

# 巯基棉富集冷原子吸收法对海水中微量汞的测定

何承顺 周开富 张观希

(中国科学院南海海洋研究所)

海水中汞及其化合物的测定是海洋环境监测中的重要工作之一。目前,公认的标准测定方法是冷原子吸收法,其特点是灵敏度较高,简单快速。这种方法,虽然已有直接用于海水中汞的测定的报道<sup>[4,7]</sup>,但为了深入研究和评价海水中的汞污染程度,常常需要与一些未被污染水体的自然背景值作对比,而海水的自然背景值一般在几毫克/升—几十毫克/升,其灵敏度仍不能满足要求,需要进行预浓缩。目前比较普遍采用的为汞齐法<sup>[8]</sup>、还原吹气高锰酸钾吸收法<sup>[3,6]</sup>。而这些方法只能进行无机汞和总汞的测定,然后利用差减法求出有机汞的含量,误差较大。

本文参考 Nishi 等人提出的巯基棉富集水体中甲基汞用气相色谱测定的方法<sup>[1,2,9]</sup>,研究了用巯基棉富集海水中有机汞和无机汞,洗提分离,再用冷原子吸收测定,并与较成熟的常温还原吹气高锰酸钾吸收富集法测定总汞作了对照。此法分离效果好,装置简单,操作简便(可适应于在船上直接进行富集分离),精密度高(有机汞浓度为 20 毫克/升及无机汞为 15 毫克/升时,相应的相对标准偏差为 6.4% 和 6.6%,若取一升海水,方法灵敏度可达 1 毫克/升)。

## 一、实 验

### 1. 仪器和试剂

(1) 氯化甲基汞标准溶液: 贮备液 准确称取氯化甲基汞 ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) 0.1252 克,用少量乙醇溶解,然后用蒸馏水稀释至 100 毫升,每毫升含汞 1.0 毫克。(冰箱保存) 使用液 将上述标准溶液用蒸馏水逐级稀释成每毫升含汞 0.050 微克(冰箱保存并经常配制)。

(2) 氯化汞标准溶液: 贮备液 准确称取氯化汞 1.3537 克溶于 5% 硝酸加 0.01% 重铬酸钾保存液中,并用保存液稀释至 1000 毫升,每毫升含汞 1.0 毫克。中间标准溶液 取贮备液 1 毫升,用保存液稀释至 100 毫升。(可稳定数月) 使用标准溶液 取中间标准液 1 毫升,用蒸馏水稀释至 200 毫升,每毫升含汞 0.050 微克。(因考虑到实验中的酸度,不可再用保存液稀释。要冰箱保存并经常配制)。

(3) 巯基棉制备: 依次在烧杯中加入 50 毫升硫代乙醇酸 ( $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ ), 35 毫升乙酸酐, 16 毫升冰醋酸, 0.15 毫升浓硫酸, 5 毫升蒸馏水, 混合均匀, 冷却后放入 15 克脱脂棉, 完全浸泡, 用表面皿盖好, 放于培养箱中, 在  $36^\circ\text{—}39^\circ\text{C}$  保温四天(注意切勿超过

40℃)。取出后用蒸馏水洗至中性,除去水分后摊于瓷盘中,再在 36°—39℃ 烘干,成品放入棕色磨口瓶中保存备用。

(4) 氯化钠饱和的 6N 盐酸洗提液 (I): 取 250 毫升浓盐酸 (优级纯) 加 25 克氯化钠,加蒸馏水至 500 毫升,摇匀。

(5) 10% 氯化钠 + 1N 盐酸洗提液 (II): 取 41.6 毫升浓盐酸 (优级纯) 加 50 克氯化钠,加蒸馏水至 500 毫升。

(6) 5% (W/V) 高锰酸钾溶液 (优级纯)。

(7) 10% (W/V) 盐酸羟胺溶液。

(8) 10% 氯化亚锡还原剂: 蒸馏水 50 毫升,加盐酸 30 毫升,氯化亚锡 10 克,加热煮沸至透明,冷却后加蒸馏水至 100 毫升。(保存于冰箱)

(9) F<sub>732</sub> 型测汞仪 (上海新光仪器厂)。

(10) 巯基棉玻璃管: 内径 7 毫米左右,长 10 厘米左右,末端拉细。

上述试剂除注明外,均用分析纯。全部玻璃器皿在使用前都用 1:1 硝酸浸泡一天。

## 2. 实验方法

### (1) 标准曲线

取 7 支 10 毫升具塞比色管,分别加入 3 毫升洗提液 (II),加入甲基汞使用标准液 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 毫升,再加 0.5 毫升 5% 高锰酸钾溶液,摇匀,放于沸水中加热消化十分钟,冷却后用三滴 10% 盐酸羟胺还原高锰酸钾至无色,加水至 5.0 毫升。然后全部倒入 10 毫升翻泡瓶中,加 0.5 毫升 10% 氯化亚锡还原剂,立刻测定消光度。

取 7 支 10 毫升具塞比色管,分别加入 3 毫升洗提液 (I),加入无机汞使用标准液 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 毫升,再加 0.5 毫升 5% 高锰酸钾溶液,放置片刻。加三滴 10% 盐酸羟胺还原高锰酸钾至无色,加水至 5.0 毫升。然后全部倒入 10 毫升翻泡瓶中,加 2.0 毫升 10% 氯化亚锡还原剂,立刻测定消光度。

依据浓度与消光度分别绘制有机汞和无机汞的标准曲线。

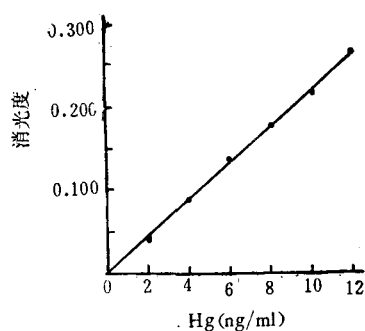


图 1 有机汞标准曲线

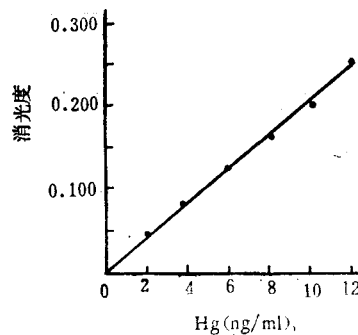


图 2 无机汞标准曲线

### (2) 样品测定步骤

取 1000 毫升海水于 1000 毫升分液漏斗中,用 2N 盐酸调节 pH 值为 3,放置片刻,取 0.1 克巯基棉放入巯基棉玻璃管中,联接巯基棉管在分液漏斗下端,控制水样以 5—8 毫

升/分的流速通过,待流完后,用少量蒸馏水荡洗分液漏斗一次,洗完取下巯基棉管,用玻璃棒挤压并用洗耳球吹扫巯基棉管。

将巯基棉管放在 10 毫升具塞比色管上,先用 3 毫升洗提液 (II) 分二次洗提吸附的有机汞,每次自然流完后,用洗耳球吹扫。然后将巯基棉管放在另一支比色管上,用 3 毫升洗提液 (I) 分二次洗提无机汞。同样每次流完后用洗耳球吹扫。在上述每支比色管中加入 0.5 毫升 5% 高锰酸钾,摇匀(可有效保存汞二十天以上)。以下按标准曲线操作步骤,分别进行冷原子吸收测定。

## 二、结果和讨论

### 1. pH 值对巯基棉吸附效率的影响

表 1 表明,样品酸度对无机汞影响不大,在较宽的 pH 值 (1—5) 范围内都能定量吸附;而酸度对甲基汞的影响较大,当 pH 值小于 3 时,则不能定量吸附。这是由于巯基棉对甲基汞吸附力较弱且海水中氯离子的含量较高所致。为使甲基汞和无机汞都得到比较好的吸附效果,我们调节 pH 值为 3。

表 1 pH 值对巯基棉吸附效率的影响  
(1000 毫升海水,加入甲基汞和无机汞各 0.050 微克)

溶液的 pH 值	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
甲基汞的回收率%	12	67	82	100	100	94
无机汞的回收率%	110	96	98	94	94	88

注:回收率已减去海水本底值,以下同。

### 2. 洗提剂的选择(实验)

因为巯基棉对无机汞的吸附能力比对甲基汞要强得多,因此要用氯离子浓度大酸度高的洗提剂使吸附在巯基棉上的汞离子有利于形成稳定的可溶性的氯化汞络合物 ( $\text{HgCl}_4^{2-}$ ),才能被洗提下来。从表 2 看出:对无机汞要氯化钠饱和的 5N 以上的盐酸溶液才能洗提完全,因此,我们选用氯化钠饱和的 6N 盐酸作无机汞的洗提剂。

表 2 无机汞洗提剂的选择  
(1000 毫升海水,加入无机汞 0.050 微克, pH 值为 3)

洗提剂	10% 氯化钠 + 1N 盐酸	氯化钠饱和的 2N 盐酸	氯化钠饱和的 4N 盐酸	氯化钠饱和的 5N 盐酸	氯化钠饱和的 6N 盐酸	氯化钠饱和的 6N 盐酸	氯化钠饱和的 8N 盐酸
回收率	0	0	70	98	98	102	86
第二次洗提 <sup>1)</sup> 回收率%	96	96	32	0	0	0	0

1) 第二次洗提是用氯化钠饱和的 6N 盐酸。

表 2、3 表明:可以利用巯基棉对无机汞和甲基汞吸附力的差别,选择不同的洗提液进行完全分离,洗提液 (II) 可完全洗提甲基汞,而对无机汞完全不能洗提。就是氯化钠

饱和的 2N 盐酸溶液也不能洗提。甲基汞的洗提剂选用 10% 氯化钠 + 1N 盐酸溶液或 2N 盐酸皆可。

**表 3 甲基汞洗提剂的选择**  
(1000 毫升海水加入甲基汞 0.050 微克, pH 值为 3)

洗提剂	10% 氯化钠 + 0.4N 盐酸	10% 氯化钠 + 0.6N 盐酸	10% 氯化钠 + 0.8N 盐酸	10% 氯化钠 + 1.0N 盐酸	10% 氯化钠 + 1.5N 盐酸	1N 盐酸	2N 盐酸	3N 盐酸
回收率	48	88	90	92	90	52	92	92
第二次洗提 <sup>1)</sup> 回收率%	48	5	0	0	0	50	0	0

1) 第二次洗提是用 10% 氯化钠 + 1N 盐酸。

### 3. 巯基棉饱和吸附量实验

取 100 毫升蒸馏水加入无机汞或甲基汞, 调节 pH 值为 3, 为使吸附完全, 流速应非常慢(约每分钟 0.5 毫升左右)。实验表明, 100 毫克巯基棉对无机汞的饱和吸附量大约 1.5 毫克。对甲基汞的饱和吸附量大约 3.0 毫克。对甲基汞的吸附量为对无机汞的一倍左右, 这是否因为汞离子为两价因而需要两个巯基结合所致, 还有待进一步验证。

### 4. 洗提剂用量

巯基棉吸附甲基汞和无机汞各 0.100 微克, 用 1.5 毫升洗提液 (II) 第一次洗提甲基汞达 95%, 第二次洗提 3%; 用 1.5 毫升洗提液 (I) 第一次洗提无机汞达 93%, 第二次洗提 4%, 为保证定量洗提, 用 1.5 毫升洗提二次。

### 5. 流速对吸附率的影响

表 4 表明: 流速对无机汞的吸附率影响不大, 而当流速为 11.0 毫升/分时甲基汞的回收率偏低。这是由于巯基棉对甲基汞的吸附力较差。当样品中汞的含量很低时, 流速不能太快。我们选定平均流速在 5—8 毫升/分。

**表 4 流速对吸附率的影响**  
(1000 毫升海水, 加入甲基汞和无机汞各 0.050 微克, pH 值为 3)

平均流速(毫升/分)	11.0	8.0	7.0	5.5	4.8
甲基汞的回收率%	85	96	94	98	98
无机汞的回收率%	96	96	94	94	98

### 6. 洗提后加高锰酸钾消化问题

目前, 有两种用冷原子吸收法测定有机汞的方法: 一种是在碱性条件下加镉离子(或铜离子), 用氯化亚锡直接还原测定法<sup>[5]</sup>; 另一种是将有机汞用高锰酸钾氧化为汞离子, 再加氯化亚锡还原测定。考虑到海上操作和汞的保存问题, 我们采用消化的方法, 如洗提后不能在船上立刻测定, 这样可以利用高锰酸钾将汞有效地保存, 回到陆地实验室再进行测定。

图 3 表明: 在含甲基汞 10ppb 的洗提液 (II) 中和含无机汞 10ppb 的洗提液 (I) 中加入 0.5 毫升 5% 高锰酸钾, 保存汞的效果都很好, 二十四天没有发现损失。

实验表明, 3 毫升洗提液 (II) 中加入 0.100 微克甲基汞, 用 0.5 毫升 5% 高锰酸钾溶液、沸水加热十分钟或室温 (20℃ 以上) 冷消化 24 小时, 可使甲基汞完全消化。

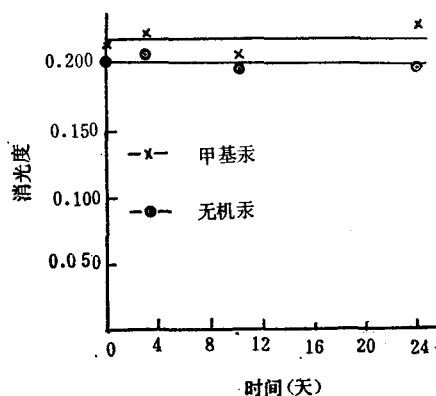


图 3 存放时间对测定结果的影响

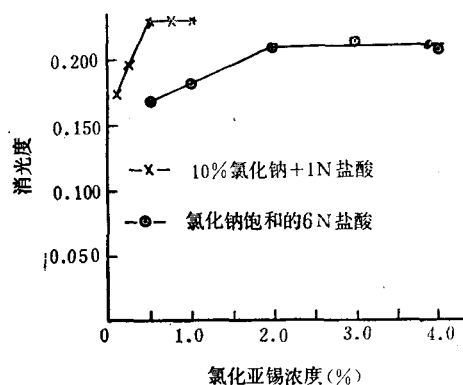


图 4 在两种洗提剂中氯化亚锡浓度对测定结果的影响

### 7. 氯化亚锡还原剂用量的选择

据报道<sup>[5]</sup>, 氯化亚锡在溶液中的浓度为 0.2% 时, 足够使其中的汞离子还原完全。但我们所用洗提剂含有大量氯离子, 它和汞离子能形成稳定的络合物。因此随溶液中氯离子浓度的增大, 氯化亚锡的用量也应增大。

图 4 表明, 还原洗提液 (II) 中的汞时, 氯化亚锡在溶液中的浓度大于 0.5%, 消光度才恒定。我们选定此溶液的还原剂用量是在 5 毫升测定液中。加 0.5 毫升 10% 氯化亚锡还原剂。对洗提液 (I), 氯化亚锡在溶液中的浓度要大于 2%, 消光度才恒定。为保证

表 5 共存离子的干扰

干扰离子	加入的形式	加入量(微克)	测得汞含量(微克/升) <sup>1)</sup>	
			甲基汞	无机汞
铅 (II)	硝酸铅	100	0.045	0.051
锌 (II)	硝酸锌	100	0.047	0.048
铁 (III)	三氯化铁	100	0.046	0.049
镉 (II)	硫酸镉	10	0.048	0.047
铜 (II)	硫酸铜	10	0.049	0.047
银 (I)	硝酸银	10	0.048	0.046
铬 (VI)	重铬酸钾	10	0.047	0.046
硫根	硫化钠	1	0.046	0.041
硫根	硫化钠	10	0.046	0.031
亚硫酸根	亚硫酸钠	10	0.045	—
硫代硫酸根	硫代硫酸钠	10	0.045	—
碘根	碘化钾	10	0.046	—

1) 已减去海水本底值。

还原完全,我们选定在 5 毫升测定液中加 2 毫升 10% 氯化亚锡还原剂。

由于两种洗提剂氯离子浓度差别较大,必须分别绘制有机汞和无机汞标准曲线。

### 8. 共存离子的干扰

取 1000 毫升海水,加入甲基汞和无机汞各 0.050 微克,分别加入一定量的干扰离子,结果见表 5。

结果表明,阳离子铅、锌、铁含量低于 100 微克/升,镉、铜、银、铬含量低于 10 微克/升对甲基汞和无机汞的测定均无干扰。关于阴离子的干扰我们做了较多的实验,结果表明亚硫酸根、硫代硫酸根、碘离子、硫离子含量低于 10 微克/升对甲基汞也无干扰。硫离子对无机汞干扰较大,这是由于汞离子与硫离子形成难溶性硫化汞使测定结果偏低。

### 9. 海水中有有机汞和无机汞的测定和回收率实验

我们取了不同海区的海水,按上述分析步骤,进行了有机汞和无机汞含量的测定,并分别加入不同量的甲基汞和无机汞进行测定,扣除样品中的含量,求出回收率。结果见表 6。

表 6 海水中有有机汞和无机汞的测定和回收率

样品编号	加入的标准汞(微克/升)		测得的汞含量(微克/升)		回收率 %	
	无机汞	甲基汞	无机汞	有机汞	无机汞	甲基汞
A	0	0	0.024	0.001		
	0.050	0.050	0.072	0.046	96	90
	0.050	0.050	0.077	0.045	106	88
B	0	0	0.018	0.020		
	0.025	0.025	0.045	0.045	108	100
	0.025	0.025	0.045	0.044	108	96
C	0	0	0.010	<0.001		
	0.010	0.010	0.021	0.008	110	80
	0.010	0.010	0.021	0.008	110	80

### 10. 方法精密度

取不同海区的海水,按上述分析步骤,平行测定八次,测得结果的精密度列于表 7。

表 7 精密度实验

样品编号	不同种类的汞	测得的汞含量(微克/升)								平均值	标准偏差	相对标准偏差 %
		1	2	3	4	5	6	7	8			
B	无机汞	0.0152	0.0138	0.0133	0.0136	0.0121	0.0136	0.0133	0.0131	0.0135	0.0009	6.6
	有机汞	0.0198	0.0171	0.0171	0.0187	0.0189	0.0189	0.0198	0.0204	0.0188	0.0012	6.4
D	无机汞	0.0036	0.0039	0.0034	0.0041	0.0036	0.0039	0.0036	0.0036	0.0037	0.0002	6.2

### 11. 方法对照

为了对本方法进一步验证, 我们与较成熟的常温还原吹气富集——冷原子吸收法测定总汞<sup>1)</sup>, 进行了对照。结果见表 8。

表 8 本方法与常温还原吹气富集法测定结果对照

样品编号	本方法测得总汞 <sup>2)</sup> (微克/升)	常温吹气富集法测得总汞(微克/升)
A	0.026	0.032
B	0.038	0.039
C	0.010	0.009
D	0.004	0.003

2) 本法总汞是有机汞加无机汞之和。

## 三、小 结

1. 海水样品在贮存过程中汞易损失, 目前效果较好的保存剂都是氧化性的, 不适用于水样中甲基汞和无机汞的分别保存。本富集方法装置简单, 操作方便, 可在船上直接进行富集分离。分离后加入少量高锰酸钾, 分别保存, 回到陆地实验室进行测定, 这对于研究海水中汞的迁移和变化规律很适用。

2. 本方法由于水样不用直接消化, 试剂的空白大大降低。精密度高, 海水中有机汞浓度为 20 毫微克/升及无机汞为 15 毫微克/升时, 相对标准偏差分别为 6.4% 和 6.6%。回收率甲基汞为 80—100%, 无机汞为 96—110%。本方法测得的有机汞和无机汞之和与水样经消化后进行常温还原吹气富集——冷原子吸收法测定的总汞结果一致。采用此方法可成功地测定海水中 ppt 级的有机汞和无机汞。

## 参 考 文 献

- [1] 吉林省地理研究所化学地理研究室, 1976。气相色谱法分析鱼、水等样品中的甲基汞——巯基试剂棉法。地理集刊 2: 47—54。
- [2] 翟平阳、贾晋丽、张学仁, 1976。江水中甲基汞的薄层分析法。吉林大学学报 3: 49—55。
- [3] 潜婉英、周家义、李继亮、姚云玲、邱礼生, 1978。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。海洋与湖沼 9(1): 36—42。
- [4] 潜婉英、周家义、崔俊芝、王明彪、黄敏芬, 1978。海水及天然水中痕量汞的冷原子吸收直接测定。海洋与湖沼 9(2): 141—149。
- [5] 镰田俊彦、林康文、熊丸尚宏、山本勇麓, 1973。還元気化-気液平衡法による水中の ppb レベル無機および有機水銀の原子吸光分析法。分析化学 22: 1481。
- [6] Fitzgerald, W. F., W. B. Lyons and C. D. Hunt, 1974. Coldtray preconcentration method for the determination of mercury in sea water and in other natural materials. *Anal. Chem.* 46: 1882—1885。
- [7] Hawley, J. E. and J. D. Ingle, 1975. Improvements in cold vapor atomic absorption determination of mercury. *Anal. Chem.* 47: 719—723。

1) 珠江口海域海洋污染物分析方法汇编, 10—12。

- [ 8 ] Ure, A. M., 1975. The determination of mercury by non-flame atomic absorption and fluorescence spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 75: 1—26.
- [ 9 ] Nishi, S., Y. Horimoto and R. Kobayashi, 1971. Identification and determination of trace amounts of organic mercury. Intern. Symposium on Identification and Measurement of Environmental Pollutants, 202.

## THE DETERMINATION OF MERCURY AT PPT LEVEL IN SEAWATER BY THE ENRICHMENT WITH SULFHYD- RYL COTTON AND COLD VAPOUR ATOMIC ABSORPTION METHOD

He Chengshun    Zhou Kaifu    and    Zhang Guanxi

(*South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

### Abstract

In this paper a simple and sensitive method for the determination of organic and inorganic mercury at ppt level in seawater is described.

The present method utilizes sulfhydryl cotton to enrich organic and inorganic mercury in the seawater. The enriched organic mercury was first eluted with 10% NaCl + 1N HCl (or 2N HCl) and the inorganic mercury was eluted with 6N HCl saturated with sodium chloride. The eluted organic and inorganic mercury were determined by cold vapour atomic absorption method. Owing to the simplicity of apparatus and convenience of operation, it is available to operate on board ship.

The precision of the above method is rather high. The relative standard deviation for 20 ng/l of organic mercury is 6.4% and for 15 ng/l of inorganic mercury is 6.6%. The recovery percentage of methyl-mercury is about 80—100% and of inorganic mercury is about 96—110%. In comparison of this enrichment of sulfhydryl cotton and cold vapour atomic absorption method with reduction-aeration preconcentration at ordinary temperature, the same results are obtained. The sensitivity of determination reaches 1 ng Hg/l when 1 liter of seawater sample is used for analysis.