

海洋底质中汞的测定

中国科学院海洋研究所 张湘君 李云飞

汞污染环境, 早已引起人们的注意。汞进入海洋后, 因受吸附、凝聚、重力沉降等作用, 使底质中汞的含量远比水体中的高。底质中的汞, 由于各种因素影响, 有返回水体的可能, 造成二次污染。因此, 不论是研究海洋污染的程度、范围或是追索污染历史, 都有必要正确测定海洋底质中总汞的含量。

海洋底质中总汞的测定, 目前国内外普遍应用无火焰原子吸收分光光度法。在测定前, 样品必须作预处理。预处理的方法现在普遍应用的是湿消化法。这种方法主要就是用酸、氧化剂氧化样品中大部分的有机汞, 提取出其中的无机汞, 然后在消化液中加入 S_4^{++} , 将其中离子态汞还原为金属汞。金属汞在常温下有较高的蒸气压, 然后设法将汞蒸气导入吸收池中。汞蒸气吸收了发自汞灯的 2537 \AA 共振线, 其吸收值与汞的浓度成正比, 依此进行定量。

由于海洋底质中所含汞的复杂性, 因此必须选择一种合适的消化方法, 才能比较完全地氧化其中的有机汞, 并提取出其中的无机汞。据认为硫酸、硝酸、高锰酸钾和过硫酸钾消化能适合于多种底质类型, 特别是有机质含量高的底质。经我们初步比较, 选用了上述这种方法, 结合用冷原子吸收测定, 效果良好(见表2、表3)。

在采用冷原子吸收测定中, 汞蒸气导入吸收池的方式大体上可分三类:

1. 循环气路法 使汞蒸气在吸收池、空气泵和反应瓶这一密闭系统内循环。

2. 开路通气法 以一定流速的气体将汞蒸气带入吸收池。

3. 针管注射法 将试样和反应剂放在针管中振荡反应, 气液平衡后, 将气相部分注入吸收池。

以上三种方法各有其优点。其中针管注射

法可避免在循环回路上汞的损失及载气稀释而降低灵敏度。基于国产590型测汞仪具有吸收池大的特点, 采用注射法, 就需用大体积的注射器。注射器太大, 操作困难, 事实上也是难以满足的。因此, 我们改用水压法。

水压法是用储水器中一定量的水流入反应瓶中, 将反应瓶内气相部分的汞蒸气全部压入吸收池。我们用三角洗瓶作反应瓶, 用冲水柱作储水器; 用电磁搅拌器代替手振荡。(装置详见图1) 其优点是: 1. 所产生的汞蒸气不被载气稀释, 可全部压入吸收池中, 因而提高了此法的灵敏度。2. 用电磁搅拌器搅拌免去了手工振荡的麻烦, 而且也避免了因手工振荡轻、重、快、慢不一而对测定造成的影响。3. 可测定不同类型的样品, 对固体样品可根据样品中含汞量的多寡确定样品用量。

一、仪器装置及试剂

(一) 仪器装置

装置如图1所示。

(二) 试剂及标准溶液

1. 试剂

浓硝酸: A.R.

浓硫酸: A.R.

浓盐酸: A.R.

高锰酸钾 5% (W/V)

过硫酸钾 5% (W/V)

硫酸羟胺 6%-氯化钠 6% (W/V)

氯化亚锡溶液 20% (W/V), 溶于1:1盐酸中(此溶液每次临用前配制)。

2. 汞标准溶液

氯化汞标准储备液: 准确称取经干燥的

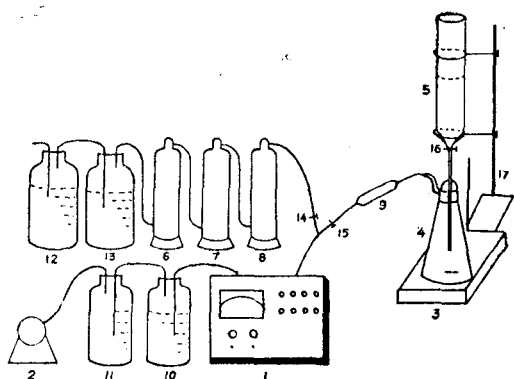


图1 水压法测汞装置示意图

1. 590型汞蒸气测量仪；
2. 抽气泵；
3. 电磁搅拌器；
4. 反应瓶（500毫升三角洗瓶改装）；
5. 储水器（冲水柱改装）；
6. 干燥塔（装无水氯化钙）；
7. 干燥塔（装硅胶）；
8. 干燥塔（装无水过氧酸镁）；
9. 干燥管（装无水过氧酸镁）；
10. 含汞废气吸收瓶（装高锰酸钾溶液）；
11. 缓冲瓶；
12. 洗气瓶（装高锰酸钾溶液）；
13. 洗气瓶（装蒸馏水）；
- 14、15、16. 为止水夹；
17. 铁架。

1.354克氯化汞（ HgCl_2 ）溶于5%硝酸中，定容到一升，此溶液含汞为1毫克/毫升。

氯化汞一次稀释标准液：取氯化汞标准储备液1毫升，用5%硝酸、0.01% $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液稀释到100毫升容量瓶中，此溶液含汞10微克/毫升。

氯化汞二次稀释标准液：取氯化汞一次稀释标准液1毫升，用5%硝酸及0.01% $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液稀释到100毫升容量瓶中，此溶液含汞0.1微克/毫升。

醋酸苯汞标准储备液：准确称41.9毫克醋酸苯汞，溶于250毫升1N醋酸中，此溶液含汞100微克/毫升。

醋酸苯汞稀释标准液：临用前用以上醋酸苯汞标准储备液1毫升，用1N醋酸稀释到1升，此溶液含汞0.1微克/毫升。

二、测定方法

(一) 标准曲线的绘制

先打开仪器预热、稳定，打开抽气泵抽气，将吸收池中换上干燥清洁的空气，在储水器中装上正好足够排挤反应瓶内气相部分的汞蒸气的水量，夹紧通向吸收池的止水夹（15）。

将100毫升6%硫酸和3%硝酸的混合稀酸溶液倒入反应瓶中作底液，分别吸取不同量含汞浓度为0.1微克/毫升的标准 HgCl_2 溶液，加入3毫升20%氯化亚锡溶液，立即盖上反应瓶盖，放在电磁搅拌器上搅拌三分钟，关上抽气泵，夹紧通向抽气口的止水夹（14），接着立即打开汞蒸气通向吸收池的止水夹（15）及储水器的止水夹（16），储水器中预先贮备好的

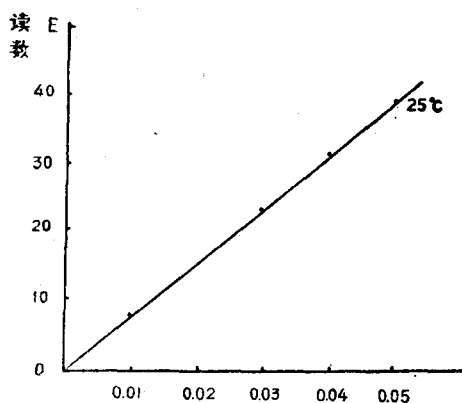


图2 50档汞标准曲线

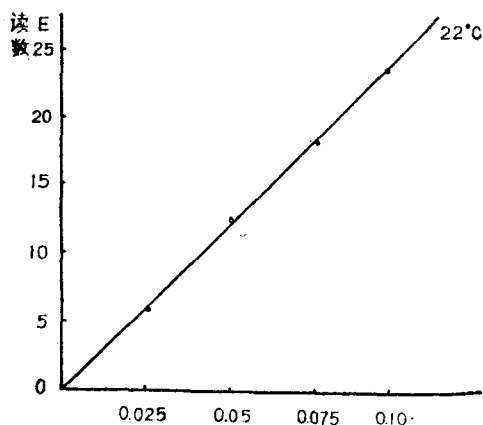


图3 200档汞标准曲线

一定量的水就徐徐流入反应瓶中，将反应瓶中气相部分的汞蒸气全部挤压入吸收池。记下仪器的读数，扣除空白值，用读数对浓度作标准曲线（见图2、图3）。

（二）样品的消化和测定

1. 样品的消化

将一部分在60℃下烘干的已知重量的底质样品（样品量可根据底质中含汞量不同确定多寡，海洋底质一般可采用0.5—5克），放在50毫升三角烧瓶中，加10毫升硫酸与硝酸（2:1）的混合液，混合均匀，放在60℃水浴上消化两小时，然后从水浴上移下，冷却到室温，一面搅拌一面加15毫升5%高锰酸钾溶液，若在15分钟内紫色褪尽，则增加高锰酸钾溶液用量，要保持紫色不褪。接着加2毫升5%过硫酸钾溶液，保证有机汞的完全氧化，然后静止过夜。在做试样的同时做试剂空白。

2. 样品的测定

将消化液转移到反应瓶中，在消化液中滴加6%硫酸羟胺—6%氯化钠溶液，边加边搅拌，直至MnO₂消失为止。然后用蒸馏水定容到100毫升。加氯化亚锡溶液3毫升，其余测定步骤如标准溶液，记下仪器读数，扣除空白值，在标准曲线上查得汞含量。

3. 样品的计算

$$\text{底质中汞含量 (微克/克)} = \frac{m}{W}$$

m 为标准曲线上查得的汞含量（微克）

W 为所用底质样品的重量（克）

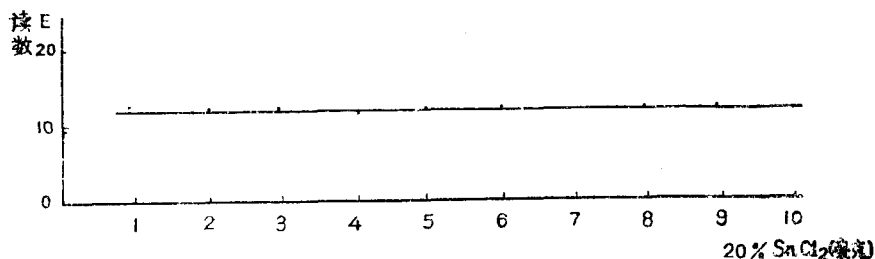


图5 氯化亚锡试验

三、条件试验

1. 搅拌时间的影响

用100毫升6%硫酸和3%硝酸的混合稀酸作底液，加含汞浓度为0.1微克/毫升标准氯化汞溶液1毫升，加3毫升20%氯化亚锡溶液，用电磁搅拌器搅拌，改变搅拌时间，研究其对测定的影响。实验表明：搅拌2分钟以上，气液相即达平衡，吸收值基本稳定（见图4）。因此我们实验采用搅拌3分钟。

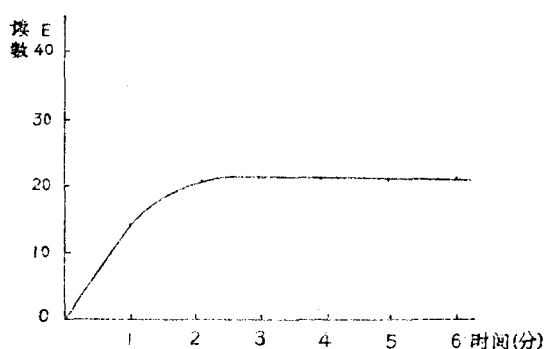


图4 搅拌时间试验

2. 氯化亚锡用量对测定结果的影响

按上同样操作，搅拌时间定为3分钟，改变氯化亚锡用量，研究其对测定结果的影响。实验表明：用20%氯化亚锡0.5毫升—10毫升，吸收值基本稳定，对结果无影响（见图5）。我们实验采用3毫升。

3. 水的流速对测定结果的影响

因为水压法是用储水器中的水流入反应瓶，将反应瓶中气相部分的汞蒸气挤压入吸收池，因此，水流的速度是会影响测定结果的。

实验表明，用15—20秒时间将反应瓶中400毫升左右气相部分的汞蒸气挤压入吸收池的流速是合适的。若流速太慢，吸收值就会下降。这可能因时间过长，汞蒸气通

过出口扩散或被空气中过氧化物产生的氧氧化所致。

四、灵敏度、精密 度与回收率

灵敏度 由于反应瓶中被还原出来并从液体中逸出的汞蒸气量与反应时的温度密切相关，在含汞量相同的情况下，温度高时测定值比温度低时测定值大。本方法的灵敏度按工作曲线(200档22°C测, 50档25°C测), 取样2克, 200档时的灵敏度为0.001微克/克, 50档时灵敏度为0.0003微克/克; 液体样200档时灵敏度为

0.02微克/升, 50档时灵敏度为0.006微克/升。

精密 用含汞0.1微克的溶液, 在三种不同温度下测定, 都重复试验6次, 测得其相对标准偏差为1.5—2.01% (见表2)。海洋底质样品, 经用硝酸、硫酸、高锰酸钾和过硫酸钾消化处理, 消化液用氯化亚锡还原, 用水压法将反应瓶中汞蒸气导入吸收池测定, 三个样品分别这样重复做4—6次, 测得其相对标准偏差为2.57—4.89% (见表2)。

回收率 在海洋底质样品中分别加入氯化汞和醋酸苯汞及两者都加, 测定其回收率, 所测得回收率在92.2—109.8%之间(见表3)。

表1 精密

样品	测定次数 仪器 读数	测定次数						标准 偏差	相对 偏差 (%)	室温 (°C)
		1	2	3	4	5	6			
含0.1微克汞溶液		25.0	25.0	24.0	24.0	25.0	24.5	0.44	1.94	28
"		23.0	22.0	22.2	23.0	22.8	22.3	0.49	2.01	25
"		17.5	17.0	17.0	17.0	17.0	17.5	0.258	1.50	14

表2 测定海洋底质中汞含量精密

底质 样站号	测定次数 测得汞 (微克/克)	测定次数						标准偏差	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
F		0.022	0.022	0.023	0.023			0.00058	2.57
G		0.041	0.042	0.037	0.040	0.039	0.041	0.0018	4.52
H		0.043	0.045	0.040	0.042			0.00208	4.89

表3 回收率

底质 样号	样品中 含汞量 (微克/克)	加入汞(微克)			回 收									
		氯化汞	醋酸苯汞	总 量	第一次		第二次		第三次		第四次		第五次	
					回收量 (微克)	回收率 (%)	回收量 (微克)	回收率 (%)	回收量 (微克)	回收率 (%)	回收量 (微克)	回收率 (%)	回收量 (微克)	回收率 (%)
F	0.023	0.06	0.05	0.110	0.102	92.7	0.113	102.7	0.102	92.7	0.109	99.1	0.111	100.9
H	0.043	—	0.051	0.051	0.051	100.0	0.056	109.8	0.056	109.8				
J	0.059	0.051	—	0.051	0.051	100.0	0.056	109.8	0.054	105.9	0.047	92.2	0.047	92.2

五、注意事项

1. 水蒸气对汞测定干扰很大，因此导入吸收池的汞蒸气必须先通过干燥管或冰浴冷凝器，排除水蒸气的干扰，否则影响测定。

2. 在测定前必须连续抽气，只有这样，指针才能稳定在零位，一旦停止抽气，就得立即进行测定。倘若见指针回到零位就停止抽气，则指针又会重新上升，若在此基础上调零进行测定，就会影响结果。至于指针回零后，为什么停止抽气指针又会重新上升？是否由于吸附在吸收池壁上的汞重新释放所致，这问题值得进一步探讨。

3. 含汞溶液用氯化亚锡还原后，从溶液中逸出汞蒸气的量与反应时温度密切相关，若溶液中含汞浓度相同，其它测定条件都一致，则温度高时测得的读数大，温度低时测得的读数小。因此测定时，室内温差不能太大，每次测定必须同时做标准曲线。

4. 干燥管中的干燥剂一定要保持干燥，

一旦潮湿，就得立即调换；干燥剂不要装得过于紧密，以免影响气体流通。

5. 玻璃器皿对溶液中的微量汞有吸附作用，因此在玻璃器皿中要首先加入稀酸溶液，然后再加入微量汞溶液。所用过的玻璃器皿要用1:3硝酸浸泡洗净。

6. 一般的橡皮（橡皮塞、橡皮管）含汞都很高，因此实验装置中尽可能使汞不与橡皮直接接触。

参考文献

- [1] W.R.Hatch and W.L.Ott, Anal. Chem. 40, (1968), 2085.
- [2] M.P.Staintan, Anal. Chem.43, (1971), 625—627.
- [3] I.K.Iskandar, J. K. Syers, L. W. Jacobs D.R.Keeney and J. T. Gilmeur, Analyst 97, (1972), 388—393.
- [4] Haig Agemian And A.S.Y.Chau, Analytica Chimica Acta. Vol.75, №2, (1975), 297—304.
- [5] J. A. Pichard and J. T. Mart'in, J.Sci. Ed. Agric, 14, (1963), 706.
- [6] P.C.Head and R.A.Nicholson, Analyst, (London)98, (1973), 53.

（上接第59页）

2. 由于海洋气象仪器的特殊工作环境，该系统全部元件可选用低速、低功耗元件，故成本低，工作稳定可靠。低速 PMOS 和 CMOS 都是理想元件。我们以低速 CMOS 制作样机，工作效果较为理想。

3. 由于元件集成度不高，系统尚较繁杂。但随着元件集成度的提高，系统进一步缩减当指日可待。

4. 本系统可进行功能扩充，可使计数器 B 在两分钟内直接接受传感器输出脉冲，两分钟结束时 B

之内容即为平均风速、平均流速等等。一般说来，凡须进行 f-D 转换（频率—数字转换）之一切传感器，皆可接入本系统，此处仅须注意适当的比例因子（即信号的适当分频，就平均风速而言，需 16 分频），控制极为简单。

