

# 便携式原子吸收测汞仪对气态汞的监测方法

陆家骊, 吴福全, 卢仁杰, 梁柱  
(苏州市环境监测中心, 江苏 苏州 215000)

**摘要:**研究和比较便携式原子吸收测汞仪测定气态汞的两种方法,即富集法和直读法。结果显示,富集法在一定范围内具有较好的线性相关性, $R^2 > 0.996$ ,当采气体积为12 L时,检出限为5 ng/m<sup>3</sup>,对于高浓度和低浓度气态汞的测定均有较好的稳定性,当气态汞浓度较低时可延长取样时间,增加采样体积,但测定时间较长,适合测定环境空气中的低浓度气态汞。直读法的检出限为0.89 μg/m<sup>3</sup>,且在测定高浓度含汞废气时,表现出较好的稳定性,同时可在持续排放气态汞条件下进行连续测定并读数,适合测定固定污染源排气中的气态汞。

**关键词:**气态汞;便携式测汞仪;原子吸收法

中图分类号:X831

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2015)06-0000-00

## Research on Gaseous Mercury Monitoring Methods Using a Portable Atomic Absorption Mercury Analyzer

LU Jia-liu, WU Fu-quan, LU Ren-jie, LIANG Zhu  
(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215000, China)

**Abstract:** Two methods, i. e., the enrichment method and the direct-reading method, both of which used a portable atomic absorption mercury analyzer, were studied and compared for monitoring of gaseous mercury. The results showed that the enrichment method had a good linearity within a defined range, with  $R^2 > 0.996$ . The detection limit of gaseous mercury in the air was 5 ng/m<sup>3</sup> when the sampling volume was 12 L. The enrichment method showed good stability in determining both high and low concentrations of gaseous mercury. When the mercury concentration was low, the sampling time and volume could be extended. However, the analytical time became longer. It was appropriate for the determination of gaseous mercury at low level in the ambient air. The detection limit of the direct-reading method was 0.89 μg/m<sup>3</sup>, and this method showed better stability in determining high concentrations of mercury in industrial waste gas. The direct-reading method could be used for continuous determination of gaseous mercury in the process of continuous discharge. Therefore, this method was suitable for determining gaseous mercury from stationary pollution sources.

**Key words:** Gaseous mercury; Portable mercury analyzer; Atomic absorption

汞是一种重要的环境污染物,在生物体作用下可转化为甲基汞,并可沿生物链富集,对生物及人类产生极大危害<sup>[1-3]</sup>。目前,气态汞的测定方法有巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法<sup>[4]</sup>、金汞齐富集-原子吸收法<sup>[5]</sup>、高锰酸钾溶液吸收-冷原子吸收光谱法/原子荧光光谱法/双硫脲分光光度法等<sup>[6-9]</sup>。以上方法均为现场采样、实验室分析的方法。其中,双硫脲法操作繁琐、重现性差、需用到有毒试剂;冷原子吸收法和氰化物发生-原子荧光法具有较好的灵敏度、重现性及准确度,但操作繁琐、干扰因素较多。现采用便携式原子吸收测汞仪测定气态汞,并对其测定气态汞的两种方法(富集

法和直读法)进行比较。

### 1 实验部分

#### 1.1 方法原理

##### 1.1.1 富集法

在常温下,汞原子会被纯金吸附形成金汞剂,而在高温下,汞原子重新被释放,并形成汞蒸气<sup>[5]</sup>。根据此原理,如图1气路1将待测气体通过已充填金丝的石英管,气体中的汞被金丝捕集,然

收稿日期:2015-06-23;修订日期:2015-07-30

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1108)

作者简介:陆家骊(1983—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

后将充填有金丝的已吸附汞的石英管加热至汞被释放,汞蒸气进入仪器的原子吸收池后显示测量结果。在一定条件下,仪器信号值与气态汞的质量呈正比关系,如式(1)。

$$I = km$$
 (1)

式中: $I$ ——仪器信号值; $k$ ——参数; $m$ ——气态汞的质量,ng。

1.1.2 直读法

如图1气路2将待测气体通过三通阀绕过纯金富集管,直接进入仪器的原子吸收池后显示测量结果。数据包括气态元素汞的实测质量浓度 $\rho$ 及仪器原子吸收能量 $N$ ,实测质量浓度与原子吸收能量符合公式(2)。

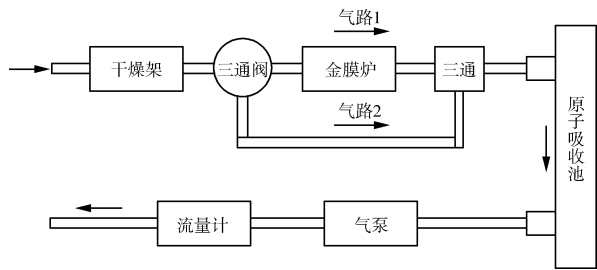


图1 便携式原子吸收测汞仪气路系统

$$\rho = k(\log N_0 - \log N_1)$$
 (2)

式中: $\rho$ ——气态元素汞的浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $k$ ——

常数; $N_0$ ——初始原子吸收能量值, $N_1$ ——测定含汞气体后原子吸收能量值。

1.1.3 标准汞源

标准汞源为含有液态汞的特殊密闭容器,液态汞于一定温度下在密闭容器内挥发出相应饱和蒸气浓度的气态元素汞,容器内气态元素汞饱和蒸气浓度与环境温度的关系见图2。

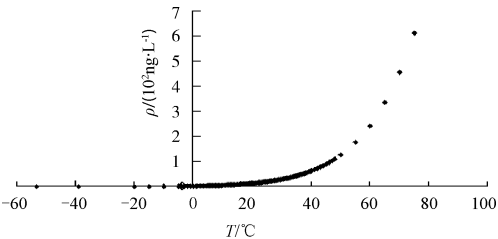


图2 饱和汞蒸气浓度与温度关系

1.2 主要仪器设备

QM201G 便携式原子吸收测汞仪、标准汞源和 QMG-6-6 汞渗透管,购自苏州市青安仪器有限公司;微量注射器(200  $\mu\text{L}$  及 2.5 mL 规格);HH-1水浴锅;U型玻璃管;气泵;1.0 L/min 流量计等。

1.3 测定条件

富集法、直读法的测定条件参考表1。

表1 便携式测汞仪测量参数

| 方法  | 取样时间/min | 取样流量/(L · min <sup>-1</sup> ) | 取样体积/L | 分析时间/min | 清洗时间/min |
|-----|----------|-------------------------------|--------|----------|----------|
| 富集法 | 2        | 0.8                           | 1.6    | 4        | 6        |
| 直读法 | 连续       | 1.0                           |        | 0.25     |          |

富集法为间断分析,完成一次测样需12 min;若气体中汞浓度较低时,可延长取样时间,增加采样体积。直读法为连续进样,每0.25 min读取一次数据。

2 结果与讨论

2.1 富集法

2.1.1 标准曲线

根据1.1.1方法原理,分别在18和20℃抽取不同体积的饱和汞蒸气进行测定,记录不同进样质量及对应的仪器信号值,绘制标准曲线见图3(a)(b)。由图3可见,两条标准曲线的相关系数 $R^2$ 分别为0.9983和0.9966,仪器信号值与进样质量基本呈正比关系。因此,在绘制标曲时,将汞源置于恒温条件下,可绘制出合格的标准曲线。

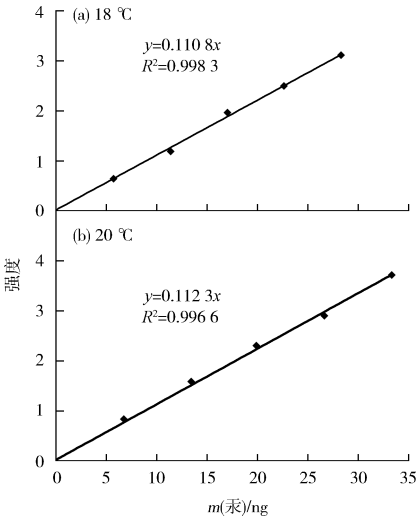


图3 富集法标准曲线

2.1.2 检出限、最低检出浓度

取 10 μL 汞蒸气连续测定 7 次,以测试结果标准偏差的 3.143 倍确定其检出限,4 倍检出限为最低检出浓度<sup>[10]</sup>。该法检出限为 0.06 ng,最低检出质量为 0.24 ng。当采气体积为 12 L 时,则空气中汞的检出限为 5 ng/m<sup>3</sup><sup>[11]</sup>。

2.1.3 精密度

将标准汞源置于 20 ℃ 环境温度中,分别抽取汞质量为 5.6 和 19.92 ng 的饱和汞蒸气,连续测定 10 次,结果见图 4(a)(b)。计算其测定结果的相对标准偏差分别为 5.43% 和 1.98%,说明该仪器使用富集法检测气体中高、低浓度的汞含量均表现出较好的稳定性。

2.2 直读法

2.2.1 求解参数  $k$  值

根据 1.1.2 方法原理,按图 5 连接装置,将含

有汞渗透管的 U 型玻璃管置于水浴锅中,U 型玻璃管连续排出含有元素汞的气体,气体进入便携式测汞仪,通过直读法进行测定。

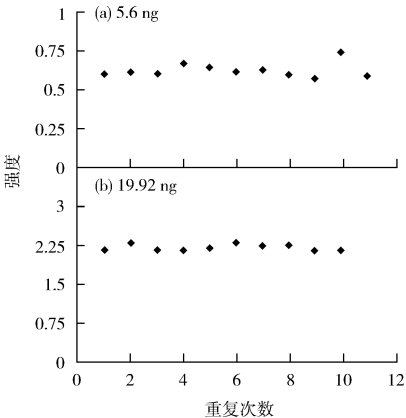


图 4 富集法精密度试验结果

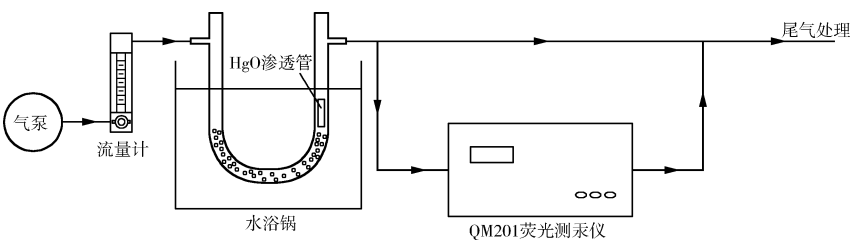


图 5 连续汞源装置

对不同水浴温度下产生的气态元素汞进行测定,根据式(2),由实测  $\rho$ (汞)、仪器信号值  $N_0$ 、 $N_1$ ,计算得出一组  $k$  值,结果见图 6。由图 6 可见,水浴温度在 25 ℃ 以下时, $k$  值在 1 400 ~ 1 600 之间波动;当水浴温度逐渐增大时, $k$  值趋于稳定,计算得  $k$  值为常数 1 400。

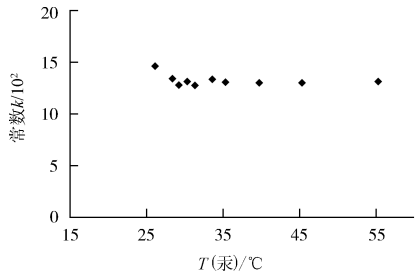


图 6 直读法  $k$  值计算

2.2.2 实测浓度与水浴温度的关系

对不同水浴温度下产生的气态元素汞进行测定,汞源温度与实测汞浓度的关系见图 7,  $R^2$  为 0.998 8。实验表明,在 25 ℃ 以下,汞源释放出来的汞蒸气浓度较低;随着水浴温度的升高,汞源释放出来的汞蒸气浓度快速增加。对比图 2 和图 7,实测汞浓度和饱和汞蒸气浓度与环境温度的关系相似,表明汞对温度敏感。

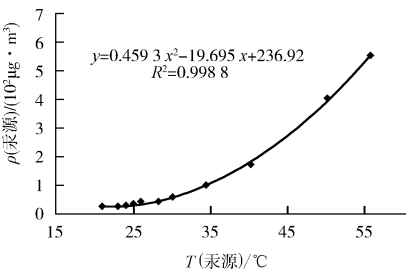


图 7 水浴温度与实测  $\rho$ (汞) 的关系

2.2.3 检出限、最低检出浓度

取 10 μL 汞蒸气连续测定 7 次,以测试结果标准偏差的 3.143 倍确定其检出限,4 倍检出限为最低检出浓度<sup>[10]</sup>。该法检出限为 0.89 μg/m<sup>3</sup>,最低检出浓度为 3.56 μg/m<sup>3</sup>。

3 结语

(1)富集法对于高、低浓度气态汞的测定均有较好的稳定性,当气态汞浓度较低时,可延长取样时间,增加采样体积,但测定时间较长,适合测定环境空气中的低浓度气态汞。

(2)直读法在测定高浓度含汞废气时,表现出较好的稳定性,同时可在持续排放气态汞条件下进行连续测定并读数,适合测定固定污染源排气中的气态汞。

[参考文献]

[1] PONGPRUEKSA P, LIN C J, LINDBERG S E. Scientific uncertainties in atmospheric mercury models Ⅲ: Boundary and initial conditions, model grid resolution, and Hg (Ⅱ) reduction mechanism[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(8): 1828-1845.

[2] DASTOOR A P, DAVIGNON D, THEYS N, et al. Modeling

dynamic exchange of gaseous elemental mercury at polar sunrise [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14): 5183-5188.

[3] 朱云,王书肖,CHE J L,等. 大气汞污染模拟研究进展及控制策略优化方法[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1851-1856.

[4] 环境保护部. HJ 542-2009 环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法(暂行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[5] 中华人民共和国卫生部. GB 8914-88 居住区大气中汞卫生标准检验方法 金汞齐富集-原子吸收法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.

[6] 蔡同锋. 燃煤电厂烟气中汞处理技术及监测方法探讨[J]. 科技资讯, 2012, (11): 99,101.

[7] YEBRA M C, BOLLAIN M H. A simple indirect automatic method to determine total iodine in milk products by flame atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2010, 82(2): 828-833.

[8] 李松,黎国兰. 双硫脲分光光度法测定空气中汞的改进[J]. 光谱实验室, 2005, 22(6): 1280-1283.

[9] 周烨,宋红兵. 适用于中国燃煤电厂的汞监测及排放控制技术[J]. 环境工程, 2013, 31(5): 143-146.

[10] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[11] 梁柱,吴福全,陆家骝,等. 环境空气中汞的直接测定方法研究与应用[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 27-29.