

大气中不同形态汞的采集和分析方法

李仲根^{1,2}, 冯新斌¹, 郑伟^{1,2}, 商立海^{1,2}, 付学吾^{1,2} (1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:作为一种环境优先污染物,汞对人体和其它生物毒性很大。大气是全球汞生物地球化学循环的重要场所。不同形态的汞由于理化性质不同,迁移转化过程及其对生态环境的影响也不同,准确测定大气环境中各种形态的汞对于了解其在大气中的行为具有重要意义。1990 年以来,大气汞的采集和分析方法技术已经取得了长足进步,一些自动测汞仪、低汞空白和高时间分辨率的采样及分析技术相继出现,使得准确测定大气中不同形态的痕量汞成为可能。文章就国内外近 10 多年来在这些方面所取得的研究进展进行了回顾和总结,主要介绍了气态总汞、颗粒态汞、活性气态汞、甲基汞等的采集和分析方法。

关键词:汞; 大气; 采样; 分析; 形态

中图分类号:X831 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6002(2007)02-0019-07

Sampling and Determination of Different Mercury Species in Atmosphere

LI Zhong-gen^{1,2}, et al (1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: As an environmental priority pollutant, mercury has strong toxic to human beings and other creatures. Atmosphere is an important compartment where mercury undergoes its global biogeochemistry cycles, owing to its different physicochemical properties

收稿日期:2006-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(40273041; 40203009)

作者简介:李仲根(1977-),男,陕西安康人,博士研究生。

离子的响应峰面积进行定量,排除了背景干扰,实验表明其线性响应、精密度良好,准确度高。通过总离子流图中目标化合物的保留时间、定量离子和辅助定性离子之间的比例对化合物进行定性,使得对目标化合物的判断更准确可靠。

2.5 提取方法

已报道的食品中氨基甲酸酯类农药的检测方法,大多受检测仪器的性能所限,为了避免干扰,改善色谱行为和um提高灵敏度,提取净化步骤较多,有的甚至需要将呋喃丹衍生化反应后,再进行色谱测定,使用的有机试剂种类多、体积大,不仅会污染环境还损害操作人员的身体健康。选择二氯甲烷作为萃取溶剂,对水中呋喃丹的萃取效率高,1L水样仅用 50ml 二氯甲烷一次萃取,就可满足回收率的要求;由于方法灵敏度高,还可以相应减少取样量和萃取试剂用量,对保护环境更加有利。

3 结论

用二氯甲烷提取酸化水样中的呋喃丹,处理

步骤简单,利用气相色谱-质谱联用仪选择离子检测(SIM)的方式进行定量,定性、定量准确,干扰小,检测灵敏度高,经实验证明可以满足水质监测的要求。

参考文献:

- [1] GB11607-89, 渔业水质标准[S].
- [2] GB/T 14848-93, 地下水质量标准[S].
- [3] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [4] CJ/T 206-2005, 城市供水水质标准[S].
- [5] 中国医学科学院卫生研究所. 地面水水质监测检验方法[M]. 北京:人民卫生出版社,1979.
- [6] GB 14877-94, 食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定方法[S].
- [7] 张桥. 农药污染物残留分析方法汇编[M]. 北京:化学工业出版社,1990.76-82.
- [8] 朱坚等. 食品中危害残留物的现代分析技术[M]. 上海:同济大学出版社,2003.97-128.
- [9] EPA8270C, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS).

associated to its different forms, Hg transformation processes and its impacts on the environment is also sharply contrasting, so the accurately sampling and determination technique of Hg species is very important to understanding its behavior in the atmosphere. Since 1990s, there are a substantial progress have been made in both the sampling and determination aspects, several automated, low Hg blank, and high time resolution techniques have come forth, these make it possible to accurate sampling and determination different Hg species. In this paper, we reviewed the progress made in abroad and domestic over the last 10 years in these areas, and specially focused on the sampling and determination of total gaseous mercury (TGM), particulate mercury (PM), reactive gaseous mercury (RGM), and methylated mercury species, etc.

Key words: Mercury; Atmosphere; Sampling; Determination; Species

各种形态的汞对人体都可产生毒害作用,可以造成人体永久性中枢神经损伤^[1,2],因而成为环境监测中的优先项目。大气中的汞由于其特殊的物理属性(高挥发性、低熔点)而主要以气态存在(>95%),全球大气汞的背景值在 1.5 ~ 2.0ng/m³ 之间,大气汞可以在短时间内传输到很远的地方,通过干湿沉降后返回地表,进入生物链并影响人体健康。大气汞的生态效应与其在大气中的存在形态密切相关,例如 Hg⁰ 在大气中的反应性很低,很难通过干湿沉降去除,因而在大气中停留时间长(0.5 ~ 2a),迁移距离可达数万公里;而其它形态的汞,如颗粒态汞、活性气态汞以及甲基形态汞从释放源排出以后,可以很快通过雨除作用和干沉降方式从大气中除掉,在大气中的停留时间从几小时到数周,影响的范围主要为释放源局部的数百公里范围^[3-5]。因此准确测定大气中不同形态的汞是了解大气汞环境行为的前提,由于环境空气中汞浓度一般较低(ng/m³ 级或者 pg/m³ 级),准确测定这些形态的汞需要精密的仪器以及超纯的采样分析技术,因而一直是科学家面临的巨大挑战。大气气态总汞的分析方法自从 Dumarey 等人开发出金管预富集方法以后^[6],采样技术逐渐趋于完善,而其它形态汞则还在不断探索中。过去 10 年来科学家们先后在这些方面取得了长足进步,一些低汞空白、高时间分辨率的采样技术和分析方法的出现,进一步增进了人们对大气汞的了解。本文结合国内外近年来大气汞采集和分析方法的研究进展以及本课题组在这些方面的尝试进行了总结,希望能为国内的相关研究提供一定的借鉴。

1 大气环境中汞的形态分类

大气中的汞大致可以分为气态总汞和颗粒态汞。气体总汞是按照操作程序定义的,一般指能通过 0.45μm 孔径滤膜或其它简单的过滤装置如石英棉的气态汞。气态总汞主要由 Hg⁰ 组成(>90%),另外还有少量的其它挥发性汞化合物,如

HgCl₂、HgBr₂、CH₃HgCl 或 (CH₃)₂Hg 等^[7],除 Hg⁰ 外(ng/m³ 级),其它形态的气态汞一般都在 pg/m³ 水平上。大气中 HgCl₂、HgBr₂ 以及 Hg(OH)₂ 等由于易溶于水并可被还原为 Hg⁰,因此这一部分的气态汞常常被称为活性气态汞^[8]。大气中的单甲基汞(CH₃HgCl、CH₃HgOH 等)和二甲基汞((CH₃)₂Hg)则称为甲基形态汞。颗粒态汞也是按操作程序定义的组分,指与大气颗粒物(或气溶胶)相结合的汞,既包括吸附于颗粒物表面的挥发性汞(如 Hg⁰ 和 HgCl₂),也包括颗粒物结合的 HgO、HgS 等^[9]。一般大气中的颗粒态汞小于 100 pg/m³^[10]。依据大气不同形态汞浓度的高低及其对环境影响的大小,下面分别介绍大气气态总汞、颗粒态汞、活性气态汞以及甲基形态汞等的采集和分析方法。

2 大气环境中不同形态汞的采集和分析

2.1 大气气态总汞

对它的测定进行的最早,目前方法比较成熟。采集方法包括湿法吸收或固体吸收,湿法吸收是用含强氧化剂的吸收液如 H₂O₂、(NH₄)₂S₂O₈、KMnO₄ - H₂SO₄、K₂Cr₂O₇ - HNO₃、HI - I₂、KI - I₂、K₂Cr₂O₇ - H₂SO₄ 等吸收大气中的气态汞(将所有形态气态汞均氧化为 Hg²⁺)^[11,12],然后利用 SnCl₂ 还原为 Hg⁰ 蒸汽,冷原子荧光法(CVAFS)或冷原子吸收法(CVAAS)测定,由于受试剂空白的限制,这些采样方法在测定背景环境时(数个 ng/m³)显得有些力不从心^[13]。利用固体吸附剂则包括 MnO₂ 或 KMnO₄、活性炭等,这也需要涉及化学消解和分析^[14]。而目前应用最广的是由金或银等贵金属与汞形成汞齐的原理来进行预富集,采集以后将金/银捕集管在 > 500℃ 高温下进行热解析,捕集的气态汞以 Hg⁰ 蒸汽的形式进入 CVAFS 或 CVAAS 检测器进行测定^[15-18]。这一方法消除了化学分析中的试剂空白问题,灵敏度好、空白

低,金管和银管等可以重复使用,非常方便。Dumarey 等通过对比金管和银管,发现金管对汞的捕集效率最高(>99.99%),而银管则不吸收大气中的二甲基汞^[6],因而基于金管的采集方法应用得更为广泛。

20世纪90年代中期以前,大气气态总汞的采集基本上是基于手工金管法进行的,该法流速较低(<0.5L/min),采样时间持续数小时到数天,时间分辨率低^[19]。90年代中期以来,基于金管采

样以及 CVAFS 或 CVAAS 分析于一体的大气自动测汞仪陆续出现(表1),时间分辨率有了明显提高,可以瞬时或数分钟内完成采样和分析,数据自动保存,大大节省了人力物力。很多自动测汞仪很适合于野外携带(如 Lumex RA915),有些则适合于固定位置长期监测(如 Tekran 2537A, Gardis 1/3),这些自动测汞仪具有很大的灵活性,许多参数可以根据情况进行调节(如流速、采样时间),使得大气气态总汞的监测变得非常便利。

表1 常见大气自动测汞仪及其特性

| 型号 | 原理 | 时间分辨率* | 流速 L/min* | 检测限 ng/m ³ | 检测范围 | 生产商 | 优点 | 缺点 | 参考文献 |
|--------------|------------------|--------|-----------|-----------------------|---|------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| Tekran 2537A | 金管富集,热解析,CVAFS测定 | 5 min | 1.5 | <0.1 | 0.1~2000 ng/m ³ | 加拿大 Tekran 公司 | 完全自动化,工作稳定,适合于长期监测 | 配件多,体积大,需要 Ar 作为载气,不便于野外携带 | [20],[21] |
| Gardis -1/3 | 金管富集,热解析,CVAAS测定 | 10 min | 1 | 0.1 | - | 立陶宛 Ekoservis 公司 | 无需载气,体积小 | - | [7],[22] |
| Lumex RA915+ | 塞曼效应背景校正原子吸收光谱法 | 1~30 s | 20 | 0.3 | 0.3 ng/m ³ ~200μg/m ³ | 俄罗斯 Lumex 公司 | 瞬时出值,体积小,电池供电,易携带,测定浓度范围广 | 检测限较高,连续工作时间短(6h) | [23] |
| AM-2 | 金管富集,热解析,CVAAS测定 | 60 min | 1 | 1 pg** | - | 日本 Nippon 仪器公司 | 无需载气 | - | [24] |

注:*可调节,**绝对检测限

2.2 颗粒态汞

颗粒态汞的采样方法可以分为两类:传统方法和扩散管法^[25]。传统方法包括使用滤膜^[26]、石英棉^[21]、液体吸收瓶^[27]、多级冲积板^[28]等方式采集大气颗粒物。

扩散管法则是根据气态汞和颗粒态汞在镀金或镀银的扩散管中向扩散管内壁沉降速率的不同而被分离开^[29],气态汞被扩散管吸收,而通过扩散管的颗粒态汞则被位于后面的滤膜进行捕集,或在扩散管后加上一个热解装置(900℃)将通过扩散管的颗粒态汞全部转化为气态汞,然后再用扩散管或金管捕集。但是扩散管对气态汞的捕集效率与管子的制备密切相关,有时扩散管的吸收效率能下降到80%以下, Lu 等人通过扫描电镜发现镀金扩散管能在采样时出现镀金层剥落的现象^[10],这必将影响颗粒态汞的采样效率。

传统的采样方法中,石英棉由于采样前后均用加热方法分别进行净化和分析,因此避免了样品的转移以及化学方法分析所带来的潜在污染,但是由于截面积小(直径几毫米),流速小(一般<4L/min),采样时间长(一般超过24h)等特点,以及还可以吸附大气中的 Hg⁰、(CH₃)₂Hg、HgCl₂ 和 CH₃HgCl^[30,31]等挥发组分,因此用石英棉采集的颗粒态汞一般较滤膜法偏高^[32]。液体吸收瓶利用氧化剂^[27](如 KMnO₄、K₂Cr₂O₇)或非氧化剂^[30]的酸性

溶液捕集大气中的总汞,而颗粒态汞的浓度是用大气中的总汞和气态汞的浓度差异来进行计算的^[30],显然只有当大气中颗粒态汞所占比例较大时,这一方法才比较可靠。对于多级冲积板,大气气流通过一个或多个狭窄通道时被加速。气流直接喷射到滤膜上,大颗粒物被滤膜表面捕集,小颗粒物则随气流进入下一个冲积阶段。如果使用多级冲积板,大气中的颗粒物可以根据不同的粒度被收集。该方法的缺点是颗粒物在滤膜上反弹、被气流携带走以及被管壁吸附等^[25]。

滤膜法则是目前应用最为广泛的大气颗粒态汞采集方法,它是将空气通过滤膜物质而将颗粒物与气相分开,这些滤膜由于具有较大的截面积(47mm或以上),因而采样流速也远高于石英棉(一般可达30L/min或更高)。常用的滤膜包括玻璃/石英纤维滤膜、聚丙烯滤膜、醋酸纤维滤膜、Teflon 滤膜^[7,21,32,33]等,而 Teflon 滤膜以及纤维滤膜性能优越,杂质最少^[34]。滤膜使用前一般采用酸洗^[35]或高温处理(如500℃)^[36]进行净化。滤膜采完样后,用湿法消解或高温热解法进行分析。湿法消解是在 HF、HCl、H₂SO₄、HNO₃、KMnO₄ 等强酸介质中将汞从滤膜中释放出来,然后将 Hg²⁺ 用 SnCl₂ 或者 NaBH₄ 还原,释放出来的 Hg⁰ 蒸汽用 CVAFS 或 CVAAS 法分析。这一分析过程的主要缺点是耗时、费力,并且容易造成样品损失(Hg⁰挥发)和污

染。高温热解法是将样品在还原环境下(Ar、He或N₂气流)加热到高温(如900℃),将所有的汞热解析出来并转化为Hg⁰[37],用CVAFS或CVAAS法分析。热解分析一般只需要几分钟,因此与湿法消解相比,该法省时省力,并且污染风险小。另外,采集的颗粒态汞还可以用中子活化法(INAA)和质子激发X射线荧光法(PIXE)进行分析[27,38],这些方法不但可以分析Hg元素,同时也可以分析其它15~40种元素。

基于石英纤维滤膜以及热解分析方法,Lu等人[39]开发了一种小型颗粒态汞的采集装置,该装置将石英纤维滤膜(直径6mm、孔径0.2~10μm)放在石英玻璃管中,采样前在450℃下进行净化,采样完以后将采样管加热到900℃,释放出来的汞用Ar气载入900℃的热解管,将所有形态的汞转化为Hg⁰,然后用金管预富集,在500℃下加热金管,Tekran 2500 CVAFS测汞仪进行分析。该方法检测限仅14 pg,在野外进行的多次对比测定中均显示其可靠、简单、快速的优点[40]。她们在多伦多测定的PM结果为3~91 pg/m³,检测限为2pg/m³。最近国际著名的加拿大Tekran汞分析仪公司将这一装置连接在大气自动测汞仪上(Tekran 1135组件),实现了大气颗粒态汞高时间分辨率(2h)的自动采集和测定[41]。

对于颗粒态汞的理化属性分析,可以用旋风采样器[42]、不同孔径的滤膜采样器[43]、连续冲积板[28]等方法分析颗粒态汞的粒径组成,利用连续升温结合ICP-MS在线分析仪可以对颗粒态汞的化学形态进行鉴别和定量(如Hg⁰、HgCl₂、HgO和HgS等化学形态)[44],根据颗粒物的消解方式以及加入的不同酸,可以划分出不同化学属性的颗粒态汞(如挥发性颗粒态汞、活性颗粒态汞和惰性颗粒态汞)[45]等。

2.3 活性气态汞

采集方法至少有3种[46]:多级滤膜法、回流喷雾箱法、镀KCl扩散管法。对于多级滤膜法[32],首先用滤膜将气流中的颗粒物去除,然后用阳离子交换膜选择性地吸收气流中的活性气态汞。采集的阳离子交换膜用湿法消解,CVAFS测定。该法的缺点就是采样时间太长,流速低,一般需要24h才能获得足够的活性气态汞。该法还受到以下因素的限制:在气流前端收集的颗粒态汞随气流挥发并被后面的阳离子交换膜吸收,气流中的Hg⁰与气态组分反应并被氧化,活性气态汞被颗粒物滤膜吸收等。

回流喷雾箱法以前用于大气中其他气态污染

物(如SO₂、HNO₃、HCl等)的采集,最近则被Stratton和Lindberg等人[47,48]用来采集活性气态汞,该法利用稀HCl溶液(0.05 M HCl)或稀(HCl + NaCl)的混合液(0.25 M NaCl + 0.05 M HCl)作为吸收液来采集大气中的RGM,该系统采用较高的流速(15~20L/min),使吸收液在箱体形成细小的雾珠(3~10μm)并与气体充分作用,因而吸收效率较高,该系统的时间分辨率可以达到0.5~2h。样品采集后加入SnCl₂直接还原,金管富集,CVAFS法进行测定。该法的检测限可达5~20pg/m³。他们在田纳西州和印第安纳州测定的大气活性气态汞平均为0.06、0.10ng/m³,占到气态总汞的3%。该方法的缺点是吸收液可能吸收大气中的其他组分,并与Hg⁰或活性气态汞反应,造成一定的误差。另外,吸收液对活性气态汞的吸收效率与吸收液中的Cl⁻浓度高度相关,大气颗粒物(或气溶胶)和臭氧均可对活性气态汞的浓度造成一定的偏差。

镀KCl扩散管法分为管状扩散管[49]和环形扩散管[50]两种。两种扩散管的基本原理大致相同,都是在扩散管内表面均匀地涂上一层能够选择性吸附活性气态汞的KCl涂层,当气体通过扩散管时,活性气态汞就会被高效地收集在扩散管的活性涂层表面,而颗粒物和Hg⁰则直接通过扩散管而不被捕集。管状扩散管采样流速较低(1L/min),一般需要采集20h左右,时间分辨率低。采集后样品的分析,Xiao等人[49]起初用1 M HCl溶液将活性气态汞从KCl镀层中洗脱出来,SnCl₂还原,CVAFS进行测定,这一方法受到试剂空白的影响较大,Feng等人[51]对该分析方法进行了改进,直接加热扩散管(450℃)将活性气态汞热解析出来,并在高温热解管中于900℃下将所有形态的活性气态汞还原为Hg⁰,预富集在分析金管上,CVAFS进行测定,这一方法的绝对检测限为3 pg^[7]。最近由美国环保局、佛罗里达州环保局和加拿大Tekran公司等合作开发的环形扩散管[50],使用内外两根共轴的镀KCl石英管采集大气活性气态汞,他们在石英管外管的内壁和内管的外壁涂上KCl,增加了涂层的有效面积,气体以高速(10 L/min)层流的方式通过扩散管两根管子的间隙,大大降低了采样的时间,并可以保持较高的吸收效率,采样后扩散管使用热解析(500℃)的方法进行分析,降低了分析空白,在1~12h的采样时间段中,方法的检测限为0.5~6.5 pg/m³,Tekran公司现已将这一系统(Tekran 1130组件)与Tekran 2537A大气自动测汞仪联用,实现了野外活性气态汞测定的自动化[52]。

2.4 甲基形态汞

大气中甲基形态汞可以分为单甲基汞和二甲基汞,单甲基汞(如 CH_3HgCl 、 CH_3HgOH 等)在大气中的浓度一般低于 10 pg/m^3 ^[53]。Brosset 和 Lord^[54] 利用超纯水吸收大气单甲基汞,通过测定平衡时水相中单甲基汞的浓度,并结合其在水/气间的亨利分配常数,计算出其在大气中的浓度。另一种方法是由 Bloom 等^[55,56] 建立的用 CarbotrapTM (石墨化炭黑)采集大气中的单甲基汞,采集管经热解析后用气相色谱柱分离, CVAFS 测定,这种方法可以同时捕集和测定大气中的氯化甲基汞,二甲基汞和二乙基汞。以上两种方法为了保持较高的捕集效率,流速一般都很低(0.1 ~ 0.5 L/min),加上大气甲基汞浓度非常低,因此需要采集 1 m^3 以上的空气后才能准确测定其中的甲基汞含量,所以两种方法的时间分辨率很低。最近 Lee 等^[57] 开发了一种基于回流喷雾箱技术采集大气单甲基汞的方法,他们使用稀盐酸(0.003 M HCl)或络合剂溶液(1% APDC 溶液)吸收大气中的单甲基汞,其原理与回流喷雾箱采集大气活性气态汞的相似,采样流速 12 ~ 15L/min,利用稀 HCl 和 APDC 溶液采样时间分别缩短到 6h 和 3h。采集后的溶液利用水相乙基化反应, GC - CVAFS 法进行测定。他们在瑞典环境研究所 (IVL) 屋顶测定的大气单甲基汞浓度为 2 ~ 22 pg/m^3 ,平均值为 7.4 pg/m^3 。这一方法已经在欧洲的大气汞研究项目中被使用^[58]。

利用 CarbotrapTM 对二甲基汞的选择性吸收, Bloom 等^[55,56] 对环境大气、Lindberg 等^[59] 和汤顺林等^[60] 对垃圾填埋气中的二甲基汞进行了测定。Sommar 等^[61] 利用串连的镀银扩散管和镀金扩散管对污水处理厂上方大气二甲基汞浓度进行了测定。Pongratz 和 Heumann 利用 Carbosieve 捕集管对南、北极大洋上空的大气进行了采集,结果显示大洋上空大气二甲基汞浓度为 $< 3 \sim 33 \text{ pg/m}^3$ ^[62], 另外 Bzezinska 等使用 Tenax 管同时捕集了大气中的二甲基汞和单甲基汞^[63], 以上这几种方法操作过程都太长,灵敏度不高。最近还有人提出使用有机溶剂甲醇溶液采集大气二甲基汞,采集到的甲醇溶液用 N_2 吹脱,其中的二甲基汞挥发并被 CarbotrapTM 管捕集,然后用 GC - CVAFS 进行测定^[64]。

2.5 大气总汞和 Hg^0

将分别测定的大气气态总汞和颗粒态汞结果进行相加,就可以得到大气总汞^[36]。另外还可以直接在颗粒态汞和气态总汞串连采集气路中引入一个加热装置(900℃),将颗粒态汞全部气化,然后用金管富集和分析测定^[65]。对于 Hg^0 (气态元素汞)的采集,一般在采样气路中金管的前面串连上

活性气态汞和颗粒态汞的采样装置,则金管采集的大气气态汞则被认为是 Hg^0 ^[52]。

3 小结

大气中不同形态汞的采集和分析技术近年来已经取得了很大进展,气态总汞的测定技术非常成熟,已经实现了自动化,颗粒态汞和活性气态汞的不同采集和分析方法各有利弊,但是基于 Lu 等^[39] 开发的微型颗粒物采样器测定颗粒态汞和基于镀 KCl 的环形扩散管测定活性气态汞的方法^[50],显示了它们的优越性能,结合大气自动测汞仪这些形态的汞也已陆续实现了自动化测定。大气甲基汞的采集,使用 Lee 等^[57] 开发的回流喷雾箱技术,也已使采样时间降低到 3 ~ 6h。以上成果的取得,对人们了解大气汞的含量、形态组成、时空分布、迁移转化规律、源汇关系、大气汞循环模型的建立和应用、检验环境政策制定的效果等方面都起到了重要的作用。

参考文献:

- [1] World Health Organization (WHO). Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Geneva, 2003.
- [2] World Health Organization (WHO). Methylmercury. Environmental Health Criteria 101, Geneva. 1990.
- [3] Schroeder W H, Munthe J. Atmospheric mercury - an overview. Atmospheric Environment [J], 1998, 32(5):809 - 822.
- [4] Lin C J, Pehkonen S O. The chemistry of atmospheric mercury: a review [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33:2067 - 2079.
- [5] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, et al. Mercury in the Swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 55:23 - 32.
- [6] Dumarey R, Heindryckx R, Dams R, et al. The determination of volatile Hg compounds in air with Coleman MAS [J]. Analytica Chimica Acta. 1979, 107:159 - 167.
- [7] Munthe J, W ngberg I, Pirrone N, et al. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35:3007 - 3017.
- [8] Xiao Z, Sommar J, Wei S, et al. Sampling and determination of gas phase divalent mercury [J]. Journal of Analytical Chemistry, 1997, 358:386 - 391.
- [9] Brosset C. The behaviour of mercury in the physical environment [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1987, 34: 145 - 166.

- [10] Lu J Y, Schroeder W H. Comparison of conventional filtration and a denuder-based methodology for sampling of particulate-phase mercury in ambient air [J]. *Talanta*, 1999, 49:15 - 24.
- [11] 陈乐恬, 张晓山, 林玉环等. 大气环境中汞的形态及其分析方法[J]. *环境化学*, 1999, 18(6):584 - 588.
- [12] 方凤满, 王起超, 郝庆菊. 大气汞的来源、形态及环境过程研究现状[J]. *环境导报*, 2001, 2:18 - 21.
- [13] Slenr F, Langer E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean [J]. *Nature*, 1992, 355:434 - 437.
- [14] Bloom N S, Prestbo E M, Hall B, *et al.* Determination of atmospheric Hg by collection on iodated carbon, acid digestion and CVAFS detection [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80:1315 - 1318.
- [15] Fitzgerald W F, Gill G A. Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis [J]. *Anal. Chem.* 1979, 51(11):1714 - 1720.
- [16] 冯新斌, 洪业汤, 朱卫国. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. *中国环境监测*, 1997, 13(3):9 - 11.
- [17] Golubeva N, Burtseva L, Matishov G. Measurements of mercury in the near-surface layer of the atmosphere of the Russian Arctic [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 306:3 - 9.
- [18] 庞淑薇, 丘光葵. 银丝捕集冷原子吸收法快速测定大气中挥发态汞[J]. *中国环境科学*, 1982, 6(4):70 - 74.
- [19] Schroeder W H, Ebinghaus R, Shoeib M, *et al.* Atmospheric mercury measurements in the Northern hemisphere from 56° to 82.5° N latitude[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 80:1227 - 1236.
- [20] Tekran, 1998. Model 2357A Principles of Operation. Tekran Inc. Toronto, Canada.
- [21] Schroeder W H, Keeler G, Kock H, *et al.* International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 80:611 - 620.
- [22] Urba A, Kvietkus K, Sakalys J, *et al.* A new sensitive and portable mercury vapor analyzer GARDIS - 1A [J]. *Water, Air and Soil Pollution*. 1995, 80:1305 - 1309.
- [23] Sholupov S, Pogarev S, Ryzhov V, *et al.* Multifunctional Zeeman mercury analytical system RA - 915 + : practical experience and future trends [A]. In: Proceedings of the 7th international conference on mercury as global pollutant [C]. Ljubljana, 28 June - 2 July 2004 (on CD, Paper No. 127)
- [24] Kim K H, Kim M Y. Some insights into short - term variability of total gaseous mercury in urban air [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35:49 - 59
- [25] Lu J Y, Schroeder W H. Sampling and Determination of Particulate Mercury in Ambient Air: A Review [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 112:279 - 295.
- [26] Fang F, Wang Q, Liu R, *et al.* Atmospheric particulate mercury in Changchun City, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4265 - 4272.
- [27] Hacon S, Artaxo P, Gerab F, *et al.* Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80:273 - 284.
- [28] 王文华, 刘俊华, 杨淑兰等. 汞在北京大气中细颗粒物上的分布[J]. *上海交通大学学报*, 2002, 36(1):134 - 137.
- [29] Xiao Z F, Munthe J, Lindqvist O. Sampling and determination of gaseous and particulate mercury in atmosphere using gold-coated denuders [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 141 - 151.
- [30] Brosset C, Lord E. Mercury in precipitation and ambient air. A new scenario [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 56:493 - 506.
- [31] Slenr F, Schuster G, Seiler W. Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1985, 3:407 - 434.
- [32] Ebinghaus R, Jennings S G, Schroeder W H, *et al.* International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33:3063 - 3073.
- [33] Lynam M M, Keeler G J. Comparison of method for particulate phase mercury analysis: sampling and analysis [J]. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, 374:1009 - 1014.
- [34] Schroeder W H, Dobson M, Kane D M, *et al.* Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review [J]. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1987, 37:1267 - 1285.
- [35] Keeler G J, Glinson G, Pirrone N. Particulate mercury in the atmosphere: its significance, transport, transformation and sources [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80:159 - 168.
- [36] Berg T, Bartnicki J, Munthe J, *et al.* Atmospheric mercury species in the European Arctic: measurements and modeling [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35:2569 - 2582.
- [37] Wang J, Xiao Z, Lindqvist O. On-line measurement of mercury in simulated flue gas [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 80:1217 - 1226.
- [38] Ames M, Gullu G, Olmez I. Atmospheric mercury in the vapor phase, and in fine and coarse particulate matter at Perch River, New York [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(5):865 - 872.
- [39] Lu J Y, Schroeder W H, Berg T, *et al.* Device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(11):2403 - 2408.

- [40] Lu J Y, Schroeder W H, Keeler G. Field intercomparison studies for evaluation and validation of the AESminiSampler™ technique for sampling and analysis of total particulate mercury in the atmosphere [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304:115 – 125.
- [41] W ngberg I, Munthe J, Ebinghaus R, *et al.* Distribution of TPM in Northern Europe [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304:53 – 59.
- [42] Lamborg C H, Hoyer M E, Keeler G J, *et al.* Particulate – phase mercury in the atmosphere: collection analysis method development and applications [A]. In: Watras C J, Huckabee J W, editors. *Mercury pollution integration and synthesis* [C]. Florida: CRC Press Inc, 1994. p. 251 – 259.
- [43] 王章玮, 张晓山, 张 逸等. 汞在不同粒径大气颗粒物中的分布 [J]. *环境化学*, 2005, 24(1):72 – 75.
- [44] Feng X, Lu J Y, Grègoire D C, *et al.* Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development [J]. *Anal. Bioanal. Chem.* 2004, 380:683 – 689.
- [45] Xiu G L, Jin Q, Zhang D, *et al.* Characterization of size-fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39:419 – 427.
- [46] Sheu G R, Mason R P. An Examination of Methods for the Measurements of Reactive Gaseous Mercury in the Atmosphere [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35:1209 – 1216.
- [47] Stratton W J, Lindberg S E. Use of a refluxing mist chamber for measurement of gas-phase mercury (II) species in the atmosphere [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 80:1269 – 1278.
- [48] Lindberg S E, Stratton W J. Atmosphere mercury speciation: concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air [J]. *Environmental Science and Technology*. 1998, 32: 49 – 57.
- [49] Xiao Z, Sommar J, Wei S, *et al.* Sampling and determination of gas phase divalent mercury [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 358:386 – 391.
- [50] Landis M S, Stevens R K, Schaedlich F, *et al.* Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 3000 – 3009.
- [51] Feng X, Sommar J, Grdfeldt K, *et al.* Improved detection of gaseous of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 366:423 – 428.
- [52] Poissant L, Pilote M, Beauvais C, *et al.* A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hgp) in southern Qu bec, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39:1275 – 1287.
- [53] Prestbo E M, Bloom N S, Pontgratz R, *et al.* 1996. A global view of the sources and sinks for atmospheric organic mercury. Presented at the Fourth International Conference on Mercury as an Environment Pollutant [C], Hamburg, August 4 – 8, 1996.
- [54] Brosset C, Lord E. Methylmercury in ambient air. Method of determination and some measurement results [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 82(3 – 4):739 – 750.
- [55] Bloom N S, Fitzgerald W F. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low – temperature gas chromatography with cold – vapour atomic fluorescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1988(208):151 – 161.
- [56] Bloom N S, Grout A K, Prestbo E M. Development and complete validation of a method for the determination of dimethyl mercury in air and other media [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 546:92 – 101.
- [57] Lee Y H, W ngberg I, Munthe J. Sampling and analysis of gas – phase methylmercury in ambient air [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 304:107 – 113.
- [58] Munthe J, Wangberg I, Iverfeldt A, *et al.* Distribution of atmospheric mercury species in Northern Europe: final results from the MOE project [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(Supplement 1): S9 – S20.
- [59] Lindberg S E, Wallschl ger D, Prestbo E M, *et al.* Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, (35): 4011 – 4015.
- [60] 汤顺林, 冯新斌, 李仲根等. 城市生活垃圾填埋场释放汞的形态初步研究 [J]. *地球与环境*, 2004, 32(2):6 – 11.
- [61] Sommar J, Feng X, Lindqvist O. Speciation of volatile mercury species present in digester and deposit gases [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1999; 13:441 – 445.
- [62] Pongratz R, Heumann K G. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions [J]. *Chemosphere* 1999; 39(1):89 – 102.
- [63] Bzezinska A, Van Loon J, Williams D. A study of the determination of dimethylmercury and methylmercury chloride in air [J]. *Spectrochimica Acta*, 1983, 38B(10): 1339.
- [64] Lindberg S E, Southworth G, Prestbo E M, *et al.* Gaseous methyl – and inorganic mercury in landfill gas from landfills in Florida, Minnesota, Delaware, and California [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, (39):249 – 258.
- [65] Steffen A, Schroeder W, Bottenheim J, *et al.* Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000 [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 2653 – 2661.