

王水水浴消解-冷原子荧光法 测定土壤和沉积物中的总汞

李仲根^{1,2}, 冯新斌¹, 何天容^{1,2}, 阎海鱼^{1,2}, LIANG Lian³

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, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. Cebam Analytical Laboratories, 3927

Aurora Ave., Seattle, WA 98103, USA

摘 要:土壤和沉积物中的总汞是环境监测的常规项目。不同消解方法对测定结果和分析进度影响较大。本文改进了与其它强氧化体系消解样品具有可对比性的传统王水消解法, 利用王水在 95℃ 水浴中一次消解, 结合 BrCl 氧化-SnCl₂ 还原-汞蒸汽吹脱金管预富集-冷原子荧光法测定了土壤和沉积物样品中的总汞。该方法操作简单, 数据可靠, 精度高, 土壤和沉积物标准样品测定的相对误差为 -4.6%~10.1%, 回收率 91.1%~111.6%; 平行样测定重现性良好, 提高了分析速度和准确度。

关 键 词:汞; 土壤; 沉积物; 王水; 水浴; 冷原子荧光法

中图分类号:X112 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2005)02-0110-04

土壤和沉积物中的总汞水平既可反映环境系统汞的污染程度, 又能表明汞通过食物链影响人体和生物的可能性^[1,2], 是当前环境分析中的一项重要内容。目前分析痕量汞的方法有冷原子荧光法(CVAFS)^[3,4]和冷原子吸收法(CVAAS)^[5,6], 消解土壤和沉积物样品的方法则有 HNO₃-H₂SO₄-V₂O₅ 法、H₂SO₄-HNO₃-KMnO₄ 法、H₂SO₄-KMnO₄ 法、HNO₃-HClO₄-HF 法、HNO₃-H₂SO₄-HClO₄、HNO₃ 法、王水法、加热回流法、石英管燃烧法等^[7~12]。不同消解方法操作程序简繁各异, 对测定结果影响也很大^[10,11]。例如, 单独使用硝酸消化土壤和沉积物样品, 一般只能溶出样品中 1/5~1/3 的总汞, 用王水、硝酸/硫酸/高氯酸、硝酸/硫酸/高锰酸钾和硝酸/硫酸/五氧化二钒等常用强氧化体系处理样品, 分析结果重现性较好^[10,12], 但后三者消解过程繁琐, 影响分析速度, 而王水消解法则被证明为一种有效、简洁的方法^[10~12]。本文在前人试验基础上, 改进了传统电热板(炉)加热-王水(HNO₃ 和 HCl 分批加入)消解法, 利用王水水浴一次消解, 结合 BrCl 氧化-金管预富集-冷原子荧光法测定土壤和沉积物样品的总汞。结果表明该方法可靠, 简便易行, 精度高, 相对误差小, 可以批量处理样品。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

实验所用试剂包括: 1) 王水, 将浓 HCl(GB)与浓 HNO₃(GB)按 3:1 体积混合, 此试剂应在消解样品时配制。2) SnCl₂ 溶液(200g/L): 将 20 g 氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O, AR)溶解在 10 mL 浓盐酸中, 待完全溶解后定容至 100 mL。用无汞 N₂ 吹脱过夜, 以除去溶液中残存的汞。3) NH₂OH·HCl 溶液(250g/L): 溶解 25 g 盐酸羟胺(NH₂OH·HCl, AR)于超纯水中, 定容至 100 mL。滴加 1.0 mL SnCl₂ 溶液(试剂 2), 用无汞 N₂ 吹脱过夜, 除去其中的汞。4) BrCl 溶液: 在通风橱中将 2.7 g KBr(纯度>99%, A. C. S. reagent)溶于 250 mL 浓盐酸中, 磁力搅拌 1 h, 在搅拌状态下缓慢加入 3.8 g KBrO₃(纯度>99.8%, A. C. S. reagent), 再搅拌 1 h, 装瓶。5) 超纯水(DDW): 18.2 MΩ·cm 超纯水制备系统制备。6) 纯氮。7) 高纯氩气。

1.2 仪器

分析仪器为多伦多 Tekran 公司生产的冷原子荧光分析仪(Tekran 2500 CVAFS 汞分析仪, 检测限<0.1pg Hg)和汞蒸汽发生源(Tekran 2505 自动汞蒸汽源)。

收稿日期: 2004-12-23 收到, 2005-01-04 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40203009)

第一作者简介: 李仲根(1977-), 男, 在读博士生, 从事汞的环境地球化学研究. E-mail: lzgccig@163.com.

2 试验步骤

2.1 样品消解

土壤和沉积物样品经自然风干(或冷冻干燥),磨碎,过100目筛。称取0.2 g(精确至0.0001 g)于25 mL比色管中,加入5 mL DDW,再加入新配制的王水5 mL,摇匀,将比色管置入已预热到95℃的水浴中5 min(在通风厨中进行消解,用保鲜膜盖住比色管),加入少量DDW和1.0 mL BrCl,继续在95℃水浴中消解30 min,取出比色管,待凉后定容至25 mL。盖上比色管盖子,放置24 h以上(使BrCl充分将各形态汞氧化为Hg²⁺),加入盐酸羟胺溶液200~400 μL还原过剩的BrCl,摇匀,澄清后取上清液200 μL加入气泡瓶中进行预富集。

2.2 汞的预富集和分析

汞的预富集和分析方法参见文献[13]与[14]。气泡瓶(硼硅玻璃制成,180 mL)预先进行净化并降低空白^[13,14]。在气泡瓶中加入80 mL DDW、0.4 mL 优级纯浓HCl和3 mL SnCl₂,按照图1连接好干燥管和镀金石英砂金管后,用微量进样枪加入200 μL消解上清液,在N₂流速为350±50 mL的条件下吹脱20 min(下一批样品可以直接加入到上一批吹过的气泡瓶中继续吹脱;每分析20个样品后补充SnCl₂)。取下预富集金管,按照图2连接。用镍丝线圈在50 s内加热分析金管至450~500℃,高纯氩气(流速80 mL/min)将热解析后的汞蒸汽载入CVAFS(Tekran 2500)分析池进行分析,汞的出峰时间为30~40 s,结果用金羊色谱工作站TL9900记录,计算出峰面积。按照样品分析步骤,同时做3份空白。

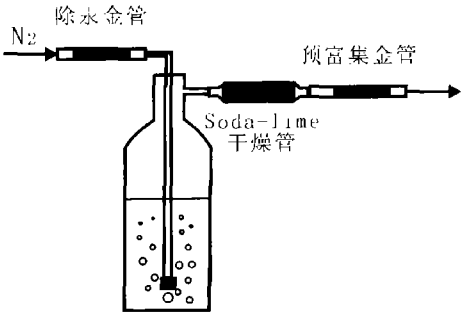


图1 气泡瓶吹脱-金管预富集系统

Fig. 1 An mercury pre-enrichment system showing mercury purged by the bubbler and collected in the gold trap

标准工作曲线的绘制,利用微量注射器直接从Tekran 2505自动汞蒸汽源吸取10、20、30、40、50 μL饱和汞蒸汽(Tekran 2505自动计算出各体积的质量)注入分析气路中,用金管预富集,然后热解分析,通过面积绘制标准工作曲线。

2.3 结果计算

土壤和沉积物中的总汞浓度用下式计算:

总汞(mg/kg)=(A_S- $\bar{A}_B$)×25/F×W×200×1000。

其中A_S为样品出峰面积; $\bar{A}_B$ 为空白样品平均出峰面积;F为单位汞pg的出峰面积(通过标准工作曲线求出);W为取样量(g);25为消解液的总体积(25

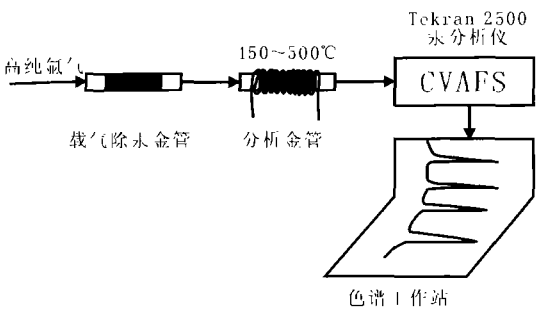


图2 金管热解-冷原子荧光法测定样品中的汞

Fig. 2 A sketch showing the producer of thermal desorption of Hg from the gold trap and analyzed by the CVAFS

mL);200为分析取样量(200μL);1000为换算成mg/kg的系数。

3 结果

3.1 标准样品测定

通过对中国地质科学院物化探所土壤标准参考样GSS-5(GBW-07405)和水系沉积物标准参考样GSD-5(GBW-07305)进行6组平行测试,结果发现土壤标准样与沉积物标准样的测定误差为-4.6%~10.1%,平均分别为3.6%和0.6%(表1),表明该方法可靠,精度非常理想。

表1 土壤和沉积物标准样品的测定结果

Table 1 Analytical results of the certified reference soil and sediment samples

标 样	No	1	2	3	4	5	6	均值	标准偏差	推荐值
GSS-5	测定值/mg·kg ⁻¹	0.292	0.296	0.319	0.308	0.300	0.288	0.301	0.011	0.29±0.04
	相对误差(%)	0.6	2.0	10.1	6.2	3.4	-0.5	3.6		
GSD-5	测定值/mg·kg ⁻¹	0.109	0.096	0.101	0.098	0.104	0.095	0.101	0.005	0.10±0.02
	相对误差(%)	9.2	-4.0	0.7	-2.0	4.3	-4.6	0.6		

3.2 加标回收试验

向标准样品加入一定量无机汞标准溶液(CE-BAM 分析实验室提供),按照样品分析步骤进行测定,每个水平设两个重复,取平均值,得到分析过程的回收率为 91.1%~111.6%,平均值为 99.3%。实验的测试数据见表 2。

表 2 标准样品的加标回收试验
Table 2 The recovery of mercury in spiked certified reference materials

标 样 处 理	本底值 mg/kg	加入量 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率 %	
GSS-5	水平 1	0.29	0.100	0.402	111.6
	水平 2	0.29	0.200	0.479	94.6
	水平 3	0.29	0.300	0.604	104.9
GSD-5	水平 1	0.10	0.100	0.191	91.1
	水平 2	0.10	0.200	0.290	95.0
	水平 3	0.10	0.300	0.396	98.9

3.3 实际样品的测定

贵阳市和武汉市的郊区土壤及贵阳市红枫湖的沉积物样品分析结果发现,样品测定重现性良好(表 3)。平行双样 T 检验分析结果显示,平行数据 1 与数据 2 之间在 95%置信水平上没有显著性差异。

表 3 实际测样过程中的平行性
Table 3 Analytical results of the duplicate samples

编号	平行 1 /mg·kg ⁻¹	平行 2 /mg·kg ⁻¹	样品描述
1	0.147	0.141	贵阳郊区土壤
2	0.128	0.117	贵阳郊区土壤
3	0.170	0.190	贵阳郊区土壤
4	0.370	0.376	贵阳郊区土壤
5	0.067	0.068	武汉郊区土壤
6	0.068	0.059	武汉郊区土壤
7	0.398	0.404	红枫湖沉积物
8	0.379	0.373	红枫湖沉积物
9	0.466	0.435	红枫湖沉积物
10	0.572	0.560	红枫湖沉积物

4 讨 论

土壤和沉积物中的汞主要以 HgCl₂、HgS、Hg(Ⅱ)及有机汞等形式存在,由于新配制的王水具有较强的溶解能力和氧化能力,完全可以溶解和氧化上述形态的汞,从而达到总汞分析的目的。整个消解过程加样简单,消化时间短,易于操作,结合水浴消解(带铁丝笼),一次可以分析大量样品。汞的分析利用高灵敏度的金管富集-冷原子荧光分析系统使样

品的分析精度大大提高。

分析过程需要注意以下几点:1)样品中含有较多有机物时,可适当增大王水的用量;2)盐酸羟胺应在吹脱富集前不久加入,并应尽快分析;3)对汞含量很低的样品,要尽可能降低比色管和气泡瓶的空白,因此,除需要稀酸浸泡过夜外,还需用马弗炉于 500℃烘干处理;4)气泡瓶中消解液的加入量应视样品的含汞量水平而定,如果汞含量在 1×10⁻⁶以上,可适量减少加样量;反之,如果汞含量低于 0.1×10⁻⁶,则可适当加大取样量。

参考文献 (References):

[1] 胡宁静,李泽琴,黄朋,程温莹.我国部分市郊农田的重金属污染与防治途径[J].矿物岩石地球化学通报,2003,22(3): 251-254.
Hu Ningjing, Li Zeqin, Huang Peng, Cheng Wenyong. The pollution, prevention and remediation of Heavy metals in in-field land in some suburb areas, China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(3): 251-254. (in Chinese with English abstract)

[2] 王亚平,裴韬,成杭新,陈德兴. B 城近郊土壤柱状剖面中重金属元素分布特征研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 144-148.
Wang Yaping, Pei Tao, Cheng Hangxin, Chen Dexing. Research on the distribution characters of heavy metals in column profile of soil within B city [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, 22(2): 144-148. (in Chinese with English abstract)

[3] 荆镝,廉成章.冷原子荧光法测定地面水和土壤中的痕量总汞[J]. 中国环境监测,1996,12(3): 9-12.
Jin Di, Lian Chengzhang. Determination trace total mercury in the surface water and the soil by the method of cold atomic fluorescent[J]. Environmental Monitoring in China, 1996, 12(3): 9-12. (in Chinese with English abstract)

[4] 王益鸣,王晓华,王剑,郭远明.两种原子荧光法测定不同类型海洋沉积物中痕量汞[J].理化检验-化学分册,2003,39(11): 641-642, 645.
Wang Yiming, Wang Xiaohua, Wang Jian, Guo Yuanming. AFS determination of trace amounts of mercury in marine sediments[J]. PTCA(Part B: Chemical analysis), 2003, 39(11): 641-642, 645. (in Chinese with English abstract)

[5] 国家环境保护局,国家技术监督局.土壤质量-总汞的测定-冷原子吸收分光光度法(GB/T 17136-1997)[S].1997-12-08.
Issued by State Environmental Protection Administration of China, State Bureau of Technical Supervision of China. Soil quality-Determination of total mercury-Cold atomic spectrophotometry (GB/T 17136-1997) [S]. 1997-12-08. (in Chinese)

[6] 陈剑侠,柯毅龙.冷原子吸收法测定土壤中总汞[J].光谱实

- 验室, 1997, 14(4): 20—23.
- Chen Jianxia, Ke Yilong. Determination of total mercury in soil by the cold-atomic absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1997, 14(4): 20—23. (in Chinese with English abstract)
- [7] 中国环境监测总站编著. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社出版, 1992. 102—108.
- Edited by Environmental Monitoring Station of China. Recently determination methods for the elements in soil [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 1992. 102—108. (in Chinese)
- [8] 钱建平, 张力, 刘辉利, 叶军. 桂林市及近郊土壤汞的分布和污染研究[J]. 地球化学, 2000, 19(1): 94—99.
- Qian Jianping, Zhang Li, Liu Huili, Ye Jun. Soil mercury distribution and pollution in urban and suburbs of Guilin[J]. Geochimica, 2000, 19(1): 94—99. (in Chinese with English abstract)
- [9] 黄伟. 冷原子吸收法测定土壤和沉积物中总汞的影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(2): 37—39.
- Huang Wei. Study on the influencing factors in the determination of total mercury in soil and sediment by the cold-atomic absorption spectroscopy [J]. Environmental Pollution & Control, 1994, 16(2): 37—39. (in Chinese)
- [10] 丁振华, 王文华. 不同消解方法对土壤样品中汞含量测定的影响[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 1—3.
- Ding Zhenhua, Wang Wenhua. Effect of digestion on measurement of total mercury in topsoil [J]. Ecology and Environment, 2003, 12(1): 1—3. (in Chinese with English abstract)
- [11] 丁振华, 王文华. 不同消解方法研究及对上海浦东环境汞背景值初步调查[J]. 土壤, 2004, 36(1): 65—67.
- Ding Zhenhua, Wang Wenhua. Soil digestion methods and background values of mercury in environment of Pudong, Shanghai [J]. Soils, 2004, 36(1): 65—67. (in Chinese with English abstract)
- [12] 黄卓尔, 余斌. 王水消化冷原子吸收法测定煤和土壤底质中的汞[J]. 广州环境科学, 2004, 19(1): 23—24, 40.
- Huang Zhuoer, Yu Bin. Determination of mercury in coal, soil and sediment by CAAS after regia digestion [J]. Guangzhou Environmental Sciences, 2004, 19(1): 23—24, 40. (in Chinese with English abstract)
- [13] US EPA Method 1631, Revision E. Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry[EB/OL]. United States Environmental Protection Agency. August 2002. <http://www.epa.gov/water-science/methods/1631e.pdf>
- [14] Liang L., Bloom N S. Determination of total mercury by single—Stage gold amalgamation with cold vapor atom spectrometric detection[J]. J. Anal. Atomic Spectrom., 1993, 8, 591.
- [15] 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 汤顺林, 仇广乐. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5): 10—13.
- Yan Haiyu, Feng Xinbin, Shang Lihai, Tang Shunlin, Qiu Guangle. Speciation analysis of ultra trace levels of mercury in natural waters[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003, 22(5): 10—13. (in Chinese with English abstract)

Determination of Total Mercury in Soil and Sediment by Aquaregia Digestion in the Water Bath Coupled with Cold Vapor Atom Fluorescence Spectrometry

LI Zhong-gen^{1,2}, FENG Xin-bin¹, HE Tian-rong^{1,2}, YAN Hai-yu^{1,2}, LIANG Lian³

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Cebam Analytical Laboratories, 3927 Aurora Ave, Seattle, WA 98103, USA

Abstract: Determination of total mercury in soils and sediments is common for the environmental monitoring. The analytical results and analytical speed are obviously affected by various digestion methods. The traditional aquaregia digestion method, which was comparable to other strong oxidation digestion methods, has been modified for analyzing total Hg in soils and sediments in this study. The adjusted procedure is as follow, soil and sediment samples were digested by aqua regia in the water bath at 95 °C, then the solution was oxidized by BrCl₂, reduced by SnCl₂, then Hg vapor was purged through the bubbler and pre-collected in the gold trap and finally analyzed by cold vapor atom fluorescence spectrometry (CVAFS). It is proved that this modified technique is a simple and reliable method with high-accuracy for analyzing the total Hg in soils and sediments. Its relative error ranges from -4.6% to 10.1% and its recovery ranges from 91.1% to 111.6%. This method will save the time and increase the precision for analyzing the total Hg in soils and sediments.

Key words: mercury; soil; sediment; aqua regia; water bath; CVAFS