

两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定 雨水中不同形态汞¹⁾

冯新斌 洪冰 洪业汤

(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, 贵阳, 550002)

摘 要

本文建立了两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定雨水样品中总汞及活性汞、次活性汞和惰性汞的方法, 该方法的最低检出限为 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 回收率为 96-105%, 精密度 $\text{RSD} \leq 5.3\%$. 该方法还可用于其它天然水体中汞的形态测定.

关键词: 雨水, 汞的形态, 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法.

大气湿沉降是陆地和水生生态系统中汞的最主要来源. 雨水中不同形态的汞进入生态系统后具有不同的生物地球化学行为^[1-3], 因此, 弄清雨水中汞的赋存状态将有利于阐明雨水中的汞进入生态系统后的生物地球化学循环演化规律.

通常雨水中总汞含量很低 ($< 100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$), 常规方法很难对其进行准确测定, 在国内, 目前还没有关于雨水中汞含量研究的报道. 笔者建立的两次金汞齐冷原子吸收光谱法, 不仅能准确测定雨水中总汞含量, 而且还可以准确测定雨水中各形态汞的含量, 方法的最低检出限为 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. 此外, 本方法还可运用于其它天然水体中汞的形态测定.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

GX-5型微机测汞仪(地质矿产部北京地质仪器厂生产); 0—220V变压器; 镍铬丝线圈(镍铬丝直径为0.5mm, 线圈密度10匝·cm⁻¹); 带流量计的抽气泵; 石英玻璃做的250ml还原瓶; 聚四氟乙烯漏斗(直径35cm); 1000ml聚四氟乙烯采样瓶; U型干燥管; 金丝捕汞管.

10%SnCl₂溶液: 称取10.0g分析纯氯化亚锡, 溶于10ml优级纯浓盐酸中(加热助溶), 用二次蒸馏水稀释至100ml; 10%KBH₄溶液: 称取10.0g分析纯硼氢化钾, 溶于100ml二次蒸馏水配制的3%NaOH溶液中; 12%NH₂OH·HCl溶液: 称取12.0g分析纯盐酸羟胺, 溶于100ml二次蒸馏水中; BrCl溶液: 称取11.0g分析纯KBrO₃和15.0g分

1) 中国科学院九五重点基金资助项目.

析纯 KBr, 溶于 200ml 二次蒸馏水中, 轻轻旋转烧杯, 同时缓慢加入 800ml 优级纯浓 HCl, 操作时应小心, 因为在操作过程中产生热量和有毒烟雾, 冷却后装入容量瓶中, 放置阴凉处避光保存; 汞标准液: 准确称取 0.0135g 氯化汞 (A. R.), 溶于 5ml 10% 硫酸及 1% 重铬酸钾溶液中, 用二次蒸馏水稀释至 100ml, 得 $0.1\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 汞标准贮备液; 汞的标准使用液, 临用时用贮备液配制; 饱和汞蒸气: 500ml 玻璃瓶中加入 10ml 金属汞, 瓶口用橡胶塞密封, 从瓶口插入一根精密温度计; 银膜微粒^[4]: 取活性氧化铝研磨后过 40 至 60 目筛, 取两筛之间的氧化铝和两倍量的硝酸银 (A. R.) 置于瓷坩锅中, 充分搅匀, 置马弗炉中升温至 800°C 时停止加热, 待冷却后取出置于干燥器中备用; 优级纯浓硝酸; 分析纯无水氯化钙。

1.2 试剂除汞方法

将配好的氯化亚锡溶液置于还原瓶中, 以 $0.5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通入不含汞的载气数小时, 装瓶备用。按 2% 比例将银膜微粒加入到 BrCl、盐酸羟胺和硼氢化钾溶液中, 充分振荡摇匀后, 用砂芯漏斗过滤后备用。

1.3 雨水样品的采集方法

由于雨水样品中汞含量很低, 样品极易受污染, 因此, 对采样和盛样容器都有严格要求。研究表明^[1], 聚四氟乙烯和石英玻璃材料制成的容器对汞的吸附性很弱, 被广泛地运用于微量汞的样品采集与分析中。本研究中, 采用聚四氟乙烯制做的漏斗 (直径为 35cm), 将雨水收集在 1000ml 聚四氟乙烯瓶中, 采样漏斗距地表 1.5m, 以免地表溅起的雨水污染样品。采样前, 所用容器均应经过严格的清洗步骤清洗干净^[1,3]。

1.4 不同形态汞的分析方法

采用两次金汞齐冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态的汞。首先将雨水样品中不同形态的汞还原成汞蒸气, 利用常温下汞与金形成金汞齐的原理将汞蒸气收集在供采样的金丝捕汞管中 (见下文); 其次在高温下 ($>700^{\circ}\text{C}$) 将这些捕汞管中的汞释放出来, 再捕集到一支专门供分析用的金丝捕汞管中; 最后, 在同样的温度条件下热解分析用的捕汞管, 将释放出的汞蒸气抽入测汞仪中进行测定。热解方法为: 将镍铬丝缠绕在捕汞管上, 通过变压器调节加热温度。这种分析方法, 一方面排除了干扰物质对分析的影响; 另一方面可以消除因金丝捕汞管缠绕形状差异等物理因素而造成的分析误差, 从而提高了分析方法的精密度和准确度。

雨水中不同形态汞的分析步骤如下:

第一步, 取 100ml 雨水样品置于 250ml 的石英玻璃制作的还原瓶中, 加入 5ml 优级纯浓 HNO_3 , 摇匀后再加入 5ml 10% SnCl_2 溶液, 以 $0.5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通入不含汞的载气 30min。将还原的汞蒸气收集在金丝捕汞管中, 使其去除载气中的微量汞, U 型干燥管用于除去水蒸气, 干燥剂用无水氯化钙^[5]。用上述两次金汞齐冷原子吸收法进行汞含量的测定, 测定结果代表雨水中活性汞的含量。

第二步, 另取 100ml 雨水样品置于 250ml 还原瓶中, 加入 5ml 10% KBH_4 溶液, 通气还原, 其余步骤同活性汞的测定。由于该步骤的分析结果中包含了活性汞, 因此, 步骤二与步骤一分析结果之差代表雨水中次活性汞的含量。

第三步, 再取 100ml 雨水样品置于 250ml 还原瓶中, 加入 5ml BrCl 液液, 放置 2h,

再加入 5mL 12% 盐酸羟胺溶液还原过剩的氧化剂, 最后加入 5mL 10% 的 SnCl_2 溶液, 其余步骤同活性汞的测定. 该步骤测定的是雨水中总汞的含量, 步骤三与步骤二之差代表雨水样品中惰性汞的含量.

在分析样品的同时, 还应进行试剂空白和标准样品的测定. 标准系列的测定方法有两种. 一种将标准汞使用液加入到 100ml 二次蒸馏水中, 从低含量到高含量, 配制一标准系列, 然后按上述样品分析方法进行测定. 另一种方法是将一系列不同体积已知汞含量的饱和汞蒸气注入捕汞管中, 做一标准系列. 用 100ml 二次蒸馏水进行试剂空白测定.

2 结果与讨论

2.1 实验条件的确定

100ml 雨水加入 5ml 浓 HNO_3 酸化后, 再加入 5mL 10% SnCl_2 溶液, 以 $0.5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速分别通载气 5min, 10min, 15min, 20min, 25min 和 30min. 结果表明, 在室温条件下, 当通气时间超过 25min 后, 雨水样品中易还原的活性汞已全部收集到捕汞管中. 因此, 在实际样品测定中, 选择通气时间为 30min. 同样, 在测定次活性汞和总汞时, 当通气流量为 $0.5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 通气时间为 30min 时, 样品中所有能被还原的汞都被捕集到金丝捕汞管中.

已有资料表明: BrCl 溶液可以将水样中难还原的惰性汞氧化成能被 SnCl_2 溶液还原的活性汞^[6]. 研究表明, 100ml 雨水样品加入 5ml BrCl 溶液, 室温下氧化 2h 后可以将所有惰性汞氧化成活性汞.

2.2 标准曲线

利用标准汞溶液和饱和汞蒸气分别获得一标准工作曲线, 两者吻合较好. 前者回归直线方程为: $Y=25.57 \times A$, 相关系数 $R=0.998$; 后者得到回归直线方程: $Y=25.01 \times A$, 相关系数 $R=0.999$. 其中 Y 为样品中汞的绝对量, 单位为 ng; A 为仪器测定的峰值吸光度, 线性范围为 0—10ng. 由于饱和汞蒸气方法较方便, 因此, 在实际样品检测过程中都使用饱和汞蒸气法作标准工作曲线.

2.3 检出限

该仪器最低检出限为 0.05mg, 按取 100ml 雨水样品进行测定, 则该方法的检出限为 $0.5\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$.

表 1 雨水样品对汞含量测定的回收实验结果

Table 1 The results of mercury recovery experiment of rain samples

样品编号	1			2			3		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
吸光值	0.0739	0.1164	0.1987	0.1435	0.2251	0.3554	0.2163	0.2639	0.2735
已知浓度/ $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	8.4	18.8	39.3	6.3	25.1	57.4	3.5	14.5	20.2
测定结果/ $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	18.5	29.1	49.7	35.9	56.3	88.9	54.1	66.0	68.4
加入量/ $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$	10.0	10.0	10.0	30.0	30.0	30.0	50.0	50.0	50.0
回收率/%	101	103	104	98.8	104	105	101	103	96

注: I 为活性汞; II 为活性汞+次活性汞; III 为总汞.

2.4 准确度与精密度

将已知汞含量的雨水样品中加入一定量的汞标准, 分别按上述形态测定的步骤进行回收实验, 结果列于表 1. 从表中可以看出, 该方法回收率为 96—105%.

对 5 个样品各形态汞含量分别进行 3 次重复测定, 结果见表 2, 其相对误差 $\leq 5.3\%$.

表 2 雨水中不同形态汞含量测定的精密度实验结果 (含量单位为 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)

Table 2 The precise experiments of mercury determination in rain samples ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)

样品编号	1			2			3			4			5		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
第一次测定	8.7	14.8	39.3	4.5	25.1	90.6	5.3	15.4	23.2	26.2	4.8	27	6.3	25.4	59.2
第二次测定	9.1	15.5	41.8	5	26.6	92.5	5.5	15.7	23.9	2.1	4.9	28.4	5.9	26.1	58.7
第三次测定	8.4	14.5	40.1	4.7	27	91.7	5.1	15	22.9	2.3	4.8	27.4	6.2	25.9	59.4
平均值	8.7	14.9	40.4	4.7	26.2	91.6	5.3	15.7	23.3	2.2	4.8	27.6	6.1	25.8	59.1
标准偏差	0.35	0.51	1.3	0.25	1.0	0.95	0.2	0.35	0.51	0.1	0.06	0.72	0.21	0.36	0.36
精密度/%	4.0	3.4	3.1	5.3	3.8	1.0	3.8	2.3	2.2	4.5	1.2	2.6	3.4	1.4	0.61

注: I 为活性汞; II 为活性汞+次活性汞; III 为总汞.

2.5 可能的干扰

前人研究表明^[7], SnCl_2 溶液和 KBH_4 溶液作还原剂时, 只有当溶液中 Au^{3+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子浓度很高时, 才会抑制 Hg^{2+} 的还原. 由于雨水样品中上述离子的含量都很低, 因此, 该方法运用于雨水样品的测定时, 不会存在干扰问题.

2.6 实际样品的测定

于 1996 年 9 月至 11 月, 对贵阳市雨水样品进行了采集, 采集的 19 个雨样中总汞平均含量为 $36.5 \text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 其中活性汞 $4.1 \text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 次活性汞 $11.6 \text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 惰性汞 $20.8 \text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$, 分别占总汞的 11.2%, 31.8% 和 57.0%.

参 考 文 献

- [1] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M et al., Mercury in the Swedish Environment — Recent Research on Cause, Consequence and Corrective Methods. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 55: 1
- [2] Fitzgerald W F, Mason R P, Vandal G M, Atmospheric Cycling and Air-Water Exchanging of Mercury over Mid-Continental Lacustrine Regions. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 745
- [3] Iverfeldt A, Occurrence and Turnover of Atmospheric Mercury over Nordic Countries. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 251
- [4] 顾海鹰, 复杂样品的消化结合冷原子吸收直接测汞法. *分析测试学报*, 1995, 14 (2): 76
- [5] 冯新斌, 陈业材, 朱卫国, 土壤挥发性汞释放通量的研究. *环境科学*, 1996, 17 (2): 20
- [6] Bloom N S, Creelius E A, Determination of Mercury in Seawater at Sub-Nanogram Per Liter Levels. *Mar. Chem.*, 1983, 14: 49
- [7] Horvat M, Lupsina V, Pihlar B, Determination of Total Mercury in Coal Fly Ash by Gold Amalgamation Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1991, 243: 71

1997 年 4 月 19 日收到.

SPECIATION OF MERCURY IN RAINWATER USING TWO-STAGE GOLD AMALGAMATION COLD VAPOR ATOMIC ADSORPTION SPECTROMETRY METHOD

Feng Xinbin Hong Bing Hong Yetang

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of
Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002)

ABSTRACT

The authors set up the procedures to determine the total mercury and different mercury species in rain samples using two-stage gold amalgamation cold vapor atomic adsorption spectrometry method. It has been showed that the detection limit of this method was below $0.5 \text{ ng Hg} \cdot \text{l}^{-1}$, if 100ml rain sample was used. The recovery ranges and the relative standard deviation were 96% to 105% and less than 5.3% respectively. This method can also be used to determine Hg species in other natural water.

Keywords: rainwater, Hg speciation, two-stage gold amalgamation cold vapor atomic adsorption spectrometry.