



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103894116 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201410128784. 6

(22) 申请日 2014. 04. 02

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550002 贵州省贵阳市观水路 46 号

(72) 发明人 冯新斌 颜子云 王衡

(74) 专利代理机构 北京高航知识产权代理有限公司 11530

代理人 赵永强

(51) Int. Cl.

B01J 7/00(2006. 01)

G01N 33/48(2006. 01)

G01N 33/24(2006. 01)

G01N 33/00(2006. 01)

审查员 马筱岩

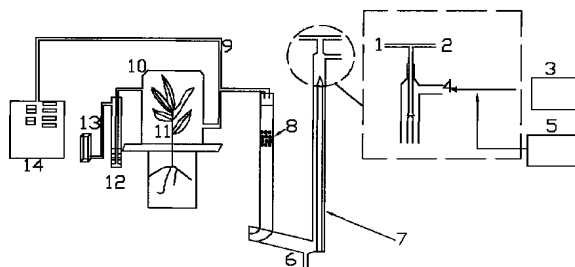
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种单一汞同位素大气发生系统

(57) 摘要

本发明公开了一种单一汞同位素大气发生系统,由汞蒸气发生器、大气汞与植物交换系统、大气汞同位素浓度在线检测系统三部分组成;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($^{xxx}\text{Hg}^0$)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。



1. 一种单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,由汞蒸气发生器、大气汞与植物交换系统、大气汞同位素浓度在线检测系统三部分组成;

所述汞蒸气发生器由SnCl₂溶液入口(1)、²⁰²Hg²⁺溶液入口(2)、真空泵(3)、零气进口(4)、活性炭柱(5)、排废液口(6)、气液分离器(7)、Sodalime干燥管(8)依次连接而成;

大气汞与植物交换系统由特氟龙管(9)、玻璃罩(10)、植物(11)、硼硅玻璃气泡瓶(12)、转子流量计(13)依次连接而成;

大气汞同位素浓度在线检测系统包括Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪(14);

所述真空泵(3)由美国Gast公司生产,型号:D0A-P504-BN;

所述气液分离器(7)的材质为硼硅玻璃管,尺寸为:内直径1.5cm,高18cm。

2. 根据权利要求1所述的单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,所述特氟龙管(9)的尺寸为1/4英寸。

3. 根据权利要求1所述的单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,所述玻璃罩(10)为带有进气口和出气口的硼硅玻璃通量罩。

4. 根据权利要求1所述的单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,所述转子流量计(13)最大量程为10Lmin⁻¹。

5. 根据权利要求1所述的单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,所述Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪(14)采样时间设定为每五分钟一次。

6. 根据权利要求1所述的单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,所述硼硅玻璃气泡瓶(12)的容积为1.5L。

7. 根据权利要求1所述的单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,所述硼硅玻璃气泡瓶(12)内盛有浓度为10%的浓H₂SO₄和浓度为0.5%的KMnO₄组成的吸收液。

8. 根据权利要求1所述的单一汞同位素大气发生系统,其特征在於,所述SnCl₂溶液浓度为20%。

一种单一汞同位素大气发生系统

技术领域

[0001] 本发明属于稳定汞同位素添加技术领域,涉及一种单一汞同位素大气发生系统,具体地说涉及一种高效稳定的单一汞同位素大气发生系统及应用。

背景技术

[0002] 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(Feng et al.,2010;Lindberg et al.,2007;Selin,2009)。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(Streets et al.,2005;Streets et al.,2009)。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。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。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。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。

[0003] 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, ^{196}Hg (0.15%)、 ^{198}Hg (9.97%)、 ^{199}Hg (16.87%)、 ^{200}Hg (23.10%)、 ^{201}Hg (13.18%)、 ^{202}Hg (29.86%)、 ^{204}Hg (6.87%)(de Laeter et al.,2003)。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(Hintelmann et al.,1995;Hintelmann et al.,2002;Harris et al.,2007)。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。但在背景大气中,大气汞属于痕量气体,其浓度在 $1\text{--}3\text{ng m}^{-3}$ (Schroeder&Munthe,1998)。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、低浓度且低成本单一汞同位素源是该系统的关键因素。Rutter et al.(2011)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 $^{198}\text{Hg}^0$ 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 $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 条件下,汞的挥发浓度为 $5.552\sim 29.504\text{ng ml}^{-1}$,因此利用挥发法产生的同位素汞源,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。

[0004] 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。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术中存在的缺陷,本发明提供一种单一汞同位素大气发生系统,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,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($^{xxx}\text{Hg}^0$)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。

[0006] 其技术方案如下:

[0007] 一种单一汞同位素大气发生系统,由汞蒸气发生器、大气汞与植物交换系统、大气汞同位素浓度在线检测系统三部分组成;

[0008] 所述汞蒸气发生器由 SnCl_2 溶液入口1、 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液入口2、真空泵3、零气进口4、活性炭柱5、排废液口6、气液分离器7、Sodalime干燥管8依次连接而成;

[0009] 大气汞与植物交换系统由特氟龙管9、玻璃罩10、植物11、硼硅玻璃气泡瓶12、转子流量计13依次连接而成;

[0010] 大气汞同位素浓度在线检测系统包括Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪14。

[0011] 优选地,所述真空泵3美国Gast公司生产,型号:D0A-P504-BN。

[0012] 优选地,所述气液分离器7的材质为硼硅玻璃管,尺寸为:内直径1.5cm,高18cm。

[0013] 优选地,所述特氟龙管9的尺寸为1/4英寸。

[0014] 优选地,所述玻璃罩10为带有进气口和出气口的硼硅玻璃通量罩。

[0015] 优选地,所述转子流量计13最大量程为 10L min^{-1} 。

[0016] 优选地,所述Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪14采样时间设定为每五分钟一次。

[0017] 优选地,所述硼硅玻璃气泡瓶12的容积为1.5L。

[0018] 优选地,所述硼硅玻璃气泡瓶12内盛有浓度为10%的浓 H_2SO_4 和浓度为0.5%的 KMnO_4 组成的吸收液。

[0019] 优选地,所述 SnCl_2 溶液浓度为20%。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] 本发明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 $^{xxx}\text{Hg}^{2+}$ 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 $^{xxx}\text{Hg}^{2+}$ 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($^{xxx}\text{Hg}^0$)浓度。此外,条件实验表明:汞蒸气发生器可以将 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 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(Rutter et al., 2011)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。

附图说明

- [0022] 图1是本发明单一汞同位素大气发生系统的结构示意图。
- [0023] 图2是设定浓度为 2.5ng m^{-3} 时产生气体的 $^{202}\text{Hg}^0$ (汞同位素202)浓度；
- [0024] 图3是设定浓度为 6.5ng m^{-3} 时产生气体的 $^{202}\text{Hg}^0$ (汞同位素202)浓度；
- [0025] 图4是设定浓度为 10.5ng m^{-3} 时产生气体的 $^{202}\text{Hg}^0$ (汞同位素202)浓度；
- [0026] 图5是蠕动泵的进样流速与 $^{202}\text{Hg}^0$ 浓度的关系。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案作进一步详细地说明。

[0028] 1原理

[0029] 如图1所示,一种单一汞同位素大气发生系统,由汞蒸气发生器、大气汞与植物交换系统、大气汞同位素浓度在线检测系统三部分组成;

[0030] 所述汞蒸气发生器由 SnCl_2 溶液入口1、 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液入口2、真空泵3、零气进口4、活性炭柱5、排废液口6、气液分离器7、Sodalime干燥管8依次连接而成;汞蒸气发生器的功能是产生单一汞同位素大气, SnCl_2 溶液、 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液进入到气液分离器7里面,与此同时零气从气液分离器7的另一端口进入, SnCl_2 溶液、 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液、零气在气液分离器7中均匀混合反应后,进入到后续大气汞与植物交换系统和大气汞同位素浓度在线检测系统。

[0031] 大气汞与植物交换系统由特氟龙管9、玻璃罩10、植物11、硼硅玻璃气泡瓶12、转子流量计13依次连接而成;该系统的功能是让单一汞同位素大气与植物充分作用反应,各组成部分的连接方式和位置关系如附图中序号从小到大依次连接,即:图中特氟龙管9的一个分支将气体通入到装有植物11的玻璃罩10中,植物11与气体充分反应,反应之后的尾气进入硼硅玻璃气泡瓶12,将尾气吸收,转子流量计13的作用是时时监测整个系统中气体的流速。

[0032] 大气汞同位素浓度在线检测系统包括Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪14,该系统的功能是测量整个系统中单一汞同位素大气的浓度,并且验证汞蒸气发生器工作的稳定性,即:图中特氟龙管9的另一个分支将气体引入Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪14, Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪14测量单一汞同位素大气的浓度。

[0033] 所述真空泵3美国Gast公司生产,型号:DOA-P504-BN。所述气液分离器7的材质为硼硅玻璃管,尺寸为:内直径1.5cm,高18cm。所述特氟龙管9的尺寸为1/4英寸。所述玻璃罩10为带有进气口和出气口的硼硅玻璃通量罩。所述转子流量计13最大量程为 10Lmin^{-1} 。所述Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪14采样时间设定为每五分钟一次。所述 SnCl_2 溶液浓度为20%。

[0034] 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(xL min^{-1})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,汞蒸气经过特氟龙三通并联分流,一部分进入大气汞同位素在线检测系统,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Tekran2537A大气中超痕量汞分析仪(采样时间设定为每五分钟一次)。另一部分进入装有植物的硼硅玻璃通量罩内(中心开孔的玻璃片将植物的地上部分与土壤隔开,将通量罩放置在玻璃片上罩住植物,用玻璃胶密封玻璃罩与玻璃片接触的边缘,使得植物的地上部分与土壤、大气隔绝),同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)与植物充分作用后,其尾气通过装有浓 H_2SO_4 (10%)+ KMnO_4 (0.5%)混合吸收液的气泡瓶进行氧化吸收,在高锰酸钾气泡瓶的出口处连接转子流量计,实时监测整个系统中气体流量。

[0035] 2材料与装置

[0036] 2.1试验材料

[0037] 100ml 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: $0.003\text{--}21\text{ml min}^{-1}$);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1.5cm,高18cm);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 10Lmin^{-1});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(1.5L)。

[0038] 2.2试验试剂

[0039] SnCl_2 溶液(20%); $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液;浓 H_2SO_4 (10%)+ KMnO_4 (0.5%)吸收液。

[0040] 3试验与结果

[0041] 3.1同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)的浓度水平与稳定性

[0042] 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:

$$[0043] \quad C_{^{202}\text{Hg}^0} = \frac{V_1 \times C}{V_2} \quad (1)$$

[0044] 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($\mu\text{l min}^{-1}$), V_2 为真空泵吹入零气的流速(L min^{-1}), V_1 和 V_2 的大小可根据试验需要调节, C 为 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的浓度(ng ml^{-1})。Tekran2537A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。

[0045] 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($^{202}\text{Hg}^0$): 2.5ng m^{-3} (背景区大气平均汞浓度)、 6.5ng m^{-3} (低污染地区大气中的汞浓度)、 $10.5\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (中度污染城镇大气中的汞浓度),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7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(Tekran2537A)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 2.60ng m^{-3} 、 6.48ng m^{-3} 、 10.64ng 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 2.5ng m^{-3} 、 6.5ng m^{-3} 、 10.5ng 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。

[0046] 3.2试验系统的高可控性

[0047] 通过对比蠕动泵载入 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液和 SnCl_2 溶液的流速与大气汞含量分析仪测得的

同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)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。该试验配置 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液浓度为 2ng ml^{-1} ,真空泵的流速是 7L min^{-1} ,蠕动泵的流速分别设置为: $12\mu\text{l min}^{-1}$ 、 $18\mu\text{l min}^{-1}$ 、 $24\mu\text{l min}^{-1}$ 、 $27\mu\text{l min}^{-1}$ 、 $36\mu\text{l min}^{-1}$ 、 $39\mu\text{l min}^{-1}$ 和 $45\mu\text{l min}^{-1}$ (对应蠕动泵的转速分别为: 4r min^{-1} 、 6r min^{-1} 、 8r min^{-1} 、 9r min^{-1} 、 12r min^{-1} 、 13r min^{-1} 、 15r min^{-1})。在同一流速条件下,Tekran2537A持续检测2h,试验获得24个连续数据。在设置的7个流速下,共测得148个数据。下图5为蠕动泵进样流速与同位素汞蒸气浓度的相关关系,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 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 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($^{202}\text{Hg}^0$)浓度的大小,因此,汞蒸气发生器具有极强的稳定可控性。

[0048] 3.3系统产生 ^{202}Hg 大气的高效性

[0049] 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(Rutter et al.,2011)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 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 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:

$$[0050] \quad \eta = \frac{(v_1 + v_2 \times k) \times c_1}{v_3 \times c_2} \times 100\% \quad (2);$$

[0051] 式中, V_1 为Tekran2537A采集同位素汞蒸气($^{202}\text{Hg}^0$)的流速(0.75L min^{-1}), V_2 为转子流量计测得大气与植物交换系统中同位素汞蒸气的流速(6L min^{-1}),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 m^{-3}), V_3 为蠕动泵向气液分离器中载入 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的流速($\mu\text{l min}^{-1}$), C_2 为 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的浓度(ng ml^{-1})。

[0052] 表1是蠕动泵分别按照一定的进样流速,对应的 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 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 $12\mu\text{l min}^{-1}$ 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 $12\mu\text{l min}^{-1}$ 时,利用效率是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,其进样精度限制了 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 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。

[0053] 表1蠕动泵的进样流速与 $^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的利用效率关系

[0054]

	蠕动泵的进样流速 ($\mu\text{l min}^{-1}$)						
	12	18	24	27	36	39	45
$^{202}\text{Hg}^{2+}$ 溶液的 利用效率	78.39%	80.24%	82.79%	83.84%	82.7%	85.10%	84.77%
	$\pm 4.10\%$,	$\pm 2.07\%$,	$\pm 0.75\%$,	$\pm 1.38\%$,	$\pm 1.30\%$,	$\pm 0.95\%$,	$\pm 0.96\%$,
	n=24	n=24	n=24	n=24	n=24	n=24	n=24

[0055] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,本发明的保护范围不限于此,任何熟

悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可显而易见地得到的技术方案的简单变化或等效替换均落入本发明的保护范围内。

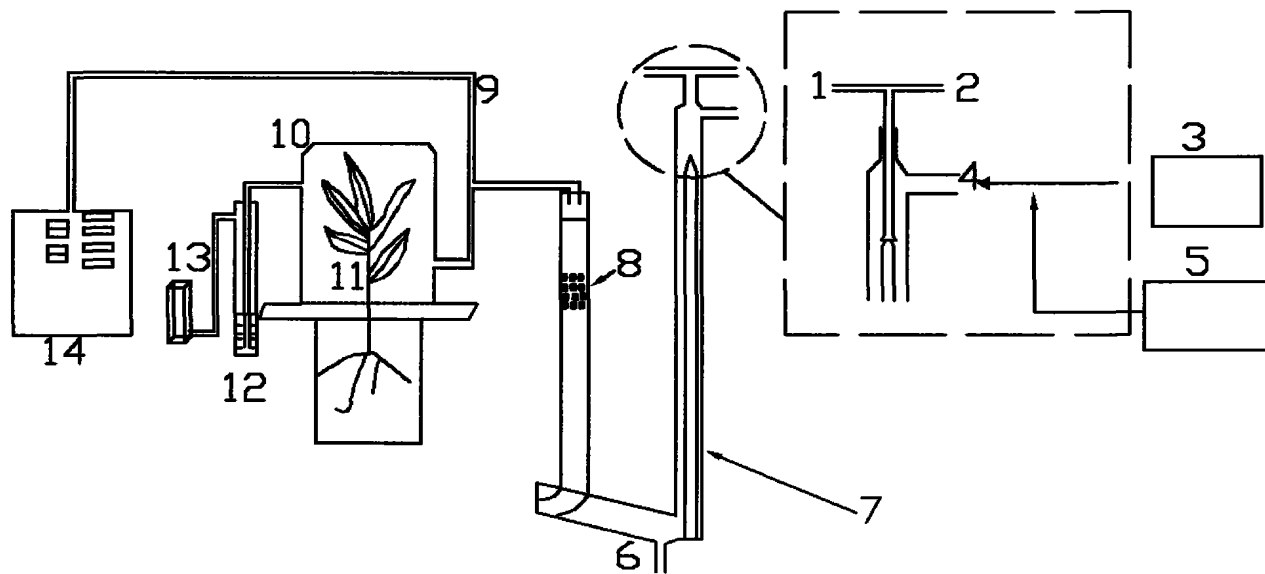


图1

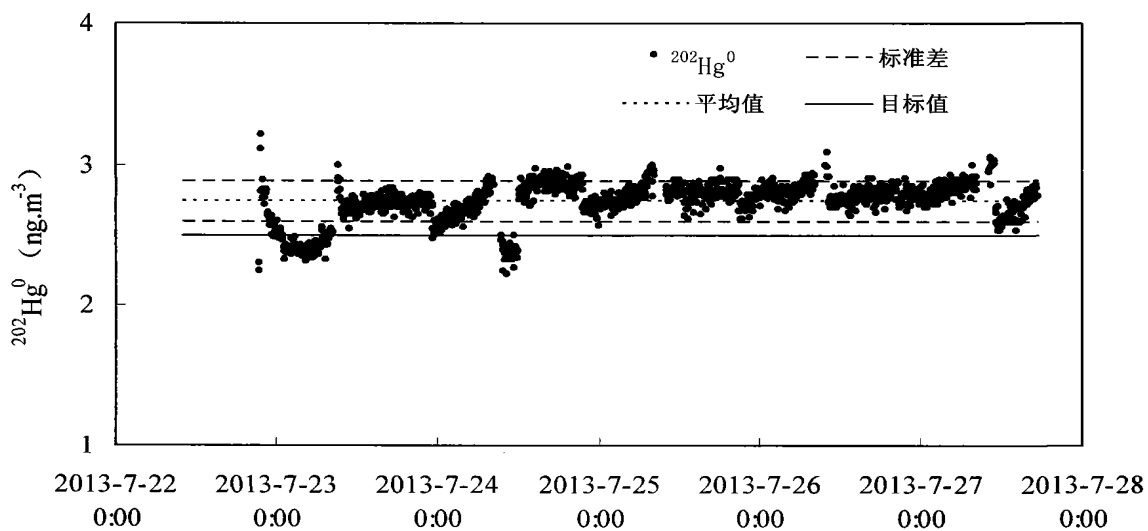


图2

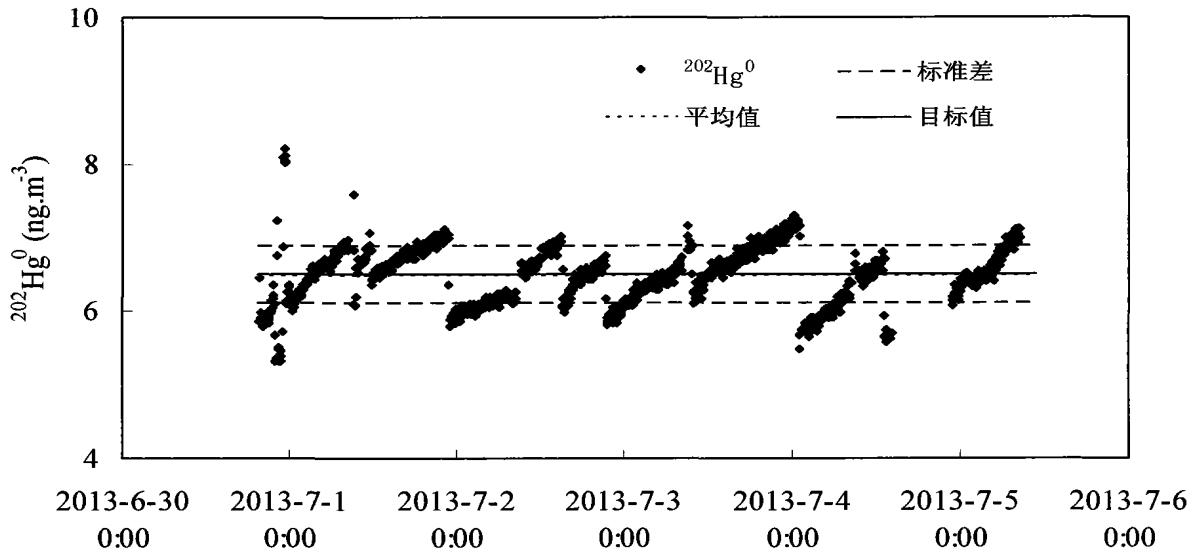


图3

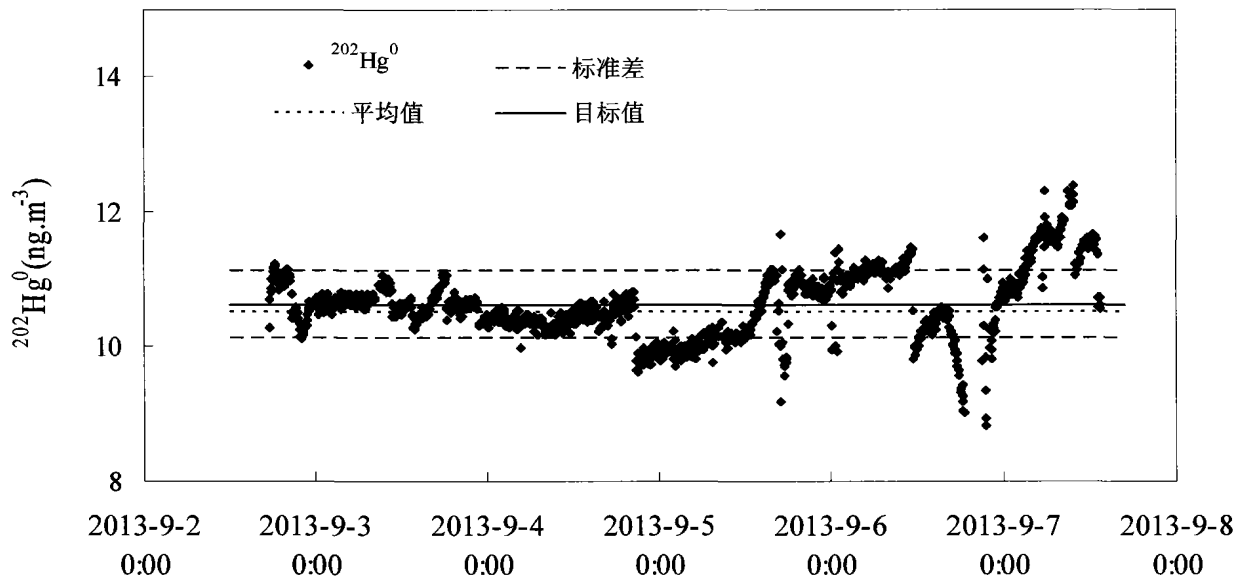


图4

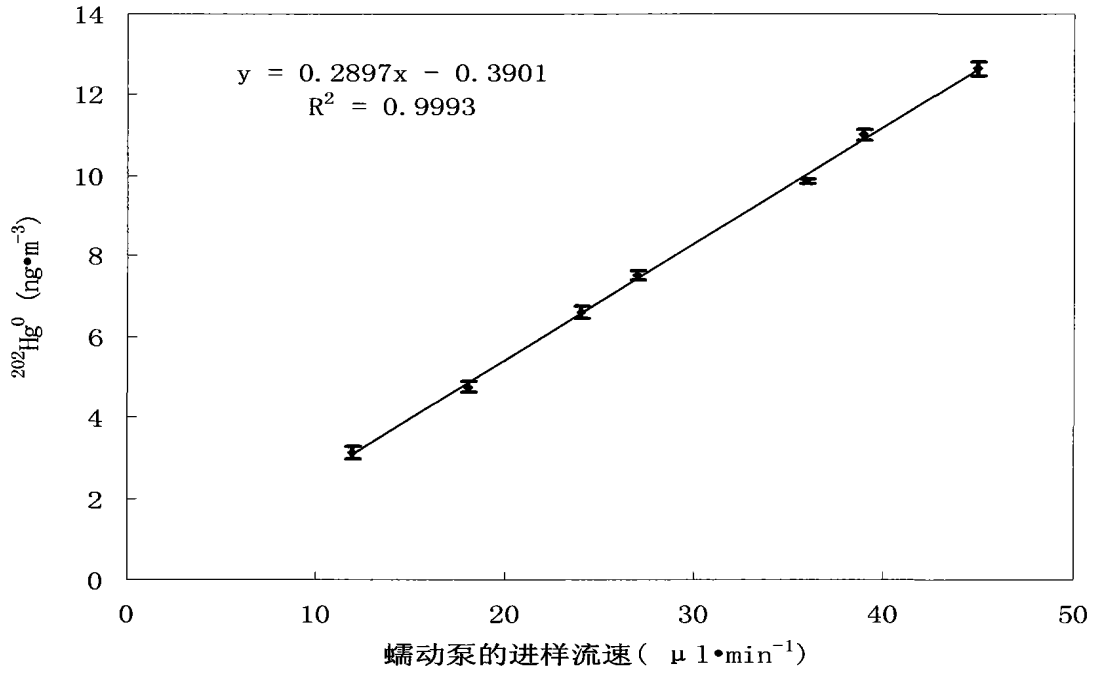


图5