

doi: 10.11720/wtyht.2017.4.21

李吉鹏.高效壤气汞捕集器研制[J].物探与化探,2017,41(4):719-723.http://doi.org/10.11720/wtyht.2017.4.21

Li J P.Development of the efficient trap apparatus for soil gaseous mercury[J].Geophysical and Geochemical Exploration,2017,41(4):719-723.http://doi.org/10.11720/wtyht.2017.4.21

高效壤气汞捕集器研制

李 吉 鹏

(中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所,江苏 无锡 214151)

摘 要: 针对以往化探技术中壤气汞方法吸附材料吸附性不均一,以及操作过程中容易造成污染的问题,研制了多层捕汞管吸附技术与捕汞管富集器相结合的壤气汞捕集器。经标准气样品分析测试验证,结果表明:捕集器吸附性良好,稳定性高,测试性能满足各项指标。在含山昭关地热化探野外试验中显示,该捕集器能够有效吸附壤中气的微量气态汞,应用效果良好。该捕集器完善了化探样品的壤气汞富集分析和技术,具有良好的应用前景。

关键词: 壤气汞;捕集系统;地热;吸附效果

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2017)04-0719-05

轻巧、便携,适用于现场测试工作。

0 引言

汞作为油气藏或地热的伴生物,挥发性和穿透能力很强,可以从下伏油气藏或地热水中沿断裂构造垂向运移到地壳表面,富存在地表土壤中,在油气化探或地热化探中是一项重要示踪指标。同时,汞也是判别地质断层的有效指标。壤气汞方法是我国油气化探、金属化探和环境检测中普遍使用的勘探方法之一^[1-9]。

现有的测汞设备是针对气态汞进行检测,因此壤气汞需要经过富集后再处理转化成气态汞进行测试。目前国内检测汞的设备已经达到国际先进水平,但现有化探土壤壤气汞捕集技术还处于较落后阶段,存在捕集不完全,捕集管污染程度较高、精确度低、稳定性差等问题,难以满足室内大量样品测试处理和野外现场测试工作的需要。

针对壤气汞捕集技术的现状,特别针对捕集管在捕集过程中出现污染的问题,研制了适应高效壤气汞捕集技术水平的采集器,使之与先进的分析技术接轨,提高工作效率。这套高效的捕汞采集器既可以在实验室内测定大气中汞的含量,同时又可以在野外现场测定壤气汞或大气环境中的汞,采集器

1 壤气汞富集采集及分析测试原理

壤气汞测试原理是采用大气采样器在一定的抽气速率下,用捕集管将土壤孔隙中的汞气捕集,形成汞齐,然后通过加热释放汞蒸气,用测汞仪测定其含量。

壤气汞采集和测试流程为:在野外采样点用钢钎打入地下 60 cm 深的取样孔,用锥形螺旋密封件将取样孔密封,联结上捕汞采样管,用大气采样器按一定的时间和抽气速率采集地表土壤中的气体,让汞与金接触形成金汞齐。元素汞在室温不加热条件下能挥发成汞蒸汽,并对波长 253.7 mm 的紫外光具有强烈的吸收作用,在一定浓度范围内汞浓度与吸收值成正比。汞蒸汽对 253.7 紫外线的吸收现象基本符合比耳定律:

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \lg \left(\frac{1}{T} \right) = kcd。$$

式中: I_0 , I 为入射光及通过样品后的透射光强度; A 为吸光度(absorbance) 旧称光密度(optical density); c 为样品浓度; d 为光程,即盛放溶液的液槽的透光厚度; k 为光被吸收的比例系数; T 为透射比,即透射

收稿日期: 2016-08-25; 修回日期: 2016-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072099); 中石化科技开发项目(P14044)

作者简介: 李吉鹏(1986-), 男, 高级实验师, 1989 年毕业于中国地质大学(武汉)工业分析专业, 现从事实验室仪器测试分析工作。

光强度与入射光强度之比。

当浓度采用摩尔浓度时, k 为摩尔吸收系数。它与吸收物质的性质及入射光的波长 λ 有关。

当产生紫外吸收的物质为未知物时,其吸收强度可用 A 表示。当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时,其吸光度 A 与吸光物质的浓度 c 及吸收层厚度 d 成正比。

壤气汞工作曲线计算响应因子公式^[10]:

$$K = \frac{(m_{s2} - m_{s1})}{(A_{s2} - A_{s1})}。$$

式中: K 为汞的响应因子,单位为 ng/A ; m_{s2} 、 m_{s1} 为标

准汞进样量,单位为 ng ; A_{s2} 、 A_{s1} 为标准汞吸光度值。

计算样品中汞含量:

$$X = K \cdot A_y。$$

式中: X 为样品中汞含量,单位为 ng ; A_y 为样品吸光度值。

仪器的一般测试过程为:将采集的样品通过高温加热,释放元素汞,用载气(如氧气、空气等)将汞蒸汽带入吸收池内,用光电管检测吸收池内紫外线强弱变化,产生的光电信号经转换、放大及信号处理输出到数字显示表或记录仪上,从而实现对样品中汞含量的分析和测试。

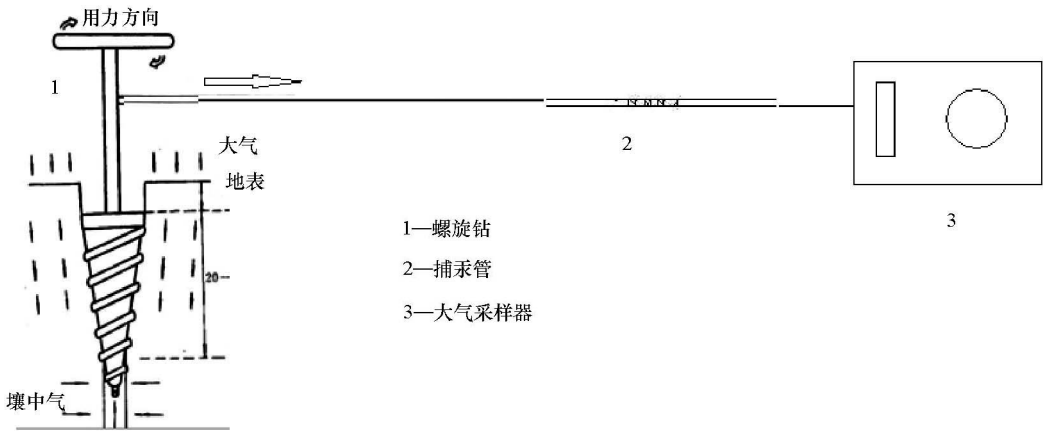


图 1 壤气汞采集流程示意

2 高效壤气汞捕集器研制

2.1 壤气汞捕集管的研制

能吸附汞蒸气的物质很多^[11-18],壤气汞捕集技术的关键是捕集管,目前市场和研究单位使用的汞捕集管有活性炭捕集管、镀金石英砂捕集管和纯金丝捕集管等。活性炭吸附物质复杂,干扰因素多;镀金石英砂由于热膨胀因素,在高温热脱过程中石英砂表面镀金层易脱落;只有纯金丝吸附汞单一稳定,但在实际工作中金丝捕集管在使用一段时间会产生吸附效率不一致的现象^[19]。针对上述问题,自行研制一种高效的合金丝捕汞管,可使汞气吸附率达 98% 以上。合金丝克服了金丝在高温加热的情况下变软、下垂、收缩的缺点,发挥了金丝对汞吸附单一、干扰因素少的优点,多层吸附设计可使气体中的汞被吸附完全,达到可靠的分析数据,并且能够多次循环使用,保证吸附一致的效果。

由于在富集气态汞的过程中,分析人员要用手直接接触捕汞管,会对捕汞管产生污染,在连接橡胶管过程中又会造成第二次污染,给分析结果产生误

差。因此我们特别设计了一个气态汞富集器,其进气和出气管小,中间放捕汞管的富集区的空间大,富集区进气端设计螺旋开口,可将密封套管中的捕汞管直接放入捕汞器中再旋转密封,当气体快速从小的进气口流入捕汞管的富集区后,由于体积突然变大,气体的流速就会缓慢流过富集区,这样气体中的汞气就会被富集区中的金丝管充分吸附形成金汞齐。完成吸附后的捕汞管可从富集器中直接倒入捕汞管的密封套管中,避免了手和胶管直接接触捕汞管而造成污染。

2.2 气态汞富集采集检测系统技术指标检验

在研制的过程中对捕汞管吸附性、脱汞的完全性等各项指标经过严格测试,均达到了设计指标,结果见表 1。

表 1 饱和汞蒸汽回收率实验

管号	1	2	3	4
进样量/ μL	80	80	80	80
汞含量/ ng	1.3502	1.4865	1.3346	1.3696
回收率/%	100.04	110.14	98.89	101.48

注:根据饱和汞蒸汽浓度与温度关系对照表^[20],饱和汞蒸汽在室温 23 $^{\circ}\text{C}$ 时的浓度为 16.87 $\text{ng}/\mu\text{L}$, 80 μL 饱和汞蒸气中的汞量是 1.3496 ng

2.3 高效捕集管的实验

为了验证研制的捕汞管的测试效果,在实验室进行了饱和汞蒸汽的工作曲线、平行测试实验、保持时间、吸附对比分析及耐久性试验。

2.3.1 工作曲线

具体操作过程用大气采样器以 0.5 mL/min 抽率,对不同的捕汞管分别注入 0、20、40、60、80、100

μL 饱和汞蒸汽进行富集,然后放入 DMA-80 测汞仪的样品盘上自动进行检测。根据 DMA-80 自动测汞仪的操作程序^[21],设定测汞仪的热释温度条件为:干燥温度 500 ℃,干燥时间 1 s,热释温度 600 ℃,热释时间 1 min。得出了不同的汞含量值,结果如表 2、图 2 所示。

表 2 饱和汞蒸汽工作曲线特征参数

管号	0	1	2	3	4	5
进样量/μL	0	20	40	60	80	100
峰值(A)	0.00000	0.01869	0.03425	0.05368	0.06900	0.08680
汞含量/ng	0.0000	0.3598	0.6604	1.0369	1.3346	1.6816

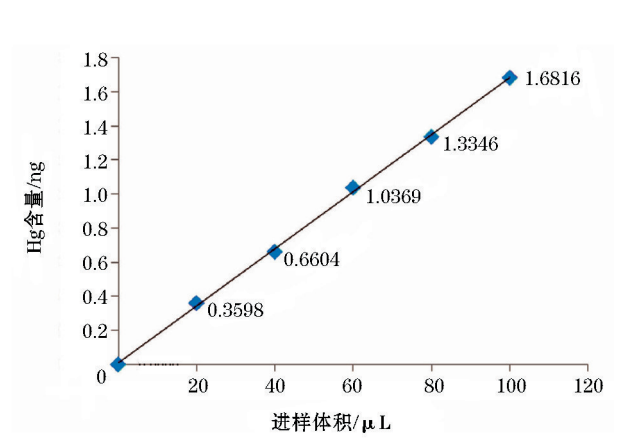


图 2 饱和汞蒸汽工作曲线

2.3.2 平行分析

在确定 DMA-80 测汞仪的工作条件后,用设计制作的捕汞管进行 10 次平行测定。通过气态汞富集装置对每支捕汞管进 60 μL 的饱和汞蒸汽,测定

其汞含量,结果如表 3 所示。

根据公式

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n - 1}}$$

计算 10 次测定汞含量结果的标准偏差, $S=0.04$,汞含量平均值 X 为 1.08 ng,相对标准偏差 $D_{r,s}=S/X \times 100\%=4.1\%$,相对标准偏差小于 5%,说明其精密度良好。

2.3.3 保存实验

用大气采样器以 0.5 mL/min 的抽气速率进 80 μL 饱和汞蒸汽(室温 19 ℃),抽气 30 s,将吸附饱和汞蒸汽后的捕汞管密封在塑料管中放置一定的时间后进行测定,测定数据如表 4 所示。

通过保存实验数据分析,保存近 2 个月所吸附的汞含量基本保持一致,说明吸附后的捕汞管可以有效保存在密封容器中,不受外界气体的干扰。

表 3 平行饱和汞蒸汽对比结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准偏差
吸光值(峰值 A)	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06		
汞含量/ng	0.98	1.06	1.06	1.10	1.10	1.12	1.09	1.03	1.09	1.13	1.08	0.04

表 4 保存实验分析结果

检测时间	保持时间 天	Hg 含量/ng										
		空白	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2014-12-1	1	0.02	0.98	1.02	1.06	1.01	1.03	1.05	1.04	1.04	1.07	1.04
2014-12-10	10	0.02	0.98	1.00	1.01	1.02	1.00	1.02	1.04	1.03	1.10	1.05
2015-1-26	57	0.01	0.98	0.99	1.00	1.01	1.03	1.01	1.02	1.06	1.07	1.07

2.3.4 吸附对比分析

将市场上购买的常规全金丝捕汞管和活性炭捕汞管,在保存实验的条件下(室温 23 ℃)进行测汞仪分析对比,结果如表 5、表 6 所示。

根据表 5 结果分析,由于金丝比较软,在没有支持物的情况下,随着温度加热会使金丝向下垂,金丝管内

壁产生较大缝隙,使金丝在管中的均匀度不一致,造成对汞气吸附不完全,吸附率下降。

根据表 6 结果分析,活性炭对汞也有一定的吸附性,由于干扰因素较多,分析条件非常苛刻,同时高含量的汞活性炭容易吸附饱和,造成数据失真现象。

表 5 全金丝捕汞管分析数据

管号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
进样量/ μl	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
汞含量/ ng	1.331	1.214	1.032	1.170	1.036	0.987	1.321	1.203	0.905	1.188
回收率/ $\%$	98.6	89.9	76.4	86.7	76.7	73.1	97.9	89.1	67.0	88.0

表 6 活性碳捕汞管分析数据

管号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
进样量/ μl	20	20	40	40	60	60	80	80	100	100
汞含量/ ng	0.393	0.346	0.708	0.805	1.022	1.131	1.245	1.136	1.310	1.215
回收率/ $\%$	116.4	102.5	104.9	119.3	100.9	111.7	92.3	84.2	77.7	72.0

2.3.5 耐久性试验

对河北霸州和安徽巢湖地热项目采集的近 600 多个样品进行分析,每个混合金丝捕汞管循环管子使用率达到 60 多次,通过老化捕汞管后,再进行吸附性回收实验,其吸附效果依然很高,结果如表 7 所示。

表 7 循环多次后的吸附性实验数据

管号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
进样量/ μl	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
汞含量/ ng	1.348	1.370	1.358	1.360	1.405	1.327	1.385	1.326	1.362	1.297
回收率/ $\%$	99.9	101.5	100.6	100.7	104.1	98.3	102.6	98.3	100.9	96.1

3 应用实例

利用上述研制的捕集装置在隆起山地型地热田——安徽含山县昭关温泉实测一条地球化学剖面,在温泉附近的土壤中出现了明显壤气汞高值异常(图 3),说明研制的壤气汞捕集器提供的数据对于指示隆起山地型地热富集部位是有效的,具有良好的应用前景。

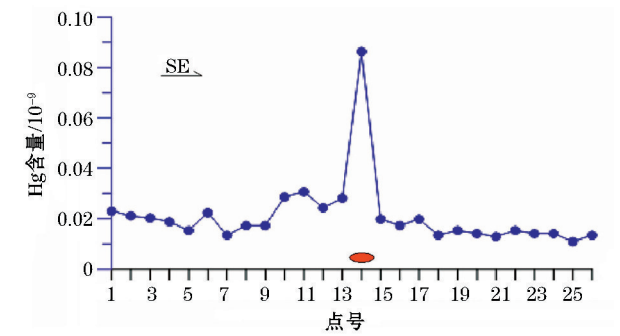


图 3 安徽昭关温泉测量剖面上方壤气汞浓度分布

4 结论

1) 自行研制的气态汞富集器,透气性能好,富集气态汞完全,使用携带方便,多次加热吸附效果

由于混合金丝捕汞管可以循环使用,为了分析数据的真实性,建议在使用 80 次后或发现吸附能力降低时,用稀 HNO_3 将混合金丝捕汞管浸泡 60 min,活化金丝表面,然后用去离子水冲洗干净就可烘干待用了。

好,可长期循环使用,解决了 DMA-80 直接测汞仪只能检测固体和液体样品的缺点,改变捕汞管外形还可以在其他测汞仪中检测气态汞。

2) 在气态汞富集器中取出捕汞管不需要工作人员用手直接接触,避免了人为污染。设计采用耐高温的钨丝作支撑架,使金丝在受到高温释放汞的情况下有钨丝作支撑,能够保持金丝吸附网原有的状态。

3) 在已知地热田的初步应用中显示,研制的气态汞捕集器有效地捕集了地热水伴生汞气在地表土壤气中形成的汞气异常,指示了地热富集的有利部位,在地热勘探中具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 李广之,袁子艳,庄原,等.汞元素的石油地质意义[J]. 物探与化探, 2008,32(2):143-146,185.

[2] 涂修元.天然气和表土中汞蒸气含量及分布特征[J]. 地球化学,1992(3):274-304.

[3] 李卫东,贾振清,赵来社,等.壤中汞气测量方法在临江大松树金矿的应用[J]. 吉林地质,2008,27(4):50-53,73.

[4] 田俊杰,胡国廉,赖文明,等.壤中气汞量测量及其找矿意义[J].地质与勘探,1980(7):55-59.

[5] 杨桂莲,祁建誉.土壤测汞方法在地球化学勘查中的应用[J].地质与资源,2002,11(2):123-126.

[6] 侯治华,戚文忠,钟南才,等.地球化学测汞方法在断裂构造研究中的应用[C]//地壳构造与地壳应力文集,北京:中国地震局地壳应力研究所,2000.

[7] 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.

[8] 刘树田,邓金宪.活动断裂带的壤中气汞量测量研究[J]. 地质论评, 1998, 44(5): 547-552.

[9] 陆家骝,吴福全,卢仁杰,等.便携式原子吸收测汞仪对气态汞的监测方法[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(6): 26-29.

[10] 卢丽,宁丽荣,李吉鹏,等.GB/T 29173-2012 油气地球化学勘探试样测定方法[S].北京: 中国标准出版社, 2013.

[11] 陈光辉,崔皓,殷俊,等.氧化碳纳米管对水体中汞的吸附性能研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1473-1476.

[12] 郑康乐, 卫敬生. 适用于壤气汞量测量的廉价捕汞管[J]. 物探与化探, 1988, 12(1): 33-44.

[13] 周强,段钰锋,冒咏秋,等.活性炭汞吸附动力学及吸附机制研究[J].中国电机工程学报, 2013, 33(29): 10-17.

[14] 汤庆合,王文华,黄丽华.镀金石英砂吸附-AMA 254 测汞仪测定大气中痕量汞的研究[J]. 中国环境监测, 2007, 23(2): 8-11.

[15] 吴晓云,郑有飞,林克思.一种准确测定土壤空气汞浓度的采样方法研究[J].土壤学报, 2016, 53(1): 224-231.

[16] 安裕敏,侯惠元,瞿丽雅,等.空气汞测定的两种分析方法比较[J].贵州环保科技, 1997, 3(1): 36-38.

[17] 马微.金汞齐富集—冷原子吸收光谱法测定土壤中的总汞[J].土壤通报, 2013, 44(4): 889-891.

[18] 冯新斌,洪业汤,朱卫国.两次金汞齐—冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J].中国环境监测, 1997, 13(3): 9-11.

[19] 朱湘.汞气测量中几个问题的探讨[J].江苏地质, 1989(2): 44-45.

[20] 陈炜,李贵友,李广之,等.SY/T 6009.7-2003 油气化探试样测定方法 第 7 部分:热释汞测定[S].北京: 石油工业出版社, 2003

[21] Salvato N, Pirola C. Analysis of mercury traces by means of solid sample atomic absorption spectrometry [J]. Microchimica Acta, 1996, 123(1): 63-71.

Development of the efficient trap apparatus for soil gaseous mercury

LI Ji-Peng

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, Sinopec, Wuxi 214151, China)

Abstract: In the past, adsorption property of the materials used in the soil gaseous mercury method was heterogeneous, and it was also easy to be polluted in the process of operation. The above problems have exerted adverse effect on the application of the method. The trap apparatus of soil gaseous mercury based on multi-layer pipes adsorption techniques combined with the enrichment apparatus has been developed in this study. The adsorption property is verified by standard gas sample analysis in the laboratory. The results show that the trap adsorption is good, the stability is high, and its test performance meets the need of various indicators. The field test in Zhao-guan geothermal system shows that the trap apparatus can absorb effectively trace gaseous mercury in soil gas, and the application effectiveness is good. The trap apparatus improves the techniques of enrichment and analysis of gaseous mercury in soil in geochemical exploration and has a good application prospect.

Key words: soil gaseous mercury; trap apparatus; geothermal system; adsorption effectiveness

(本文编辑:蒋实)