

利用亚铁氰化钾解蔽反应环炉法测定水体中痕量汞

刘 树 仁

(北京大学化学系)

Thabet 等^[1]利用汞离子氧化性环炉法测定微量汞,但灵敏度不高。碘化亚铜法虽然灵敏,但操作烦琐^[2]。汞对亚铁氰化钾解蔽反应曾被建议用做汞的纸上点滴试验方法^[3]。我们把该反应应用在环炉上作为测定汞的方法进行了研究,并对汞的巯基棉管富集法进行了改进^[4]。

实 验 部 分

一、主要试剂和仪器

1. 汞标准溶液 称取 HgCl_2 1.3537 克溶于 0.1M 硝酸中,并在容量瓶中,用 0.1M 硝酸稀释至 1000 毫升。此溶液每毫升含汞 1 毫克。使用时用水稀释至每毫升含汞 0.01 毫克等所需浓度。

2. 混合冲洗显色剂 1.7 毫升 36% 醋酸溶于 10 毫升水中,加入 0.15 克 $\alpha\cdot\alpha'$ -联吡啶,搅拌溶解,加入 5 克醋酸铵,0.5 克盐酸羟胺,溶解后,稀释至 100 毫升。

3. 亚铁氰化钾溶液 0.04M。

4. 混合酸洗脱液 含 3MHCl、1MHBz 混合酸。

5. 过氯乙烯树脂溶液 5 克过氯乙烯树脂溶解于 100 毫升 1:1 的甲苯和二氯乙烷溶液中。

6. 巯基棉配制 按文献 [4] 方法配制。

巯基棉管 内径 6—8 毫米,长约 10 厘米,为一端拉细的玻璃管,每次装 0.1 克左右巯基棉。

实验中所用试剂均为优级纯或分析纯。蒸馏水系离子交换后的重蒸馏水。

F-732 型冷原子吸收测汞仪。

三孔环炉仪(西安自力机械厂)。

色层用新华定量滤纸。

二、试样分析步骤

将巯基棉管连在分液漏斗下边,依次用 10 毫升 1M 盐酸和 10 毫升蒸馏水洗涤。取适量水样(最好使巯基棉管富集汞量在 10 微克左右),用 0.1M 盐酸或 0.1M 氨水调节 pH 值为 3 左右,控制水样流速,以每分钟 10 毫升通过巯基棉管。用 pH 3 的蒸馏水冲洗容器内壁及巯基棉管。然后加入 5 毫升混合酸洗脱液,以每分钟 1 毫升速度洗脱吸附汞,将洗脱液收集于 10 毫升烧杯中。取下巯基棉管,用洗耳球吹洗干净,合并于洗脱液中。巯基棉管用蒸馏水洗至中性以备再用。

在专用于三孔环炉仪的滤纸上,先用圆规画三个分别与小孔中心对应的直径 22 毫米,宽度 0.5—1 毫米的过氯乙烯树脂疏水环。将滤纸放在炉温 102°C 的环炉仪上,环孔直径 22 毫米。用 10 微升取样毛细管加 10、20、30 微升上述洗脱液(或适当体积)于滤纸三个环圈中心,取下在氨气上熏 3—5 分钟,重新置于环炉上。加 5 微升 0.04M 亚铁氰化钾,用滴管(每滴约 0.05 毫升)吸取混合冲洗显色剂冲洗至环圈,待冲洗液湿斑向内干燥 3 毫米左右,重新冲洗,如此重复 4—5 次,于是制出三个试样环。用排列比较法和标准色阶对照,求得试样汞含量。

标准色阶制备: 取每毫升 0.01 毫克汞标准溶液(或合适浓度)0、1、3、5、7、9 微升,加在置于三孔环炉仪的滤纸上,各加 5 微

表 1 各种洗脱液的洗脱回收率
(富集前水样汞浓度均为 1ppm)

洗脱液组成	0.5M HBr-4M HCl	1M HBr-4M HCl	2M HBr-4M HCl	3M HBr-4M HCl	4M HBr	1M HCl-3M HBr	2M HCl-2M HBr	3M HCl-1M HBr	4M HCl	NaCl 饱和 4M HCl
回收率 (%)	104	104	105	107	100	102	101	101	64.0	109

表 2 含成试样分析结果

试验号	汞浓度 (ppm)	干扰离子浓度 (ppm)	测得汞浓度 (ppm)
1	0.050		0.048
2	0.050	Cu ²⁺ , 0.05; Sn ⁴⁺ , 0.05; Bi ³⁺ , 0.05; Cr ³⁺ , 0.1	0.050
3	0.040	Cu ²⁺ , 0.05; Sn ⁴⁺ , 0.05; Bi ³⁺ , 0.05; Cr ³⁺ , 0.1	0.042
4	0.050	Fe ³⁺ , 50; Fe ²⁺ , 50	0.046
5	0.040	Cu ²⁺ , 0.05; Sn ⁴⁺ , 0.06; Bi ³⁺ , 0.06; Cr ³⁺ , 0.1	0.033

升亚铁氰化钾，按试样冲洗方法制成标准色阶。

三、条件试验方法

条件试验时环炉上操作和试样分析方法相同。巯基棉管富集回收率和洗脱曲线，是在 F732 冷原子吸收测汞仪上求得。

结果和讨论

一、显色条件选择

1. 混合冲洗显色剂选择

实验发现此混合冲洗显色剂的组成是：0.1M 醋酸中含有 5% 醋酸铵、0.5% 盐酸羟胺、0.15% α - α' -联吡啶。

2. 亚铁氰化钾用量和环炉温度

环炉上解蔽微克级汞，5 微升 0.04M 亚铁氰化钾即可。环炉温度在 102℃ 左右为好。

二、干扰离子试验

试验表明，采用本分析方法测定 0.03 微克汞，300 倍 Ni²⁺、Co²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Al³⁺、WO₄²⁻、MoO₄²⁻，250 倍 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、60 倍 VO₃⁻，30 倍 Be²⁺，10 倍 Cu²⁺、Sn⁴⁺、Sn²⁺，3 倍 CrO₄²⁻、Cr³⁺，大量 NO₃⁻、PO₄³⁻、P₂O₇⁴⁻、CO₃²⁻、SiO₃²⁻、NO₂⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻，柠檬酸根等均不干扰。

采用巯基棉在 pH 3 富集汞，可使汞满意

地和 CrO₄²⁻、Cr³⁺、Fe³⁺、Fe²⁺ 等分离。

三、方法灵敏度和环色阶范围

本方法可直接在环炉上检出 0.004 微克汞。环色阶从 0.01 微克-0.3 微克间非常鲜明。

四、巯基棉富集条件选择

1. 富集酸度

富集水样 pH 调至 3，可使各种价态无机汞、有机汞被巯基棉定量吸附。

2. 洗脱液和洗脱速度选择

为避免盐类在环圈堆集降低环色深度，我们选用 HBr-HCl 混合酸代替氯化钠饱和的盐酸体系作巯基棉吸附汞的洗脱液，试验结果如表 1。

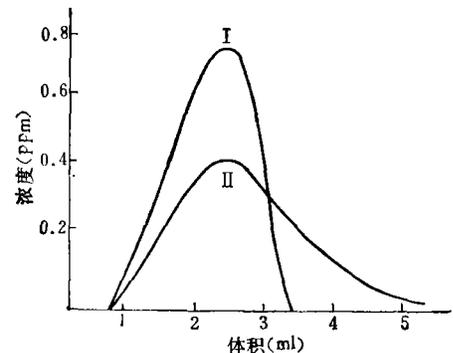


图 1 不同流速洗脱液洗脱曲线
(巯基棉管吸附 25 微克汞)

I 洗脱液流速每分 1 毫升，II 洗脱液流速每分 4 毫升。

从表 1 看出,混合酸中只要含有 0.5M 氢溴酸,就可将巯基棉吸附汞全部洗脱. 因氢溴酸易光解,采用 1M HBr-3M HCl 混合酸较为合适.

采用上述混合酸洗脱汞流速试验如图 1.

从图 1 看出,用 1M HBr-3M HCl 混酸 3.5 毫升,以每分 1 毫升流速,可将巯基棉管吸附的 25 微克汞全部洗脱. 实际操作选用 5 毫升混酸,流速每分 1 毫升.

五、合成水样分析

将干扰限量低的一些金属离子和不同量

汞加于含汞量不大于 0.001ppb 的自来水中作为人工含汞水样,按分析方法测定,结果如表 2.

由表 2 看出,测定结果和理论值非常一致.

参 考 文 献

- [1] Thabet, S. K., et al., *Anal. Chim. Acta*, **49**, 575, (1970).
- [2] 耿信笃, 刘树仁, 西北大学学报(自然科学版), **2**, 62, (1974).
- [3] Feigl, F. and Caldas, A., *Anal. Chim. Acta*, **13**, 526, (1955).
- [4] 俞穆清, 刘桂芹, 王书海, 环境科学, **5**, 46, (1979).

用土砖研究土壤重金属背景值及污染历史

喻保能 丁中元 陈厚民*

(湖北省黄石市环境保护研究所、监测站)

在缺乏环境历史资料的情况下,调查污染地区土壤重金属背景值、研究其污染历史及演变规律是较复杂和困难的. 我们对某铜冶炼厂引起的环境污染状况调查中,对不同年代修建的土砖房的土砖作了初步分析研究. 结果表明,它是确定土壤重金属背景值、研究土壤污染历史状况的一种途径. 对土壤环境标准制定、土壤环境质量评价及远景环境质量控制的研究也颇有帮助.

一、土砖样品的代表性和真实性

我国农村至今仍沿用土壤制土砖建房,这些土砖保持着当时土壤的重金属元素组成,基本上不再受以后的环境地球化学、环境生物地球化学及人类活动的影响,不再与环境发生重金属物质的交换. 因此,土砖中重金属含量甚为稳定,可看作曾记录了当地过去土壤环境的一些特点并被保存下来,有一定的代表性. 在保存过程中,虽也可受雨淋

烟熏的影响,但只是发生在土砖表层,而不会波及土砖内部. 为求证实,在重污染区内分别采集了 1949 年前建土砖房土砖表(距墙壁 0—2 毫米)、中(距壁 2—5 毫米)及内(距壁 5 毫米以上)层样品,测定重金属含量并作差异显著性检验. 结果(表 1)表明,室内土砖虽距今 80 余年,但各层土砖金属含量无显著差异 ($P > 0.05$). 而室外土砖由于长年风化和剥蚀,使外壁土砖凸凹不平,容易承接冶炼厂排出的含金属的尘粒,因此表层金属含量均比中、内层高,具有显著性差异,但中、内层金属含量无显著性差异,这证明内层金属含量是稳定的.

此外,在重污染区及对照区各选一地,采集相同时期的水田土及土砖样品,分析金属含量并作差异显著性检验,结果见表 2.

结果表明,水田土与土砖中金属含量无

* 本文承中国科学院地理研究所章申、王明远同志审阅并提出宝贵意见,特此致谢.