

固体直接进样热解塞曼原子吸收光谱法测定土壤中汞元素

马 伟

(青海省环境监测中心站, 青海 西宁 810007)

[摘 要] 建立采用固体热解塞曼原子吸收光谱快速测定土壤中痕量汞的方法, 样品不需要消解即可直接测定。在优化的实验条件下, 方法的相对标准偏差为 1.3% (峰面积) 和 7.4% (峰高), 称样量 200 mg 时, 检出限为 0.21 ng/g, 国家标准物质测定相对误差为 0~8.3%, 加标回收率为 93.8%~106%。使用标准参考物质、实际样品和原子荧光法进行分析比较, 结果令人满意。

[关键词] 固体热解; 原子吸收光谱; 土壤; 汞元素

[中图分类号] X833 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1004-1184(2015)01-0170-02

汞(Hg)作为一种剧毒元素, 可以以气态单质汞在大气中长时间居留, 并随大气运动循环和迁移, 最终沉降到地表生态环境中^[1]。土壤作为地表环境中重要组成部分, 既是汞的汇, 又是汞的源, 土壤汞的质量、污染状况是环境管理中的难点, 亦是许多地区环境治理中所需面对的普遍问题^[2-3]。

随着社会进步以及环保意识的提高, 土壤中汞元素对人体健康的影响已越来越被人们所关注。对土壤中汞的准确测定成为环境监测的研究重点。目前已经建立并不断完善的分析方法主要有冷原子发生-原子吸收光谱法(CV-AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)等。但这些方法都存在一些共同的缺点, 需要经过复杂的固体样品前处理, 费时费力, 消解过程中易产生消解不完全和挥发而造成汞的损失等^[4-6]。为了实现对土壤固体样品中痕量汞进行快速、准确的分析, 本文建立了基于固体热解、塞曼(Zeeman)效应的原子吸收光谱测定汞的方法, 样品不需经过消解即可以以固体进样方式直接进行分析, 单个样品的分析时间不超过 1 min, 并且由于塞曼效应校正背景, 使分析结果准确可靠。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

汞分析仪: RA-915M 及配置 PYRO-915 + 热分解附件, 俄罗斯 Lumex 公司; AFS-830 型双道原子荧光光度计; 汞特种空心阴极灯; 数显恒温水浴锅 DK-98; 电子天平; 汞土壤标准样品: 国家标准物质土壤成分分析标准物质 GBW07430(GSS-16), GBW07428(GSS-14); 汞标准储备液 1 mg/ml: 国家标准物质研究中心研制; 汞标准使用液 0.01 μg/ml; 王水(1:1); 0.05% 硼氢化钾溶液(介质为 0.2% 氢氧化钾溶液); 试验用水均为高纯去离子水; 试验用酸均为优级纯酸; 载气氩气 ≥ 99.99%。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器分析原理

PYRO-915 + 附件的操作原理是通过先将样品基质热分解后, 然后将结合汞还原形成元素汞, 通过塞曼校正原子吸收(ZAAS)测定元素汞含量。RA-915M 分析仪与附件的

链接框图 1 如下介绍: 按下泵 3 的电源, 泵单元 1 将空气泵入并通过原子化室和分析池, 入口吸附过滤器 2 用于除去空气中的汞蒸气, 以提供连续不断的零气作为载气。将样品放入样品舟 11 后, 样品舟插入原子化室内, 加热样品到 200℃~800℃(依据操作模式选择温度)。汞化合物气化并且部分分离形成元素汞, 形成的所有气体产物随着载气(环境空气)进入原子化器第二段 8, 样品所含的有机物燃烧后, 汞化合物完全分离。元素汞随着从原子化器出来的空气进入加热到 700℃的分析池 9 内及 RA-915M 分析仪 13, 检测汞原子蒸气含量。

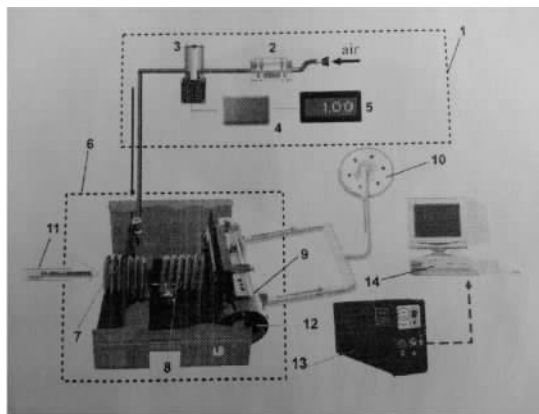


图 1 RA-915M 分析仪与附件链接框图

1.2.2 原子荧光法对照分析

样品水浴消解: 准确称取土壤环境标准物质 GSS-19 和实际样品各 0.500 0 g 样品置于 25 ml 具塞比色管中, 以水湿润, 加入 10 ml 王水(1:1), 加塞后充分摇匀。于沸水浴中加热消解 2 小时, 期间摇动一次, 取下冷却以后, 加入 1~2 滴 5% $K_2Cr_2O_7$ 溶液, 用去离子水定容至标线, 摇匀、静置澄清^[7]。同批随带空白实验, 在与绘制标准工作曲线相同的条件下测定。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

[收稿日期] 2014-03-27

[作者简介] 马伟(1983-), 男, 青海西宁人, 工程师, 主要从事环境监测工作。

本方法采用标准参考物质 (GBW07430) 建立工作曲线,依次准确称取 50、100、200、250 mg 标准参考物质,分别进行测定,获得积分峰面积与汞含量 μg 之间的标准工作曲线关系,见表 1、图 2。

表 1 标准曲线测试

编号	标准物质 (ng/g)	样品量 /mg	峰面积
1	Std__460	50	9 190
2	Std__460	100	16 800
3	Std__460	200	34 300
4	Std__460	250	44 900

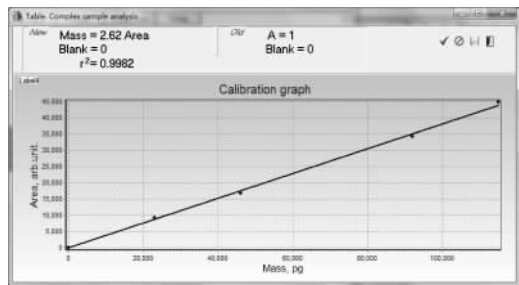


图 2 标准曲线校准图

2.2 方法检出限与精密度

对空白样品舟的 11 次平行测定可得到最小检出质量 ($3\sigma/s$),当样品量为 0.2 g 时,检出限 (DL) 为 0.21 ng/g。通过对实验室随机选择未知浓度样品 6 次平行测定 (质量 200 mg),峰面积、峰高的相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.3 %、7.4 %,方法精密度见表 2。

表 2 方法精密度

编号	称样量 /mg	峰面积 /Area	峰高 / Maximum	测试样品浓度值 /(ng/g)
1	200	11 800	965	154
2	200	11 900	895	155
3	200	12 200	986	159
4	200	12 100	900	158
5	200	12 230	1 080	159
6	200	12 100	1 070	158

2.3 方法准确度

以国家标准物质 GSS-11 (标准物质浓度值为 60 ± 9 ng/g) 为测试样品进行汞含量分析,结果见表 3。测定值与标准物质参考值表现出良好的一致性。

表 3 准确度测试

编号	称样量 /mg	峰面积 /Area	测试浓度 /(ng/g)	相对误差 / %
1	500	11 500	60	0
2	500	10 600	55	8.3
3	500	11 100	58	3.3

2.4 加标回收实验

取制备好的 3 个实际样品进行平行测定,通过加入标准

土壤样品 GSS-11 进行回收实验结果见表 4,回收率为 93.8 % ~ 106 %。

表 4 回收实验结果

样品	标准土壤 GSS-11 /(ng/g)	加入量 M_{mg} /ng	回收量 M_F /ng	回收率 (%)
1	60 ± 9	300/18	17.6	97.7
2	60 ± 9	300/18	16.9	93.8
3	60 ± 9	300/18	19.1	106

2.5 方法对照实验

以水浴消解-原子荧光法和固体热解-原子吸收光谱法对标准物质 GSS-19 (13 ± 3) 和实际样品进行了比对分析测定,结果如表 5 所示,两种方法分析结果之间的偏差为 2.3 % ~ 9.6 %。

表 5 方法对照实验

样品	水浴消解-原子荧光法 (ng/g)	固体热解-原子吸收光谱法 (ng/g)	偏差 (%)
GSS-19	18.9	14.3	2.3
1#	177.9	158.7	9.6
2#	316.4	301.8	7.3
3#	113.1	98.6	7.2

3 结语

固体直接进样热解塞曼原子吸收光谱法测定土壤中汞元素的分析方法检出限低、精密度高、准确度高,分析简便快速。通过方法对照实验可以得出,原子荧光法其样品前处理需要配合大量化学试剂,操作繁琐,费时费力,低浓度标准品和实际样品在前处理、分析过程中易被玷污,分析结果往往偏高,同时易产生二次污染。固体热解-塞曼效应原子吸收光谱法不需要使用特殊处理 (金丝预富集和冷却),将原子吸收光谱法 (ZAAS) 用于固体直接干基转化,结合分析样品达到了较高的灵敏度而没有任何样品基质的干扰,净化过后的环境空气用于燃烧,不需要氧化剂和压缩气体钢瓶,也不需要专用的洁净房间,使分析方法可靠而又环保。

参考文献

[1]戴智慧,冯新斌,李平,等. 贵州万山汞矿区自然土壤汞污染特征[J]. 生态学杂志. 2011, 30(5): 902-906.

[2]戴前进,冯新斌,唐桂萍,等. 土壤汞的地球化学行为及其污染的防治对策[J]. 环境科学. 2002, 30(4): 75-79.

[3]杨燕娜,温小乐. 土壤汞污染及其治理措施的研究综述[J]. 能源与环境. 2006(3): 9-11.

[4]于莉,陈纯,李贝,等. 总汞环境样品的前处理技术及分析方法研究进展[J]. 中国环境监测. 2014, 129(1): 129-137.

[5]许建华,田峰,杜青,等. 微波消解-原子荧光法测定土壤中汞、砷、硒[J]. 环境监测管理与技术. 2007, 19(4): 34-35.

[6]汤庆合,王文华,黄丽华. 镀金石英砂吸附-AMA254 测汞仪测定大气中痕量汞的研究[J]. 中国环境监测. 2007, 23(2): 8-11.

[7]GB/T22105.1-2008 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定原子荧光法[S].