

高效稳定的单一汞同位素大气发生系统

颜紫云^{1,2}, 冯新斌^{1,*}, Che-Jen Lin³, 王衡¹, 王训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. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550002; 3. Lamar 大学 土木工程学院, Beaumont Texas USA)

摘要:汞在大气-植被-土壤界面间的迁移转化一直是近年来研究的热点, 稳定汞同位素添加技术为这一科学问题的研究提供了新的手段, 而如何产生低浓度、稳定、连续且经济可行的单一汞同位素大气(^{xxx}Hg⁰)是试验研究的难点与关键。本试验旨在设计、创建微环境单一汞同位素富集大气的发生系统, 该系统不仅具有低成本, 可以连续产生低浓度、稳定性强、可控性高、利用效率高的同位素汞蒸气(^{xxx}Hg⁰)特性, 还兼有轻便灵巧、安装便捷、可移动性强和适用范围广等特点。

关键词: Hg 同位素; 示踪技术; 大气; 汞同位素添加系统

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2014)03-0413-06

汞是大气中唯一以气态单质进行长距离传输的重金属元素, 且具有很强的生物毒性, 因此被认为是一种全球性的污染物^[1-3]。汞以痕量水平广泛存在于地球各圈层, 大气中汞的主要来源包括人为源排放及自然源释放^[4,5]。其中自然源的年排放量占了全球总排放量的三分之二, 与人为排放量相比, 目前对自然过程排放量的估算具有更大的不确定性(2000~2400 t/a VS 1500~5207 t/a)^[4-8]。在对自然源的研究中, 以植被覆盖广袤的背景区的源汇问题引起了广泛的研究和讨论。在 GEOS-Chem 及以蒸腾作用为基础的通量模型中, 植被被认为是大气汞的源, 植物能通过根系吸收土壤水中的汞, 进而通过传输释放到大气中^[9-11]。然而, 越来越多的实验研究表明土壤水中的汞不易传输到植物叶片, 叶片中的汞大多来自大气, 因此植被在生态系统中很有可能是大气汞的汇^[12-14]。若能通过巧妙的试验设计, 定量探讨植物叶片对汞的吸收与排放(包括叶片吸收汞的再释放过程), 将给这一科学问题的解决、汞的全球模型更新乃至汞生物地球化学循环过程的认识带来新的思路。

汞稳定同位素示踪研究为这一难题的解决提供了新的手段。在天然环境中 Hg 有七种稳定同位

素,¹⁹⁶Hg(0.15%)、¹⁹⁸Hg(9.97%)、¹⁹⁹Hg(16.87%)、²⁰⁰Hg(23.10%)、²⁰¹Hg(13.18%)、²⁰²Hg(29.86%)、²⁰⁴Hg(6.87%)^[15]。而这七种同位素及其化合物在化学性质、生物学性质方面并无差异, 只在核物理性质方面存在显著的差异。因此, 可以利用某一种同位素及其化合物作为示踪剂, 探讨汞在环境中的行为及其归趋^[16]。利用汞同位素添加示踪技术, 指示植物叶片中汞的来源与环境行为, 逐渐成为近年来研究大气-植被-土壤界面汞迁移转化规律的强有力手段^[16,17]。但在背景大气中, 大气汞属于痕量气体, 其浓度在 1~3 ng/m³^[18]。这为模拟实验室相似的低汞同位素微环境带来了挑战。在模拟试验中, 获得持续、稳定、低浓度且低成本的单一汞同位素源是该系统的关键因素。Rutter^[17]在严格控制温度、湿度和光照条件的密闭实验室内放置植物和土壤, 注入稳定浓度的¹⁹⁸Hg⁰蒸气, 探究汞在植物叶片上的干沉降量与环境因子的相互关系, 进而推演汞在大气-植被界面的迁移转化规律。该方法能够提供较好的植物生理生长条件, 但其成本高且很难达到产生稳定单一大气汞同位素的要求。如: 在恒定温度 10~30℃ 条件下, 汞的挥发浓度为 5.552~29.504 ng/mL, 因此利用挥发法产生的同位素汞

收稿日期: 2014-04-10; 改回日期: 2014-04-25

基金项目: “973”项目(2013CB430002); 国家自然科学基金(41030752)。

第一作者简介: 颜紫云(1988-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生态治理与修复工程。E-mail: ziyun_y@163.com.

* 通讯作者: 冯新斌, 研究员。E-mail: fengxinbin@vip.skleg.cn.

源,效率低、稳定性得不到保证、且不能精准地调节汞蒸气浓度的变化,房间“壁效应”会吸附大量的汞,造成重复试验的背景值过高,大量的汞蒸气持续的排出,费时费力且易造成二次污染。

综上所述,建立一种能产生低浓度、稳定性强、可控性高、且利用效率高的同位素汞蒸气($^{xxx}\text{Hg}^0$)发生系统是该试验的关键。本文在总结前人试验经验的基础上,创造性设计满足上述要求的汞蒸气发生系统,及基于该发生器的植物交换装置、大气同位素汞的在线检测装置,并对系统的反应原理及特点进行了重点阐述。

1 材料与装置

1.1 试验材料

100 mL 硼硅玻璃采样瓶(2个);四通道蠕动泵(美国 Coleparmer 公司生产,型号:78017-20,流速:0.003~21 mL/min);真空泵(美国 Gast 公司生产,型号:DOA-P504-BN);气液分离器(硼硅玻璃,管内直径 1.5 cm,高 18 cm);特氟龙管(1/4 英寸,1/8 英寸);Sodalime 干燥管;三通阀(美国 Swagelok 公司生产,型号:PFA-420-3);转子流量计(最大量程为 10L/min);带有进气口和出气口的硼硅玻璃通量罩;硼硅玻璃气泡瓶若干(1.5 L)。

1.2 试验试剂

SnCl_2 溶液(20%); $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液;浓 H_2SO_4 (10%) + KMnO_4 (0.5%) 吸收液。

1.3 装置组成及原理

试验系统包括两部分,即汞蒸气发生器、大气汞同位素浓度在线检测系统。该系统在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设计、组装、运行(见图 1)。

汞蒸气发生器主要由蠕动泵和气液分离器组成。其原理是:蠕动泵将分别装在两个采样瓶中的 $^{xxx}\text{Hg}^{2+}$ 溶液(本试验以 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 为例)与 SnCl_2 溶液按稳定流速载入气液分离器中,使其充分混合反应, SnCl_2 溶液将 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液还原生成 $^{202}\text{Hg}^0$ 气体,反应后

的废液由气液分离器下端废液口排出。气液分离器的另一端口连接真空泵作为整个系统气流的推动力,以恒定的气体流速($x\text{ L/min}$)向气液分离器中吹入“零气”(零气是经过活性炭柱过滤后的无汞空气,其流量大小可根据需要调节),吹入的“零气”与 $^{202}\text{Hg}^0$ 气体充分均匀混合,真空泵持续推动稳定浓度的同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)进入特氟龙管道。进入管道后汞蒸气进入 Tekran 2537 在线检测系统,通过测量同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)的浓度,验证汞蒸气发生器工作的稳定性。其中,在线检测系统采用美国 Tekran 公司生产的 Tekran 2537A 大气中超痕量汞分析仪(采样时间设定为每五分钟一次)。

2 试验与结果

2.1 同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)的浓度水平与稳定性

根据试验所需的同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)浓度,配置一定量 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的浓度、调节蠕动泵进样的流速及真空泵载入零气的流速。汞蒸气发生器产生的同位素汞蒸气浓度由 Tekran2537A 进行在线检测,其理论目标浓度为 $C_{^{202}\text{Hg}^0}$ (ng/m^3),计算公示如下:

$$C_{^{202}\text{Hg}^0} = \frac{V_1 \times C}{V_2} \quad (1)$$

式中, V_1 为蠕动泵向气液分离器中载入 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的流速(mL/min), V_2 为真空泵吹入零气的流速(L/min), V_1 和 V_2 的大小可根据试验需

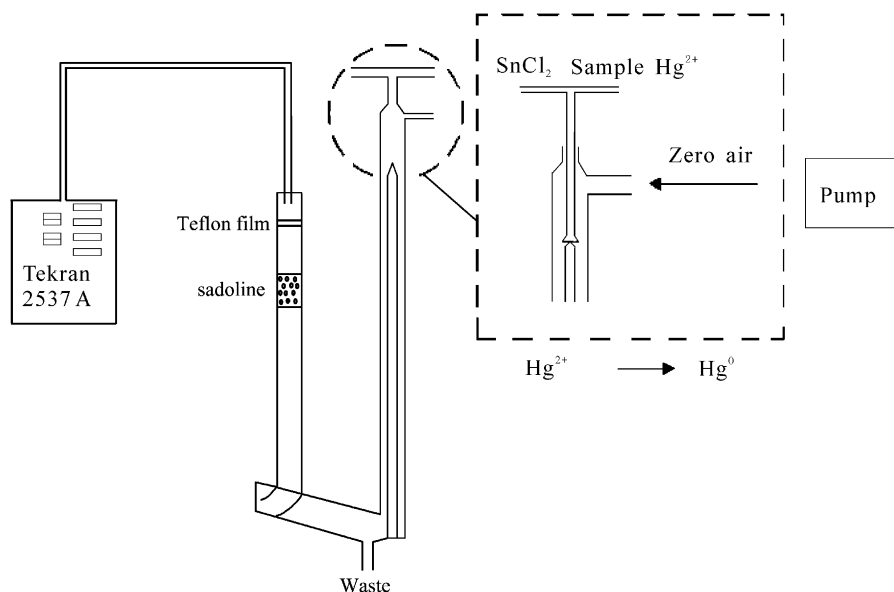


图 1 稳定汞同位素气体发生装置示意图

Fig. 1 A sketch map of spiked $^{202}\text{Hg}^0$ generation system

要调节, C 为 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的浓度 (ng/mL)。Tekran 2537A 每五分钟测定一次汞蒸气发生器产生的同位素汞蒸气的浓度。

为探究汞蒸气发生器是否具有可以持续产生低浓度、稳定性强的同位素汞蒸气, 本研究设计产生三种不同浓度的同位素汞蒸气 ($^{202}\text{Hg}^0$): $2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ (背景区大气平均汞浓度)、 $6.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ (低污染地区大气中的汞浓度)、 $10.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ (中度污染城镇大气中的汞浓度), 在试验前对系统的空白进行测试 (用 $\text{HCl}(5\%)$ 与 $\text{SnCl}_2(20\%)$ 代替 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液), 系统中的汞浓度的平均值 $< 0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, 系统的中汞浓度较低, 不影响试验的进行。试验分为三个时段进行, 分别是 2013 年 6 月 30 日~2013 年 7 月 5 日,

2013 年 7 月 22 日~2013 年 7 月 28 日, 2013 年 9 月 2 日~2013 年 9 月 8 日, 每次试验时间均为 6 天。试验过程通过大气汞含量分析仪 (Tekran 2537A) 进行在线检测。由图 2、3、4 可知, 在试验系统达到稳定的条件下, 气体内 $^{202}\text{Hg}^0$ 的浓度均值为 $2.60 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $6.48 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $10.64 \text{ ng}/\text{m}^3$, 且其波动范围较小, 90% 以上的点分布于 $< 1 \text{ SD}$ 区间内, 这表明汞蒸气发生器可以持续产生稳定浓度为 $2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $6.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、 $10.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ 的同位素汞蒸气。但也存在极小部分数据超出范围区间外, 这是由于试验开始时和试验过程中更换试剂而导致在短时间内蠕动泵载样管流速不稳定引起同位素汞蒸气浓度的变化。

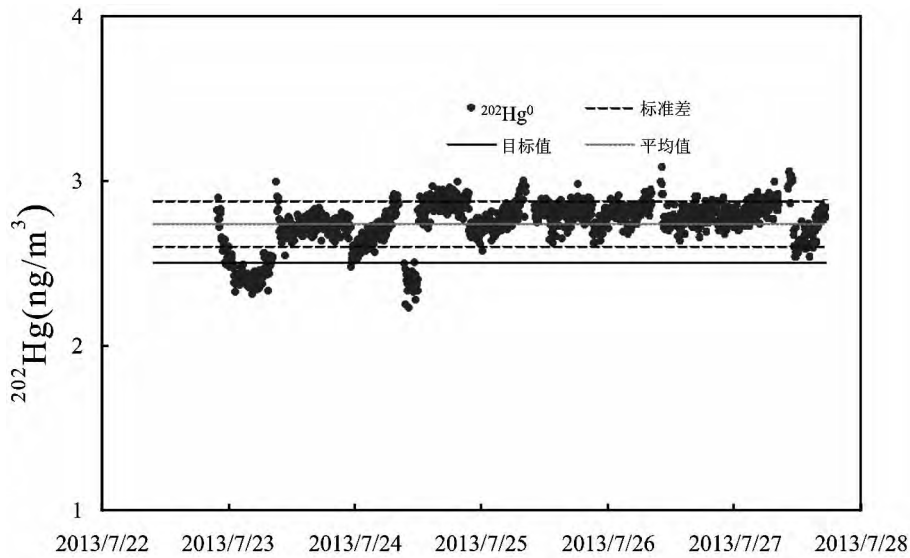


图 2 设定浓度为 $2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时产生气体的 $^{202}\text{Hg}^0$ 浓度

Fig. 2 Time-series of the measured $^{202}\text{Hg}^0$ at objective concentration at $2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$

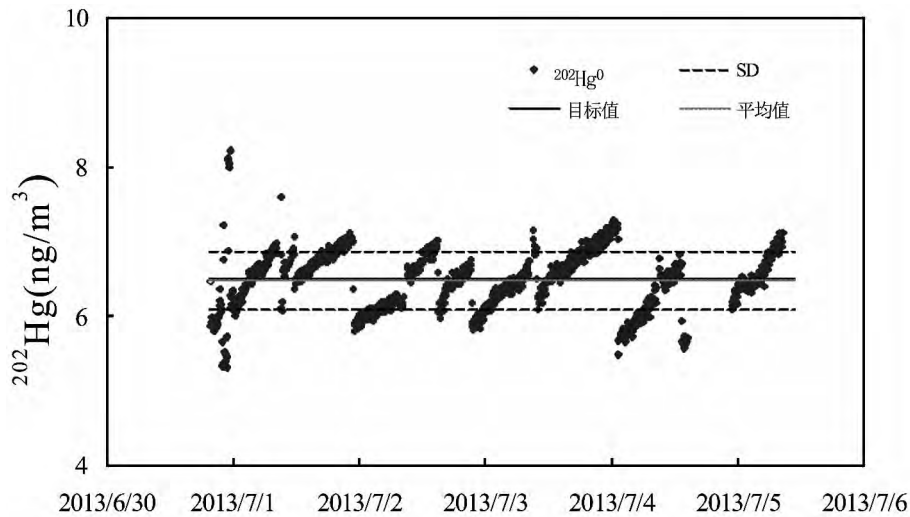
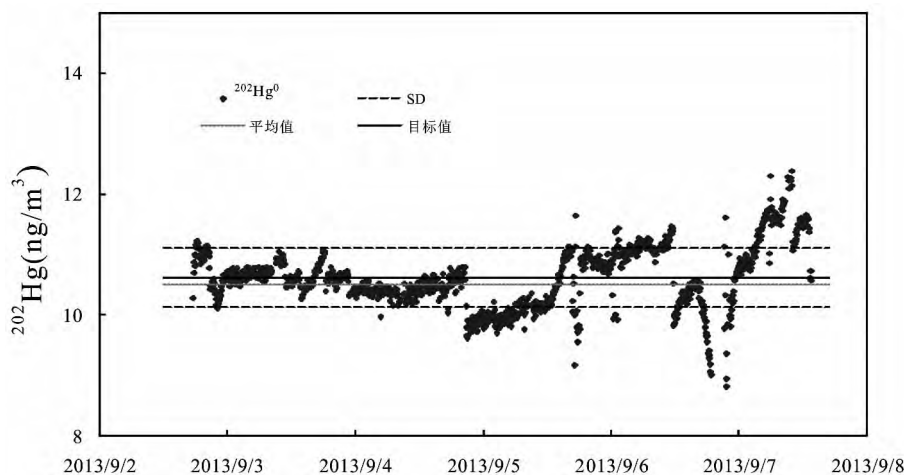


图 3 设定浓度为 $6.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时产生气体的 $^{202}\text{Hg}^0$ 浓度

Fig. 3 Time-series of the measured $^{202}\text{Hg}^0$ at objective concentration at $6.5 \text{ ng}/\text{m}^3$

图4 设定浓度为 10.5 ng/m³ 时产生气体的²⁰²Hg⁰ 浓度Fig. 4 Time-series of the measured ²⁰²Hg⁰ at objective concentration at 10.5 ng/m³

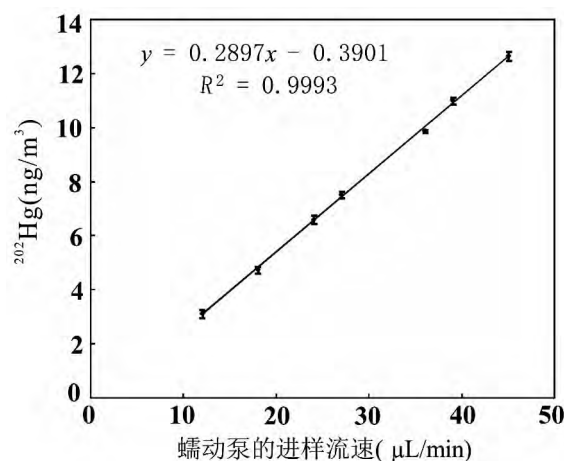
2.2 试验系统的高可控性

通过对比蠕动泵载入²⁰²Hg²⁺溶液和SnCl₂溶液的流速与大气汞含量分析仪测得的同位素汞蒸气(²⁰²Hg⁰)的浓度,探究蠕动泵的进样流速是否可以准确控制同位素汞蒸气浓度的大小。试验前测验蠕动泵的实际旋转流量与其标注的旋转流量一致为3 μL/r,该试验配置²⁰²Hg²⁺溶液浓度为2 ng/mL,真空泵的流速是7 L/min,蠕动泵的流速分别设置为:12 μL/min、18 μL/min、24 μL/min、27 μL/min、36 μL/min、39 μL/min和45 μL/min(对应蠕动泵的转速分别为:4 r/min、6 r/min、8 r/min、9 r/min、12 r/min、13 r/min、15 r/min)。在同一流速条件下,Tekran2537A持续检测2 h,试验获得24个连续数据。在设置的7个流速下,共测得168个数据。下图5为蠕动泵进样流速与同位素汞蒸气浓度的关系,从图中可以看出,蠕动泵进样流速与汞蒸气浓度的相关系数达到0.9993,两者具有极显著的相关性,即在²⁰²Hg²⁺溶液浓度、真空泵流速一定的情况下,可以通过调节、改变蠕动泵进样的流速来准确控制同位素汞蒸气(²⁰²Hg⁰)浓度的大小,因此,汞蒸气发生器具有极强的稳定可控性。

2.3 系统产生²⁰²Hg 大气的高效性

由于单一同位素的价格昂贵,试验成本高,如何高效的利用同位素源是评价系统的重要指标。与以往的挥发法^[17]相比,本试验设计的另一个重要优势是汞蒸气发生器可以将²⁰²Hg²⁺溶液高效率的转化成为同位素汞蒸气,提高了单一同位素利用效率(用符号η表示),计算公式如下:

$$\eta = \frac{(V_1 + V_2 \times K) \times C_1}{V_3 \times C_2} \times 100\% \quad (2)$$

图5 蠕动泵的进样流速与²⁰²Hg⁰浓度的关系Fig. 5 Relation between the sampling speed of peristaltic pump and ²⁰²Hg⁰ concentrations

式中, V_1 为Tekran2537A采集同位素汞蒸气(²⁰²Hg⁰)的流速(0.75 L/min), V_2 为转子流量计测得系统中同位素汞蒸气的流速(6 L/min),系数 K 是本地区(贵阳)大气压强与标准大气压强的比值, C_1 为Tekran2537A测得的系统气体中同位素汞蒸气的浓度(ng/m³), V_3 为蠕动泵向气液分离器中载入²⁰²Hg²⁺溶液的流速(μL/min), C_2 为²⁰²Hg²⁺溶液的浓度(ng/mL)。

下表1是蠕动泵分别按照一定的进样流速,对应的²⁰²Hg²⁺溶液转化成同位素汞蒸气的效率(利用效率)。可以看出,进样流速与利用效率成正相关的关系,随着进样流速的增加利用效率呈显著增加。同时也可以看出,当蠕动泵的进样流速大于12 μL/min时,利用效率均高于80%,且平行实验误差较小(低于5%);当进样流速为12 μL/min时,利用效

表 1 蠕动泵的进样流速与²⁰²Hg²⁺溶液的利用效率关系Table 1 Relationship between the peristaltic pump rotation speed and recovery of ²⁰²Hg²⁺

蠕动泵的进样流速($\mu\text{L}/\text{min}$)	12	18	24	27	36	39	45
实验次数(次)	24	24	24	24	24	24	24
²⁰² Hg ²⁺ 溶液的利用效率(%)	78.39 \pm 4.10	80.24 \pm 2.07	82.79 \pm 0.75	83.84 \pm 1.38	82.7 \pm 1.30	85.10 \pm 0.95	84.77 \pm 0.96

率是 78.39%，这是由于蠕动泵的进样精度受到进样流速的影响，与进样流速呈正相关的关系，当蠕动泵的进样流速过低时，会导致进样精度降低，流速的改变影响了²⁰²Hg²⁺溶液的利用效率。因此，蠕动泵保持在合理的进样流速时，利用效率受到的影响较小，且均能达到 80% 以上的较高利用效率，实现了高效率利用单一汞同位素源的目的。这在很大程度上减少了单一汞同位素的浪费、降低了试验成本、节省了资金，体现了汞蒸气发生器应用的优越性。

3 讨论和结论

本试验所设计的大气背景汞浓度微环境的同位素添加系统可通过设定蠕动泵、真空泵的流速以及^{xxx}Hg²⁺溶液的浓度大小，模拟不同浓度梯度、稳定的自然大气汞环境的单一汞同位素气体发生系

统。该系统具有较强的可控性，即将真空泵流速与^{xxx}Hg²⁺溶液浓度设定在一定的条件下，通过调节蠕动泵的进样速度可以准确控制汞蒸气发生器产生的同位素汞蒸气(^{xxx}Hg⁰)浓度。此外，条件实验表明：汞蒸气发生器可以将²⁰²Hg²⁺溶液高效率的转化成为同位素汞蒸气(利用效率大于 80%)，且重复性较好(平行试验误差低于 5%)。故该系统与以往的挥发法^[17]相比，不仅降低了试验成本、节省了资金、提高了试验效率，更重要的是能够高效的达到背景大气汞浓度条件。该系统巧妙地运用汞同位素添加示踪技术，为探讨大气-植被-土壤界面汞迁移转化规律提供了新的方法，通过将来的进一步试验，将会为植被是大气汞的源还是汞汇这一科学问题提供直接证据。

参 考 文 献

- [1] Feng X B, Foucher D, Hintelmann H, *et al.* Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions[J]. *Environmental science and technology*, 2010, 44(9): 3363–3368.
- [2] Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, *et al.* A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition[J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2007, 36(1): 19–33.
- [3] Selin N E. Global biogeochemical cycling of mercury: A review[J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2009, 34(1): 43.
- [4] Streets D G, Hao J M, Wu Y, *et al.* Anthropogenic mercury emissions in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(40): 7789–7806.
- [5] Streets D G, Zhang Q, Wu Y. Projections of Global Mercury Emissions in 2050[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(8): 2983–2988.
- [6] Pacyna J M, Pacyna E G, Steenhuisen F, *et al.* Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 109–117.
- [7] Pacyna E G, Pacyna J M, Steenhuisen F, *et al.* Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(22): 4048–4063.
- [8] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, *et al.* Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(13): 5951–5964.
- [9] Lin C J, Lindberg S E, Ho T C, *et al.* Development of a processor in BEIS3 for estimating vegetative mercury emission in the continental United States[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(39): 7529–7540.
- [10] Selin N E, Jacob D J, Park R J, *et al.* Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2007, 112(D2).
- [11] Gbor P K, Wen D, Meng F, *et al.* Improved model for mercury emission, transport and deposition[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(5): 973–983.

- [12] Gustin M S, Lindberg S E, Weisberg P J. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(3): 482–493.
- [13] Graydon J A, St. Louis V L, Hintelmann H, *et al.* Investigation of Uptake and Retention of Atmospheric Hg(II) by Boreal Forest Plants Using Stable Hg Isotopes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(13): 4960–4966.
- [14] Cui L W, Feng X B, Lin C J, *et al.* Accumulation and translocation of ¹⁹⁸Hg in four crop species[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(2): 334–340.
- [15] de Laeter J R, Böhlke J K, De Bièvre P, *et al.* Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2003, 75(6): 683–800.
- [16] Hintelmann H, Harris R, Heyes A, *et al.* Reactivity and mobility of new and old mercury deposition in a boreal forest ecosystem during the first year of the METAALICUS study[J]. *Environmental science & technology*, 2002, 36(23): 5034–5040.
- [17] Rutter A P, Schauer J J, Shafer M M, *et al.* Dry deposition of gaseous elemental mercury to plants and soils using mercury stable isotopes in a controlled environment[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(4): 848–855.
- [18] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5): 809–822.

The Controlled Atmospheric System That Can Produce Efficient, Stable and Single Mercury Isotope

YAN Zi-yun^{1,2}, FENG Xin-bin^{1,*}, Lin Che-Jen³,
WANG Heng¹, WANG Xun¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. College of Resources and Environmental Engineering, GuiZhou University, Guiyang 550002, China; 3. School of Civil Engineering, Lamar University, Beaumont Texas, USA)

Abstract: In the atmosphere-vegetation-soil interface, the migration and transformation of mercury has been a hotspot research in recent years. The novel technology presented here for the investigation of a stable isotope of mercury provides a new means for the scientific research. The possible difficulties and the successful experimental key of the technology is the simulation of the atmospheric environment that there is sustained, stable and low concentrated of single mercury isotope. This experiment aims to design and create a system of atmospheric microenvironment which can add not only the single mercury isotopes, but also combine characteristics low concentration gradient, with strong stability, high controllability, high efficiency, smart and lightweight, easy installation, high mobility and wide application of the technology.

Key words: Hg isotope; Tracer technique; Atmosphere; Mercury vapor generator