

## 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 4.0 ng/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>+</sup>3; O614.24<sup>+</sup>3

**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 °C; 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 °C 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 °C 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 °C 时, 测定结果趋于稳定, 故炉温选用 800 °C。

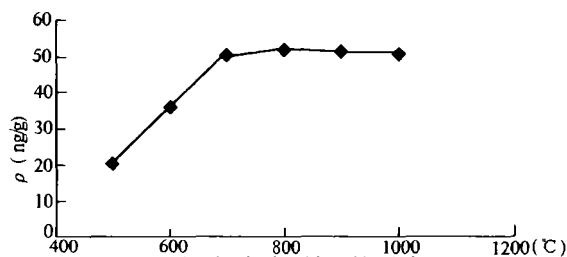


图1 温度对测量结果的影响

### 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( $\text{SO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_6$  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 ,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(50ng/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。

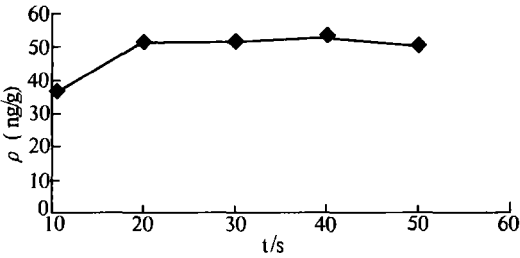


图 2 时间对测量结果的影响

2.4 载气流量的影响

实验采用炉温 800 ,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。

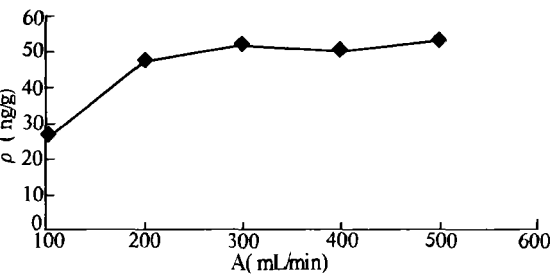


图 3 载气流量对测量结果的影响

2.5 方法检出限的测定

实验采用炉温 800 ,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	1.76	6.0	6.32
			5.79
			6.18
			7.79
2.0	1.90	8.0	8.18
			8.29
			9.55
4.0	4.23	10.0	10.63
			9.76

2.6 方法的精密度实验

实验采用炉温 800 ,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	35.39	2.25
		33.45		
		32.19		
		37.55		
		6.33		
		35.58		
		32.18		
		37.23		
		38.01		
		31.09		
GBW07303	50.00	48.65	48.99	1.39
		47.56		
		46.89		
		48.78		
		51.33		
		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 ,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 - jian<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 hydrargyrum and using NaOH and Na<sub>2</sub>O as chemical sorbent, hydrargyrum in soil is determined directly by using solid heat releasing method. The detection limit is 4.0ng/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