

工业废水中汞的价态测定

张 新 郭秀英

(中国科学院原子能研究所)

在含汞废水处理工艺方法的研究过程中,为了选择合适的除汞工艺,通常需要了解汞在废水中的状态和价态,这就要有相应的分析方法。

汞属锌副族元素,其常见的化合价为+2,除此之外,它还能生成+1价的化合物,现有资料充分证明,在一价汞的化合物中,二个汞原子结合生成了 Hg_2^{2+} 离子⁽¹⁾。又因金属汞具有较大的挥发性,所以在金属汞的污染产生的汞废水中,还可能存在元素汞 Hg^0 。

本文主要介绍,用双硫腈分光光度法和冷原子吸收法进行汞的价态分析的实验研究。

一、实验部份

(1) 仪器和试剂

1、仪器

72型分光光度计;

F732型测汞仪;

可拆卸过滤装置、水泵各一套;

孔径为0.45微米的醋酸纤维素滤膜。

2、试剂

所用试剂均为分析纯。氯化汞贮备液:1毫克汞/毫升,用前稀释至1微克汞/毫升。双硫腈贮备液:0.01%,用前用四氯化碳稀释至光密度0.25左右。盐酸羟胺:10%。硫氰酸铵:2%。EDTA:0.1N。高锰酸钾:5%。硫酸1:1。醋酸:36%。硝酸亚汞贮备液2毫克汞/毫升,用前稀释至2微克汞/毫升。

(2) 实验方法

1、总汞的测定

总汞系指样品中各种状态和各种价态的汞,其测定方法如下:

(1) 取一定体积水样于50毫升的分液漏斗中,控制水相体积为20毫升左右。

(2) 加1毫升1:1的硫酸、0.5毫升5%高锰酸钾溶液,摇匀,室温消化30分钟,使各种状态的汞都转化成 Hg^{2+} 。

(3) 加0.2毫升盐酸羟胺,摇匀,放10分钟,除去过量高锰酸钾。然后分别加入0.5毫升的EDTA、0.2毫升硫氰酸铵、0.2毫升醋酸。每次加入都需摇匀,放2~3分钟。

(4) 加5毫升双硫腈四氯化碳溶液,萃取2分钟,静置分层后,有机相放入1厘米的比色皿中,用四氯化碳作参比溶液,在510毫微米的波长下测定光密度。

按同样的操作,不加水样,测定试剂空白的光密度。

2、离子汞的测定

离子汞系指样品中的一价汞、二价汞，其测定方法如下：

取一定体积水样于50毫升的分液漏斗中，水相体积控制在20毫升左右，加1毫升1:1的硫酸，不加高锰酸钾和盐酸羟胺，余下操作及试剂用量同总汞。

按同样的操作（不加水样），测定试剂空白的光密度。

离子汞萃取后的水相，取4毫升于15毫升翻泡瓶中，不加还原剂，在F732型测汞仪上测定水相中 Hg^0 的消光值。

(3) 萃取条件的实验

1、吸收曲线的测定

用水相汞含量为6微克汞的硝酸亚汞及氯化汞溶液，按离子汞和总汞的实验方法，测得一价汞、二价汞双硫脲络合物的灵敏吸收波长均为510毫微米（图1）。

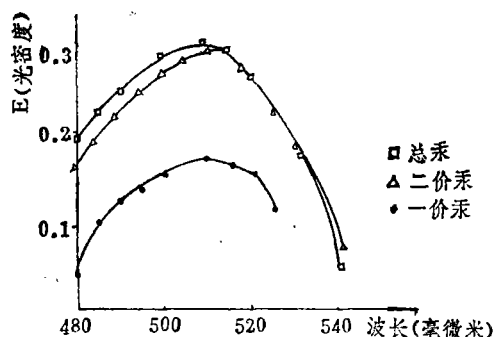


图1 总汞、一价汞、二价汞双硫脲络合物的吸收曲线

2、放置时间对络合物光密度值的影响

按离子汞的实验方法测得在不同放置时间内，一价汞、二价汞双硫脲络合物的光密度值基本一致（表1）。

3、有关试剂的合适用量及有机相和水相体积比对一价汞萃取的影响

按离子汞的实验方法，固定水相中硝酸亚汞的含量为5微克，实验测得0.1N EDTA加入量0.2~0.6毫升；2%的硫氰酸铵加入0.1~0.5毫升；36%的醋酸加入0.1~0.5毫升；水相酸度在0.5~2.5N，

表1 不同时间内测得的光密度值

测得光 密度值 放置时间(分)	实验溶液	一 价 汞 络 合 物		二 价 汞 络 合 物	
		3 微 克	7 微 克	3 微 克	7 微 克
15		0.090	0.195	0.133	0.333
30		0.095	0.192	0.133	0.328
45		0.090	0.195	0.130	0.328

水相与有机相体积比为1:1~5:1时均不影响测定结果。本实验选用的加量为：0.5毫升EDTA，0.2毫升硫氰酸铵，0.2毫升醋酸，水相酸度为1N左右，水相体积：有机相体积为4:1。

已用同样的实验方法证明，这些条件对 Hg^{2+} 的萃取也是合适的。

(4) 不同价态汞的萃取实验

1、 Hg^0 的萃取实验

双硫脲作为一种弱酸，不与 Hg^0 生成络合物，因此不被萃取。我们将水相汞含量为3、5、7微克汞的氯化汞溶液，加2毫升6%的氯化亚锡溶液，把 Hg^{2+} 还原成 Hg^0 ，随即加5毫升双硫脲四氯化碳溶液，对水相进行二次萃取，每次萃取后的有机相和水相分别在72型分光光度计和F732型测汞仪上进行测定，结果列于表2。

表 2 双硫脲四氯化碳溶液对 Hg^0 萃取的测定结果

测定结果 水相汞含量(微克)	测定内容	在72型分光光度计上有机相测得汞(微克汞)		在F732型测汞仪上水相测得汞(微克汞)	
		第一次萃取	第二次萃取	第一次萃后水相	第二次萃后水相
3		0	0	0.38	0.04
5		0	0	0.52	0.08
7		0	0	0.66	0.09

从表2可见, Hg^0 不能被萃取, 二次萃取后有机相测定值均为0 (我们已用实验证明, 氯化亚锡不能还原双硫脲和双硫脲汞的络合物)。

从第二次萃后的水相测定结果与第一次比较可见, Hg^0 在萃取过程中的挥发损失是严重的, 因此 Hg^0 的定量只能用总汞与离子汞的差值来表示, 而不能用离子汞萃取分离后的水相测定值来表示。

2、二价汞的萃取实验

(1) 将水相汞含量为1、3、5、7、9微克汞的氯化汞溶液, 分别按离子汞和总汞的实验方法进行实验, 萃取后的水相和有机相各自在F732型测汞仪上和72型分光光度计上进行测定, 测定结果列于表3。

表 3 二 价 汞 的 萃 取 测 定 结 果

测定结果		水相汞含量 (微克汞)	1	3	5	7	9
测定方法							
离子汞方法	有机相光密度		0.045	0.135	0.245	0.320	0.415
	水相消光值		0	0	0	0	0
总汞方法	有机相光密度		0.050	0.150	0.250	0.350	0.440
	水相消光值		0	0	0	0	0

可见二价汞溶液按离子汞或总汞方法测定时, 其有机相光密度值较接近, 离子汞萃取后的水相和总汞方法萃后的水相一样在测汞仪上均无响应。

(2) 将水相汞含量为1、3、5、7、9微克汞的氯化汞溶液, 按离子汞实验方法萃取后, 静置分层, 尽可能将有机相转入20毫升的硫酸高锰酸钾水溶液中(弃去水相), 振摇1分钟,

这时双硫脲汞和双硫脲被氧化成 $S = C \begin{matrix} \nearrow N=N-C_6H_5 \\ \searrow N=N-C_6H_5 \end{matrix}$, 这个化合物不溶于酸性或碱性水

溶液中, 而溶于四氯化碳, 汞离子则进入水相, 放置30分钟, 过剩的高锰酸钾继续将一价汞氧化成二价汞。余下操作按总汞方法进行, 测定结果列于表4。

表 4 二价汞萃取—反萃—再萃取的测定结果

水相汞含量(微克汞)	1	3	5	7	9
有机相测得光密度	0.045	0.145	0.225	0.300	0.380

将表4测定结果与表3中离子汞方法的测定结果相比较,可见其反萃后的平均回收率为95%左右。

3、一价汞的萃取实验

(1) 将水相汞含量为1、3、5、7、9微克汞的硝酸亚汞溶液,按离子汞的实验方法进行二次萃取,其水相和有机相的测定结果列于表5。

表5 亚汞溶液按离子汞实验方法测定的结果

测定结果		水相汞含量 (微克汞)	1	3	5	7	9
萃取次数							
第一次	有机相测得光密度		0.045	0.090	0.155	0.195	0.240
	水相测得汞量(微克)		0.09	0.10	0.12	0.16	0.18
第二次	有机相测得光密度		0	0	0	0	0
	水相测得汞量(微克)		微量	微量	微量	微量	微量

从表5可见,一价汞的萃取是完全的;其一次萃后,水相在F732测汞仪上测得的汞量,是由于水溶液中的一价汞在光作用下的分解反应,产生了 Hg^0 所致: $\text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{\text{光}} \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$ 。

(2) 将水相汞含量为1、3、5、7、9微克汞的硝酸亚汞溶液,按总汞的实验方法测定,测定结果列于表6。

表6 亚汞溶液按总汞实验方法测定结果

水相汞含量 (微克汞)	1	3	5	7	9
在T2型上有机相测得光密度	0.058	0.138	0.235	0.330	0.430
在F732测汞仪上水相消光值	0	0	0	0	0

比较表6和表5的测定结果可见,亚汞溶液按离子汞测得的光密度值约占其相同浓度总汞光密度值的60%左右。这是因为亚汞溶液中不但存在有上述分解反应,而且由于溶液吸收了空气中的氧,将一部份一价汞氧化成了 Hg^{2+} 。

(3) 水相中二价汞固定为2微克,一价汞分别为0、3、5、7微克,按离子汞实验方法测定该混合液,测定结果列于表7。

表7 一价汞和二价汞的混合液测定结果

水相汞含量 (微克汞)	Hg_2^{2+}	0	3	5	7
	Hg^{2+}	2	2	2	2
有机相测得光密度值		0.090	0.195	0.230	0.292
一价汞的光密度值		0	0.105	0.140	0.202

从表5 可见混合液的光密度值接近于二种价态汞分别测定时光密度之和（混合液随配随测）。

(4) 将水相汞含量为3、5、7微克汞的硝酸亚汞溶液，按离子汞方法萃取后，再按上述二价汞的反萃操作进行测定，测定结果列于表8。

表 8 亚汞溶液萃取—反萃—再萃取后测定结果

水相汞含量（微克汞）	3	5	7
有机相测得光密度	0.110	0.175	0.230

将表8的光密度值与表5的光密度值比较可见，反萃后的光密度值较高，这高出的值说明了亚汞溶液中尚有一部分未被氧化和未被分解的 Hg_2^{2+} 。在按离子汞实验方法萃取时，一价汞则以 Hg_2^{2+} 离子与双硫脲生成络合物。在反萃氧化后， Hg_2^{2+} 则被氧化成 2 个 Hg^{2+} ，导致了反萃后光密度值的增加，从这个差值便可求出试液中一价汞含量。

将表8的光密度值与表6的光密度值相比可见，反萃后的光密度值低于总汞的光密度值，这是因为总汞的光密度值包含元素汞 Hg^0 ，而反萃后的光密度值只包括一价汞和二价汞。所以通过这二个光密度的差值又可求得 Hg^0 的含量。用这个方法求得水相汞含量为3、5、7微克亚汞溶液中的 Hg^0 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} ，见表9。

表 9 亚汞溶液中 Hg^0 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^{2+} 的测定计算结果

水相亚汞含量（微克汞）	3	5	7
测 得 Hg^0 （微克汞）	0.5	1.0	1.9
测 得 Hg_2^{2+} （微克汞）	1.0	1.0	2.0
测 得 Hg^{2+} （微克汞）	1.4	2.4	3.0

注：1、表列数据是将反萃取后光密度值用95%回收率校正后计算求得。

2、二价汞是用反萃取后的 Hg^{2+} 、 Hg_2^{2+} 的光密度值，从校正曲线上查得的汞量减去一价汞的量求得。

从表9 可见，测得的一价汞试液中不同价态的汞量之和与试液中实际汞含量相符合。

通过一价汞的萃取实验可见，在实验所做的浓度范围中，一价汞的溶液是不稳定的，它既可被溶液中的氧氧化成二价汞，又可在光的作用下发生分解反应。同时还可看到，正如一价汞的其它化合物一样，在双硫脲汞的络合物中，一价汞是以双原子形式存在，即为 Hg_2^{2+} 离子。

综合上述不同价态汞的萃取实验可见，元素汞、一价汞、二价汞在萃取过程中存在着一定的差别：在酸性环境中，一价汞、二价汞能同时被双硫脲络合，生成稳定的桔子和桔黄色络合物⁽²⁾，而在同样的条件下元素汞则不被络合，借此可将元素汞和离子汞相分离。又见一价汞和二价汞在萃取和反萃过程中也存在着差别：二价汞在按离子汞实验方法测定时，其萃取后的水相在测汞仪上无响应，其有机相的光密值与按总汞方法测得的光密度值接近，反萃后的光密度值与反萃前离子汞的光密度值接近。一价汞的试液按离子汞的方法测定时，其萃后水相在测汞仪上有响应，其有机相光密度值只是相同浓度总汞光密度值的60%左右，其反萃后的光密度值较反萃前离子汞的光密度值高。

根据这些差别，我们实验研究了一个可供工业废水中汞的价态和状态分析测定的初步方法。

(5) 样品的测定

1、校正曲线的测定

用1微克汞/毫升氯化汞标准溶液,配制水相汞含量为0、1、3、5、7、9微克汞的标准系列,按总汞和离子汞的实验方法测定,将测得的光密度值与试剂空白的差值对相应的汞含量作图,见图2。

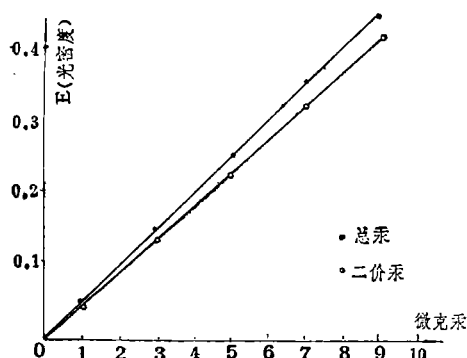


图2 总汞、二价汞的校正曲线

2、方法回收率

我们用北京化工厂的水、天津化工厂的水、某核工厂的汞废水,加入已知量的氯化汞溶液,测得其回收率为93~105%左右。

3、样品的测定

对于一个待测样品,首先准确取一定体积水样于50毫升分液漏斗中,按总汞和离子汞的实验方法,测出过滤前样品总汞和离子汞含量。然后另取一定体积水样,通过孔径为0.45微米的醋酸纤维素滤膜进

行过滤,滤渣用1N H_2SO_4 液洗涤后,消化,测得其总汞含量,即为水样中处于吸附态和不溶状态的汞;取二份体积相同量滤液于二个50毫升分液漏斗中,一个消化后测出其总汞光密度值,一个不消化测出其离子汞光密度值,如二个光密度值接近,且其离子汞萃取后的水相在测汞仪上无响应,则说明水样中溶解态的汞呈二价。如滤液离子汞的光密度值不等于总汞光密度值,且离子汞萃取后的水相在测汞仪上有响应,这说明存在有不同价态的汞,这时应再取相同体积滤液于分液漏斗中,按离子汞方法萃取后,将有机相转入20毫升硫酸高锰酸钾溶液中,弃去水相,反萃1分钟,放置30分钟,弃去有机相,然后按总汞实验方法测得有机相光密度,将此光密度值用95%的回收率校正后,按下述方法求知不同价态的汞量。

滤液中 Hg^0 的光密度值 = 滤液总汞光密度值 - 滤液中离子汞反萃后校正的光密度值。

滤液中 Hg_2^{2+} 的光密度值 = $2 \times$ (滤液离子汞反萃后校正的光密度值 - 滤液离子汞光密度值)。

将 Hg^0 和 Hg_2^{2+} 的光密度值分别从总汞校正曲线上查出其相应的 Hg^0 和 Hg_2^{2+} 的含量。

滤液中 Hg^{2+} 含量(微克汞) = 滤液总汞含量(微克汞) - (Hg^0 + Hg_2^{2+})的汞含量。

用此方法对天化的冲地水、洗槽水、北京化工厂的汞废水、某核工厂的汞废水的测定结果列于表10。

从表10的测定结果可见,天化的冲地水、洗槽水、北京化工厂的汞废水,大部分的汞为溶解态,且溶解态的汞又都呈二价。某核工厂的汞废水,绝大部分汞处于吸附态,其溶解态中有少量 Hg^0 。

表10 样 品 测 定 的 结 果

测定结果 样品名称	测定项目	未过滤的样品		滤液						滤渣总汞 (微克汞) 毫升
				总汞		离子汞		离子汞	萃后水相	
		总汞 (微克汞) 毫升	离子汞 (微克汞) 毫升	光密度	汞含量 (微克汞) 毫升	光密度	汞含量 (微克汞) 毫升	消光值	汞含量 (微克汞) 毫升	
天化冲地水		14.20	13.49	0.280	12.00	0.275	12.00	0	0	2.00
天化洗槽水		3.73	2.73	0.155	2.00	0.145	1.87	0	0	1.12
北京化工厂水		14.20	14.20	0.110	9.20	0.105	9.20	0	0	3.66
某核工厂汞废水		2.27	0.10	0.005	测不出	测不出		0.018	0.03	1.80

二、结 语

1、 该法可以对工业废水中汞的状态和价态进行初步的分析测定。

2、 已知的一价汞化合物中，除硝酸亚汞、氯化亚汞和高氯酸亚汞外，都是不溶的⁽¹⁾，又因 $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}]$ 和 $[\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}]$ 电对的电极电位极为接近，所以凡是可以将金属汞氧化成 Hg_2^{2+} 的氧化剂，都可将金属汞氧化成 Hg^{2+} ，因此只有在过量金属汞存在时，一价汞的化合物才能存在。也即说明，如果离子汞萃取后的水相能测出 Hg^0 ，则其试样中离子汞的价态便是一价，因为下列反应： $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ 的 $\epsilon^\circ = 0.131 > 0$ ，所以这个反应是可以自发地向右进行，在反应达到平衡时，相应的平衡常数 $K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 1.16 \times 10^2$ 。在实际工业废水中，只有在过量金属汞存在的情况下，同时该废水中无强氧化剂、无强还原剂、无强络合剂时才可能存在一价汞。

例如我们测定的天化水和某核工厂汞废水，同是由金属汞产生的汞废水，但因天化水中含有大量游离氯，所以汞在废水中呈二价。而某核工厂的汞废水系由自来水冲洗地面及设备产生，所以汞在水中绝大部分呈吸附态和不溶态，其溶解态的汞中能测出少量 Hg^0 ，可以判断该水样汞的氧化态应是+1价。

致谢：

彭安、崔凤吉、曾继述同志仔细审阅了本稿件，并提出了宝贵意见，表示衷心的感谢。

(1982年2月4日收到)

参 考 文 献

[1] Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, p.286.

[2] Sandell, E.B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience, p.139 (1950).