

巯基棉富集-冷原子吸收法测定 水体中微量有机汞和无机汞

俞穆清 刘桂琴 王书海

(中国科学院长春地理研究所)

汞及其化合物的测定是环境监测中的重要项目之一,因无机态汞和有机态汞的毒性差别很大,所以,进行分别测定十分必要。

我们参考了 Nishi 和 Horimoto 提出的用巯基棉浓缩水中痕量有机汞的程序,首次研究出用巯基棉浓缩分离某些环境样品中的有机汞和无机汞,然后用冷原子吸收分别测定的方法。该法采用同一前处理、同一分析仪器,避免了方法间的系统误差,且分离效果好,选择性强,灵敏度高,所需仪器设备简单易于推广,操作快速,适于大量样品的惯常分析。

测 定 原 理

巯基化合物对汞有很强的结合能力,将巯基联在某些纤维上,控制一定的条件,就可以实现对各种形态的有机汞和无机汞的定量吸附。但有机汞中的汞原子与碳原子直接相连,且分子较大,所以,巯基棉对它们的吸附能力不如对无机汞的吸附能力强。同时,所吸附的有机汞比无机汞容易洗脱,所以,只要选择适当的吸附条件和不同的洗脱条件,就可以实现有机汞和无机汞的有效分离,分别测定。

实 验 部 分

一、主要仪器设备

1. F-732 型测汞仪(上海新光仪器厂)。
2. 100 毫升汞还原瓶: 配有气密性好的

橡皮内盖和塑料螺旋外盖(中央钻有 $\phi 5$ 毫米圆孔)的细口派力斯玻璃瓶。

3. 医用注射器(20、100 毫升), 8 号注射针头。

4. 巯基棉管: 内径为 6—8 毫米、长 10 厘米左右、一端拉细的玻璃管,每次装入 0.1 克左右的巯基棉。

二、主要试剂

1. 氯化甲基汞、氯化乙基汞、氯化苯基汞、氯化汞、硝酸亚汞标准溶液,以上五种汞标准液均配成 100ppm,每次使用前,再逐级稀释至 0.1ppm。

2. 金属汞水溶液

3. 巯基棉的配制: 取 50 毫升分析纯硫代乙醇酸、35 毫升乙酸酐、16 毫升 36% 乙酸、0.15 毫升浓硫酸、5 毫升蒸馏水,混匀后,放入 15 克脱脂棉浸泡完全。在 37—38℃ 的烘箱中放置四天后,用蒸馏水冲洗至中性,挤掉水分后摊于瓷盘上,再于 37—38℃ 下晾干,成品放干燥器中保存。

4. 洗脱剂: 用优级纯的盐酸配制成不同浓度的纯盐酸洗脱剂和用氯化钠饱和的盐酸洗脱剂。

三、分析程序

1. 吸附富集: 向分液漏斗内加入适量水样,用 1N 盐酸调节 $\text{pH} = 3$,加入 0.5 毫升 1% 的硫酸铜溶液混匀,放置片刻。

将巯基棉管连在分液漏斗的下端,控制水样以 10 毫升/分的流速通过巯基棉,待水样

流完后,用蒸馏水冲洗分液漏斗壁,取下巯基棉管,用玻璃棒压挤,并用洗耳球用力吹扫。

2. 洗脱分离: 将巯基棉管放在汞还原瓶上,再将 3 毫升 2N 盐酸分三次加入,洗脱巯基棉所吸附的有机汞。每次自然缓慢流下后,需用洗耳球用力吹扫。然后,将该巯基棉管移到另一还原瓶上,再用 3 毫升以氯化钠饱和的 6N 盐酸,分三次加入,洗脱巯基棉所吸附的无机汞,每次均用洗耳球吹扫。

3. 分别测定: 向 2N 盐酸洗脱液的还原瓶中依次加入 3 毫升水,1 毫升 0.5% 硫酸铜溶液、3 毫升 5N 氢氧化钠溶液后,迅速加入 1 毫升 10% 氯化亚锡溶液,加盖密封,在振荡器上振荡三分钟。用注水推气法在 F-732 型测汞仪上测定其吸光度,并从标准工作曲线中计算出有机汞的含量。

向 6N 盐酸-氯化钠洗脱液的还原瓶中加入 7 毫升水,迅速加入 1 毫升氯化亚锡溶液。以下操作同上,还原测定并计算出无机汞的含量。

结果与讨论

(一) pH 值对巯基棉吸汞效果的影响

从表 1 可以看出

1. Hg^0 、 Hg^{+1} 、 Hg^{+2} 三种无机汞在从 2N 盐酸到 $pH = 4$ 的如此宽的区间内,均可被巯基棉定量吸附。 $pH > 5$ 时,吸附率降低。

2. MMC、EMC、PMC 三种有机汞在 pH 3—5 时可被巯基棉定量吸附; $pH > 6$ 时,吸附率缓慢下降;而 $pH < 2$ 时,吸附率则急剧降低;在 2N 盐酸介质中,吸附率皆为零。

应该说明,中性或弱碱性的稀汞溶液通过巯基棉的过程中,玻璃器壁也会对有机汞和无机汞产生一定的吸附作用(对无机汞更为明显)。所以, $pH > 5$ 时,用洗脱量来表示的吸附率要比真实吸附率偏低。

(二) 洗脱剂的选择

用不同浓度的纯盐酸和以氯化钠饱和的盐酸溶液对巯基棉所吸附的有机汞和无机汞

表 1 pH 值对巯基棉吸汞效果的影响

溶液的 pH 值 (或酸度)	吸 附 率 %					
	无机汞			有机汞		
	Hg^0	Hg^{+1}	Hg^{+2}	MMC	EMC	PMC
盐酸: 2N	100	100	100	0	0	0
1N	100	100	100	0	0	<5
0.5N	100	100	100	2	2	34
pH: 1	100	100	100	14	10	70
2	100	100	100	100	97	100
3	100	100	100	100	100	100
4	100	100	100	100	100	100
5	100	95	92	100	100	100
6	85	80	85	98	100	95
7	75	75	78	90	100	92
8			74	80	90	85

注: 1. 各种汞的加入量为: 0.2 微克/100 毫升水

2. 各吸附率以洗脱量来计算

进行了洗脱实验,实验结果表明:

1. 2N 盐酸或用氯化钠饱和的 0.1N 盐酸溶液只是定量洗脱有机汞的有效洗脱剂。此时,无机汞完全不被洗脱。

2. 纯盐酸不能定量洗脱无机汞,只有用氯化钠饱和的 4N 以上的盐酸溶液,才能把无机汞完全洗脱下来。

用氯化钠饱和的盐酸溶液可明显提高汞的洗脱率的原因,在于过量的氯离子增加了汞形成可溶性氯络合物的倾向,而有利于汞从巯基上洗脱下来

(三) 巯基棉吸附与洗脱参数的讨论

1. 工作吸附量

实验表明,0.1 克巯基棉对 Hg^{+2} 的工作吸附量为 0.5 毫克左右(自重的 0.5%),对 CH_3Hg^+ 的工作吸附量为 1 毫克左右(自重的 1%),超过此量,巯基棉则不能定量吸附。

巯基棉对 Hg^{+2} 的工作吸附量恰为 CH_3Hg^+ 的一半,其原因可能是一个 Hg^{+2} 需与两个巯基结合,而一个 CH_3Hg^+ 只需与一个巯基结合。

对一般环境水样分析来说,0.1 克巯基棉已够用。

2. 流速

流速对吸汞效率的影响与巯基棉用量、汞的浓度及汞的种类有关。

对水中微量汞分析而言,如巯基棉用量为0.1克,为保证吸汞效率>98%,流速一般以10毫升/分左右为宜。

3. 洗脱剂用量

实验表明:被巯基棉所吸附的有机汞和无机汞的洗脱性能很好。加入2毫升适当的洗脱剂就可以使洗脱率达97%以上。3毫

升即可完全洗脱,甚至对饱和吸附量的汞来说,其洗脱率也可以达98%左右。

(四) 有机汞和无机汞的分离效果

按前述的洗脱分析程序研究了加入到蒸馏水中的不同量的 Hg^{+2} 和 CH_3Hg^+ 之间的分离效果,如表2所示。

从表2可知,本方法分别洗脱、分离有机汞和无机汞的效果很好。如允许误差为5%,则至少200倍的无机汞(或有机汞)对有机汞(或无机汞)的测定无干扰。

表2 有机汞和无机汞的分离效果

Hg^{+2} 加入量(微克)	0.100						
CH_3Hg^+ 加入量(微克)	0	1	2	4	8	20	40
无机汞测得值(微克)	0.100	0.104	0.096	0.101	0.104	0.105	0.109
CH_3Hg^+ 加入量(微克)	0.100						
Hg^{+2} 加入量(微克)	0	1	2	4	8	20	40
有机汞测得值(微克)	0.100	0.097	0.095	0.096	0.100	0.103	0.108

(五) 共存离子的干扰及其消除

因巯基棉对汞有很强的吸附结合能力,水中一般常见的多种阳离子和阴离子对测定均无干扰。但巯基化合物的存在,会影响巯基棉对汞的定量吸附,而带来较严重的干扰。消除的办法是向水样中加入适量的铜离子,与之生成巯基铜而使汞游离出来。

应该说明,巯基棉对铜离子也有吸附作用,如铜离子加入过多,当巯基棉用量不足时,汞的回收值反而偏低。

(六) 测定方法的改进

本实验采用气液平衡—静态注水推气的测定方法代替F-732型测汞仪原设计的鼓泡式气体循环法,具体作法是:

拆除原仪器的电动空气泵,在仪器进样口处连接有U型玻璃管和8号注射针头。在仪器出样口处连接有三通活塞,一端通高锰酸钾吸收瓶(进气时),一端通空气(抽气时)。8号针头至仪器出样口处的总容积为10毫升左右(见图1)。

待还原反应完成后,将仪器进样口处的

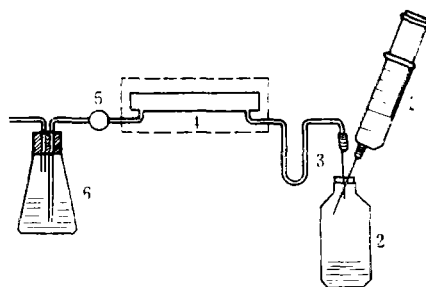


图1 测定装置示意图

1. 20毫升注射器 2. 100毫升汞还原瓶
3. U形小玻璃管 4. F-732测汞仪的吸收管
5. 三通活塞 6. 高锰酸钾吸收瓶

针头刺入还原瓶内,用注射器抽取20毫升的蒸馏水,以一定的流速斜方向注入还原瓶内,使水顺瓶壁流下,把瓶中的含汞空气推入测汞仪的吸收管中。读取指针的最大偏转读数后,取下注射器和还原瓶,转动三通活塞。用100毫升的注射针筒从三通活塞处抽出吸收管和管路中的含汞空气(注入高锰酸钾吸收瓶中),使仪器指针回零。再进行下一个样品的测定。

气液平衡—静态注水推气法的优点是:

1. 仪器指针偏转缓慢, 稳定, 读数误差小, 重现性好;
2. 还原测定简便, 迅速, 易于推广;
3. 已达气液平衡的含汞空气不被稀释, 因而灵敏度高。

(七) 方法的灵敏度及精密度

按前述的分析程序操作, F-732 型测汞仪的最低检出限量 (1% 吸收) 为 3 毫微克, 0.3 微克以下呈直线关系。如富集 1 升水样, 该法的灵敏度可达 0.003 ppb。

本方法测定的重现性良好, 100 毫升浓度为 2 ppb 的 CH_3Hg^+ 和 Hg^{+2} 水溶液的十次测定的相对标准偏差为 6.8% 和 5.5%。

(八) 含汞水样的正确保存

在采样现场, 将水样就地经巯基棉富集后, 妥善保存巯基棉管, 带回实验室进行洗脱、分离、测定。这是从根本上避免贮存过程中汞的严重损失而又简单、方便的好方法。但如需将水样带回实验室富集时必须正确保存。

目前通用的氧化性保护剂(如 5% HNO_3 + 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液等)对分别保存有机汞和无机汞显然已不适用。最近, Weiss 和 Shipman 报导了向水样中加入极少量半胱氨酸可以防止微量汞的损失。

我们的实验表明: 所加入的 5—10 毫克

/升的半胱氨酸虽然明显影响巯基棉对汞的定量吸附, 但在分析时加入适量的铜离子(50—100 毫克/升) 即可消除这种干扰。该方法可以短期分别保存水样中的有机汞和无机汞, 而不致损失和转化。本法效果虽不很理想, 但因简单易行, 在目前还是可以采用的。

(九) 实际水样的测定及与气相色谱法的比较

采集某河水样, 加入适量的氯化汞和氯化甲基汞标准液, 并加入 10 毫克/升的半胱氨酸, 保存数日后, 各取 100 毫升, 分别再加入不同量的氯化汞和氯化甲基汞标准液, 按前述的分析程序, 用 F-732 型测汞仪分别测定有机汞和无机汞的含量。同时, 取 2N 盐酸洗脱液, 苯萃后, 用带有电子捕获检定器的气相色谱测定甲基汞的含量。分析结果见表 3。从表中可以看出: 本方法的标准加入回收率较好, 而且其测定结果与气相色谱法相比, 吻合性良好。

本工作承蒙吉林大学唐嗣霖、戴明德、张燮老师的热心指导, 我们在此深表谢意。

参 考 资 料

- [1] 吴锦、曾北危等, 环境科学, **5**, 1 (1978).
- [2] 鎌田俊彦、林康久, 分析化学(日), **22**, 1481 (1973).
- [3] 梅崎芳美、岩本和子, 分析化学(日), **20**, 173, (1971).
- [4] Magos, L., *Analyst*, **96**, 847 (1971).

表 3 方法的回收率及对比实验

汞标准加入值		气相色谱法			原 子 吸 收 法					
Hg^{+2}	CH_3Hg^+	CH_3Hg^+			有机汞			无机汞		
(ppb)	(ppb)	测得值 (ppb)	标准加入回收值 (ppb)	回收率 (%)	测得值 ppb	标准加入回收值 ppb	回收率 (%)	测得值 (ppb)	标准加入回收值 (ppb)	回收率 (%)
0	0	1.25			1.40			1.20		
0.50	0.50	1.75	0.50	100	2.00	0.60	120	1.65	0.45	90
1.00	1.00	2.25	1.00	100	2.30	0.90	90	2.15	0.95	95
2.00	2.00	2.90	1.65	83	3.15	1.75	88	3.20	2.00	100
3.00	3.00	4.00	2.75	92	4.10	2.70	90	4.00	2.80	93

- [5] Baltisberger, R. J., Klaudson, C. L., *Anal. Chim. Acta*, **73**, 295 (1974).
- [6] Bisogni, J. G., Lawrence, A. W., *Environmental Science and Technology*, **8**, 850 (1974).
- [7] Matsunaga, K., Takahashi S., *Anal. Chim. Acta* **87**, 487 (1976).
- [8] Nishi, S., Horimoto, Y., Intern. Symp. on Identification and Measurement of Environmental Pollutants, 202 (1971).
- [9] 戴明德、翟平阳等, 吉林大学学报, **3**, 49 (1976).
- [10] Weiss, H. V., Shipman, W. H., *Anal. Chim. Acta*, **81**, 211 (1976).

不同来源活性污泥分析

——蛋白质及其氨基酸测定

吴克佐 徐琴钰 干 莲 龚蓁蓁

(中国科学院上海生物化学研究所)

活性污泥法是利用生物学原理处理有机废水的重要方法之一。但在废水的处理过程中,必须同时重视污泥的处置和利用问题。本实验室以印染、造纸、煤气、食品和石油化工废水为例,对相应的活性污泥中蛋白质、核酸和毒性成分作了初步观察。本文报导活性污泥的分析方法及一些结果,供有关方面参考。

一、材料与方 法

1. 材料: 取自下列各厂

上海织袜四厂: 板框压滤滤饼(曝气池)

上海立新造纸厂: 新鲜污泥(生物转盘)

上海炼油厂: 新鲜污泥(曝气池)

上海杨浦煤气厂: 新鲜污泥(曝气池)

上海禽蛋五厂: 新鲜污泥(曝气池)

2. 样品预处理

新鲜活性污泥离心或压滤,除去清液。沉淀用五倍体积 1% 高氯酸洗涤,反复四次。所得沉淀再用五倍体积 95% 乙醇洗涤,反复五次。沉淀在室温下凉干,又于 110℃ 烘箱中烘烤一昼夜。干物以球磨机粉碎。粉末存干燥器备用。

3. 污泥蛋白质的抽提

称取上述干污泥 1 克,置于 60 毫升梨形

磨口瓶中。加入 0.1 NNaOH 30 毫升。于沸水浴中迴流抽提。半小时后取出,离心,收集清液,反复三次。合并所得抽提液,记下总毫升数。

4. 蛋白质测定^[5-7]

试剂:

牛血清白蛋白(结晶,含量 98%,英国)

双缩脲试剂甲 30% NaOH(内含 0.2% CuSO₄)

双缩脲试剂乙 30% NaOH

测定步骤:

(1) 吸取上述抽提液三份(0.25, 0.5, 1 毫升),分别加入 0.1 NNaOH 至 2 毫升摇匀。加入双缩脲试剂甲 2 毫升。

(2) 吸取上述抽提液三份(0.25, 0.5, 1 毫升),分别加入 0.1 NNaOH 至 2 毫升摇匀。加入双缩脲试剂乙 2 毫升。

(3) 将上述 6 管置 37℃ 水浴中保温。30 分钟后取出,冷至室温。如有沉淀可离心除去。清液于 72 型分光光度计上测定,选用 545 毫微米。

(4) 计算: 将上述 6 管的读数,分别算成每毫升的光密度值,并求出平均值。然后将(1)的平均值减去(2)的,再在标准曲线上