

银丝捕集冷原子吸收法快速测定 大气中挥发态汞

庞叔薇 丘光葵

(中国科学院环境化学研究所)

适用于大气中汞的捕集和分析方法,通常有三种:传统方法是用硫酸/高锰酸钾溶液吸收汞,加氯化亚锡还原至汞蒸气,然后以测汞仪测定之〔1〕;第二种方法是将大气样品通过活性炭柱吸收汞,然后加热气化并测定之〔2〕;第三种方法是用金或银捕集汞使形成汞齐,然后热解测定〔3-5〕。溶液法影响因素较多,不适用于城市大气或大气污染源的分析;第二种方法难以获得纯净的无汞活性炭,以及不能作到一次加热解吸完全;用金或银捕集汞,使形成汞齐是最有发展前途的方法,它不受基体影响,捕集和解吸均较容易,并可长时间采样,适用于大气或环境污染源中汞的捕集,近年来这方面报导颇多〔6-11〕。

我们在前人工作基础上,采用比较易得的银丝作捕集剂,为增加吸收剂的比表面,消除屏蔽效应,设计了螺旋形吸附剂颗粒,1克吸附剂能捕集4.5微克汞,无泄漏现象,而一般用银屑作捕集剂〔4〕,需要10克才能奏效。将银吸附剂在氮气流中加热处理可消除钝化现象。

本方法采用银丝捕集,冷原子吸收测汞仪检测,方法快速、简便、回收率高、干扰少。我们对汉沽天津化工厂(以下简称天化)附近用含汞底泥填平的大片洼地近地面上空进行了监测,判断有无二次污染现象发生。

实 验 部 分

一、仪器设备

1. F-732 测汞仪:上海新光仪器厂产品,配有0-4毫伏自动平衡记录仪 XWC-100型,为上海自动化仪表二厂产品。

2. 管形电阻炉:SRJK-1-9型,加热室尺寸为 $\phi 35 \times 300$ 毫米及DRZ电阻炉温度控制器,沈阳和平区实验电炉厂产品,并配有ZK-1可控硅电压调节器,地方国营温州自动化仪表厂产品,管状炉温度经标准热电偶校正。

3. 石英热解器

(1) 用 $\phi 30 \times 350$ 毫米的石英管制成,前端带有磨口塞可通氮气,尾部拉成10毫米粗细出口以连接测汞仪进气口(见图1a)。

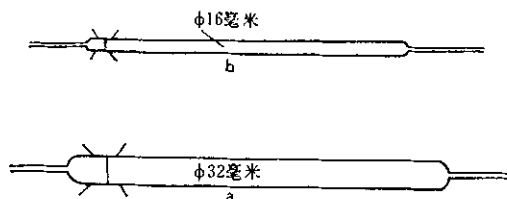


图1 石英热解器

(2) 用 $\phi 16 \times 320$ 毫米的石英管制成与图1a相似的热解器(见图1b)。

4. 石英吸收管:选用 $\phi 8$ 毫米的石英

管,长150毫米,五分之二处作三处凹点,以阻填吸附剂,如图2所示。



图2 石英吸收管

以上石英制品均为本所工厂自制。

5. GS—Ⅱ型携带式交直流两用大气采样机,上海宏伟仪表厂产品。

6. YYG—77冷原子荧光测汞仪,西安无线电八厂产品。配有613—A型电子交直流稳压器,上海仪表零件厂产品;XT—100型自动平衡记录仪,曙光仪表厂产品及普氮钢瓶。

二. 试剂

1. 银丝吸附剂的制备:将纯度为99.99%的银片加工拉成0.15毫米的银丝,将银丝在绕线机上绕成 $\phi 0.9$ 毫米的螺旋卷,然后切割成1—1.5毫米长的颗粒。新制备的银丝吸附剂在使用前要用无水酒精泡洗银丝表面的杂质,然后于红外灯下烘干,并在400°管式炉中通氮气(1升/分)灼烧30分钟,以活化银及清除吸附的汞和其他杂质,贮存于真空干燥器中备用。

2. 汞标准溶液:称取0.1354克氯化汞(分析纯)溶于5毫升10%硫酸及1毫升1%重铬酸钾中,用去离子水稀释至100毫升,制得每毫升1.0毫克汞的贮备标准液,由此标准液逐级稀释,制得每毫升0.5微克汞的标准溶液。

3. 10%氯化亚锡溶液:称取10克氯化亚锡(化学纯)溶于10毫升浓盐酸中,加热溶解至溶液透明后,用去离子水稀释至100毫升。

4. 粒状活性炭(化学纯)

5. 国产1号测尘滤膜(北京产品)。

三、实验条件的选择

1. 银丝吸附容量试验

称取1克或0.5克经处理的银丝,装于石英吸收管中,两端塞以少量玻璃棉以堵住银丝。将石英吸收管一端接在封闭进样反应瓶出气口,另一端与测汞仪进样口接通(在反应瓶中预先加入4毫升5%硝酸及1毫升10%氯化亚锡,排空通气片刻以除去试剂中残留汞)^[13],然后加入汞的标准溶液,摇匀后通气2—3分钟将逸出的汞蒸气通过银吸收管,从测汞仪上可以观察银吸收管的效果,如果有汞蒸气穿透银吸收管,测汞仪上指针即偏转。1克银丝和0.5克银丝累计吸附汞可达4.5微克和1.5微克以上。一次进样量可允许100毫微克。上述累计进样量更符合大气采样(连续采样20分钟至1小时不等),所以此吸附容量已足以满足采样和分析要求。

2. 解吸温度的影响

汞被银丝吸附后,生成银汞齐,要使汞释放出来需要选择一定的温度。为了找出最佳解吸温度,我们试验了100—600°C条件下汞的解吸情况。发现在400°C前由于温度较低不能使汞解吸完全,而400—600°C则能达到定量释放。我们选用的解吸温度为500°C,与文献介绍的热解温度相符(见图3)。

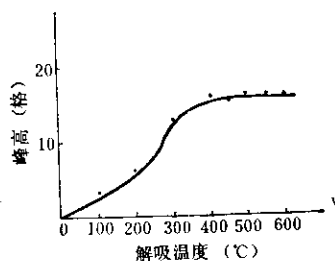


图3 汞的热解温度曲线

3. 银丝吸附剂的用量

由于银对汞的吸附效率较高,且吸附容量较大,只需少量的银丝就可吸附足够量的汞,为此我们试验了0.5克—2.0克银丝对汞吸附的影响,发现0.5克银丝已能满足监测需

要，而且0.5克银丝更易解吸，故选用0.5克银丝作吸附剂是适合的。

银丝吸附剂的用量
(加入汞25毫微克) 表 1

汞含量 加入银量 (克)	测得汞 (格)	汞含量 (毫微克)
0.5	17.0	26.5
1.0	17.0	26.5
1.5	14.5	22.6
2.0	15.1	23.6

4. 释放汞的流量与热解器大小

热解后的汞蒸气，需要一定流量的载气将其载带原子吸收吸光池中，若干资料所提到的适宜流量为1—2.0升/分。我们使用F-732测汞仪薄膜泵本身产生的流量（约为1.25升/分），足以将汞蒸气载带原子吸收吸光池中，不需要外加载气，但需要配备直径大小适宜的热解器，才能获得最佳效果。我们在上述条件下使用 $\phi 30 \times 350$ 毫米的热解器，效果很差，改用 $\phi 16 \times 320$ 毫米的热解器，即可得到满意结果。因此，释放流量与热解器内径大小之间的协调是很重要的。

5. 工作曲线的绘制

于反应瓶中预先加入4毫升5% HNO_3 ，及1毫升10% SnCl_2 ，通气片刻，连接银吸收管，加入标准汞溶液：0、10、20、30、40、50微克，摇动反应瓶，并将还原的汞蒸气吹至银吸收管中，为保证溶液中的汞完全吹尽，将吹气时间延长至2—3分钟。将已

吸附汞的银吸收管置于500℃石英热解器中，预先用硅橡胶管连接热解器尾部及测汞仪的进样口，并调节测汞仪(见图4)零点，热解后的汞蒸气通过测汞仪吸光池，给出信号由记录仪记录，所得工作曲线如图5所示。

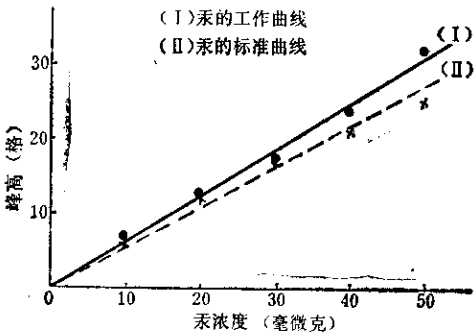


图 5 汞的工作曲线

四、样品分析

1. 样品的采集

用GS-Ⅱ型携带式交直流两用大气采样机，两端进气口分别接上已经处理过的空白银丝吸收管，另一端接装有滤膜的大气采样头($\phi 30$ 厘米)。测尘滤膜能穿过 <0.3 微米的汞蒸气，而截留颗粒态汞。启动大气采样机，调节所需流量(1.5升/分)，选定采样时间，即可开始采样。

2. 样品的处理

(1) 过滤膜的处理：卸下采样头，取出测尘滤膜，置于10毫升容量瓶中，加入10% HNO_3 浸泡过夜，取其中一部分或全部(视汞含量而定)于冷原子荧光测汞仪上测定。

(2) 银吸收管的处理：取下银吸收管于500℃管状电炉中热解释放出汞蒸气，由F-732测定，记录仪记录峰值，由工作曲线中查得样品中汞的含量，从而计算出每立方米大气中汞的含量。

我们采集了本实验室不同高度的空气中汞含量及研磨天化含汞底泥时室内空气中的汞含量，列于表2。注地上空的汞含量，分析

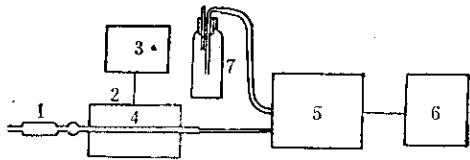


图 4 测汞装置示意

注：1—活性过滤管；2—管状电阻炉；3—温度控制器；4—石英热解管；5—测汞仪；6—记录仪；7—废气收集瓶。

结果列于表3。从表2所得结果来看,室内空气几乎都低于100毫微克/米³以下,唯有在研磨天化底泥样品时,可能有大量的含汞尘埃飘浮于空气中,因此测得结果较平时略高。

对天化附近用含采底泥填平的洼地上空近地面1.5米处采样,以观察是否有二次污染现象发生,表4所列结果均未超过容许卫

生标准(<300毫微克/米³),但超过天然本底数十倍,亦较含汞底泥未挖出前近水面采样分析结果高。实验结果发现刮西南风时,有可能将天化上空的汞蒸气吹入洼地上空,因此数据偏高,夜晚和清晨的数据高于中午,也符合文献中报导的近地面大气中汞含量一般白天低于夜晚的规律。

室内采样分析结果 表 2
(Hg 毫微克/米³)

采样高度 实验室 No	0.1米	1.0米	1.5米	2.0米
306*	58.3; 52.8	43.1; 33.3	33.3; 34.7	50.0; 59.7
101*	48.6; 58.3	72.2; 48.6	23.0; 19.4	33.3; 29.2
101*	194.4; 293.1 (18.8; 15.7)	/; 212.5 (18.8; 21.9)	302.8; 283.3 (未检出)	165.2; / (未检出)

注:括号为滤膜中颗粒态汞,采样流量1.2升/分,采样时间1小时,0.5克银吸附剂。

洼地上空采样分析结果 表 3

方位	采样时间	气象条件及汞含量		风向	风速 (米/分)	温度 (℃)	测得汞平均值 (毫微克/米 ³)	
							颗粒态汞	挥发态汞
洼地马路边	早 6:00—7:00			东南	静 风	0—1.6	14.4	92.8
	中 12:00—13:00			东北	100	11.2—12.3	28.6	118.3
	晚 16:00—17:00			西南	265	9—7.2	43.9	131.7
洼地中后位	早 6:00—7:00			东南	静 风	0—1.6	12.4	195.6
	中 12:00—13:00			东北	100	11.2—12.3	4.7	59.5
	晚 16:00—17:00			西南	265	9—7.2	32.9	172.8
洼地中心点	早 6:00—7:00			东南	静 风	0—1.6	7.2	192.2
	中 12:00—13:00			东北	100	11.2—12.3	1.8	132.3
	晚 16:00—17:00			西南	265	9—7.2	21.9	221.1
洼地前中位	早 6:00—7:00			东南	静 风	0—1.6	9.7	146.7
	中 12:00—13:00			东北	100	11.2—12.3	0.7	162.8
	晚 16:00—17:00			西南	265	9—7.2	4.4	281.1

注:采样高度1.5米,其他条件同表2。

各功能区空气采样分析结果 表 4

气象条件及汞含量 功能区	风向	风 速 (米/分)	温 度 (℃)	测得汞平均值 (毫微克/米 ³)
颐和园后山	北	100	12	6.9
怀柔水库堤旁	东南	50	30	未检出
东单外贸部门口	西北	60	25	44.5 (洒水前)
东单外贸部门口	西北	60	25	12.9 (洒水后)
香山植物园	静风	静	26	35.8
有色院室外	东南	60	27	3.3
中关村居民北区	东南	60	12	0
中关村某所仪表控制室	/	/	10.5	1140.2
中关村某所气波增压室	/	/	10.5	529.6
中关村某所实验室	/	/	12	73.6

讨 论

1. 某些气态杂质及有机物对测定汞的干扰问题, 已引起人们的注意。有人对烃类化合物如苯蒸气浓度达500毫克/米³时, 用预热燃烧法加以消除。Long等^[8]研究了大气中NO₂、SO₂、H₂S对汞测定的影响, 汞浓度从11—161毫微克时, 加入不同浓度的NO₂、SO₂、H₂S以观察上述气体对汞的干扰。结果证明, 用银丝作吸收剂, 毫克量的SO₂及微克量的NO₂、H₂S均不干扰汞的测定。

2. 对汞蒸气标准样品的制备有人^[5]采用在1大气压下, 自10℃至30℃每隔0.5℃测汞蒸气密度, 从相对应的饱和汞蒸气压获得汞标准浓度。我们采用加入标准汞溶液, 经还原后, 得到汞蒸气的相对标准, 可能是比较方便和可靠的汞蒸气标准样品制备方法。

3. 关于本文所提到吸附剂的吸附容

量, 系指汞蒸气不穿透吸附剂的容量, 即在此量时, 汞无泄漏, 实际上真正的吸附容量还应高于4.5微克/克。

小 结

本方法适用于大气中痕量元素汞的测定(除二甲基汞外的总汞)。方法选择性好、灵敏、准确、快速。用螺旋形银丝颗粒作吸附剂, 操作简便, 吸附和解吸均较迅速、完全。分析一个样品只需1—2分钟, 测定毫微克量的汞, 相对标准偏差为±8%。我们已用于室内空气、各功能区(见表4)及汉沽区天化附近大气中汞的测定。

参 考 文 献

- [1] W.R.Hatch and W.L.Ott, *Anal.chem.*, 40, 2085 (1968) .
- [2] F.P.Scaringelli et al., *Anal.Chem.*, 46, 273 (1974) .
- [3] C. M.Baldeek, et al., *Anal. Chem.*, 46, 1500 (1974) .
- [4] K.Oikawa et al., *Japan J. Pub. Health*, 23, 659 (1976) .
- [5] Long, D.R.Scott and R.J.Thompson, *Anal. Chem.*, 45, 2227 (1973) .
- [6] R.S.Braman, D.L.Johnson, *Env. Sci. & Technol.*, 8, 996 (1974) .
- [7] W.E.Makus, C. J. Crawford, R. O. Miller and Z.G.Bell, Jr., "4 th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants" P.192, Conference Proceedings, Nov. 1977.
- [8] Z.Yoshida and K. Motojina, *Anal. Chim. Acta.*, 106, 405 (1979) .
- [9] R.Dumarey, R. Heind-ryckx, R. Dams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta.*, 107, 169 (1979) .
- [10] F.Slemr, W.Seiter, C.Eberling, P.Eggendorf, *Anal.Chim.Acta.*, 110, 35 (1979).
- [11] W.F.Fitzgerald, G.A. Gill, *Anal. Chem.*, 55, 1714 (1979) .
- [12] Klans Dithrich, Rainer Wennrich and Baate Werner, *Chemia Analityczna*, 23, 71 (1978) .
- [13] 丘光葵等, 环境科学丛刊, 2, 31 (1981).