

## 成果与方法

## 固态热释法测定土壤中的痕量汞

孟素玲<sup>1</sup>, 陈令娟<sup>2</sup>

(1. 山东冶金地质勘查工程局地质测试中心, 山东 潍坊 261021; 2. 山东正元建设工程责任有限公司中心实验室, 山东 济南 250014)

**摘要:**根据汞的热不稳定性,采用热释法测定土壤中的汞,以 NaOH 和 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为化学吸附剂,直接取样进行测定。

方法快速、简便,检出限 4.0ng/g。经国家一级标准物质分析验证,结果与标准值相符,20 次测定的 RSD 均小于 3%。

**关键词:**固态热释法;冷原子吸收;土壤;汞中图分类号:S151.9<sup>+3</sup>; O614.24<sup>+3</sup>

文献标识码:A

汞及其化合物具有特殊的地球化学性质,它既是典型的亲硫元素,又是金的重要的远程指示元素,因此汞在地质找矿中起着非常重要的作用<sup>[1]</sup>。前人的汞量分析大都采用湿法,即将样品以酸溶解,令汞以离子态进入溶液,再将其还原为原子态溢出液面,最后使用双道无色散原子荧光仪进行测定<sup>[2-3]</sup>。这种方法避免了干扰气体的产生,但分析流程冗长,速度慢,成本高,且样品的前期处理直接影响分析结果的准确度,检出限也不够理想。利用固态热释法测定样品的汞含量,可直接取样进行测定,具有快速、高效、准确等优点,大大提高了工作效率<sup>[4]</sup>,且各项指标也优于原子荧光法。热解产生的氧化性和还原性干扰气体,采用 NaOH 和 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进行化学吸附消除。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器及工作条件

仪器:RG-1 冷原子吸收测汞仪。

条件:测定炉温 800 ;泵延时 5 s; 测定 25 s; 载气流量 300 mL/min。

## 1.2 主要试剂

NaOH(A. R), Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(A. R)。

## 1.3 实验方法

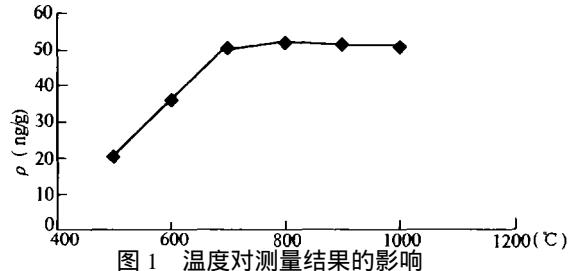
取过 80 目筛的风干土样 80 mg 若干份, 分别放

入专用石英舟内(均匀摊平),置于已升温至 800 的热解炉中,以载气流量 300 mL/min、泵延时 5 s、测定时间 25 s 的条件进行检测,以仪器内置曲线为标准,直接从仪器窗口读取吸光度值,最后计算出样品的汞含量。

## 2 结果与讨论

## 2.1 炉温的影响

汞在土壤中大多以化合物形式存在,开放条件下高温燃烧,汞以原子态进入气体<sup>[5-6]</sup>。实验在 500 , 600 , 700 , 800 , 900 进行标准物质(50 ng/g)的测定,结果见图 1。测试结果表明,样品的汞含量随温度升高而增加,但当温度升高到近 800 时,测定结果趋于稳定,故炉温选用 800 。



## 2.2 强碱及强氧化剂的选择

土壤样品经高温燃烧,产生大量酸性及还原性

收稿日期:2006-01-16; 修订日期:2006-05-25; 编辑:孟舞平

作者简介:孟素玲(1962-),女,山东寿光人,工程师,从事化学分析与研究工作。

气体,这些气体随汞气一同进入吸收池而干扰测定。实验曾分别选用 KOH 和 NaOH 作为强碱吸附酸性气体( $\text{SO}_2$ , $\text{SO}_3$ , $\text{CO}_2$ , $\text{P}_4\text{O}_{10}$ 等),发现 KOH 极易潮解,而 NaOH 效果较好; $\text{Na}_2\text{O}_2$ 对还原性气体( $\text{SO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{P}_4\text{O}_6$ 等)有很好的吸收作用。因此,选择 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  作为化学吸附剂,对干扰气体的消除有很好的效果。

### 2.3 测定时间的影响

实验采用炉温 800  $^{\circ}\text{C}$ ,NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  作为化学吸附剂,以 10 s,20 s,30 s,40 s 分别对标准物质(50 ng/g)进行测定,结果见图 2。图 2 表明:样品中的汞含量在 20 s 钟已释放完全,测量结果达到稳定值。考虑到样品间的差异性,保证所有样品都能热解完全,选用 25 s 作为样品的测量时间。

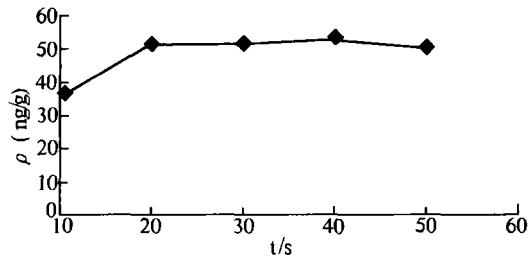


图 2 时间对测量结果的影响

### 2.4 载气流量的影响

实验采用炉温 800  $^{\circ}\text{C}$ ,NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  作为化学吸附剂、25 s 作为样品的测量时间,载气流量控制于 100 mL/min,200 mL/min,300 mL/min,400 mL/min,500 mL/min,对标准物质(50 ng/g)进行测定,结果见图 3。图 3 表明,当载气流量 200 mL/min 时,测定结果达到稳定值,因此,选取 300 mL/min 作为载气流量。

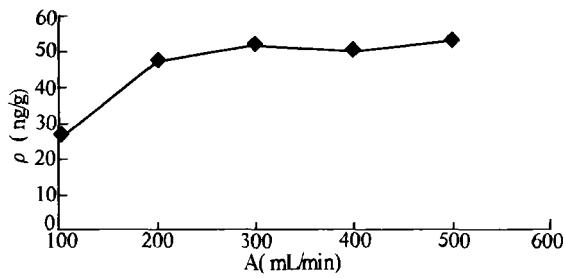


图 3 载气流量对测量结果的影响

### 2.5 方法检出限的测定

实验采用炉温 800  $^{\circ}\text{C}$ ,NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  作为化学吸附剂、25 s 作为样品的测量时间、载气流量调至

300 mL/min,以 50  $\mu\text{L}$  微量进样器分别抽取 1 ng,2 ng,4 ng,6 ng,8 ng,10 ng 饱和汞蒸气进行测定,结果见表 1。表 1 数据显示,当汞气加入量为 4 ng 时,测定值已达稳定,因此,检出限定为 4 ng。

表 1 方法检出限的测定结果

汞加入量(ng)	测量值(ng)	汞加入量(ng)	测量值(ng)
1.0	1.00	6.0	6.32
2.0	1.76	8.0	5.79
3.91	6.18	8.0	7.79
4.0	1.90	8.0	8.18
	3.91	8.0	9.55
	4.23	10.0	10.63
	4.15	10.0	9.76

### 2.6 方法的精密度实验

实验采用炉温 800  $^{\circ}\text{C}$ ,NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  作为化学吸附剂、25 s 作为样品的测量时间、载气流量调至 300 mL/min,对一级标准物质 GBW07111(35 ng/g)和 GBW07303(50 ng/g)进行测定,结果见表 2。测量结果表明,通过对标准物质的精密度实验,两组各 10 个数据,其 RSD % 分别小于 3 %,表明方法的精密程度良好。

表 2 方法的精密度实验(ng/g)

编号	推荐值	分析值	平均值	RSD %
GBW07111	35.00	36.02		
		33.45		
		32.19		
		37.55		
		6.33	35.39	2.25
		35.58		
		32.18		
		37.23		
		38.01		
		31.09		
GBW07303	50.00	48.65		
		47.56		
		46.89		
		48.78		
		51.33	48.99	1.39
		50.45		
		49.95		
		48.46		
		48.87		
		48.69		

### 2.7 方法的准确度实验

实验采用炉温 800  $^{\circ}\text{C}$ ,NaOH 和  $\text{Na}_2\text{O}_2$  作为化学吸附剂、25 s 作为样品的测量时间、载气流量调至

300 mL/min, 对 6 个一级标准物质进行测定, 分析结果见表 3。从分析结果可以看出: 6 个一级标准物质测定后的  $\log C$  值均小于 0.5, 说明该法的准确度良好。

表 3 方法的准确度实验

编号	推荐值(ng/g)	分析值(ng/g)	$\log C$
GBW07401	32	26	0.090
GBW07402	15	13	0.062
GBW07403	60	70	0.067
GBW07404	590	576	0.011
GBW07405	294	303	0.013
GBW07406	72	62	0.065

## 2.8 对比实验

采用炉温 800 ℃, NaOH 和 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为化学吸附剂、25 s 作为样品的测量时间、载气流量调至 300 mL/min, 采用固态热释法与原子荧光法进行样品的对比实验, 结果对照见表 4。由表 4 中的数据可知, 两种方法的检测结果无明显差异, 基本吻合。

表 4 固态热释法与原子荧光法的实验结果对比

编号	固态热释法(ng/g)	原子荧光法(ng/g)
04021	31.33	33.28
04022	30.76	32.79
04023	32.52	36.23
04024	36.71	29.59
04025	33.67	30.32
04026	37.52	40.25
04027	32.59	35.68
04028	33.48	39.25
04029	31.53	32.03
04030	35.63	40.25

## 3 结语

固态热释法测定土壤中的痕量汞, 最大的优点在于样品不需进行任何前期处理, 可直接取样进行测定, 方法简便、快速, 具有检出限低、准确、高效等优点, 适合各种条件的实验室, 尤其适用野外测量工作, 为地质找矿提供了良好的质量保证。

## 参考文献:

- [1] 卫敬生. 地球化学测汞方法应用讨论[J]. 物探与化探, 1999, 23(1): 21~27.
- [2] 范凡. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定汞[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1): 58.
- [3] 杨岳衡, 刘铁兵, 魏远超, 等. X- 荧光法和伽玛能谱法在胶东郭城金矿找矿预测中的应用[J]. 地质与勘探, 2001, 37(4): 49~52.
- [4] 卫敬生, 李荣春, 杨竹溪, 等. RG- 1D 单波长原子吸收热释测汞仪[J]. 岩矿测试, 1999, 18(3): 22~24.
- [5] 张优珍. 冷原子吸收测定植物中的痕量汞[J]. 分析测试仪器通讯, 1996, 6(1): 56~57.
- [6] 卫敬生, 李荣春, 杨竹溪, 等. RG- 1 测汞仪软件介绍[J]. 物探与化探, 2000, 24(2): 19~22.

# Determining Trace Hydrargyrum in Soil by Using Solid Heat Releasing Method

MENG Su - ling<sup>1</sup>, CHEN Ling - juan<sup>2</sup>

(1. Geological Determining Center of Metallurgy and Geological Exploration Bureau, Shandong Weifang 261021, China; 2. Central Laboratory of Zhengyuan Construction Corporation, Shandong Jinan 250014, China)

**Abstract :**According to unstable heat property of hydrargrum and using NaOH and Na<sub>2</sub>O as chemical sorbent, hydrargrum in soil is determined directly by using solid heat releasing method. The detection limit is 4.0 ng/g. As proved by first grade standard materials, the result can confirm with standard values, and the RSD value gained by 20 times determination is < 3%.

**Key words :**Solid heat releasing method; cold atom; soil; hydrargyrum