

天然水体中痕量汞的形态分析方法研究

阎海鱼^{1,2}, 冯新斌¹, 商立海^{1,2}, 汤顺林¹, 仇广乐^{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: 天然水体中汞的含量仅为 ng/L 级, 不仅难以测出, 而且在测定过程中极易受到干扰; 利用两次金汞齐的预富集方法与原子荧光法结合的技术, 作者建立了天然水体超痕量不同形态汞的准确分析方法; 该方法的检出限达到了 0.02 ng/L, 实验平均回收率为 101%; 该方法也适用于其它低汞含量水样(包括稀释后的污水及化工废水)中汞的形态分析。

关键词: 天然水体; 痕量分析; 汞; 形态分析

中图分类号: O657.31; O614.243 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2003)05-0010-04

天然水体中汞的含量极低 (ng/L 级), 且具有多种形态^[1]。准确测定水体中不同形态的汞含量一直是全球汞的生物地球化学研究领域的难点问题。从总体上来说, 80 年代前有关水体汞含量测定的数值是不可靠的, 且目前能准确可靠地测定天然水体不同形态汞含量的实验室也为数不多。另外, 汞的存在形态决定其生物地球化学环境行为及环境污染效应, 因此, 建立水中超痕量不同形态汞的可靠分析方法, 是正确认识水生生态系统中汞的生物地球化学循环演化规律的基础。目前国内普遍使用的测汞仪绝对检出限仅为 ng 级, 这对于天然水体痕量汞的形态分析来说, 一些形态的汞很可能根本检测不出^[2]。此外, 在样品预富集的过程中取样量大。一般来说, 天然水体中总汞的测定取样量约 100 mL, 甚至更多^[3], 这为采样工作带来了不便。在使用灵敏的冷原子荧光测汞仪的基础上, 我们建立了准确灵敏地测定水样中不同形态汞的方法。与以前的方法相比, 本方法具有取样量少, 灵敏度高等优点。

天然水体中汞形态划分方法主要有两种, 一种是按照化学形态划分, 一种是按照操作程序划分。本文按操作程序将天然水体中痕量汞划分为可溶性气态汞、活性汞和总汞。可溶性气态汞指溶解于天然水体中主要以 Hg^0 形式存在的气态汞; 活性汞是指酸性介质中可以被氯化亚锡还原成 Hg^0 的汞, 主要是二价离子态汞 (Hg^{2+}); 总汞是指经 $BrCl$ 氧化成 Hg^{2+} 后被氯化亚锡还原成 Hg^0 的汞。一般地, 天然水体中总汞含量为 1~10 ng/L^[4], 可溶性气态汞为 0.03~0.2 ng/L^[5], 活性汞含量低于 0.8 ng/L^[6,7]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

汞的预富集系统: 高纯氮气, 聚四氟乙烯三通接头、连接管, 硼硅玻璃气泡瓶, Soda-lime 干燥管, 镀金石英砂管; 汞的冷原子荧光测试系统(加拿大多伦多 Tekran 公司生产): Tekran2505 标准汞蒸气源, Tekran2500CVAFS 测汞仪; 加热电压、温度及时间的控制系统(自制), 积分仪; 超纯水制备系统(NANOporeTM DiamondTM UV ultrapure water system); 聚四氟乙烯采样瓶, 流量计, 18.2 M Ω ·cm 超纯水, KBr 和 KBrO₃, 优级纯 HCl 和 HNO₃, NH₄OH·HCl, SnCl₂·H₂O 高纯氮气。

1.2 试剂配制

(1) HCl、HNO₃: 优级纯盐酸和硝酸有时候也会因操作失误或生产单位不同而不能完全达到无汞的标准, 因此必要的时候要对纯度不够的酸进行亚沸蒸馏, 除去酸中的汞。

(2) BrCl 溶液: 取 1.08 g KBr 加入到 100 mL 优级纯 HCl 中, 用磁搅拌器搅拌 1 h, 然后边搅拌边缓慢加入 1.52 g KBrO₃, 溶液由淡黄转变为橙红色, 松松地盖上盖子, 再搅拌 1 h 后停止, 盖紧容器盖, 存放于冰箱内(通风厨内配制)。

(3) NH₄OH·HCl (250 g/L): 称取 25 g 盐酸羟氨, 溶解在 100 mL 优级纯 HCl 中, 待充分溶解后,

收稿日期: 2002-11-12; 修回日期: 2003-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40173037); 中国科学院海外杰出人才计划资助项目

作者简介: 阎海鱼(1973-), 女, 内蒙古乌盟人, 博士研究生。

以 400 mL/min 的速率通入无汞的高纯氮气 10 h 左右, 去除试剂中的微量汞。

(4) SnCl_2 (400 g/L): 称取 40 g $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在 20 mL 优级纯 HCl 中(微热助溶), 待 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶解, 以 400 mL/min 的速率通入无汞氮气 10 h, 除去试剂中的汞, 最后用超纯水定容至 100 mL。

1.3 实验方法

实验包括样品采集和水样的测定。按照图 1 和图 2 顺序将以上仪器连接起来, 分别组成汞的预富集和分析测定系统。

1.3.1 采样瓶的清洗和水样的采集 参考 US EPA Method 1631 方法^[8]。

1.3.2 水样的保存 采集到的样品装入采样瓶, 用双层保鲜袋装好, 带回实验室保存在冰箱中(0~4 °C), 且一定要在 24 h 内在 60 mL 水样中加 3 mL 经亚沸蒸馏的浓 HNO_3 , 28 d 内进行分析, 避免汞的损失和形态转化。

1.3.3 水样中汞的预富集 水样中不同形态汞的分析基本原理(如图 1)是一致的, 只是所加试剂不同。

如图 1 所示, 高纯氮气经金管除汞后, 以 350~400 mL/min 的速率通入气泡瓶约 30 min, Hg^0 被全部吹出, 再经 Soda-lime 除去水分后预富集到金管上, 利用两次金汞齐-冷原子荧光法进行测定^[3]。溶解气态汞预富集在野外进行。其空白测定分实验室空白和野外空白两部分。实验室空白测定是在 500 mL 气泡瓶中加入 300 mL 超纯水, 对其中的溶解气态汞进行预富集, 再在图 2 系统中进行测定。野外空白是现场测定完一个水样后, 继续通气 30 min 所得汞含量。每个气泡瓶测定一组野外空白。溶解气态汞预富集取样要迅速、准确, 测定时不加任何试剂。许多研究结果表明^[9, 10], 光照会加速水样中的 Hg^{2+} 转变为 Hg^0 , 因此, 样品采集到气泡瓶进行预富集时, 要避免光。富集了汞的金管作好标记, 带回实验室, 24 h 内测定。活性汞测定在实验室进行。取 50 mL 超纯水加入到 250 mL 气泡瓶中, 再加 2.5 mL 优级纯 HNO_3 和 1 mL SnCl_2 , 通以 350~400 mL/min 高纯氮气 30 min, 测定每个气泡瓶的空白。当系统空白很低时方可加入水样进行测定。水样测定时需在 10 mL 水样中加 0.5 mL HNO_3 、0.12 mL SnCl_2 , 确保反应进行彻底。活性汞的测定一般需要 10 mL 水样。

总汞空白测定与活性汞相同, 但测定前 24 h 每 10 mL 水样加 0.05 mL BrCl , 室温下放置约 24 h, 将水样中所有形态的汞氧化成 Hg^{2+} , 加入 0.02 mL $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 将其中游离态的卤素除掉。

1.3.4 汞的仪器分析测定 根据二次汞齐法-冷原子荧光检测原理, 不同形态的汞预富集在金管上后, 在图 2 样品管及分析管加热两次, 气态 Hg^0 进入测汞仪转化为荧光信号, 积分仪根据荧光信号强弱计算出峰高及峰面积, 然后根据仪器工作标准曲线计算出含汞量。

1.4 水样汞分析过程中产生的干扰及其解决方法

1.4.1 实验器皿的汞污染去除 超纯水清洗气泡瓶和移液管, 在 50% (ϕ) HNO_3 中煮沸约 2 h, 取出冷却后, 再用超纯水冲洗至少 3 次, 立即测定空白后使用。其它器皿和试剂参考 US Method 1631 方法^[8] 严格进行污染的消除。

1.4.2 实验室内及操作过程中汞污染的去除 空气中颗粒物通常可能吸附汞, 一旦溶入被测溶液或试剂, 或者吸附到器皿壁就会影响测定结果。因此, 工作台和地面要保持清洁, 室内不大量存放金

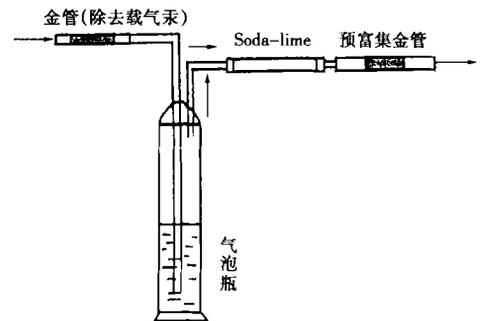


图 1 水样中汞的预富集原理

Fig. 1 Pre-concentration of mercury in water samples

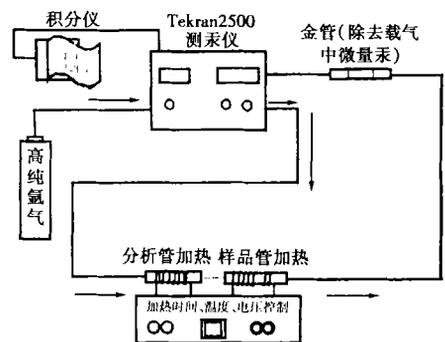


图 2 汞的仪器分析测定原理

Fig. 2 Analytical procedure for mercury determination with golden-trap

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, 并使用空调调节室内空气。操作过程中要戴一次性手套。使用的实验用品妥善存放, 避免二次污染或试剂和器皿的交叉污染。

2 结果与讨论

2.1 测汞仪的标准工作曲线

本实验采用 Tekran 2505 自动汞源提供标准汞蒸气, 以校正 Tekran 2500 冷原子荧光测汞仪。以所得峰面积和汞含量作标准工作曲线, 线性相关系数达到了 $r = 0.9996$, 线性方程及范围为 $y = 2404.5x + 1475$, x 值范围为 $0 \sim 500 \text{ pg}$ 。

2.2 空白测定结果

采取严格的干扰消除措施后, 4 个气泡瓶组成一组测定系统空白, 连续时间内抽取 1 个气泡瓶的空白测定值与干扰消除前作对比。结果表明, 消除干扰前系统空白在 0.085 ng/L 以上, 干扰消除后空白值仅为 0.01 ng/L 左右。

天然水体中总汞含量的下限 1 ng/L 与测得系统空白值进行比较, 结果表明空白值仅为被测总汞含量的百分之一左右, 因此测定过程中几乎不影响测定结果的准确性。

2.3 回收实验及精密度检验

本实验仪器最低绝对检出限为 10^{-4} ng , 该方法最低检出限为 0.02 ng/L 。在已知汞含量的湖水中标加做回收实验(表 1), 回收率为 $93\% \sim 110\%$, 实验平均相对标准偏差为 4.47% 。

2.4 百花湖湖中心水样不同形态汞随水深的变化规律

对百花湖中心水样不同形态汞的测定(图 3) 结果表明: 溶解气态汞、总汞和活性汞分布趋势基本相同。这证明该分析方法可以准确测定水中不同形态的汞, 本方法的建立是我们进一步研究陆地水生生态系统汞的生物地球化学循环演化规律的基础。

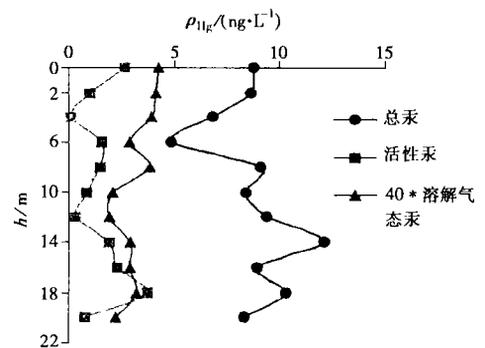


图 3 不同形态汞随水深的分布趋势
Fig. 3 The trend of mercury species distribution in water column

表 1 湖水中加标回收实验结果

Table 1 The results of mercury recovery and precision experiment of blank solution

| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 |
|--|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| Original $\rho / (10^{-4} \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1})$ | 30.5 | 30.5 | 30.5 | 30.5 | 30.5 | 30.5 | 30.5 |
| Added $\rho / (10^{-4} \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1})$ | 30 | 30 | 30 | 80 | 80 | 80 | 50 |
| Found $\rho / (10^{-4} \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1})$ | 61.3 | 60.4 | 63.6 | 110.9 | 105.2 | 108.1 | 81.2 |
| RSD $s / \%$ | | 5.27 | | | 3.67 | | - |
| Recovery $R / \%$ | 103 | 100 | 110 | 101 | 93 | 97 | 101 |

参考文献:

- [1] 冯新斌. 环境样品中微量汞的分析方法及贵州省二叠纪龙潭组煤炭中汞的分布规律、赋存状态的研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1997.
- [2] 张 维. 百花湖流域汞污染及其对策[J]. 贵州环保科技, 2000, 6(3): 23-28.
- [3] 冯新斌, 洪 冰, 洪业汤. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态汞[J]. 环境化学, 1998, 17(40): 389-392.
- [4] LÉPINE L, CHAMBERLAND A. Field sampling and analytical intercomparison for mercury and methylmercury determination in natural water[J]. Water Air and Soil Pollution, 1995, 80(1-4): 1247-1256.
- [5] AMYOT M, AUCLAIR J.C., POISSANT L. In situ high temporal resolution analysis of elemental mercury in natural waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 447(1): 153-159.
- [6] KOTNIK J, HORVAT M, FAJON V, et al. Mercury in small freshwater lakes: A case study: Lake Velenje, Slovenia[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2000, 134(1-4): 319-339.

- [7] MASON R P, ROLFHUS K R, FITZGERALD W F. Mercury in the North Atlantic[J]. Marine Chemistry, 1998, 61: 37-53.
- [8] EPA- 821- R- 01- 033 US EPA Method 1631 Revision B: Mercury in water by oxidation purge and trap and cold vapor atomic fluorescence spectrometry[S]. United States Environmental Protection Agency, October 2001, 12- 18.
- [9] FENG X B, SOMMAR J, GÄRDFELDT, *et al.* Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season[J]. Science in China(series D), 2002, 45(3) : 211- 220.
- [10] AMYOT M, LEAN D R S, POISSANT L, *et al.* Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario[J]. Can J Fish Aqua Sci, 2000, 57(suppl. 1) : 155- 163.

Speciation Analysis of Ultra Trace Levels of Mercury in Natural Waters

YAN Hai_yu^{1, 2}, FENG Xin_bin¹, SHANG Li_hai^{1, 2}, TANG Shun_lin¹, QIU Guang_le

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

Abstract: Total mercury concentrations in natural waters are only in the range of ng/ L, and interference and contamination make the direct determination of mercury in water samples difficult. In this paper, a method of two- stage amalgamation pre-concentration coupled with atomic fluorescence spectrometry(AFS) is proposed for the determination of ultra trace levels of mercury species in natural waters. Its detection limit is 0.02 ng/ L, and its average recovery rate is 101%. This method is also applicable to the speciation analysis of mercury in other types of water samples.

Key words: Natural waters; Ultra trace level analysis; Mercury; Speciation analysis

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析实验室》技术期刊

国内统一刊号: CN11- 2017/TF

国际标准刊号: ISSN 1000- 0720

国际 CODEN 码: FENSE4

邮发代号: 82- 431

国外代号: BM848

广告经营许可证: 京西工商广字第 0038 号

《分析实验室》是中文核心期刊, 双月刊, 国内外公开发行。1982 年创刊, 目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析实验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨, 作者来自全国各行业的生产、科研第一线; 1998~ 2001 年连续 4 年被评为全国科技期刊(化学类)“影响因子”第一名或第二名。在国际上常年被“CA”和“SCF”等收录。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述, 连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。2003 年新设“特邀专家评论”, 聚焦当前科研重点、难点、热点。2004 年还将增设“实验室管理论坛”栏目, 发表现代化实验室管理科学类文章。

自 2004 年起, 本刊将由双月刊变更为月刊, 以扩大信息容量, 缩短发稿周期, 适应广大读者、作者的要求, 适应 21 世纪科技发展的需要。扩版以后, 本刊仍以促进我国的分析化学科研成果的推广和应用为办刊宗旨, 不断提高刊物质量, 进一步活跃版面、增加信息含金量。

《分析实验室》每期定价 10 元, 2003 年全年 6 期, 60 元。2004 年起全年 12 期, 120 元。

全国各地邮局征订, 邮发代号 82- 431。

编辑部地址: 北京新街口外大街 2 号

邮编: 100088; 电话: 010- 82013328;

E-mail: analysislab@ 263.net