

不同类型工业废水中 总汞样品保存和消解方法研究

张光元 徐曼英 范美蓉

(湖南省环保监测中心站)

废水中总汞样品的消解与测定方法,常采用全球环境监测系统所推荐的方法^[1]。在硫酸-硝酸介质中,用高锰酸钾和过硫酸钾作氧化剂,于水浴上加热消解,以冷原子吸收法测定总汞。该法虽然在提出前已进行了详细研究^[2],但在我国试用中,普遍反映对未过滤工业废水测定结果再现性(批间精密度)很差。本文针对上述问题,用不同类型工业废水,从样品保存,氧化剂对各种形态汞的转化效果,消解加热条件,干扰物和实验操作步骤等方面进行了详细的研究。实验证实引起误差的主要因素是样品保存、处理方法和样品特性。该法经改进,使操作更简便快速,适用于冶金、化工、农药、电子、医疗等部门废水和生活废水、污染河水样品的分析。本研究已被国家“六五”科技攻关项目“湘江重金属水环境容量研究”和湖南省“湘江主要支流及资、沅、澧水环境污染评价及规划预测研究”课题选为统一分析方法,得到了满意的效果。

一、实 验 部 分

(一) 仪器与试剂

1. 仪器

采用 CG-1A 型测汞仪(江苏金坛电子仪器厂)。所有玻璃器皿及贮样瓶均用含 0.1% $K_2Cr_2O_7$ 的 5% HNO_3 溶液浸泡 24h 以上,洗净备用。

2. 试剂(略)

(二) 分析步骤

1. 预处理

(1) 近沸保温法

吸取 5.00—25.00ml (视汞含量而定) 经充分摇匀的污水,置于 150ml 三角瓶中,取样品少的应补加适量蒸馏水。然后加 1.5ml (1+1) 硝酸, 1.5ml 浓硫酸, 2ml 5% 高锰酸钾,摇匀,放置数分钟,再加 2ml 5% 过硫酸钾,摇匀。然后置于已预热到 100—110℃ 左右的电热板上(亦可在沸水浴中)加热,样品开始冒泡时,立即调节电源,使样品在近沸状态下保温 30min 左右,取下冷却。测定前边摇边滴加 20% 盐酸羟胺(或硫酸羟胺)溶液,直至过剩高锰酸钾及器壁上二氧化锰薄膜全部溶解褪色为止。转入 50ml 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度待测。该法适用于含有机物和悬浮物较少的污水。

(2) 加热煮沸法

吸取适量经充分摇匀的污水,于 150ml 三角烧瓶中。照前法补加适量蒸馏水,按比例加入消化剂后,加数片小瓷片或小玻璃珠。置电炉上煮沸 10min,取下充分冷却后,边摇边滴加 20% 盐酸羟胺(或硫酸羟胺)以破坏过剩的高锰酸钾和瓶壁上的二氧化锰,然后转入 50ml 容量瓶中。用少量含 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 的 5% HNO_3 溶液分三次洗净三角烧瓶,并入容量瓶,最后定容到刻度,摇匀待测。该法对含有机物和悬浮物较多的污水消解效果比前法好。

2. 测定步骤(略)。

二、结果与讨论

(一) 汞保护剂效果比较

在日常监测中几乎都是分析未过滤水中总汞,该法虽简便可行,但由于工业废水组成复杂,常含有大量还原性有机物和悬浮物,酸碱度各异,汞的浓度变化范围大。 Hg^{2+}/Hg^+ 离子对具有高还原电位,且 Hg_2^{2+} 能歧化生成金属汞和 Hg^{2+} , 所以水体中汞很不稳定,给废水中总汞测定带来困难。防止溶液中汞损失的研究,已成为水中总汞分析方法研究的

主要课题之一。

为选择最佳汞保护剂以解决实际问题,我们曾用不同类型的未过滤河水和工厂废水对几种常用保护剂进行了比较^[3]。实验表明,用硝酸将水样酸化到 $pH < 2$ 时,对汞的保护效果不明显,而向贮样器中加入 5% HNO_3 和 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 保护效果最好。全球环境监测系统推荐该法用于保存未过滤水。

为选择适用的最佳保护剂,我们又在污染最严重的株洲霞湾地区先后两次采集了具有代表性的各类工业废水。用推荐的几种有效保护剂进行保护效果比较实验。结果见表

表 1 不同保护剂对不同工业废水中总汞的保护效果 (单位: $\mu g/l$)

废水类型	保护方法	摇匀后测得总汞							上层清液中汞	
		1 天	8 天	16 天	34 天	73 天	均值	变异系数%	34 天	73 天
有色冶金厂	A	2.60	2.75	2.82	2.20	2.88	2.65	10.3	—	2.16
	B	2.78	1.95	2.65	2.10	2.79	2.45	16.3	0.37	0.76
	C	2.70	2.58	2.65	2.72	3.06	2.74	6.8	0.54	0.63
	D	2.78	2.84	2.82	2.81	3.06	2.86	3.9	0.45	0.81
	E	2.44	2.66	2.56	2.72	2.07	2.49	10.3	0.45	0.45
	F	2.60	2.66	2.48	2.72	2.16	2.52	8.8	—	0.23
	G	3.22	1.51	2.05	2.36	2.07	2.24	28.0	—	0.23
有机化工车间	A	2.78	2.44	2.74	2.46	3.24	2.73	11.8	2.42	2.70
	B	3.13	2.67	2.74	2.29	2.97	2.76	11.6	2.42	2.97
	C	3.66	3.11	3.16	3.25	3.60	3.36	7.6	3.25	3.96
	D	2.69	3.02	3.08	2.99	3.51	3.06	9.6	3.21	3.60
	E	1.98	1.78	3.42	2.55	1.80	2.31	30.2	1.68	0.45
	F	1.89	—	1.71	2.81	2.34	2.19	22.5	0.37	0.36
	G	3.31	1.15	2.14	—	1.98	2.14	41.5	0.45	0.50
霞湾港总排污口	A	33.1	33.3	33.7	35.6	34.2	34.0	2.9	34.3	33.3
	B	25.6	33.5	39.6	34.8	39.4	34.6	16.5	33.0	35.1
	C	30.2	35.3	33.4	34.8	35.8	33.9	6.6	32.8	35.4
	D	33.8	34.4	34.1	33.9	34.7	34.2	1.1	35.2	36.5
	E	31.3	20.9	34.5	33.7	34.5	31.0	18.7	8.6	0.90
	F	34.1	23.8	42.4	31.5	32.0	32.8	20.3	11.8	5.36
	G	22.1	14.2	33.4	23.0	35.8	25.7	34.4	4.2	0.67
无机化工车间	A	246.8	247.1	209.2	238.5	252.3	238.8	7.2	220.4	255.8
	B	260.9	272.0	219.5	232.7	261.3	249.5	8.9	229.2	237.8
	C	248.5	259.5	264.1	260.6	264.8	259.5	2.5	214.4	282.9
	D	246.0	257.8	236.6	237.9	252.3	246.1	3.7	220.4	237.8
	E	241.4	236.4	221.2	230.9	252.3	236.4	4.9	75.5	106.3
	F	269.7	234.6	269.2	257.1	270.3	260.2	5.9	59.8	91.9
	G	354.0	239.9	233.2	248.4	266.6	268.4	18.4	65.0	93.7

1 和表 2. 表中保护方法, 系指加入保护剂与水样的百分比 A、B、C、D、H 分别代表含 5% HNO_3 , 1% HNO_3 , 1% H_2SO_4 , 2% H_2SO_4 ,

0.5% H_2SO_4 并都加入 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; E 为用 HCl 溶液调至 $\text{pH} = 3$ 再加 1% CuSO_4 , F 为用 HNO_3 调至 $\text{pH} < 2$, G 为不加保护剂.

表 2 不同保护剂对不同工业废水上清液中汞的保护效果

(单位: $\mu\text{g/l}$)

废水种类	瓶 号	保护方法	上 层 清 液 中 总 汞					27天后充分 摇匀测定	i# 摇匀后 均值*
			1 天	3 天	8 天	15 天	27 天		
有机化工厂	2#	C	1.21		1.21	1.21	1.82	2.06	1.99
	3#	H	1.09		1.01	0.97	1.29	1.86	
	4#	B	1.13		1.13	1.13	1.38	2.06	
有色冶金厂	2#	C	0.73		0.40	0.36	0.36	3.58	4.00
	3#	H	0.73		0.48	0.44	0.51	3.68	
	4#	B	0.76		0.48	0.56	0.51	3.58	
湘江霞湾 港河水	2#	C	2.91		2.98	4.35	4.13	3.79	3.38
	3#	H	2.35		2.98	3.39	4.10	3.89	
	4#	B	2.59		1.85	3.63	4.04	3.99	
灯 泡 厂	2#	C	2.43	0.73	0.81	1.05	2.35	17.7	12.8
	3#	H	1.38		0.88	0.97	1.57	28.5	
	4#	B	1.38		0.88	1.13	2.21	35.2	
霞湾港总 排污口	2#	C	9.39		9.63	15.5	25.3	26.8	26.0
	3#	H	8.42		13.6	15.2	21.2	26.0	
	4#	B	12.9	11.7	15.5	15.8	21.2	27.1	

* 为表 4 的均值, 样品保护法同 2# 瓶

表 1 结果表明, 只要加入 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 不论是用 1%、2% 的硫酸或是用 1%、5% 硝酸, 至少在一个月甚至两个月内, 将样品全部摇匀后测其总汞仍具有良好的再现性, 连续五次单样分析结果的变异系数为 16.5—1.1%. 值得注意的是, 其中 1% 和 2% 硫酸变异系数都相应地比用硝酸要小, 其值为 9.6—1.1%, 而用硝酸则是 16.5—2.9%. 用 5% HNO_3 + 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的变异系数是 11.8—2.9%, 且对冶金厂废水也能使悬浮物中汞几乎全部转入上清液. 但因硝酸易挥发, 放出大量氮氧化物, 危害人体健康, 且硝酸用量大, 使样品稀释. 因此建议用 1—2% H_2SO_4 加 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作保护剂.

表 2 内五个样的 2#, 3#, 4# 瓶中, 有的样品上层清液中汞与总汞值相差甚大, 其中灯泡厂样相差几十倍, 但放置 27 天后经充分

摇匀测得总汞同 1# 瓶中重复分析结果基本一致, 只有灯泡厂例外. (并非由于测定误差或方法所引起, 而是由于灯泡厂废水中汞主要以金属汞形态存在, 与悬浮物一起迅速沉淀, 分装时无法使样品混匀所致.) 可见分析样液时, 是否充分摇匀, 立即分取操作, 将严重影响分析结果的精密性. 特别是久存样品, 更应注意充分摇匀, 尽可能将瓶壁上沉积物混匀到溶液中.

(二) 氧化剂对不同形态汞的转化效果

使废水中各种形态汞转化为二价汞离子的氧化剂较多, 而用得最广, 效果较好的还是高锰酸钾和过硫酸钾. Farcy 等^[4] 1978 年提出用含 0.1mol KBrO_3 和 1% KBr 组成的溴化剂, 在 0.6mol 盐酸介质中生成溴作为氧化剂, 虽然操作简单快速, 但因某些方面未经详细研究, 至今未能推广使用. 经我们研究表

明^[5], 上述方法对含有机干扰物较多的工业废水仍不及 $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 法氧化效果好。据 Abbas 等报道^[2], $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对有机汞包括醋酸苯汞都是最好的氧化剂, 其次是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 而 KMnO_4 对氯化甲基汞和醋酸苯汞的转化效果很差。在自动监测中, 由于在试管中沉淀析出的二氧化锰薄膜吸附汞, 将导致结果偏低且使基线空白增高, 影响测定准确度和精密度。所以在自动监测中最好用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合氧化剂。为选择最佳

氧化剂, 我们考查了上述三种氧化剂及其混合物在不同温度下对含 $0.250\mu\text{g}/25\text{ml}$ 的氯化乙基汞和醋酸苯汞的转化效果。结果见表 3。

从表 3 可见, 三种氧化剂对氯化乙基汞均有较好的转化效果。对于醋酸苯汞, 只有 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 不论在常温还是在加热条件下, 均能达到 100% 的转化效果; 用 KMnO_4 则必须达到 60°C 以上; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 则加热至近沸 (约 110°C) 也不能保证获得良好的转化率。

表 3 三种氧化剂及其混合物在不同温度下对有机汞的转化效果

氧化剂	加热方式	室温放置 20—25°C, 12h		烘箱保温 60°C 3h		烘箱保温 90°C 2h	电热板上加热 至近沸 30min		煮沸 10min	
		汞回收率(%)								
		氯化乙基汞	醋酸苯汞	氯化乙基汞	醋酸苯汞	醋酸苯汞	氯化乙基汞	醋酸苯汞	氯化乙基汞	醋酸苯汞
2.5ml KMnO_4		105.9	47.7	104.9	93.2	103.7	101.2	94.7		97.5
2.5ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		87.7	28.9	98.9	26.0	69.8	102.7	79.5		89.5
2.5ml $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		114.2	108.5	112.1	99.5	111.9	106.2	107.3		100.6
KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 各 1.25ml		106.8	104.1	106.2	100.0	103.4	105.6	102.4	93.0	99.4
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 各 1.25ml		109.2	106.3	108.9	95.5	101.9	102.7	102.6		93.9

注: 三种氧化剂均配成 5% 的水溶液, 样品用 0.5mol 硫酸配成 25ml 或 50ml 中含 $0.250\mu\text{g}$ 汞。结果均为平行三样分析的均值。

采用 KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的混合物, 不论常温或加热均能得到 100% 的转化。值得注意的是, 单独使用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作氧化剂, 在 90°C 以下其回收率有的大于 110%, 这是由于有机汞标样中含有少量无水乙醇、丙酮、乙酸, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对它们的消解能力不及 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。考虑到 KMnO_4 无毒。其紫色可作为氧化剂用量是否过剩的标志, 因此, 在人工监测中选用 KMnO_4 加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化剂效果较好。

(三) 样品稳定性和分析方法准确度、精密度

1. 样品稳定性及精密度考查。

表 4 给出间断五次平行分析结果, 按全球环境监测系统规定的数理统计法计算精密

表 4 不同工业废水总汞测定结果的精密度

废水名称	均值* ($\mu\text{g}/\text{l}$)	标准偏差			总变异 (%)
		批内	批间	总偏差	
有机化工厂 1*	1.99	0.191	0.116	0.223	11.2
有色冶金厂 1*	4.00	0.204	NS**	0.204	5.1
湘江霞湾港河水 1*	3.38	0.137	NS	0.151	4.5
灯泡厂 1*	12.85	0.926	NS	0.926	7.2
霞湾港总排污口 1*	26.00	0.314	0.481	0.574	2.2

* 采用 C 法保护水样, 分别放置 6、8、15、17、20 天, 将样品充分摇匀, 立即分取平行双样进行分析的结果均值。

** NS 表示方差分析时, 批间、批内均方无显著性差异, 因此, 计算批间标准偏差无意义。

度。结果表明: 当汞含量为 $2-26\mu\text{g}/\text{l}$ 时, 其总变异系数为 2.2—11.2%; 在表 1 中用 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 保护废水, 间断五次单样分

析总汞,其变异系数为 1.1—9.6%。可见用此法保护的样品总汞至少在一个月內是稳定的。

2. 平行分析结果精密度与加标回收率

表 5 表明对四种标液进行十次平行分析的结果。从变异系数可见,方法准确度和精密性是令人满意的。其中加标回收率(η)按下式求得:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\bar{d} - c_{*}}{d} \times 100\% \\ &= \frac{5.40 - 2.70}{2.49} \times 100\% = 107.6\% \\ d &= \frac{V_{\text{标}}(c_{\text{标}} - c_{*})}{V_{\text{标}} + V_{*}} = \frac{2.5(500 - 2.72)}{497.5 + 2.5} \\ &= 2.49(\text{ng/ml})\end{aligned}$$

式中, d ——预期回收的醋酸苯汞浓度(真值); $V_{\text{标}}$ ——加入标准醋酸苯汞体积(ml); V_{*} ——加标所取废水体积(ml); $G_{\text{标}}$ ——加

表 5 十次平行分析结果精密度与回收率

样 名	加入汞 ($\mu\text{g/l}$)	分析结果 ($\mu\text{g/l}$)		变异系数 (%)	平均回 收率 (%)
		均值	标准偏差		
甲基汞	10.00	9.69	0.209	2.16	96.9
醋酸苯汞	10.00	10.39	0.244	2.35	103.9
有机化工 厂废水	0	2.72	0.085	3.13	
化工废水加 醋酸苯汞	2.49	5.40	0.138	2.55	107.6

入的标准醋酸苯汞浓度(500ng/ml); c_{*} ——未加标的废水中汞浓度(2.72ng/ml); $\bar{d}$ ——加标废水中汞的测定值(5.40ng/ml)。

(四) 干扰及消除方法

据文献介绍,冷原子吸收法的干扰物可分正负干扰两类。凡属挥发性有机物如苯、甲苯、二甲苯、丙酮、酒精以及水蒸汽、氯气、溴、二氧化氮等,若被吹进吸收池,都会吸收 2537 Å 紫外光,产生正干扰。若水蒸汽被吸收池壁吸附,将使入射光强度显著变弱,引起严重零飘,线性范围变窄。于吸收池前接一支小 U 型管,内盛少量变色硅胶或无水氯化钙,无水过氯酸镁,可消除水雾干扰,仪器灵敏度明显提高,零飘消除。氯、溴可在测前用盐酸羟胺还原。其余有机物及二氧化氮可被强氧化剂破坏。微量易挥发性有机物可于氯化亚锡前先通载气吹出。大量贵金属如金、银、铂、钯等易被氯化亚锡还原成金属,与金属汞形成汞齐合金而产生负干扰,但这些金属一般废水中不会大量存在。 I^{-} 、 S^{2-} 等与 Hg^{2+} 生成稳定络合物或难溶化合物,产生负干扰。

表 6 给出了按本法操作,加入某些干扰物时,对含量为 $10\mu\text{g/l}$ 的无机汞测定结果的影响。结果表明: I^{-} 的干扰较严重,其次是汽油及二甲苯。如适当增加高锰酸钾用量和适当延长加热时间,有利于有机干扰物的消除。

表 6 几种干扰物质对汞测定的影响

干扰物名称	二甲苯	汽 油	丙 酮	洗净剂 (海欧牌)	苯	硝酸银	硫化钠	硫代硫酸钠	碘化钾
干扰类型	负	负	正	负	正	负	—	—	负
允许含量	$<0.2\text{ml/l}$	$<0.2\text{ml/l}$	$<2\text{ml/l}$	$<0.4\text{ml/l}$	$<2\text{ml/l}$	$<10\text{mg/l}$	20mg/l	20mg/l	$<5\text{mg/l}$
汞回收率* (%)	98.0	96.2	101.6	94.4	102.4	100	98.2	101.0	80.8

* 指在表中所列干扰物浓度下测得汞的回收率。

— 表示未继续增加干扰物测定回收率。

结 论

1. 水样中, 加 1—2% H_2SO_4 使 $\text{pH} \leq 2$, 再加 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作汞保护剂, 样品可稳定一个月以上. 取样时必须充分摇匀立即分取, 总汞测定结果才具有良好的再现性.

2. 在 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 用 $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 消解废水, 加热至近沸保温约 30min, 或煮沸 10min, 能使各种形态汞完全转化成 Hg^{2+} , 大多数有机物的干扰都能消除, 仅 I^- 产生严重负干扰.

3. 十次平行分析有机汞标液变异系数 $\leq 2.6\%$, 回收率为 96.9—107.6. 对五种汞含量大于 $2\mu\text{g/l}$ 的工业废水, 间续五次平行

分析结果总变异系数为 2.2—11.2%.

4. 本文提出的样品保存与消解方法优化可行, 操作简便、快速, 适用性较广.

参 考 文 献

- [1] APHA, AWWA and WPCF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, New York, 14th ed., (1976).
- [2] Abbas, A. et al., *Anal. Chem.*, **48** (1), 110—116 (1976).
- [3] 张光元、蒋玉英, 环境科学丛刊, **3**(1), 13—18 (1982).
- [4] Farey, B. J. et al., *Analyst*, **103** (1227), 656—660 (1978).
- [5] 张光元等, 中国环境监测(试刊), (3), 10—15 (1983).
- [6] Carron, J., and Agemian, H., *Anal. Chim. Acta*, **92** (1), 61—70 (1977).

α -TNT 水溶液光降解研究

陆妙琴 王相明 巩玉华 刘文杰 何芬珠

(中国科学院环境化学研究所)

在 TNT 生产和使用过程排放的废水中, 所含 α -TNT 经日光照射后, 废水的颜色发生变化, 先显粉红色, 继而变成棕色, 一般通称为“粉红水”. “粉红水”进入环境, 对健康可能存在着潜在的危险, 近年来已引起国内外学者的注意^[1].

对 TNT 粉红水的系统研究是七十年代开始的. 然而有关粉红水的产生机理及其组成至今还不很清楚^[2-4]. 因此, 了解粉红水的产生过程, 测定粉红水中 α -TNT 的降解速度, 研究其中所含组份基本变化规律, 对于开展毒性研究, 综合治理及防止 TNT 废水污染有着重要意义.

本工作用实验室制备的纯 α -TNT 水溶液进行模拟日光照射产生粉红水, 得到有关 α -TNT 降解速度及中间产物和最终产物的动力学数据, 从而为天然环境 TNT 粉红水

的研究提供依据.

一、试剂及标准样品

苯、甲醇、乙醚均为北京化工厂的分析纯试剂, 其中, 苯进行重蒸一次.

2, 4, 6-三硝基甲苯 (α -TNT), 四氯化碳重结晶一次.

2, 4-二硝基甲苯 (2, 4-DNT).

3, 5-二硝基苯胺 (3, 5-DNBA).

间-二硝基苯 (m-DNB).

1, 3, 5-三硝基苯 (1, 3, 5-TNB).

2, 2'-二羧基-3, 3', 5, 5'-四硝基氧化偶氮苯.

二、仪器设备

1. 气相色谱仪

(1) SP-2305 E 型气相色谱仪(北京分析