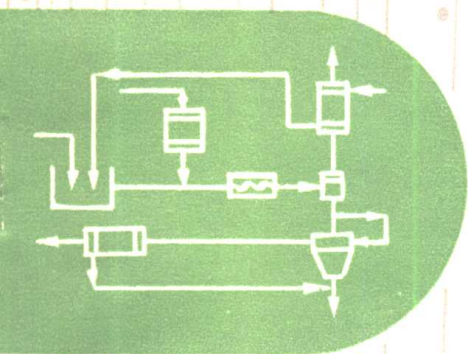


汞污染的控制



轻 工 业 出 版 社

汞 污 染 的 控 制

〔美〕 H. R. 琼斯编

全国灯泡工业科技情报站摘译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了美、英、瑞典等国家关于含汞量的检测与分析方法，以及含汞废气、废水和流散汞的净化方法。可供灯泡、电池、温度计等有关行业参考。

Mercury Pollution Control
H. R. Jones
Noyes Data Corporation
New Jersey, U.S.A.
(1971)

汞 污 染 的 控 制

〔美〕H.R.琼斯编
全国灯泡工业科技情报站摘译

★
轻 工 业 出 版 社 出 版
(北京阜成路白堆子75号)
沈 阳 新 华 印 刷 厂 印 刷
新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行
各 地 新 华 书 店 经 售

★
787×1092毫米 1/16 印张：2 1/2 字数：53千字
1974年12月 第一版第一次印刷

印数：1—6,300 定价：0.21元
统一书号：15042·1334

目 录

第一章 汞和某些汞化合物的特性·····	(1)
第二章 汞的测定·····	(3)
第一节 分析方法·····	(4)
一、双硫脲法·····	(4)
二、中子激活法·····	(5)
三、气体色层法·····	(6)
四、原子吸收法·····	(7)
第二节 空气中汞的测定·····	(9)
第三节 溶液中汞的测定·····	(29)
第四节 生物体中汞的测定·····	(29)
第三章 流散汞的清除·····	(31)
第四章 气体中汞的清除·····	(40)
第一节 银—氧化铝吸附法·····	(41)
第二节 银—玻璃绒(或镍棉)吸附法·····	(44)
第三节 孟山都除雾器·····	(47)
第四节 银浸渍活性炭吸附法·····	(48)
第五章 液体中汞的清除·····	(56)
第一节 活性炭—镍吸附法·····	(57)
第二节 铁、锌还原法·····	(62)
第三节 树脂吸附法·····	(66)
第四节 离子交换树脂法·····	(68)
第五节 硫化钠法·····	(71)
第六节 锌粒置换法·····	(71)

第一章 汞和某些汞化合物的特性

元素汞(Hg)虽然是一种金属,但其特点在于常温下系液体。另外,其比重大,导电性能好,沸点高。因此,广泛应用于工业以及各种类型的实验装置和仪表中,例如,适用于汞弧灯、氙灯和荧光灯、汞锅炉、电解用电极、电弧整流器、电池、开关、温度计、气压计、流体压力计、液体比重计、高温计以及有关装置。一种比较新的应用是在汞齐冶金和精密铸造中,如珠宝及模塑过程。

由于汞化合物的化学特性,可作为制备有机化合物的催化剂、杀菌剂、除莠剂、杀虫剂、炸药、防腐剂和消毒剂、颜料、防腐料、尸体防腐剂、抗生素、利尿剂、礼花以及许多其他用途。下表综述了元素汞的一些特性。

元素符号	Hg
分子量	200.59
同位素	202 29.6%
	200 20.3%
	199 17.0%
	201 13.2%
	198 10.1%
	204 6.7%
	196 0.15%
比重	13.5939 (在20°C下)
表面张力	480.3达因/厘米
熔化热	2.82卡/克

汽化热

65卡/克

熔点

- 39°C

沸点

356.9°C

第二章 汞 的 测 定

汞的检查与测定可用下列几种不同的方法:

1. 紫外线原子吸收法。其原理基于汞对2537埃谱线的吸收, 灵敏度为 $5 \sim 10$ 微克/立方米。
2. 用碘化铜、硫化硒、氯化金等的化学指示法, 可检出极限为 $500 \sim 1000$ 微克/立方米。
3. 极谱法。
4. 色层分析法。
5. 发射光谱法。
6. 质谱法。
7. X-射线分光光度测定法。
8. X-射线吸收法。
9. 火焰光谱测定法。
10. 中子激活法(破坏性或非破坏性)。

汞和汞的许多化合物容易挥发是一明显特征。一方面应注意避免汞及其化合物的损失; 另一方面, 能利用这种特征对其进行某些处理, 例如, 由适当处理样品所得的含汞的水介质, 在鼓入空气流时, 即能使其中的元素汞与其他物质迅速分离。

挥发到空气流中的汞量, 然后用无焰原子吸收法测定。汞的蒸汽压力大, 也有利于另一类分析法, 即对甲基汞化合物和其他有机汞化合物的气体色层测定法。

然而, 挥发度高就要求在处理时特别小心, 以免有机汞

化物从许多种样品中逸失。挥发度高也是有时遇到的严重分析误差的部分原因。因为在样品的热酸蒸煮过程中，当回流冷凝器可能失效或不慎温度太高时，甲基汞会流失，这就会造成严重的分析误差。

汞的另一特性是其与硫化合物有很大的亲合性。在用双硫脲络合物测定亚毫克级汞量的分光光度测定法中利用了这一特点，在6~8年以前，此方法还是最好的测定法。这一特点还用于韦斯托（Westöö）气体色层分析法，使甲基汞从与巯基丙氨酸络合的干扰中分离出来。另外，汞与酶和其他生物大分子中巯基的反应性强，看来是与汞化物对生命有机体的作用机理有关。

汞的第三个分析特性是当暴露于中子下时（如在核反应堆中），七种稳定的同位素中的某几个转变为各种放射性物质。因此，样品中汞含量的定量分析可用测定这些放射性物质中的任何一种所放射的特有 γ -射线和 x -射线光谱的强度来进行。此法通称为中子激活分析法。

第一节 分析方法

下述各种专用的汞分析方法的评述，摘自纳尔逊（N. Nelson）等著的《汞的危险性》（Hazards of Mercury）一书。

一、双硫脲法

直至一九六四年之前，瑞典和芬兰（以及别的地方）测定小量汞的标准方法是双硫脲络合物的比色法或分光光度测定

法。

测定食物中含汞的一种代表性方法 (AOAC 分析法, 1965年) 是将10克试样与热硝酸和硫酸在回流下蒸煮, 除去杂质, 加入双硫脲试剂, 用分光光度测定法测定生成的络合物的颜色强度。

然而, 双硫脲法比较不太灵敏, 当汞含量低时, 需要取特多量的试样。另外, 有时常规分析结果并不正确, 除非化验员经验丰富而且非常仔细; 部分原因是挥发性的、稳定的甲基汞化物在热酸蒸煮过程中有所流失。

二、中子激活法

一种非破坏性的中子激活法已由韦斯特马克 (Westermark) 和肖斯特兰德 (Sjostrand) 介绍过, 但对生物体的灵敏度局限于 0.5ppm。一九六四年采用了化学分离措施后, 灵敏度有所改善, 取样 0.5 克时达到 0.001ppm。因此, 经中子照射 (在热中子流量为每秒 10^{12} n/平方厘米下 2 ~ 3 天) 后, 试样在密闭装置中与硝酸及硫酸共沸而分解, 加入 20 毫克的汞载体如氯化汞; 然后, 加入高氯酸和甘氨酸, 在高达 250°C 的温度下, 汞作为挥发性化合物而馏出。

然后, 馏出物中的汞电解沉积在金箔上, 将金箔称重, 汞¹⁹⁹的含量用带有碘化钠晶体和 200 通道的多通道分析仪的 γ -射线分光仪来测定, 对于所加载体的回收率, 应作适当的校正。此法的精确度达 $\pm 2\%$, 在瑞典一般被认为是测定生物体试样中的总含汞量的较好方法 (使用较高的中子流量, 则灵敏度可能较高)。

汞的中子激活分析法在其他地方也采用, 如美国 AEC 伊德霍福尔 (Idaho Falls) 实验室使用中子流量较大, 分辨

率高的锗（锂）探测仪和完善的辅助装置。将来，用铜-246作中子源，方法就可简化，不必使用核反应堆，也省了这笔费用。

在芬兰，也多采用中子激活分析法来测定汞。新近的一种方法使用简单的分离法，将带载体的激活的汞分离到铜土上，对含汞量低至0.002ppm的700个新鲜生物样品进行了常规分析，效果良好。

南斯拉夫的另一有成效的方法是先中子照射，然后在—硅管内将50毫克试样于400℃氧气流中燃烧，在300℃下用银浸渍的硅绒除去杂质，在100℃下选择性地将汞截留在硒浸渍过的纸上，并计算纸上汞¹⁹⁷的含量。此方法较快，据称灵敏度达0.001毫克。

三、气体色层法

瑞典通过化学分析证实了甲基汞是汞存在于鱼和其他一些动物体内的主要形式。随后，又改进了气体色层法，用以测定各种类型的生物体内的甲基汞，情况良好时灵敏度可达0.001ppm。就甲基汞的特别毒物学意义来讲，这个方法的优点是能从混合物中区分出甲基汞、乙基汞、甲氧乙基汞（各有不同的峰值）、苯基汞（峰值保持时间颇长）、二甲基汞（据称在所用电子俘获测定器上没有反应，但能转变为可进行定量分析的甲基汞卤化物）和无机汞（并未测定过）。

实际上这样的区分是必要的，因为排出工业废物，用各种类型的有机汞杀菌剂处理种子，纸浆厂用汞化物控制残液，用醋酸苯基汞作某些化妆品的防腐剂等等，会使周围环境中含有一种或多种这些形式的汞。美国和加拿大的一些实验室正用气体色层法测定甲基汞，在方法上已有一些改变。

具体过程是，将10克鱼的试样在拌合机内加水拌匀，加入浓盐酸，用苯提取甲基汞。在用盐酸使溶液呈强酸性时与醋酸巯基丙氨酸水溶液络合，并溶入小量苯中再度提取，就能与杂质分离。

干燥后，将部分苯溶液（约5微升）注入气体色谱柱内，该色谱柱采用卡玻瓦克斯（Carbowax）20M和克罗莫索（Chromosorb）W，工作温度为180°C。在正确的保持时间下记录的波峰高度即表示甲基汞的含量。气体色层法在瑞典已应用于汞污染的普查。

若操作熟练，精确度可达12%，可靠性达20%，当整个操作程序中都按标准来校准时效果则更好。已有人建议用溴化甲基汞代替氯化甲基汞，并改进提取和净化措施。

四、原子吸收法

斯堪的纳维亚半岛采用的第三种主要分析法是测定总的汞含量的原子吸收法，此种分析方法比较简便、快速而且经济，在许多国家中受到重视。此法依据的原理是，用适当的化学处理将试样中所有的汞转化为元素汞的蒸汽，并测量其在室温下或在很普通的火焰-原子吸收装置中对汞灯辐射的吸收来测定所含的汞量。灵敏度可达0.01微克，但精密度和准确度中等。

赫尔辛基的梅廷宁（Meittinen）实验室采用一种简便的原子吸收法。将1克试样放在一大型密封烧瓶内，在氧气中燃烧，生成物用稀酸吸收，从溶液中将汞电解沉积在铜丝上，然后将铜丝插入一长15厘米的光吸收皿的侧臂上，并通电加热使汞变为蒸汽析出，然后用无焰原子吸收法进行汞蒸汽的定量分析。

在瑞典，利邓斯(Lidums)和乌尔瓦森(Ulfvarson)也用氧气燃烧试样，但是，是在一燃烧装置内进行，在燃烧装置中气体在296°C下通过碳酸钠，然后通过金箔收集汞。燃烧完毕后，将金箔迅速加热至暗红色，析出的汞蒸汽在一公认灵敏度为1毫微克的10厘米光吸收皿中用无焰原子吸收法测定。

为了分析岩石中的汞，斯德哥尔摩皇家技术学院的安得森(L. G. Andersson)发明了一种双光束原子吸收仪，用一种100厘米光程和未经滤光的汞光（代替通常的253.7毫微米的单色辐射），灵敏度可达0.1毫微克。用一感应炉使汞蒸汽从岩石试样中挥发至一空气流中。将此空气流分成相等的两部分，一部分通过玻璃绒进入一光吸收皿；另一部分通过金浸渍的玻璃绒（用以除去汞）进入另一光吸收皿。由两光吸收皿中光吸收之差测定汞含量，因而避免了由于光吸收干扰的误差。每小时能分析约30个试样，准确度和精度在10%以上。

斯德哥尔摩全国职业卫生协会的林斯特德(Lindstedt)采用一种自动化的原子吸收法，可以每分钟一次的速度分析尿试样，灵敏度达每1毫升试样中0.002ppm。试样用高锰酸钾-硫酸混合液在室温下浸提过夜，然后用氯化亚锡处理，使汞化合物还原成元素汞，并经汽化而进入通过溶液的空气流中，再借使用253.7毫微米光线的无焰原子吸收法来测定。此法也适用于分析鱼组织和鱼血。

在北美，目前采用许多种原子吸收法来分析汞。这些方法的试验结果一般都良好，但在最初用热酸浸提试样时，要注意防止挥发性汞化物的流失。

最近对一种原子吸收法的协作研究结果表明，在九个不

同的实验室中回收率范围达80~90%。有种方法是采用试样的直接热解，然后用原子吸收法（因此避免了酸浸提），此法可希望发展成为一种用于汞的快速经济筛选法，灵敏度为0.01ppm，精度为 $\pm 20\%$ 。

第二节 空气中汞的测定

在常温下，普通空气内饱和汞蒸汽含量约为每立方米 1.5×10^{-2} 克汞。到目前为止的检定仪能检查的浓度为每立方米 1×10^{-4} 克的汞。如果汞浓度超过 3×10^{-4} 克/立方米就会威胁到人的健康，这种检定仪适用于告警，如汞蒸汽锅炉、化学实验室等的汞泄漏的告警。

正如加拿大多伦多的巴林杰（Barringer）研究有限公司在普林斯顿（Princeton）大学“地球资源航空勘探”讲座上指出的，几乎所有的矿物内部含有汞。因此，汞的检定可用于许多金属矿床的探测。

甚至锰矿石和磁铁矿石都含有汞。金、银、铜、铅、锌和镍矿石内的含汞量等于岩层中含汞量的100~1000倍。汞是挥发性的，如巴林杰指出的，甚至在五亿年前形成的前寒武层矿床内，汞还能挥发出来。

威利斯顿（S. Williston）于一九六四年第一次根据空气中汞浓度反常的研究来勘测矿藏。后来，某单位在一架海狸式飞机中进行汞的航空探测。在60米的飞行高度测出了金、铜矿床上大气中汞的反常现象。

威利斯顿和莫里斯（M. H. Morris）发明的方法（参见美国专利 3,173,016, 1965, 3, 9）一般可测出空气中微量的汞蒸汽，但其特殊用途是探测含汞的地下矿藏。其原理简单

地说就是用高度灵敏和可靠的方法测定汞蒸汽对紫外线辐射的吸收。

这是一种特别灵敏而可靠的适用于野外的携带式仪器。此种仪器不仅可用于勘探，而且可检定生产工厂的实验室内部或周围环境的汞蒸汽。为了消除对健康的危害或其它过程的汞污染，在这种检定中，此仪器专用于汞。以前，众所周知，若存在能吸收汞光谱中的紫外光的其它蒸汽，则使用紫外线汞检定仪时会得出虚假结果，但采用上述检定仪以后很显然消除了这类其它蒸汽的影响。图1所示即此种仪器，其结构和操作过程将参照此图详加讨论。图1中2和4是一管子，内装用以对比的空气试样。简言之，管4装有含汞蒸汽的流动空气，而管2装有从同一空气源来的、但汞蒸汽已除去的空气。

这两个管子内部要用烤漆涂成黑色，其两端用石英或透紫外线的玻璃制成的窗（6、8、10、12）封住。两窗之间的管子长度相同，并要求内径基本相同。窗8和10可用透镜，使光照集中在光电管上。

两个管子相邻两端之间放置一汞蒸汽光源14，发出电离化汞蒸汽的特有辐射。常用于理疗的、通常是U形的、两端有电极的普通低压汞灯管完全适用。低压灯管比高压灯管好，因为最有效的辐射是在可逆的2537埃谱带中，而在高压灯管内，汞蒸汽能大量吸收这种谱带，降低了可用辐射的效能。低压灯管内75%的辐射是2537埃谱带，其余的是远紫外和可见谱带。

为了这个目的，用电极间的电流激励灯管并不好，因为用低频交流电激励会引起等离子体振荡，并降低仪器的总灵敏度。因此，不如用16所示的，将电极相联结并接地，而围

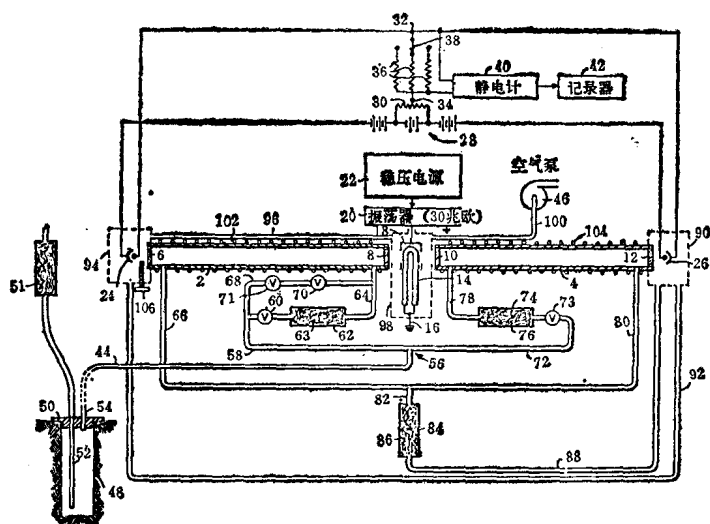


图1 紫外线吸收法检定汞蒸汽装置的示意图

绕管子的弯曲一端加一外部电极（如18所示），产生高射频来激励灯管，在围绕弯曲部位的电极上有两个通孔，辐射线可以从这里通入管2和4。

由振荡器20给外部电极供入高频电流而产生激励。如图1所示，频率可用晶体管控制在30兆周，虽然频率可以是任意的，但最好是使频率保持不变，这样产生的电流就不会有变化。使用这种高频激励法可达到基本上连续的电离作用，其周期时间是如此之短，以至不发生消电离作用。为了保证工

作稳定，振荡器由一稳压电源22供电。

电源和振荡器可以是任何合适的型号，例如普通用于连续波无线电通讯的型号。这里值得一提的是，用这种方法得到的有用的主要辐射是2537埃谱带。这个谱带不仅由汞蒸汽源产生，而且为汞蒸汽所吸收，如上所述的，此谱带是可逆的。虽然利用一单色仪装置将这种谱带从光谱中离析出来，可使仪器更为灵敏，但这并无必要，因为已能保证足够的灵敏度。

因而，汞蒸汽源管不与分光计或特殊滤光器相联。光电管24和26与汽源管外端相联，并置于窗孔6和12的附近，以便检定透过的光照，两光电管为935型的，对上述所利用的谱带高度灵敏。只需要这种型号的普通真空光电管，而不需要应用中要精心注意的更灵敏的但难以控制其稳定性的光电倍增管。

如图1所示，这两个光电管与合适的电池或其它稳压电源串联（如28所示），这组电池中的中间几个电池与一电位计的电阻30接成分路。在电位计的调节点34和32之间引出一个输出，点32位于光电管26的阴极和光电管24的阳极相接的电路的正中间。为了改变灵敏度，可以通过开关38选择36所示的各组高电阻器。

电阻器可为300、3000、14000兆欧级的。从接点32和触点34之间引出的输出，作为静电计40上的输入，输入管是具有很高输入电阻的静电计管。静电计因此起到电子管电压表的作用，其输出可在一普通电压表上读出，但作为勘探用时，通常还需要一普通的记录器42，描出一以时间为函数的读数图。

电位计的可调触点34用于对准零位，校正光电管内所产生的差异。当仪器的这部分和其它部分都调整好了，整个系

统就对称，电位计的输入为零，这与电源强度的偶尔变化基本上无关。汞蒸汽浓度的读数用对零点的偏差来表示。取样空气用空气汞46，经过管44抽入仪器中。在操作过程中，空气流速以每分钟1~3公升为宜。

在进一步介绍这个仪器之前，先介绍取样方法。作为一个区域的初步调查，可直接从周围的大气中抽取空气；如果要作更仔细的检查，最好在干燥的地方挖一浅坑，如48所示，深度大约1呎。用盖50将坑上端盖住，无汞空气经过汞吸收器51和管52抽入坑底，再从坑的上部经过与主输入管44连接的管54输出。

管51内可装有吸附材料，其型号以后介绍。通过这种方法的处理，保证进入仪器的空气中的汞浓度十倍地提高。为了说明这一点，可以这样解释：显然，在含汞的矿床之上，土壤含有液态汞。看来这也符合在周围大气中测试的实际，汞浓度随每天温度的变化而变化。夜间地面凉，浓度比较低，白天地面温度上升，浓度就升高。显然，汞在经历着连续的蒸发及吸收或凝聚。下雨能降低大气中汞的浓度，湿润的表面显然能阻止汞的蒸发，因此，测定工作最好在干燥天气及在地面较暖的白天进行。显然，从浅坑48内抽出汞蒸汽，其浓度比较高，特别是不受对读数可产生重大干扰的风的影响。吸收管51能消除周围大气中汞浓度的骚动性变化。

管44通至一端与管58相连的丁字管56，管58通过阀60与汞吸收管62相连，吸收管62内装有吸收剂63，并通过接头64与管2的入口相连接。为了校准，吸收管62可装设旁路，即包括关闭阀70和调整阀71的管路68。丁字管56的另一侧通过管72和调整阀73与装有材料76的虚设管74相连，虚设管74通过接头78与管4的入口相连。