

XG-7Z 塞曼测汞仪介绍及痕量汞的分析方法

魏建山, 窦智, 邓艳龙, 张勤

(中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要:汞蒸气及其化合物在地质构造、金属矿床、污染源及古墓和古遗址等处相对富集形成汞气晕, 利用汞的特性, 进行汞量测量, 开展地质构造、矿产勘查、污染源的圈定等方面的研究, 使其在工农业生产中得到更广泛的应用。笔者对方法、仪器原理进行简单的介绍, 并详细讨论各种样品中痕量微量汞含量测试方法及应用效果。针对汞分析前处理操作繁琐、重现性差的问题, 提出了直接测汞法测定固体粉末样品中汞, 该法样品无须进行处理, 含汞废气经吸收剂无害化处理后排放。分析速度快, 准确度高, 且不需任何化学试剂, 对人体无伤害。

关键词:塞曼效应; 抗干扰、温漂补偿; 地球化学勘查; 热释汞

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2014)02-0385-08

汞(即水银)及其主要矿物辰砂是人类最早认识并加以利用的元素和矿物之一, 它在地壳中是普遍存在的。辰砂的应用是在人类对自然做斗争还没有科学概念的史前时期开始的。我国的仰韶文化层(距今 5 000~7 000 年)和龙山文化(4 000~4 500 年)有涂朱的遗物。从殷商开始朱砂被用作颜料和染料。随着近代科学技术的发展, 进一步发现汞蒸气及其化合物在地质构造(如: 断层、断裂带、接触带等), 金属矿床, 污染源及古墓和古遗址等处相对富集形成汞气晕, 利用汞的特性, 进行汞量测量, 开展地质构造、矿产勘查、污染源的圈定等方面的研究, 使其在工农业生产中得到更广泛的应用。

汞的地球化学勘查是寻找隐伏矿藏的一种有效手段, 以汞作为找矿标志的矿产有 20 余种, 其中包括: Hg、Au、U、Ag、Cu、Pb、Zn、Mo、As、Sb、Bi、Te、Sn、Fe、B、Ba、Cd、Ni、Ti、Sr、Pd、Pt、地热、煤、石油和天然气等。此外汞测量还在生态环境地球化学调查、地质灾害调查、城市活动断层评价和监测、地震预测预报、地热勘查、水文地质和工程地质考古等领域的应用有显著效果。

2002 年在地质调查项目支持下中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所成功开发出 XG-7Z 塞曼原子吸收测汞仪测汞仪, 主要用于测定化探样品中的痕量微量汞, 也适用于其他领域微量、痕量汞的分析。该仪器具有以下特点: 校正背景干扰、稳定性好; 灵敏度高、检出限低、量程宽; 具有峰值、积分

两种测量方式; 操作简便, 快速; 多种热解方法可满足不同样品测试。

笔者对仪器原理进行了介绍, 并讨论各种样品中痕量微量汞的测试方法及应用效果。针对汞分析前处理操作繁琐、重现性差的问题, 笔者提出了直接测汞法测定固体粉末样品中的汞, 该法基于冷原子吸收法测定汞的原理, 样品无须进行处理。

1 塞曼测汞仪仪器原理及结构介绍

研制 XG-7Z 型塞曼原子吸收测汞仪的目的是为了满足化探工作的需要。与目前使用的其他仪器相比, 该仪器有如下优点: 根据化探工作需要设计开发, 能对岩石、土壤、水系沉积物、壤中气、大气和水中的超痕量汞进行直接测定, 功能好应用灵活、操作方便。

1.1 原理

根据基态汞原子对汞灯的特征谱线选择吸收的冷蒸汽原子吸收原理工作。

1.1.1 双波长产生

利用横向塞曼效应, 将汞灯辐射的 253.7 nm 谱线分裂而产生的 π 和 σ 的两个谱线分别作为分析和参考波长, 应用光的检偏技术, 把它们在时间域上分开。在实际使用中可利用该方法克服样品中的少量硫化物和有机物的干扰。当硫化物和有机物较多时, 采用金丝捕汞管预富集克服, 并配以其他方法验证。

采用塞曼效应将辐射源置于恒定的强磁场中,而分裂出吸收波长(π 光)和参比波长(σ 光),再利用光的检偏技术,在时间域上将两种波长的光分离出来。

本仪器塞曼效应的原理是,当在汞灯上施加以恒定的磁场时,由于发光原子内的电子运动发生微弱的变化,产生了光谱分裂现象。从平行于磁场方向观察时,因光的前进方向与磁场方向一致,而且光具有横波特性,因而 π 消失,只能观测到圆偏振的 σ^- 和 σ^+ 组分光。以垂直磁场方向观测特征辐射时,可观测两种现象:其一,光线中不仅有特征辐射线(λ_0 ,也称作 π 组分),而且在其两侧出现两条分裂线($\lambda_0 \pm \Delta\lambda$,统称 σ 组分);其二, π 组分和 σ 组分能量相等,同时都具有线偏振特性,其方向是 π 组分与外磁场平行, σ 组分与外磁场垂直。实验表明当磁场强度大于某一值时 σ 组分完全移出吸收轮廓。

利用塞曼效应的原理,在特制的微型汞灯上对仪器施加恒定磁场,从垂直于磁场方向接收汞灯的特征辐射。其中的 π 组分作为吸收波长($\lambda_\pi = \lambda_0 = 253.65 \text{ nm}$), σ 组分作为参比波长($\lambda_\sigma = \lambda_0 \pm \Delta\lambda = 253.65 \pm 0.006 \text{ nm}$);利用 π 组分和 σ 组分的线偏振性和旋转的检偏器,将发自汞灯的一束光在时间域上分离成为 π 和 σ 两束光线。

按上述原理获得的双波长双光束与通常的双灯—双光路—双检测器装置获得的双波长双光束相比较具有如下优点:①信号波长和参考波长之间的波长差小(差值仅为 0.006 nm),故具有较强的校正背景能力;②便于在简单光通路上实现双波长光的比较测量;可以克服以往双光路中光学、机械件的不一致性和强度不一致性等难于克服的缺点。

1.1.2 抗背景干扰原理

抗背景干扰原理是利用吸收光和参比光的比较测量,消除样品分析过程中共存物产生的分子吸收和光的散射对吸收光束造成的影响,使分析的结果真实反应汞的含量。

信号光(π)和参考光(σ)通过均匀吸收介质后,其强度与介质浓度之间的关系为:

$$I_\pi = I_{\pi 0} \exp(-k_\pi c_{\text{Hg}} L - k'_\pi c_{\text{Bg}} L), \quad (1)$$

$$I_\sigma = I_{\sigma 0} \exp(-k_\sigma c_{\text{Hg}} L - k'_\sigma c_{\text{Bg}} L). \quad (2)$$

式(1)和(2)中, I_π 和 I_σ 分别为通过吸收介质后的 π 光和 σ 光的剩余光强度; $I_{\pi 0}$ 和 $I_{\sigma 0}$ 分别为 π 光和 σ 光的原始光强度; k_π 和 k'_π 分别为汞原子和背景分子对光的吸收系数; k_σ 和 k'_σ 分别为汞原子和背景分子对光的吸收系数; c_{Hg} 和 c_{Bg} 分别为汞原子和背景

分子在吸收室中的浓度; L 为吸收介质长度(即吸收室长度)。

将式(1)和式(2)分别取自然对数,并以后者减前者,可得

$$\ln I_\sigma - \ln I_\pi = \ln I_{\sigma 0} - k_\sigma c_{\text{Hg}} L - k'_\pi c_{\text{Bg}} L - \ln I_{\pi 0} + k_\pi c_{\text{Hg}} L + k'_\pi c_{\text{Bg}} L. \quad (3)$$

在式(3)中由塞曼分裂原理可知, $I_{\pi 0} = I_{\sigma 0}$, π 光和 σ 光之间的波长差极小($\Delta\lambda = 0.006 \text{ nm}$),因此,可以认为 $k'_\pi = k'_\sigma$ 。在汞灯上施加的磁场强度足够大时($\geq 15 \text{ 000}$ 高斯), σ 光的波长位移到汞的吸收线轮廓之外,因而汞原子对 σ 光的吸收可以略而不计,即 $k_\sigma = 0$ 。因此,式(3)可简写成

$$\ln \frac{I_\sigma}{I_\pi} = k_\pi c_{\text{Hg}} L. \quad (4)$$

式(4)中, L 是常数, k_π 也是常数(针对汞原子是一定的吸收系数)。又令 $\gamma = (1/2.3)k_\pi L$,则吸光度由

$$A_l = \lg(I_\sigma/I_\pi) = \gamma c_{\text{Hg}} \quad (5)$$

表明,在一定浓度范围内,所测定的 A_l 值与吸收室中的瞬时浓度 c_{Hg} 成正比,而与背景浓度无关。

1.1.3 校正吸光度温漂的原理

在原子吸收型汞分析仪器中吸光度的漂移程度是评价仪器重要指标之一。吸光度产生漂移的主要原因是汞灯的特征辐射强度受环境温度的变化而改变。

以往的塞曼测汞仪吸光度漂移令人不能满意,是因为汞灯是自吸收导致,分析式(5)可知:由于 σ 光移出了吸收轮廓,当环境温度升高时, σ 光和 π 光同时增加,但是只有 π 光产生自吸收,所以当 $c_{\text{Hg}} = 0$ 时, $A_l < 0$,负向漂移,温度降低时, $A_l > 0$ 正向漂移。为此在光路中增加一支参比道检测器(R),并加入相应的电路。 A_l 的最终表达式为

$$A_l = K_0 \frac{kT}{Q} \lg \frac{U_{S\sigma}/U_{S\pi}}{U_{R\sigma}/U_{R\pi}}. \quad (6)$$

式中, K_0 为总放大倍数; k 为波尔兹曼常数; $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^\circ$; T 是绝对温度; Q 是电子电荷量 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; $2.3K_0kT/Q$ 为常数; $U_{S\sigma}$ 、 $U_{S\pi}$ 分别是用电压表示的信号道(S), σ 光和 π 光辐射强度; $U_{R\sigma}$ 、 $U_{R\pi}$ 分别是用电压倍数的参考道(R) σ 光和 π 光辐射强度。这样,在仪器采用单一光源时无论温度环境如何变化,式(6)中的对数项在 $c_{\text{Hg}} = 0$ 时分子和分母的比值始终接近1,即 $A_l \approx 0$,无漂移。

1.2 结构

XG-7Z型塞曼原子吸收测汞仪由主机和辅助单元构成。仪器主机主要由光源、光路、电路、时序控制系统、炉温控制系统和计算机数据采集单元组成。

1.2.1 光路结构

根据以上所述的原理, 本仪器的光路采用单灯—单吸收室—双检测器式的结构, 并把它们排列在一个简单的 T 型光路上(图 1)。光路主要由: 塞曼光源、格兰—泰勒棱镜、半透半反平面镜、吸收室和光电倍增管等构成。

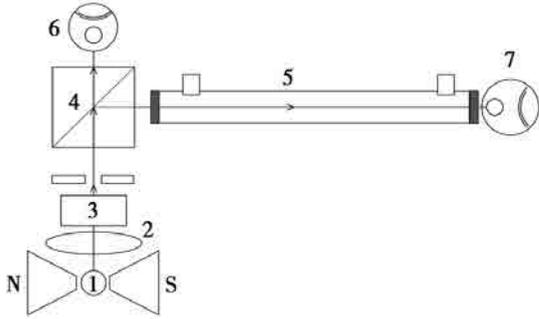


图 1 塞曼测汞仪光路示意

光路工作如下: 置于永久磁铁 (1) 工作间隙里的无极放电汞灯 (2) 辐射出来的既有偏振方向不同又有波长差异的 σ 光和 π 光, 经准直透镜 (3) 变为平行光束。此光束通过旋转偏振器 (4) 时被分别调制成交替出现的 σ 光和 π 光的光脉冲信号。经过半透明反射镜 (7) 分为测量和参比两部分。参比信号直接射到参比检测器 (R, 8) 上, 监控光强变化, 用于测量的光束通过对吸收室 (9) 后照射于测量检测器 (S, 10) 测量吸收室内汞的浓度。R 和 S 通道输出的电信号分别送至各自的放大、解调电路进行信号处理。

考虑到既能分析含量极低的捕汞管样品, 又能分析含汞量较高的岩石、土壤样品, 设计了大、小两种吸收室, 其尺寸分别为 $\varnothing 20 \text{ mm} \times 330 \text{ mm}$ 与 $\varnothing 6 \text{ mm} \times 330 \text{ mm}$ 。并在机械结构上设计成便于互换和拆洗。

1.2.2 气路

气路是指待测样品汞蒸气从吸入到吸收室中被测定之后到排放的通路。组成如图 2 所示由吸收室 (2)、流量计 (3)、气泵 (4), 将待测样品置于石英舟中, 推入热解炉中的石英管内, 热解产生的汞蒸气

以空气为载气吸入到吸收室中被测定之后, 经汞阱净化排放。

本气路中, 用薄膜泵吸入载气, 流量阀调节流量, 转子流量计指示流量, 泵由微电机带动, 汞阱内装入 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ 镀银的铜丝 (或填入活性炭颗粒)。气路各部件, 除热解炉和石英管外, 均装在仪器主体内。

1.2.3 电路

电路由峰值及积分测量、放大与对数、高压控制与发生、时序控制及灯源组成 (图 3), 其中核心是放大与对数电路。

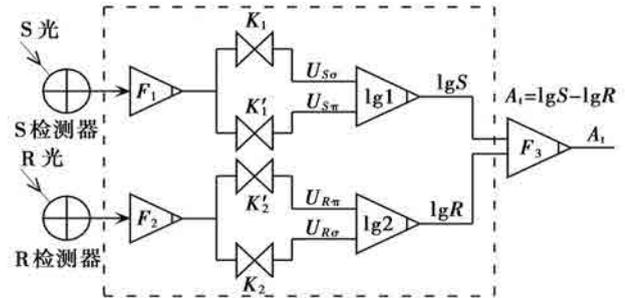


图 3 塞曼测汞仪测量电路示意

1.2.4 计算机工作站系统

计算机工作站系统由数据采集接口和计算机构成: 其中数据采集接口完成各种参数的变换任务, 计算机进行数据的分析和存储工作。在数据采集接口中采用汇编语言编制采集程序; 计算机中采用 LabVIEW 虚拟仪器技术编制数据采集、数据管理和数据报表等程序。

1.3 特点

现阶段测汞仪市场上有 4 类: 金膜测汞仪、冷原子吸收测汞仪、冷原子荧光测汞仪、塞曼测汞仪。性能对比如表 1。

表 1 几种测汞仪性能对比

仪器种类	金膜电阻式	原子荧光	原子吸收型	
			单光束	塞曼型
代表仪器	JM-3	XGY-1011A	XG-3,4	XG-7Z
检出限	质量	良好	良好	良好
	浓度	差	良好	良好
稳定性	质量	一般	一般	良好
	体积	良好	差	良好
抗干扰能力	差	一般	差	良好
积分测量	良好	良好	良好	良好
微分测量	差	良好	良好	良好
浓度直读	差	良好	良好	良好
线性范围	一般	良好	良好	良好

塞曼仪器特点: ①仪器采用塞曼效应和光偏振技术克服干扰; ②应用冷原子吸收原理; ③具有在一定范围内校正干扰的能力; ④仪器的稳定性较好、灵

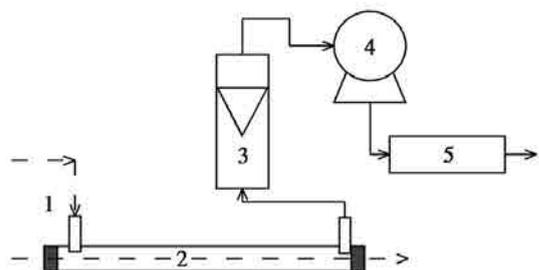


图 2 塞曼测汞仪气路示意

灵敏度较高,量程范围宽;⑤操作简单易于掌握。XG-7Z 仪器现在广泛使用在地矿、有色、冶金、地震预报和环保检测等领域。

仪器性能指标:检出限 ≤ 0.005 ng 汞;灵敏度 ≤ 0.05 ng 汞;精密度(RDS) $\leq 3\%$;抗干扰能力 > 2.0 A;线性范围,峰值(A_p)测量时,0.01~60 ng 汞,积分(A_s)测量时,0.1~1 000 ng 汞;基线稳定度 ≤ 0.004 A/h。仪器工作场所须具备 2 kW 以上的 220 V 工频交流电。

2 土壤、岩石和水系沉积物样品中汞的测试

由于本仪器采用了塞曼效应的原理设计制造,因此在测定样品汞量时可以在很大程度上克服 SO_2 、 CO_2 、水汽、某些有机蒸汽和少量微尘等的干扰,因此,岩石、土壤、水系沉积物等地质样品在进行汞的测试时可以采用直接热释法分离样品中的汞,然后用载气将汞带入具有抗干扰能力的 XG-7Z 仪器直接进行测量。

固体样品进行热释法进行汞量分析的原理是利用汞的热不稳定性,使用热解炉加热样品。根据测试样品和目的的不同,调节相应的热解温度和预热时间,产生的汞蒸气在空气运载下进入吸收管,采用冷原子吸收方式进行分析。

2.1 样品准备

地质样品汞量测量工作分为采样、加工、测试、数据处理的步骤。

2.1.1 野外采样工作

野外采集的地质样品分为土壤、岩石和水系沉积物。

(1)土壤样品采集方法。土壤中汞的含量与土壤采样层位有关,一般情况应该采集 B、C 层,样品不能采集 A 层土壤。取样深度为 40 cm 以下,取样量 200 g,采集的土壤样品应放于塑料袋中。

(2)岩石和水系沉积物样品采集方法。岩石、水系沉积物样品的采集同其他化探方法一样,采集原样 200 g。

2.1.2 样品加工与存放

将经过混匀、缩分、风干、过筛除去杂质的地质样品放入行星式球磨机中,使用 300 转/min 研磨样品 5~10 min,在充分混匀样品的同时将样品的粒度达到 100~160 目分出 5~10 g 装入带盖的样品瓶中备用。

因汞易挥发,加工前样品的干燥处理要禁止烘干和暴晒,应放置在阴凉处晾干,温度应在 60 °C 以下,研磨温度尽量低,以免样品温度过高使吸附汞和

低温汞损失。

原样、待测样品在存放、采集、加工整个过程中应严格禁止与高汞物质存放在一处,并且避免样品间相互污染。

2.2 仪器标定和标准测量工作

制作饱和汞蒸气瓶、准备国家一级地球化学标准物质和精度为 1/1 万的精密分析天平。测试任何样品之前需进行仪器标定、标准物质测定和绘制标准测试曲线等工作。

汞含量测试的第一步是进行仪器准备工作:打开仪器、在面板上设定炉温为 800 °C 或因测量样品设定所需炉温;载气流量调整为 800 mL/min,仪器预热 30 min 可开始测试工作。

2.2.1 仪器标定

在仪器预热完成后将仪器载气调整到 200 mL/min。

(1)用注射器或微量进样器分别抽取,0.1、0.2、0.4、0.8、1.6、3.2、6.4、... ng 饱和汞蒸气分别注入准备好的金丝捕汞管中富集。

(2)富集好的捕汞管标准汞系列,由硅胶管与仪器进气口相连接(硅胶管应尽量短),插入热释炉中,使金丝部位处于热释炉的中央区,立即触动启动键,延时 30 s 后,读取 A_p 或 A_l (表 2)。

表 2 仪器标定数据

饱和汞蒸气		汞的绝对量 ng	吸光度	饱和汞蒸气		汞的绝对量 ng	吸光度
μL				μL			
0		0.00	20	80	0.97	1310	
5		0.06	87	100	1.21	1542	
10		0.12	178	150	1.82	2307	
20		0.24	354	200	2.42	2979	
40		0.48	710	250	3.03	3704	
60		0.73	1015	500	6.06	7350	

(3)以汞量为横坐标,以测得 A_p 或 A_l 的值为纵坐标,绘制标准工作曲线。曲线主要用于检测仪器的性能和分析一些需要富集测试的特殊样品。经过数据整理和计算得到汞量计算公式

$$y_i = 0.0008x_i - 0.0639, \quad (7)$$

其中, y_i 为被测试样汞量, x_i 为实测吸光度值。标定曲线如图 4。

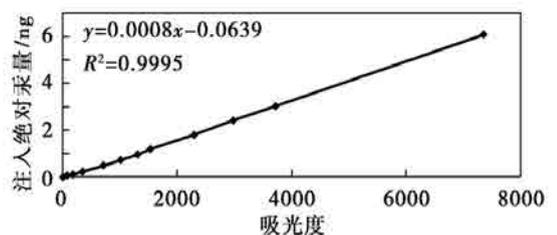


图 4 仪器标定曲线

(4) 仪器汞绝对检出限测量, 仪器中装上小吸收室, 待仪器稳定后, 调节载气流量为 0.5 L/min 左右。调节 V_{Rn} 、 V_{Sn} , 使 A_l 接近 0, 选择延时时间 5 s 键, 积分时间 30 s; 分别测试 1 ng 汞吸光度和仪器空白。

① 1 ng 汞吸光读数。使用微量注射器准确吸取相当 1 ng 汞。启动仪器当气泵开始吸气时注入仪器进口记录 A_p 记录如表 3。

表 3 1 ng 汞绝对汞斜率数据

A_p 记录值				均值
1347	1342	1355	1382	1346

② 仪器空白测试。在仪器进口处联接除汞器, 启动仪器连续测试仪器空白 11 次, 记录如表 4。

表 4 仪器空白 11 次测试数据

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A_p	12	13	14	14	13	14	14	13	13	13	13

③ 仪器空检出限计算。首先, 计算 1 ng 汞吸光读数的平均值计算得到, $A_p = 1347$ 。其次, 计算仪器空白 11 次测量的标准偏差 S_0 , 计算公式为

$$S_0 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{i0} - \bar{A}_0)^2} \quad (8)$$

式中, n 为测量次数; A_{i0} 为某次测量的空白 A_p 值; \bar{A}_0 为 11 次测量的算术平均。最后, 根据

$$D_l = 3S_0 G_{Hg} / \bar{A}_p \quad (9)$$

计算出检出限 D_l 。式中, G_{Hg} 为注入汞的质量; \bar{A}_p 为 A_p 的算术平均值。实测得到: $S_0 = 0.5 \times 10^{-3}$, $\bar{A}_p = 1347$ 。经过计算, 仪器绝对质量检出限 $D_l = 1.5 \times 10^{-3}$ ng 汞。

2.2.2 标准物质测量(制备吸收室的工作曲线)

吸收室标准物质工作曲线分为小吸收室和大吸收室两种。以小吸收室标准物质工作曲线为例进行说明。

(1) 标准系列制备。在制备汞标准系列之前, 先将石英管插入已恒温于 800 °C 的热释炉中, 用硅胶管将石英管尾部通过过滤器与仪器进气口相连接。石英管另一端应伸出热释炉 5 cm 左右为宜。且用装于热释炉端部的金属箍箍紧。取已净化好的石英舟若干只, 用 1/1 万天平称取国家一级地球化学标准物质(以土壤标准物质为例) GSS-20、GSS-18、GSS-26、GSS-11、GSS-14 和 GSS-27 样品各 50 mg 双份(相当 Hg 量为 8、15、30、60、89、115 ng), 依次装入其中。

(2) 选择延时 5 s, 积分 30 s 或 60 s, 测量选择 A_s 或 A_p 。

(3) 将称好的标准系列依从低含量到高含量的顺序, 用特制进样钳逐个送入热释炉中央区 5 s 后, 气泵开始抽气, 可读取 A_s 和 A_p 值(表 5)。

表 5 小吸收室工作曲线测试数据

标准样名称	推荐/ 10^{-9}	样量/mg	Hg 量/ng	A_p	A_s
空白			0	13	35
GSS-20	8	50	0.40	120	75
GSS-18	15	50	0.75	178	100
GSS-26	30	50	1.50	466	147
GSS-11	60	50	3.00	1023	258
GSS-14	89	50	4.45	1680	355
GSS-27	115	50	5.75	2342	452

(4) 以标准系列的称样量算出的 Hg 量为横坐标, 以测得的 A_s 和 A_p 值为纵坐标, 作出标准曲线(图 5)。

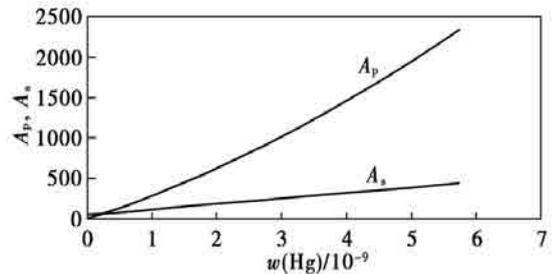


图 5 小吸收室工作曲线

(5) 经过统计计算得出下面结论: ①使用 A_p 测量时, 工作曲线为

$$m_{Hg} = -3E - 07x^2 + 0.0031x + 0.1191; \quad (10)$$

线性回归系数为 $R^2 = 0.9993$ 。②使用 A_s 测量时, 工作曲线为

$$m_{Hg} = 0.0141x - 0.5904; \quad (11)$$

线性回归系数为 $R = 0.9992$ 。

注意在选用国家级地球化学标准样时, 应注意标准系列的最高点汞的总用量不大于 150 ng。以免超出仪器的线性范围。

2.3 地质样品汞含量测量

采用热释法测定地质样品汞的含量, 因测试目的不同分为热释汞谱曲线测量, 低温、吸附汞测量和总汞含量及序列汞测量等几种方式, 下面分别加以论述。

2.3.1 热释汞谱曲线测量

前人通过许多实验研究发现地球化学样品中有单质汞气、卤化汞、氧化汞、硫化汞、有机物结合汞(甲、乙基)等多种形式, 通过对汞的热释谱图的分析研究可以得出汞的不同存在形式进而了解汞的原生、次生环境中的迁移、富集规律和异常的来源及其与矿床之间有重要的关系。

原先因受仪器稳定性和抗干扰性能的限制热释

汞谱测量开展的不太普遍,随着 XG-7Z 塞曼测汞仪、无纸记录仪及智能温控仪的联合使用,简化了测量工作并使测试数据质量得以提高。

(1)热释汞谱曲线测量试验设备。热释汞谱曲线测量试验设备由塞曼测汞仪、无纸记录仪、炉温控制器和热解炉构成,按图 6 所示连接。各部分作用是: XG-7Z 型塞曼测汞仪的主机进行汞量测试,热解炉和智能炉温控制器(XMT634)组成热解系统,采用 XSR-70 数字式无纸数据记录仪同步记录温度和吸光度,并存储在 U 盘中备用。

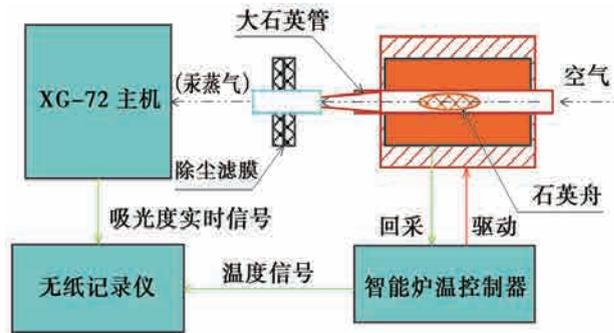


图 6 热释汞谱测试装置组成示意

(2)热释汞谱曲线测量测试方法。XG-7Z 仪器预热 30 min 等待仪器稳定。使用 1/1 万的分析天平准确称取一定量含汞样品(50~200 mg),置于经过净化处理后的石英舟中,放于热解炉的大石英管中,开启炉温控制器使石英炉从室温加温,升温速度为 20 °C/min,40 min 升至 800 °C,在此过程中以空气为载气,以 1.2~1.5 L 的分流量连续抽取汞蒸气进入吸收室进行分析,使用无纸记录仪同步记录温度和吸光度。这样得到一幅温度—吸光度关系图,称之为热释汞谱图。

(3)热释汞谱曲线测量测试实例数据。测量完成后,以热解温度为横坐标,瞬时吸光度为纵坐标,绘制出样品的热释汞谱(图 7)。

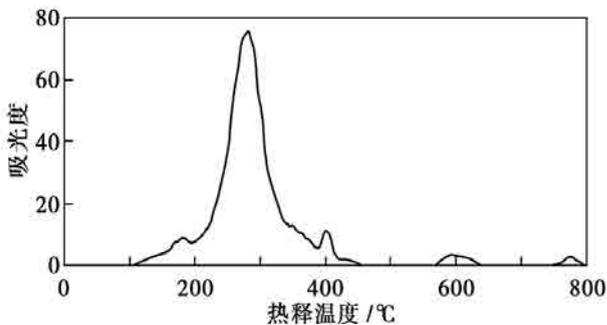


图 7 土壤样品热释汞曲线

2.3.2 序列定温法热态汞测量

序列定温法测量热态汞是测量在特定温度下汞的相态含量分布的简易方法。据前人的研究结果表

明,汞的相态温度分别是 100 °C (自然汞为主)、250 °C (氯化高汞和氯化低汞为主)、350 °C (硫化汞为主)、550 °C (氧化汞和硫酸汞为主)和 900 °C (矿物晶格中的汞为主)。根据此研究结果设计出序列定温法测量热态汞的实验装置和方法。

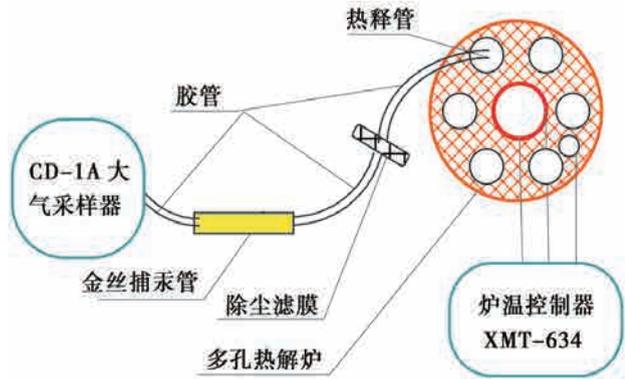


图 8 序列定温法热态汞热释装置示意

(1)序列定温法热态汞测量试验设备(图 8)采用 XG-7Z 型塞曼测汞仪的主机系统进行汞量测试、多孔炉和智能炉温控制器(XMT634)组成热解系统,使用 IV 型金丝捕汞管进行汞蒸气富集,采用 CD-1A 型气体采样器采气。连接方法:①XMT634 型炉温控制器与多孔热解炉相连;②热释管放于多孔热解炉的孔中;③热释管出气嘴通过胶管、过滤器与金丝捕汞管相连金丝捕汞管通过胶管接于 CD-1A 大气采样器进气嘴端。热释管由石英制作(图 9),主要有加热试管(1)和磨口瓶塞(3)构成。磨口塞上端接一个下端带小球(4)的长管(2),伸入试管距底部 10 mm 处,小球上扎有许多小孔用于载气进入,

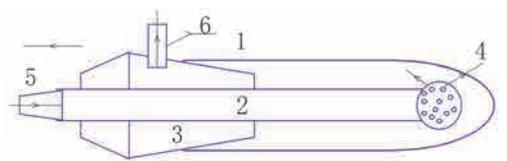


图 9 石英热释管

表 6 序列定温法热态汞测试数据

试验样品	项目	100 °C	250 °C	350 °C	550 °C	860 °C
GSS-26	测试数据	20	1249	581	61	53
	百分比/%	0.89	55.76	25.94	2.72	2.37
GSS-27	测试数据	197	6775	1194	100	102
	百分比/%	2.35	81.12	4.30	1.20	1.22
MLHg-1507	测试数据	32	6152	1456	86	111
	百分比/%	0.41	78.50	18.58	1.10	1.42
MLHg-1302	测试数据	11	550	28	16	20
	百分比/%	1.76	88.00	4.48	2.56	3.20
TP-0405 80	测试数据	28	544	480	19	36
	百分比/%	2.53	49.14	43.36	1.72	3.25
TP-1105-80	测试数据	17	669	460	4	53
	百分比/%	1.41	55.61	38.24	0.33	4.41

磨口塞的侧面接一出气嘴(6),热释完的气体由此被抽出。

(2)序列定温法热态汞测试方法步骤:①打开炉温控制器,设定分解温度,开始预热热解炉;②精确称取试样 200 mg,倒入事先洗净晾干净化好的石英热释管中备用;③炉温稳定后间隔 1 min 放入一个试管,同时封闭进气孔和出气孔;④待第一个试管预热时间到 5 min 后,按图 8 方法连接好,启动大气采样器抽吸气 1 min,将热释出的汞蒸气富集到金丝捕汞管的金丝上,依次富集各试管中的汞蒸气,每一周期富集六只试管,重复②~④步骤此温下富集全部样品;⑤富集好的金丝捕汞管依次在 XG-7Z 上测试汞量的吸光度;⑥按照选定温度依次进行①~⑤各项工作,将表 6 中的测试数据使用标定曲线公式计算汞量。

2.3.3 土壤低温、吸附汞测量

土壤吸附汞和低温汞的测量是研究被吸附在土壤颗粒表面的单质汞和由其衍生出的化合物形成的分散晕。根据前人经验采用低温热释法可提取与矿化有关的信息,排除与成矿无关的汞异常组分,提高信噪比。吸附汞热释温度限制 185 ℃ 以下,低温汞热释温度限制 350 ℃ 以下。测试设备和方法可参照序列定温法测量热态汞。

2.3.4 样品汞总含量测量

在土壤、水系沉积物和岩石化探样品汞量测试时经常需要进行全汞的测试,现阶段常采用的全汞测试手段为冷原子荧光法。该法灵敏度高,检出限低,是一种很好的测全汞的方法,广泛应用于地质、冶金等行业。但是用该方法时需要将样品进行预处理,使用硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、硼氢化钾和重铬酸钾及纯水等试剂,预处理过程繁琐易发生样品污染,并会产生有害废气、废液,对环境有较大的污染。XG-7Z 仪器提供了一种无污染、不用预处理的直接热解测试土壤、水系沉积物和岩石化探样品中的全汞含量的仪器。

(1)样品汞总含量测量仪器配置方案。采用 XG-7Z 型塞曼测汞仪的主机进行汞量测试、热解炉进行全汞热释。仪器连接、条件设置与标准物质测量(制备吸收室的工作曲线)相同。

(2)样品汞总含量测量方法和步骤。①在分析之前应将石英舟净化;②用精密天平称取于制备工作曲线同一样量的待分析岩石、土壤样品,置入石英舟内;③用进样钳送入热释炉内中央恒温区加热释汞,其操作步骤与条件应和制备工作曲线保持严格一致。同时可通过 VGS 的增量判断样品中干扰物

的多寡;④记录 A_p 和 A_s 填入记录表中。

(3)样品总汞含量数据处理及实例。将 A_s 和 A_p 分别代入式(11)和

$$G_p = \frac{G_{Hg} \times 1000}{G_m} \quad (12)$$

中(G_p 为样品中的汞含量, G_{Hg} 为测得的汞质量, G_m 为称样量),得到使用峰值法和积分法所称的样品中的汞量。根据样品的称样量,用式(12)算出样品的相对含量。

经过大量实验基本掌握了大部分地质样品全汞含量的测量方法,表 7 为测试的 15 种国家一级地球标准物质数据。

表 7 15 种国家一级标准物质测试数据

标准编号	认定值/ 10^{-9}	测试值/ 10^{-9}	准确度(PE)/%
GSD-2a	18±5	14.16	21.33
GSD-3a	67±4	69.5	3.73
GSD-4a	78±6	74.77	4.14
GSD-15	18±6	15.68	12.89
GSD-8a	24±5	20.18	14.02
GSD-19	14	13.69	2.21
GSD-20	89±9	79.14	11.08
GSD-17	108±11	99.34	8.02
GSD-5a	290±30	263.25	9.31
GSD-7a	1680±270	1578.6	6.07
GSD-5	100±10	100	0.00
GSS-28	143±13	132.2	7.69
GSS-27	115±12	118.3	1.98
GSS-26	30±3	28.1	6.33
GSS-20	8±2	7.79	2.62

注:准确度 = $\frac{|c_i - c_s|}{c_s} \times 100\%$ 。 c_i 为测定值, c_s 为认定值。

标准样 GSD-5 进行精密度测试;测试 12 次,记录吸光度峰值和积分值(表 8)。

表 8 标准物质 GSD-5 精密度测试

测试/次	A_p	A_s	$w_{A_p}(B)/10^{-9}$	$w_{A_s}(B)/10^{-9}$
1	2780	592	101.24	102.46
2	2752	603	100.21	104.37
3	2912	575	106.04	99.60
4	2849	569	103.77	98.47
5	2773	599	100.98	103.62
6	2754	581	100.30	100.51
7	2842	578	103.49	100.00
8	2747	578	100.03	99.98
9	2861	582	104.21	100.78
10	2846	579	103.65	100.14
11	2676	570	97.47	98.62
12	2827	593	102.96	102.63
精密度/%			2.33	1.89

使用测试标样相同的方法开展实际样品平行测试,数据记录见表9。

表9 实测样品平行性实验数据

样号	编号	w_1	w_2	偏差	误差/%
ML-0104	10	41.96	41.60	0.0037	0.43
ML-0302	20	44.17	42.86	0.0131	1.51
ML-0406	30	24.30	26.21	0.0329	3.78
ML-0604	40	58.59	57.27	0.0099	1.14
ML-0805	50	78.80	78.90	0.0006	0.06
ML-1003	60	34.41	30.04	0.0590	6.78
ML-1106	70	57.21	65.39	0.0580	6.67
ML-1507	100	119.54	114.19	0.0199	2.29
ML-1608	110	30.34	26.40	0.0604	6.94
ML-1709	120	31.72	34.57	0.0374	4.30
ML-1809	130	98.97	106.39	0.0314	3.61
ML-2002	140	46.57	46.90	0.0031	0.35
ML-2105	150	36.35	36.74	0.0046	0.53
ML-2304	160	37.78	39.31	0.0172	1.98
ML-2401	161	28.79	29.91	0.0166	1.91
ML-2402	162	19.47	17.89	0.0368	4.23
ML-2403	163	19.06	21.84	0.0591	6.80
ML-2501	164	19.77	18.69	0.0244	2.81

注:偏差 = $|\lg(w_1/w_2)|$, 根据偏差计算出精密密度为 5.67%;

误差 = $[|w_1 - w_2| / (w_1 + w_2)] \times 100\%$ 。

3 结论

(1) XG-7Z 仪器具有抗干扰、温度补偿能力;仪器性能优良,检出限低,灵敏度和精密度高,满足痕量汞分析工作要求。

(2) 在 XG-7Z 仪器上开发的测定地质样品中各种汞的含量的方法技术,无需进行样品前处理,直接测定,无试剂污染,且具有较高准确度、重现性,整个测定过程简单快捷。

(3) 实际数据表明此仪器及方法的测试结果符合国标要求满足地质调查化探工作对汞元素的要求。

综上所述,笔者单位生产 XG-7Z 仪器及在其上开发的测试方法具有一定的实用意义。

参考文献:

- [1] 李生郁,徐丰孚,郑康乐,等.岩石和单矿物中汞化物的热释温度及不同相态汞含量的测定[J].物探与化探,1983(1):40-48.
- [2] 朱炳球,朱立新,翟军校.汞量测量在地热勘查中的应用,勘查地球物理勘查地球化学文集:第七集[G]//北京:地质出版社,1988.
- [3] 伍宗华,金仰芬,古平等.汞的勘查地球化学[M].北京:地质出版社,1994:31-58.

AN INTRODUCTION TO XG-7Z ZEEMAN MERCURY MEASUREMENT INSTRUMENT AND THE ANALYTICAL METHOD FOR TRACE CONCENTRATIONS OF MERCURY

WEI Jian-shan, DOU Zhi, DENG Yan-long, ZHANG Qin

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, China)

Abstract: The mercury vapor and its compounds would be relatively concentrated to form mercury gas halo in geological structure, metallic ore deposits, pollution sources and such places as ancient tombs and ruins. These characteristics of mercury can be utilized to conduct mercury survey, geological structure investigation, mineral exploration and pollution source delineation so as to apply mercury more extensively in industrial and agricultural production. The authors made a simple description of the method and instrument principle and discussed in detail the analytical means and application results of trace and minor amounts of mercury in various kinds of samples. Aimed at solving such problems in mercury analysis as the complex operation before processing and poor reproducibility, the authors put forward the utilization of the direct mercury measurement method to determine the mercury in solid powder samples. With this method, samples don't need being processed, and mercury waste gas will be discharged after harmless treatment with absorbing agent. The method is characterized by fast analysis and high accuracy; in addition, it needs no chemical reagent and has no harm to human body.

Key words: Zeeman effect; anti-interference; Temperature drift compensation; mercury geochemical exploration; heat-release mercury

作者简介:魏建山(1965-),工程师,长期从事测汞仪研制推广工作。