旭^{2,3}

(1. 贵州大学, 资源与环境工程学院, 贵阳 550003; 2. 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; 3. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要: 本文采用 LUMEX 测汞仪(RA-915+塞曼效应汞分析仪和配套 PYRO-915 热解装置), 测定了沉积物、鱼、植物等固体样品(鲜样和干样)中的总汞, 并采用相应的 CRM 物质作为质量控制指标。结果显示: 沉积物、鱼、植物样品中汞的平均回收率分别为 99.6%、100%、102%, 相对误差分别为-0.0040%、-0.4440%、+2.0000%, 标准偏差分别为 0.0030、0.0050、0.0060, 与其他方法比较有如下优点: 无需消解、准确度高、测定速度快, 是一种测定固体样品中总汞简便快捷的好方法。

关键词: 固体样品; 总汞; 测定方法

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2010)03-0378-05

汞(Hg)是环境中优先控制的污染物之一。20世纪50年代日本发生的水俣病事件, 使人们充分认识到汞对人体和动物的毒害^[1]。汞在自然界中以不同的物理化学形态广泛存在, 可通过土壤、植物、生物等环境介质进行迁移、转化进入食物链, 在生物体内产生毒性很强的甲基汞, 影响到人体健康。因此, 与健康有关的鱼体、植物、土壤/沉积物、食物、头发等固体样品中汞的含量是评价健康风险的基础数据。

目前, 测定的固体样品常用的分析方法有原子荧光光谱法和原子吸收光谱法, 而对不同的固体样品有不同的消解方法, 如鱼体采用封闭式消化样品^[2]、半封闭式溶样^[3], 常用的植物消解方法有 HNO₃-H₂SO₄-V₂O₅ 法^[4-6]、HNO₃-H₂SO₄-HClO₃ 法^[7]、HNO₃-HClO₄ 法^[8]、HNO₃ 法^[9], 土壤/沉积物采用 HNO₃-H₂SO₄-HF 法^[10]、王水法^[11]、H₂SO₄-HNO₃-KMnO₄ 法、H₂SO₄-KMnO₄ 法^[12]、HNO₃-H₂SO₄-V₂O₅ 法、HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ 法^[13]、硝酸法、加热回流法、石英管燃烧法、王水水浴法^[14], 测定食物中的总汞及发汞也是采用 HNO₃-H₂SO₄-V₂O₅ 法^[15]、微波消解法^[16]等方法来进行消解后测定。从以往测定固体

总汞常用的方法中可见, 样品前处理需要进行样品消解, 因此工作量较大、操作步骤较多、试剂使用对人体健康有一定的不良影响等缺点。本文将介绍一种无需消解即可测定固体样品中总汞的好方法。

1 实验方法

1.1 主要仪器与试剂

仪器: 测汞仪(RA-915+塞曼效应汞分析仪和配套 PYRO-915 热解装置, 俄罗斯); 天平(美国 denver 丹佛 T-214 电子天平, 可精确到 0.0001g); 不锈钢手术刀。

试剂: 水系沉积物标准参考试样 GSD-5(国家标准物质, 中国地质矿产部物化探所、测试所); 标准干鱼样 Tort-2(NRCC, 加拿大); 柑橘叶成分分析标准物质 GSB-11(国家标准物质, 中国物化勘探研究所)。

环境中采集各类固体样品, 包括沉积物、鱼和植物样品。

1.2 仪器的工作原理

本实验使用的测汞仪如图 1, 由 pyro-915 是新型开发的热解附件装置跟 ra-915+塞曼效应汞分析仪配套使用。采用塞曼效应高频调制偏振光技术

收稿日期: 2010-04-09; 改回日期: 2010-07-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973083)和贵州省科技厅项目(黔科合 J 字[2008]2242 号)资助

第一作者简介: 王翠萍(1979-), 女, 硕士研究生, 从事环境地球化学研究。E-mail: cui ping-w @163.com

* 通讯作者: 闫海鱼, 女, 博士, 副研究员。E-mail: yanhaiyu @vip.skleg.cn

(zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulation of light polarization zaas-hfm), 使用光程为 10m 多光路样品池(pyro-915 使用光程为 40 cm 的样品池专有技术, 同位素汞灯, 在线实时检测技术)。在样品分析时把称好的样先通过 PYRO-915+ 热解装置(800 °C 以上的高温热解样品), 进行了样品中汞的原子化、汞原子对 254 nm 共振辐射的吸收、塞曼背景校正技术处理后经过 RA-915+ 塞曼效应汞分析仪在线实时检测(应用实例如: *Garc'a-Sa'nchez et al. 2006*; *Yongkui Yang et al. 2009*^[17, 18]), 得出样品峰面积, 经工作标准曲线换算得出总汞值。干样的测定时间 1 分钟/个, 鲜样中含有水份测定时相对干样时间较长。



图 1 测汞仪装置

Fig. 1 Apparatus of mercury vapor analysis

1.3 样品的前处理及其测定

对各类固体样品分别进行处理。沉积物的鲜样直接称取 0.0010~0.2000 g 测定; 干样经冷冻干燥过 200 目筛称取 0.0010~0.2000 g 测定。鱼样鲜样用不锈钢手术刀去除鱼皮和鱼骨, 直接称取 0.0010~0.1000 g; 干样经冷冻干燥后粉碎过 60 目筛称取 0.0010~0.0500 g 测定。采集鲜植物样擦除污垢后取样, 鲜样直接称取 0.0010~0.0500 g 测定; 干样先清洗干净后进行冷冻干燥、粉碎取样, 称取 0.0010~0.0500 g 样后经热解装置热解后再经测汞仪即可得到样品总汞含量。鲜样的水分为冷冻干燥前后称量的差值。

2 结果与分析

2.1 测汞仪的工作标准曲线

本实验采用测汞仪(RA-915+ 塞曼效应汞分析仪和配套 PYRO-915 热解装置), 测试不同的样品采用不同的标准物质汞含量(通过质量和标准物质换算含汞量)与峰面积所得工作标准曲线的线性方程。

取沉积物标样 gSD-5(国家标准物质, 中国), 0.0360 g、0.0570 g、0.0760 g、0.0910 g、0.1250 g 测定得出标样质量与峰面积所得工作标曲为 $y = 41990x + 46739$, x 的取值范围是 0.0010~0.2000 g, 相关系数达到了 $R = 0.9992$ 。

取鱼样标准物质 Tort-2(NRCC, 加拿大), 0.0060 g、0.0110 g、0.010 g、0.0200 g、0.0300 g 测定得出标样质量与峰面积所得工作标曲为 $y = 117970x - 19.935$, x 的取值范围是 0.0010~0.0500 g, 相关系数达到了 $R = 0.9995$ 。

取柑橘叶成分分析标准物质 GSB-11(国家标准物质, 中国), 0.0090 g、0.0170 g、0.0210 g、0.0290 g、0.0430 g 测定得出标样质量与峰面积所得工作标曲为 $y = 70379x + 139.19$, x 的取值范围是 0.0010~0.0500 g, 相关系数达到了 $R = 0.9991$ 。

如上标准曲线也可通过质量换算出汞的含量得出汞含量与峰面积的工作标曲。

注: 工作标曲可通过测汞仪自动得出一个标准曲线, 以鱼样标准物质 Tort-2 为例, 分别取鱼样标准物质 Tort-2, 0.0060 g、0.0110 g、0.010 g、0.0200 g、0.0300 g 进行测值, 测汞仪自动得出标准工作曲线如图 2 所示, 相关系数 $R = 0.9992$ 。

2.2 精密度检验

本实验仪器检测范围为 0.5 ppb~0.5 ppm, 经热解装置高温加热后的空白几乎为 0, 在此基础上分别对沉积物、鱼样、植物样的标准物质 GSD-5、TORT-2、GSB-11 平行测定 5 次, 测定结果见表 1, 平均回收率分别为 99.6%、100%、102%, 相对误差分别为 -0.0040%、-0.4440%、+2.000%, 标准偏差分别为 0.0030、0.0050、0.0060。以上测定结果表明, 本方法准确可行。

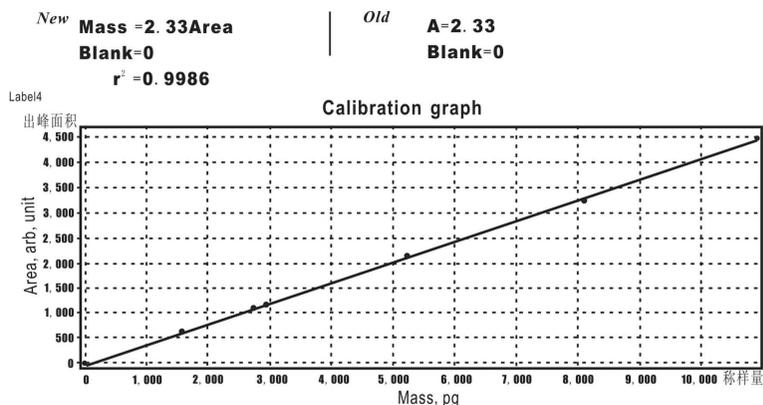


图 2 测汞仪自动得出标准工作曲线

Fig. 2 Automatically measured standard curve for mercury analyzer

表1 标样总汞测定、精密度检验及误差分析

Table 1 The recovery, precision and error analysis of total mercury in the certified reference soil/sediment, fish and plants

测定次数	GSD-5		TORT-2		GSB-11	
	测定值 μg/g	回收率%	测定值 μg/g	回收率%	测定值 μg/g	回收率%
1	0.1040	104	0.2770	103	0.1580	105
2	0.0990	99	0.2660	98.5	0.1550	103
3	0.0970	97	0.2720	101	0.1490	99.3
4	0.0990	99	0.2660	98.5	0.1490	96
5	0.0990	99	0.2750	102	0.1590	106
均值 mg/kg	0.0996	99.6	0.2712	100	0.1530	102
相对误差%	-0.0040		-0.4440		+2.000	
标准偏差	0.0030		0.0050		0.0060	
推荐值 mg/kg	0.10±0.02		0.27±0.06		0.15±0.02	

为了进一步检验本方法可靠性,对同一沉积物、鱼样和植物的干鲜样品中的总汞做了对比测定。

沉积物样品采自百花水库底泥,样品采集后冷冻干燥,过200目筛。取三种沉积物的干、湿样品分别进行四次平行测定,测定结果见表2。干样总汞均值分别为:762 ng/g、680 ng/g、665 ng/g,百分标准偏差分别为:3.51%、2.55%、4.70%;湿样换算干样(见表注)后的均值分别为:774.4 ng/g、688 ng/g、667.4 ng/g,相对标准偏差分别为:1.72%、0.84%、1.74%。湿样换算成干样(W-D)与干样(D)百分比偏差为0.0163%、0.0121%、0.0036%,各样品的四次测定平行性很好。沉积物的测定结果表明,本方法对干和湿沉积物中总汞的测定均适用,结果准确可信。

表2 沉积物总汞测定结果

Table 2 Results of total mercury in the sediment samples

样品	测定次数	ng/g								
		干沉积物样			湿沉积物样			换算成干样		
		D1	D2	D3	W1	W2	W3	W-D1	W-D2	W-D3
沉积物样	I	759	659	691	348	227	516	791	684	684
	II	775	697	693	336	231	525	764	696	659
	III	788	691	641	336	229	520	764	690	659
	IV	726	673	635	343	227	516	780	684	667
	均值	762	680	665	340.8	228.5	519.32	774.4	688	667.4
	RSD(%)	3.51	2.55	4.70	1.72	0.84	0.84	1.72	0.84	1.74
	百分比偏差(%)							0.0163	0.0121	0.0036

注:干样(W-D)中 THg=湿样(W1-3)中 THg/(1-含水率);百分比偏差(%)=(换算成干样-干样)/干样

鱼样采自乌江渡,干鱼样经冷冻干燥后粉碎过60目筛。取三种鱼样的干和鲜样品分别进行了四次平行测定,测定结果见表3。干样总汞均值分别为:90.75 ng/g、195.75 ng/g、241.00 ng/g;鲜样换算干样(见表注)后的均值分别为:93.00 ng/g、196.25 ng/g、244.75 ng/g,相对标准偏差分别为:

1.06%、1.13%、0.34%;湿样换算成干样(B-A)与干样(A)百分比的偏差为0.0242%、-0.0025%、-0.0153%,相对标准偏差分别为:2.32%、1.78%、1.58%。四次测定平行性很好。鱼样的测定结果表明,本方法对干和鲜鱼样品中总汞的测定均适用,结果准确可信。

表3 干鲜鱼样总汞测定结果

Table 3 Analytical results of total mercury in the fish samples

样品	测定次数	ng/g								
		干鱼样			湿鱼样			换算成干样		
		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	B-A1	B-A2	B-A3
鱼样	I	90	198	241	18	39	48	90	195	241
	II	91	193	242	19	40	50	93	200	250
	III	90	195	240	19	38	48	94	192	243
	IV	92	197	241	19	39	49	95	198	245
	均值	90.75	195.75	241.00	18.60	39.15	48.85	93.00	196.25	244.75
	RSD(%)	1.06	1.13	0.34	2.32	1.69	1.75	2.32	1.78	1.58
	百分比偏差(%)							0.0242	0.0025	0.0153

注:干样(B-A)中 THg=湿样(W1-3)中 THg/(1-含水率);百分比偏差(%)=(换算成干样-干样)/干样

植物样品采自贵州万山, 采集后先清洗干净后进行冷冻干燥、粉碎。取三种植物的干和鲜样品进行了四次平行测定, 测定结果见表4。干样中总汞均值分别为: 852.5 ng/g、576.5 ng/g、276.75 ng/g, 相对标准偏差分别为: 1.76%、4.03%、5.38%; 湿样换算干样(见表注)后的均值分别为: 853.57

ng/g、570.71 ng/g、269.29 ng/g, 相对标准偏差分别为: 1.53%、1.89%、1.34%。湿样换算成干样(E-C)与干样(C)的百分比偏差分别为0.0013%、-0.0100%、-0.0270%, 四次测定的平行性很好。植物样的测定结果表明, 本方法对干和鲜植物中总汞的测定均适用, 结果准确可信。

表4 干鲜植物样总汞测定结果

Table 4 Analytical results of total mercury in the plants samples

ng/g

样品	测定次数	干植物样			湿植物样			换算成干样		
		C-1	C-2	C-3	E-1	E-2	E-3	E-C1	E-C2	E-C3
植 物 样	I	838	571	292	293	201	96	837	574	274
	II	843	592	263	298	199	94	851	569	269
	III	858	597	287	300	204	94	857	583	269
	IV	871	546	265	304	195	93	869	557	266
	均值	852.5	576.50	276.75	298.75	199.75	94.25	853.57	570.71	269.29
	RSD(%)	1.76	4.03	5.38	1.53	1.89	1.34	1.53	1.89	1.34
百分比偏差(%)							0.0013	-0.0100	-0.0270	

注: 干样(E-C)中 $\text{THg} = \text{湿样(W I-3)中 THg} / (1 - \text{含水率})$; 百分比偏差(%) = (换算成干样 - 干样) / 干样

根据以上测定结果可得出, 所测固体样品的干样和湿样换算后的干样测定值的精密度在 0.34 ~ 4.03% 之间, 并且各个样品的干鲜样测定的平行性很好。以上结果表明, 本方法对沉积物、鱼、植物样的干和鲜样总汞的测定均适用, 结果准确可信。

同样, 本方法可以测定其它的固体样品的总汞。

3 结 论

由以上实验结果可见, 本方法大大减化了操作过程, 减少了工作量, 取样量少, 空白低, 能准确、快速测定出固体样品中的总汞含量。实验分析过程需要注意以下几点。

1) 本实验采用的测汞仪的检出范围为 0.5 ppb

~0.5 ppm。

2) 取样量: 一般沉积物干样取 0.0010 ~ 0.2000 g, 鲜样 0.0010 ~ 0.2000 g; 鱼样因加热时易膨胀, 称取少量即可, 一般为干样 0.0010 ~ 0.0500 g 或鲜样 0.0010 ~ 0.1000 g; 植物干鲜样均可称取 0.0010 ~ 0.0500 g 之间。

3) 测定干鲜固体样品时出峰情况不同, 干样出峰比较好, 而且测定时间比较短; 鲜样出峰不美观, 测定需要的时间比较长, 但不影响测定结果的准确性。

4) 本方法也适用于土壤、食品等固体样品中总汞的测定。

参 考 文 献

- [1] 冯新斌. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 436-457.
- [2] 马海华, 姜炳芳, 王树勋. 冷原子吸收法测定鱼中总汞样品处理方法的改进[J]. 预防医学文献信息, 2002, 8(5): 550-551.
- [3] 闫海鱼, 冯新斌, 李仲根, 等. 半封闭溶样冷原子荧光测定鱼体中总汞的分析方法建立[J]. 地球与环境, 2005, 33(1): 89-92.
- [4] 牟树森, 青长乐. 酸沉降区作物对汞的积累及其影响因素的研究[J]. 重庆环境科学, 1997, 19(1): 5-10.
- [5] 刘汝海, 壬启超, 吕宪国, 等. 小兴安岭泥炭藓沼泽生态系统中的汞[J]. 环境科学, 2002, 23(4): 102-106.
- [6] 刘德绍, 郭莉萍, 青长乐. 蔬菜对大气汞和土壤吸收的研究[J]. 重庆环境科学, 2002, 24(6): 23-25.
- [7] 陈学泽, 龙春海, 张新民. 树叶中锌、镉、汞的含量与环境质量之间的关系[J]. 中南林学院学报, 2002, 22(2): 77-79.
- [8] 何蓉, 张学星, 周筑, 等. 几种城市绿化树种叶片中铅砷铬镉汞元素的含量特征[J]. 西部林业科学, 2005, 34(3): 11-

24.

- [9] 郑伟, 冯新斌, 李广辉, 等. 硝酸水浴消解—冷原子荧光光谱法测定植物中的总汞[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 3(25): 285—287.
- [10] 黄伟. 冷原子吸收法测定土壤和沉积物中总汞的影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(2): 37—39.
- [11] 钱建平, 张力, 刘辉利, 等. 桂林市及近郊土壤汞的分布和污染研究[J]. 地球化学, 2000, 19(1): 94—99.
- [12] 丁振华, 王文华. 不同消解方法对土壤样品中汞含量测定的影响[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 1—3.
- [13] 黄卓尔, 余斌. 王水消化冷原子吸收法测定煤和土壤底质中的汞[J]. 广州环境科学, 2004, 19(1): 23—24.
- [14] 李仲根, 冯新斌, 何天荣, 等. 王水水浴消解—冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 2(24): 140—143.
- [15] 王静平. 冷原子吸收光谱法测定食品中的总汞量[J]. 山西科技, 2003, 3: 61—63.
- [16] 鲁丹, 李海涛. 微波消解—氢化物发生原子吸收光谱法测定食物中的汞[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 394—396.
- [17] Gard a-Sanchez A F, Adams C M , Santos F. Atmospheric mercury emissions from polluted gold mining areas (Venezuela) [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, 28: 529—540.
- [18] Yang Y K, Chen H, Wang D Y. Spatial and temporal distribution of gaseous elemental mercury in Chongqing [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 156: 479—489.

The Method of Rapidly Measuring Total Mercury in Solid Samples Using Lumex Analytical Equipment

WANG Cui-ping¹, YAN Hai-yu², LIU Hong-yan¹, FENG Xin-bin², WANG Jian-xu^{2,3}

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China); 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The total mercury (THg) in sediment, fish, plant samples were measured on a Zeeman atomic absorption spectrometer (ZAAS) which was manufactured by Lumex. This instrument consists of RA-915 + Zeeman analytical equipment with PYRO-915 pyrolysis unit. Attached THg in both dry and fresh samples can be detected by this instrument. The analytical accuracy was checked with certified reference materials (GSD-5, Tort-2 and GSB-11) in this study. The results showed that the average recoveries for THg in sediments, fish, plants in the samples were 99.6%, 100%, 102%, respectively, and the relative errors were -0.0040%, -0.4440% and +2.0000%, respectively. The standard deviations were 0.0030, 0.0050, 0.0060, respectively. Compared with other methods, this method needs not to digest samples and has the advantages of high accuracy, easy performance and quick detection, which is one of the good methods to determine THg for solid samples.

Key words: solid sample; total mercury; method