

金汞齐富集 - 便携式测汞仪直接测定环境空气中的气态汞

卢仁杰¹, 张晓婕², 吴福全¹, 朱燕玲¹, 黄佳慧¹, 薛媛媛¹

(1. 江苏省苏州环境监测中心, 江苏 苏州 215000; 2. 苏州常卫环保科技有限公司, 江苏 苏州 215000)

摘要: 利用金汞齐富集 - 便携式测汞仪对环境空气中的气态汞进行直接测定, 通过对实验条件的筛选及优化, 得到最佳条件。经测试, 汞的质量在 0 ~ 9.20 ng 之间, 与对应的强度呈良好的线性关系, 标准曲线的相关系数 $R^2 = 0.9971$, $RSD = 8.7\%$ 和 9.9% , 方法检出限为 1 ng/m^3 。该方法具有简便、快捷、不使用化学试剂等优点, 且对环境温度和湿度有一定的抗干扰性, 适用于对环境空气气态汞的现场测定。

关键词: 气态汞; 金汞齐; 便携式测汞仪; 直接测定; 抗干扰

中图分类号: X831

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2019)06-0032-04

Direct Determination of Gaseous Mercury in Ambient Air by Gold-mercury Amalgam Enrich and Portable Mercury Analyzer

LU Ren-jie¹, ZHANG Xiao-jie², WU Fu-quan¹, ZHU Yan-ling¹, HUANG Jia-hui¹, XUE Yuan-yuan¹

(1. Jiangsu Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215000, China; 2. Suzhou Changwei Environmental Protection Technology Co. Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000, China)

Abstract: The gaseous mercury in ambient air was determined directly using gold-mercury amalgam enrichment coupled with portable mercury analyzer, and optimum conditions were obtained by screening and optimizing test conditions. Good linearity was obtained when the mercury mass ranged from 0 ~ 9.20 ng. The square correlation coefficient of the calibration curve was $R^2 = 0.9971$, also, the method showed satisfied precision with the $RSD = 8.7\%$ and 9.9% . The detection limit of the method is 1 ng/m^3 . This technique has the advantages of simple, quick, chemical reagents free and anti-interference with the environmental temperature and humidity, so it is suitable for field determination of the gaseous mercury in ambient air.

Key words: Gaseous mercury; Gold-mercury amalgam; Portable mercury analyzer; Direct determination; Anti-interference

大气中的汞主要以单质形态存在,能够在大气循环中进行远距离迁移,又能通过干湿沉降返回地表,在水陆生态系统中进行甲基化及生物富集,进而对生物体造成危害^[1-5]。因此,研究环境中的汞污染状况,对探索汞的地球化学循环规律,探寻汞污染的防治措施,制定合理的环境保护政策均具有重要意义。但是由于监测过程烦琐,开展环境空气中汞的调查工作还存在一些困难。

目前,TEKRAN 2537 汞监测仪(美国 TEKRAN 公司)利用金汞齐吸附/解吸空气中的单质汞,利

用冷原子荧光测定,检出限为 0.5 ng/m^3 。但该方法设备昂贵,且只能安装在大气自动站,无法移动监测。2009年,原环境保护部颁布了《环境空气中汞的测定 巯基棉富集 - 冷原子荧光分光光度法(暂行)》(HJ 542—2009)^[6],当采样体积为 15 L 时,方法检出限为 6.6 ng/m^3 。该方法使用巯基棉现场采样富集、用微酸介质湿法处理、冷原子荧光分光光度法测定,缺点是测试周期长、过程复杂,使得测试结果偏低或异常,难以满足对汞污染分析测试的需求。2017年,原环境保护部颁布了《环境空

收稿日期: 2019-05-13; 修订日期: 2019-07-01

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目(1716)

作者简介: 卢仁杰(1988—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收分光光度法》(HJ 910—2017)^[7],当采样体积为 60 L 时,方法检出限为 2 ng/m³。该方法使用金膜富集气态元素汞,用热还原法对样品进行处理,与《HJ 542—2009》相比,无需使用化学试剂、流程简单、高效便捷。以上 2 种气态汞测定方法都是先现场采样,再送实验室分析,由于环境空气中汞的浓度很低,极易受到污染,影响测定结果。

金汞齐富集法可利用黄金最大限度地收集气态总汞,因该方法可重复使用、富集效率高,被广泛应用于采集环境空气气态总汞^[8-9]。利用金汞齐富集 - 便携式测汞仪对环境空气中的气态汞进行测定时,为了适用于复杂环境,保证测汞仪的灵敏度和稳定性,现对仪器及测试方法进行了改进。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:QM201G 便携式测汞仪(苏州青安仪器有限公司);LDY20 型便携式交直流电源(苏州青安仪器有限公司);微量注射器(200 μL);deli No. 9011 型温湿度仪(得力集团有限公司);K 型热电偶内芯 WRN - 010 温度传感器(上海永凤仪表厂);JSQ - E50G1 加湿器(佛山市小熊环境电器有限公司);Captair Filtair XL M 1646 净气型通风柜(依拉勃集团);金汞齐富集管(苏州青安仪器有限公司);石英纤维滤膜(孔径 0.45 μm,直径 25 mm,GE Whatman 公司)。

试剂:氧化钙颗粒(安徽亿华包装有限公司);硅胶颗粒(上海昌全硅胶干燥剂有限公司);汞蒸气气源(苏州青安仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集

控制便携式测汞仪中金膜炉的温度,环境空气或者标准汞蒸气通过测汞仪,用 0.45 μm 的滤膜过滤颗粒物,通过仪器气路 1 进行富集。同时记录监测点的环境温度及大气压,换算标准采样体积。

1.2.2 样品测定

采样后,将测汞仪的紫外光(波长 253.7 nm)设置一定能量强度,金膜炉加热解吸出汞原子,三通阀切换成气路 2,抽气泵将汞蒸气引入原子吸收池,汞蒸气原子被紫外光共振辐射吸收,产生的信号值为峰值。根据校准曲线,计算富集的汞含量。

1.2.3 气路清洗

测试完成后,抽气泵流量设置为 1.0 L/min,

用空气通入气路 2 清洗 5 min,吹尽原子吸收池及其管路中残留的汞蒸气,气流同时也起到冷却金汞齐富集管的效果。

1.3 富集效率、标准曲线测试

便携式测汞仪经过预热并用清洁空气校零后,用微量注射器从饱和汞蒸气气源中抽取一定体积的饱和汞蒸气,在测汞仪处于取样阶段时,将汞蒸气自取样孔注入,测量后读取信号值。同时,记录环境温度,对照饱和汞蒸气浓度与温度关系表,查出该温度下饱和汞蒸气浓度,计算出汞蒸气的进样量,利用进样量与仪器信号值计算富集效率,绘制标准曲线。富集效率计算公式为:

$$Y = 100 \times W_2 / W_1 \quad (1)$$

式中:Y——富集效率,%;W₁——对照饱和汞蒸气浓度与温度关系表,查出取样温度下饱和汞蒸气浓度,计算出的汞蒸气进样量,ng;W₂——由峰值强度对应标准曲线计算出的汞含量,ng。

2 结果与讨论

2.1 提升富集效率

由于环境空气气态总汞的浓度低、汞齐化过程需要一定的接触时间等原因,会影响金汞齐的富集效率,为了提高采样效率,采取以下措施:(1)设计大的接触比表面积。采用金丝制作金汞齐富集件,接触比表面积为 0.01 m²/g。(2)设计特殊构造的金富集管。使用的金富集管制作工艺是将石英内管、弹簧以及金汞齐单元装配进石英外管中,其中承托的制作方式是在耐高温石英外管上通过高温烧制加工完成。承托制作完成后,石英内管中的各个部件由于耐高温弹簧的压力,部件之间连接紧凑,不会产生晃动和移位,同时该富集管突破了过盈配合的方式,制作方法更加可靠。(3)增加金富集件。金富集件越多,气体在富集件中的滞留时间和接触面积都相应增加,使得气体汞与金丝的汞齐化作用更充分,富集效率也相应增加。金富集管富集效率见表 1。由表 1 可见,取 4 个金富集件时,即可达到较高的富集效率。取 6 个富集件时,富集效率可达到 100%。(4)控制采样流速。采样流速越低,气体在管内的滞留时间越长,汞与金接触时间越长(表 1)。但是,环境空气中气态汞含量甚微,采样时需要采集足量的空气来满足检出限要求,采样流速过低,需要较长采样时间。因此,该仪器最佳采样流速为 1.0 L/min,采样时间调节范围

3 min ~ 3 h。(5)控制采样时富集管温度。在温度 ≥ 50 °C 条件下采样,即可获得可靠的富集效率。

表 1 金富集管富集效率实验

金富集件/个	富集效率/%	采样流量/(L·min ⁻¹)	富集效率/%	采样温度/°C	富集效率/%
3	98.5	0.3	100	30	98.2
4	99.9	0.5	99.8	50	100
5	99.8	1.0	99.8	80	100
6	100	1.2	99.7	100	100
7	100	1.5	98.2	150	100
		2.0	6.4	200	100

2.2 解吸温度与解吸时间的选择

解吸过程是金汞齐加热分解为单质汞的过程,时间短,解吸温度低,会使汞的释放不完全,测得结果偏低。在不同解吸温度和时间下的解吸效果见表 2。

表 2 金富集管解析效果实验^①

解析温度/°C	残余率/%	解析时间/s	残余率/%
100	100	30	5.4
200	100	60	4.3
300	80.5	90	3.7
400	45.3	120	3.1
500	2.5	150	2.8
600	0	180	2.2

^①改变解吸温度试验,解吸时间均为 3min,改变解吸时间实验,解析温度均为 500°C。

2.3 工作曲线和方法检出限

在 24 °C 抽取不同体积的饱和汞蒸气进行测试,记录不同进样质量及对应的仪器信号值,绘制标准曲线,见图 1。汞的质量在 0 ~ 9.20 ng 之间,与对应的强度呈良好的线性关系,回归方程 $y = 0.5394x + 0.0986$,相关系数 R^2 为 0.9971。《HJ 910—2017》标准方法中低质量(0 ~ 20 ng)工作曲线的回归方程为 $y = 0.0749x + 0.0254$,相关系数 R^2 为 0.9992。

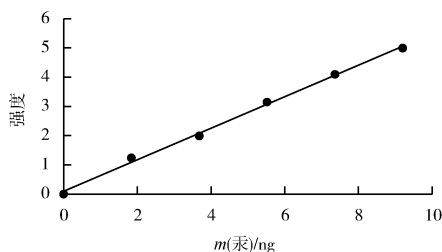


图 1 气态汞测定标准曲线

取 0.17 ng 汞蒸气连续测定 7 次,根据气温、气压查出汞的质量,以测试结果标准偏差的 3.143 倍确定其检出限,4 倍检出限为测定下限。该方法的检出限为 0.06 ng,测定下限为 0.24 ng。当采气体积为 60 L 时,空气中汞的检出限为 1 ng/m³。《HJ 910—2017》标准方法的适用范围为当采样体积为 60 L 时,方法检出限为 2 ng/m³,测定下限为 8 ng/m³[7]。因此,该方法的检出限可以满足环境空气中气态汞的测定要求。

2.4 精密度实验

采用该方法分别取 0.34 和 1.70 ng 汞蒸气连续测定 6 次,计算其测定结果的相对标准偏差分别为 8.7% 和 9.9%。采用《HJ 910—2017》标准方法,在实验室内对制备的汞质量分别为 0.5 和 1.0 ng 的 2 个标准富集管(每个质量各 6 根)进行测试,实验室内相对标准偏差分别为 7.9% 和 7.8% [7]。因此,该方法的精密度可以满足环境空气中气态汞的测定要求。

2.5 稳定性实验

仪器的光源能量值、环境空气温度和湿度可能会影响仪器的测量结果,利用控制变量法,抽取相同质量的汞蒸气,分别在不同条件下,测试该测汞仪的稳定性。

2.5.1 光源强度的影响

在不同的光源能量值条件下,取等量的汞蒸气进行原子吸收强度测试。图 2 为汞灯源能量值对仪器稳定性的影响。由图 2 可见,当光源能量值 < 159 时,测量结果明显偏离;当光源能量值为 159 ~ 794 时,测得的结果较为稳定;当光源能量值 > 794 时,测量结果缓慢升高。因此,光源能量值太高或者太低均会导致测量结果偏离,光源能量值在 159 ~ 794 之间,能够保证测量稳定性。

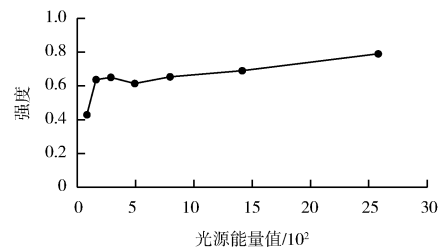


图 2 汞灯源能量值对仪器稳定性的影响

2.5.2 环境温度的影响

图 3 为环境温度对仪器稳定性的影响。由图

3 可见,当环境温度在 11.8 ~ 39.0 °C 时,吸取等量的汞蒸气,测得的峰值强度在 3 左右,相对标准偏差为 1.6%,测汞仪表现出很高的稳定性。因此,该仪器对温度具有很强的抗干扰性,可以在较大范围的环境温度下开展环境空气中气态汞的检测。

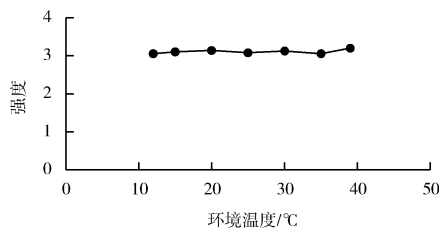


图 3 环境温度对仪器稳定性的影响

2.5.3 环境空气湿度的影响

测试环境空气湿度对仪器稳定性的影响见图 4。由图 4 可见,将金富集管的温度加热到 105 °C、选择气路 1 进行采样,比其他组合方式对环境空气湿度的抗干扰性更强。当环境空气湿度 > 80% 时,仪器的抗干扰性明显下降。大雾天气环境空气湿度 > 80%,雨雪天气环境空气湿度 > 90%,因此,应避免在雨、雪、雾等气象条件下使用该仪器开展环境空气中气态汞的检测。

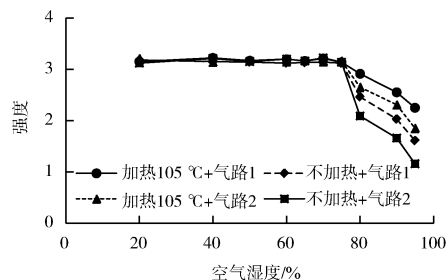


图 4 环境空气湿度对仪器稳定性的影响

3 结语

采用金汞齐富集 - 便携式测汞仪直接测定环境空气中的汞,便携式测汞仪用金汞齐富集环境空气中气态汞,采样后高温热解直接分析,该方法无须前处理,具有简便、快捷、不使用化学试剂等优点。通过对实验条件的筛选及优化,得到最佳使用条件。该方法稳定性好,对环境温度和湿度有一定的抗干扰性,适用于环境空气中气态汞的测定。

[参考文献]

- [1] ARIYA P A, DASTROOR A P, AMYOT M, et al. The Arctic: a sink for mercury[J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 2004, 56(5): 397 - 403.
- [2] SCHROEDER W H, MUNTHER J. Atmospheric mercury—An overview[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(5): 809 - 822.
- [3] 李仲根, 冯新斌, 郑伟, 等. 大气中不同形态汞的采集和分析方法[J]. 中国环境监测, 2007, 23(2): 19 - 25.
- [4] HUANG J Y, LYMAN S N, HARTMAN J S, et al. A review of passive sampling systems for ambient air mercury measurements[J]. Environmental Science Processes and Impacts, 2014, 16(3): 374 - 392.
- [5] CHOI H D, HOLSEN T M, HOPKE P K. Atmospheric mercury (Hg) in the adirondacks: concentrations and sources[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42: 5644 - 5653.
- [6] 环境保护部. 环境空气汞的测定 巯基棉富集 - 冷原子荧光分光光度法(暂行): HJ 542—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [7] 环境保护部. 环境空气气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收分光光度法: HJ 910—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [8] U. S. EPA. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, chapter 10 - 5, sampling and analysis for atmospheric mercury[S]. 1999.
- [9] PANDEY S K, KIM K H. Experimental bias involved in the collection gaseous elemental mercury by the gold amalgam method[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(2): 255 - 264.

栏目编辑 周立平

(上接第 27 页)

[参考文献]

- [1] 钟宁, 曾清如, 姜洁凌, 等. 有机磷农药的降解及其研究进展[J]. 现代农药, 2005, 4(6): 1 - 6.
- [2] 邓慧慈. 气相色谱 - 脉冲火焰光度检测器测定痕量有机磷农药[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 24 - 26.
- [3] 王成, 叶伟红, 刘劲松. 气相色谱 - 质谱测定土壤样品中有机磷农药[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(5): 157 - 161.
- [4] 环境保护部. 土壤和沉积物有机物的提取 超声波萃取法: HJ

911—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.

- [5] 生态环境部. 土壤和沉积物有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱 - 质谱法: HJ 1023—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [6] 李月娥, 孙欣阳, 顾海东, 等. 加速溶剂萃取 - 固相萃取小柱净化 - 气相色谱法测定土壤中有有机磷农药[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 88 - 91.
- [7] 饶竹, 何淼, 陈巍, 等. 土壤样品中有有机磷农药的加速溶剂萃取 - 气相色谱法测定[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 503 - 507.