

参 考 文 献

- [1] Junk, G. A. et al., *J. Chromatogr.*, 99, 745 (1974).

- [2] Otson, R. and D. Williams, *Anal. Chem.*, 54 (6), 942(1982).
[3] Peters, T. L., *Anal. Chem.*, 51(2), 211(1980).
[4] Rhoades, J. W. et al., *J. Environ. Sci. Health*, A15(5), 467(1980).

微孔滤膜-巯基棉联用现场富集法测定水中总汞

王 起 超

(中国科学院长春地理研究所)

测定环境水样的总汞,特别是测定背景值或污染不严重的水体中的总汞,往往需要高倍数的前富集。随着环境化学研究的进展,越来越多的资料表明,水体中的汞,50—90%存在于悬浮物中^[1,2]。而萃取法、吸附法只能富集水溶态汞,若水样不经消解,无疑不能富集到全部的汞,测定结果将严重偏低^[3,4]。然而对1升至数升的大体积水样而言,富集前充分消解是困难的。这使现场富集方法受到限制。

本文根据几年来的工作,提出用悬浮态汞和水溶态汞的加和作为总汞的值。方法是:用微孔滤膜“富集”悬浮物,用巯基棉富集水溶态汞。这样就可以在现场进行大体积水样的前浓缩,而不必长途携带水样,避免了水样保存中器壁吸附和沾污的问题。特别重要的是,用这种方法测得的总汞值,包括了全部与悬浮物结合的汞及水溶态汞,提高了方法准确度,总汞测定结果与高锰酸钾消解法相一致,误差不超过10%,标加回收率86—108%,变异系数5.4—6.2%。本文对富集方法和解吸条件进行了探讨。

一、仪器和试剂

1. 仪器

- (1) 微孔滤膜过滤器 上海第十制药厂
(2) 真空泵

- (3) 脚踏式真空吸引器。

- (4) 微孔滤膜 0.45 μ , Φ 150mm, 上海第十制药厂。

- (5) 吸滤瓶 2000 毫升。

- (6) F732 型测汞仪。

2. 试剂

- (1) 巯基棉 按文献[5]制备,装柱量0.2克。

- (2) 汞标准溶液 称取 0.1354 克氯化汞,用5%硝酸-0.05%重铬酸钾溶液溶解,定容至100毫升,此为1.0毫克/毫升汞标准贮备液。临用前用5%硝酸-0.05%重铬酸钾逐级稀释。

- (3) 12% 盐酸羟胺-12% 氯化钠溶液。

- (4) 20% 氯化亚锡溶液(W/V) 含10%盐酸。

- (5) 5% 高锰酸钾溶液(W/V)加相当于高锰酸钾1%当量的草酸,煮沸,用玻砂漏斗过滤后备用。

- (6) 五氧化二钒分析纯。

- (7) 亚硝酸钠分析纯。

- (8) 溴化钾分析纯。

- (9) 硫酸、盐酸、硝酸优级纯。

二、操作步骤

分离富集装置如图1所示。水样用经硝酸处理的聚乙烯桶采集,将水样用盐酸和氢

氧化钠调至 pH 等于 4 后,取一定量混合均匀的水样放聚乙烯桶中,开动真空泵或脚踏式真空吸引器,调节真空度,使每个巯基棉柱的流量控制在 15—20 毫升/分。注意不时摇动水桶,避免悬浮物沉淀。水流尽后,取流经巯基棉的水,清洗水样桶,并使清洗水也通过滤膜和巯基棉管,收集全部悬浮物。将滤膜取下,用滤纸吸去水分,小心收藏。取下巯基棉管,吹出水分,放在小塑料瓶中保存。带回实验室后,用五氧化二钒法将悬浮物连同滤膜一起消解,测定悬浮态汞,将巯基棉合并后,用 3NHCl-5% KBr 3—4 毫升分数次洗脱,测定水溶态汞,由两者加和,计算出总汞。

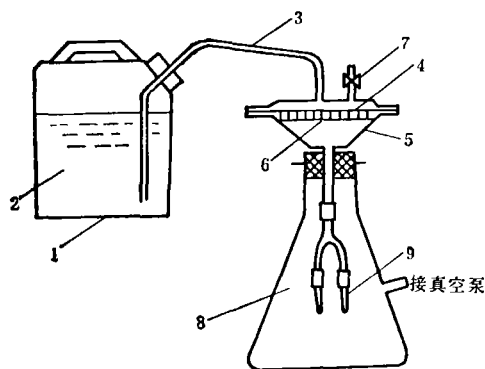


图 1 分离-富集装置示意图

1.水桶 2.水样 3.导管 4.微孔滤膜 5.过滤器
6.滤膜托 7.排气阀 8.抽滤瓶 9.巯基棉管

三、结果和讨论

1. 分离-富集的 pH 值选择

有的文献报道,微孔滤膜对汞的吸附性相当大。在测定总汞的同时,为不影响水溶态汞的测定,考察了滤膜对汞的吸附情况。用蒸馏水配制 5.0ppb, 0.5ppb, 0.1ppb 三种浓度的汞溶液,分别测定滤前、滤后溶液中及滤膜上汞的含量。实验表明, pH 为 1—7, 滤膜对汞基本上不吸附。但是 pH>5 时,观察到回收率降低, pH 为 6 时,降低 10—15%, pH 为 7 时,降低 20—30%。这一结果同不经滤膜直接用巯基棉吸附的结果一致,说明可能

是 pH 较高情况下,器壁吸附所致,而与滤膜无关。因此,在分离-富集之前,将水样 pH 值调到 4,可避免这部分损失。水样酸化到 pH 等于 4,悬浮态汞有轻微解离现象,可使水溶态汞产生约 10% 的正误差,若 pH<4,解离的汞增加,误差较大, pH 值等于 4 是适宜的。

2. 洗脱条件的选择

巯基棉吸附的汞,一般用氯化钠饱和的 6N 盐酸洗脱,酸度较高,不利于巯基棉的再生使用。本文根据溴离子能和汞离子形成难溶性溴化汞,在盐酸中加入溴化钾,发现可以明显降低洗脱酸度。实验表明:当溴化钾含量为 3% 时, 3N 盐酸可以定量洗脱 0.2 微克汞,而当溴化钾含量为 5% 时, 2N 盐酸即可将汞定量洗脱。

但是,溴离子含量过高时,对汞的测定产生干扰,导致回收率下降,见图 2。在 50 毫升还原瓶中,加入 3.5 毫升以上的 7% 溴化钾溶液,或 3.0 毫升 8% 溴化钾溶液,均能产生负干扰。若用 5% 溴化钾溶液,允许量为 5.5 毫升。故本文选用含 5% 溴化钾的 3N

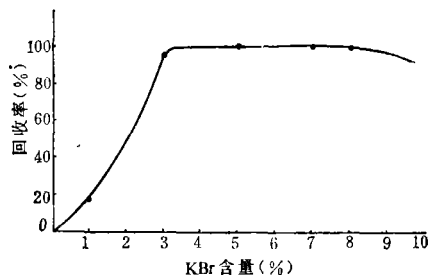


图 2 溴化钾含量对洗脱回收率的影响
洗脱液 3N HCl+KBr 体积 3ml

盐酸 3—4 毫升为洗脱液,既可定量洗脱,又不干扰测定。

3. 悬浮物的消解方法

我们曾试用五氧化二钒法和亚硝酸钠-硝酸-硫酸法消解悬浮物及滤膜,结果表明,这两种方法所得结果相近。五氧化二钒法略好于亚硝酸钠法。Φ150 毫米滤膜一般重 0.5—0.8 克,应适当增加五氧化二钒和硝酸用

表 1 水中总汞测定结果

水 样	体积 (L)	水溶态汞 (ppb)	悬浮态汞 (ppb)	ΣHg (ppb)	总汞* (ppb)	$\Sigma\text{Hg}/\text{总汞}$ (%)
哨 口	3	0.029	0.159	0.188	0.177	106
红 旗	3	0.035	0.276	0.311	0.334	93
五家站	3	0.013	0.107	0.120	0.113	106
诺敏河	2	0.015	0.045	0.060		
龙 泉	2	0.010	0.028	0.038		

* 高锰酸钾法测定

表 2 标加回收率

水样	汞含量 (ppb)	标 加 (ppb)	水溶态 (ppb)	悬浮态 (ppb)	ΣHg (ppb)	总汞* (ppb)	回收率 (%)	$\Sigma\text{Hg}/\text{总汞}$ (%)	变异系数** (%)
合成1 [#]	0.475	0.500	0.570	0.359	0.929	0.975	90	95.3	6.2
合成2 [#]	0.580	1.000	0.890	0.547	1.438	1.58	86	91	
合成3 [#]	0.275	0.150	0.169	0.269	0.438	0.425	108	103	5.4
天然水1 [#]	0.183	0.200	0.200	0.162	0.362	0.383	90	94	

* 高锰酸钾法测定值； ** 4次测定值。

量。

4. 滤膜的选用

本文用图 1 的装置, 使用 $\Phi 150$ 毫升的滤膜, 另有一种杯式过滤器, 配用 $\Phi 60$ 毫升滤膜。 $\Phi 60$ 毫升滤膜表面积小, 一般过滤 400 毫升水样后, 因膜孔堵塞, 流速急剧降低, 水样体积大于 500 毫升的, 以 $\Phi 150$ 毫升滤膜为宜, 用它过滤 3 升水样仍能保持一定流速。

5. 降低空白的方法

巯基棉在制备过程中, 带进一定的空白, 有时同一批巯基棉, 空白也不一致。在超痕量分析中, 这是不可忽视的一个问题。为此, 在使用前, 用 5% 溴化钾-3N 盐酸溶液 4 毫升淋洗装柱的巯基棉, 吹出淋洗液后, 用约 30 毫升蒸馏水冲洗数次, 使 pH 值大于 4,

然后使用, 可有效降低其空白, 消除空白的不均匀性。

6. 样品测定和回收率

用本文的方法测定了人工合成样品, 未受汞污染水样以及汞污染水样的总汞, 结果如表 1。各样品的 ΣHg 与总汞有良好的一致性。人工合成样品中, 为便于高锰酸钾法测定, 选用了受污染的轻质沉积物作为悬浮物。

参 考 文 献

- [1] Florence, T. M., *Talanta* **29**(5), 345(1982).
- [2] 彭安等, 环境化学, **2**(1), 33(1983).
- [3] 李保民, 环境污染与防治, **2**(1), 31(1984).
- [4] 八尾俊男等, 分析化学(日), **30**(11), 740(1981).
- [5] 刘桂琴等, 环境科学丛刊, **5**(6), 47(1984).

炼油废水中 COD 的快速测定

杨 凤 梧

(新疆独山子炼油厂环保监测站)

目前国内外测定 COD 普遍采用重铬酸钾氧化法。该法氧化能力强, 准确度高, 但费