

# 常温还原吹气预浓缩冷原子吸收法 测定海水及天然水中痕量汞\*

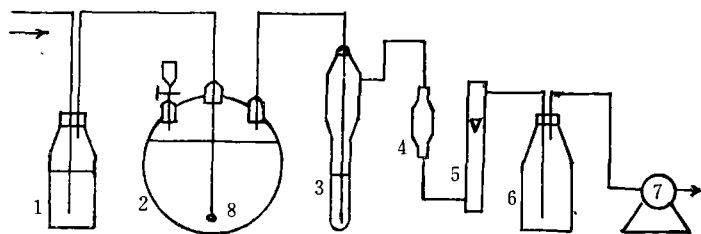
潜璇英 周家义 李继亮 姚云玲 邱礼生

(山东海洋学院海洋化学系)

由于汞对人体有很大的毒害,环境汞污染问题已引起人们的极大注意。近几年来,对海水中汞的有关研究已进行了大量工作,已报道过的海水中汞的浓度为0.5—364毫微克/升<sup>[1-7]</sup>。为了准确地测定不同海域海水中汞含量的自然背景值以及评价在不同的海区是否受到汞污染,对海水中汞的检测方法要求具有很高的灵敏度和低的检出限。虽然汞的冷蒸气原子吸收测定法具有较高的灵敏度,但用于直接测定海水中汞的自然背景值,灵敏度也还不够,需要采用预浓缩步骤。目前已有的预浓缩方法有:双硫脲-氯仿萃取法<sup>[6,8]</sup>、硫化物共沉淀浮选法<sup>[11]</sup>、汞齐法<sup>[9]</sup>及还原吹气冷捕集法和高锰酸钾吸收法<sup>[4,10,12,13]</sup>等,其中以还原吹气高锰酸钾吸收法比较简便,检出限也较低。G. Topping<sup>[4]</sup>等报道用还原吹气高锰酸钾吸收法测定海水中的汞,在常温下吹气时间为5小时,如要节省时间又能定量回收汞,则必须将海水样品加热到80℃,并要提高吹气流量。用4升海水最低检出限为2毫微克/升。其他报道较简单,缺乏能以评价方法的实验结果。根据我国海洋污染调查及研究的需要,考虑到常温吹气5小时费时太长,加温到80℃,在预富集装置以及操作手续和时间上都增加不少麻烦,使这一方法的推广使用受到限制。为简化装置和操作,以便在船上直接富集,我们改进了吹气装置,提高了吹气效率,在室温下还原吹气预浓缩,吹气半小时即可定量回收,大大节省了时间,同时对还原吹气富集的有关参数、方法的适用浓度范围以及相应的回收率、精密度进行了详细的试验,并减少了水样体积,采用一升海水,最低检出限为2毫微克/升。

## 装置与步骤

### (一) 仪器及装置



1. 硫酸-高锰酸钾吸收瓶; 2. 一升三口瓶; 3. 大包氏吸收管; 4. 氯化钙干燥管; 5. 转子流量计; 6. 缓冲瓶; 7. 抽气泵; 8. 多孔球状吹气管(吹气管末端吹制成直径为2厘米的小球,小球四周沿水平方向和球的下部打上20个左右直径为1毫米的小孔,使空气分散吹出时形成许多气泡)。

图1 常温还原吹气预浓缩装置示意图

\* 本文承赫崇本教授审阅初稿并提出宝贵意见,谨致谢忱。

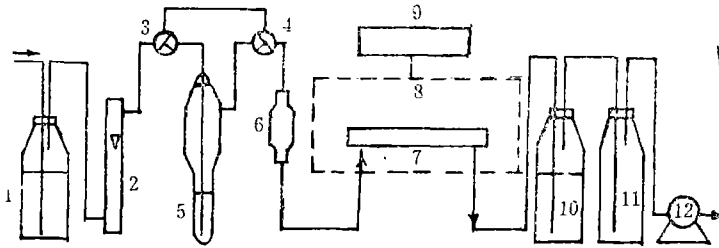


图 2 开路抽气测汞装置示意图

1. 硫酸-高锰酸钾吸收瓶； 2. 转子流量计； 3.4.三通活塞； 5. 大包氏吸收管；  
6. 脱脂棉干燥管； 7. 吸收池； 8. 590 汞蒸气测量仪； 9. 电源稳压器； 10.  
硫酸-高锰酸钾吸收瓶； 11. 缓冲瓶； 12. 抽气泵。

## (二) 试剂及标准液

1:1 硫酸溶液 (一级)

5% (W/V) 高锰酸钾溶液 (一级)

20% (W/V) 氯化锡溶液(二级): 用 10% 硫酸溶液配制, 用时新配。

汞吸收液: 取 1:1 硫酸 10 毫升, 5% 高锰酸钾溶液 10 毫升, 加无离子水至 100 毫升。

20% (W/V) 硫酸羟胺溶液 (二级或三级)

汞标准贮备液: 称取 0.1354 克干燥过的氯化高汞 (二级), 溶于 5% 硝酸溶液, 加入 1% 重铬酸钾溶液 1 毫升, 用 5% 硝酸稀释至 100 毫升。此液含汞 1000 微克/毫升, 置冰箱中保存, 可稳定数月。

10 微克/毫升汞标准溶液: 取汞标准贮备液 1 毫升加 1% 重铬酸钾溶液 1 毫升, 用 5% 硝酸溶液稀释至 100 毫升。

0.1 微克/毫升汞标准溶液: 取 10 微克/毫升汞标准溶液 1 毫升, 加 1% 重铬酸钾溶液 1 毫升, 用 5% 硝酸溶液稀释至 100 毫升。

全部溶液用重蒸馏无离子水配制。氯化亚锡溶液用时新配, 并吹气除汞。全部玻璃器皿除使用时外, 都浸泡于 1:1 硝酸溶液中。

## (三) 实验步骤

取 1 升消化或未经消化过的海水样品注入三口瓶中, 加入 5 毫升 20% 氯化亚锡溶液, 使水样中的汞 (II) 离子还原为原子态汞, 用一定流速的空气将汞蒸气吹出, 用 10 毫升汞吸收液吸收。吹气半小时后, 用硫酸羟胺还原吸收液中剩余的高锰酸钾, 加无离子水至总体积为 25 毫升, 再用 20% 氯化亚锡 3 毫升还原汞 (II) 为原子态汞, 在 2537 Å 下, 用 590 测汞仪以开路抽气法进行汞的冷原子吸收测定。灵敏度选择用 50 档或 200 档, 浓缩因子为 40 倍。

无机汞测定时, 在三口瓶中先加入 1:1 硫酸 25 毫升, 再加入现场采集的海水一升, 立即还原吹气预浓缩。总汞测定水样用硬质玻璃瓶采集, 在样品瓶中先加入 1:1 硫酸 25 毫

升和 5% 高锰酸钾 2.5 毫升作为保存剂和消化试剂, 再加入一升海水, 在室温下放置 24 小时后, 进行还原吹气预浓缩。

#### (四) 工作曲线

海水含汞量  $\geq 20$  毫微克/升时, 工作曲线用 200 档(图 3), 海水含汞量为 2—20 毫微克/升时, 工作曲线用 50 档(图 4)。

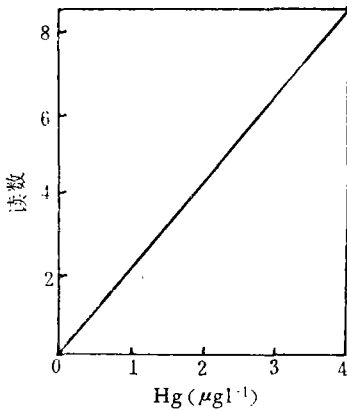


图 3 590 测汞仪工作曲线(200 档)

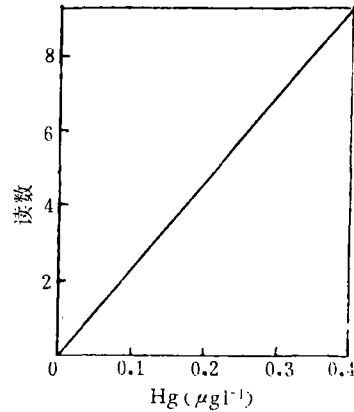


图 4 590 测汞仪工作曲线(50 档)

由于 590 汞蒸气测量仪灵敏度很高, 受环境温度和湿度的影响较大, 测定时汞吹出率也受环境温度影响所以样品测定必须与工作曲线绘制同时进行。

## 实 验 结 果

### (一) 流速对吹出率和吸收率的影响

首先在 70°C 下进行预浓缩试验, 探讨吹气流速对吹出率及吸收率的影响。

一升无离子水中加入 0.1 微克汞(II), 在 70°C 下用单孔吹气管吹气 30 分钟, 在 600—1600 毫升/分流速下, 均能完全回收。用同样方法测出无离子水中含汞量, 减去本底值计算回收率(如表 1)。

表 1 流速对回收率的影响  
(70°C, 0.1 $\mu$ gHg/l, 吹气 30 分钟)

| 流速 (ml/min)               | 600 | 1000 | 1200 | 1600 |
|---------------------------|-----|------|------|------|
| 回收率% (HgCl <sub>2</sub> ) | 105 | 97   | 90.5 | 102  |

串联二支吸收管, 实验证明一支吸收管即可完全吸收。

## (二) 常温吹气预浓缩试验

为了缩短富集时间和简化装置, 便于船上和陆上实验室操作并适应于大量样品测定, 我们改用了多孔玻璃小球吹气装置, 大大提高了吹气效率, 在室温下还原吹气预浓缩, 进行了以下试验。

### 1. 吹气时间对吹出率的影响

取一升无离子水加标准汞(II) 0.1 微克, 试验温度从 10.8—12.8℃, 在不同流速下检查完全吹出时间。实验证明: 吹气流速为 600—2000 毫升/分, 20 分钟以内都可把汞全部吹出。我们选定吹气时间为 30 分钟。

### 2. 吸收率试验

一升无离子水加标准汞(II) 0.1 微克, 取流速 1000 毫升/分, 吹气 30 分钟, 串联二支吸收管, 吸收结果列于表 2。

表 2 吸收率试验结果  
(9℃, 吹气 30 分钟, 流速 1000 ml/min)

| 样 品                               | 无 离 子 水 | 无离子水 + 0.1 μgHg |
|-----------------------------------|---------|-----------------|
| 第一支管, Hg 浓度 (μg l <sup>-1</sup> ) | 0.021   | 0.121           |
| 第二支管, Hg 浓度 (μg l <sup>-1</sup> ) | 0       | 0               |

表列数据表明: 第二支吸收管已检查不出汞, 一支吸收管即可完全吸收。

### 3. 无离子水中含汞量测定与回收率试验

一升无离子水中加入 0.1 微克汞(II), 在流速 1000 毫升/分下吹气 30 分钟, 基本上能定量回收。8—9℃、15℃ 回收率为 78—105% (见表 3)。

表 3 无离子水室温吹气回收率  
(一升无离子水加 0.1 μgHg, 流速 1000 ml/min, 吹气 30 分钟)

| 样 号 | 试 验 号 | 吹气温度<br>℃ | 无离子水含汞量*<br>(μg/l) | 加入汞标准量<br>(μg) | 测 得 值<br>(μg/l) | 回 收 率<br>(%) |
|-----|-------|-----------|--------------------|----------------|-----------------|--------------|
| A   | 1     | 9         | 0.024              | 0.10           | 0.118           | 94           |
|     | 2     | 9         | 0.024              | 0.10           | 0.113           | 89           |
|     | 3     | 9         | 0.024              | 0.10           | 0.128           | 104          |
| B   | 1     | 9         | 0.018              | 0.10           | 0.100           | 83           |
|     | 2     | 9         | 0.018              | 0.10           | 0.098           | 80           |
|     | 3     | 9         | 0.018              | 0.10           | 0.104           | 86           |
|     | 4     | 9         | 0.018              | 0.10           | 0.116           | 98           |
|     | 5     | 9         | 0.018              | 0.10           | 0.096           | 78           |
| C   | 1     | 15        | 0.021              | 0.10           | 0.125           | 105          |
|     | 2     | 15        | 0.021              | 0.10           | 0.115           | 94           |
|     | 3     | 15        | 0.021              | 0.10           | 0.124           | 103          |
| D   | 1     | 15        | 0.019              | 0.10           | 0.104           | 84           |
|     | 2     | 15        | 0.019              | 0.10           | 0.097           | 78           |
|     | 3     | 15        | 0.019              | 0.10           | 0.107           | 88           |

\* 系多次测定平均值。

#### 4. 海水含汞量测定与回收率

为了检验此方法用于海水测定的回收率,取一升海水,分别加入 0.01 微克和 0.05 微克无机汞(氯化汞),不经消化和经消化处理,按上述方法测定其汞含量,扣除本底,求其回收率,结果见表 4 及表 5。

表 4 海水中无机汞测定回收率  
(18°C, 流速 1600 ml/min)

| 水 样 | 试 验 号 | 海水含无机汞量*<br>( $\mu\text{g/l}$ ) | 加入标准汞<br>( $\mu\text{g}$ ) | 测 定 值<br>( $\mu\text{g/l}$ ) | 回 收 率<br>(%) |
|-----|-------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------|
| C   | 1     | 0.005                           | 0.01                       | 0.019                        | 140          |
|     | 2     | 0.005                           | 0.01                       | 0.014                        | 90           |
|     | 3     | 0.005                           | 0.01                       | 0.016                        | 110          |
|     | 4     | 0.005                           | 0.01                       | 0.017                        | 120          |
|     | 5     | 0.005                           | 0.01                       | 0.015                        | 100          |
|     | 6     | 0.005                           | 0.01                       | 0.012                        | 70           |

\* 多次测定平均值

表 5 海水中总汞测定回收率  
(18°C, 流速 1600 ml/min)

| 水 样 | 试 验 号 | 海水含总汞量*<br>( $\mu\text{g/l}$ ) | 加入标准汞<br>( $\mu\text{g}$ ) | 测 定 值<br>( $\mu\text{g/l}$ ) | 回 收 率<br>(%) |
|-----|-------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------|
| C   | 1     | 0.035                          | 0.05                       | 0.078                        | 86           |
|     | 2     | 0.035                          | 0.05                       | 0.084                        | 98           |
|     | 3     | 0.035                          | 0.05                       | 0.086                        | 105          |
|     | 4     | 0.035                          | 0.05                       | 0.090                        | 110          |
|     | 5     | 0.035                          | 0.05                       | 0.090                        | 110          |
|     | 6     | 0.035                          | 0.05                       | 0.094                        | 118          |

\* 多次测定平均值

#### 5. 海水含汞量测定精密度

取一升未经消化或消化过的海水,在室温下,以 1600 毫升/分的流速进行还原吹气预浓缩,测定结果列于表 6。

表 6 海水含汞量测定精密度  
(流速 1600 ml/min, 吹气 30 分钟)

| 水 样 | 吹气<br>温度 | 测定值<br>$\mu\text{g/l}$ | 试<br>验<br>号 | 测定值   |       |       |       |       |       |       |        | 平均<br>值 | 标准<br>偏差                  | 相对标<br>准偏差 | 备 注 |
|-----|----------|------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------------------------|------------|-----|
|     |          |                        |             | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8      |         |                           |            |     |
| a   | 19.5°C   | 0.005                  | 0.007       | 0.005 | 0.009 | 0.005 | 0.005 | 0.007 | 0.009 | 0.007 | 0.0013 | 18.6%   | 无机汞                       |            |     |
| a   | 10.5°C   | 0.008                  | 0.007       | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.004 | —     | —     | 0.007 | 0.0015 | 21.4%   | 无机汞                       |            |     |
| b   | 16.5°C   | 0.012                  | 0.016       | 0.017 | 0.015 | 0.013 | 0.013 | 0.019 | 0.016 | 0.015 | 0.0024 | 16%     | 无机汞                       |            |     |
| a   | 20.2°C   | 0.095                  | 0.097       | 0.094 | 0.100 | 0.100 | 0.118 | —     | —     | 0.100 | 0.0089 | 8.9%    | 总汞                        |            |     |
| a+  | 20.2°C   | 0.158                  | 0.163       | 0.164 | 0.155 | 0.175 | 0.170 | —     | —     | 0.164 | 0.0074 | 4.5%    | 总汞 + 0.05 $\mu\text{gHg}$ |            |     |
| c   | 18.0°C   | 0.032                  | 0.030       | 0.038 | 0.036 | 0.038 | 0.038 | —     | —     | 0.035 | 0.0035 | 10%     | 总汞                        |            |     |
| c   | 18.0°C   | 0.004                  | 0.005       | 0.005 | 0.006 | 0.005 | 0.005 | —     | —     | 0.005 | 0.0006 | 12%     | 无机汞                       |            |     |

a——南海海水 b——标准海水 c——黄海沿岸海水

## 6. 海水中无机汞与总汞的测定

取黄海沿岸某地海水同一份水样, 未消化或消化后分别测定无机汞和总汞, 结果列于表 7。

表 7 海水中无机汞与总汞测定结果

(18°C, 流速 1600 ml/min, 吹气 30 分钟)

| 试 验 号                     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 平 均   |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 无机汞含量 ( $\mu\text{g/l}$ ) | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |
| 总汞含量 ( $\mu\text{g/l}$ )  | 0.031 | 0.029 | 0.037 | 0.035 | 0.037 | 0.037 | 0.034 |

## 讨 论

1. 吹气管末端空气出口处采用多孔及球状装置, 使空气四面分散吹出, 充分与溶液接触, 从而提高了吹气效率。此装置经实验证实, 在 8—20°C 的室温下, 在空气流速为 600—1600 毫升/分范围内, 吹气 30 分钟, 海水含汞量从 5 毫微克/升—164 毫微克/升, 基本上都能定量回收, 精密度也较好。还原吹气预浓缩, 结合冷蒸气原子吸收 590 测汞仪测定, 海水含汞量为 5—10 毫微克/升时, 相对标准偏差为 18—22%; 含汞量为 15 毫微克/升时, 相对标准偏差为 16%; 含汞量为 35—164 毫微克/升时, 相对标准偏差为 5—10%。

2. 方法检出限决定于测量仪器的信噪比、水样体积(浓缩因子)和试剂空白。我们对所用全部试剂进行了空白值测定, 确定高锰酸钾及氯化亚锡中含汞量较高。在采用一升海水, 测定体积 25 毫升, 浓缩因子为 40 时, 用 590 测汞仪测定汞的最低检出限为 2 毫微克/升。如水样体积加大, 检出限还可进一步降低。

3. 本文介绍的方法, 由于是在常温下操作, 因而省去了加温和控温装置、节省了劳力, 并缩短了分析时间, 从而使这一方法既可用于岸上实验室也适合于船上处理水样。采用此方法可成功地测定近岸海水和大洋水中汞的自然背景值及汞在海洋中的时、空分布变化。

4. 用本文方法结合消化和未经消化海水样品, 可分别测定海水中无机汞和总汞含量。我们测定出黄海某地沿岸海水中无机汞含量为 5 毫微克/升; 总汞含量为 34 毫微克/升。这一结果与报道的沿岸海水中无机汞与总汞的比例基本一致<sup>[14,15]</sup>

5. 除海水外, 本法也适用于其他天然水以及为研究汞的迁移、变化规律所需要的毫克/升级的其他水溶液。

## 参 考 文 献

- [1] Gardner, D., 1975. *Mar. Pollut. Bull.* 6: 43—46.
- [2] Fitzgerald, W. F. and W. B. Lyons, 1975. *Limnology and Oceanography* 20(3): 468—471.
- [3] Weiss, H. V. et al, 1972. *Environ. Sci. Technol.* 6: 644—645.
- [4] Topping, G. and J. M. Pirie, 1972. *Anal. Chim. Acta.* 62: 200—203.
- [5] Carr, R. A., J. B. Hoover and P. E. Wilkniss, 1972. *Deep Sea Res.* 19: 747—752.
- [6] Chester, R., D. Gardner, J. P. Riley, and J. Stoner, 1973. *Mar. Pollut. Bull.* 4: 28—29.
- [7] Olafsson, J., 1974. *Anal. Chim. Acta.* 68: 207—211.
- [8] Gardner, D. and J. P. Riley, 1973. *Nature* 241: 526.

- [9] Ure, A. M., 1975. *Anal. Chim. Acta.* **76**: 1—26.  
[10] Fitzgerald, W. F., W. B. Lyons and C. D. Hunt, 1974. *Anal. Chem.* **46**: 1882—1885.  
[11] Voyce, D. and H. Zeitler, 1974. *Anal. Chim. Acta.* **69**: 27.  
[12] Hasanyi, E., L. F6los and E. Pungor, 1973. *Anal. Chim. Acta.* **67**: 229—233.  
[13] Oki, S. and M. Watanabe, 1971. *Bunseki Kagaku* **20**: 1204  
[14] Fitzgerald, W. F. and C. D. Hunt, 1973. *Abstr. Bull. I'Union Oceanogr. Fr.* A-5, August.  
[15] Fitzgerald, W. F. and W. B. Lyons, 1973. *Nature* **242**: 452.

## REDUCTION-AERATION PRECONCENTRATION AT ORDINARY TEMPERATURE AND COLD VAPOUR ATOMIC ABSORPTION METHOD FOR THE DETERMINATION OF MERCURY AT PPT LEVEL IN SEA WATER AND NATURAL WATERS

Qian Wanying Zhou Jiayi Li Jiliang

Yao Yunling and Qiu Lisheng

(Department of Chemistry, Shandong College of Oceanology)

### ABSTRACT

A reduction-aeration preconcentration procedure employing a porous globulous glass bubbler and using  $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  as a trapping solution at room temperature (8—20°C) together with a flameless cold vapour atomic absorption method (using model "590" mercury vapour measuring apparatus) has been developed for the determination of mercury at ppt level in sea water and natural waters.

The reduction-aeration preconcentration procedure at room temperature is convenient for laboratory staff operating on board ship and in the shore laboratory owing to the simplicity of instrumentation. This simple technique can be used successively for the determination of extremely low mercury level in sea water and natural waters.

This technique permits water samples to be analyzed for mercury down to 2 ng Hg liter<sup>-1</sup> with a 1-liter sample and an aeration time of 30 minutes.

The precision of analysis reported as a coefficient of variation is 18—22% at 5—10 ng Hg liter<sup>-1</sup>, 16% at 15 ng Hg liter<sup>-1</sup>, and 5—10% at 35—164 ng Hg liter<sup>-1</sup>.

The determinations of both inorganic and total mercury in sea water with this technique show that the recovery percentage is satisfactory.