

树脂富集-冷原子吸收法测定 天然水中痕量无机汞和有机汞*

戴树桂 陈甫华 王世柏 张俊秀

(南开大学环境科学系)

摘 要

3926B型巯基树脂性能稳定,能多次再生使用,配合冷原子吸收法适于富集测定饮用水及天然水中溶解态痕量无机汞和有机汞。1—4 l水样调至pH2.5,以15 ml/min流速通过装有1 g树脂的交换柱。用5%硫脲酸性溶液,以0.4 ml/min流速淋洗。收集25—50 ml淋洗液,取一部分加入10 ml 5%硫脲溶液和10 ml 20%氢氧化钠,测无机汞(加10%氯化亚锡2 ml)和总汞(加含6000 ppm镉的10%氯化亚锡2 ml)。差减求出有机汞。本法八次富集测定重蒸去离子水,未检出有机汞,无机汞含量在9.2—11.8 ppt范围,相对标准偏差6.35%。对重蒸去离子水、自来水、雨水和河水富集测定,检出最低平均含无机汞10 ppt,有机汞2 ppt。有机汞回收率河水为84%,其余在91%以上,相对误差小于4%。若以10 l水样富集,将能测定0.2 ppt汞。

天然水中有无机汞和有机汞,毒性和存在形态之间的差异很大,显著影响环境汞的污染危害及迁移转化。所以,测定水中无机汞和有机汞是十分必要的。

目前,比较常用的方法是以冷原子吸收法测总汞,气相色谱法测有机汞。但两法并用,程序繁杂花费时间。梅崎芳美、镰田俊彦等人^[1,2]用冷原子吸收法在酸性介质中测无机汞,在含催化剂的碱性介质中测总汞或有机汞。此法较为简速,但用于分析成分较复杂水样时准确度较差。上述方法,若不预先富集,测定ppt级汞有困难。为此,杭州大学^[3]等单位以巯基棉富集分离无机汞和有机汞,冷原子吸收法测定。日本 Koei Minagawa等人^[4]报导用Sumichlate Q-10型树脂富集天然水中无机和有机汞,冷原子吸收法检至0.2 ppt汞。

我们试用本院研制的3926B型巯基树脂预富集,硫脲洗脱后测汞仪测定天然水中溶解态无机汞和总汞,由差减法求出有机汞,取得满意结果。

实 验 部 分

1. 试剂和测定装置

除盐酸是优级纯,氯化甲基汞是98%纯度外,其余试剂均为分析纯。溶液用重蒸去

* 本文一部分工作有我系毕业生王育民和任安钢同志参加。

离子水配制。

氯化汞标准贮备液 1000ppm Hg

氯化甲基汞标准贮备液 100ppm Hg

低浓汞标准溶液 由上贮备液稀释现配

硫脲酸性溶液 5% (W/V) 并在100ml溶液加1ml浓盐酸

氢氧化钠溶液 20% (W/V) 配制后通净化空气除残汞

还原剂 I 10% (W/V) 氯化亚锡溶液, 配后通净化空气除残汞

还原剂 II 10% (W/V) 氯化亚锡、6000ppm氯化镉混合溶液

3926B型树脂 为苯乙烯系二硫代氨基甲酸盐水氧化型, 粒度40—50目。用2N氨水三次浸泡, 洗至中性, 用3N硫酸三次浸泡, 淋洗除残汞后使用。

测定装置由590型测汞仪, 配用自动毫伏记录仪, 汞蒸汽发生瓶等组成。管路连接严密, 死体积减至最小。

2. 操作程序

操作中除按上述处理使水和试剂汞空白符合要求外, 还及时更换测定装置中干燥剂及活性炭, 并避免器皿和环境的汞污染。玻璃仪器用 1:2 硝酸浸泡过夜, 重蒸去离子水冲净。汞蒸汽发生瓶还要加氯化亚锡溶液, 通净化空气除去瓶壁吸附汞。操作应在无其它汞源和少尘的室内进行。不操作时, 测定装置及树脂柱均密闭放置。

2.1 装柱

柱用内径5mm移液管改成, 尖部塞入玻璃纤维。将经酸碱处理过的树脂抽干, 称1g装入柱内。用 5% 硫脲酸性溶液以0.4ml/min流速淋洗至无汞, 再用少量水洗去残留硫脲。

2.2 交换富集

将树脂柱接在水样储瓶下口, 水样酸调至pH2.5。让一定体积水样以15ml/min流速过柱。然后用少量水洗去残留水样。

2.3 树脂淋洗与再生

将交换后树脂接分液漏斗下口, 用 5% 硫脲酸性溶液以0.4ml/min 流速淋洗, 收集一定体积的淋洗液作测定用。

收集后按原流速淋洗尽柱内残汞, 完成树脂再生。再用少量水洗去残留硫脲, 备下次交换用。

2.4 测定

向50ml汞蒸汽发生瓶加入一定体积淋洗液, 10ml 5% 硫脲酸性溶液及10ml 20% 氢氧化钠。将该瓶装进测定装置, 注入2ml 还原剂, 振荡一分钟, 静置半分钟后通入流速 2 l/min的净化空气, 记录汞峰值。从图 4、5 标准工作曲线, 查得淋洗液无机汞量(用还原剂 I) 和总汞量(用还原剂 II)。经换算得水样无机汞和总汞含量, 两者差减得水样有机汞含量。

某些测定条件研究及最佳条件下检出限

1. 镉 (II) 用量

镉 (II) 是总汞测定中还原有机汞的催化剂。按 2.4 操作, 其用量对测定结果影响如图 1 所示。可见, 镉 (II) 浓度 500—600 ppm, 汞峰值变化很小, 在 600 ± 100 ppm 范围相差 4 % 以内, 本文选用 600 ppm。

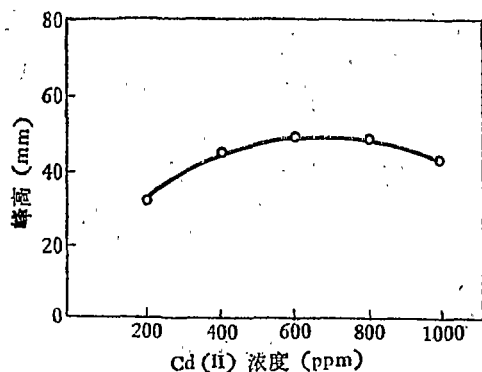


图 1 镉 (II) 浓度对氯化甲基汞 (10 ng Hg) 还原测定的影响

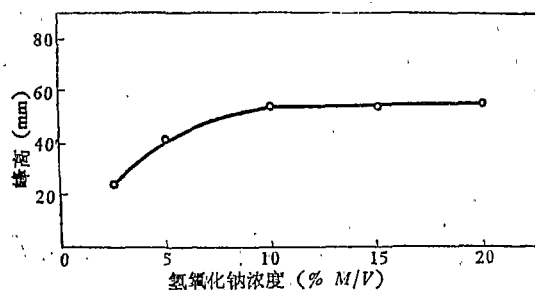


图 2 氢氧化钠浓度对氯化甲基汞 (10 ng Hg) 还原测定的影响

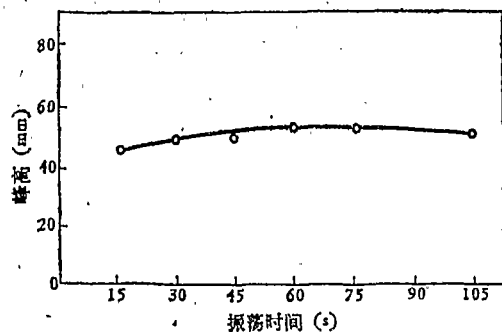


图 3 振荡时间对氯化甲基汞 (10 ng Hg) 的影响

2. 氢氧化钠浓度

按 2.4 操作, 氢氧化钠浓度对总汞测定影响如图 2 所示。可见, 浓度 10 % 以后, 汞峰值高又稳定。考虑空白和用量, 选用 10 %。

3. 振荡及静置时间

按 2.4 操作, 振荡时间对测定影响示于图 3。可以看出, 随振荡时间延长, 汞峰值初期有所增加, 随后几乎稳定。为了省时, 采用 1 分钟振荡。振荡后静置时间, 试验表明半分钟为好。

4. 测定检出限及标准工作曲线

照 2.4 操作, 对空白试样无机汞和总汞进行 19 次测定。根据国际纯粹与应用化学联合会新定的原子吸收光谱检出限算式, 求得检出限依次为 0.39 ng 和 0.67 ng。该算式为,

$$X_L = \bar{X}_{bL} + kS_{bL}$$

式中, X_L = 检出限

$\bar{X}_{bL}$ = 空白试样测定均值

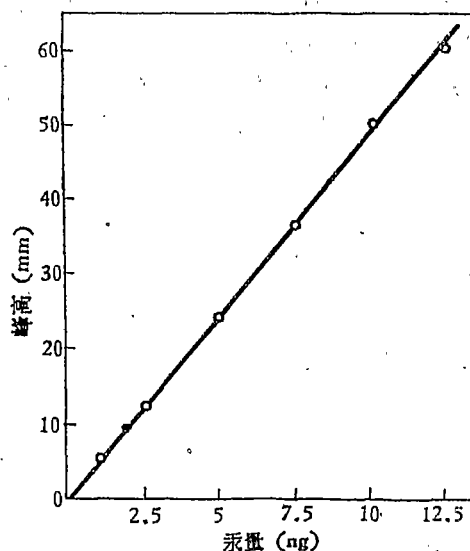


图 4 无机汞标准曲线

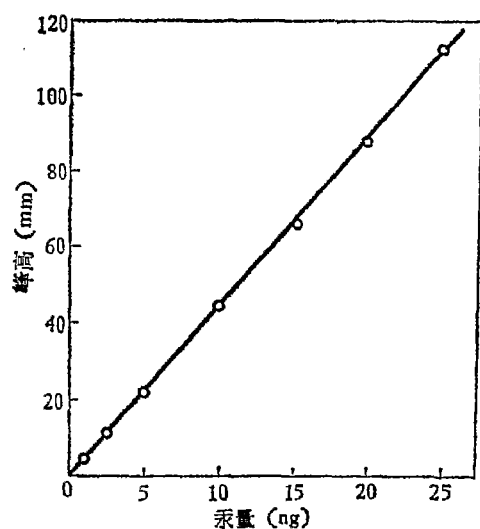
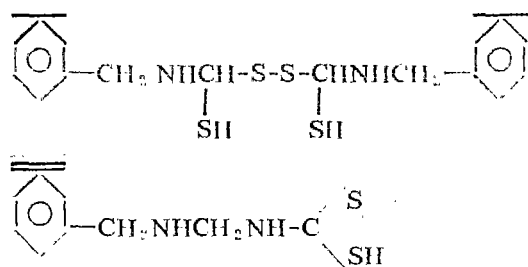


图5 总汞标准曲线

示。在酸性 (pH2.5) 富集条件下, 不是树脂上亚氨基, 而是巯基将汞 (II) 束缚^[5]。



在瓶中分别加入上述抽干树脂0.2g, pH2.5重蒸去离子水100ml和含2 μgHg 的氯化甲基汞溶液。定时振荡后按2.4操作测溶液残留汞浓度, 求得每种树脂的汞吸附率 (表1)。由于3926B型树脂吸附率较高而被选用。

表1 两种树脂对氯化甲基汞的吸附

树脂	振荡时间 (h)	1	2
	吸附率 (%)		
S-5型		50	63
3926B型		90	96

两者都有高效率, 从表2可知用1g树脂为宜。

3. 硫脲淋洗液浓度选择

常温硫脲溶解度约9%。配制低于该值下不同浓度硫脲溶液, 并在每100ml中加入1ml浓盐酸。以0.4ml/min流速分别对交换过1L 8ppt氯化汞、25ppt氯化甲基汞的树脂进行淋洗, 测出液总汞, 制得图6淋洗曲线。看出5%和7%硫脲酸性溶液的淋洗效

S_{bL} = 空白试样测定的标准偏差

k = 按所需置信度选定的数值。本文取3, 大约相当90%置信度。

照2.4操作, 做出无机汞和总汞标准工作曲线 (图4、5)。线性很好。重现性也满意, 五次标准曲线斜率最大相差3.3% (0.033 ngHg/1 ngHg)。

树脂富集, 淋洗若干条件研究

1. 树脂选择

欲选树脂为本校研制的3926B型和S-5型两种。氢式结构单元依次为下式所

2. 树脂用量选择

将1L pH2.5的28 ppt氯化汞和50ppt氯化甲基汞, 按2.2操作分别通过树脂用量不同的柱子。再按2.3操作分别收集25m淋洗液, 取一部分作测定, 结果汇于表2。由于无机汞比有机汞容易被吸附剂上巯基吸附但又较难洗脱^[3,5], 所以要使

表 2 树脂用量对汞收率的影响

树脂用量 (g)	无机汞测定值 (ng)	无机汞收率 (%)	有机汞测定值 (ng)	有机汞收率 (%)	总汞测定值 (ng)	总汞收率 (%)
0.3	10.0	36	26.5	53	36.5	47
0.5	25.5	91	37.0	74	62.5	80
1.0	27.5	98	47.0	94	74.5	96
1.5	22.5	80	48.0	96	70.5	90
2.0	20.0	71	47.5	95	67.5	86

果最好。考虑少用试剂, 取前者作淋洗液。

4. 硫脲淋洗液酸度选择

用不同酸度硫脲溶液以 0.4 ml/min 流速, 分别对交换过 1L 17 ppt 氯化汞、25 ppt 氯化甲基汞的树脂进行淋洗, 测出液总汞得图 7 淋洗曲线。

诚然, 淋洗液酸度过大会加速硫脲分解出硫, 而影响淋洗及树脂寿命。但从图 7 看出, 适当增加酸度, 由于氢离子对被树脂吸附的汞起着交换作用, 有利于提高淋洗效果。其中, 收集淋洗液在 10 ml 以上时, 100 ml 硫脲溶液加 1.5 或 1.0 ml 浓盐酸后增效最佳。本文选用后一酸度。

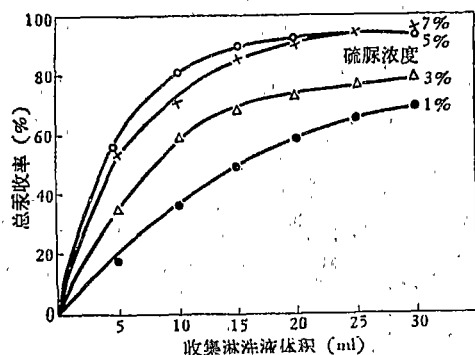


图 6 硫脲淋洗液浓度对汞收率影响

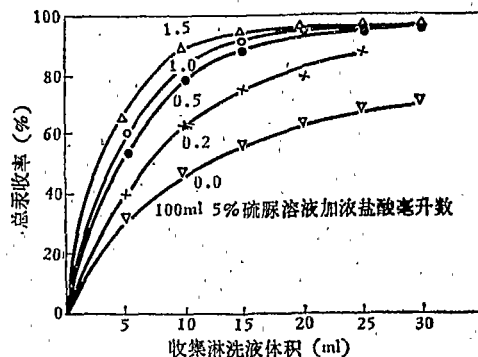


图 7 硫脲淋洗液酸度对汞收率影响

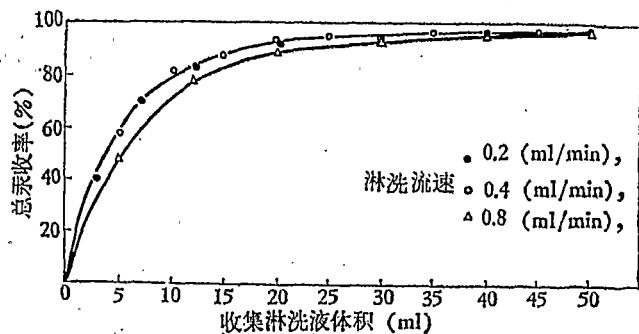


图 8 淋洗速度对汞收率影响

5. 淋洗速度选择

用5%硫脲酸性溶液(100ml加1ml浓盐酸)按三种流速,分别对交换过1L 13或17ppt氯化汞、25ppt氯化甲基汞的树脂进行淋洗,测求图8淋洗曲线。看出流速0.2和0.4ml/min的淋洗效果均已接近最佳极限。考虑工时,采用后一淋洗速度。

6. 硫脲淋洗液的收集体积

从表2及图6、7、8看出,在选用最佳条件下收集25ml淋洗液,总汞收率都在95%以上。在应用时可根据水样汞含量范围,酌情收集25或50ml淋洗液。

实际水样富集测定

1. 精密度

按操作程序,富集4L重蒸去离子水,收集50ml淋洗液测汞,重复八次,都未检出有机汞,而无机汞平均含量是10.41 ppt,相对标准偏差为6.35%(表3)。另外,各种水样加标准有机汞收率的相对误差小于4%(表4)。

表3 含汞10.41ppt重蒸去离子水的相对标准偏差

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	相对标准偏差(%)
汞含量(ppt)	10.2	9.2	9.7	10.3	10.3	10.6	11.8	11.2	6.35

2. 回收率、含量

取几种水样,其中一部分外加标准氯化甲基汞,按操作程序测定汞含量,算得回收率。每次结果以二份平行样均值表示,各次结果均值列在表4、5中。

表4 水样外加标准氯化甲基汞的回收率

水样来源	富集测定次数	富集水样体积(ml)	收集淋洗液体积(ml)	测定取淋洗液体积(ml)	水样总汞平均含量(ppt)	外加氯化甲基汞量(ppt)	外加氯化甲基汞后总汞含量(ppt)	外加氯化甲基汞平均回收量(ppt)	氯化甲基汞平均回收率(%)
重蒸去离子水	4	4000 ^a	50 ^a	5	9.9	5	14.8	4.9	98.0±3.5
自来水	3	1000	25	1	156.5	50	205.6	49.1	93.2±3.7
天津市 区雨水 (1984. 8.9)	2	2000	50	10	15.0	25	38.7	22.8	91.2±3.4
天津广 场处海河 水 ^b (1984. 9.10)	2	1000	50	10	13.8	50	55.8	42.0	84.0±1.0

a: 其中一次富集水样2.5 L, 收集淋洗液25ml

b: 海河水样经0.45μm滤膜过滤

从表4看出,水样加标准有机汞回收率,海河水为84%,其余都在91%以上。从表5看出,所测水样总汞含量接近其他作者数据,如表6所示。

3. 最低可检含量

由表5可知,采集水样中无机汞最低检出含量为10ppt,有机汞为2 ppt。若将含汞1 ppt水样5 L富集到25ml淋洗液内,按回收率低限计算,取10ml淋洗液用于测定,所

表 5 水样汞含量^c

水样来源	水样平均汞含量 (ppt)		
	总 汞	无机汞	有机汞
重蒸去离子水	9.9	9.8	未 检 出
自 来 水	156.9	157.0	未 检 出
天津市区雨水 (1984.8.9)	15.9	11.4	4.5
天津广场处海河水 (1984.9.10) ^b	13.8	11.8	2.0

b: 同表 4; c: 富集测定次数及富集水样、收集淋洗液和测定取淋洗液的体积均同于表 4。

含汞量为测定检出限的 2.5 至 4 倍, 足以得到满意结果。对于含汞小于 1ppt 的水样, 若用 10:1 交换富集, 最低可检含量有可能达到 0.2ppt。

结 论

本法灵敏, 结果可靠。由于不在树脂淋洗时分离无机汞和有机汞, 而在测定中分别完成测量, 使操作简便空白降低, 有利于提高分析效果。3926 B 型树脂性能稳定, 容易再生, 能多次重复使用。因此,

本法可适用于饮用水及天然水中溶解态痕量无机汞和有机汞的测定。

表 6 所测水样总汞含量与文献值比较

水 样 总汞含量 (ppt) 数据来源	一次 蒸馏水	重蒸去 离子水	生活饮 用水标准	自来水	雨水 背景值	雨水 实测值	河水溶解 态背景值	海河水溶 解态实测 值
文 献 值	58 [6]	—	1000 [7]	—	200 [8]	15.2 [4]	70 [8]	—
本文表 5 数值	—	9.9	—	156.5	—	15.9	—	13.8

参 考 文 献

- [1] 梅崎芳美等 (日) 分析化学, 20, 173 (1971) .
- [2] 镰田俊彦等, (日) 分析化学, 22, 1481 (1973) .
- [3] 杨国梁等, 杭州大学学报, 7 (2), 51 (1980) .
- [4] Koei Minagawa等, *Anal. Chim. Acta*, 115, 103 (1930) .
- [5] Dallas L. Rabenstein, 地理环境污染与保护译文集, 8 集, 第 218 页, 1980 年。
- [6] 吉林省地理研究所化学地理室, 环境科学参考资料, 第 1 期, 第 60 页, 1977 年。
- [7] 中华人民共和国生活饮用水卫生标准 (试行) (TJ20-76)
- [8] 中科院地理研究所环保研究室, 汞的环境地球化学 (内部资料), 第 2 页, 1977 年。

1985 年 3 月 22 日收到