

林建奇. 双通道 - 原子荧光光谱和固体进样 - 冷原子吸收光谱测定岩石中痕量汞[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 512 - 521.

LIN Jian - qi. Determination of Trace Mercury in Rocks by Dual - channel Atomic Fluorescence Spectrometry and Solid Sampling - Cold Atomic Absorption Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 512 - 521.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202006180093】

双通道 - 原子荧光光谱和固体进样 - 冷原子吸收光谱测定 岩石中痕量汞

林建奇

(北京海光仪器有限公司, 北京 101312)

摘要: 岩石中的痕量汞检测往往因内部晶胞结构复杂, 使得热水浴酸解提取不彻底、挥发损失以及接触污染等引起结果偏差和不稳定。本文在前人研究的基础上, 采用中国研制的双通道 - 原子荧光光谱仪和固体进样 - 冷原子吸收光谱仪分析岩石中的痕量汞, 以探索最佳检测方案。双通道 - 原子荧光光谱分析中, 优化的实验条件为: 以 80% 王水溶液对样品沸水浴提取 50min, 灯电流 30mA, 负高压 280V, 载气流速 600mL/min, 屏蔽气流速 1000mL/min。测定痕量汞浓度范围为 0.05 ~ 2 μ g/L, 线性相关系数 $r > 0.999$, 取样量为 0.2g 下方法检出限为 0.285 μ g/kg, 相对标准偏差为 7.3% ~ 15.3%。固体进样 - 冷原子吸收法光谱分析中, 避免了化学消解处理直接进样测定, 主要实验条件为: 载气流速 180mL/min, 裂解程序 700 $^{\circ}$ C 保持 60s。测定痕量汞浓度范围为 0.05 ~ 5ng, 线性相关系数 $r > 0.999$, 取样量为 0.1g 下方法检出限为 0.046 μ g/kg, 相对标准偏差为 1.3% ~ 4.2%。通过实验结果对比表明, 固体进样 - 冷原子吸收光谱法的操作性、检出限以及稳定性均优于双通道 - 原子荧光光谱法, 更适用于岩石中的痕量汞测定。

关键词: 岩石; 痕量汞; 双通道 - 原子荧光光谱法; 固体进样 - 冷原子吸收光谱法

要点:

- (1) 双通道 - 原子荧光光谱法检出限相比常规单通道原子荧光光谱法改善了 42%。
- (2) 固体进样 - 冷原子吸收光谱法解决了样品不易处理、挥发以及接触污染等问题, 显著改善了检出限、记忆效应和稳定性。
- (3) 固体进样 - 冷原子吸收光谱法仪器和国外产品性能相当, 为其普及应用提供了依据。

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

岩石是构成地壳和上地幔的物质基础, 其微量元素丰度的丰度可作为矿床成因研究的重要依据^[1]。其中, 汞元素的热释效应特性能够为金、铅、锌等伴生矿床起到指示作用, 在矿床勘探中提供科学依据^[2-4]。因此, 对于地质岩石中汞含量的分析逐渐引起了人们的关注。近年来学者们经过大量采样分析, 发现汞在地壳、出露岩石地壳的丰度为痕量级别 7 ~ 13ng/g^[5]。然而, 在汞含量分析过程中, 往往因

为岩石复杂多样的晶胞结构使得样品前处理提取不彻底, 汞的易挥发性、接触污染等状况均对检测结果产生影响, 从而对分析方法提出了更高要求。

目前, 汞元素常用的分析测试方法有: 冷原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生 - 原子荧光光谱法以及 X 射线荧光光谱法等^[6-13]。根据张宏康等^[14]关于食品中痕量汞的检测综述, 国外研究者主要采用氯化亚锡预还原 - 冷原子吸收

收稿日期: 2020 - 06 - 18; 修回日期: 2020 - 11 - 30; 接受日期: 2021 - 05 - 28

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项基金项目(2018YFF01013900)

作者简介: 林建奇, 硕士, 从事光谱仪器开发以及重金属分析方法研究。E - mail: 362282895@qq.com。

光谱法以及电感耦合等离子体质谱法,中国研究者普遍采用性价比较高的氢化物发生-原子荧光光谱法。在行业标准《地质矿产行业标准地球化学普查规范(1:50000)》(DZ/T 0011—2015)中关于痕量汞分析,规定方法检出限需达到 $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下。然而,以上方法均存在前处理繁杂、方法检出限较高以及记忆效应等导致检测结果偏差的问题^[15-17]。为改善检出限,学者们还采用了固相萃取富集方式,其操作相对繁杂,耗材成本昂贵^[18-19]。另外,随着电热蒸发技术的发展,结合汞元素的易挥发特性,该方法逐渐在汞元素分析中得以应用^[20-22],尤其以国外分析设备为主。

本文采用中国研制的双通道-原子荧光光谱仪和固体进样-冷原子吸收光谱仪进行岩石中痕量汞的测试,对两种方法进行对比。同时关于固体进样-冷原子吸收光谱法实现免化学前处理直接进样、改善记忆效应等功能,与国外分析设备之间的性能差异进行对比。通过优化实验条件,以期对岩石中痕量汞的快速、准确检测提供客观的方法参考。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

AFS-8510型双通道-原子荧光光谱仪(北京海光仪器有限公司)。光源:汞空心阴极灯;检测器:日盲光电倍增管;灯电流30mA;负高压280V;载气流速600mL/min;屏蔽气流速1000mL/min;原子化器高度9cm;进样体积量1mL;延迟时间4s;读数时间12s;读数方式:峰面积。

HGA-100型固体进样-冷原子吸收光谱仪(北京海光仪器有限公司)。光源:低压汞灯,波长253.65nm;检测器:UV硅光二极管;热解温度:700℃/60s;催化温度:450℃/保持;汞齐化温度:100℃/保持;释放温度:800℃/10s;载气流速180mL/min;读数方式:峰高。

载气:氧气、氩气,纯度大于99.99%。

电子天平:CPA225D,十万分之一,赛多利斯(北京)仪器公司;移液枪:1000 μL ,100 μL ,德国Brand公司。

Hg、Se、Te、Au、Ag、Pt、Pd等单元素标准储备液:100mg/L,购于中国计量科学研究院。

硝酸、盐酸:优级纯;重铬酸钾:分析纯;硼氢化钾、氢氧化钾:优级纯(以上购于国药试剂)。分析用水:超纯水为20N系列超纯水仪制备的高纯水(北京历元电子仪器公司),电阻率为18.2M Ω ·

cm。汞元素标准溶液配制介质(0.5g/L重铬酸钾,5%硝酸);王水(盐酸、硝酸体积比为3:1);80%王水(王水与纯水体积比为4:1);还原剂溶液(硼氢化钾浓度2g/L,氢氧化钠浓度5g/L);载流溶液(30%王水)。

1.2 实验样品

根据前人研究经验,为了得到更直观的结论,一般应选择研究对象相同或接近的标准物质作为实验样品^[9,13]。本文选取岩石地球化学标准物质GBW07103花岗岩、GBW07106石英砂岩、GBW07108泥质灰岩以及GBW07122斜长角闪岩(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制),这些标准物质中汞元素含量分别为: $4.1\pm 1.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $8.0\pm 2.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $16.0\pm 2.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 以及 $3.3\pm 0.8\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 双通道-原子荧光光谱法

按仪器条件进行标准曲线制备,采用20%王水溶液依次稀释汞标准溶液,分别配制汞浓度为0.05 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。取0.2g岩石样品置于25mL比色管中,加入10mL80%王水溶液,沸水浴中加热消解提取50min。期间,摇动2~3次(每间隔15min),取下冷却至室温,用纯水稀释至刻度,摇匀,放置澄清,取上层澄清液上机检测。同时做空白试验。

1.3.2 固体进样-冷原子吸收光谱法

以1%的硝酸以及0.05%的重铬酸钾溶液对汞元素标准母液逐级稀释浓度系列:0.005mg/L、0.01mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L、0.5mg/L。采用移液枪分别移取以上浓度系列10 μL 进行测定,其所对应的汞元素质量浓度为:0.05ng、0.1ng、0.5ng、1ng、2ng、5ng。用十万分之一天平称取0.1g岩石样品于样品舟上(测试前,镍舟或石英舟经过马弗炉600℃灼烧20min,清除残留至吸光度<0.002abs),上机测试。

2 结果与讨论

2.1 双通道-原子荧光光谱法条件优化

2.1.1 关键参数优化

本研究采取双汞灯双通道技术(图1),利用两个空心阴极灯在供电脉冲一致的情况下同时对汞基态原子激发,使得单位空间的基态原子尽可能高效率地进行原子化,进而提高荧光灵敏度。两种检测模式下,单道单汞灯荧光响应值为726.3,由于汞灯

(a)单汞灯单道检测



(b)双汞灯双通道检测

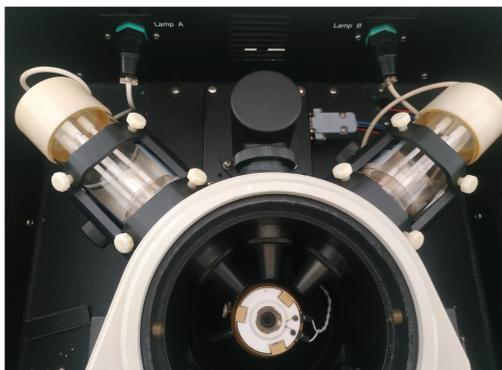


图1 (a)单汞灯单道和(b)双汞灯双通道检测示意图

Fig.1 Schematic diagrams of (a) single mercury lamp single channel and (b) double mercury lamp - double channel detection

光源特性差异,这个灵敏度比林海兰等^[13]响应值(约900)略低,但是大大高于陆建平等^[23]的响应值(72),说明本实验的响应值处于正常水平。而经过改装设计的双汞灯双通道荧光响应值为1268.5,明显高于单道测试值,有助于较大程度地改善信噪比、降低检出限。

在双汞灯双通道检测基础上,根据前人研究经验^[24-25],选择硼氢化钾浓度2g/L、氢氧化钠浓度5g/L溶液为还原剂,载气流速为600mL/min,屏蔽气流速为1000mL/min。试验了不同梯度的负高压、灯电流对仪器检测稳定性影响,采取连续测试7次空白荧光强度的相对标准偏差(RSD)衡量(图2)。随着负高压和灯电流的变化,仪器存在最佳信噪比条件:灯电流为30mA,负高压为280V。

2.1.2 提取条件的选择

在前人研究基础上,探讨王水浓度对提取效率的影响^[25-26](图3)。随着王水浓度增加提取效率

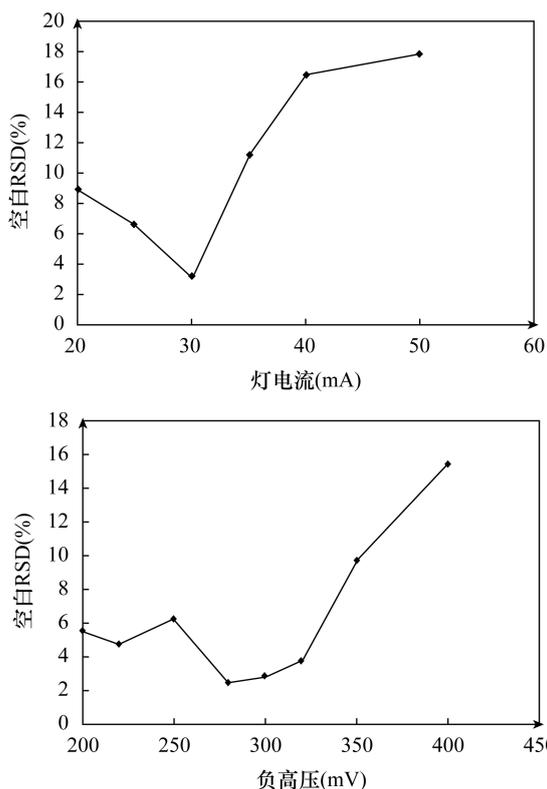


图2 灯电流和负高压的变化对仪器稳定性的影响

Fig.2 Effect of changes in lamp current and negative high voltage on instrument stability

逐渐提升,当浓度达到100%时王水的强挥发性造成汞损失使得荧光响应值下降。考虑到分析效率,选择王水浓度80%,提取时间50min。相比行业标准规定的120min提取时间,显著提高了分析效率。

2.1.3 基体干扰试验

对于双通道原子荧光光谱法汞元素分析,在基体干扰共存元素方面开展的研究已经很充分,如普遍存在的元素离子 Fe³⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、Na⁺、K⁺

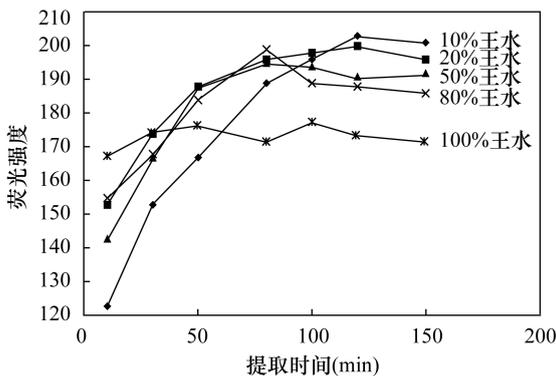


图3 不同浓度王水对提取效率的影响

Fig.3 Effect of different percentages of aqua regia on extraction efficiency

等基本不干扰^[27-28],但是 Se、Te 的存在将会严重地干扰 Hg 的检测,Au、Ag、Pt、Pd 也可导致一些干扰,在前处理过程中需要以硫脲、草酸、高锰酸钾等作为掩蔽剂消除干扰以减少对检测的影响^[29]。为了验证前人工作的结论,本文选取了常规的 Se 和 Au 两种元素,以 1 $\mu\text{g/L}$ 汞标准溶液为基础分别加入 Se 和 Au 两种元素(元素浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$),结果表明 Se 含量大于 100 $\mu\text{g/L}$ 具有明显负干扰,这和余文丽等^[30]结论保持一致。Au 存在量大于 5 $\mu\text{g/L}$ 具有明显的抑制作用产生负干扰(Au 和汞产生金汞齐抑制了汞离子的氧化还原反应),可通过稀释处理,将 Au 浓度降低以消除干扰。

2.2 固体进样-冷原子吸收光谱法条件优化

2.2.1 热解模式的选择

传统原子荧光光谱法对样品繁琐的酸解处理,再通过还原剂在线发生氧化还原反应释放汞蒸气进行检测。固体进样-冷原子吸收光谱法则是通过汞的热释特性对样品直接加热裂解释放汞蒸气进行检测,那么热解模式的选择显得尤为重要。

本实验结合裂解时间,针对 500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 裂解温度对不同基质岩石样品进行测试,检测结果如图 4 所示。裂解温度在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,岩石样品能在较短时间彻底解离岩石复杂晶胞中的汞,故选择裂解温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 作为实验条件。另外探讨了不同裂解时间 20s、40s、60s、80s、100s、120s 的影响,当裂解时间 $\geq 60\text{s}$ 时测试结果良好。综合考虑选取裂解模式为 700 $^{\circ}\text{C}/60\text{s}$ 。对于国外仪器,同样需要考虑到是否能将样品彻底裂解,释放出汞元素,在热解模式上略有差异,一般选择 800 $^{\circ}\text{C}/150\text{s}$ ^[31-33]。

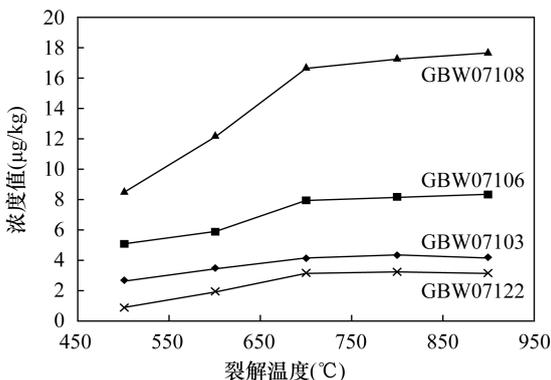


图4 不同裂解温度对不同基质岩石样品检测情况

Fig. 4 Detection of rock samples with different matrix at different pyrolysis temperatures

2.2.2 载气流速的选择

载气流速梯度分别为 120 mL/min 、140 mL/min 、160 mL/min 、180 mL/min 、200 mL/min 、220 mL/min 、250 mL/min ,试验 1 ng 汞元素含量对应吸光度变化(图 5)。载气流速大小直接影响吸光度变化,在同等条件下,载气流速越低,汞蒸气在吸收池中通过的速度就相对缓慢,那么汞蒸气在单位空间中对特征波长 253.65 nm 谱线的吸收效率就越高而使得吸光度明显提升。与此同时,对不同载气流速下考察汞元素的记忆效应,以汞元素标准值含量 10 ng 进行测试,发现载气流速越低,记忆效应越明显,当流速在 180 mL/min 以上时 10 ng 汞元素几乎无记忆效应(残留 $< 2\%$)。罗荣根^[21]、路新燕等^[32]、孙有娥等^[33]研究了采用国外仪器测试样品时,样品净含量均低于 10 ng ,检测结果良好,从记忆效应上中国仪器在痕量汞测试性能上与国外仪器相当。综合考虑灵敏度以及记忆效应,选择载气流速为 180 mL/min 。

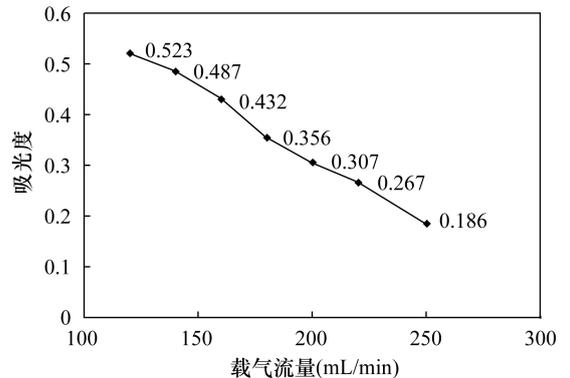


图5 载气流速对吸光度的影响

Fig. 5 Effect of carrier gas flow on absorbance

2.2.3 基体干扰试验

关于固体直接-冷原子吸收光谱法测试汞,在理论上由于汞的易挥发特性而区别于其他金属元素,所以前人研究中均未涉及干扰元素的影响^[32-33]。在 2.1.3 节中考察了原子荧光光谱法明显存在干扰元素 Se、Te、Au、Ag、Pt、Pd 的影响。特别地,以 5 ng 含量的标准值进行痕量汞检测的干扰元素验证,分别加入以上元素 10 ng 、50 ng 、100 ng 、500 ng 、1000 ng 、5000 ng ,同时以标准物质样品 GBW07103(花岗岩)、GBW07106(石英砂岩)进行同样的试验。结果表明,这几种元素随着添加量的增加对测试结果不存在干扰。相比原子荧光光谱法或者 ICP-MS 法,该方法具有独特优势。

2.3 两种方法的标准曲线线性与检出限

固体进样-冷原子吸收光谱法标准曲线一次拟合方程为: $y=0.0352x+0.0027$ (浓度范围为0.05~5ng,线性相关系数 r 为0.9999);双通道-原子荧光光谱法标准曲线一次拟合方程为: $y=1234.3x+12.3427$ (线性相关系数 r 为0.9996);单通道-原子荧光光谱法标准曲线一次拟合方程为 $y=716.6x-5.2631$ (线性相关系数 r 为0.9998)。检出限(LOD)以11次空白计算标准偏差(SD),用 $LOD=3cSD/k$ (k 是标准曲线斜率)计算,得到固体进样-冷原子吸收光谱法、双通道-原子荧光光谱法、单通道-原子荧光光谱法的检出限分别为0.0046ng、0.057 $\mu\text{g/L}$ 、0.099 $\mu\text{g/L}$,可见双通道模式在检出限上改善了42%。

根据样品称样量0.1g,固体进样-冷原子吸收光谱法测定岩石样品的方法检出限为0.046 $\mu\text{g/kg}$,与国外仪器相当^[32-33];双通道-原子荧光光谱法称样量为0.2g,进样体积为1mL,方法检出限为0.285 $\mu\text{g/kg}$,其优于谭丽娟等^[26]得出的检出限1.7 $\mu\text{g/kg}$ 以及宋珊娟等^[34]通过酒石酸介质改善稳定性的检出限1.0 $\mu\text{g/kg}$ 。因此,改进的双通道-原子荧光光

谱法以及固体进样-冷原子吸收光谱法关于岩石中痕量汞的测试,在检出限上均满足地质普查要求($<0.5\mu\text{g/kg}$)。最优仪器条件下,固体进样-冷原子吸收光谱法在检出限指标上具有明显优势。

2.4 两种方法的精密度和准确度

自然环境中,岩石中汞的丰度为7~13 $\mu\text{g/kg}$ 或者更低,因此选取了不同岩石基体以及痕量汞低、中、高浓度(4~16 $\mu\text{g/kg}$)进行试验($n=7$),测试结果如表1。固体进样-冷原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定汞的结果基本上都在标准物质的标准值范围内,但是固体进样-冷原子吸收光谱法的准确度以及精密度(RSD)优于改进的双通道-原子荧光光谱法。

相比改进优化的双通道-原子荧光光谱法,固体进样-冷原子吸收光谱法在痕量汞测试具有优势,与前人研究结论一致。另外,本文将固体进样-冷原子吸收光谱法或直接进样测汞仪法应用文献情况进行汇总,列于表2,从参数条件以及指标上,固体进样-冷原子吸收光谱法具有载气流速少、裂解温度低、裂解时间短的特点,性能指标基本与国外同类仪器一致。

表1 方法精密度和准确度数据

Table 1 Precision and accuracy data of the methods

标准物质 编号	银含量 标准值 ($\mu\text{g/kg}$)	固体进样-冷原子吸收光谱法			双通道-原子荧光光谱法			单通道-原子荧光光谱法		
		7次实测均值 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)	相对偏差 (%)	7次实测均值 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)	相对偏差 (%)	7次实测均值 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)	相对偏差 (%)
GBW07103	4.1 \pm 1.2	4.04	1.4	-1.5	3.87	9.9	-5.6	3.53	11.2	-13.9
GBW07106	8.0 \pm 2.0	8.41	3.3	5.1	7.55	8.6	-5.6	7.27	9.5	-9.1
GBW07108	16.0 \pm 2.0	15.8	1.3	-1.3	15.6	7.3	-2.5	16.8	10.3	5.0
GBW07122	3.3 \pm 0.8	3.37	4.2	2.1	3.45	15.3	4.5	2.81	14.8	-14.8

表2 固体进样-冷原子吸收光谱仪和国外同类仪器测试汞含量情况对比

Table 2 Comparison of Hg content determined by domestic solid sampling-cold atomic absorption spectrometry instrument and imported similar instruments

仪器制造商	仪器型号	主要参数条件	测试对象	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)	文献来源
鲁美克斯(LUMEX)	RA-915M	载气流速:0.8~1.2L/min 裂解温度:680~740 $^{\circ}\text{C}$	载金碳	0.7	1.2~8.0	罗荣根 ^[21]
迈尔斯特(MILESTONE)	DMA-80	载气流速:0.2L/min 裂解温度:800 $^{\circ}\text{C}/330\text{s}$	锌精矿	4.4	5.3	罗明贵等 ^[22]
利曼(LEEMAN)	Hydra-C	载气流速:0.35L/min 裂解温度:800 $^{\circ}\text{C}/60\text{s}$	土壤	3	9	路新燕等 ^[32]
利曼(LEEMAN)	Hydra-C	载气流速:0.35L/min 裂解温度:800 $^{\circ}\text{C}/150\text{s}$	土壤	0.06	2	孙有娥等 ^[33]
迈尔斯特(MILESTONE)	DMA-80	载气流速:0.2L/min 裂解温度:800 $^{\circ}\text{C}/150\text{s}$	海洋底栖生物	0.9	1.77	宋永刚等 ^[35]
开元弘盛	5E-HGT2321	载气流速:0.5L/min 裂解温度:350 $^{\circ}\text{C}$	粮食	0.01	5.2	秦祎芳等 ^[36]
迈尔斯特(MILESTONE)	DMA-80	载气流速:0.2L/min 裂解温度:800 $^{\circ}\text{C}/150\text{s}$	脉红螺	0.2	2.2	宋永刚等 ^[37]
北京海光仪器	HGA-100	载气流速:0.18L/min 裂解温度:700 $^{\circ}\text{C}/60\text{s}$	岩石	0.046	4.2	本文研究

3 结论

本文采用双通道-原子荧光光谱法和固体进样-冷原子吸收光谱法测定岩石中痕量汞并进行对比研究,对岩石标准质控样品测定均得到良好的结果。前者通过改进的双汞灯双道同时检测方式,相比于常规单道原子荧光光谱法,测试检出限改善了42%,达到 $0.285\mu\text{g}/\text{kg}$,同时优化热浸提条件提高前处理效率;后者免化学前处理直接进样测试,免化学试剂消耗,无记忆效应,稳定性良好,检出限为 $0.046\mu\text{g}/\text{kg}$,与国外仪器性能相当,为固体进样-冷原子吸收光谱法仪器普及应用提供了依据。两种方法的检出限均可满足地质普查的要求(检出限须 $<0.5\mu\text{g}/\text{kg}$)。

对比两种方法,固体进样-冷原子吸收光谱法的快速、准确、稳定以及低检出限优势,更适用于岩石样品痕量汞分析,可为其他领域的痕量汞元素分析提供方法参照。

4 参考文献

- [1] 赵博,张德会,于蕾,等.从克拉克值到元素的地球化学性质或行为再到成矿作用[J].矿物岩石地球化学通报,2014,33(2):252-261.
Zhao B, Zhang D H, Yu L, et al. From Clarke value to geochemical properties or behavior of elements to mineralization[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(2): 252-261.
- [2] 周子侯,罗先熔,文美兰,等.河南洛宁县石龙山多金属金矿区土壤热释汞测量及找矿预测[J].矿物岩石,2018,38(2):49-58.
Zhou Z Y, Luo X R, Wen M L, et al. Soil thermomercury release survey and prospecting prediction of Shilongshan polymetallic gold deposit in Luoning County, Henan Province[J]. Mineralogy and Petrology, 2018, 38(2): 49-58.
- [3] 边鹏.汞的找矿指导作用[J].矿物学报,2015,35(增刊1):566.
Bian P. Guiding role of mercury in ore prospecting[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015, 35(Supplement 1): 566.
- [4] 李惠,张国义,禹斌,等.构造叠加晕找盲矿法及其在矿山深部找矿效果[J].地学前缘,2010,17(1):287-293.
Li H, Zhang G Y, Yu B, et al. Structural super imposed halos method for prospecting blind or body in the deep of districts[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(1): 287-293.
- [5] 迟清华.汞在地壳、岩石和疏松沉积物中的分布[J].地球化学,2004,33(6):641-649.
Chi Q H. Distribution of mercury in the Earth's crust, rocks and loose sediments[J]. Geochimica, 2004, 33(6): 641-649.
- [6] 梁斌,詹蔚.探讨环境中冷原子吸收法对汞的测定[J].环境与发展,2018(2):121,123.
Liang B, Zhan W. Determination of mercury by cold atomic absorption spectrometry in the environment[J]. Environment and Development, 2018(2): 121, 123.
- [7] 张礼仲,李文贵,李岚,等.ICP法与AA法测定铅、砷、汞的比对分析[J].食品安全导刊,2017(6):67-69.
Zhang L Z, Li W G, Li L, et al. Comparative analysis of ICP method and AA method for determination of lead, arsenic and mercury[J]. China Food Safety Magazine, 2017(6): 67-69.
- [8] 巧宁强,薛志伟,王刚峰,等.索氏提取-原子荧光光谱法测定含油岩心中的汞和砷[J].岩矿测试,2019,38(4):461-467.
Qiao N Q, Xue Z W, Wang G F, et al. Soxhlet extract-atomic fluorescence spectrometry for the determination of mercury and arsenic in oil-bearing cores[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 461-467.
- [9] 陆迁树,段文,李发刚,等.冷原子汞发生-原子荧光光谱法测定地球化学样品中痕量汞[J].理化检验(化学分册),2019,55(3):338-342.
Lu Q S, Duan W, Li F G, et al. Determination of trace mercury in geochemical samples by cold atomic mercury-atomic fluorescence spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(3): 338-342.
- [10] 王谦,郑琳,任飞,等.悬浮液进样-全反射X射线荧光光谱法测定膏霜类化妆品中的铅、砷和汞[J].分析化学,2018,46(4):517-523.
Wang Q, Zheng L, Ren F, et al. Determination of lead, arsenic and mercury in cream cosmetics by suspension sampling-total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(4): 517-523.
- [11] 卢水森,李鹰,李剑,等.电感耦合等离子体质谱法测定地表水中汞及其记忆效应的消除[J].理化检验(化学分册),2019,55(10):1222-1224.
Lu S M, Li Y, Li J, et al. Determination of mercury and its memory effects in surface water by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(10): 1222-1224.
- [12] 林少美,林彩琴,郑三燕,等.电感耦合等离子体质谱

- 法测定苦丁茶中的铅、镉、砷、汞和铬[J]. 中国卫生检验杂志, 2020(1): 18-20.
- Lin S M, Lin C Q, Zheng S Y, et al. Determination of lead, cadmium, arsenic, mercury and chromium in Bittersweet tea by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020(1): 18-20.
- [13] 林海兰, 朱日龙, 于磊, 等. 水浴消解-原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑和铋[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1528-1533.
- Lin H L, Zhu R L, Yu L, et al. Water bath digestion - determination of arsenic, mercury, selenium, antimony and bismuth in soil and sediment by atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(5): 1528-1533.
- [14] 张宏康, 邵丹, 王中瑗, 等. 食品中痕量汞的检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1230-1235.
- Zhang H K, Shao D, Wang Z Y, et al. Research progress on determination methods of trace mercury in food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(5): 1230-1235.
- [15] 杨常青, 萧达辉, 康菲, 等. 氧弹分解-原子荧光法快速测定煤中汞方法的改进[J]. 分析实验室, 2017, 36(10): 1184-1187.
- Yang C Q, Xiao D H, Kang F, et al. An improved method for the rapid determination of mercury in coal by oxygen bomb decomposition and atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(10): 1184-1187.
- [16] 颜巧丽, 李悟庆, 刘天一, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定汞元素校准曲线线性探讨[J]. 安徽农业科学, 2020(11): 202-204.
- Yang Q L, Li W Q, Liu T Y, et al. Determination of mercury calibration curve linearity by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020(11): 202-204.
- [17] 李耀磊, 金红宇, 韩笑, 等. 电感耦合等离子体质谱测定法中汞元素记忆效应与稳定性研究[J]. 中国药学杂志, 2019, 54(1): 53-57.
- Li Y L, Jin H Y, Han X, et al. Memory effects and stability of mercury in inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2019, 54(1): 53-57.
- [18] Linsa S S, Virgensca C F, dos Santosa W N L, et al. On-line solid phase extraction system using an ion imprinted polymer based on dithizone chelating for selective preconcentration and determination of mercury (II) in natural waters by CV- AFS[J]. Microchemical Journal, 2019, 150: 104075-104075.
- [19] 周慧君, 帅琴, 黄云杰, 等. 双硫脲改性氧化石墨烯/壳聚糖复合微球固相萃取在线富集-原子荧光光谱法测定地质样品中痕量汞[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 474-480, 449.
- Zhou H J, Shuai Q, Huang Y J, et al. Determination of trace mercury in geological samples by solid phase extraction with modified GO/Chitosan composite microspheres[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 474-480, 449.
- [20] 乔磊, 叶永盛, 李鹰, 等. 固体直接进样-电热蒸发电感耦合等离子体质谱联用分析土壤中的重金属[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 99-107.
- Qiao L, Ye Y S, Li Y, et al. Analysis of heavy metals in soil by electrothermal evaporation inductively coupled plasma mass spectrometry with direct solid injection[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 99-107.
- [21] 罗荣根. 应用固体测汞仪直接测定载金碳中的总汞[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 420-424.
- Luo R G. Direct determination of total mercury in gold-bearing carbon by solid mercury meter [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 420-424.
- [22] 罗明贵, 谢毓群, 李通耀, 等. 固体进样直接测定法测定锌精矿中汞[J]. 冶金分析, 2020, 40(9): 57-62.
- Luo M G, Xie Y Q, Li T Y, et al. Determination of mercury in zinc concentrate by direct solid injection method [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(9): 57-62.
- [23] 陆建平, 覃梦琳, 布静龙, 等. 分散液液微萃取-原子荧光光度法测定大米中的汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(11): 3606-3609.
- Lu J P, Qin M L, Bu J L, et al. Determination of mercury in rice by dispersive liquid-liquid microextraction atomic fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(11): 3606-3609.
- [24] 李明章, 林建奇. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定食醋中的砷和汞[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(2): 222-225.
- Li M Z, Lin J Q. Simultaneous determination of arsenic and mercury in vinegar by microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(2): 222-225.
- [25] 李自强, 胡斯宪, 李小英, 等. 水浴浸提-氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定土壤污染普查样品中砷和汞[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(4): 480-483.

- Li Z Q, Hu S X, Li X Y, et al. Simultaneous determination of arsenic and mercury in soil pollution census samples by water bath extraction hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(4): 480-483.
- [26] 谭丽娟,唐玉霜,黄利宁,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定1:5万区域地质调查样品中的As、Sb、Bi、Hg等4种元素[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(1): 19-23.
- Tan L J, Tang Y S, Huang L N, et al. Determination of As, Sb, Bi and Hg in 1:50000 regional geological survey samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(1): 19-23.
- [27] 李丹,于静,钱玉萍. 氢化物发生原子荧光法测定陆地水中痕量汞[J]. *资源环境与工程*, 2009(6): 867-869.
- Li D, Yu J, Qian Y P. Determination of trace mercury in terrestrial water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2009(6): 867-869.
- [28] 张馨予,王劲裕. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定纯铝中的痕量汞[J]. *云南冶金*, 2011, 40(6): 53-56.
- Zhang X Y, Wang J R. Determination of trace mercury in pure aluminum by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2011, 40(6): 53-56.
- [29] 张锦茂,张勤. 冷原子无色散原子荧光法测定地球化学样品中的微量汞[J]. *岩矿测试*, 1986, 15(1): 37-41.
- Zhang J M, Zhang Q. Determination of trace mercury in geochemical samples by cold atom dispersion-free atomic fluorescence spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1986, 15(1): 37-41.
- [30] 余文丽,王振生,王小强. 氢化物发生-原子荧光法测田螺中硒、汞[J]. *当代化工*, 2020(1): 204-207.
- Yu W L, Wang Z S, Wang X Q. Determination of selenium and mercury in snails by hydride generation-atomic fluorescence method[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020(1): 204-207.
- [31] 林建奇. 直接进样测汞仪测定地质样品中汞的应用研究[J]. *地质装备*, 2020, 21(2): 27-30.
- Lin J Q. Study on the application of direct injection mercury detector in the determination of mercury in geological samples [J]. *Equipment for Geotechnical Engineering*, 2020, 21(2): 27-30.
- [32] 路新燕,陈纯,高勇,等. 固体进样-冷原子吸收法直接测定土壤中总汞[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(3): 126-128.
- Lu X Y, Chen C, Gao Y, et al. Direct determination of total mercury in soil by solid sampling cold atomic absorption spectrometry[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2016, 32(3): 126-128.
- [33] 孙有娥,李一辰,程春艳,等. 测汞仪固体直接进样测定土壤中总汞[J]. *化学分析计量*, 2018, 27(6): 91-94.
- Sun Y E, Li Y C, Cheng C Y, et al. Determination of total mercury in soil by solid direct injection mercury analyzer [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27(6): 91-94.
- [34] 宋姗娟,刘彬,赵颖. 水浴消解-原子荧光法同时测定土壤中的汞、砷、硒、锑[J]. *土壤通报*, 2020, 51(3): 630-633.
- Song S J, Liu B, Zhao Y. Simultaneous determination of mercury, arsenic, selenium and antimony in soil by water bath digestion atomic fluorescence spectrometry [J]. *Soil Bulletin*, 2020, 51(3): 630-633.
- [35] 宋永刚,于彩芬,张玉凤,等. 直接测汞仪与原子荧光法测定海洋底栖生物中痕量汞的对比研究[J]. *分析科学学报*, 2016, 32(2): 288-290.
- Song Y G, Yu C F, Zhang Y F, et al. Comparative study on the determination of trace mercury in marine benthos by direct mercury analyzer and atomic fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2016, 32(2): 288-290.
- [36] 秦祎芳,张红云,高敬铭,等. 原子荧光光谱法和快速测汞仪法测定粮食中汞的对比研究[J]. *食品科技*, 2020, 45(8): 282-285.
- Qin Y F, Zhang H Y, Gao J M, et al. Comparative study on determination of mercury in grain by atomic fluorescence spectrometry and rapid mercury analyzer [J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(8): 282-285.
- [37] 宋永刚,于彩芬,张玉凤,等. 脉红螺中痕量汞分析方法的研究[J]. *中国无机分析化学*, 2016, 6(1): 1-5.
- Song Y G, Yu C F, Zhang Y F, et al. Study on the analysis method of trace mercury in red snail [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(1): 1-5.

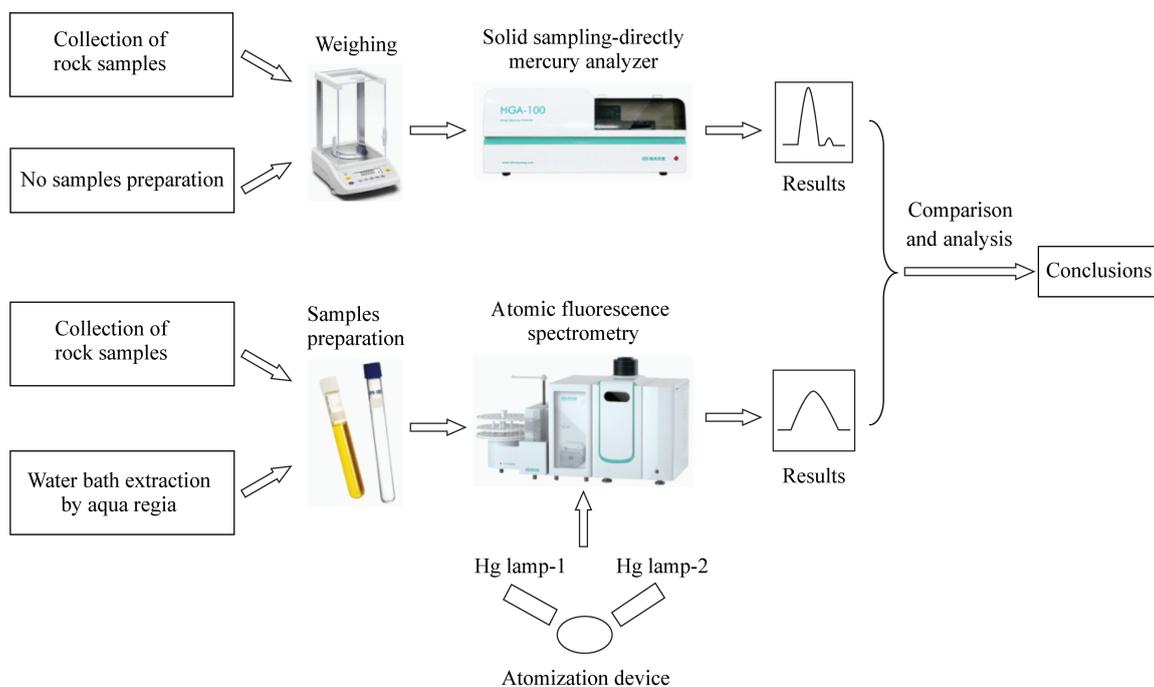
Determination of Trace Mercury in Rocks by Dual – channel Atomic Fluorescence Spectrometry and Solid Sampling – Cold Atomic Absorption Spectrometry

LIN Jian – qi

(Beijing Haiguang Instrument Co. , LTD, Beijing 101312, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The detection limit of dual – channel atomic fluorescence spectrometry was significantly improved by 42% compared to that of conventional single – channel atomic fluorescence spectrometry.
- (2) The solid sampling – cold atomic absorption spectrometry overcame the issues of difficult sample handling, volatilization, and contact pollution by significantly improving the detection limit, memory effect, and stability.
- (3) The performance of a domestic solid sampling – cold atomic absorption spectrometry instrument is equivalent to that of foreign products , thereby promoting its commercialization and expansion of application scope.



ABSTRACT

BACKGROUND: The detection of trace mercury in rocks typically provides biased and non-reliable results because of the complex internal unit cell structure, incomplete hot water bath acid hydrolysis extraction, volatilization loss, and contact pollution.

OBJECTIVES: To establish a more effective method for the determination of trace mercury concentrations in rocks.

METHODS: Dual-channel atomic fluorescence spectrometry (AFS) and domestic solid sampling - cold atomic absorption spectrometry (AAS) were used to detect the total concentration of trace mercury in rocks.

RESULTS: Under the optimized conditions of dual-channel AFS, the samples were extracted in a boiling water bath with 80% aqua regia solution for 50min. The current was 30mA, the negative high voltage was 280V, the carrier gas flow was 600mL/min, and the shielding gas flow was 1000mL/min. The concentration range was 0.05 - 2 μ g/L, and the linear correlation coefficient was greater than 0.999. The sample weight was 0.2g, method detection limit was 0.285 μ g/kg, and relative standard deviation was 7.3% - 15.3%. For domestic solid sampling - cold AAS, the sample was determined by direct injection without chemical digestion. The carrier gas flow was 180mL/min, pyrolysis process was conducted for 60s at 700 $^{\circ}$ C. The concentration range was determined to be 0.05 - 5ng, and the linear correlation coefficient was greater than 0.999. The sample weight was 0.1g, method detection limit was 0.046 μ g/kg, and relative standard deviation was 1.3% - 4.2%.

CONCLUSIONS: The solid sampling - cold AAS was found to be more effective than dual-channel AFS in terms of operation, detection limit, and stability. It is more suitable for the determination of trace mercury in rocks.

KEY WORDS: rock; trace mercury; dual-channel atomic fluorescence spectrometry; solid sample - cold atomic absorption spectrometry