

水中微量汞的稳定剂的研究

谢 玉 祥

(广州有色金属研究院)

摘 要

本文选用不同类型稳定剂, 分别于酸和碱性介质中用冷原子吸收法测定, 以五种水样对照找出两种比较好的新型稳定剂。其稳定时间、贮存效果和适用性等方面除与硝酸+重铬酸钾体系所具优点相同外, 还避免了对人体、环境的第二次污染和对人体的危害, 并可于同一贮存液中分别测定汞和铬而无需另取水样, 是目前微量汞较理想的贮存稳定剂。

微量汞的稳定性及机理的探讨已有报导, 作为稳定剂有用稀硫酸或硝酸、1%高锰酸钾+稀硫酸、 $0.2\mu\text{gAu}^{3+}/\text{ml}$ 或0.1%过氧化氢, 也有用3%氯化钠+0.1N硝酸等, 目前广泛采用的是5%硝酸+0.05%重铬酸钾作为微量汞的贮存稳定剂, 效果亦很好, 但对人体健康却是有害的。以浓度0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 计, 1升水中需加176mg Cr^{6+} , 为生活饮用水和地表水中所规定量的3520倍, 为工业废水所规定排放标准的352倍, 六价铬对人体非常有害, 是衡量水质好坏的一个必测项目。汞的稳定剂(也有称贮存剂或保护剂等)基本可分为三类: 第一类加酸, 使溶液呈一定酸性以减少汞的吸附损失; 第二类加氧化剂, 使溶液中汞处于高氧化态以减少汞的挥发损失; 第三类加入酸和氧化剂的混合液, 以达到同时减少汞的吸附和挥发损失。

试 验 部 分

一、汞贮存液配制

1. A组汞贮存液 于一系列100ml玻璃容量瓶中, 先分别加入定量的各种贮存稳定剂后加入50 μg 汞, 用去离子水稀至刻度摇匀, 此贮存液中汞含量为0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

2. B组汞贮存液 于一系列100ml玻璃容量瓶中, 以五个为一组, 先分别加入定量的三种不同混合贮存稳定剂[最终浓度为: 5% HNO_3 +0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、0.1N

$KCl + 0.1N HCl, 0.2N H_2SO_4 + 0.1\% (NH_4)_2MoO_4$], 再加入 $5 \mu g$ 汞, 并分别加入五种不同水样 (海水、井水、工业废水、自来水和去离子水) 至刻度摇匀, 汞含量为 $0.05 \mu g/ml$, 本文所用试剂均为分析纯或优级纯。

二、试验

1. 酸性介质中汞的测定条件 取定量含汞贮存液于汞发生器内 (图 1), 用 $1N$ 硫酸稀至 $30ml$, 加入 $2 ml 10\%$ 硫酸亚锡, 用冷原子吸收法测定, 从标准曲线上查出对应含量。

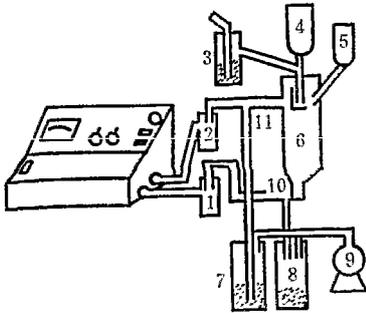


图 1 半自动密闭汞测定装置

- 1, 2. 缓冲安全瓶 3. 洗气过滤瓶 4. 洗涤液加入处 5. 试剂加入处 6. 汞气发生器
- 7. 载汞气收集瓶 8. 载液收集瓶 9. 真空泵
- 10, 11. 三通活塞

2. 碱性介质中汞的测定条件 取定量含汞贮存液于汞发生器内, 加入 $5 ml 8 N$ 氢氧化钠、 $2 ml 1\%$ 高锰酸钾, 用水稀至 $30ml$, 加入 $2 ml 10\%$ 硫酸亚锡后测定吸收值并求出对应汞的含量。

3. 稳定时间试验 将含不同贮存稳定剂的水样, 不经任何化学处理直接于上述两种不同测定介质中, 以不同的间隔时间进行汞的对照试验, 表 1 中所列数据即为不同贮存稳定剂存在下微量汞的稳定效果的测定值。

4. 理论值 A 指贮存液中汞, 从开始到试验终无任何损失, 回收率应为 100% 。

5. 直测值 A' 指贮存液中汞, 未经硝化

处理直接于碱性介质中测定。

6. 硝化值 A° 指贮存液中汞, 经过硝化处理后的测定值 (实际包括直测值 A' + 极稳值 B)。

7. 极稳值 B 指一部分汞已与贮存剂生成极难离解又不易被硫酸亚锡还原的络合物或化合物存在于溶液中, 即使在高锰酸钾存在的强碱性介质中也不能直接被检出, 故称极稳值。

8. 吸附值 C 指 $100ml$ 玻璃容量瓶内表壁 (面积约 $69.16cm^2$) 上吸附汞的量。

9. 挥发值 D 指理论值减去硝化值与吸附值之和 [$D = A - (A^\circ + C)$] 的差值。

上述各值符号关系用数学式表达为:

$$A_{理} = A'_{直} + B_{极} + C_{吸} + D_{挥} \dots\dots\dots (1)$$

因 $A^\circ_{硝} = A'_{直} + B_{极}$, 故上式又可写成:

$$A_{理} = A^\circ_{硝} + C_{吸} + D_{挥} \dots\dots\dots (2)$$

式中 $A_{理}$ 、 $A'_{直}$ 、 $B_{极}$ 、 $C_{吸}$ 、 $D_{挥}$ 、 $A^\circ_{硝}$ 各值已分别列入表 1 中, 根据各值大小即可知道溶液中汞是否损失、损失大小及损失方式等。

表 1 不同稳定剂对去离子水中微量汞(500ppb)的稳定效果

汞的测定值 (%)	酸性介质中 直接测定				碱性介质中 直接测定				汞贮存液放置十个月后					
	稳定时间间隔				稳定时间间隔				理论值 A	硝化值 A°	直测值 A'	形成难分 解物质 B = A° - A'	表壁吸附 C	挥发损 失 D = A - A° - C
	四 小时 测定	一 个 月	五 个 月	十 个 月	四 小时 测定	一 个 月	五 个 月	十 个 月						
中性去离子水 pH 7	100	90	73	50	100	82	79	53	100	70	53	17	2.2	28
0.5%铜试剂 pH10	50	46	4	0	92	88	22	14	100	100	14	86	3.0	0
100μgI ⁻ /ml pH 7	98	99	94	88	95	95	100	94	100	94	94	0	3.0	3.0
100μgI ₂ + 200μgI ⁻ /ml pH = 7	69	50	21	20	100	99	101	100	100	100	100	0	1.4	0
0.1N KCl + 0.1N HCl	99	99	101	99	100	100	101	101	100	100	101	0	0.2	0
100μgS ²⁻ /ml (0.5N NaOH)	15	14	14	10	100	22	20	18	100	19	18	1	80	1.1
5% HNO ₃	100	98	86	80	99	100	101	94	100	98	94	4	0.3	1.7
0.05% K ₂ Cr ₂ O ₇ pH 7	80	80	73	65	92	88	90	75	100	80	75	5	3.7	16
5% HNO ₃ + 0.05% K ₂ Cr ₂ O ₇	102	100	100	101	100	92	100	98	100	100	98	2	0.3	0
1NH ₂ SO ₄ + 0.01% KMnO ₄	95	94	99	100	100	100	101	100	100	100	100	0	1.0	0
1NH ₂ SO ₄ + 0.05% K ₂ Cr ₂ O ₇	99	101	100	96	101	101	100	98	100	100	98	2	0.3	1.7
1NH ₂ SO ₄ + 0.1% 钼酸铵	99	99	99	101	100	101	98	100	100	100	100	0	0.2	0

结 果 与 讨 论

一、不同贮存稳定剂对去离子水中微量汞的稳定效果

1. 中性去离子水中, 微量汞随着贮存时间增加, 在酸、碱介质中的测定值都逐渐减少, 到十个月时, 直测值A'减少到50%, 从表1看出有17%的汞形成难离解不易还原的汞的水化物, 另有2%被容器表壁上的活性基所吸附, 还有28%的汞(D = A - A° - C = 28%)则以元素汞形式挥发损失。其原因可能由于溶液或空气中存在的微量还原性物质, 使Hg²⁺部分还原为Hg₂²⁺ ⇌ Hg⁰ + Hg²⁺, 不论还原到何种程度, 最后都以元素汞形式挥发损失。

2. 有0.5%铜试剂(DDTC)存在的微碱性(pH 8—10)溶液中, 汞测定值随时间增加而逐渐减少, 放置十个月后, 酸性介质中A'为0%, 碱性介质中A'也只有14%, 从硝化值与直测值之差(B = A° - A' = 86%)发现溶液中汞并未损失, 86%的汞与DDTC生成极稳定难离解的络合物[Hg(DDTC)₂]存在于溶液中, 从直测值A'逐渐降低, 极稳值B逐渐增加可以看出该络合物的形成过程是缓慢的。

3. 汞的络阴离子稳定效果比较

(1) 含有100μgI⁻/ml的中性贮存液中, 汞与碘生成汞碘络阴离子[HgI₃]⁻或[HgI₄]²⁻, 从表1中可知贮存液放置十个月, 碱性介质中直测值和硝化值均为94%, 故碘离子作为较清洁水样中微量汞的贮存剂有一定效果。

(2) 碘分子和碘离子存在的中性贮存液中, 微量汞基本无变化, 即A ≈ A° ≈ A' ≈

100%, $B \approx D \approx 0\%$, $C \approx 1.4\%$ 。但酸性介质中测定值随时间增加比单独碘离子存在时要小, 到十个月时测定值降至20%, 原因是贮存液中除汞碘络阴离子外, 还有 HgI_2 、 I_2 、 I^- 等形式存在。汞碘化合物和碘分子在酸性介质中较稳定, 碘离子又逐渐转化成碘分子, 而汞碘化合物在酸性介质中不易还原成气态元素汞, 并随时间增长以汞碘化合物形式存在量逐渐增多, 加之碘分子存在的负干扰, 故在酸性介质中测定值逐渐降低。在碱性介质中汞碘化合物不稳定易转化为汞碘络阴离子形式被还原成气态元素汞, 碘分子亦转化为碘离子而失去干扰作用, 故在酸性介质中测定值逐渐降低。在碱性介质中汞碘化合物不稳定易转化为汞碘络阴离子形式被还原成气态元素汞, 碘分子亦转化为碘离子而失去干扰作用, 故其测定值基本不变。

(3) 配制含 $100\mu g/ml S^{2-}$ 的微碱性贮存液后 4 小时于碱性介质中测定汞, 回收率为100%, 但一个月后溶液中汞损失极为严重, 原因是开始时汞与硫生成汞硫络阴离子 $[HgS_2]^{2-}$ 存在于溶液中, 但此络合物在微碱性条件下稳定性较差, 逐渐转化成溶度积小、极难还原的硫化物沉淀, 故溶液中汞量急剧下降, 80% 的汞以硫化汞形式被容器表壁吸附而损失。

(4) 含 0.1N 盐酸和 0.1N 氯化钾存在的微酸性贮存液中, 微量汞在十个月内贮存稳定效果很好, $A \approx A^0 \approx A' \approx 100\%$, 而 $B \approx C \approx D \approx 0\%$, 原因是汞与过量氯离子形成汞氯络阴离子 $[HgCl_4]^{2-}$ 存在于溶液中, 无论在酸或碱性介质中测定汞, 氯离子本身对测定无影响, 故采用 0.1N 盐酸 + 0.1N 氯化钾混合液作为微量汞的贮存稳定剂较好。

4. 氧化剂存在时的稳定效果

(1) 5% 硝酸存在的贮存液中, 随放置时间增长, 酸性介质中测定值逐渐减小, 表中说明到十个月时回收率只有 80%, 碱性介质中汞测定值为: $A^0 \approx 98\%$, $A' \approx 94\%$, $B \approx A^0 - A' \approx 4\%$, $C \approx 0.3\%$, $D \approx 1.7\%$, 这说明贮存液中汞基本无损失, 98% 汞存在于溶液中, 只有 2% 汞被容器吸附和挥发损失。

(2) 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 存在的中性贮存液中, 无论在酸性或碱性介质中汞测定值随时间增加而逐渐降低, 从表中可知 $A^0 \approx 80\%$, $A' \approx 75\%$, $B \approx A^0 - A' \approx 5\%$, $C \approx 3.7\%$, $D \approx A - A^0 - C = 16\%$, 即说明汞的挥发损失是主要的, 其次是生成极稳定难还原的汞化合物。

(3) 酸与氧化剂存在时的稳定效果, 从表中说明, 下述四种贮存剂 [5% HNO_3 + 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 、1N H_2SO_4 + 0.01% $KMnO_4$ 、1N H_2SO_4 + 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 、1N H_2SO_4 + 0.1% $(NH_4)_2MoO_4$] 的贮存稳定效果在十个月内基本相同, 因 $B \approx 0$, $C \approx 0$, $D \approx 0$, 所以 $A \approx A^0 \approx A' \approx 100\%$, 但从溶液表面现象看, 含 0.01% $KMnO_4$ 的贮存液放置 5 个月, 容器表壁有一层氧化锰的水化物薄膜生成, 从吸附值 C 看只有 1%, 故在此可忽略不计, 上述其它三种贮存液均为透明溶液。

二、不同贮存稳定剂与不同类型水样中微量汞(50ppb)的稳定效果

选用三种不同贮存稳定剂 [5% HNO_3 + 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 、0.1% $(NH_4)_2MoO_4$ + 0.2N H_2SO_4 、0.1N KCl + 0.1HCl] 对五种不同水样 (海水、井水、工业废水、自来水和去离子水) 中微量汞的贮存效果进行比较, 结果表明上述三种贮存稳定剂都能阻止汞的表面吸附损失和挥发损失, 并能使汞均相、稳定地存在于溶液中, 在八个月贮存时间内,

于酸、碱测定介质中,都能直接、定量的将溶液中汞检出,直测值、硝化值基本接近理论值,其回收率为93—105%。

结 论

1. 溶液中微量汞损失方式,一种是以气态元素汞或低沸点汞化合物形式挥发损失,第二种是被容器表面活性基所吸附而损失(包括 Hg^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Hg^0 、汞的水化物或其它汞化合物)。

2. 溶液中微量汞存在形式除与原溶液性质、成份有关外,还与加入的贮存稳定剂的种类、性质有关。

3. 酸性介质中汞测定值常会低于碱性介质中测定值,其原因是在酸性介质中 Sn^{2+} 还原能力比碱性介质中弱之故。

4. 经过长时间试验 5% HNO_3 + 0.05% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、0.1N KCl + 0.1N HCl 、0.2 N H_2SO_4 + 0.1%钼酸铵三种混合稳定剂都可作为海水、井水、一般工业废水、自来水、去离子水和生活饮用水中微量汞的贮存稳定剂,而且稳定效果基本相同,但从环保和对人体健康来讲,重铬酸钾中六价铬是一种有害物质,并且是生活饮用水和工业废水中必测项目,故有不足之处。后两者无此缺陷,是微量汞较理想的贮存稳定剂,故有推广使用价值。

参 考 文 献

- [1] 北京市环境保护科学研究所等译,环境污染分析译文集, 4, p95, 科学技术文献出版社, 1977年。
- [2] Findlay, W.J., Li, K.C. et al., *Environ. Anal. Chem.*, 7(1), 55—70 (1979).
- [3] Yamagami, E., Tateishi, S. et al., *Analyst*, 105(1250), 491—496 (1980).

1984年7月31日收到。