

- [2] 雷幼导等,四川医学院学报,14(3) 263(1983).
[3] 谭乃敦等,环境科学与技术,3,7(1984).
[4] B. Saville, *Analyst*, 83(993), 670 (1958).

- [5] 邢其毅等,基础有机化学,下册,第703页,高等教育出版社,1984年.

天然水中无机汞和有机汞的测定

王 鹏 汪炳武

(中国科学院长春应用化学研究所)

汞是污染环境的主要有害元素之一.不同形态的汞对人及生物的毒害程度相差很大,甲基汞的毒性是无机汞的一百倍.由此可见,只用总汞的含量来评价环境中汞的危害是不适宜的.近年来,汞的形态分析已引起了人们的关注,许多人都致力于这方面的研究工作^[1-6].

本文结合水体汞污染的调查,研究了天然水中无机汞和有机汞分别测定的方法.我们提出在碱性条件下($\text{pH} > 8$),用 NaBH_4 还原测定无机汞,在酸性(硫酸或盐酸)介质中,用 $\text{NaBH}_4\text{-Cr(VI)}$ 测定总汞,差减后即得有机汞.

此方法所用仪器与实验装置简单,操作容易掌握,3—4分钟即可完成一个水样中无机汞或总汞的测定,而且具有较高的精密度和灵敏度.方法的检出限为0.05 ppb.对含2 ppb汞的水体分析结果,标准偏差为0.018 ppb,变异系数为0.9%.同时,我们还根据观察到的实验现象,对 Cr(VI) 与甲基汞的作用,进行了初步的讨论.

一、主要试剂与仪器装置

1. 标准无机汞贮备液 ($1\text{mgHg}^{2+}/\text{ml}$) 称取 0.1080 g HgO 于 100 ml 烧杯,用 $1 \times \frac{1}{2}$ mol/l 硫酸溶解,注入 100 ml 容量瓶,以 0.5 mol/l 硫酸稀释至刻度. 将此溶液以 0.5 mol/l 硫酸稀释配制 $0.1 \mu\text{gHg}^{2+}/\text{ml}$ 的操作

液。

2. 标准甲基汞贮备液 (相当于 $0.1\text{mgHg}/\text{ml}$) 称取 0.0125 g CH_3HgCl 于 100 ml 烧杯,加水溶解后,注入 100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度. 将此溶液以 0.05 mol/l 硫酸稀释配制相当于 $0.1 \mu\text{gHg}/\text{ml}$ 的甲基汞操作液.

3. 2×10^3 ppm Cr(VI) 酸性溶液 称 0.56 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 85 ml 水中,再加入 15 ml 浓盐酸,混匀.

4. NaBH_4 溶液 (1%) 在 100 ml 水中溶解 2 小粒氢氧化钠,再加 1 g NaBH_4 ,摇动使之溶解. 此溶液最好每天新配.

5. 酒石酸钾钠溶液 (40%)

6. 干燥管 将 1g 左右的无水硫酸钙粉末分散于脱脂棉内,装入玻璃管中. 每天换一次.

7. ZCG-A 型测汞仪 吉林市无线电器厂.

实验装置见图 1,各部分均用乳胶管相连接. 所用试剂均为优级纯或分析纯.

二、分析程序

无机汞的测定 取水样 50 ml 置锥形瓶内,加入 1 ml 40% 酒石酸钾钠溶液,开动磁力搅拌器. 再加 1 滴酚酞指示剂,以 1 mol/l 氢氧化钠溶液调至溶液刚变紫红,将测汞仪与其他部分相连接. 加 1 ml 1% NaBH_4 溶液于漏斗,并将它放入锥形瓶,立即关闭活塞.

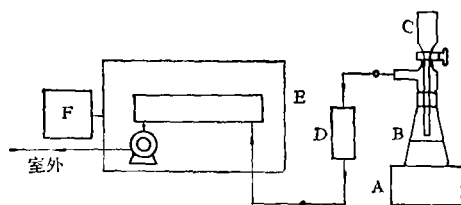


图1 实验装置

A——磁力搅拌器 B——100ml 锥形瓶(汞蒸气发生器) C——带两通塞的漏斗 D——干燥管
E——测汞仪 F——记录仪

搅拌器继续开动 3 分钟。打开活塞,通气,测量汞的峰高(流量计控制在表盘刻度 25 格)。测汞仪的操作见仪器说明书。

总汞的测定 取水样 50 ml 加到锥形瓶内,加入 1 ml 40% 酒石酸钾钠溶液和 1 ml Cr(VI) 酸性溶液,摇匀。再加 1.5 ml 1% NaBH₄ 溶液于漏斗中,并将它放入锥形瓶,迅速关上活塞。以下操作同无机汞的测定。总汞与无机汞之差即有机汞。

三、结果与讨论

1. 水中有机汞的转化

在室温中,我们试验了各种金属离子如 Cr(VI), Fe(III), Mn(VII), V(V), Mo(VI), Cu(II) 和 Ag(I) 在 NaBH₄ 存在下对甲基汞的转化作用,最后确定 Cr(VI) 可得到最佳的效果。同时我们还对有关条件作了进一步的试验。

(1) Cr(VI) 加入量的确定

在 50 ml 水中加入相当于 100 ng 汞的甲基汞, 1 ml 6 mol/l 盐酸, 再加不同量的 Cr(VI) 溶液,混匀。加入 1 ml 1% NaBH₄ 溶液,搅拌 3 分钟,进行汞的测定。

实验结果表明,当 Cr(VI) 溶液加入 0.5 ml 以后,吸收值可达最大,且出现平台。我们选用 1 ml Cr(VI) 的溶液。

(2) 不同种类的酸及酸度的影响

在 50 ml 水中加入含汞 100 ng 的甲基汞, 1 ml 6 mol/l 不同种类的酸, 0.5 ml Cr(VI) 溶

液, 1 ml 1% NaBH₄ 溶液,如前测定汞的吸收峰高。实验结果表明,在盐酸与硫酸介质中,汞的峰值较高。我们选用了盐酸,从酸量的实验中,6 mol/l 盐酸加入量从 0.1—1.0 ml 对甲基汞测定无明显影响,我们确定加 6 mol/l 盐酸 0.3 ml。为简化实验操作,将计算量的 6 mol/l 盐酸加到 Cr(VI) 溶液中,配成 Cr(VI) 的酸性溶液。

(3) NaBH₄ 溶液加入量的确定

按前述相同条件,改变 NaBH₄ 的加入量。实验结果表明,当 NaBH₄ 溶液 (1%) 增至 1 ml 以后,甲基汞的吸收值达到最大,且出现平台。我们选用 1.5 ml 1% NaBH₄ 溶液。

(4) 搅拌时间的影响

为了使水中甲基汞能与 Cr(VI) 及 NaBH₄ 充分接触,以利于将它还原成元素汞,搅拌时间起着较大的作用。按前述相同的实验条件,仅改变搅拌时间,以观察它对甲基汞测定的影响。结果表明,搅拌 2 分钟后,甲基汞的吸收即达最大值,且有一平台。我们确定搅拌时间为 3 分钟。

2. pH 对无机汞和有机汞还原的影响

我们分别对无机汞,甲基汞和苯基汞在不同的 pH 条件下进行了还原试验。从实验结果(图 2)看出, pH 的改变几乎不影响无机汞的还原效果,而有机汞(甲基汞和苯基汞)则在很宽的 pH 范围内没有汞的吸收。当加入一定量的 Cr(VI) 后,有机汞随 pH 的降低,汞吸收值逐渐提高。当 pH 接近 1 时,已与无机汞的吸收值相同。

根据上述实验结果,我们确定了在有机汞存在下测定无机汞的条件,即在 pH 8—9 (以酚酞为指示剂)以 NaBH₄ 还原测定无机汞,又在酸性介质中,加 Cr(VI) 和 NaBH₄ 测出总汞,两者之差为有机汞。

3. 水样体积变化对 Hg²⁺ 测定的影响

在一定的条件下元素态汞在气液相之间将保持一个平衡。因此,水样体积与容器内

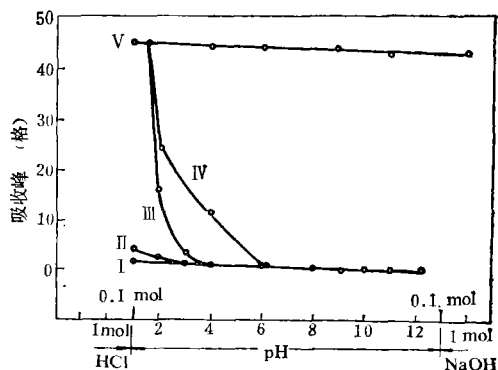
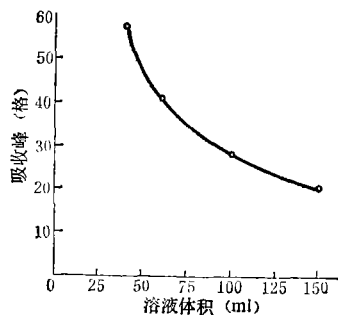


图 2 pH对无机汞和有机汞还原的影响

I——苯基汞 II——甲基汞 III——苄基汞+Cr(VI) IV——甲基汞+Cr(VI)
V——无机汞

图 3 水样体积变化对 Hg^{2+} 测定的影响

空间之比,对汞的吸收值将产生一定影响。从图 3 看出,水样体积变化对汞的测定影响较大。因此,在测定水中汞时,控制水样的体积是很重要的。如适当增加 $NaBH_4$ 量,此种影响有可能减少。

4. 共存离子影响

我们试验了水中可能存在的 15 种阴阳离子对无机汞及总汞测定的影响,每种离子加入量一般均超过它在天然水中的正常含量。实验结果证明,当 50 ml 水中含 Ca^{2+} 20 mg, Mg^{2+} 5 mg, Fe^{3+} 1 mg, Al^{3+} 100 mg, Cu^{2+} 10 μg , Pb^{2+} 5 μg , Zn^{2+} 5—50 μg , Cd^{2+} 0.5 μg , $Sc(VI)$ 1 μg , Ni^{2+} 10 μg , Ba^{2+} 14 μg , $As(III)$ 2—4 μg , SO_4^{2-} 40 mg, CO_3^{2-} 5—20 mg, PO_4^{3-} 10—20 mg 时,对汞的测定无明显干扰。但水中有较大量 Fe^{3+} 存在时,应加入 1 ml 40% 酒石酸钾钠溶液。

5. 水样分析

(1) 工作曲线绘制

分别吸取不同量汞的标准操作液于锥形瓶中,加水 50 ml,摇匀。将测汞仪与锥形瓶及干燥管相连接,再按前述无机汞或总汞的测定方法,测出不同量汞的峰高。

表 1 天然水中无机汞和有机汞的测定结果

水样	汞加入量* (μg)		汞回收量 (μg)			回收率(%)	
	无机汞	有机汞	无机汞	总汞	有机汞	无机汞	总汞
自来水	0.000	0.000	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	0.100	0.000	0.098	0.100	0.002	98	100
	0.000	0.100	未检出	0.100	0.100	未检出	100
	0.050	0.050	0.047	0.101	0.054	94	101
长春市 南湖水	0.000	0.000	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	0.100	0.000	0.100	0.100	0.000	100	100
	0.000	0.100	未检出	0.097	0.097	未检出	97
	0.050	0.050	0.051	0.102	0.051	102	102
地下水	0.000	0.000	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	0.100	0.000	0.098	0.100	0.002	98	100
	0.000	0.100	未检出	0.100	0.100	未检出	100
	0.050	0.050	0.048	0.101	0.053	96	101

* 无机汞——加入 $HgCl_2$, 有机汞——加入甲基汞。

根据仪器说明书,在仪器灵敏度 0.2, 0.6 和 1.0 档,应将测得峰高(格),按下式求得吸光度再绘制工作曲线。

$$A(\text{吸光度}) = 2.000 - \lg(100 - H)$$

对于 0.05 档,则可将峰高对汞量直接绘制曲线。在 0.05 档,汞量 0—50 ng/50 ml; 0.6 档,汞量 0—10 ng/ml 可得良好直线关系。

(2) 水中无机汞和总汞的测定

按照分析程序,我们分别测定了自来水,长春市南湖水和地下水中无机汞和有机汞,由于水样中汞含量均很低,因此加入了汞的标准溶液。分析结果见表 1。

(3) 方法的标准偏差,检出限和变异系数

通过对水中汞(2ppb)平行样的分析,计算出方法的标准偏差为 0.017 ppb,检出限为 0.05 ppb,变异系数为 0.9%。

6. Cr(VI)-NaBH₄ 对有机汞还原作用的分析

由于 Cr(VI) 在反应前后价态已发生变化(原 Cr(VI) 的黄色消失),所以 Cr(VI) 并未起一种催化剂的作用。Cr(VI) 是强氧化剂,有可能使甲基汞中 C—Hg 键断裂,产生了 Hg²⁺,但用常规的氯化锡法检测不出 Hg²⁺ 的存在。我们初步认为, Cr(VI) 可能与甲基汞作用,生成某种亚稳态的汞化合物,它不能被氯化锡还原,而能被还原能力很强的 NaBH₄ 还原成元素汞。

参 考 文 献

- [1] Magos, L., *Analyst*, **96**, 847(1971).
- [2] 镰田俊彦等,分析化学(日), **22**, 1481(1973).
- [3] 梅崎芳美等,分析化学(日), **20**, 173(1971).
- [4] 王金浩等,中国环境科学, **3**(2), 26(1983).
- [5] 水沼博司等,分析化学(日), **28**, 695(1979).
- [6] Toiffaletti, J. and Savory, J., *Anal. Chem.*, **47**, 2091(1975).

DPD 余氯比色器的研制

王少松 席云珍 丁志民

(武汉军区后勤部军事医学研究所)

余氯测定方法有十种之多,医院污水余氯测定,常用的有五种:即碘量法;碘量反滴定法;DPD 亚铁滴定法和比色法(DPD 即 N,N-二乙基-对苯二胺);甲士立丁法^[1-3]。

我们用碘量反滴定法,DPD 亚铁滴定法和 DPD 比色法测定医院污水余氯,其测定结果基本一致,经统计学处理(F¹测定)三种测定方法无显著性差异。我国目前暂定碘量反滴定法作为医院污水余氯测定的标准方法。但该法操作复杂,测定时间长,不适合现场快速测定。

本文根据 DPD 比色法原理,研制出一种

稳定的 DPD 永久色剂,试制出余氯比色器,并将原法中的液体缓冲剂、DPD 指示剂改成固体粉剂,增强了试剂的稳定性,易于携带,为医院污水、生活饮用水余氯测定提供了一种简便、快速、准确的现场测试工具。

一、DPD 永久色剂的研制与稳定性观察

DPD 永久色剂必须具备两个条件,一是要与标准色剂颜色基本一致,二是稳定性好。

1. DPD 永久色剂的制备

我们选用几种染料,按一定比例制成永久比色溶液,用 72 型分光光度计在波长