

原子荧光光谱法测定环境水及土壤样品中的汞形态含量

黄志勇¹, 黄智陶¹, 张强¹, 庄峙厦²

1. 集美大学生物工程学院, 福建 厦门 361021

2. 厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 采用氢化发生冷原子荧光光谱法, 测定了厦门市集美周边地区的几种水和土壤样品中汞的不同形态含量。在仪器优化条件下直接进样测定水中微量无机汞的含量, 再用溴酸钾-溴化钾消解水样并测定其总汞含量, 由总汞与无机汞含量之差计算出有机汞含量; 采用微波消解体系测定土壤样品中的总汞含量, 同时用连续化学浸提法提取测定包括可交换态汞、盐酸溶汞、元素汞、腐殖酸结合态汞、有机质结合态汞和硫化汞的不同汞形态含量, 并最终测定残态汞含量。实验结果表明, 实验室排放水中汞含量高于Ⅲ类污水综合排放标准(GB 8978) 1996), 说明实验室排放水是严重的汞环境污染源之一。而公路边土壤、近海沉积物和菜园土壤的汞形态含量均低于相应的国家标准, 但由于人为污染造成菜园土壤汞的不断积累应引起高度重视。实验同时对水和土壤样品的测量检出限及方法回收率进行试验, 结果表明在优化的实验条件下水和土壤汞的检出限分别为 $0.0008 \text{ Lg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.0723 \text{ Lg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3个水平的加标平均回收率分别为 93.7% 和 93.8%, 方法准确、可靠。

关键词 氢化物发生原子荧光光谱法; 汞; 形态分析; 土壤; 水

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)11-2236-06

引言

汞作为有毒重金属在环境中的积累已严重威胁着人类健康, 特别是汞的不同存在形态其毒性有着较大的差别, 在环境样品汞的测定中对其形态的分析显得特别重要^[1,2]。本实验通过直接测定无机汞, 并用溴酸钾-溴化钾消解水样测得总汞从而获得有机汞的含量^[3]; 通过化学连续浸提法^[6,7]测定土壤中可交换态汞、盐酸溶汞、元素汞、腐殖酸结合态汞、有机质结合态汞、硫化汞和残态汞的含量。

1 材料与实验方法

1.1 仪器与试剂

AF2640 原子荧光光谱仪: 北京瑞利分析仪器公司; 汞高强度空心阴极灯: 北京有色金属研究总院; MD2003F 微波消解制样系统仪: 上海新仪器微波化学科技有限公司; 216 高速离心机: 德国 SIGMA 产品; TK2Genpure 超纯水系统: 德国 TKA 公司。

100 Lg# mL⁻¹ 汞单元素标准储备液: 国家标准物质研究中心; 25 Lg# L⁻¹ 汞标准使用液: 吸取 1 mL 汞标准储备液, 用含有 0.05% K₂Cr₂O₇ (w/v) 的 5% HNO₃ (v/v) 溶液逐级稀释; 硫脲 (AR): 汕头市达濠精细化学品公司; 硼氢化钾 (AR): 国药集团化学试剂有限公司; 盐酸 (GR): 广州化学试剂厂; 0.1 mol# L⁻¹ 溴酸钾 0.084 mol# L⁻¹ 溴化钾溶液; 120 g# L⁻¹ 盐酸羟胺 120 g# L⁻¹ 氯化钠; 硝酸 (GR): 汕头市西陇化工厂; 氩气: 99.99%, 林德气体(厦门)有限公司。

所用器具均在 10% 硝酸浸泡 24 h 后用一次水及超纯水洗净。

1.2 样品采集

1.2.1 水样

采集于厦门市集美区及周边地区水样品, 包括居家 PVC 管自来水、镀锌管自来水、集美敬贤公园湖水、集美污水处理厂进及出水、集美龙舟池水、厦门东海域海水、厦门西海域海水、印染厂污水以及实验室排放水池水。水样均用聚乙烯塑料瓶采集, 考虑水样的代表性, 每一采样点取表层及中层水样。现场重力沉降, 取上清液。带回实验室立刻分析。

1.2.2 土壤样

收稿日期: 20060225, 修订日期: 20060228

基金项目: 国家自然科学基金项目(20175022), 福建省基金项目(D0610016), 厦门市科技项目(3502Z20055025)和集美大学创新团队基金项目(2006A003)资助

作者简介: 黄志勇, 1963年生, 集美大学生物工程学院教授 [e-mail: zhyhuan@jmu.edu.cn](mailto:zhyhuan@jmu.edu.cn)

采集于厦门市集美区 3 个采样点, 即集美后溪蔬菜种植地土壤、福厦高速公路孙厝路段路边土壤以及厦门东海岸集美近海沉积物。采用网格布置法取样, 共取 10 个点, 在每个点的剖面上对表层土、底层土分别取样, 每点共取 10~20 g。样品取回在实验室经 50 e 干燥 24 h, 之后用玻璃研钵磨细, 过 80 目分样筛备用。

11.3 样品处理

下列每种样品均平行 3 份以计算其平均值及偏差, 同时做空白实验以扣除空白值。

11.3.1 水样

取水样 91.00 mL 于 10 mL 聚乙烯塑料小管中, 加入

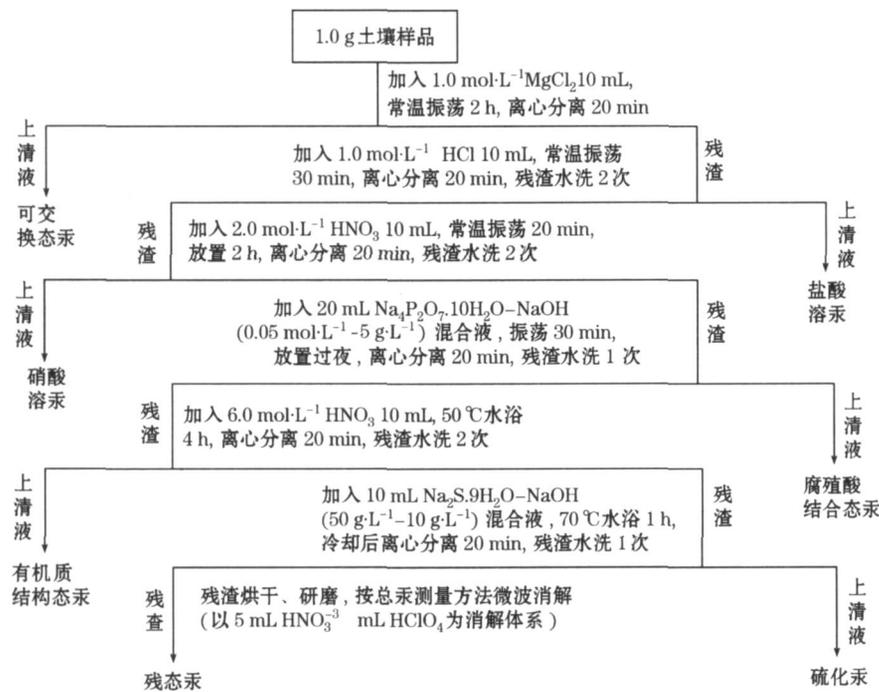
11.00 mL 2% 硫脲, 摇匀。在优化的仪器条件下测定其荧光强度值, 得到无机汞含量。

总汞测定^[5]: 另取水样 50.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 51.00 mL 盐酸, 再加入 4.00 mL $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 混合溶液, 摇匀, 室温放置 10 min。然后滴加盐酸羟胺氯化钠溶液至黄色褪尽。加入 101.00 mL 2% 硫脲并定容至 100 mL, 在优化的仪器条件下测定其荧光强度值得到总汞含量, 扣除无机汞后即得有机汞含量。

11.3.2 土壤样品

(1) 不同形态汞的提取方法

参照文献[6, 7]采用连续化学浸取法。



注: 所有上清液都经 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 消解以测其总汞

Fig 1 Scheme of sequential extraction procedure for mercury species in soil

(2) 土壤及浸提后残渣土壤的消解^[8, 9]

样品经 50 e 烘干, 准确称取约 0.1 g 于聚四氟乙烯消解管中, 加入 5 mL 硝酸和 3 mL 高氯酸, 于 100 e 电热板上预消解 6 h。然后微波消解 10 min。冷却后于电热板上赶酸, 后转移至 25 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 2% 硫脲, 用超纯水定容至刻度, 测定总汞的含量。

11.4 测定方法

用 11.0% HCl 为载流, 0.02% KBH_4 为还原剂, 在仪器优化条件下用外标法依次测定样品的汞含量。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数的优化

2.1.1 灯电流及光电管负高压对荧光强度(IF)的影响

实验考察了不同灯电流对荧光强度及稳定性的影响。

图 2(a) 表示随着灯电流的增大, 汞的 IF 值增大, 但稳定性也明显变差, 考虑到灯电流过大对高强度空心阴极灯寿命的影响, 实验确定灯电流为 30 mA。同时实验发现增大光电倍增管负高压可显著提高荧光强度, 但噪音也随即相应增大 (如图 2b)。因此在满足测量灵敏度的前提下尽可能选择较低的负高压参数, 本实验选择负高压为 240 V。

2.1.2 载流酸和硼氢化钾溶液浓度的影响

实验考察 HCl 和 HNO_3 作为载流酸介质, 发现 HCl 为载流介质时 IF 值大且稳定。图 3(a) 为 HCl 浓度对 IF 值的影响, 当盐酸的体积分数为 8% 时, 荧光强度较高, 稳定性也较好。图 3(b) 为 KBH_4 浓度对 IF 值的影响, 当其浓度小于 0.2 g/L 时, 产生的氢气量不足, IF 值低且不稳定; 而浓度大于 0.2 g/L 时, 由于反应产生的氢气量太大, 稀释了 Hg 的原子蒸气浓度, 荧光强度减弱, 且由于氢气量大使火焰不稳定, 测定的重现性变差。因此, 本实验选择 KBH_4 浓

度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

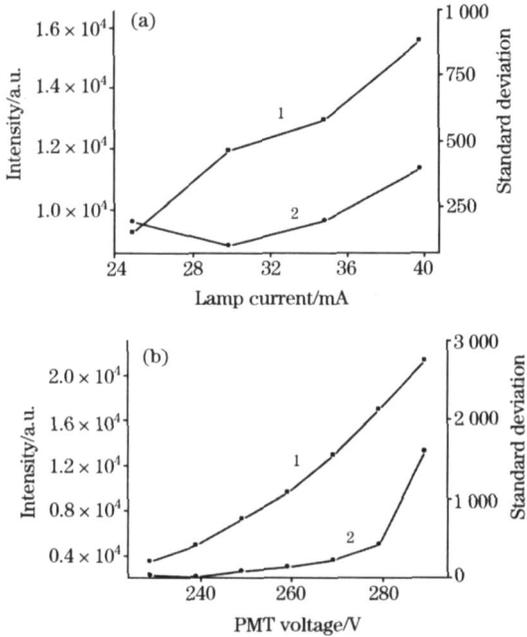


Fig 2 Effects of lamp current (a) and PMT voltage (b) on IF
1: Intensity; 2: Standard deviation

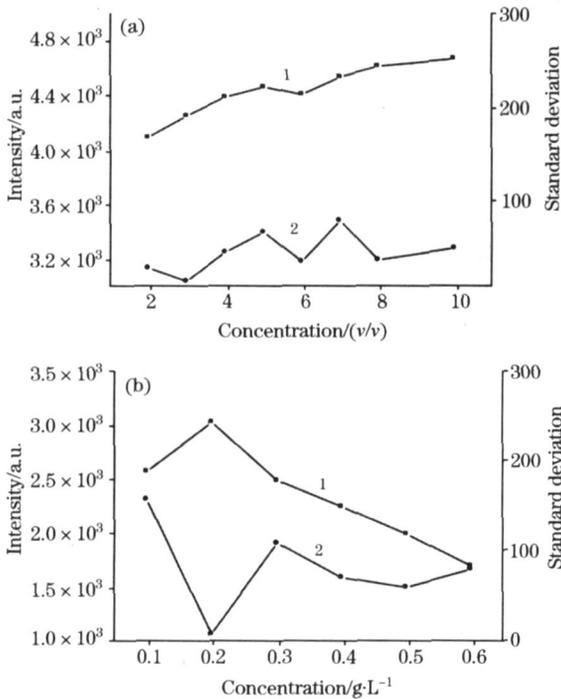


Fig 3 Effects of the different concentrations of HCl (a) and KBH_4 (b) on IF
1: Intensity; 2: Standard deviation

2.1.1.3 载气和辅助气流量比及硫脲的影响

载气和辅助气流量比的影响结果如图 4(a) 所示。当载气和辅助气流速比为 $400 \text{ B } 400 (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 时荧光强度较强

且稳定性较好。实验采用硫脲作为掩蔽剂，考察不同浓度硫脲对样品干扰离子的掩蔽效果。图 4(b) 表明硫脲在浓度为 $0.25\% (\text{w/v})$ 时的掩蔽效果最佳、稳定性也较好。本实验采用 $0.25\% (\text{w/v})$ 硫脲作为掩蔽剂。

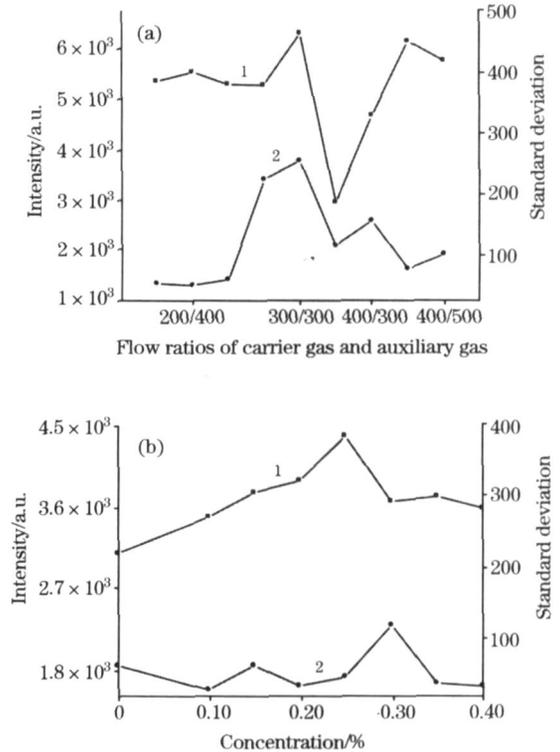


Fig 4 Effects of the flow ratios of carrier gas and auxiliary gas (a) and thiourea (b) on IF
1: Intensity; 2: Standard deviation

2.2 水样品检测及加标回收率试验结果

按实验方法，分别对自来水、生活污水、近岸海水、景观水、工业废水和实验室排放池水进行无机汞和总汞测定，并做加标回收实验，实验结果分别列于表 1 和表 2。

表 2 结果表明，两种自来水样品中汞含量均远低于生活饮用水的国标限量(GB 5749) 85)，但用镀锌铁管的水样(自来水 2)其汞含量明显高于 PVC 管的自来水(自来水 1)。而污水处理厂处理后水中有机汞和无机汞含量分别比进水下降了 21.7 和 91.8 倍，污水处理厂后水质接近于Ⅲ类海水水质标准(GB 3097) 1997)，可见污水处理厂对汞的处理效果明显。厦门东、西海域水样中的总汞含量相当，都低于Ⅱ类海水水质标准，但有机汞含量西海域略高于东海域。实验室排放水中的无机汞和有机汞的含量均达实验水样中最高值，汞含量高于Ⅲ类污水综合排放标准(GB 8978) 1996)，说明实验室排放水是严重的汞环境污染源之一。

实验对 2 个水样品进行 3 个浓度水平的加标回收率实验，结果(见表 2)表明方法的准确度较高，测量精密度理想。按总汞测量方法对 11 份样品空白测量的 3 倍标准偏差(3R) 计算，得出检出限为 $0.0008 \text{ Lg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 土壤样品总汞及汞形态的测定结果

按实验方法，分别对公路土、近海沉积物和菜园土进行

连续浸提,测定不同形态的汞。此外,对浸提后的残渣和原始土壤样品分别进行微波消解,测定残态汞和总汞含量,结

果如表 3。同时进行样品加标回收率实验以验证总汞测定的准确度,结果如表 4 所示。

Table 1 Results of mercury species in water samples ($\text{Lg}\# \text{L}^{-1}$)

水样	无机汞含量	总汞含量	有机汞含量
自来水 1(PVC 管)	0.0016? 0.0004	0.0025? 0.0006	0.0009
自来水 2(镀锌管)	0.0031? 0.0002	0.0037? 0.0012	0.0006
污水处理厂进水	0.0133? 0.0008	0.0409? 0.0002	0.0276
污水处理厂出水	0.0049? 0.0003	0.0077? 0.0006	0.0028
厦门东海域	0.0084? 0.0006	0.0124? 0.0020	0.0040
厦门西海域	0.0050? 0.0005	0.0120? 0.0008	0.0070
公园湖水	0.0055? 0.0003	0.0180? 0.0004	0.0125
印染厂废水	0.0067? 0.0008	0.0182? 0.0011	0.0115
实验室排放水	0.0231? 0.0004	0.0763? 0.0008	0.0532

Table 2 Recoveries of adding standards for water samples

水样	本底值/ $(\text{Lg}\# \text{L}^{-1})$	加标值/ $(\text{Lg}\# \text{L}^{-1})$	实测值/ $(\text{Lg}\# \text{L}^{-1})$	回收率/%
污水厂进水	0.0409	0.0200	0.0588? 0.0022	89.4
		0.0500	0.0874? 0.0013	93.0
		0.1000	0.1384? 0.0009	97.5
实验室排放水	0.0763	0.0400	0.1106? 0.0003	85.6
		0.1000	0.1810? 0.0011	105
		0.1500	0.2142? 0.0028	91.9

Table 3 Results of mercury species in soil samples ($\text{Lg}\# \text{kg}^{-1}$)

汞形态	土壤样品		
	公路边土壤	近海沉积物	菜园土壤
可交换态汞	0.516? 0.011	0.589? 0.025	0.836? 0.024
盐酸溶汞	3.225? 0.055	3.418? 0.046	1.472? 0.05
硝酸溶汞	1.856? 0.024	6.295? 0.085	1.427? 0.08
腐殖酸结合态汞	1.793? 0.061	1.211? 0.020	4.683? 0.023
有机质结合态汞	2.475? 0.075	2.073? 0.012	1.154? 0.08
硫化汞	2.019? 0.097	1.041? 0.069	5.919? 0.48
残态汞	0.338? 0.045	0.280? 0.025	1.055? 0.06
形态总和 ($E_{\text{形态}}$)	12.22	24.28	115.8
实测总汞 ($E_{\text{实测}}$)	10.69? 0.04	23.29? 0.69	118.4? 11.6

Table 4 Recoveries of adding standards for soil samples

水样	本底值/ $(\text{Lg}\# \text{kg}^{-1})$	加标值/ $(\text{Lg}\# \text{kg}^{-1})$	实测值/ $(\text{Lg}\# \text{kg}^{-1})$	回收率/%
公路土	10.46	5	15.11? 0.41	93.0
		10	20.30? 0.46	98.5
		15	23.46? 2.16	86.7
菜园土	118.4	50	164.2? 11.1	91.5
		100	213.5? 0.9	95.1
		200	314.0? 11.0	97.9

实验结果(见表 3)表明,七种提取形态汞含量的总和与原始土壤消解后所测的总汞值接近。3 个样品土壤各种形态汞的分布中,可交换态与残态汞均较少,而以可交换态存在的汞是能被植物直接吸收的,特别是菜园土壤样品中,尽管总汞含量很高,但可交换汞的含量却较少,对控制蔬菜等植物汞含量有利。以其他结合形式存在的汞含量较多,表明了

土壤对汞有较强的吸收、富集和转化的能力,虽然这对土壤固汞作用有利,但值得注意的是,汞在土壤中积累后,当环境介质条件发生变化时,它们也容易释放出来并能被植物吸收、富集。此外,从土壤汞的来源来看,一是受自然作用形成的原生环境产生的,另一个是受人类活动造成的次生环境所污染的。从表 3 的结果可知,蔬菜种植土壤中由于使用大

量的化肥、农药等,汞含量明显高于公路边土壤和近海沉积物,虽然其总汞含量仍低于国家无公害农产品蔬菜地土壤环境质量指标(GB/T 18407.1) 2001)中最低值 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但汞在土壤中的将不断富集。因此,严格控制菜园土壤汞含量十分必要。实验表明,汽车排放的废气等沉降于土壤中的汞并不多,近海沉积物中汞的含量也低于国家一级土壤环境质量标准值(GB 15618) 1995)。

表 4 的加标回收率结果表明土壤中总汞的测量准确度较高。按土壤总汞测量方法对 12 份样品空白测量的 3 倍标准偏差(3R) 计算,得出检出限为 $0.0723 \text{ Lg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 结 论

采用氢化发生原子荧光光谱(HG-AFS) 法,测定了几种

水和土壤样品中汞的不同形态含量。以直接法测定水中的无机汞含量,用溴酸钾-溴化钾消解体系测定水中的总汞,由总汞与无机汞含量之差计算有机汞含量;用微波消解 HG-AFS 法测定土壤样品的总汞含量,并采用连续化学浸提法提取测定可交换态汞、盐酸溶汞、元素汞、腐殖酸结合态汞、有机质结合态汞和硫化汞含量,并最终微波消解测定残态汞含量。实验对水和土壤样品测定的检出限及回收率进行试验,结果表明在优化的实验条件下水和土壤总汞的检出限分别为 $0.0008 \text{ Lg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.0723 \text{ Lg} \cdot \text{kg}^{-1}$,加标平均回收率分别为 93.7% 和 93.8%,方法准确、可靠。

参 考 文 献

- [1] LIU Keqing (刘克玲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 95.
- [2] Huang ZY, Shen JC, Zhuang ZX, et al. Applied Organometallic Chemistry, 2004, 18(6): 255.
- [3] Shi JB, Liang LN, Jiang GB, et al. Environment International, 2005, 31: 357.
- [4] SHEN Jincan, HUANG Zhiyong, ZHUANG Zhixia, et al(沈金灿, 黄志勇, 庄峙厦, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1688.
- [5] LIANG Lina, JIANG Guabin, HU Jintian(梁立娜, 江桂斌, 胡敬田). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(4): 403.
- [6] Sladek C, Gustin M S. Applied Geochemistry, 2003, 18(4): 567.
- [7] LI Zhanqiang, ZHANG Hanping, LI Hanping, et al(李展强, 张汉萍, 李海萍, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2005, 24(1): 31.
- [8] XIONG Wei(熊伟). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 382.
- [9] HUANG Zhiyong, YANG Miaofeng, ZHUANG Zhixia, et al(黄志勇, 杨妙峰, 庄峙厦, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(9): 1036.

Determination of Trace Mercury Species in Water and Soil Samples with Atomic Fluorescence Spectrometry

HUANG Zh2yong¹, HUANG Zh2tao¹, ZHANG Qiang¹, ZHUANG Zh2xia²

1. College of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China

2. The Key Laboratory of Analytical Science of Ministry of Education of China, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract With hydride generation-cold atomic fluorescence spectrometry (HG2AFS), the method of determining trace mercury species in water and soil samples in Jimei, Xiamen city, China was established. The content of inorganic mercury in water was measured by sample direct injection, while the total mercury was measured after digestion with the reagents of KBrO_3 2 KBr . The soil samples were digested with microwave for total mercury measurement. Sequential extraction procedure was carried out for determining different mercuric species in soil samples. The results indicated that the mercury concentration of wastewater from chemical laboratory exceeded the limit of the integrated wastewater discharge standard of China (GB 8978) 1996). It is one of the serious pollution sources of mercury in environment. The mercury contents from soil samples including the sidewalk soil of highway, the sea sediment and the garden soil were under the limits of relative national standards of China. However, attention should be paid to the accumulation of mercury in garden soil due to the artificial pollution. Meanwhile, the average recoveries for water and soil samples tested with adding standards were 93.7% and 93.8%, respectively. Meanwhile, the detection limits estimated with 32-fold standard deviation were $0.0008 \text{ Lg} \cdot \text{L}^{-1}$ for water and $0.0723 \text{ Lg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for soil, respectively. The results indicated that the established method, with the merits of high sensitivity and precision, was suitable for the measurement of trace mercury species in environmental samples.

Keywords Hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG2AFS); Mercury; Speciation analysis; Soil; Water

(Received Jun. 25, 2006; accepted Sep. 28, 2006)