

# 捕汞金管富集冷原子荧光光谱法测定空调颗粒物中的汞

陆建平\* 王丽 莫遂遂

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

**摘要** 对国产原子荧光仪进样系统进行改造, 采用在线热解样品捕汞金管富集冷原子荧光法测定空调颗粒物中的汞。试样热解温度为 700~750 e, 捕汞金管释放温度为 550 e, 试样载气流速为 120 mL/min。方法检出限为 1 pg 汞含量在 0~1.5 ng 范围内呈线性关系, 测定标准偏差为 2.23%。用国家土壤标准 GBW07410 中的汞验证了方法的准确性, 并对某医院空调颗粒物中汞含量进行了分析。

**关键词** 冷原子荧光; 颗粒物; 汞; 富集

## 1 引言

汞是环境中毒性很强的元素之一, 其对生物系统的影响引起了广泛重视。由于大多数的试样中汞的含量很低, 如何准确分析汞含量非常重要。检测汞的主要方法是冷原子荧光光谱法<sup>[1]</sup>, 按样品处理方法可分为湿法和干法两种, 其中湿法是先对样品进行消解, 再将试液中的汞离子还原为汞蒸气进行测定; 干法则先将试样热解, 使样品中的汞变成蒸气, 再经捕汞金管吸收变成金汞齐。湿法由于涉及到多种化学试剂和器皿, 会引入汞沾污, 由此发展了 Tekran 系列汞热解自动分析仪, 这种仪器可以在线直接分析原子态、氧化态和被空气颗粒吸附的汞<sup>[2,3]</sup>, 塞曼效应汞分析仪<sup>[4]</sup>可以不用预先富集直接测定气态的汞。

目前, 国内生产的原子荧光分析仪具有可以测定能产生氢化物的元素例如砷、铅、铋、镉等, 但对于汞, 这些仪器不具备直接气体进样的功能。利用国产仪器进行热解富集测定痕量汞, 可降低购买国外仪器成本, 充分发挥国产仪器的多功能作用。本研究对国产原子荧光光谱仪进行了改装, 采用该仪器测定大气颗粒物中的汞, 方法具有灵敏度高、快速、简单等优点, 并克服了溶液进样的高背景值。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

AFS2202E 原子荧光光度计 (北京科创海光仪器有限公司); 汞空心阴极灯 (北京有色金属研究总院); 捕汞金管 (中国地质科学院物探所); XS105 Dual Range 微量分析天平 (METTLER TOLERO 公司)。

原子荧光光度计工作参数: 光电倍增管负高压 300 V, 原子化器高度 8 mm, 灯电流 30 mA, 氙气流速: 载气 400 mL/min 屏蔽气 800 mL/min 测量方式标准曲线法, 读数方式峰面积, 延迟时间 1 s 读数时间 20 s

### 2.2 分析方法

**2.2.1 标准汞的产生** 标准汞用如图 1 所示的标准汞蒸气发生瓶产生, 由文献 [5] 查得汞在不同温度下的饱和蒸气压, 再通过理想气体状态方程求得汞的质量。标准汞蒸气发生器由蓄汞池、温度计、蒸气压转化为质量的转化装置等组成<sup>[6]</sup>。由汞蒸气体积转换为汞质量的变换公式为:

$$W = PVM/RT \quad (1)$$

其中 W 为汞的质量, P 为瓶内汞的饱和蒸气压 (温度可以直接测量, 由温度在手册中查得相应的汞饱和蒸气压), V 为所取汞蒸气的体积, M 为汞的相对原子质量, R 为气体常数。

**2.2.2 仪器装置示意图** 分析系统如图 1b。载气通过管路, 用自制加热装置加热样品管 (250 mm @ 6 mm i.d.; 连接捕汞金管的一端用石英棉堵住), 汞蒸气被释放出来, 富集在后面的捕汞金管中, 再加热捕汞金管, 气态汞进入 AFS2202E 原子荧光光度计, 然后输出数据。

样品管和捕汞金管均由石英管 (20 cm @4 mm i d) 制作, 且捕汞金管中间处 1 cm 长一段填满金丝, 两管外密集缠绕镍铬电阻丝, 连接调压器通过调压控温加热, 用热电偶温度计测温, 吹风降温。管路中均用 Teflon 管连接, 使用过程中没有变形, 可反复使用。另外捕汞金管在连续使用 7 d 后, 需要在 10% HNO<sub>3</sub> 中浸泡 1 h 进行活化处理, 然后用蒸馏水洗净烘干, 两头密封备用。

**2.2.3 样品分析方法** 先加热样品管和捕汞金管, 确保汞排空。然后用微量分析天平称取适量样品置入石英样品管内, 调节调压器控温加热样品管, 使样品中的汞热解成原子汞并被氩气流载带到捕汞金管, 在捕汞金管中形成金汞齐。继续加热捕汞金管, 使金汞齐中的汞释放, 汞蒸气被 Ar 气流带入原子荧光光谱仪进行测定。断续流动程序如表 1。

## 3 结果与讨论

### 3.1 汞蒸气发生条件的优化

**3.1.1 Ar 气流速对汞荧光强度的影响** 当 Ar 气流速大于 120 mL/min 时汞的荧光强度显著下降 (图 2), 这是因为气流太大, 汞来不及被金捕获形成汞齐。而在流速较低的实验条件下, 测定数据不稳定。所以在本实验中 Ar 气流速选为 120 mL/min。

**3.1.2 捕汞金管释放温度对汞荧光强度的影响** 捕汞金管加热温度太低, 部分汞释放不出来; 温度太高, 部分金在高温下发生部分溶解或全部溶解, 金的捕汞性能降低甚至完全失效。实验表明, 当捕汞金管温度为 550 e 时, 捕汞金汞齐中的汞可完全释放。

**3.1.3 样品管温度对汞荧光强度的影响** 汞及其化合物在不同的样品中呈现不同的物理化学性能, 其高温下的释放行为也不同<sup>[7,8]</sup>。大气颗粒物中的汞和土壤中的汞存在某些共性, 因此采用国家标准土壤样品来考察汞的释放温度。如果温度太高, 气体通过捕汞金管时温度也很高, 捕汞金管的富集性能降低, 测量值相应呈下降趋势。当样品管与捕汞金管间的 Teflon 管连接长度为 500 mm, 温度为 700~750 e 时实验效果最佳, 如图 3 所示。

### 3.2 标准工作曲线和测量精密度

在选定仪器工作条件下连续测定样品空白的荧光值 15 次, 然后用 50 LL 微量进样器分别从标准汞蒸气发生瓶里抽取适量饱和汞蒸气, 注入分析系统, 经捕汞金管富集后将该捕汞金管加热至 550 e, 在选定仪器工作条件下测定其荧光值。仪器自动计算得检出限为 1 pg 标准汞蒸气绝对量在 0~1.5 ng 范围内呈线性关系:  $y = 6059.4c + 7391.4$  相关系数  $r = 0.9998$ 。

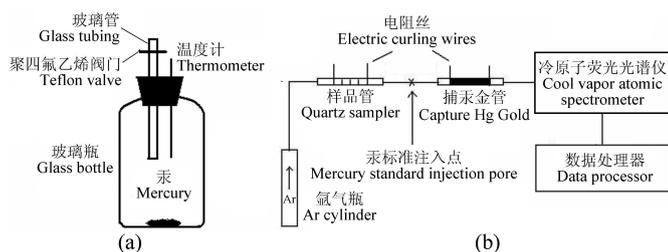


图 1 标准汞蒸气发生瓶 (a) 和测汞装置示意图 (b)

Fig 1 Standard mercury generating bottle (a) and diagram of experimental setting up for mercury determination (b)

表 1 断续流动程序

Table 1 Intermittent flow procedure

步骤 Process	时间 Time (s)	操作 Operation
Step 1	120	冷却捕汞金管 Cool gold cartridge
Step 2	30	热解样品 Pyrolyzing sample
Step 3	16	加热捕汞金管 Heat ed gold cartridge
Step 4	22	延迟 Decay time 1 s 读数 (Reading time) 20 s

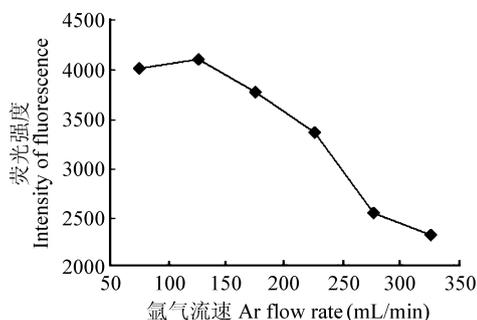


图 2 Ar 气流速对汞荧光强度的影响

Fig 2 Effect of Ar flow rate on intensity of mercury fluorescence

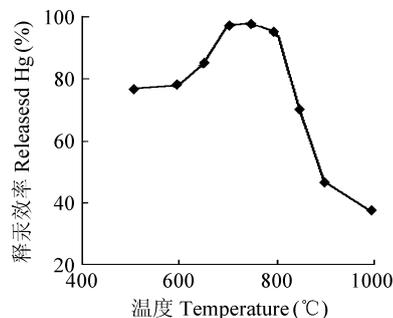


图 3 温度对样品释汞效率的影响

Fig 3 Effect of sample temperature on intensity of mercury fluorescence

称取国家标准土壤样品 4.5 mg 平行分析 10 次, 相对标准偏差为 2.23%。

### 3.3 标准物质和空调颗粒物样品测定

为了验证该方法的准确性, 测定了国家土壤标准 GBW07410 中的汞, 测定结果见表 2。

采集位于南宁市中心区医院一楼空调中的空气颗粒物 (该空调工作月份为约 5~9 月), 初步分析汞含量超过标准曲线的线性范围, 故样品需要稀释。将部分样品置于坩埚内, 1200 °C 下灼烧 8 h, 以除去其中的汞, 并在原子荧光仪上测定以保证汞全部除去。用该空样混合适量空气颗粒物样品在玛瑙研钵内, 于隔绝空气的条件下研磨以充分混匀。然后经测定折算出空气颗粒物中汞的含量。测定结果见表 2。

结果表明, 采用捕汞金管捕获热解样品中释放的汞, 通过改装原子荧光光谱仪而引入气体进样方法来测定大气颗粒物中的汞具有灵敏度高, 检出限低的优点。由于排除了样品处理过程中引进化学试剂和器皿和环境中的污染, 结果可靠, 操作简便。

表 2 国家土壤标准物质 GBW07410 中汞的测定结果

Table 2 Results of determining Hg in certified reference soil material

样品 Sample	标准值 Certified (L/g/g)	平均值 Found (L/g/g n=5)	RSD (%)
土壤 Soil GBW07410	0.066	0.065	3.6
大气颗粒物 Air particulate		0.057	1.9

### References

- 1 YIN Xuebin (尹雪斌), LU Xiaoli (陆晓奇), YAO Chunxia (姚春霞), SONG Jing (宋静), QIAN Wei (钱薇), LUO Yongming (骆永明), LIANG Youqing (梁有庆), SUN Liguang (孙立广). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2009, 29(5): 1431~1433
- 2 Lyman S N, Gustin M S. Atmospheric Environment, 2008, 42(5): 927~939
- 3 Delongchamp T M, Lean D R S, Ridal J J, Blas JM. Science of the Total Environment, 2009, 407(13): 4095~4104
- 4 Wit M L J, Fischer T P, Pyle D M, Yang T F, Zellmer G F. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2008, 178(4): 636~643
- 5 Handbook of Chemistry and Physics, 66th edition, 1985/1986, CRC Press, Inc Boca Raton, Florida, E30
- 6 Fritschea J, Obrišt D, Zemanec M J, Conena F, Eugster W, Aelwela C. Atmospheric Environment, 2008, 42(13): 2922~2933
- 7 Windmüller C C, Wilken R D, Jardín W D. Water Air Soil Pollut, 1996, 89(3/4): 399~416
- 8 Bombach G, Bombach K, Klamm W, Fresenius J. Anal Chem., 1994, 350(122): 18~20

## Capture Mercury Gold Cartridge Preconcentration and Determination of Mercury in Particulates of Air Conditioner by Domestic Cool Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

LU Jianping\*, WANG Lijun, MO Suisui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

**Abstract** The sample introduction system of a cool vapor atomic fluorescence spectrometer made domestically was modified for taking the mercury vapor which was preconcentrated in a capture mercury gold cartridge as gold amalgam generated online by pyrolyzing atmospheric particulate collected from an air conditioner. The temperatures that applied to sample pyrolyzer to generate elemental mercury and capture mercury gold cartridge to release mercury from amalgam were 700~750 °C and 550 °C, respectively. The carrier Ar flow rate was 120 mL/min. The method detection limit was 1 pg mercury content showed a linear relationship in 0~1.5 ng and RSD was 2.2%. The method was validated by determining mercury in the national soil standards GBW07410. The method was applied to determine the mercury content in the atmospheric particulate from a hospital air conditioner.

**Keywords** Cool atomic fluorescence; Particulate; Mercury; Preconcentration

(Received 15 June 2009; accepted 11 September 2009)