

WM-10 型水汞测量装置-原子荧光光谱仪 联用测定海水中痕量总汞

刘锡尧, 梁 英, 袁东星*

(厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要: 采用 WM-10 型水汞测量装置与原子荧光光谱仪联用测定海水中的痕量总汞, 海水中总汞的检测限为 3.4 ng/L 、线性范围为 $0.005 \sim 0.100 \mu\text{g/L}$ ($n=5$, $r=0.9995$); 无汞海水基底加 $0.0100 \mu\text{g/L}$ 汞标的水样, 测定平均值为 $0.0105 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 11.8% ($n=12$); 无汞海水基底加标平均回收率为 102.8% 。采用该法与 EPA 1631 方法分别测定了 12 个实际海水样, 两种方法结果的相对百分偏差为 $0.3\% \sim 17.6\%$ 。方法可应用于海水中痕量总汞的测定。

关键词: WM-10 水汞测量装置; 原子荧光; 海水; 总汞; 测定

汞是唯一常温下以液态存在的重金属, 也是蒸气压最高的重金属, 作为最有害的污染物之一, 在海洋环境中普遍存在。海洋既是源又是汇, 在全球汞循环中扮演着重要的角色。准确测定海洋环境中特别是海水中的汞, 对于监测海洋环境汞污染、评估人类活动对海洋环境的影响以及研究汞的生物地球化学循环, 有着重要的意义。

目前, 测定海水中汞的方法有冷蒸气原子吸收光谱法 (CVAAS)^[1-3]、冷蒸气原子荧光光谱法 (CVAFS)^[4]、电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS)^[5, 6]、电感耦合等离子体-发射光谱法 (ICP-AES)^[7]、X 射线荧光法 (XRF)^[8]、阳极溶出伏安法 (ASV)^[9]、中子活化法 (NA)^[10]、分子荧光法 (MF)^[11]、室温磷光法 (RP)^[12]、分光光度法等。其中, CVAAS 是最广泛使用的方法; CVAFS 是 20 世纪 80 年代以来发展较快的一种方法, 以其灵敏度高、共存元素干扰少、简单快速等优点, 被广泛应用。ICP-MS、ICP-AES、XRF 因仪器昂贵, 在一般分析实验室里应用较少, NA、ASV、MF 和 RP 等方法因灵敏度较低、抗基底干扰能力较弱, 应用范围受到限制。

但是, 用 CVAAS、CVAFS、ICP-MS、ICP-AES

等方法直接测定海水中的汞通常比较困难, 一是因为海水中的汞浓度极低, 通常为 10^{-11} mol/L 数量级, 我国海水水质标准 GB3097-1997 规定的 I 类海水总汞浓度 $\leq 50 \text{ ng/L}$ ^[13]; 二是因为海水的高盐度基底带来光谱或非光谱的干扰; 三是因为在测定过程中易引入外源性的污染和挥发、吸附损失。因此, 这些方法一般采用必要的预分离和富集手段, 如金汞齐捕集^[1]、室温离子液体萃取^[2]、冷捕集^[3]、气液分离^[4]、固相萃取^[5, 7]、共沉淀^[9]等, 以分离基底、提高灵敏度, 同时采用在线、封闭的流动系统, 以减少污染和损失。目前, EPA1631 方法^[14]是海水中总汞测定的标准方法, 它采用金汞齐捕集与冷原子荧光光谱法联用, 具有测定结果准确、灵敏度高、检测限低、基底干扰小等优点, 但操作较为复杂。

本文采用 WM-10 型水汞测量装置^[15]与原子荧光光谱仪在线联用测定海水中的痕量总汞, 如图 1 所示, 采用大体积进样量和大体积气液分离器提高灵敏度, 对该方法进行充分考察, 将方法应用于实际海水样中痕量总汞的测定, 并与 EPA 1631 方法^[14]进行比较, 建立了海水中痕量总汞的快速、简单、灵敏、准确并易于推广的方法。

* 基金项目: 国家自然科学基金(NSF20777063)和中国博士后科学基金(20080440731)项目资助

作者简介: 刘锡尧(1985-), 男, 博士研究生; E-mail: xyluixmu@xmu.edu.cn

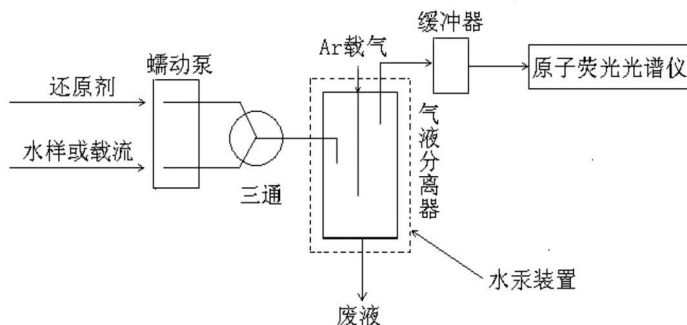


图 1 汞测量装置-原子荧光光谱仪联用系统示意图

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AF-610B 型原子荧光光谱仪和 WM-10 型汞测量装置(北京瑞利分析仪器公司)。所用容器均为玻璃制品,按 EPA 1631 方法^[14]要求清洗。

汞标准溶液(1000 $\mu\text{g/L}$); HCl 溶液(2%); KBH_4 溶液(0.01%); $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液(30%); SnCl_2 溶液(20%); KOH。BrCl 溶液:取 5.4 g KBr 溶于 500 mL HCl 中,磁力搅拌 1 h 后,缓慢加入

7.6 g KBrO_3 ,再搅拌 1 h,盖紧瓶盖保存备用。所用试剂除 HCl 为工艺超纯、KOH 为优级纯外,其余均为分析纯,水为 Millipore 超纯水(电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$)。

1.2 实验方法

取水样于 50 mL 比色管,按表 1 所示仪器测定参数和表 2 所示样品测定程序,用水汞测量装置-原子荧光仪联用系统测量荧光信号 I_F 。

表 1 仪器测定参数

负高压 /V	灯电流 /mA	信号采集 模式	读数时间 /s	Ar 气流量 /(mL/min)	原子化 方式	进样体积 /mL
270	35	峰面积	50	600	冷原子	10

表 2 样品分析程序

步骤	时间/s	流速/(mL/min)	备注
1	46	13	进样,约 10 mL
2	4	0	将进样管切换至载流
3	5	13	推送管道中的样品溶液至汞测量装置
4	52	0	载气吹扫汞测量装置中的溶液
5	8	0	汞测量装置排废液

2 结果与讨论

2.1 载流空白信号的稳定性

载流空白指不加入水样时,载流(2% HCl)和还原剂(0.01% KBH_4)按测定程序在仪器上产生的响应,相当于信号基线或空白值。样品测定时读取的 I_F 值均扣除此空白值。在 1 h 内连续测定载流空白 12 次,得载流空白信号随时间变化的曲

线,如图 2 所示。由图 2 可知,载流空白的荧光强度在 1 h 内的变化范围为 2824~3720 a. u.,变化的极差为 896 a. u.,相当于 10.9 ng/L 汞标液产生的信号。因此,在批量水样的测定过程中,为减少载流空白漂移而产生的测定误差,应尽量在短时间内完成批量水样的测定。另外,应定时校正和检查载流空白。

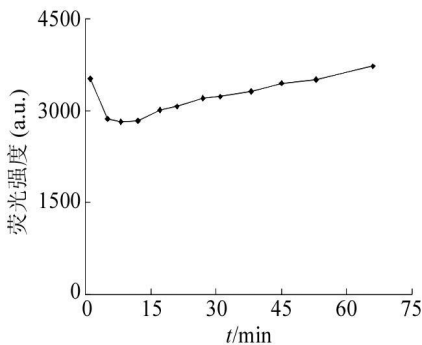


图 2 载流空白信号随测定时间的变化

2.2 超纯水工作曲线

配制超纯水标准工作曲线各溶液，分别加入 0.250 mL BrCl 溶液。进样前 5 min，分别加入 0.125 mL NH₂OH·HCl 溶液，摇匀后测定。得工作曲线的方程 $I_F(a.u.) = 81398 \times C$ ($n = 5, r = 0.9995, \mu\text{g/L}$)，其中 C 为总汞浓度。

2.3 无汞海水基底加标工作曲线

取约 700 mL 海水，加入 1.4 g KOH，溶解、摇匀。再加入 7.00 mL KBH₄ 溶液，摇匀。用高纯氮气以 400 mL/min 的流速吹扫溶液 20 min。吹扫后的溶液加入 1.39 mL 浓 HCl 以调节溶液 pH 至 8.0 左右，得无汞海水。分别取系列汞标准使用液于 50 mL 比色管中，分别加入 0.250 mL BrCl 溶液，用无汞海水定容，摇匀，得无汞海水基底加标工作曲线系列溶液。分别加 0.125 mL NH₂OH·HCl 溶液，摇匀后测定。得工作曲线的方程 $I_F(a.u.) = 83677 \times C$ ($n = 5, r = 0.9998, \mu\text{g/L}$)，其中 C 为总汞浓度。

2.4 线性范围、基底加标回收率、精密度和检测限

2.2 和 2.3 所述超纯水和无汞海水基底加标工作曲线的线性范围均为 0.005 ~ 0.100 $\mu\text{g/L}$ 。由两条工作曲线的斜率比值可知，汞在海水基底中的平均加标回收率为 102.8%。因此，可认为海水基底对本方法测定无干扰。

在无汞海水基底中加 0.0100 $\mu\text{g/L}$ 汞标，平行测定 12 次，平均值为 0.0105 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 (s) 为 1.24 ng/L，相对标准偏差为 11.8%。用 t 检验法检验测定结果与标准参考样保证值是否存在显著性差异，得 $t_{\text{计算}} = 1.396 < t_{11, 0.05(\text{单边})} = 2.201$ ，低于查表值，说明测定结果与保证值无显著性差异。

方法检测限定义为 $MDL = t_{11, 0.01(\text{单边})} \times s = 2.718 \times 1.24 \text{ ng/L} = 3.4 \text{ ng/L}$ ，可满足海水水质标准规定的 I 类海水中痕量汞的测定要求。

3 样品测定

海水样于 2007 年 11 月 11 日采自厦门西部海域，现场加入 BrCl 溶液保存，各取 50 mL 密封于消解管中，50 °C 下消解 12 h 以上，冷却后加入 0.125 mL NH₂OH·HCl 溶液，摇匀后测定。应用本实验方法，对所采集的 12 个海水样品进行测定，并与 EPA1631 方法^[14] 所测得的结果进行比较，如表 3 所示。

表 3 EPA1631 方法与本方法的结果比较

海水样 编号	总汞/(ng/L)		相对百分偏差 /%
	本方法	EPA1631 方法	
C1D	5.6	8.0	17.6
C1H	48.4	48.1	0.3
B1D	N.D	3.9	—
B1H	7.0	9.2	13.6
B2D	N.D	2.9	—
B2H	5.7	7.1	10.9
B3D	4.9	6.2	12.0
B3H	24.8	28.0	6.1
A1D	3.8	4.0	2.0
A1H	38.0	39.6	2.1
A2D	98.4	77.6	11.8
A2H	19.2	25.1	13.3

结果表明，对于实际海水样品的测定，本方法与 EPA1631 方法测得结果的相对百分偏差为 0.3% ~ 17.6%，两方法的测定结果基本吻合。EPA 1631 方法对 B1D 和 B2D 水样定量检出，但本方法未能检出或定量，是两种方法的检测限差异所致。

参考文献

- [1] Freimann Peter, Schmidt Diether. Anal Chem, 1982, 313 (3): 200
- [2] Li Zaijun, Wei Qin, Yuan Rui *et al.* Talanta, 2007, 71 (1): 68
- [3] Fitzgerald William F, Lyons W Berry, Hunt Carlton D. Anal Chem, 1974, 46(13): 1882

- [4] Yu Yong-liang, Du Zhuo, Chen Ming-li *et al.* J Anal At Spectrom, 2007, 22(7): 800
- [5] Seibert Edson Luiz, Dressler Valdeir Luiz, Pozebon Dirce *et al.* Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56B(10): 1963
- [6] Sun Yali, Sun Min. Anal Lett, 2007, 40(12): 2391
- [7] Rudner Pedro Canada, Garcia de Torres Amparo, Cano Pavon Jose M *et al.* J Anal Atom Spectrom, 1998, 13(4): 243
- [8] Koulouridakis Pavlos, Kallithrakas-Kontos Nikolaos, Gekas Vasilios. Instrum Sci Technol, 2006, 34(4): 425
- [9] Salaun Pascal, van den Berg Constant M G. Anal Chem, 2006, 78(14): 5052
- [10] Lo J M, Wei J C, Yeh S J. Anal Chem, 1977, 49(8): 1146
- [11] Vicente de la Riva B S, Costa-Fernandez J M, Pereira R *et al.* Anal Chim Acta, 2000, 419(1): 33
- [12] Vicente de la Riva B S, Costa-Fernandez J M, Jin Wei Jun *et al.* Anal Chim Acta, 2002, 455(2): 179
- [13] 中国标准出版社. 中国 GB3097-1997
- [14] U. S. EPA. U. S. EPA Method 1631, Revision E
- [15] 何 洁, 董 芳, 张锦茂. 光谱仪器与分析, 2005, 3: 19