

# 热解析富集-能量色散 X 射线荧光光谱法对溶液中汞的测定

倪子月<sup>1</sup>, 程大伟<sup>2</sup>, 刘明博<sup>2</sup>, 岳元博<sup>2</sup>, 胡学强<sup>2</sup>, 陈羽<sup>2</sup>, 李小佳<sup>1, 2\*</sup>

1. 钢铁研究总院, 北京 100081

2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100094

**摘要** 搭建热解析富集装置对溶液中的汞富集后进行检测, 可以提高 X 射线荧光测试的灵敏度。整个测试过程如下: 样品中的汞在高温下发生热解析, 经过滤膜时被选择性吸附, 在使用光谱仪测试后, 最终计算出样品中汞的含量。在热解析管路中加入白云石增加停留时间, 可以降低汞的热解还原温度, 在使用汞稳定化剂的条件下, 只需加热到 600 °C 就可以实现汞的解析。对热解析富集的测试条件进行研究, 选择热解析时间和光谱仪器测试时间, 优化进样体积和抽气气流流速。该方法的测试信号与直接测试相比明显增大, 且随着样品体积的增加而增加, 在进样体积为 200  $\mu\text{L}$  时可达 11.78 倍。使用不同浓度的溶液绘制工作曲线, 线性相关系数为 0.993 7, 并对含量为 0.05  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液进行多次测试, 11 次测试的相对标准偏差为 4.048%; 对空白溶液进行测试, 计算该方法的检出限为 0.004  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 定量限为 0.015  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; 配制混合溶液, 研究其他离子对待测离子的干扰, 结果表明, 在其他离子含量是待测离子 100 倍的条件下, 对汞的测试没有影响; 采集生活中的河流水和自来水, 测试该方法的加标回收率在 94.3%~102.6% 之间。使用该装置对溶液中的汞富集后进行测试, 可以提高 X 射线荧光测试的检出限, 实现污水中重金属汞的检测。

**关键词** 能量色散 X 射线荧光光谱法; 汞; 热解析-富集; 污水

**中图分类号:** O645.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1117-05

## 引言

汞是一种有毒的重金属元素, 水中的汞污染不仅给水体生物带来危害, 还会被水体中的微生物转化成有机汞, 通过累积和食物链的传递, 最终危害人体健康<sup>[1]</sup>。对污水中重金属快速检测, 对监测排放源的污染情况意义重大。重金属汞的检测方法主要有原子荧光光谱法<sup>[2]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[3]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[5]</sup>、分光光度法<sup>[6]</sup>和电化学方法<sup>[7]</sup>等。原子吸收光谱法测试元素单一, 原子荧光光谱法只能测定汞和能形成氯化物的元素, 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法可同时检测多种元素, 但电感耦合等离子体发射光谱法对于汞的检出限较高, 需要先经过富集然后进行测试, 而质谱仪价格昂贵, 对环境要求较高, 且这几种方法都需要使用载气, 一般在实验室进行测试。电化学法灵敏度高, 仪器简单, 但对待测溶液要求较高, 例如需要特定的 pH 以及缓冲溶液等。X 射线荧光光谱法可以实现多种重金属元素的同时检

测<sup>[8-10]</sup>, 但是对水溶液中的汞进行检测时检出限较高, 难以满足实际测试需求。全反射 X 射线荧光光谱法灵敏度高, 检出限低, 但是由于汞不稳定, 在样品制备过程中需要加入汞的稳定化试剂, 防止汞的损失, 对样品前处理的要求较高<sup>[11]</sup>。本文通过设计一个热解析富集装置, 实现水溶液中汞的富集, 提高能量色散 X 射线荧光光谱法测试的灵敏度, 降低检出限, 可以实现排放污水中汞的检测, 且该方法测试快速, 操作简单, 可应用于现场检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及参数

搭建的热解析富集装置主要包括热解析腔室、滤膜夹、滤膜、流量计、抽气泵, 通过设置热解析温度, 控制样品中汞的解析, 通过抽气泵的抽取, 使得热解析出来的汞到达滤膜进行吸附, 实现样品中汞的富集。

仪器: X 射线荧光光谱仪(钢研纳克检测技术股份有限公司, NX-100S 重金属检测仪), 仪器采用铑靶光管, 功率

收稿日期: 2021-04-06, 修订日期: 2021-06-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0108900)资助

作者简介: 倪子月, 女, 1988 年生, 钢铁研究总院博士研究生 e-mail: 807407542@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: lixiaojia@ncschina.com

50 W, Fast SDD 探测器, 分辨率为 125.3 eV (Mn:  $K\alpha$ ), 测试管电压和管电流分别为 40 kV 和 1 000  $\mu\text{A}$ 。

### 1.2 直接测试和热解析富集测试的对比

搭建热解析-富集装置, 对溶液中的汞进行热解析, 使用滤膜选择性吸附汞, 实现汞的富集, 对富集后的滤膜进行测试, 可以提高汞的检测灵敏度。分别对浓度为  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的含汞溶液进行直接测试和富集后测试, 步骤分别如下: 直接测试是量取 8 mL 的溶液放入样品杯中, 直接放入分析仪进行检测; 而富集测试则是准确称量 400  $\mu\text{L}$  溶液放入热解析炉中, 然后对富集汞的滤膜进行检测。测试谱图分别如图 1 所示, 汞的  $L_{\alpha}$  和  $L_{\beta 1}$  谱线能量分别为 9.98 和 11.82 keV, 直接对溶液进行测试的谱图中没有汞的明显的特征峰, 而富集后测试的谱图中, 在汞的  $L_{\alpha}$  和  $L_{\beta 1}$  谱线能量处, 均能观察到明显的汞的谱峰, 表明经过热解析-富集后可以提高溶液中汞的测试信号。

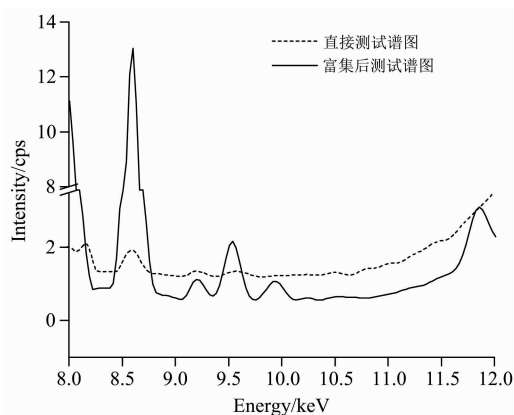


图 1 直接测试和富集后测试谱图对比

Fig. 1 The comparison of the spectrum for testing directly and after enrichment

### 1.3 实验条件的优化

#### 1.3.1 热解析温度的影响

为了实现汞的完全热解析, 需要对热解析腔室的温度进行优化。分别设置不同的温度, 使用汞含量为  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液进行测试, 如图 2 所示。直接进行热解析测试时, 随着热解析温度的升高, 滤膜上检测到的汞的峰强度是随之增加的。而在热解析腔室中, 在样品和滤膜之间加入一段 5 cm 的白云石颗粒填充, 此时随着热解析温度的升高, 在 300  $^{\circ}\text{C}$  之前, 滤膜上富集到的汞的含量是增加的, 在热解析温度大于 300  $^{\circ}\text{C}$  以后, 滤膜上富集到的汞的含量基本不随温度变化, 分析可知, 在加入白云石以后, 会增加汞在热解析腔室内停留时间, 因此可以在较低的温度下实现汞的完全热解还原。

由于汞在室温下易于被还原而挥发, 对于采集到的含汞水样, 通常加入汞的稳定化试剂<sup>[12]</sup>, 同样在加入稳定化试剂后对汞的热解析进行测试。加入  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和 5% 的  $\text{HNO}_3$  作稳定化剂, 同样设置不同的温度进行测试, 测试结果如图 2 所示。可知, 随着热解析温度的增加, 滤膜上富集到的汞的峰强度同样先是随之增加, 当热解析温度达到 500  $^{\circ}\text{C}$  以后, 滤膜上富集到的汞的含量基本不变。分析可

知, 由于加入汞的稳定化试剂具有很强的氧化性, 汞的热解还原需要更高的温度。对于水溶液的测试来说, 考虑到实际样品测试时需要加入稳定化剂便于汞的长时间保存, 后续实验均选择 600  $^{\circ}\text{C}$  作为热解析温度进行测试。

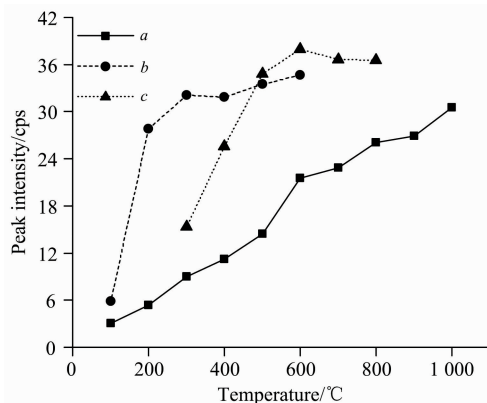


图 2 不同条件下, 不同温度的热解析测试结果

a: 无稳定化剂, 无白云石; b: 无稳定化剂, 有白云石; c: 有稳定化剂, 有白云石

Fig. 2 The test results after thermal desorption at different temperatures under three conditions

a: No mercury stabilizer, no dolomite; b: No mercury stabilizer, with dolomite; c: With mercury stabilizer, with dolomite

#### 1.3.2 热解析时间和光谱仪测试时间的优化

整个测试包括热解析富集过程和 X 射线荧光测试部分, 分别对热解析时间和 X 射线荧光的测试时间进行优化。在 600  $^{\circ}\text{C}$  的条件下, 每次量取 40  $\mu\text{L}$  含量为  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液, 分别使用不同的热解析时间进行测试, 测试结果如图 3 (a) 所示, 可知在热解析大于 1 min 之后, 不同热解析时间的测试结果略有波动, 但变化不大, 即热解析富集在很短的时间内就已完成, 且热解析时间的长短对测试结果影响不大, 后续实验选择 3 min 进行热解析富集。

同样对 X 射线荧光测试时间进行优化, 对含量为  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液进行 11 次测试, 11 次测试的峰强度及其相对标准偏差随着时间的变化如图 3 (b) 所示, 可知, 随着测试时间的延长 11 次测试的范围在 400 s 之前迅速减小, 在 400 s 以后缓慢减小。11 次测试结果的相对标准偏差随着时间的变化可以得知, 相对标准偏差随着时间的延长而减小并有一定波动, 但在测试时间大于 400 s 以后, 基本在 6% 以下, 而更长的测试时间虽会进一步降低相对标准偏差, 但是效果不显著, 因此选择 400 s 作为测试时间。

#### 1.3.3 谱峰放大倍数以及进样体积的影响

通过对比直接测试和热解析富集后测试的峰强度, 计算该体系的放大倍数。本实验选择  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 该样品在直接测试和富集后测试均具有明显的谱峰, 测试结果如图 4 所示。直接测试是在样品杯中加入 8 mL 溶液进行测试, 该体积对于 X 射线荧光测试已经达到无限厚。对于热解析-富集测试, 随着进样体积的增加, 滤膜上汞的峰强度也是随之增加的, 谱峰放大倍数随之增加, 进样体积为 200  $\mu\text{L}$  时, 谱峰放大倍数达到 11.78 倍。由图 4 可知, 放大倍数是随着进样

体积的增加而线性增加的，即热解析-富集的进样体积越大，滤膜上汞的量越多，汞的信号也越大。因此，根据测试需求，可以通过增加进样体积来增加富集倍数。

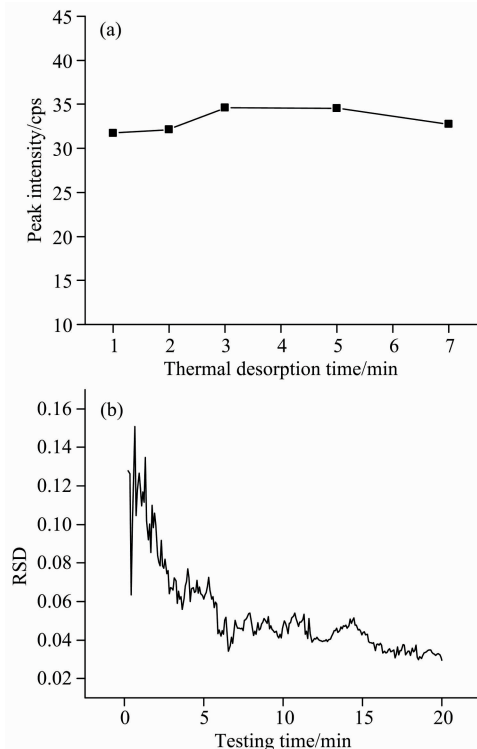


图 3 测量时间的优化

(a): 热解析; (b): X 射线荧光测试

Fig. 3 The optimization of the measure time

(a): Thermal desorption; (b): X-ray fluorescence analyzer

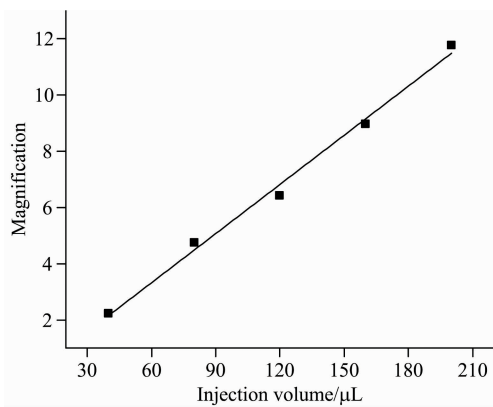


图 4 放大倍数与进样体积的关系

Fig. 4 Relationship between magnification and injection volume

通过增加进样体积可以增加测试信号，因此需要对进样体积对测试结果的影响进行研究。分别吸取 100, 200, 300, 400, 450 和 500  $\mu\text{L}$  的溶液进行测试，研究液体进样体积对测试结果的影响，测试结果如图 5 所示。可知，进样体积小于 400  $\mu\text{L}$  时，滤膜上测试得到的峰强度随溶液体积的增加而增加，但样品体积大于 400  $\mu\text{L}$  以后，随着样品体积的增加，滤膜上的测试强度比较平稳，没有明显的增加，结果表

明，在现有的装置下，溶液体积过大会造成汞的热解析还原不完全，因此后续实验均使用 400  $\mu\text{L}$  作为进样体积测试。

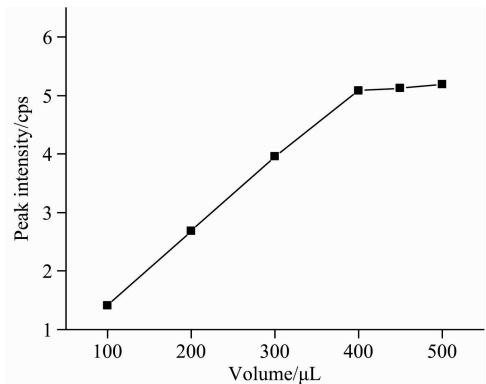


图 5 进样体积的影响

Fig. 5 The influence of injection volume

### 1.3.4 气流流速对热解析的影响

热解析测试时，抽气速率会对测试结果产生一定的影响。使用较小的抽气速率时，热解析出来的汞在热解析腔室内会停留相对更长的时间，可以促进汞的热解还原，因此对热解析过程中的抽气速率进行优化。使用  $0.07 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液进行测试，样品测试体积为 400  $\mu\text{L}$ ，通过调节抽气速率分别为 1.2, 1, 0.8, 0.6 和 0.4  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  进行测试，测试结果如图 6 所示。随着气流流速的减小，滤膜上富集到汞的峰强度是增加的，当抽气流速小于 0.8  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  时，滤膜上富集到的汞的峰强度基本没有明显变化，表明抽气速率在 0.8  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  以内时，样品中的汞可以完全热解还原，后续实验使用 0.8  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  进行测试。

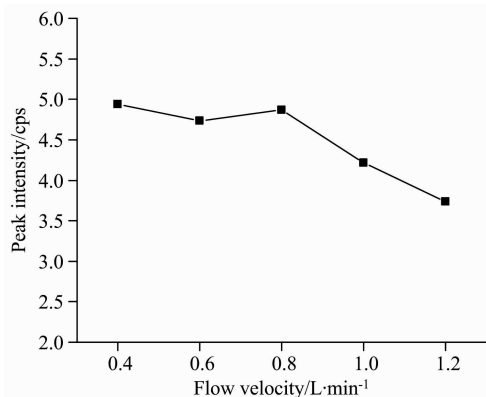


图 6 抽气速率的影响

Fig. 6 The influence of pumping rate

## 2 结果与讨论

### 2.1 工作曲线的绘制

分别配制汞含量为 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07 和 0.09  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液，每次吸取 400  $\mu\text{L}$  进行热解析富集，使用能谱仪进行三次测试，以三次测试结果的平均值作为纵坐标，汞的浓度作为横坐标绘制工作曲线，如图 7 所示，线性相关系数为 0.993 7。

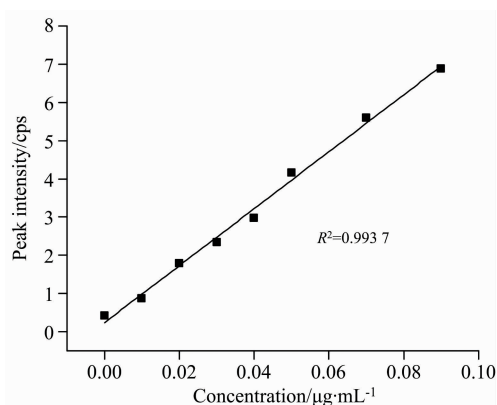


图 7 汞的标准曲线

Fig. 7 The calibration curve of mercury

## 2.2 短期精密度实验

为了研究该系统测试的短期精密度,对污水排放限值含量( $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )的溶液进行多次测定,测试结果如表 1 所示,11 次测试的相对标准偏差为 4.048%,表明该方法对水溶液中汞测试的短期精密度较理想。

表 1 稳定性实验

Table 1 Stability experiments

测试次数	测试结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
1	0.046
2	0.045
3	0.047
4	0.047
5	0.048
6	0.048
7	0.047
8	0.045
9	0.050
10	0.044
11	0.049
SD/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.002
RSD/%	4.048

## 2.3 检出限和定量限

参考 X 射线荧光的检出限(LOD)和定量限(LOQ)的计算公式,如式(1)和式(2)所示,对空白溶液进行测试,可得到背景强度  $I_B$ ,代入检出限和定量限的公式计算可得,该方法对水溶液中汞的测试的检出限为  $0.004 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,定量限为  $0.015 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,小于污水排放限值,可满足其测试需求。

$$\text{LOD} = \frac{3}{k} \sqrt{\frac{I_B}{T}} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10}{k} \sqrt{\frac{I_B}{T}} \quad (2)$$

其中  $k$  为工作曲线的斜率,  $T$  为 X 射线荧光测试时所用的时间。

## 2.4 干扰元素的影响

对实际水样的重金属汞进行检测时,可能会与其他重金

属离子的共存,需要对其他金属离子的干扰情况进行研究。配制混合溶液,其中汞的浓度为  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,其它离子为 Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V 和 Zn,离子浓度为 0, 0.5 和  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,分别是待测离子的浓度的 0, 10 和 100 倍,测试结果如表 2 所示。结果表明,对于该方法的测试来说,溶液中其他离子的存在对测试结果基本没有影响。

表 2 干扰离子的影响

Table 2 The influence of interfering ions

测试结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	干扰离子浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		
	0	0.5	5
1	0.052	0.050	0.051
2	0.050	0.053	0.047
3	0.054	0.048	0.047

## 2.5 加标回收率

为了研究实际生活用水中 X 射线荧光测试的情况,分别采集不同地方的自来水以及河流水进行测试,由于实际采集到的水溶液低于 X 射线荧光测试的检出限,使用电感耦合等离子体质谱仪对加标前的溶液进行测试<sup>[13]</sup>。在加入  $0.05 \text{ mL}$  含量为  $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  溶液后,使用 X 射线荧光光谱仪进行测试。其中,1<sup>#</sup> 样品为西二环到西三环之间河流水、2<sup>#</sup> 样品为西二环到西三环之间自来水、3<sup>#</sup> 样品为北六环附近自来水、4<sup>#</sup> 样品为北五环到六环之间自来水。由表 3 可知,该方法的加标回收率在 94.3%~102.6% 之间。

表 3 加标回收率

Table 3 The recovery rate

测试方法	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
ICP-MS/ $(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.557	0.061	ND	0.068
加标前/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	ND	ND	ND	ND
XRF 加标后/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.050	0.049	0.047	0.051
加标回收率/%	100.7	98.9	94.3	102.6

## 3 结论

通过搭建热解析-富集装置实现溶液中汞的富集,采用 X 射线荧光光谱仪对富集后滤膜中的汞进行测试,与直接测试相比,使用该装置可以提高测试灵敏度。通过在热解析管路中加入白云石增加汞的停留时间,可以降低汞的还原温度。同样对热解析-富集的测试条件进行测试,研究热解析时间和光谱仪器测试时间的影响,优化进样体积和气流流速,并对该方法相对直接测试的信号放大倍数进行测定,在进样体积为  $200 \mu\text{L}$  时可达 11.78 倍,且随着样品体积的增加而增加。

使用不同浓度的溶液绘制工作曲线,线性相关系数为 0.9937,并对含量为  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液进行多次测试,11 次测试的相对标准偏差为 4.048%;对空白溶液进行测试,计算该方法的检出限为  $0.004 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,定量限为  $0.015 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;配制混合溶液,研究其他离子对待测离子

的干扰, 结果表明, 在其他离子的浓度为待测离子 100 倍的条件, 对待测离子的测试没有影响; 采集生活中的河流水和自来水, 测试该方法对实际水样测试时的加标回收率, 在

94.3%~102.6%之间。通过该装置对水溶液中的汞富集后进行测试, 可以提高 X 射线荧光测试的检出限, 实现污水中重金属汞的检测。

## References

- [ 1 ] Grieb Thomas M, Driscoll Charles T, Gloss Steven P, et al. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(7): 919.
- [ 2 ] Leopold K, Harwardt L, Schuster M, et al. *Talanta*, 2008, 76(2): 382.
- [ 3 ] Švehla Jaroslav, Ždek Radek, Ružovič Tomáš, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2019, 156: 51.
- [ 4 ] Norouzi Araz Bidari, Mohammad Reza Ganjali, Yaghoob Assadi, et al. *Food Anal. Methods*, 2012, 5(4): 695.
- [ 5 ] Zhang Danyu, Yang Shiwei, Cheng Heyong, et al. *Talanta*, 2019, 199: 620.
- [ 6 ] Anitha R, Rajarajeswari G R. *Journal of Cluster Science*, 2019, 30(4): 907.
- [ 7 ] Miao Juan, Wang Xin, Fan Yunchang, et al. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(2): 670.
- [ 8 ] Saradhi I V, Sandeep P, Pandit G G. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 302(3): 1377.
- [ 9 ] Bbosa Naziriwo Betty, Oyoo Wandiga Shem, Gichuru Gatari Michael. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, 2010, 15(2): 101.
- [10] Koksai O K, Apaydin G, Gengiz E, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(8): 2645.
- [11] Margu E, Queralt I, Guerra M, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2018, 149: 84.
- [12] GB/T 5750.2—2006, National Standard of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). Standard Examination Methods for Drinking Water-Collection and Preservation of Water Samples(生活饮用水标准检验方法水样的采集与保存).
- [13] ZHAO Xiao-xue, ZHAO Zong-sheng, WANG Ling-ling(赵小学, 赵宗生, 王玲玲). *China Measurement & Test(中国测试)*, 2013, 39(6): 50.

## The Detection of Mercury in Solutions After Thermal Desorption-Enrichment by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

NI Zi-yue<sup>1</sup>, CHENG Da-wei<sup>2</sup>, LIU Ming-bo<sup>2</sup>, YUE Yuan-bo<sup>2</sup>, HU Xue-qiang<sup>2</sup>, CHEN Yu<sup>2</sup>, LI Xiao-jia<sup>1, 2\*</sup>

1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100094, China

**Abstract** After designing a thermal desorption-enrichment device, the mercury in the solution could be enriched, and the sensitivity could be improved when tested by X-ray fluorescence. The test process was as follows: mercury would be desorbed at high temperature and then adsorbed selectively into the filter membrane when passing through it. After that, the membrane was tested with a spectrometer to calculate the concentration of mercury in sample finally. The thermal reduction temperature of mercury can be lowered by increasing the residence time by adding dolomite into the thermal pipeline, and in the presence of a mercury stabilizer, the desorption can be realized by heating to 600 °C. At the same time, the test conditions of the thermal desorption-enrichment were studied, the thermal-desorption time and the test time for the spectral instrument were chosen, the injection volume and the gas flow rate of pumping were optimized. The signal amplified apparently for this method compared with testing directly and increased with the increase of sample volume, which was 11.78 times higher when the injection volume was 200 μL. Different mercury concentrations were used to draw the calibration curves, and the linear correlation coefficient was 0.993 7. A solution was tested 11 times with 0.05 μg · mL<sup>-1</sup> and the relative standard deviation was 4.048%. When a blank solution was tested, the detection limit and quantification limit were calculated as 0.004 μg · mL<sup>-1</sup> concentration and 0.015 μg · mL<sup>-1</sup> respectively. Mixed solutions were prepared to study the interferences of other ions. The results showed that mercury would not be affected by other ions even when their concentrations were up to 100 times. The river water and tap water were collected, and the standard recovery rate of this method was tested, which was between 94.3% and 102.6%. The device can improve the detection limit for X-ray fluorescence and detect mercury in sewage.

**Keywords** Energy dispersive X-ray fluorescence; Mercury; Thermal desorption-enrichment; Sewage

\* Corresponding author

(Received Apr. 6, 2021; accepted Jun. 28, 2021)