

如何控制准确测试汞的探讨

段全王照 (贵州省有色地质中心实验室, 贵州 安顺 561000)

摘要: 随着现代工业迅速发展的同时, 污染的问题日益严重, 环境保护刻不容缓, 一边发展一边治理, 为了让我们赖以生存地球永远健康存在, 检测工作是其中重要的一环; Hg 的测定在很多领域中都为必测项目, 水质分析、土壤检测、固体废弃物、各种矿石、勘查地球化学物料及土壤、境空气和废气等等, 含量有高有低, 如何控制好分析结果, 这是本文要讨论的问题。

关键词: 致癌物; 汞污染; 吸附; 稳定性

1 引言

汞是一种金属元素, 俗称水银, 原子序数 80, 元素周期表中 IIB 族金属。熔点 -38.87°C , 沸点 35.6°C , 密度 $13.59\text{g}/\text{cm}^3$ 。汞在常温、常压下以液态金属形式存在 (银白色闪亮的重质液体)。在空气中稳定, 常温下即可蒸发, 汞蒸气和汞的化合物多有剧毒。2017 年 10 月 27 日, 世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中, 汞和无机汞化合物在 3 类致癌物清单中。

金属汞中毒常以汞蒸气的形式引起。由于汞蒸气具有高度的扩散性和较大的脂溶性, 通过呼吸道进入肺部, 经血液循环运至全身, 血液中的金属汞进入脑组织后, 被氧化成汞离子, 逐渐在脑组织中积累, 达到一定量, 就会对脑组织造成损害。另一部分汞离子转移到肾脏。因此, 慢性汞中毒临床表现主要是神经系统症状, 如头痛、头晕、肢体麻木和疼痛、肌肉震颤, 运动失调等。急性汞中毒其症状为肝炎、肾炎、蛋白尿、血尿和尿毒症。金属汞被消化道吸收甚微, 一般不引起中毒。

2 汞的分析方法

固体废弃物中汞的测定: 高锰酸钾——过硫酸钾消解冷原子吸收分光光度法 (GB/T 15555.1-1995)。土壤中汞的测定 NY/T 1121.10-2006, 硝酸盐混合消解, 原子荧光光度法。水质中汞的测定高锰酸钾——过硫酸钾消解冷原子吸收分光光度法 HJ597-2011。废气汞的测定高锰酸钾溶液吸收, 冷原子吸收分光光度法。

以上方法最终都需要将汞溶解为液态, 后用冷原子微分测汞仪或原子荧光进行测定, 本文主要讨论溶解后影响测试的一些因素及如何让测定结果准确无误。

3 影响测功准确的因素分析

3.1 玻璃器皿的清洗

玻璃器皿新买的通常不会附着汞, 但是使用过的器皿, 玻璃壁都会附着汞影响测定结果; 称样前一定要清洗干净, 器皿用自来水清洗后用 5% HNO_3 浸泡, 最少一晚上, 用自来水清洗后用去离子水清洗, 一般测定过地下水、地表水的器皿基本不担心污染器皿, 随便清洗一下就干净了, 但是测废水中有些许可能含高浓度的汞, 这时候就用 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的 5% HNO_3 清洗 2~3 次, 效果还不错。但是测某些土壤或固废中汞, 有些样品汞含量相当高, 用过的器皿都残留大量的汞, 必须浸泡, 用 5%

HNO_3 浸泡都除不掉, 用 10% 王水浸泡也不理想, 空白样品含量高低不一, 后经过反复试验用逆王水 10% 浸泡, 逆王水具有强氧化性的强酸, 常温下分解产生氮的氧化物而显橘红色, 并强烈发烟, 这种络合酸氧化性很强, 可以溶解 Ag、Hg、Mo 等金属及 Fe、Mn、Ge。拿来浸泡污染了汞的玻璃或聚乙烯器皿效果很好。

3.2 试剂配制和汞标准的保存

影响汞测试准确与否的另一个因素就是试剂的配制, 最重要的就是注意不被污染, 按要求控制好每一个环节。标准的配制, 所有器皿在使用前清洗干净, 按要求配制不同浓度, 稀汞标准中微量汞的损失, 主要是容器器壁的吸附和还原挥发。器壁的吸附机理可能是器壁存在着对离子吸附的活动点, 加酸作稳定剂, 与 Hg^{2+} 具有相同电荷的 H^+ 占领活性点, 即可防止汞的吸附, 亦可能是离子的交换作用, 玻璃在弱酸性或碱性溶液中, 玻璃表面的负电性硅酸团可使溶液中的阳离子得到交换, 碱性玻璃的离子能力最强。聚乙烯可能是由于表面电荷双层离子交换作用所致, 加入酸亦可防止对重金属的交换。聚乙烯表面有还原性活点能吸附汞离子并将其还原为元素汞而挥发, 为此, 我们要选择能保存汞的时代玻璃细口瓶容器。贮存器的用 6M HNO_3 清洗或未清洗, 或多或少都有影响, 选择酸浸泡过的为宜, 汞在酸性溶液中加入能与汞生成稳定络合物的络合剂, 如 NaCl 能有效地防止汞的损失, 尤其 3% $\text{NaCl}+0.36\text{M}$ H_2SO_4 效果为最好, 0.36M HCl 也能达到同样的效果, 根据这一结论, 选择用盐酸作保护剂, 这样既保证溶液的酸度, 又提供了起络合作用的氯离子, 在 0.36M HCl 溶液中 100ppb、10ppbHg 溶液保存 8 个月保持不变, 用盐酸作保护剂比其他保护剂具有更多优点, 盐酸容易提纯, 可以降低空白值, 而且简化操作手续。

3.3 分析方法的选择

对汞的分析方法选择也很重要, 客户送样的描述, 样品的名称, 以常年的工作经验, 对不同的样品, 大概分别汞含量高低, 选择合适的方法。

3.3.1 高锰酸钾标准滴定液滴定汞

此法, 在滴定时, 硝酸酸度的体积分数要控制好, 酸度过高会延迟硫氰酸铁对粉红色出现, 酸度太低时硫酸高铁铵指示剂呈黄色, 终点不明显。本法的关键在于

蒸馏和溶解汞是否完全。一般将火焰集中于盛试样的小球,溶样要控制好时间,不得少于 15min,玻璃管的其他部位不能受热,避免汞挥发损失,汞要用浓硝酸溶解,确定完全把汞溶解后用水稀释。

3.3.2 双硫脲吸光度法

在酸性介质中,双硫脲与汞二价生成络合物,该络合物被萃取到苯、四氯化碳等有机相中,显稳定的橙红色,于分光光度计测其吸光度,试剂种类繁多,有些是有毒的试剂,步骤繁琐,控制不好结果也不理想,费材又费时。

3.3.3 原子荧光测汞

用硼氢化钾提纯于原子荧光光度计中测定,只是标准空白过高,一般在荧光强度在 300~400,测浓度为 1ng/mL 的第一个样标样荧光强度在 1000 左右,逐个往上作曲线,并不成梯度,到最后两两个点明显偏低,相关系数虽然达到 3 个 9,但是截距很高,荧光强度要到正的 600、700。这样测样品结果是不理想的。原子荧光光度法测汞最严重的问题,仪器一旦遇到高含量汞,管子就容易污染,残留的汞用大浓度酸清洗也没有什么效果,这管子几乎用不成了,只能换新的管子,成本不知不觉就上来了。

3.3.4 冷原子吸收光谱法

称 0.1000~0.3000g 试样于 25.00mL 的比色管中,加入 10 王水 (1+1) 于水浴锅中溶解 40min,取出冷却加入高锰酸钾氧化处理,用水定容,依汞的含量分取 0.1~5.0mL 试样于还原瓶中,加水 0~5mL 后用二氯化锡 1.0mL 100g/L 还原后快速测定。并记录仪器最大显示值。矿为硫化物时,酸溶后难免有低价汞存在,而低价汞不利于被 SnO_2 迅速还原为气态汞,所以测定时必须在样品溶解后经 KmnO_4 氧化处理。

3.4 汞空白样品的质量控制

准确测定汞的结果,在分析样品过程中空白样品是不可少的,空白样品分析好,证明所用的器皿,试剂及在溶样过程中没有被污染,测试仪器是稳定,从测试空白样品中也能判断。

表 1 空白样品的测试 (冷原子吸收微分测汞仪)

测试次数	5% HNO_3 浸泡器皿吸光度	测试浓度 $\mu\text{g/mL}$	10% 逆王水浸泡器皿吸光度	测试浓度 $\mu\text{g/mL}$
1	0.003	0.2296	0.001	0.0815
2	0.004	0.3037	0.001	0.0815
3	0.005	0.3778	0.000	0.0074
4	0.005	0.3778	0.000	0.0074
5	0.004	0.3037	0.002	0.1556
6	0.003	0.2296	0.000	0.0074
7	0.005	0.3778	0.001	0.0815
8	0.004	0.3037	0.000	0.0074
9	0.006	0.4519	0.000	0.0074
10	0.002	0.1556	0.001	0.0815

可以从空白样品中判断器皿是否清洗干净,分析样品的整个流程是否可靠。在测定样品时随机抽 5 只管子,

平行分析 5 份空白样品,空白样品都要正常,不然重新清洗器皿,配制试剂,称样再次分析。

3.5 汞监控样及样品的保存

汞的标准样品在分析时是不可少的,水质分析、土壤检测、固体废弃物、各种矿石、勘查地球化学物料及土壤、境空气和废气等等的保存不当,所测结果是不可靠的,水质监控样就和标准溶液的保存一样,目前环境空气和废气监控样是缺乏的,在这里专门对土壤、固体废弃物、矿石、勘查地球化学物料及土壤汞监控样的讨论。

汞水质样品在没有氧化剂的情况下, Hg 能还原成 Hg^{2+} , 它不稳定,能成为金属汞而挥发。由于微生物的作用,无机汞能转变成有机汞或金属汞而挥发,曾在试验中发现,在同水样中加入 50mg/L 的汞,不加保护剂,在分析前就有不同程度上损失,有时会损失达 50%~60%,3 天后基本全部损失完,因此要加氧化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 HNO_3 配制的固定剂来固定含汞的水样防止汞的损失。

土壤、固体废弃物、矿石、勘查地球化学物料及土壤等等的样品及监控样的保存,它们受诸多因素的影响,我们在检测前,要保证样品原有特性, pH 值的影响: pH 值的影响重金属汞有效性的因素,因为它不仅影响重金属汞在土壤溶液中的形态,而且通过影响土壤颗粒表面交换性能而影响其有效性。在酸性的条件下,土壤对 Hg^{2+} 的吸附量较大,担心样品放在化验室有酸雾大的房间,导致大气中的汞被土壤吸附。有机质的影响:土壤可溶性的有机质比固定相有机质具有更多的活性点位,是土壤生态系统中一种的活性组分,能够充当污染物的“配位体”和“迁移体”,使有机和无机污染的水溶性和迁移性提高,土壤样品只能在常温条件无其他样品存在的环境下自然晒干后加工,切记不能高温导致有机质的损失。氯离子的影响:一般具有强亲和力的基团能与 Hg^{2+} 形成高溶解度的化合物,从而提高汞化合物的溶解度,因此容易让 Hg^{2+} 挥发损失。温度的影响:土壤对重金属离子的吸附除了决定于土壤的本身性质外,还受环境的温度影响,温度低于 25℃ 时,吸附量随温度升高而减少,说明土壤对汞的吸附是一个热过程,因而升温对解吸有利,样品和监控样在分析前都不需烘烤,以免挥发或吸附,导致样品的互相污染和损耗。

4 总结

对水质分析、土壤检测、固体废弃物、各种矿石、勘查地球化学物料及土壤、境空气和废气等等样品,要准确的测出准确的结果,要明白测汞的器皿,试剂,水都要确保无汞,空白样品必须达到要求,不要让上一次高含量的汞残留污染到下一次的汞,还要控制汞的挥发或吸附造成结果偏低或偏高,标准溶液的保存也是个重要的步骤,确保汞标准的含量保持不变,不然曲线偏低偏高,算出的结果就会偏离真实值。方法的选择要满足测试要求,操作简单便捷,不易被污染,成本低,快速测定大批样量的优势。