

巯基棉采集空气中的汞

余国泰*

(中国科学院生态环境研究中心)

摘 要

采用酸化巯基棉采集空气中的汞,然后用冷原子荧光法进行测定。经室内外、现场与洁净区的采集与测定,效果令人满意。

采集大气中汞的方法颇多,可分液体与固体两大类。常用的液体收集剂为酸性高锰酸钾和碘-碘化物等;固体收集剂大多采用汞齐法;也有用活性炭的。液体收集剂本身由于稀释效应未广泛应用;固体收集剂本身对大量汞容易产生屏蔽效应及钝化现象。

本文采用经酸化的巯基棉采集大气中的汞,具有液体与固体收集的优点,而克服了两者存在的缺点,效果良好。

国外普遍采用选择性吸收管分离与分析汞的状态^[1-4]。其中大多用物理吸附的方法,亦称固体收集法,如金、银等贵金属捕集法(利用金、银丝、金粒、金膜及银粉与铜丝等),也有采用活性炭吸附的;化学吸附的方法,亦即液体收集法,有酸性高锰酸钾与碘-碘化物法^[1,5,6]。液体收集剂因收集效率低,在痕量汞及有机汞的采集方面未获得使用,汞齐法对痕量汞收集效果虽较好,但对大量汞收集时常会出现屏蔽与钝化。用装有酸化巯基棉的石英管收集大气中的颗粒态汞及挥发态汞,效果良好,并可对其中的无机汞和有机汞进行有效的分离,可采集 $\text{ng}-\mu\text{g}$ 数量级的汞,经冷原子荧光吸收光谱测定^[1-4,7,8]并与六孔环炉催化法测定对照^[9],获得令人满意的结果。

实 验 部 分

1. 仪器

- 1.1 GS-II型交直流两用大气采样机:上海宏伟仪器厂生产。
- 1.2 YYG-77型冷原子荧光测汞仪:西安无线电八厂生产。
- 1.3 HL-6型六孔环炉分析仪:江苏金坛分析仪器厂生产。

2. 试剂

要求所有实验试剂无汞。

2.1 巯基棉采样管

称取0.1g巯基棉,用细玻棒及镊子将已制备好的巯基棉^[3],从石英采样管的大口径处将其塞入内径为0.9mm管段,所装巯基棉之长度为3cm。临用前,用0.4ml、pH≈3的稀盐酸酸化巯基棉(恰好润湿,不带水珠,实验证明,经现场4h采样后,以重量法标定,巯基棉内仍含有足够水分)。详见图1。

2.2 汞的标准溶液

称0.1354g二氯化汞溶于5ml 10%硫酸溶液及1ml 1%重铬酸钾溶液中,移入100ml容量瓶,用纯水稀至刻度。该溶液1ml=1mg汞。作为贮备溶液。

再取该贮备液1.00ml溶液,如上法移入200ml容量瓶中,配成1ml=5μg汞。

临用前,再取1ml=5μg汞的溶液,按以上手续配成1ml=0.5μg汞的标准溶液。

3. 实验方法

3.1 采样

通常依空气中汞的含量高或低,决定采样时间,以及巯基棉的用量。

现场采样,可先将巯基棉石英采样管之细口端与GS-Ⅱ型大气采样器之橡皮管连接(事先须检查采样器管道有否泄漏或旁路)。采样开始,让石英采样管大口径朝下,在顺风向以0.3—0.5L/min流速定时采样。污染区一般采气30—60min,洁净区采样可延长至4h以内。

3.2 分析

采样后,将采样管插入10ml容量瓶口上,以1—2ml/min流量滴加4mol/L盐酸-氯化钠饱和溶液稀至刻度,摇匀。吸取部分试液于5ml容量瓶中,以4mol/L盐酸-氯化钠饱和溶液稀至刻度,以下手续同标准曲线的绘制。

3.3 标准曲线的绘制

用50μl微量注射器取0, 5, 10, 20, 30, 40及50μg/ml的汞标准溶液于5ml容量瓶中,用4mol/L盐酸-氯化钠饱和溶液稀至刻度标线。加0.1ml 0.1mol/L溴酸钾-1%溴化钾溶液,放置5min后,出现黄色,加1滴12%盐酸羟胺-氯化钠溶液,使黄色褪去,摇匀。将全部溶液移入测汞仪的反应瓶中,用注射器加入1ml 10%氯化亚锡盐酸溶液,振荡半分钟后,用高纯氮气将汞蒸气吹入冷原子荧光测汞仪,以测汞仪上读数对汞含量作图,绘制标准曲线。

3.4 巯基棉对汞的吸附效率与回收试验

(1) 于反应瓶中加入汞的标准溶液,加入氯化亚锡盐酸溶液后,用氮气将产生的元素汞通入巯基棉采样管,用4mol/L盐酸-氯化钠饱和溶液解吸,测定回收率,以求得巯基棉对无机汞的吸收效率。

(2) 将100ppm甲基汞(CH_3HgCl)水溶液加入100ml聚乙烯瓶中,配以硅橡胶塞密封,保持温度22℃,此时蒸气中甲基汞浓度为 $27.8 \pm 4.1 \text{ ng/ml}$,用气密注射器抽取一定体积的蒸气,随采样器气流注入巯基棉采样管,用2mol/L盐酸溶液解吸有机汞,测

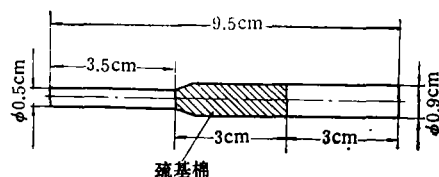


图 1 巯基棉采样管示意图

Fig.1 Sampling tube of S.C.F.

定回收率,以求得巯基棉对有机汞的吸附效率。

结果与讨论

1. 巯基棉吸附气态有机汞及元素汞的条件

实验证明,元素汞在pH1.5—7和氯化甲基汞在pH2.5—7范围内吸附完全,见图2。有关解吸、分离的条件,详见报道[10]。

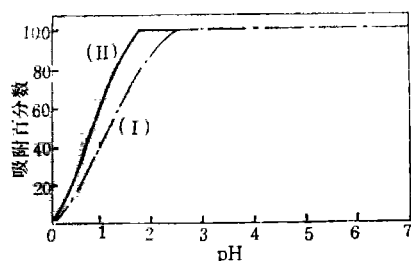


图2 汞的吸附与pH的相关曲线

I—有机汞; II—无机汞

Fig.2 Relationship between adsorption of mercury and pH

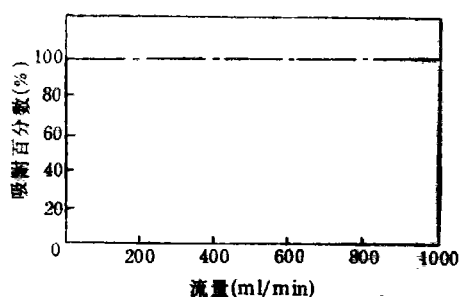


图3 流量对吸附汞的影响

Fig.3 Effect of flow rate on adsorption of mercury

2. 巯基棉对气态汞的收集流量试验

鉴于GS-II型采样机在流量在小于800ml/min下运行较稳定。按以上实验方法于800ml/min流量内采样是适宜的。见图3。

3. 巯基棉饱和容量与采样容量的相关性

依照实验方法,用0.05与0.1g巯基棉加于采样管,间隔10min注入一次气态标准汞作实验,获得了如图4饱和容量与采样容量相关曲线。

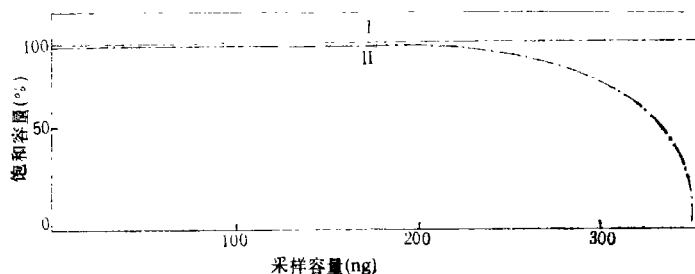


图4 巯基棉饱和容量与采样容量的相关曲线

I—0.5g巯基棉; II—0.1g巯基棉

Fig.4 Correlation between saturation and sampling capacity of S.C.F.

4. 巯基棉收集无机汞和有机汞的回收率

按本实验,收集气态汞作回收,未见有汞穿透。如表1。

由表1说明,巯基棉收集总汞(无机和有机汞)的回收率可达90%以上,符合大气

表 1 巯基棉收集无机和有机汞的回收^[1]

Table 1 Recovery of inorganic and organic mercury

无机汞（氯化汞）回收试验				有机汞（甲基汞）回收试验			
加入量 (ng)	测得量 (ng)	误差 (ng)	回收 (%)	加入量 (ng)	测得量 (ng)	误差 (ng)	回收 (%)
0	—	—	—	0	—	—	—
0.5	0.5	0.00	100	27.8(±4.1)	30	+2.2	107
1.0	0.9	-0.10	90	27.8(±4.1)	35	+7.2	125
1.5	1.4	-0.10	93	27.8(±4.1)	28	+0.2	101
2.0	2.1	+0.10	105	27.8(±4.1)	25	-2.8	90
2.5	2.4	-0.10	96	27.8(±4.1)	25	-2.8	90
5.0	5.1	+0.10	102	2.78(±4.1)	25	-2.8	90
10.0	9.9	-0.10	99	27.8(±4.1)	30	+2.2	107

(1) 氯化汞饱和汞蒸气以气密注射器取自装有数克HgCl₂的自控温瓶，并在试验中获得几乎相等读数，并经换算和校正。氯化甲基汞标准气仍采用1000ppm液态CH₃HgCl的饱和汞蒸气，于22℃（测定样品数n=22）下蒸气相含量为27.8±4.1ng/ml。

采样要求。

5. 同一采样点同步采样方法的重现性及其变异系数

为了验证方法的可靠性，本文采用同步、平行于一个采样点静风气象条件下收集7个气样进行回归分析，如表2。

表 2 同一采样点Nos.1—7间同步采样比较

Table 2 Comparison of Nos.1 to 7 samples at one sampling site

采样量 (ng/m ³)							变异系数 (%)		
No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	平均值	标准偏差	(%)
100	80	67	100	80	67	73	81	14	17

6. 不同采样分析的结果

按实验方法，1982年8月，在天津市汉沽区天津化工厂附近汞盐泥堆为源强，向四周布点、采样，直至居民区九方块，以各种不同采样与分析方法，进行同步监测，如表3和图5所示。

7. 典型区域大气环境中汞的采样和分析结果

本文选择部分典型区域环境（洁净区、污染区、古建筑群、长期使用汞的实验室等），依实验方法的程序进行了采样、分析。所获部分采样和分析数据、经与金、银等汞齐法对照，基本上取得了一致的结果。详见表4。

由表4结果可见，北京作为历代京都，其游览区有历代名胜古迹遗址，常伴有鎏金工艺遗迹，故易造成总汞结果偏

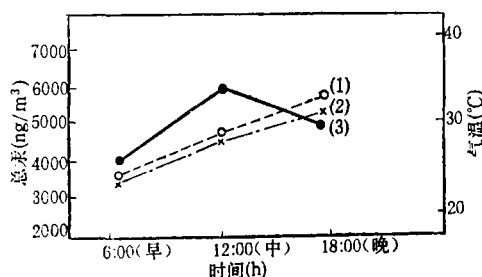


图 5 总汞日变异图

(采样日期：1982年8月；采样点：汞盐泥堆)

Fig.5 Daily variation of total mercury

高, 属正常现象。

表 3 不同方法的采样与分析

Table 3 Sampling and analysis of different methods

采样时间 与采样点	风速 (m/s)	风向	温度 (℃)	硫基棉收集法				金膜收集法			
				Σ Hg (ng/m ³)	n	标准偏差 (ng/m ³)	变异系数 (%)	Σ Hg (ng/m ³)	n	标准偏差 (ng/m ³)	变异系数 (%)
早	2	南	28	3935				3425			
汞盐泥堆	2	南	28	4202	12	816	18	4675	12	1047	23
(源强附近)晚	2	南	28	5463				5506			
九方块	2	南	28	133.7				136.8			
居民区	2	南	28	136.7	12	2.52	1.8	148.9	18	7.84	5.5
(离源强 3000)	2	南	28	131.7				134.2			

表 4 典型区域大气中汞的结果

Table 4 Regional variations in speciation of atmospheric Hg

区域类型	采样日期 (年、月、日)	采样地点	Hg平均值(ng/m ³)
洁净区	1980, 7, 7	北京颐和园后山脚	9
	1982, 9, 28	北京玉渊潭	1
	1981, 10, 10	北戴河东山区	6
	1981, 10, 10	北戴河西山区	2
	1981, 10, 10	北戴河海滨	4
游览区及古建筑群内外	1982, 9, 9	紫竹园公园湖畔	17
	1982, 10, 15	日坛公园	10.5
	1982, 10, 20	北海公园	70
	1982, 10, 21	景山脚下	63
	1982, 10, 29	故宫	27
	1982, 11, 1	天坛	42
	1982, 11, 4	香山(罗汉堂及半山)	87
	1982, 11, 4	植物园内外	50
	1982, 11, 4	陶然亭	28
	1982, 11, 5	天安门(人民英雄纪念碑)	17
	1982, 11, 01	月坛	63.8
	1982, 11, 10	地坛	24.6
污染区	1980, 5, 7	中科院环化所长期接触汞的某实验室	1000
室内现场	1980, 9, 19	天津化工厂汞盐泥堆附近的某银行内南北对流方位	700
	1980, 1., 15	天津化工厂氯碱电解车间内	20100
污染区 室外现场	1980, 10, 20	盐坨及吹泥区附近	734
	1980, 11, 14	同上	350
	1982, 8, 早	天津化工厂门口汞盐泥堆	3935
	1982, 8, 午	同上	4202
	1982, 8, 晚	同上	5463

结 论

本法收集剂(巯基棉)具有固-液两类收集剂的特点,克服了它们的缺点,收集效应与收集容量大,适用于洁净区和污染区汞的采样和测定。

对于空气中汞的本底值,西德Slemr提出 $1-4\text{ng}/\text{m}^3$,美国McCarthy认为 $1-10\text{ng}/\text{m}^3$ 为宜,根据以北戴河海滨 $4\text{ng}/\text{m}^3$ 本底作对照,说明北京地区(游览区及古建筑群)的总汞,在大气中是稍偏高的;究其原因,除古建筑群中鎏金工艺的残留影响外,还有城市工业废气造成的局部地区污染,同时对长期使用汞的实验室、氯碱电解车间及其附近室内的汞污染应予足够的关注。

参 考 文 献

- [1] Slemr F, 1979. *Anal. Chim. Acta*, 110:35
- [2] McCarthy J H, 1970. *Mercury in the Environment*, 713:38
- [3] Nishi S, Horimoto Y, 1971. *International Symposium on Identification and Measurement Environmental Pollution*, NRCC, Ottawa, p202
- [4] Braman R S et al., 1974. *Environ. Sci. Technol.*, 8:1003
- [5] Yu Guotai, 1981. *Kexue Tongbao*, 26:765
- [6] Yu Guotai, 1983. *Kexue Tongbao*, 28:1138
- [7] 邱光葵等, 1981. *环境科学丛刊*, 2:31
- [8] 王书海等, 1981. *环境科学*, 5:46
- [9] 余国泰等, 1981. *科学通报*, 26:318
- [10] 余国泰等, 1982. *科学通报*, 27:1122

1982年3月1日收到。

1989年4月20日修改稿。

SAMPLING MERCURY IN AIR WITH SULFHYDRYL COTTON FIBER

Yu Guotai

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Mercury in the air has been sampled by the absorbing tube with acidified sulfhydryl cotton fiber (S.C.F.), and measured by the atomic fluorescence method. Measurements of specimens from indoors and outdoors, from the site and cleaned areas have given satisfactory results.