

WGY-SIM 型荧光测汞仪在黄河山东段水环境监测中的应用

刘存功 姜东生 刘郑锡 刘风学 路洪杰 王贞珍

(黄河水利委员会山东水文水资源局 山东 济南 250100)

摘要 系统分析了国产 WGY-SIM 型荧光测汞仪的性能特点,介绍了该仪器在水环境监测中的应用情况,详细说明了使用中各步骤的方法及注意事项。

关键词 荧光测汞仪 样品测定 水环境监测

中图分类号:X853

文献标识码:B

文章编号:1006-7647(2002)07-0065-02

汞(Hg)及其化合物属于有毒物质,可在体内蓄积。进入水体的无机汞离子在厌氧细菌作用下可转变为毒性更大的有机汞,由食物链进入人体,对人体构成较大威胁。

天然水中汞含量极少,一般不超过 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。仪表厂食盐电解、贵金属冶炼、军工等工业废水中可能存在汞。汞的测定由最初的双硫脲分光光度法发展到现在的冷原子吸收和冷原子荧光分光光度法。前一种干扰多,技术要求高且操作繁琐。后两种方法操作简便,干扰少,灵敏度高,检出限低,很快被广泛应用,是目前国内普遍使用的方法,尤其对于微量汞的测定,冷原子荧光分光光度法更具有稳定、灵敏度高的特点。

1 方法原理

冷原子荧光测汞法的原理是在常温下气化的汞原子蒸气(基态原子)受到低压汞灯所发射出的 253.7 nm 共振辐射光照射后,其中一些自由汞原子被激发跃迁到较高能态,然后去激发跃迁到某一低能态(常常是基态)而发射出与激发光束相同波长的共振荧光,此荧光经光电倍增管接收转换成电信号被测定。当汞原子蒸气浓度很低时,测得的荧光强度与汞原子蒸气成正比,因此可应用于汞的定量分析。

黄河山东水环境监测中心购置的苏州光学仪器厂生产的 WGY-SIM 型电脑荧光测汞仪系半自动痕量及超痕量汞的专用测定仪器,它采用了“半自动高效小型汞蒸气发生系统”等多项研究成果,使得该仪器与国内外同类仪器相比具有灵敏度高、检出限低等多项独到的优点。该仪器可广泛用于环境监测、卫生防疫、食品检验、冶金地质、进出口商检、科学研究

及厂矿企业等多个部门测定水、气、土壤、食品、生物、材料及矿物等各种样品中的低含量汞。WGY-SIM 型荧光测汞仪已在黄河流域各监测中心推广应用。

2 测试前仪器的调试及气源选用

为达到较高稳定性和灵敏度,最好提前 30 min 开机预热,调节零点至仪器本底值附近,预热 30 min 后调节负高压至 -350 V 左右(冬天 -360 V 左右),然后开启气源。气路、电路共同工作 15 min,待各项技术参数(电压、载气流量、屏蔽气流量、零点)稳定后才能测定。

由于不同载气对汞原子的荧光强度有很大影响,荧光猝灭程度也与猝灭剂种类有关,理论上要求采用氩气作载气和屏蔽气。但实际上由于氩气成本高,采用 99.9% 以上的高纯氮作为气源也可较好地满足技术要求。载气流量和屏蔽气流量调节视具体情况而定,一般载气流量在 110 mL/min ,屏蔽气流量在 400 mL/min 较为适宜。

3 样品的测定

3.1 测定前的预处理——消解

不同样品中汞可能以不同形态的汞存在,但是不管以何种形态存在,在进行仪器测定之前都要进行预处理使各种形态的汞都以 Hg^{2+} 形式进入溶液,这样才能进行光电转换。样品的消解方式很多,不同介质汞的消解方式略有不同,一般采用硫酸(H_2SO_4)—高锰酸钾(KMnO_4)冷消解法。

a. 水体中(地面水、井水、海水、生活污水和工业废水等)。取水样 20 mL 于 25 mL 具塞比色管内,加入浓硫酸 1 mL ,5% 高锰酸钾溶液 1 mL 混匀,放置

24 h.之后,在测定前逐滴加入 10% 盐酸羟胺溶液,至高锰酸钾红色刚消失,用固定液(5% HNO_3 -0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)稀释至刻度 25 mL,吸 1 mL 进仪器测定.同时做全程序空白试验.

b. 土壤中(底质、悬移质).称取经粉碎过筛(100目)的样品 0.1~2.0 g 于 50 mL 具塞比色管中,加硫硝混合酸 2 mL,5% 高锰酸钾溶液 2 mL,在瓶口插一三角漏斗,在低温电热板上加热分解,并煮沸 5 min.若紫红色退去,应随时补加高锰酸钾溶液,以保持有过量高锰酸钾的存在.取下冷却.在临测定前,滴加盐酸羟胺溶液至高锰酸钾和二氧化锰退色,用汞固定液定容至标线,混匀,取 1 mL 上清液进行测定.同时做全程序空白试验.

3.2 控制低空白值

水体样中除了有汞污染的工业废水外,一般水体中含汞量为痕量或超痕量级(10^{-10} ~ 10^{-12}).对于测定如此低水平汞来说,低检出限是必不可少的.为了获得足够低的检出限(10^{-11} ~ 10^{-12}),必须尽可能降低全程序的空白值.由于汞普遍存在于环境中,因此所使用的化学试剂最好是工艺超纯或优级纯的;所使用的玻璃器皿必须彻底清洗,最好用硝酸(5%)或硫酸-高锰酸钾混合液浸泡.

3.3 标准曲线的绘制

在仪器分析中,其测量都是相对测量.未知量都是通过和作为标准的已知量进行比较而求得的,而这种比较又往往是通过一个中间指示量(仪器响应值)而实现的.为此,先要用已知的标准确定被测量与指示量之间的关系,这种关系一般都是用一条曲线来表示,在精密度较好的情况下,把测得的数据对(已知标准量与对应的指示量)直接在坐标纸上点画出来,如果测定的精密度较差,表示数据对的点较分散,那么可根据最小二乘法原理用回归方程 $y = bx + a$ 求得,以此进行直线拟合.本测汞仪就是用这种回归法拟合而成的标准曲线,即用已知的标准浓度和荧光峰值经回归而拟合成标准曲线的.

标准曲线的绘制采用标准液浓度改变,进样体积不变的方法.配制汞标准使用液浓度为 0.01 $\mu\text{g/mL}$.

于 7 支 25 mL 具塞比色管中,分别加入 0 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL 汞标准使用液,可依次得到 0 μg , 0.005 μg , 0.01 μg , 0.02 μg , 0.03 μg , 0.05 μg 的工作曲线,依次抽取汞标准液 1 mL 进样测量.用此法时,由于取样量较多,注射针头不必插入液面下.尤其注意各步骤的规范性和所使用器皿不受污染.

在使用标准工作曲线时要注意以下几点:①配制标准系列的范围,应使荧光峰值符合原子荧光的线性关系,同时要使待测样品中汞浓度在标准系列的线性范围内;②标准溶液应与样品作完全相同的预处理;③要扣除空白值;④标准和样品的测定条件要完全一致;⑤关机后再次测定需要重新制作标准工作曲线.

3.4 测定过程中的注意事项

a. 因进样注射器的金属针头常会引起汞的积累,所以有条件的应将水样、空白、标准曲线用三种不同针头、针管进样.水样测定时,若测完高浓度汞样,针头应立即泡至无汞蒸馏水中清洗后,方可进行下一个样品测定.针头使用一段时间后,需更换新的针头.

b. 载气流量不能大于 120 mL/min,汞蒸气发生器内总溶液量不能大于 1.5 mL,否则会使溶液被冲进荧光室,而损坏仪器.

c. 开启电源之前应该检查高压调整旋钮,使之处在逆时针转到零或较低电压的位置,以免电压过高,突然加到光电倍增管各分压器上产生打火.

d. 机箱与电源输入插座火线间绝缘电阻应大于 20 M Ω (此值是安全的).如果发现机箱有漏电现象应立刻关掉电源检查并排除.

e. 测量时,一定要先加还原剂后加样品液,以便除净反应瓶中残剩的汞,同时还能保证样品汞不损失.

f. 测量过程中,一般应按照从低浓度至高浓度的顺序进行,测试较高浓度的样品后最好用纯水清洗两次汞发生器,以便消除对测低浓度样品的影响.

g. 每次注射样品时应注意保持注射方向和位置的一致性,汞发生器的橡皮塞用久后应予以更换.

h. 由于汞极易被吸附积累,所以关机前的准备工作很重要.首先用 SnCl_2 反复鼓吹两三次,至峰值接近仪器本底值.再用无汞蒸馏水由进样→测量→排液,反复循环操作两三次.待气路继续吹 10 min 后关机,结束操作,罩上仪器罩.

4 日常护理

由于测试过程中进样为酸性液体,极易腐蚀仪器零配件,因此停机一段时间后,需用无汞蒸馏水进样清洗两三次,按动程序阀和进样注射器若干次,以免引起程序阀、定量加样阀生锈.

放置测汞仪应避免阳光直射和室内酸度过高,管理人员应制作仪器罩并保持仪器周围环境清洁,避免灰尘进入仪器引起气路不洁,影响测试.

(收稿日期 2002-06-28 编辑 熊水斌)