

汞沉积物样品的采集方法与结果

欧阳睿编译

(湖南省环境监测中心站, 湖南 长沙 410004)

中图分类号: X 831

文献标识码: B

文章编号: 1006- 2009(2001) 06- 0044- 03

1 汞沉积物样品的采集方法与结果

1.1 采样方法

使用 MIC(Thornhill, 加拿大安大略, 聚四氟乙烯涂覆的漏斗, 面积 = 0.21 m^2) 和 Aerochem Metrics(迈阿密, FL, 面积 = 0.070 m^2) 湿沉淀采样器采集汞沉积物, 采样器中的样品每周同时采集, 利用 Belfort 记录表对沉淀物厚度读数依次列表。按监测地点, 由明尼苏达污染控制机构(MPCA) 或国家大气沉淀计划(NADP, 23) 组织负责实施主要离子与沉淀物厚度的测量。

1990 年 1 月 3 日~ 1992 年 9 月 15 日采集的汞样盛装于 2 L 聚四氟乙烯瓶中, 1992 年 9 月 15 日~ 1996 年 1 月 2 日采集的汞样盛装于 20 L 聚四氟乙烯容器中。最初, 样品都盛装于 12 mL 由 $\varphi_{\text{HNO}_3} = 25\%$ 和 $\rho_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 25 \text{ g/L}$ 组成的防腐剂与 40 mL 蒸馏水中, 以减少大气中汞的吸附作用。在 Duluth 采样点, 为了评估 1 年多来采样方法变化对结果的影响, 将 2 L 聚四氟乙烯瓶与一个较大的容器(用于收集溢出物) 连接使用。为保持清洁, 这两种容器都存放于塑料袋中。

MIC 采样器的部件(漏斗和排水管) 每 3 个月应使用蒸馏水、海绵和棉球清洗, 洗净后将蒸馏水注入系统并收集起来待测。所有清洗水的汞分析结果均应低于检测限($1 \text{ ng/L} \sim 2 \text{ ng/L}$)。

在 Duluth 采样点, 通过几个试验来评估采样方法对沉淀物中汞浓度的影响, 同时也使采样方法得到了检验。

1.2 空白背景值

在非沉淀环境下, 周围的汞会被汞防腐剂吸收。为了量化这一现象, 在 Duluth 采样点的 MIC 采样器里安放了一个具有“空白背景值”的容器, 并将其与真实的采样容器并置在采样点。除了空白背景值采样管的顶部没有与 MIC 漏斗连接外, 这

两个 20 L 容器一模一样。试验持续了 109 个工作日, 结果表明每批样品的平均空白背景值为 $2.0 \text{ ng} \pm 1.3 \text{ ng}$, 由此造成年沉淀量相应高估约 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^2$ (假设可测沉降的天数为 46 个工作日), 这相当于每年 92 ng 汞。如果不作修正, 那么观察到的季节差异就没有统计意义, 因此所有采样点的结果都应按每批样品 2.0 ng 的背景值进行修正。

一种替代方法就是测出 2 L 聚四氟乙烯瓶的空白背景值。在每个监测点, 通过分析比对样品来完成测定, 结果表明所有采样点的 2 L 聚四氟乙烯瓶的平均空白值是 1.0 ng/周 或者是 20 L 容器空白背景值的一半。在 Duluth 采样点, 用于比较的 20 L 容器比对的空白平均值为 2.4 ng/周 , 据此对放置在空白背景值位置的 2 L 聚四氟乙烯瓶的采集结果作了修正。

1.3 采样结果比较

(1) 防腐样品与防腐样品的比较。在 Duluth 采样点, 并置两个采样器采样, 以比较 HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及 $\varphi_{\text{HNO}_3} = 25\%$ 和 $\rho_{\text{HauCl}_4} = 90 \text{ g/L}$ 两种防腐剂的差异, 同时重复实验 HNO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 防腐样品。表 1 中 19 对样品的比较结果说明没有重大差异。

(2) 防腐样品与非防腐样品的比较。在 Duluth 采样点, 并置两个 MIC 采样器, 使用 20 L 容器收集防腐样品与非防腐样品。表 1 所示, 将 67 个星期的测定数据根据不同时间段进行组配, 结果每组数据都显示出非防腐样品与防腐样品具有显著差异, 非防腐样品的含汞量平均约占防腐样品含汞量的 60% ~ 70%。如果采用更严格的数据筛选标准(即采样器容积适合在 20% 范围内采集样品, 沉淀物厚度 $> 0.25 \text{ cm}$, 排除两种可能溢出的情形), 42 个非防腐

收稿日期: 2001- 06- 11; 修订日期: 2001- 08- 25

编译者简介: 欧阳睿(1958-), 男, 湖南宁远人, 工程师, 大学, 已发表论文 4 篇。

样品的含汞量平均为防腐样品含汞量的 66% ± 4%。按季节组合的数据没有显著差异。

表 1 3 个监测点的采样结果比较

监测点 (数据源)	日期	样品总数 UMD/ 比对样品		比 对 周 数 ^①	比 对 样 品 的 防 腐 剂 ^②	单位体积汞含量 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$		平均汞沉淀 ^③ $\rho / (\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{周}^{-1})$		收集效率 ^④ %	
		一周 样品 总数	一周未报 汞含量的 样品数			UMD 样品	比 对 样 品	UMD 样品	比 对 样 品	UMD 样品	比 对 样 品
Duluth No. 2 (UMD)	1996- 03- 26~ 1996- 06- 11	10/ 10	0/ 0	10	HNO ₃ / K ₂ Cr ₂ O ₇	13. 6	13. 2	163±103	158±93	81	83
	1994- 12- 27~ 1995- 04- 24	14/ 14	7/ 7	7	HNO ₃ / HAuCl ₄	10. 7	12. 0	155±82	173±92	67	69
	1994- 06- 14~ 1994- 12- 27	27/ 27	5/ 5	22	无	12. 5	6. 9	247±233	138* * ± 109	100	98
Marcell (NADP)	1995- 04- 04~ 1996- 03- 26	48/ 48	10/ 10	38	无	11. 7	8. 3	238±240	167* * ± 173	87	81
	1995- 05- 23~ 1996- 02- 27	40/ 28	8/ 5	23	HCl/ BrCl	8. 5	10. 1	233±190	277±301	93	90
Ely (NADP)	1995- 03- 25~ 1996- 03- 19	44/ 39	15/ 17	21	HCl/ BrCl	9. 5	8. 6	193±142	180±168	83	96

① 比对样品与 UMD 样品的比较, 被定义为 1 周收集的含汞样品; ② 除规定的样品外, 所有 UMD 样品都用 HNO₃ 和 K₂Cr₂O₇ 作防腐处理; ③ $\rho = \bar{x} \pm s$, 不同沉淀的测试统计值(变换平方根); * * = P < 0. 01; ④ 通过收集器面积、收集体积的回归曲线斜率与测量厚度计算出来的平均值

表 2 7 个监测点沉淀采集器的采集效率^① %

监测点	所有日期		暖季		冷季	
	效率	相对误差	效率	相对误差	效率	相对误差
Deuluth	92. 4	0. 9	92. 1	11	70. 8	1. 5
Ely	88. 6	1. 3	90. 4	1. 5	57. 3	2. 8
Iní 1 Falls	92. 7	0. 9	94. 4	1. 5	89. 6	3. 0
Lamberton	89. 6	0. 7	92. 7	1. 0	63. 8	2. 7
Cavalier	87. 5	1. 5	91. 7	1. 1	15. 0	1. 1
Bathel	95. 5	0. 9	96. 7	1. 1	48. 3	3. 2
Finland	87. 2	0. 9	91. 3	1. 1	73. 7	2. 7
均值	90. 5	1. 2	92. 7	0. 8	59. 8	8. 9

① 通过容积与倾斜范围对 1993- 01~ 1995- 12 这段时间内的数据进行计算

用 13 对样品比较容器清洗液中的汞含量(以 20 L 采样容器中残留沉淀的回收清洗方法为例), 发现非防腐样品容器与防腐样品容器清洗液中汞平均值的差为 0. 3 ng ± 0. 3 ng, 这不仅意味着无法解释清洗液从容器壁上回收非防腐样品时损失的汞, 还说明防腐清洗不能有效清除被吸收的汞, 主要应避免汞从水面挥发损失。另一研究就是利用聚四氟乙烯瓶和气塞将 HCl 防腐样品与大部分非防腐样品相比较, 发现当整瓶浸泡提取时, 两者之间无重大差异。

(3) NADP。在 Marcell 和 Ely 两个采样点, NADP 汞监测项目需重复采样。通过一段时间的努力, 并且使用一种配备了 HCl 和 BrCl 防腐剂的改进型 Aerochem Metric 采样器, 才将 NADP 样品

采集完毕。将采集的周数数据成对地进行比较, 没有发现重大差异(见表 1)。Marcell 采样点的结果表明 NADP 值比估计的略高, 而在 Ely 采样点, NADP 值比估计的略低。考虑到采样设备、采集器采集效率、操作技巧与分析方法的不同, 对这两个采样点湿汞沉淀的估算是合理的。

1. 4 采样容器(20 L) 沉淀的回收

给沉淀样品的子设备设置清洗试验, 以计算分析后残留在样品容器内的汞。将样品从 20 L 容器中取出后, 用新鲜的防腐溶液连续清洗容器 2 次, 并剧烈摇晃几分钟后, 用作汞分析。第 1 次和第 2 次清洗收集的汞的平均质量分别为 0. 7 ng ± 0. 7 ng 和 0. 5 ng ± 0. 5 ng (n = 49 个样品)。按同样的方法清洗沉淀样, 每周能收集约 30 ng 总汞, 这可能是前一次采样残留的少量汞沉淀, 具体情况要视环境情况而定。当然, 这可能会轻微影响每周监测结果的准确度, 但不会对每季或每年的监测结果造成显著影响。

2 讨论

2. 1 采集器采集效率

7 个监测点沉淀采集器的采集效率见表 2。将 MIC 采样器的容量与预测容量比较(采集器的采集效率与测定值一致), 结果表明: 冷季与暖季和其他季节相比, 采集效率较低, 且变化较大。这可能

是传感器灵敏度不够或自然界下雪的不规则积聚造成的后果, 这种现象在大风的天气条件下或接近干扰气流的物体时更加明显。另一个影响因素可能是漏斗加热器在溶化所采集的雪的过程中产生的蒸汽, 而在冬季这种事情更加频繁。对于那些总量少于 20 mL 的样品, 用总汞来计算每周的汞沉淀率。

因为采集效率会发生变化, 所以在采样过程中选择了适度增加汞含量的办法。为了计算总汞的湿沉淀, 还可通过雨水来测量沉淀物厚度。在监测期间, 当不可能获得有关测量厚度的数据时, 就根据 MIC 采样器采集的样品数量和测量效率来估算。那些由于停电而中断采集的样品与占采样点总样品数 2% 的样品, 其测量厚度和平均含汞量, 就同种传感器而言, 可用来估算损失的沉淀值。

(上接第 43 页)

相对准确度审查与相对准确度检测审查不同, 前者没有置信系数。可通过将失控标准由相对准确度检测审查中的 20% 降低到 15%, 来承担置信系数所起的作用。

审查确认失控期间所获得的数据不能用于评估排放是否达标, 也不能计算在系统有效使用时间内。这些限制与超过校准漂移时的限制相同。对失控条件的规定见表 1。

表 1 失控条件的规定

名称	指标	说明
校准漂移	$> 2 \times$ 技术条件规定的指标	连续 5 d
	$> 4 \times$ 技术条件规定的指标	任何一次检查
相对准确度检测审查	$> 20\%$ 或 $> 10\%$ 的排放标准(取大者)	
	$> 15\%$ 的排放标准	排放标准在 86 ng/J-130 ng/J 之间
	$> 20\%$ 的排放标准	排放标准低于 86 ng/J
钢瓶气体审查	$\pm 15\%$	
相对准确度审查	$> \pm 15\%$ 或 $\pm 7.5\%$ 的排放标准	

5.6 用便携式监测器检测

市面上有许多种便携式监测器, 其重量轻、便于携带, 应用电化学原理进行测试。其中氧分析仪能够用于在短时间内准确监测; 污染物气体分析仪虽然监测时间比较长(5 min~ 15 min), 并可能在

2.2 样品测定方法

按标准分析方法, 在 1 ng/L ~ 35 ng/L 范围内, 对沉淀和地表水中的汞含量进行了测定和比较, 得到了合理的结果。美国 EPA 官方的新(原子荧光)旧(原子吸收)两种分析方法都可用于测定周围地表水和雨(降)水中的总汞, 如果检测限接近(CVAA)或低于(CVAF)1 ng/L, 那么就可以取得令人满意的结果。

在 3 个不同的监测点, 使用两个并置但独立运行的采样器采集沉淀样, 并根据分析结果估算湿汞沉淀。表 1 中的数据表明通过比较是可以得出上述结论的。

编译自 Environ Sci Technol, 1999, 33, 3303- 3312

本栏目责任编辑: 聂明浩 姚朝英

长的监测时间内发生数据漂移, 但它有助于发现分层, 解决 CEM 系统和手工检测方法测定结果间存在显著差别的问题。

5.7 用安装在机动车上的仪器检测

如今大多数商业烟道检测公司和有些公司的环境机构用安装在货车或拖车上的仪器对 CEM 系统的相对准确度进行检测和审查。机动车上的仪器通常与安装的 CEM 系统质量等同, 如果符合 EPA 6C 和 EPA 7E 自动参比方法的要求, 那么用这种仪器就能获得高质量的监测数据。

5.8 性能检测报告

数据评估报告中应有季度审查结果, 每季度将报告交给代理机构。数据评估报告至少应包括以下信息:

- (1) 污染源单位的名称和地址。
- (2) 监测器的认证和安装位置。
- (3) 制造商和每台监测器的型号。
- (4) 准确度的审查结果和确认系统恢复控制后准确度的审查结果。
- (5) 用参比方法审查样品的结果(如果进行了参比方法检测)

- (6) 确认系统失控时, 采取纠正措施的情况。

在 1988 年至 1989 年间对安装在蒸汽发电站的 SO₂ CEM 系统的相对准确度的检测审查表明, 96% 的审查数据在 20% 的控制限内, 这足以证明质量保证程序在维护 CEM 系统可靠性中的有效作用。

(续完)