

研究简报

大气活性气态汞采样和分析方法

冯新斌^{*1} Jonas Sommar² Oliver Lindqvist² 朱泳焯¹

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(Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Göteborg University, S 412 96 Göteborg, Sweden)

摘 要 改进了利用镀 KCl 扩散管采集大气活性气态汞分析方法。实验证明:在 450 °C 条件下加热 10 min 被扩散管捕获的活性气态汞会被热解出。该法最低检出限为 3 pg, 具有成本低、分析方法简单、省时及采样管能多次使用等优点。

关键词 汞, 活性气态汞, 扩散管, 热解炉

1 引 言

目前对大气气态总汞采样和分析方法已经成熟^[1], 但对活性气态汞还没有统一的方法。现流行方法有两种:一为喷雾箱法^[2,3], 二为扩散管法^[4,5]。研究证明在高温 (< 200 °C) 及常温下, 镀 KCl 扩散管能有效吸附气相中活性气态汞^[4,6]。现有扩散管法将被捕获的活性气态汞用稀盐酸洗脱再由氯化亚锡还原测定。该法分析流程复杂, 所用试剂增加方法空白, 降低了该法的可靠性。本文建立的热还原法, 简化了分析流程, 降低了方法空白, 具有检出限低和灵敏度高的特点。

2 实验部分

2.1 扩散管制备

镀 KCl 扩散管制备方法详见文献^[4]。新制备扩散管放入管形加热炉, 在 450 ~ 500 °C 条件下加热初步除空白。KCl 扩散管最终除空白步骤与样品分析步骤一致。净化好扩散管两端用清洗干净的聚四氟乙烯塞密封。

2.2 扩散管活性气态汞的热解析效率测定

产生具有稳定活性气态汞含量气源方法与文献^[4]相同。气源气态总汞浓度用测定大气气态总汞方法确定^[7]。利用扩散管从汞源采集活性气态汞实验装置同文献^[4]。由于汞气源中含有一部分不能被扩散管捕集 Hg⁰, 因此在扩散管后端联接一个捕汞管用于捕集 Hg⁰。扩散管采集的活性气态汞量分析方法见 2.3。气源中活性气态汞计算浓度为总汞与单质汞浓度差, 通过对比用扩散管法测定的气源活性气态汞浓度与气源中活性气态汞计算浓度, 可以判断扩散管热析活性汞效率。利用文献^[4]方法测定未经除空白和除空白扩散管 KCl 镀层空白。

2.3 实验方法

收集在扩散管的活性气态汞可以通过热解法解析(见图 1 所示)。用镍铬加热线圈将扩散管加热至 450 ~ 500 °C, 并保持 10 min。从扩散管释放的气态汞被流速为 200 mL/min 载气(Ar)带到热解炉中。热解炉由石英管制作, 内装粒径为 1 mm 石英碎屑。热解炉温度为 900 °C, 气态汞在此热还原成 Hg⁰^[8-10], 并预富集到捕汞管。捕汞管中汞在 500 °C 条件热析出, 用冷原子荧光法测定。利用饱和汞蒸气对仪器进行标定^[7]。

2002-07-03 收稿; 2002-12-30 接受

本文系欧共体(ENVA-ET97-0595)、中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金(No. 40273041)资助项目

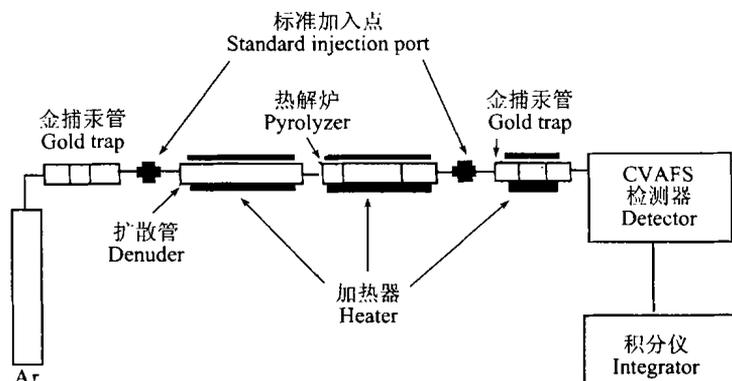


图 1 活性气态汞分析流程示意图

Fig. 1 Procedure for analysis of reactive gaseous mercury (RGM)

2.4 采样方法和采样地点

为了防止大气颗粒物沉降到 KCl 镀层面,在采样过程中扩散管保持垂直。为了避免湿度较高引起 KCl 镀层溶解,在采样过程扩散管被加热到高于气温 20^o。实验结果表明:只要没有水凝聚到 KCl 镀层表面,扩散管采样效率不会降低。采样流速为 0.7~1 L/min,采样体积为 1~1.5 m³。选择了两个采样点,一是汞污染轻的瑞典哥德堡市,大气气态总汞平均含量约为 2 ng/m³,接近全球大气汞背景值;另一是汞污染严重的贵阳市,其大气气态总汞平均含量接近 10 ng/m³[11]。

3 结果与讨论

3.1 镀 KCl 扩散管对活性汞的吸附效率

为了验证扩散管对活性汞的吸附效率,将两支采样管串接到汞源。结果表明:第二支采样管捕汞量低于第一支的 5%,扩散管平均采样效率为 96.3%,与前人实验结果一致[4]。

3.2 扩散管热解析温度和时间的确定

研究表明:在 450^o 条件下,所有赋存于 KCl 晶体中的汞化合物都被热解析出来。因此,将扩散管热解析活性气态汞的温度定为 450^o。同时,实验表明,加热 10 min 可以将捕集在扩散管的活性汞完全解析。

3.3 捕集的活性汞从扩散管热解析效率

确定气源汞浓度后,将扩散管联接到汞源,气源中 Hg⁰ 被接在扩散管之后的捕汞管捕获。从表 1 可以看出,在 450^o 加热 10 min 后,捕集的活性气态汞从扩散管的解析效率变化范围为 94.5%~107.1%。利用文献[8]描述的分析方法对新制备的,经空白净化处理的和经过分析的扩散管 KCl 镀层汞含量进行测定,结果表明(见表 2):新制备扩散管 KCl 镀层空白很高,汞主要来自制备扩散管用的试剂;热解过程可以显著降低 KCl 镀层空白;在分析扩散管过程中,捕集在扩散管的活性气态汞已被有效解析出来。

表 1 活性气态汞从镀 KCl 扩散管的热解析实验结果

Table 1 Experimental results of RGM thermal desorption from KCl coated denuders

实验日期 Date	汞源温度 Source temperature (^o)	扩散管捕集汞的浓度 Hg concentration collected on the denuder (ng/m ³)	汞源汞的浓度 Hg concentration from the source (ng/m ³)	汞源中单质汞浓度 Hg ⁰ concentration from source (ng/m ³)	解析效率 Efficiency of thermal desorption (%)
14/04/98	21	197.0 ±16.8 (3)	263.2 ±18.2 (4)	54.8 ±8.1 (3)	94.5
15/04/98	20	183.1 ±33.5 (3)	229.9 ±6.8 (4)	54.8 ±8.1 (3)	98.8
16/04/98	22	274.9 ±27.4 (3)	375.6 ±64.2 (7)	44.5 ±18.9 (3)	100.2
27/04/98	22	-	400.1 ±92.2 (12)	101.2 ±19.2 (3)	-
12/05/98 #	22	221245.9 ±324.6 (4)	1579.6 ±105.8 (3)	384.3 ±29.5 (4)	104.2
13/05/98 #	1135.8 ±17.2 (4)	1340.6 ±38.4 (3)	280.1 ±19.7 (4)	107.1	

汞源内容扩散池尺寸改变(the size of the diffusion cell was changed)

3.4 实测结果

表 3 列出了在瑞典哥德堡市和贵阳市大气活性气态汞测定结果。贵阳市大气活性气态汞含量比瑞典哥德堡市高出一个数量级。燃煤释放是贵阳市主要汞污染源^[10,11],而燃煤排放的烟气中相当一部分汞是以活性气态汞形式存在^[10],因此贵阳市大气活性气态汞来源主要是燃煤排放。

表 2 新制备、经空白净化和分析过的扩散管中 KCl 镀层汞的空白值

Table 2 Blanks of newly prepared, cleaned and analyzed KCl denuders

扩散管类型 Denuder type	汞空白值 (pg) Hg blank	样品数 Number of sample <i>n</i>
新制备 Newly prepared	45.0 ±20.0	10
经空白净化 Blanked	3.1 ±1.5	5
分析过 Analyzed	2.3 ±1.0	3

表 3 大气活性气态汞测定结果

Table 3 Measurement results of RGM from ambient air

采样地点 Sampling site	采样时间 Sampling time	样品数 Number of sample <i>n</i>	汞含量 Hg concentration (pg/m ³)
瑞典哥德堡市 Göteborg, Sweden	09/04/98 ~ 28/05/98	10	45.5 ±34.6 ^b
贵阳市 Guiyang, China	15/10/99 ~ 24/10/99	16 ^a	453.8 ±248.0 ^b

a. 包括重复样 (including replicate samples); b. 平均值 ±标准偏差 (average ±standard deviation)

在贵阳市,利用扩散管方法对大气活性气态汞进行平行采样,实验结果见表 4。可以看出,该方法精密度为 10.5%,具有非常高的可靠性。

表 4 利用镀 KCl 扩散管采集大气活性气态汞重现性实验结果 (采样地点:贵阳市)

Table 4 The reproducibility of KCl coated denuders for collecting RGM in ambient air (sampling site: Guiyang)

采样日期 Sampling date	第一采样管 Sampling line 1 (pg/m ³)	第二个采样管 Sampling line 2 (pg/m ³)	重现性 Reproducibility (%)
15/10/99	785.8		
16/10/99	167.7	191.5	13.3
17/10/99	171.8	205.2	17.7
18/10/99	593.7	513.2	
19/10/99	739.0	700.7	5.3
20/10/99	592.5	589.3	0.5
21/10/99	697.3	678.6	2.7
23/10/99	625.3		
24/10/99	89.7	73.9	19.3
平均值 Average			10.5

4 结 论

镀 KCl 扩散管能有效地采集大气活性气态汞,本文建立的热解法可以高效解析扩散管捕集的活性气态汞。基于分析方法空白值 3 倍标准偏差,该方法的绝对检出限为 3 pg,这比文献^[4]用的溶液解析法的检出限要低。该方法具有以下优点:方法成本非常低;采样和分析流程简单、省时;扩散管寿命长,可以使用 1 个月以上。

References

- Schroeder W H, Munthe J. *Atmospheric Environment*, **1998**, 32(5): 809 ~ 822
- Stratton W J, Lindberg S E. *Water, Air and Soil Pollution*, **1995**, 80: 1269 ~ 1278
- Stratton W J, Lindberg S E, Perry C J. *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35(2): 170 ~ 177
- Xiao Z, Sommar J, Wei S, Lindqvist O. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **1997**, 358: 386 ~ 391
- Feng X B, Sommar J, Gördfeldt K, Lindqvist O. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, 366: 423 ~ 428
- Larjava K. *Doctorate Thesis*. Technical Research Center of Finland, Espoo, Finland, **1993**
- Fitzgerald W F, Gill G A. *Analytical Chemistry*, **1979**, 51: 1714 ~ 1720
- Wang J, Xiao Z, Lindqvist O. *Water, Air and Soil Pollution*, **1995**, 80: 1217 ~ 1226
- Schroeder W H, Jackson R A. *Chemosphere*, **1984**, 13: 1041 ~ 1051

- 10 Feng X B, Sommar J, Abul-Milh M, Stromberg D, Lindqvist O. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **2000**, 368: 528 ~ 533
- 11 Feng X, Sommar J, Lindqvist, Hong Y. *Water, Air and Soil Pollution*, **2002**, 139:311 ~ 324
- 12 Feng X, Hong Y. *Fuel*, **1999**, 78:1181 ~ 1188

Determination of Gaseous Divalent Mercury in Ambient Air Using KCl Coated Denuders

Feng Xinbin^{*1}, Jonas Sommar², Oliver Lindqvist², Zhu Yongxuan¹

¹ (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

² (Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Göteborg University, S 412 96 Göteborg, Sweden)

Abstract An improved method for the determination of reactive gaseous mercury (RGM) in ambient air using KCl coated denuders has been developed. KCl coated denuders can efficiently collect trace RGM in ambient air and then the RGM can be quantitatively desorbed at 450 °C in 10 min. The absolute detection limit of the method is less than 3 pg. The advantages of the method are: a) the total cost is quite low; b) the analytical procedures are easy and time-saving; c) the denuders can be repeatedly used for 1 month.

Key words Mercury, reactive gaseous mercury, denuder, pyrolysis

(Received 3 July 2002; accepted 30 December 2002)

中国化学会关于召开第八届全国分析化学年会暨第八届原子光谱学术会议的征文通知

中国化学会和上届全国分析化学年会决定于 2003 年 11 月在山水甲天下的桂林市召开“第八届全国分析化学年会暨第八届原子光谱学术会议”,并委托广西师范大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展和加快我国分析化学学科的发展进行学术交流和讨论,热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下:

一、征文内容

(1) 原子光谱分析法; (2) 分子光谱分析法; (3) 色谱法与分离科学; (4) 电化学分析法; (5) 波谱法(包括顺磁、核磁共振); (6) 质谱分析; (7) 形态、表面及结构分析; (8) 化学计量学; (9) 生物分析化学; (10) 环境分析化学; (11) 联用方法与自动化分析; (12) 临床与药物分析; (13) 痕量分析; (14) 纳米微粒与分析化学; (15) 分析仪器及装置; (16) 其他。凡属上述领域中的研究论文均为本次大会的征文范围。已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论,并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件 A4 纸打印并提交详细中文摘要 2 份。其中包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献 2 ~ 5 篇,共约 1000 ~ 1500 字(包括图表),同时还必须附英文题目、作者姓名的汉语拼音及本单位的推荐信。截稿日期 2003 年 6 月 30 日(以邮戳为准)。

三、论文处理

会议筹备组将组织专家对应征论文进行评审,录用的论文将在会议上报告或报展,并在会前出版论文集,请自留底稿,所有的稿件恕不退还。

四、收稿地址

桂林市广西师范大学资源与环境学系:何星存、蒋治良同志收,邮编 541004。请用挂号邮寄,并在信封上注明“会议征文”,写清详细通知地址、邮编、E-mail。有关稿件的处理意见,会议具体日期、地点、注册费用等项事宜请见第二轮通知。

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品,有关具体事宜请与筹备组联系,联系人和地址同上,电话:(0773) 5846143(系办公室,卞文同志)、(0773) 5846141(蒋治良同志),E-mail:Zjjiang@mailbox.gxnu.edu.cn,传真:(0773) 5846201。

第八届全国分析化学年会筹备组
广西师范大学资源与环境学系