



土壤和沉积物中汞含量测定及应用

张倩^{1,2}, 韩贵琳¹, 阳昆桦¹, 梁涛², 刘剑³, 胡越²

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101;

3. 北京市营养源研究所, 北京 100069)

摘要: 土壤和沉积物是汞的生物地球化学循环中重要的“汇”和“源”。采用 RA-915M 测汞仪固体模块的直接进样法, 建立土壤和沉积物中汞含量的一种快速测试分析方法。该方法无需对固体样品进行消解、定容等前处理操作, 具有快速、准确、分析成本低等特点。探讨该方法的检出限、精密度和加标回收率, 结果显示方法检出限为 0.132 ng/g, 相对标准偏差小于 5% ($n=5$), 加标回收率为 92.8%~106%。为进一步检验方法的可靠性, 对土壤和沉积物样品分别使用 RA-915M 测汞仪固体模块、液体模块和原子荧光光度计测试。结果显示, 固体直接进样法操作简便、可信度高, 更适合测定土壤和沉积物中汞的含量。利用该方法对洞庭湖沉积物和北京农田土壤汞含量进行研究, 研究结果与前人研究相符, 表明该方法准确、高效, 值得推广利用。

关键词: RA-915M 测汞仪; 固体直接进样法; 汞含量; 土壤; 沉积物

中图分类号: P59

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2018)11-0066-05

Determination and application of mercury in soil and sediment

ZHANG Qian^{1,2}, HAN Guilin¹, YANG Kunhua¹, LIANG Tao², LIU Jian³, HU Yue²

(1. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of Geographic

Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;

3. Beijing Institute of Nutritional Resources, Beijing 100069, China)

Abstract: Soil and sediment are important sinks and sources in the biogeochemical cycle of mercury. A rapid method for determination and analysis of mercury content in soil and sediment was established by direct injection of solid module of RA-915M mercury analyzer. The method was fast, accurate, low cost and without pre-treatment procedures including acid digestion, constant volume, etc. The detection limit, precision and the recoveries of the standard addition of this method were investigated. The result showed that the detection limit was 0.132 ng/g. The relative standard deviation (RSD) was lower than 5% ($n=5$) and the recoveries of standard addition were 92.8%-106%. To validate the reliability of this method, we compared the results with other two analytical methods including atomic fluorescence spectrometer and mercury analyzer with liquid accessory after microwave digestion, and the results show that the method is simple, reliable and more suitable for the determination of mercury in soil and sediment. The mercury content in Dongting Lake sediments and Beijing

收稿日期: 2018-02-14; 收到修改稿日期: 2018-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(41325010, 41661144029)

作者简介: 张倩(1984-), 女, 山东莱芜市人, 博士研究生, 主要从事环境地球化学研究。

通信作者: 韩贵琳(1971-), 女, 江西上饶市人, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学研究。

farmland soils was studied by this method. The results are in agreement with previous studies. It shows that this method is accurate and efficient, and it is worth popularizing and utilizing.

Keywords: RA-915M mercury analyzer; direct determination of mercury in solid; mercury content; soil; sediment

0 引 言

汞具有特殊的物理化学性质和较强的生物毒性, 受到广泛关注^[1]。自然界的汞以 0 价、+1 价和 +2 价为主, 单质汞(Hg^0)具有很强的挥发性, 易迁移到大气中并长时间滞留, 水体中的 $\text{Hg}(\text{I})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 可能被还原为单质汞(Hg^0)进入大气, 或是经过一系列反应被保存在土壤、沉积物中。无机汞进入生物链后易转化为甲基汞, 具有强烈的生物毒性, 并且沿着生物链逐渐积累富集, 如土壤中的汞很容易通过食物链转移到植物和动物体内, 在生物体中积累^[2-4], 沉积物中吸附的汞可能释放进入水体, 成为二次污染源, 对水生动植物产生毒害作用, 并可能通过生物富集作用影响到人类健康^[5-7]。因此, 作为汞的生物地球化学循环中重要的“汇”和“源”, 土壤和沉积物中的汞含量值得长期监测和评价。

常用的汞含量检测方法有氢化物发生-原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、原子吸收分光光度法等^[8-20], 但这些方法用于分析土壤和沉积物样品中的汞时, 前处理过程中消解不完全或汞的挥发容易造成分析误差, 而且大量的酸会对操作者身体造成危害和污染环境。同时, 虽然原子荧光光谱法应用较广, 但测试高汞含量的样品会导致仪器基线升高, 背景值增加, 从而影响低浓度样品测试, 需要长时间淋洗仪器系统; 电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法同样有仪器记忆效应。

近年来, 固体进样测汞仪被应用于土壤和沉积物样品中汞含量的测定^[21-24]。固体直接进样法由于不需预富集处理, 不仅不会造成测试过程中汞的损失, 而且分析成本低, 无环境污染。RA-915M 测汞仪是目前应用较多的进口固体进样测汞仪, 采用高频塞背景校正技术(ZAAS-HFM), 基于原子蒸气对 254 nm 共振发射线吸收的原理, 结合直接进样热解析技术(符合 EPA 7473 方法), 将固体样品中的汞转化为单质汞来进行分析定量。相比其他固体进样测汞仪相比, RA-915M 测汞仪在测试土壤和沉积物样品时, 不需添加试剂和使用汞标准溶液建立工作

曲线, 具有便携的特点, 同时适应室内和野外测试, 可在野外监测土壤和沉积物中的汞含量, 避免长时间的运输和保存过程造成汞的挥发和损失。

本研究利用 RA-915M 测汞仪, 建立了土壤和沉积物直接进样测汞的分析方法, 探讨了该方法的检出限、精密度和回收率。与其他测汞方法的比较表明, RA-915M 测汞仪的固体直接进样法测试结果准确可信, 总体上优于其他测试方法。对北京农田土壤和洞庭湖沉积物样品进行分析, 结果表明 RA-915M 测汞仪适合用于测试土壤、沉积物样品, 具有操作简便、快速高效的特点。

1 实验部分

1.1 仪 器

RA-915M 型测汞仪, 附加 PYRO-915 固体模块热解装置和 RP-92 液体模块(俄罗斯 LUMEX 公司); 原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司); Multiwave PRO 微波消解仪(奥地利安东帕有限公司)。

1.2 标准物质和实际样品

标准物质: GSS-2、GSS-3、GSS-4、GSS-9、GSS-11、GSS-12 土壤标准样品, GSD-1a、GSD-7a、GSD-11、GSD-12 水系沉积物标准样品, GBW 08617 汞单元元素溶液标准物质, 国家标准物质中心。

实际样品: 农田土壤采集自北京郊区, 沉积物样品为洞庭湖底泥。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

实际样品采回后, 立即在室温下风干, 研磨至 200 目, 置于玻璃瓶中待用。准确称量待测样品于石英舟中, 待用测汞仪固体模块进行测试。称量样品约 0.200 0 g 于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 6 mL 盐酸和 2 mL 硝酸, 微波消解后, 定容至 25 mL, 混合均匀, 待用原子荧光光度计和测汞仪液体模块进行测试。微波参考条件: 设备功率经 10 min 上升至 450 W, 保持 5 min, 再经 10 min 上升至 900 W, 保持 3 min。

1.3.2 检测条件

RA-915M 测汞仪固体模块: PYRO-915 固体附

件热解装置;运行模式: model1;热处理室蒸发温度: 680~740 ℃;等待仪器基线平稳,直接将石英舟插入样品池测试。

RA-915M 测汞仪液体模块: RP-92 型配件;运行模式: 多光程池模式, 气体流量: 1 L/min, 汞标准曲线浓度范围 0~10 μg/L;运行模式: 单光程池模式, 气体流量: 4 L/min, 汞标准曲线浓度范围: 0~1 000 μg/L。

原子荧光光度计: 负高压: 280 V;灯电流: 30 mA;原子化器高度: 10 mm;载气流量: 氩气 400 mL/min;屏蔽气流量: 900 mL/min;汞标准曲线浓度范围 0~10 μg/L。

1.3.3 标准工作曲线

准确称量 6 份土壤标准物质 GSS-5(汞的标准值为 (290±30) ng/g), 汞绝对含量分别为 4.03, 23.75, 43.82, 64.64, 88.36, 119.92 ng, 采用固体直接进样法建立标准曲线。最后以汞的绝对含量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线(见图 1), 相关系数为 0.999 9。

2 实验结果与讨论

2.1 方法的检出限、精密度和回收率

称量 100 mg 空白土壤重复测量 10 次, 相对标

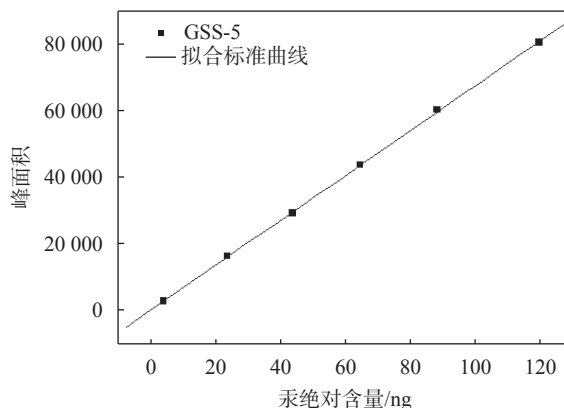


图 1 标准曲线

准偏差为 0.048, 经计算得到, RA-915M 测汞仪固体直接进样法的检出限为 0.132 ng/g; 当土壤样品质量为 50~200 mg 时, 检出限为 0.66~2.64 ng/g。

选择土壤标准物质 GSS-3, GSS-9, GSS-12 和水系沉积物标准物质 GSD-1a, GSD-11, GSD-12, 分别进行 5 次平行测试, 结果见表 1。土壤和沉积物标准样品的测量均值与标准值基本保持一致, 相对标准偏差在 1.1%~4.5%, 表明 RA-915M 测汞仪固体直接进样法精密度好、稳定性高。

表 1 方法精密度¹⁾

样品名称	样品类型	标准值/(ng·g ⁻¹)	测定均值/(ng·g ⁻¹)	相对标准偏差(RSD)/%
GSS-3	土壤标准样品	60±4	62.1	4.5
GSS-9		32±3	32.9	1.1
GSS-12		21±5	22.3	4.0
GSD-1a	水系沉积物标准样品	32±3	32.6	3.3
GSD-11		72±9	80.1	4.0
GSD-12		56±6	52.7	3.2

注: 1)测定次数 n=5。

利用 RA-915M 测汞仪固体模块, 对不同类型土壤和沉积物的实际样品进行加标回收实验, 结果如表 2 所示, 加标回收率在 91.9%~102.5% 之间, 符合实际样品的测试分析要求。

2.2 不同测试方法的对比

为进一步检验 RA-915M 测汞仪固体直接进样法的可靠性, 本文做了方法对比实验。选择 7 种不同汞含量的土壤和沉积物标准样品, 其中两份经过微波消解、定容等前处理后, 分别采用原子荧光光度计和 RA-915M 测汞仪液体模块分析, 对 3 种分析方法的测试结果进行比较。如表 3 所示, RA-915M

表 2 加标回收率

样品	样品本底值/(ng·g ⁻¹)	加标量/(ng·g ⁻¹)	实测值/(ng·g ⁻¹)	回收率/%
土壤 1	25.1	50	71.92	93.6
		100	117.1	91.9
土壤 2	48.5	50	96.61	96.2
		100	146.5	97.9
沉积物 1	50.1	50	101.3	102.5
		100	142.0	92.0
沉积物 2	62.9	50	111.5	97.2
		100	161.8	98.9

测汞仪固体模块与原子荧光光度计、RA-915M 测汞仪液体模块的测试结果接近, 均在标准值不确定范

围内, 而且相对偏差较小, 表明 RA-915M 测汞仪固体直接进样法的检测结果具有可靠性。

表 3 不同测试方法的结果¹⁾

样品	样品类型	标准值/(ng·g ⁻¹)	测汞仪固体分析模块		测汞仪液体分析模块		原子荧光光度计	
			测试值/(ng·g ⁻¹)	RSD/%	测试值/(ng·g ⁻¹)	RSD/%	测试值/(ng·g ⁻¹)	RSD/%
GSS-2	土壤标准样品	15±3	14.6	2.1	15.7	2.6	13.5	3.9
GSS-4		590±50	585	4.5	599	3.7	559	3.2
GSS-9		32±3	32.9	1.1	37.5	6.5	32.6	5.7
GSS-11		60±9	59.8	2.0	64.6	2.2	64.5	4.4
GSD-7a	水系沉积物标准样品	1 680±270	1 589	1.9	1 645	5.4	1 740	3.2
GSD-11		72±9	80.1	4.0	67.4	3.3	74.6	6.7
GSD-12		56±6	52.7	4.2	55.7	4.3	55.8	2.1

注: 1)测定次数 $n=5$ 。

在实验操作上, RA-915M 测汞仪固体直接进样法具有明显的优势。若固体样品中汞含量超出标准曲线范围, RA-915M 测汞仪本身不会受到影响, 只需要减小样品称样量, 重新检测即可。但若采用测汞仪液体模式和原子荧光光度计测试, 超出标准曲线范围的高汞含量样品可能存在一定误差。汞含量较高的样品如 GSS-4 和 GSD-7a, 经过消解前处理的待测液中汞的浓度远远超出仪器正常工作曲线范围, 需要将待测液稀释后测定, 这可能使分析结果存在一定误差。采用原子荧光光度计检测时, 汞含量较高的样品会导致仪器基线升高, 背景值增加, 影响低浓度样品测试, 需要长时间淋洗仪器系统。采用测汞仪液体模块时, 汞含量高的样品在单光程池模式下测试, 会对光程池造成污染, 采用多光程池会减少对仪器造成的影响, 但会增加测试的时间。因此, 相比而言, RA-915M 测汞仪固体直接进样法具有快速、准确、稳定等特点, 为固体样品汞含量的测定带来新的思路, 提高测试工作效率。

2.3 实际样品的检测

利用 RA-915M 测汞仪固体直接进样法对北京农田土壤和洞庭湖沉积物进行了分析测试和研究。10 个农田土壤样品采集自北京郊区土壤, 汞检测浓度 56.3~87.5 ng/g。2015 年 1 月采集洞庭湖沉积物柱状样品共 12 cm, 每 1 cm 切割成一个样品进行分析, 结果表明洞庭湖沉积物样品的汞含量范围为 49.2~103.8 ng/g, 符合相关文献报道^[24], 并且随沉积物剖面深度增加, 汞的含量呈下降的趋势, 表明洞

庭湖表层 0~5 cm 的沉积物对湖水中的汞有累积作用, 如图 2 所示。

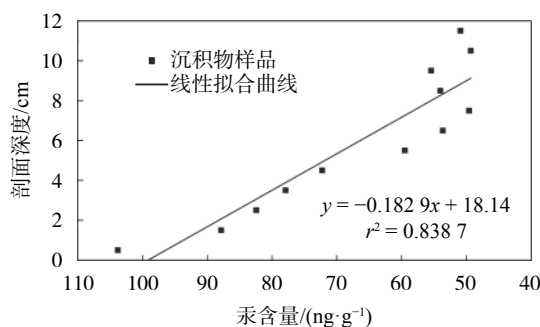


图 2 洞庭湖沉积物剖面汞含量趋势

3 结束语

本文采用 RA-915M 测汞仪固体模块, 建立一种快速、高效的土壤和沉积物中汞含量分析方法。该方法不需要消解前处理操作, 减少由于消解不完全或汞挥发而造成分析误差; 与其他仪器相比较, 在满足检出限和精密度的需求时, 仪器维护成本低, 几乎没有损耗, 操作简便; 固体进样和使用固体标准物质的方法, 便携式的外形, 使其在野外监测土壤和沉积物汞含量变化方面更具优势。RA-915M 测汞仪固体直接进样法具有检出限低、精密度和准确度高、仪器维护成本低、操作简便等优点, 在分析土壤和沉积物中汞含量时值得推广使用。

参考文献

- [1] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(Z1): 436-457.

- [2] NIU S P, GAO L M, ZHAO J J. Distribution and risk assessment of heavy metals in the Xinzhuangzi reclamation soil from the huainan coal mining area, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2015, 21(4): 900-912.
- [3] 刘鸿雁, 周俊, 朱恒亮, 等. 贵州省不同类型污染区农业土壤中汞的分布及污染评价[J]. *环境化学*, 2014, 33(4): 691-692.
- [4] YE X, XIAO W, ZHANG Y, et al. Assessment of heavy metal pollution in vegetables and relationships with soil heavy metal distribution in Zhejiang province, China[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2015, 187(6): 378.
- [5] WANG Y, YANG L, KONG L, et al. Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China[J]. *Catena*, 2015, 125(2): 200-205.
- [6] MALCZYK E A, BRANFIREUN B A. Mercury in sediment, water, and fish in a managed tropical wetland-lake ecosystem[J]. *Science of the Total Environment*, 2015(524): 260-268.
- [7] 曹霏霏, 杨丽原, 庞绪贵, 等. 山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(5): 1615-1621.
- [8] 苏明跃, 陈广志, 王晶, 等. 水浴消解-顺序注射-氢化物发生原子荧光光谱法测定铁矿石中砷和汞[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 210-213.
- [9] 吕悦. 原子荧光光谱法对土壤中汞的测定[J]. *农业与技术*, 2015, 35(6): 5.
- [10] 赵小学, 赵宗生, 王玲玲. 水中汞的电感耦合等离子体-质谱法测定[J]. *中国测试*, 2013, 39(6): 50-52.
- [11] DRESSLER V L, SANTOS C M M, ANTES F G, et al. Total mercury, inorganic mercury and methyl mercury determination in red wine[J]. *Food Analytical Methods*, 2012, 5(3): 505-511.
- [12] QIU G, FENG X, WANG S, et al. Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmuchang, Guizhou, southwestern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368(1): 56-68.
- [13] 陈贺海, 鲍惠君, 付冉冉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中铬砷镉汞铅[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 234-240.
- [14] MOLISANI M, ROCHA R, MACHADO W, et al. Mercury contents in aquatic macrophytes from two reservoirs in the Paraíba do Sul: Guandu river system, SE Brazil[J]. *Brazilian Journal of Biology*, 2006, 66(1): 101-107.
- [15] KARA D. Separation and removal of mercury(ii) from water samples using (acetylacetone)-2-thiol-phenyleneimine immobilized on anion-exchange resin prior to determination by cold vapor inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *Analytical Letters*, 2005, 38(13): 2217-2230.
- [16] 贺攀红, 吴领军, 杨珍, 等. 氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中痕量砷铋铊汞[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(2): 240-243.
- [17] FRENTIU T, BUTACIU S, PONTA M, et al. Determination of total mercury in fish tissue using a low-cost cold vapor capacitively coupled plasma microtorch optical emission microspectrometer: comparison with direct mercury determination by thermal decomposition atomic absorption spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2015, 8(3): 643-648.
- [18] ADLNASAB L, EBRAHIMZADEH H, ASGHARINEZHAD A A, et al. A preconcentration procedure for determination of ultra-trace mercury (ii) in environmental samples employing continuous-flow cold vapor atomic absorption spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 7(3): 616-628.
- [19] ORESTE E Q, JESUS A D, OLIVEIRA R M D, et al. New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS[J]. *Microchemical Journal*, 2013, 109(3): 5-9.
- [20] 祖文川, 汪雨, 武彦文, 等. 电化学氢化物发生技术在原子光谱分析领域的应用进展[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 168-177.
- [21] 刘少玉. RA-915~+型测汞仪快速测定土壤中的总汞[J]. *环境与可持续发展*, 2014, 39(6): 207-209.
- [22] 杨晓红, 张榆霞, 王燕, 等. RA-915M 测汞仪直接测定土壤和沉积物中总汞[J]. *环境科学导刊*, 2016, 35(4): 95-99.
- [23] 马超, 贺承启, 尤斌. RA-915M 测汞仪测定土壤样品中的总汞[J]. *干旱环境监测*, 2015, 29(2): 66-69.
- [24] 祝云龙, 姜加虎, 孙占东, 等. 洞庭湖沉积物中重金属污染特征与评价[J]. *湖泊科学*, 2008, 20(4): 477-485.

(编辑:商丹丹)