

• 研究报告 •

水中汞监测存在的问题与解决办法

齐文启^[1], 孙宗光^[1], 汪志国^[1], 小柳秀明^[2], 中野雅夫^[2], 北岛永一^[2]

(1. 中国环境监测总站, 北京 100029; 2. 中日友好环境保护中心日本专家组, 北京 100029)

摘要: 利用中日合作(JICA)项目资金,对测定地表水中汞存在的主要问题,如水样的保存和处理,水样的消解,测汞的冷原子吸收法和原子荧光法等进行了研究。通过对 33 个环境监测站的样品考核,发现测定结果与标准值相比,偏高的数据达 75% 以上。提出了用 1% H₂SO₄ 和 0.1% K₂Cr₂O₇ 保存水样最好;高锰酸钾-过硫酸钾消解法适用于消解含有机物、悬浮物和组成复杂的废水样,高锰酸钾-硫酸消解法适用于消解被有机物轻度污染的废水,溴酸钾-溴化钾消解法适用于消解地表水和含较少有机物的生活污水及工业废水。研究表明:尤以硫酸-高锰酸钾-过硫酸钾消解体系消解地表水和废水效果良好。对冷原子吸收法和原子荧光法中影响汞测定的因素,如空白值高、干扰物的消除、载气种类和流量、反应瓶体积和气液比以及反应时间等提出了详尽的解决方法。

关键词: 地表水; 废水; 汞; 测定

中图分类号: X 832 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2001)04-0025-06

Issues On Monitoring of Hg in Water and Solution Methods

QI Wen-qi¹, SUN Zong-guang¹, WANG Zhi-guo¹, H. Koyanagi², M. Nakano², E. Kitajima²

(1. National Environmental Monitoring Center of China, Beijing 100029, China; 2. The Sino-Japanese Friendship Centre for Environmental Protection, Beijing 100029, China)

Abstract: Issues on the determination of Hg in surface water was discussed, such as the maintenance and treatment of water samples, digestion of water samples, cold-vapour atomic absorption method and atomic fluorimetric analysis of Hg etc. In the examination of samples in 33 environmental monitoring stations, 75% of determination results were higher than the standard data. It suggested that it was best to maintain water sample with 1% H₂SO₄ and 0.1% K₂Cr₂O₇, potassium permanganate-potassium persulfate method was suitable for digestion of wastewater samples of organic materials, suspended materials and material with complex component, potassium permanganate-sulfate method was suitable for digestion of low-polluted wastewater samples, potassium bromate-potassium bromide method was suitable for surface water, domestic wastewater with less organic materials and industrial wastewater. Research indicated that sulfatepotassium permanganate-potassium persulfate method was especially suitable for digestion of surface water and wastewater. For the influencing factors of determination using cold-vapour atomic absorption method and atomic fluorimetric analysis method, solution methods was suggested.

Key words: Surface water; Wastewater; Hg; Determination

1 前言

汞是中国第一批制定环境质量和排放限制标准的污染物之一。在震惊世界的八大公害事件中,就有因汞中毒导致的水俣病。由于汞的毒性很强,且易被生物富集,并通过食物链使人中毒,因此中国把汞列为“第一类污染物”。最近美国、日本等发达国家已把汞列为环境激素类污染物。

GHZB 1-1999《地表水环境质量标准》中规定 I 类~V 类地表水中汞的环境质量标准是

0.000 05 mg/L~0.001 mg/L。在中国常规环境监测中,经常发现有的地表水中汞超标,甚至饮用水源水的汞也有超标,而并未发现有汞的污染源存在。究其原因是部分环境监测技术人员的测汞技术与方法掌握不够,出现异常监测数据时缺乏鉴别能力。

收稿日期:2001-04-23

第一作者简介:齐文启(1946-),男,河北保定人,工学博士,研究员,已发表学术论文 200 余篇。

目前中国对水中汞的常用监测方法有双硫脲分光光度法(GB 7469-87)、冷原子吸收法(GB 7468-87)及原子荧光法(统一监测方法)。其中双硫脲分光光度法适合污染源的测定,检测范围为 $2 \mu\text{g/L} \sim 40 \mu\text{g/L}$ 。该方法在实际应用中比较成熟,容易掌握;冷原子吸收法灵敏度较高,适合测定汞含量为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ 的地表水样,是目前中国各级环境监测站最常用、也是最不容易掌握的方法,在使用中往往难以得到好的准确度和精密密度;原子荧光法分为冷原子荧光法和加热原子荧光法,前者在各级环境监测站中有所应用,后者有成熟的商品仪器(中国产),是目前测定 Hg、As、Bi、Se、Sb、Be、Te、Ge 等最可靠、最有前途的方法。中国国家环保总局已列项制定加热原子荧光法测定 Hg、As、Bi、Se、Sb 等标准方法系列,从仪器设备到应用技术,中国均居世界领先地位。

由于原子荧光法灵敏度极高,测定范围是 $0.003 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$ (不经稀释),因此对实验室环境、试剂纯度要求很高。同时环境监测人员的经验和技术水平也直接影响数据的质量。为此利用中日合作项目(JICA)的资金支持,对中国水中汞监测存在的问题进行研究,重点是地表水监测中使用的冷原子吸收测汞法和原子荧光测汞法。

2 研究概况

在中日合作项目“实验室精度管理”研究课题中,对中国太湖流域、海河流域及有关的 33 个环境监测站进行了样品考核。发放的标样分 A 样和 B 样,分别使用冷原子吸收法和冷原子荧光法测定,其中 A 样标准值为 $0.090 \mu\text{g/L}$,而测定的平均值为 $0.098 \mu\text{g/L}$,数据分布在 $0.090 \mu\text{g/L} \sim 0.115 \mu\text{g/L}$ 之间,偏高的数据达 75% 以上。

原因如下:

(1) 冷原子吸收法测汞易受水气的影响,因为水气也强烈吸收 253.7nm Hg 线,导致监测结果偏高,在潮湿的南方这一问题更为突出。

(2) 测汞仪的干燥塔(管)效果欠佳,输气管路滞留水雾,其效果同(1)。如果选用原子荧光法可以解决水气影响问题。此外,测汞仪室内采用除湿干燥,更换干燥管,或者在管路中增加几级干燥也可达到良好的效果。

(3) 室内环境中有机物蒸汽也吸收 253.7nm Hg 线,导致监测结果偏高。冷蒸汽测汞仪不能与分光光度计同时放在一室,应单独放在一个房间。原子荧光法可克服有机气体的干扰。

(4) 试剂纯度的影响。当试剂纯度不够时,应进行提纯处理或选用优级纯试剂。

(5) 试剂空白值的影响。当试剂空白值较高时,可增加空白值测定个数,经统计计算出空白值并扣除其值(这种做法不如提纯试剂可靠)。

3 水中汞监测存在的问题与解决方法

3.1 水样的保存和处理

3.1.1 汞极易被悬浮物吸附

水中汞含量甚微且极不稳定,当浓度在 mg/L 级时,采样的污染并不重要,若在 $\mu\text{g/L}$ 级时,采样方法如不正确,会使分析结果无任何价值。关于水的定义,多年来一直认为是能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的物质,这是因为水中有相当部分的重金属以吸附在无机或有机悬浮物上的状态存在,如 Hg、Cd、Pb、Fe、Mn、Cu、Zn 等易被浮游生物或悬浮物等吸附。为了保存可溶性金属的原有化学成分,水样要尽快过滤除去悬浮物。习惯上把能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的水中物质称为“可溶物”,而滞留在滤膜上的物质称为“粒状物”。但是总汞是指滤去悬浮物的滤液中的可溶性汞,还是指包括含悬浮物颗粒中的汞,目前存有争议。

中国水土流失较为严重,90% 以上的地表水都含有泥沙等物质,悬浮物较多,某河流中的水样用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-KMnO}_4$ 体系消解,原子荧光法测汞,测定结果见表 1。

表 1 水样中汞的测定结果

水 样	1	2	3	4	5	6	7
原水样 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1.12	0.88	0.39	0.16	2.00	1.10	0.06
静置 30min 上清液 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.70	0.62	0.31	0.11	1.74	0.88	0.03
占原水样比例/%	62.5	70.4	79.5	68.8	87.0	80.0	50.0
$0.45 \mu\text{m}$ 滤膜滤液 $c/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.43	0.35	0.17	0.08	0.96	0.26	0.01
占原水样比例/%	38.4	39.8	43.6	50.0	48.0	23.6	16.7

由表 1 数据可知,水样上清液含汞量占原水样的 50% 以上(50% ~ 87%),而过滤后的水样含汞量占原水样的 16.7% ~ 50%,即泥沙等悬浮物吸附了 50% 以上的汞。为了解决水样制备的问题,尚需进一步研究。

3.1.2 水样保存

水中汞极不稳定,从采样运到实验室的时间间隔内,天然水尤其是废水中的汞损失很大。在河水样中加入 50 $\mu\text{g/L}$ 的汞,不加保护剂,分析前就损失 60%,3 d 汞可损失殆尽;若加入 1 $\mu\text{g/L}$ 的汞,不加保护剂,1 h 后汞损失 80%。

汞不稳定的原因有:水中各组分之间的相互作用、升华微生物的作用等。例如,水中存在任何还原剂(如胡敏酸)或其他杂质, Hg^{2+} 会还原为 Hg_2^{2+} , Hg_2^{2+} 不稳定,能自发地变成金属汞而挥发。无机汞由于微生物的作用转变成有机汞或者金属汞而挥发。另外,贮存器壁吸附汞形成稳定的络合物,还原成汞齐,这也是引起汞损失的重要原因。这种原因被认为是容器壁上存在着对离子进行吸附的活性点,所以采用排除活性点的措施,通常将酸作为稳定剂加入水中,与 Hg^{2+} 具有同电荷的 H^+ 占据活性点,从而防止汞的吸附。加入的酸有硝酸、硫酸、盐酸、高氯酸等。

汞损失的另一原因是汞离子被还原后挥发,渗透出容器向环境扩散。目前最广泛采取防止汞损失的措施是在水中加入氧化剂如重铬酸钾、高锰酸钾、过氯酸、过氧化氢和过硫酸钠等。通常是向水中加入 5% 硝酸和 0.05% 重铬酸钾或 1% 硫酸和 0.05% 重铬酸钾作稳定剂。实践证明,这是保存微量汞最好的稳定剂,汞损失量仅 2% 左右。

有时采用冷冻法保存总汞也是有效的。但也有人认为,环境样品会因冷冻引起汞的损失,主要原因是汞被还原成金属汞挥发,而不是伴随水而升华。

巯基棉法是近来作为稳定水中汞的另一种有效方法,它利用巯基与汞结合能力强的特性,用硫代乙醇酸与脱脂棉制成巯基棉,将水中无机汞和有机汞进行富集吸附,然后用酸洗脱进行测定。该方法在 pH 3~ pH 4 时,被各种形态的汞 100% 吸附,在 pH 6~ pH 7 时,无机汞吸附率为 75% ~ 85%,有机汞吸附率为 92% ~ 100%。但此方法比较繁琐,不适用于常规监测。

现将废水和地表水经自然沉降 30 min 后,量取上清液,加入不同的汞保护剂,放置不同的时间

后测汞结果列于表 2。

表 2 汞在不同保存条件下的测定结果 $\mu\text{g/L}$

保存条件	放置时间	废水样			地表水样			
		1	2	3	1	2	3	4
加 H_2SO_4 至 $\text{pH} \leq 2$	8h	14.5	12.8	29.0	1.25	1.03	1.89	0.74
	24h	2.71	3.00	18.4	1.10	0.92	1.01	0.09
	2d	0.15	2.30	12.0	0.43	0.48	0.23	0.07
	4d	0.11	0.18	11.7	0.06	0.12	0.20	0.07
加 HNO_3 至 $\text{pH} \leq 2$	8h	13.7	13.0	27.4	1.24	1.00	1.74	0.69
	24h	1.65	2.43	19.0	0.74	0.59	1.02	0.23
	2d	0.18	1.36	13.6	0.28	0.17	0.31	0.06
	4d	0.05	0.07	12.5	0.04	0.06	0.12	0.02
H_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.1%)	8h	14.3	13.0	28.6	1.34	1.06	1.85	0.71
	24h	12.4	11.7	27.3	1.33	0.96	1.70	0.63
	2d	7.10	6.90	19.6	1.06	0.88	1.72	0.42
	4d	6.38	5.43	18.0	0.74	0.89	1.03	0.30
H_2SO_4 和 KMnO_4 (0.1%)	8h	13.9	13.0	29.1	1.29	0.99	1.87	0.75
	24h	11.7	12.8	27.5	1.17	0.99	1.85	0.68
	2d	6.13	7.61	18.0	1.10	0.74	1.00	0.54
	4d	4.00	8.02	18.4	0.78	0.68	0.96	0.37
HNO_3 和 KMnO_4 (0.1%)	8h	13.5	12.6	28.7	1.24	1.06	1.83	0.74
	24h	11.2	10.9	23.0	1.10	1.00	1.79	0.66
	2d	8.13	7.32	20.3	1.04	0.88	1.02	0.43
	4d	5.70	6.00	16.5	0.77	0.84	0.67	0.31
HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.1%)	8h	14.0	13.0	29.1	1.23	1.03	1.88	0.76
	24h	13.1	12.6	25.0	1.00	1.01	1.79	0.67
	2d	6.45	8.14	23.7	0.82	0.94	1.02	0.55
	4d	3.70	7.00	20.0	0.77	0.63	0.74	0.29
H_2SO_4 (0.5%)	8h	14.6	12.9	29.0	1.19	1.01	1.88	0.73
	24h	12.4	11.7	28.2	1.10	1.00	1.78	0.71
	2d	9.78	10.0	27.6	1.13	1.01	1.74	0.69
	4d	8.56	11.3	27.4	1.06	0.96	1.63	0.69
H_2SO_4 (1.0%)	8h	14.4	12.8	29.1	1.24	1.00	1.89	0.75
	24h	13.6	11.6	28.8	1.25	1.00	1.84	0.70
	2d	13.9	11.3	28.0	1.20	0.97	1.85	0.71
	4d	12.7	10.9	26.7	1.19	0.92	1.84	0.68
HNO_3 (0.5%)	8h	13.7	12.6	28.9	1.26	1.02	1.88	0.74
	24h	11.0	12.1	—	1.20	1.01	1.67	0.69
	2d	10.9	11.6	—	1.21	1.00	1.68	0.70
	4d	10.4	9.74	—	1.00	0.96	1.44	0.67
HNO_3 (1.0%)	8h	14.4	12.5	29.1	1.26	1.04	1.89	0.75
	24h	13.8	11.7	28.7	1.21	1.00	1.69	0.69
	2d	14.0	11.9	27.4	1.23	0.96	—	—
	4d	12.6	10.7	27.0	0.86	0.74	1.20	0.71

由表 2 可知:

(1) 如果不加入 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 仅加入 H_2SO_4 或 HNO_3 , 酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 无论是废水还是地表水, 都不能有效地保存汞。

(2) 用 H_2SO_4 或 HNO_3 酸化至 pH 2 后, 加入 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 使其含量达 0.1%, 可使汞有效保存 24 h, 但 24 h 以后汞含量稍有变低的趋势。

(3) 如果加入 H_2SO_4 或 HNO_3 至 1.0%, 也可使汞保存 2 d 以上, 由于不用 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 减少了二次污染。

(4) 废水样品有效保存期比地表水短, 所以废水中的汞要尽快测定。

因此建议:

(1) 汞的测定最好在 24 h 之内完成。

(2) 废水和地表水不能用酸化至 $\text{pH} \leq 2$ 来保存, 至少应加入 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作保护剂。

(3) 汞的损失不仅是还原引起的, 沉淀和吸附引起汞损失的可能性更大。

(4) 水样保存应加大酸的用量, 加酸至 1.0% 为宜。

(5) 用冷原子吸收法测汞, NO_x 吸收 253.7 nm Hg 线的测定波长, 用 H_2SO_4 保存水样。

(6) 为防止汞还原, 使用 1.0% H_2SO_4 和 0.1% KMnO_4 或 1.0% H_2SO_4 和 0.1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 保存水样为宜。

3.2 水样的消解

3.2.1 KMnO_4 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 消解法

用 KMnO_4 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在 H_2SO_4 - HNO_3 介质及加热条件下, 将试样消解, 把所含各种形态的汞全部变成二价汞。加热条件是近沸保温法, 即将试样在 100 °C 加热分解 10 min, 取下冷却。该法适用于含有机物、悬浮物较多, 组分复杂的废水样品的测定。

3.2.2 KMnO_4 - H_2SO_4 消解法

用 KMnO_4 在 H_2SO_4 介质中加热煮沸 10 min, 将试样消解, 把有机汞及各种形态的汞全部变成二价汞。该法适用于有机物轻度污染废水样品的测定。

3.2.3 溴酸钾-溴化钾消解法

用溴酸钾-溴化钾混合剂, 在 0.6 mol/L ~ 2 mol/L 盐酸(或 0.52 mol/L 硫酸)介质中产生溴, 于室温 20 °C 以上, 旋转 5 min, 将水中有机汞及各种形态的汞氧化为二价汞。该法适用于地表水、饮用水、含有机物特别是洗涤剂较少的生活污水和工业废水样分析, 汞的回收率在 95% 以上。

3.2.4 紫外光照射消解法

利用紫外线照射分解有机汞除去氯化物干扰, 辐射时间大约 20 min ~ 30 min, 紫外光源有: 汞灯、镉灯(229 nm)和锌灯(214 nm)。汞灯适于分解含

有机物较少的水及饮用水, 镉灯和锌灯适用于分解含有机物较多的河水。该法优点是分解效率高, 无外来污染, 易于实现样品自动化分析。

水样消解后, 用盐酸羟胺(或硫酸羟胺)将过剩的氧化剂还原, 再在酸性条件下用氯化亚锡或者硼氢化钠还原二价汞为金属汞进行测量。

该课题在地表水和废水汞的测定中, 使用了 H_2SO_4 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - KMnO_4 消解水样的体系, 效果良好, 具体过程如下:

取水样 20 mL 于 50 mL 三角瓶中, 加入 H_2SO_4 (GR) 2 mL, 5% KMnO_4 溶液 2 mL, 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 2 mL, 在瓶口插入玻璃小漏斗, 置于 100 °C 电热板上, 加热消解 30 min。

注意事项:

(1) 加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是为了更有效地氧化有机物。

(2) 试剂要用 GR 级。

(3) 难以购置高纯度 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 时, 必须至少带 3 个空白。

(4) 电热板不能调节温度时, 可连接调压变压器, 通过降低电压调节温度, 或者改用水浴加热。

(5) 消解水样时最好不使用 HNO_3 , 因为 NO_x 驱赶不尽会给冷原子吸收测定带来干扰。

3.3 水中汞测定方法存在的问题与解决方法

3.3.1 冷原子吸收法测汞存在的问题与解决办法

汞测定中存在的主要问题是空白值较高, 即检测限居高不下。主要原因是: 实验室环境和使用器皿及试剂沾污或仪器本身不稳定, 或干燥剂效果不好等。

一般冷蒸汽测汞仪(指单光束)要达到稳定, 至少预热 2 h 以上, 使用器皿最好用热的 1+1 酸浸泡(通风橱内)。试剂空白值可用萃取法(双硫脲- CCl_4)或巯基棉纤维管吸附法消除(详见 GB 9468-89), 即使如此, 分析中仍须扣除空白值。

测量前应检查“气路干燥管”中的硅胶是否保持蓝色, 汞吸收池是否干燥。一般影响测定结果的因素有:

(1) 干燥程度的影响。若干燥管中的干燥剂失效而未及时更换, 将使反应瓶中的汞蒸汽和水气一起进入吸收池, 水气对 253.7 nm Hg 线有吸收, 使测定结果偏高。

(2) 载气流速的影响。当采用抽气或吹气鼓泡法进样时, 载气流速太大, 会稀释进入吸收池的汞蒸汽浓度, 流速太小, 又会减缓汽化速度。因此,

流量应保持稳定。

(3) 温度的影响。温度会影响汞蒸汽在溶液中的挥发速度,不同温度下绘制的标准曲线斜率不同,尤其是南方的环境监测站在没有暖气时要注意,室温不可低于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 反应瓶体积和气液比的影响。根据试样的体积选择合适的反应瓶(如 50 mL 、 100 mL 等),并选择灵敏度最佳的气液比。

(5) 吹气管与反应瓶的影响。吹气管末端用带小孔的莲蓬形玻璃泡最好,与反应瓶底部的距离控制在 $0.5\text{ cm}\sim 1.0\text{ cm}$ 之间。圆形反应瓶平底反应瓶好,倒锥形的反应瓶最好。

常见误差来源及解决办法:

(1) 试样中共存组分引起的误差。不饱和芳香族等有机物、 CO_2 、 SO_2 、 Cl_2 、 NO_x 和水气等都吸收 253.7 nm Hg 线,使监测结果偏高。试样中存在的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 及其他络合剂,能与二价汞离子结合,使监测结果偏低,可通过试样的消解处理来消除干扰。

(2) 试样处理。消解过程中若使用硝酸,分解生成的 NO_x 影响测定。消除 NO_x 干扰的方法是:加水或加少量的 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 煮沸除去;加 KMnO_4 氧化,加尿素分解 NO_x ;放置过夜等。过量的 KMnO_4 和 MnO_2 吸附汞,在测定前加盐酸羟胺,其还原反应时产生的氯气,也吸收 253.7 nm Hg 线,因此,应该静置几分钟待氯气逸散后,再进行测定。

(3) 汞吸附误差。汞容易被吸附在容器内壁和导气管内壁,因此连接导管宜用塑料管而不用橡胶管,使用的器皿应充分洗涤。尤其是当反应瓶内壁及吹气管末端的莲蓬头上沾有少量白色 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 后,会因吸附而导致监测误差。

(4) 试剂的净化。所使用的试剂如 KMnO_4 、盐酸羟胺、蒸馏水等往往含有痕量汞,导致空白值偏高,引起测量误差。

(5) 汞标准溶液的保存。浓度为 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液置于 $\varphi(\text{HNO}_3) = 5\% - 0.05\text{ g/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中,在室温阴凉处保存,可稳定3个月左右。低浓度的工作溶液必须现用现配。

(6) 双光束冷原子吸收测汞仪(中国江苏电分析仪器厂生产)由于有参比光束,可克服光源波动及实验室环境等影响,降低检出限,提高测量精度。

(7) 微分式冷原子吸收测汞仪(中国吉林北光

分析仪器厂生产)由于使用了微机对光源的跟踪补偿,克服了基线漂移,同时结合数据的微分处理,使检测限降至 $0.01\text{ }\mu\text{g/L}$ (测定时曾达 $0.009\text{ }\mu\text{g/L}$)。

3.3.2 冷原子荧光法测汞存在的问题与解决办法

(1) 载气种类和流速的影响。载气将还原后的汞蒸汽送入原子蒸汽嘴产生荧光,不同种类的载气对荧光强度影响很大,其原因是激发态汞原子与无关质点(如: O_2 、 N_2 、 CO_2 等)碰撞产生“荧光淬灭”现象。其中 O_2 被 253.7 nm Hg 线照射形成具有氧化性的 O_3 ,是造成“荧光淬灭”的主要原因。为了提高灵敏度,通常使用氩气、高纯氮气,流量应控制在 $0.1\text{ L/min}\sim 0.4\text{ L/min}$ 之间,当流量大于 0.4 L/min 时,荧光强度明显下降。

(2) 反应体积的影响。因为荧光强度随反应体积的增加而迅速下降,故在分析含 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}\sim 1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 汞的水样时,可采用 10 mL 还原反应瓶。控制反应总体积为 5 mL 。

(3) 还原剂用量的影响。氯化亚锡浓度在 $3\% \sim 16\%$ 之间,荧光强度基本不变。为了防止中性氧化物消耗还原剂,采用加入 $1\text{ mL } 10\%$ 氯化亚锡为好。

(4) 反应时间的影响。试样加入还原剂后,振荡 $30\text{ s}\sim 60\text{ s}$,峰值保持稳定,故采用振荡 40 s 。

(5) 进样时还原瓶盖要尽量小,露出只够注射器针头伸入的小缝,尽量不要让空气进去,以免产生“荧光淬灭”现象。

(6) 每次进样后,还原瓶必须先后分别用固定液、去离子水清洗,否则还原瓶内残留少量氯化亚锡,能提前还原下一个试样中的汞离子,致使在初次通气时造成吹出而损失,使测定结果偏低。

(7) 测量操作要小心,不要使溶液流进管道,万一不慎将溶液吹进,应用滤纸将各处溶液吸干,再用电风吹干各部分。此外,工作一段时间后,荧光池可能被汞污染,应打开光路室盖用电风吹各部分。

(8) 由于冷原子荧光法灵敏度较高,记忆效应较大,每次测定完成后,应通入载气清洁仪器,使其读数最小或回零。

(9) 试剂空白值与冷原子吸收法相同。

3.3.3 加热原子荧光法测汞存在的问题与解决办法

(1) 由于该方法灵敏度很高,防止试剂、器皿的玷污和扣除空白值是实验成败的关键之一(这点比其他方法更为重要)。

(2) 在测量信号能满足要求时, 尽量使用较小的光电倍增管电压, 以降低噪声水平。

(3) 观测高度直接影响测量灵敏度和数据的稳定性, 建议观测高度为 6 mm~ 8 mm(不同仪器标尺可能不同, 应通过实验选择)。

(4) 载气及流量。原子荧光法只能使用氩气。氩气纯度很重要, 含 O₂ 达到 1% 时, 会导致 Hg 及 As、Bi、Se、Sb、Be、Te、Ge 的测定灵敏度降低约 5%。

(5) 载气流量过大会稀释原子的浓度, 过小不能迅速将汞原子带入石英炉, 一般以 0.4 L/min~ 0.6 L/min 为宜。

(6) 屏蔽气体。屏蔽气体可防止周围空气进入火焰产生“荧光淬灭”现象, 但屏蔽气体流量对荧光强度无明显影响, 一般选择在 0.6 L/min~ 1.6 L/min。

(7) 仪器都有峰高和峰面积测量的功能, 使用峰面积测量精度较好, 可克服测量参数不够优化的弊端。

(8) 选择最佳延迟时间和积分时间是得到最佳测量效果的重要因素, 应通过实验认真选择。

(9) 还原剂。NaBH₄(或 KBH₄) 是强还原剂, 必须避光保存(溶液也应避光), 如发现浑浊, 须用经热酸浸泡并洗净的玻璃砂坩锅过滤(承接滤液瓶须洗净)。NaBH₄(或 KBH₄) 必须在 NaOH(或 KOH) 溶液中才能稳定, 一般在含 NaOH(或 KOH) 0.5%~ 1% 的介质中, NaBH₄(或 KBH₄) 在酸介质中才能起到还原作用。因此, 测定水样(溶液)的酸性必须在足以中和 NaBH₄(或 KBH₄) 溶液中的碱后, 还应使水样保持至少 1 mol/L 的酸性。NaBH₄(或 KBH₄) 浓度对汞的测量结果影响很大, 在测汞时以 0.4% 左右为最佳。

(10) 石英炉温度对测汞的灵敏度和精度影响较为明显, 800 °C~ 900 °C 记忆效应小, 精度高, 但灵敏度下降约 5 倍, 而 350 °C 时灵敏度较高。具体温度的选择可根据所测样品中汞浓度大小而定。

本栏目责任编辑 董思文

(上接第 12 页) 控制单位 COD 排放量的 32.6%, 占全市 85 家重点污染单位 COD 排放总量(9 494.9 t) 的 11.5%, 获得大量的排污权, 侵占了大量的环境容量, 其对环境造成的损害远大于一些超标排污单位, 却因已达标而不必缴纳排污费, 实际上总量控制的经济手段被取消。

(2) 1999 年无锡市仅有南片第三产业、部分工矿企业排放的废水及城市生活排放污水接入芦村污水处理厂处理, 该厂年处理污水量 0.34 亿 t, 同期自来水销售量达 2.1 亿 t, 即处理率只占全市用水量的 16%。全市重点工业企业均有配套的治理设施, 污水未交城市污水处理厂集中治理, 而“污水处理费”的征收范围却是全市 100% 的自来水用户, 于法理上不通。

(3) 总量收费公平性被破坏。总量收费是以排放对环境造成等同损害的污染物征收等额排污费而体现公平合理性的, 但达标排放污染物不收费, 无偿利用环境纳污能力就显失公平, 使排污费与补偿排污对环境损害的联系被割裂, 违背了“污染者负担其排污行为对环境资源造成污染和损失的经济责任”的原则。

(4) 不利于进一步总量控制。在达标排放不征收排污费政策的刺激下, 排污单位为使内部成本最低, 根据排放标准调节污染物的去除量, 使排放

水平尽可能地接近排放标准, 而不愿进一步增加污染物的去除量。

3 建议

3.1 彻底的污染者付费原则

只要有污染物排放, 就不能免除依法缴纳排污费的义务。应按排放污染物的种类和数量即污染当量缴纳排污费, 从而保护排污单位在为环境作出经济补偿上的平等待遇。

3.2 加强环境资源的评估核算

当今经济的发展正向可持续发展型转变, 资源、环境应作为资本纳入经济运行质量的评估核算范畴, 经济利益、社会利益和环境利益三者平衡发展应成为企业发展水平和业绩考核的评估指标, 并以此来引导社会和企业经济的全面发展。

3.3 分配环境资源应商品化

实施排污有偿许可制度, 禁止无证排放, 合法的排污者要在申请排污指标并获得许可的同时, 按排污总量缴纳排污费, 排污费应用于水环境综合整治。

[参考文献]

- [1] 王超. 环境经济学[M]. 南京: 河海大学出版社, 1998. 138~ 143.

本栏目责任编辑 李文峻