

RA-915M 测汞仪测定土壤样品中的总汞

马超, 贺承启, 尤斌

(新疆环境监测总站, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 采用 RA-915M 汞分析仪结合不同附件, 用 2 种分析方法(即电热-塞曼效应原子吸收分光光度法和微波消解-冷原子吸收分光光度法)测定了同一土壤样品中的总汞含量并对 2 种方法做了介绍和对比。数据分析表明 2 种方法均有很好的准确度和稳定性。此外, 电热-塞曼效应原子吸收分光光度法还具有效率高、成本低的优点。

关键词: 电热-塞曼效应; 微波消解; 土壤样品; 总汞; 原子吸收分光光度法

中图分类号: X830.2 文献标识码: B 文章编号: 1007-1504(2015)02-0066-04

Determination of total mercury in soil samples with RA-915M mercury analyzer

MA Chao, HE Cheng-qi, YOU Bin (Xinjiang Environmental Monitoring Center Station, Urumqi Xinjiang 830011, China)

Abstract: In this paper, determination of total mercury in soil were all done by RA-915M mercury analyzer based on the employment of atomic adsorption spectrometry with Electric-Zeeman effect in contrast to the microwave digestion-cold vapour atomic absorption spectrometry. The results showed that both methods can offer suitable accuracy and stability. In addition, without any pretreatment of the soil samples, the applied electric-Zeeman effect atomic absorption spectrophotometry was also highlighted with high efficiency and low cost.

Key words: Electric-Zeeman effect; microwave digestion; solid; total mercury; Atomic Adsorption Spectrometry

汞(Hg)是一种具有生物累积性的神经毒素^[1],可通过呼吸、皮肤接触、饮食等方式进入人体。无机汞化合物对人体威胁较小,但是环境中的无机汞化合物可被微生物作用转化为有机态,如烷基汞等,并被生物富集,再通过食物链进入人体,对人类健康构成极大的威胁^[2]。富集在土壤中的汞能持续向地表水释放,持续时间长,可达数百年^[3]。因此,为了有效治理土壤污染,快速准确的测定土壤中总汞的含量变得尤为重要。

目前,土壤样品中总汞含量的测定主要有以下几种方法:国家标准分析方法——冷原子吸收分光光度法^[4];原子吸收分光光度法^[5];原子荧光光谱法^[6];电感耦合等离子原子发射光谱

法^[7]等。文献报道的多数方法大部分需要对样品进行消解,并且普通消解过程较为繁琐耗时,可能用到腐蚀性强酸^[8]。

RA-915M是目前应用比较广泛的一种汞分析仪,其主机可直接用于测定空气中的汞含量,结合不同附件还可测定固体、液体样品中的汞含量。本文采用 RA-915M 汞分析仪结合不同附件,用 2 种不同的分析方法——电热-塞曼效应原子吸收分光光度法和微波消解-冷原子吸收分光光度法测定了同种土壤样品中的总汞含量。确定了方法检出限,计算了方法准确度等。

收稿日期: 2015-04-01; 修回日期: 2015-04-14

作者简介: 马超(1987-),男,新疆乌鲁木齐人,硕士,主要从事环境监测工作。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

俄罗斯 LUMEX RA-915M 塞曼汞分析仪主机; 附件 PRYO-915(与主机相连可测固体样品中的汞含量); 附件 RP-91(与主机相连可测液体中汞的含量); 意大利 ETHOS1 微波消解仪; 聚四氟乙烯消解罐; METTLER TOLEDO AB204-E 分析天平; 容量瓶; 移液管。

1.1.2 主要试剂及标准物质

土壤成分分析标准物质 GSS-4 ($0.59 \pm 0.05 \mu\text{g/g}$)、GSS-5 ($0.29 \pm 0.03 \mu\text{g/g}$)、GSS-16 ($0.46 \pm 0.05 \mu\text{g/g}$); 汞储备溶液 ($100 \mu\text{g/L}$); NaOH (GR); 氯化亚锡 (GR); 重铬酸钾 (GR); 浓盐酸 (GR); 浓硝酸 (GR); 30% H_2O_2 ; 去离子水。

2 结果与讨论

2.1 电热—塞曼效应原子吸收分光光度法测定土壤样品中的总汞浓度

2.1.1 标准曲线与方法检出限

称取一定量的土壤成分分析标准物质 (GSS-16) 5 份, 采用 RA-915M 主机和附件 PYRO

-915 组合, 光程池选外接模式, 加热模式选 Model 1, 直接进样建立标准曲线, 总汞绝对含量与对应的响应值见表 1。经过计算得到标准曲线: $y = 542.41x + 675.38$, $r^2 = 0.9999$ 。

表 1 土壤中总汞的绝对含量与响应值

序号	土壤样品质量/g	总汞绝对含量/ng	响应值
1	0.024 5	11.27	6 640
2	0.051 8	23.83	13 730
3	0.076 4	35.14	19 830
4	0.101 1	46.51	25 930
5	0.127 0	58.42	32 260

按上述方法重复测量空白样品 7 次 (空烧样品舟), 以 3.143 倍空白样品的 SD 值为检出限, 计算得到该仪器本方法的检出限为 0.15 ng , 当土壤样品的称样量为 $0.050 0 \text{ g}$ 时, 检出限为 $0.003 0 \text{ mg/kg}$ 。

2.1.2 方法准确度和精密度

取土壤成分分析标准物质 (GSS-4) 和 (GSS-5) 各 7 份, 每份 $0.050 0 \text{ g}$, 采用本方法对样品中的总汞含量进行测定, 见表 2。计算测量平均值、RSD, 加标回收实验见表 3。

表 2 土壤样品中总汞浓度值

样品名称	测量值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)							平均值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7			
GSS-4	0.586 8	0.597 8	0.565 4	0.568 3	0.562 7	0.597 2	0.582 7	0.580 1	0.59 ± 0.05	2.55
GSS-5	0.291 9	0.302 0	0.280 4	0.297 4	0.289 1	0.270 7	0.295 8	0.289 6	0.29 ± 0.03	3.73

表 3 加标回收实验结果

样品名称	土壤样品质量/g	加标量/ng	回收量/ng	回收率/%
GSS-4	0.050 0	23.0	24.0	104
GSS-5	0.050 0	23.0	24.5	107

2.2 微波消解—冷原子吸收分光光度法测定土壤样品中的总汞浓度

2.2.1 标准曲线与方法检出限

移取一定体积的汞储备液 ($100 \mu\text{g/L}$), 将其用重铬酸钾—硝酸溶液稀释得到 $1.0 \mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液。采用 RA-915M 主机和附件 RP-

91 组合,光程池选多光程模式,载气流量为 2.0 L/min,进样量分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.5 ml,建立标准曲线。溶液中总汞绝对含量与响应值见表 4。经过计算得到标准曲线: $y = 3\ 1895x - 254.43$, $r^2 = 0.999\ 9$ 。

表 4 溶液中总汞的绝对含量与响应值

序号	标准溶液浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	进样量/ ml	总汞绝对 含量/ng	响应值
1	1.0	0.5	0.5	15 470
2	1.0	1.0	1.0	31 670
3	1.0	1.5	1.5	47 900
4	1.0	2.0	2.0	63 360
5	1.0	2.5	2.5	79 720
6	1.0	3.5	3.5	111 200

按上述方法重复测量空白样品 7 次,以 3.143 倍空白样品的 SD 值为检出限,计算得到该仪器本方法的检出限为 0.008 1 $\mu\text{g}/\text{L}$,当土壤样品的称样量为 0.200 0 g,定容体积为 50 ml 时检出限为 0.002 0 mg/kg 。

2.2.2 土壤样品的消解

称取土壤成分分析标准物质 0.200 0 g 于聚

四氟乙烯消解罐中,加入 5 ml 浓硝酸、5 ml 30% H_2O_2 溶解,将消解罐密封置于微波消解仪中消解,升温程序设置如图 1 所示。5 min 钟加热至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,然后在 3 min 内加热至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,自然冷却至室温,将样品完全转移至 50 ml 容量瓶中,用去离子水定容,待测。

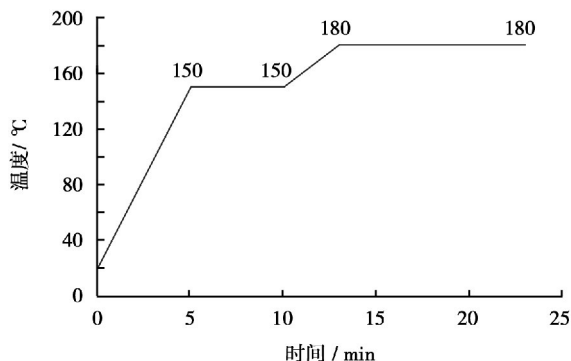


图 1 微波消解仪升温程序

2.2.3 方法准确度和精密度

采用本方法对 GSS-4 和 GSS-5 各 7 份土壤成分分析标准物质进行消解,定容至 50 ml,准确移取 1.0 ml 测定样品溶液中的总汞浓度,并计算土壤样品中的总汞浓度、平均值、RSD,见表 5。加标回收实验结果见表 6。

表 5 土壤样品中的总汞浓度值

样品名称	测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)							平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7			
GSS-4	0.586 5	0.583 5	0.576 3	0.579 3	0.578 8	0.581 0	0.577 0	0.580 3	0.59 \pm 0.05	0.63
GSS-5	0.300 3	0.306 0	0.319 5	0.314 8	0.317 0	0.306 0	0.293 8	0.308 2	0.29 \pm 0.03	3.04

表 6 加标回收实验结果

样品名称	加标量/ng	回收量/ng	回收率/%
GSS-4	1.5	1.6	107
GSS-5	1.5	1.7	113

土壤样品中总汞浓度换算如公式(1)。

$$C = C_0 \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中, C : 土壤样品中的总汞浓度($\mu\text{g}/\text{g}$); C_0 : 溶液中的总汞浓度($\mu\text{g}/\text{L}$); V : 溶液体积(L); m : 土壤样品的称样量(g)。

2.3 实际土壤样品中总汞含量的测定

2.3.1 实际土壤样品的制备

取土壤样品 500 g,于阴凉处风干后倒在聚乙烯薄膜上,用玛瑙棒压碎,拣出植物、昆虫、石块以及其他杂质,将压碎后的样品过孔径为 1 mm 的尼龙筛,混匀,然后采用四分法取其二份,一份留存,另一份研磨至全部通过孔径为 0.15 mm 的尼龙筛,待测。

2.3.2 实际土壤样品中总汞含量的测定

过筛后的样品再分为二份,其中一份土壤样品直接进样测定,步骤同 2.1。另一份土壤样品经微波消解后测定,步骤同 2.2。测定结果见表 7。

表 7 实际土壤样品中的总汞浓度值

样品名称	测量值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		相对偏差/%
	电热—塞曼效应原子吸收分光光度法	微波消解—冷原子吸收分光光度法	
土壤样品	0.025 8	0.036 1	16.6

3 结论

- 1) 电热—塞曼效应原子吸收分光光度法对土壤标准物质 GSS-4、GSS-5 的测定值分别为 0.580 1、0.289 6 $\mu\text{g}/\text{g}$,RSD 分别为 2.55%、3.73%;微波消解—冷原子吸收分光光度法对土壤标准物质 GSS-4、GSS-5 的测定值分别为 0.580 3、0.308 2 $\mu\text{g}/\text{g}$,RSD 分别为 0.63%、3.04%。测定结果与标准值均很接近,数据比较得出 2 种方法均具有准确度高、稳定性好的优点。
- 2) 电热—塞曼效应原子吸收分光光度法测定

土壤样品中的总汞含量,样品直接进样,无需样品前处理,最大限度的减少了因样品前处理过程而引入的人为误差。

- 3) 微波消解—冷原子吸收分光光度法测定土壤样品中的总汞含量,样品前处理过程相对传统消解方法较为简单、快速,但比固体直接进样繁琐的多。
- 4) 用 2 种不同方法测定实际土壤样品时,测定结果的相对偏差较大,为 16.6%,造成此结果的原因可能与汞在土壤中分布不均匀有关。
- 5) 电热—塞曼效应原子吸收分光光度法更有效率高、成本低等优点。

参考文献:

- [1] LAURA S. SHERMAN, JOEL D. BLUM, GERALD J. KEELER et al. Investigation of Local Mercury Deposition from a Coal-Fired Power Plant Using Mercury Isotopes [J]. Environ. Sci. Technol. 2012, 46: 382 — 390.
- [2] 李辉,王强,朱法华. 燃煤电厂汞的排放控制要求与监测方法[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(3): 226 — 231.
- [3] U. S. EPA, Mercury Study Report to Congress [S].
- [4] GB/T 17136-1997, 土壤质量总汞的测定 冷原子吸收分光光度法[S].
- [5] 蒋晨阳,王小华,杨爱青. 原子吸收法测定土壤中的汞[J]. 青海草业, 2007, 16(1): 10 — 11.
- [6] 孙晓丽. 氢化物发生原子荧光法同时测定土壤中痕量汞和铋[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 909 — 911.
- [7] 贺攀红,吴领军,杨珍,等. 氢化物发生—电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中痕量砷锑铋汞[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 240 — 243.
- [8] 刘少玉. RA-915+型测汞仪快速测定土壤中的总汞[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39(6): 207 — 209.