

# 固体进样-金汞齐富集-冷原子吸收光谱法测定土壤中总汞

林建奇, 任晋源, 闫丽明, 司敬沛

(北京海光仪器有限公司, 北京 101312)

**摘要:** 建立了固体进样-金汞齐富集-冷原子吸收光谱法测定土壤中总汞的方法。于载气 200mL/min; 干燥温度 250°C, 干燥时间 30s; 裂解温度 650°C, 裂解时间 60s; 催化温度 600°C; 释放温度 800°C 条件下, 汞浓度范围在 0.5~10ng 以及 10~200ng 的相关系数优于 0.999, 方法检出限为 0.11 $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , 相对标准偏差为 1.8%~4.1% (n=7), 加标回收率为 94.4-107.2%。通过汞元素含量高、低土壤标准物质检测, 测试结果良好。

**关键词:** 固体进样;金汞齐富集;冷原子吸收光谱法;土壤;汞

## Determination Of Total Mercury In Soil By Solid Sampling-Gold Amalgam Enrichment And Cold Atomic Absorption Spectrometry

LinJianqi, Ren Jinyuan, Yan Liming, Si Jingpei

(BeijingHaiguang Instrument Co., Ltd., Beijing 101312,)

**Abstract:** A method for determination of total mercury in soil by solid sampling-gold amalgam enrichment and cold atomic absorption spectrometry was established. At carrier gas of 200mL/min; Drying temperature 250°C, drying time 30s; Cracking temperature: 650°C; cracking time: 60s; Catalytic temperature 600°C; the condition of releasing temperature of 800°C, the correlation coefficient between the mercury concentration range of 0.5~10ng and 10~200ng was better than 0.999, the detection limit of the method was 0.11 $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , the relative standard deviation was 1.8-4.1% (n=7), and the standard recovery was 94.4-107.2%. The soil reference materials with high and low mercury content were tested with good results.

**Keyword:** Solid Sampling; Gold Amalgam Enrichment; Cold Atomic Absorption Spectrometry; Soil; Mercury.

从20世纪50年代日本水俣湾地区发生的甲基汞严重中毒事件以后, 以汞为首的重金属逐渐吸引科学家们的目光。尤其对于汞元素的物理化学特性, 以及其在自然环境生态循环中的形态赋存给予高度关注<sup>[1]</sup>。土壤作为生态环境赖以生存的部分, 由各种颗粒状矿物质硅酸盐、

生物残体腐解产生的有机质、土壤生物以及水分等组成,成为地球上所有生物生存的基础<sup>[2]</sup>。我国早在1986-1990年国家重点科技攻关项目“全国土壤环境背景值研究”获得了4095个典型土壤剖面约11500件样品汞的实测分析数据得出,土壤作为环境生物生存基础更容易富集汞元素,我国目前整体的土壤中汞元素的背景值在10-200ng/g,局部地区较高如华东、华南平原区的水稻土中汞元素平均含量最高为183ng/g<sup>[3]</sup>。随着工业经济的发展,如采矿、电池制造业、控制设备业、纸浆造纸工业、氯碱化工厂、汞合金和催化剂的大量生产,人为排放的汞废弃物越来越严重,部分土壤中汞含量超过1000ng/g<sup>[4,5]</sup>。

当土壤中汞元素含量成为一种污染现状,人们开始研究如何管控、防治、修复土壤以及进一步探讨汞在土壤中赋存形态对生物和人类的影响。Antía Gómez-Armesto 等<sup>[6]</sup>研究了欧洲西南部和美洲最南端灰化土的土壤组分中汞分布,认为土壤中总汞浓度变化很大从 11-836 ng/g,土壤有机成分越多越有助于汞的赋存和积累,并且指出土壤中最小粒度的灰化土层,在阻止

无公害土壤中汞向地表水体和地下水等其他陆地生态系统单元迁移的过程中起着关键的环境作用。Min-oh Park 等<sup>[7]</sup>根据汞的蒸发焓 $\Delta H$ 对土壤中 HgCl<sub>2</sub>、HgO、HgS 的蒸发动力学进行了

评价,在 100、300 和 400°C条件下土壤中去除 90%的汞元素分别需要 204 天、3.5 小时和 2.7

小时。如此方式对土壤中汞元素的净化,现实应用意义不大而且实施困难。随着研究推进,学者们开始考虑生物降解修复汞方式,如 BoYang 等<sup>[8]</sup>研究了叶菜对汞的吸收、积累、迁移和敏感性,认为叶菜对土壤具有一定净化处理能力,通过模拟曲线试验显示小白菜对汞的敏感性在低污染土壤中最高,菊苣对汞的敏感性在高污染土壤中最高。而且证实汞的浓度主要积累在叶菜作物的根中,降低了蔬菜食用部分生物积累汞的风险,为人们健康食用蔬菜提供了实践保障。

土壤的污染问题,关系着人类社会的可持续发展。2017年8月关于全球性的一项汞污染防治《汞的水俣公约》在我国正式履约生效。未来土壤的汞防治将是环保领域的重中之重,那么如何准确、快速地对汞防治措施予以判定和实施显得尤为重要。经验表明,目前汞的检测方法有:分光光度法、(氯化亚锡预还原)原子吸收光谱法、原子荧光光谱法以及电感耦合等离子体质谱法等<sup>[9,10,11,12,13,14,15]</sup>。这些传统的分析方法中,以原子荧光光谱法在原理、仪器操作以及成本上占有较大优势,但是对于土壤是一种无机和有机的混合物样品,消解处理是一个繁琐而且容易引入误差的操作过程。随着分析技术的推进,近年来相当研究采用国外

的热解-直接进样方式检测取得较好的分析结果<sup>[16,17]</sup>。为了提高检测效率和报告即时性，在前人研究的基础上<sup>[16,17]</sup>笔者选取了国产分析仪器-固体进样-金汞齐富集-冷原子吸收光谱法研究测定土壤中的总汞，力求在优化条件情况下，为土壤中汞元素提供一种快速、准确以及高效的测定方法。

## 1 原理

根据汞的易蒸发特性，通过热解方式将样品中的汞元素以汞单质蒸气分离，已达到测试的目的。分析过程中，将土壤样品准确称量定量于石英舟或镍舟中，氧气氛围下送进热分解炉中，经过热解升温程序，汞单质蒸气得以释放，此时氧气将热分解产物送入催化管(硫化物、酸性卤化物及碳、氮氧化物被吸附)，接着汞单质蒸气进入金汞齐捕集阱，汞和金发生齐化反应被选择性吸附，最后对汞齐化捕集阱迅速升温释放汞单质蒸气进入吸收池测定，在特征波长 253.65nm 谱线作用下产生光强度减弱现象。根据朗伯-比尔定律，在一定浓度范围，特征波长光强减弱程度和汞浓度成函数线性关系，由此进行定量检测。

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 主要仪器以及试剂

固体进样测汞仪：HGA-100，北京海光仪器有限公司；超纯水机：20N系列，北京历元电子仪器公司；汞元素标准液：100 mg.L<sup>-1</sup>，中国计量科学研究院；硝酸：优级纯，国药试剂；重铬酸钾：分析纯，国药试剂；石英砂：40目，化学纯，国药试剂。载气：99.99%高纯氧；标准土壤物质GSS-1, GSS-28：地球物理地球化学勘察研究所；移液器：100μL，1000μL，Brand；电子天平：十万分之一，赛多利斯（北京）公司。

### 2.2 测量条件

测定之前，对样品舟进行多次空烧实验以去除管路残留至吸光度<0.003Abs，检验样品舟和检测系统无残留影响。土壤样品称样重量0.1g（若样品中汞元素含量过高，可适当减少称样量）。光源为低压汞灯，特征谱线为253.65nm。检测器为UV-硅光二极管。仪器分析条件如下表：

表1、HGA-100固体进样测汞仪参数条件

步骤	温度°C	时间 s
干燥	250	30
热解	650	60
催化	600	

步骤	温度°C	时间 s
汞齐化捕集阱	120	
释放	800	10

## 2.3 样品处理

取北京客户样品4份（已研磨制备），按四分法分装取样100g，塑封袋封存，于4°C冰箱冷藏，待测。

## 2.4 标准系列的配制

HGA-100 固体测汞仪采用双吸收池结构设置（如下图 1），根据朗伯比尔定律  $A=L*C$ ，当吸收池长度  $L$  不一样的时候吸光度与其成线下关系。依据该原理，可以同时测试高低汞元素含量浓度，提高线性范围。配制标准曲线时，需进行两套标准溶液。

采用 1% (v/v) 的硝酸以及 0.05%(m/v) 的重铬酸钾溶液作为配制标准溶液的稀释介质。逐级稀释  $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的汞形态标准物质，配制标准系列，长吸收池 L1 浓度： $0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。进样测试时，采用移液器分别移取以上标准系列  $10\mu\text{L}$ ，其所对应的汞元素质量浓度为： $0.5\text{ng}$ 、 $1\text{ng}$ 、 $2\text{ng}$ 、 $5\text{ng}$ 、 $10\text{ng}$ 。短吸收池 L2 浓度： $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。进样测试时，采用移液器分别移取以上标准系列  $10\mu\text{L}$ ，其所对应的汞元素质量浓度为： $10\text{ng}$ 、 $20\text{ng}$ 、 $50\text{ng}$ 、 $100\text{ng}$ 、 $200\text{ng}$ 。

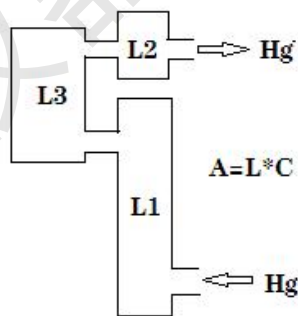


图 1 吸收池构造图（长吸收池 L1、短吸收 L2 以及缓冲池 L3）

## 3 结果与讨论

### 3.1 升温程序优化

作为分析方法中重要的步骤，对样品裂解的升温程序显得尤为重要。这也是我们常常面对仪器分析时，需要做得方法优化。样品受到热辐射时，首先挥发的是水蒸气，接着有机物的燃烧产生一些碳、氮、硫氧化物以及卤素气体，最后随着温度升高对汞元素以及相关化合物解离释放出汞蒸气。因此，这个过程需要解决的是后续吸收池检测干扰的问题，一个是水

蒸气的干扰，二是氧化物以及卤素气体的基体干扰。第一个干扰需要让水蒸气在裂解过程缓慢排出，因此需要引入干燥温度；第二个干扰是样品中的有机物在燃烧过程不可剧烈反应形成大量烟雾影响后续的检测，需要缓慢的升温过程。因此基于这些考虑，设置干燥温度 250℃，保持 30s。

接着就是特别关键的裂解温度，关系到样品中的汞元素是否完全释放的问题。取 0.1g 样品分别进行温度梯度测试（450-750℃），随着裂解温度的提升，检测结果趋于稳定（如下图 2），土壤中硅酸盐晶体含量很高，需要的裂解温度在 650℃左右，可完全将土壤总汞元素蒸发，从节能方面考虑，选择裂解温度为 650℃以期达到彻底裂解蒸发汞元素并准确测定的目的。

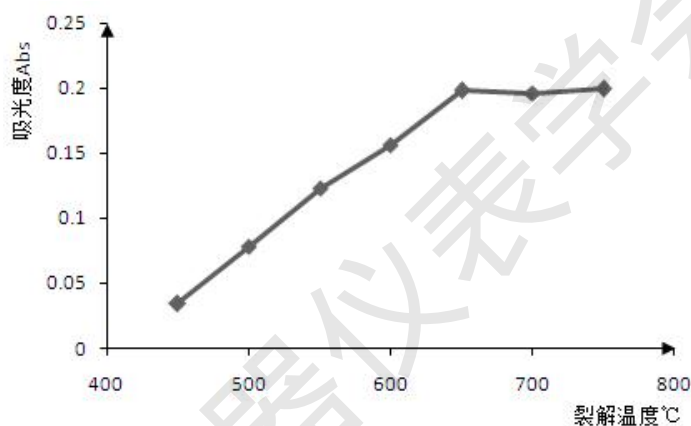


图 2 裂解温度变化对吸光度的影响

### 3.2 干扰离子试验

土壤中的金属离子分布很广，尤其以 Ca、Al、Mg、Cu、Fe、Zn 等含量较高<sup>[3]</sup>。本仪器分析方法虽然采用的是热辐射方式对汞元素进行蒸发，以达到汞元素和基体分离并检测的目的。对于以上提到的土壤中其它含量较大的金属元素，从物理化学特性上并不会蒸发影响测量。但是基体的存在毕竟不能忽略，因此特设计干扰离子试验。以比较极端的方式，配制 1mg.L<sup>-1</sup> 的汞标准溶液，该标准溶液中同时含以上金属离子 100mg.L<sup>-1</sup>, 1000mg.L<sup>-1</sup>, 5000mg.L<sup>-1</sup>。用移液器取 100μL，进行测试。在分析条件一致的情况下，其它金属离子对汞的检测基本不产生影响。

### 3.3 标准曲线以及方法检出限

按标准曲线点，依次测试进行曲线拟合。测试时，建议以石英舟为测量用样品舟，因为标准溶液中含有 1%硝酸会和镍舟进行反应，对稳定性稍微有影响。得出长吸收池和短吸收池标准曲线分别如下： $A=0.036*C+0.003$  ( $r=0.9998$ )， $A=0.001*C+0.002$  ( $r=0.9997$ )。

将石英砂经过马弗炉 600°C 烘烤 10min，取出通风处冷却，塑封袋密封保存待用。本方法检出限，连续测试 11 次石英砂样品作为样品空白，其响应值分别为 0.0011、0.0009、0.0008、0.0009、0.0012、0.0011、0.0009、0.0008、0.001、0.0009、0.0011，对样品空白荧光值计算 SD 为 0.000135，根据  $DL=3*SD/K$ （K 是长吸收池标准曲线斜率）进行计算<sup>[16,17]</sup>，得到检出限为 0.011ng。本实验对土壤的称样重量为 0.1g，即方法检出限为 0.11 $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ 。

### 3.4 加标回收率试验以及精密度

为了验证裂解过程一致性，特向土壤样品中加入合适的标准汞浓度测试回收率值以证明方法的可靠性。根据回收率公式以及相对标准偏差公式计算，得出相对标准偏差在 1.8-4.1%，回收率值为 94.4-107.2%（如下表 2），回收率和精密度良好。

表 2 精密度以及加标回收数据

样品号	Hg $\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$		7 次测试值	平均 值	RSD%	回收 率%
	本底	加 标				
Soil-1	34.2	20	53.5、53.2、54.1、55.3、54.8、55.9、54.4	54.5	1.8	101.3
Soil-2	67.9	30	101.2、103.8、95.7、98.2、101.9、100.2、99.6	101.5	2.6	107.2
Soil-3	84.3	50	133.7、128.6、129.7、136.8、133.4、136.7、127.6	132.4	2.8	96.1
Soil-4	196.2	100	288.1、278.4、303.2、297.4、284.7、305.6、276.5	290.6	4.1	94.4

### 3.5 标准物质分析

作为土壤的快速检测方法，准确性的验证必不可少。本实验采用高、低浓度两个土壤标准物质以验证本实验方法的准确性。分别平行测试三次，测试结果均在标准样品的偏差范围，稳定性良好（如下表 3）。

表 3 准确性实验数据

土壤标准物质	理论定值 $\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$	实际测试值 $\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$
GSS-1	32 4	31.7、33.2、32.8
GSS-28	143 13	139.6、142.3、144.7

## 4 小结

采用国产 HGA-100 固体测汞仪对样品免化学消解、直接测定土壤中的总汞含量，避免试剂消耗以及试剂接触，大大降低了系统误差，同时检测过程无试剂污染给操作人员提供极大的便利。该法操作简单、快速、结果准确，与进口直接进样测汞仪测试结果相当<sup>[16,17]</sup>，是

一种人性化的对土壤中汞含量的测定方法,可为土壤防治以及修复提供高效的汞元素分析技术支持。

#### 参考文献:

- [1] 牛凌燕,曾英. 土壤中汞赋存形态及迁移转化规律研究进展[J].广东微量元素科学,2008,15(07):1-5.
- [2] 文雪琴,迟清华.中国汞的地球化学空间分布特征[J].地球化学,2007,36(6):633-637.
- [3] 冯新斌,洪业汤.汞的环境地球化学研究进展[J].地质地球化学,1997,25(4):104-108.
- [4] Antía Gómez-Armesto,Melissa Méndez-López,Xabier Pontevedra-Pombal,Eduardo García-Rodeja,Alicia Moretto,Manuel Estévez-Arias,Juan Carlos Nóvoa-Muñoz.Mercury accumulation in soil fractions of podzols from two contrasted geographical temperate areas: southwest Europe and southernmost America[J].Geoderma,2020(2). 51-58.
- [5] Min-oh Park,Moon-Hyun Kim,Yongseok Hong; The kinetics of mercury vaporization in soil during low-temperature thermal treatment[J]. Geoderma,2020(2):17-23.
- [6] BoYang,Yi Gao, Chunxue Zhang, Xiangqun Zheng, Bo Li.Mercury accumulation and transformation of main leaf vegetable crops in Cambosol and Ferrosol soil in China[J].Environmental Science and Pollution Research,2020,27(01):391-398.
- [7] 王刚,陈辉,陈礼玲.原子荧光法测定土壤中砷和汞的方法改良[J].广州化工,2019(23):111-113
- [8] 杜昌明,曹静,郗德凤.超声辅助王水浸提-原子荧光光谱法测定土壤中的汞[J].预防医学论坛,2019(07):557-559.
- [9] 许娟娟,王炜,陈欢,金扬旸.石墨消解-盐酸保存液定容结合原子荧光法测定土壤中总汞的研究[J].化学试剂,2019(07):721-724.
- [10] 宋涛,李自强,钟琦,赵向阳,苏文峰.电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的砷、镉、铋、汞[J].科技视界,2019(36): 321-322+330.
- [11] 孙有娥,李一辰,程春艳,赵丽娟,金小龙.测汞仪固体直接进样测定土壤中总汞[J].化学分析计量,2018(06):91-94.
- [12] 林启灵.原子荧光法和测汞仪法测定土壤中汞的比较[J].建材与饰,2017(30):183-184.