

几种汞的分析方法简介

孙 沂

(新疆大学化学系)

原子吸收分光光度法

目前的文献中有各种有关汞的分析方法,其中尤以无火焰原子吸收法为多。Hatch和Off^[1]用氯化亚锡将汞离子还原为元素汞,而后将其以空气载入原子吸收池来测定溶液中汞是具有代表性的一种方法。Vaughn和McCarthy^[2]将土壤、矿石、气体的含汞气流通过500℃以上的金丝捕样网而测定无机、有机汞。

Wittmann^[3]改进了上述过程,即将样品先在石英管式炉中加热到650℃以上分解汞化合物,分解的含汞蒸气通过一个约重1克、直径100μm、经加热到170℃的黄金丝捕集网上汞齐化。当液态样品中汞浓度极低时(<5 ng/ml),取样量尽可能多于500毫升。

此法分析一个样品通常需4—5分钟,汞浓度低于5 ng/ml的液体样品约需30分钟。对于含量在50ng左右范围的固体、液体、气体样品,经10次测定的标准偏差为10%。

冷原子荧光光谱测定亚微克级汞

用冷蒸气原子吸收测定低量汞时,光电池窗受潮湿而模糊,因而,蒸气进入原子池前须使用干燥剂干燥,然而,干燥剂的使用又可能导致沾污。原子荧光中的光电池窗可避免这一类问题。经Caualli和Rossi^[4]改进的“气体屏蔽汞蒸气喷雾器”,其汞蒸气通道为1 mm的环状孔道,从中出来的氩薄层气流,荧光信号提高28倍。

经改进的荧光池,可与常规的分光光度计配套,是一种较适用的典型非扩散系统。

冷蒸气原子吸收时,分子吸收有干扰、背景值高,而原子荧光则几乎没有分子吸收、灵敏度高、具有最大的线性范围。

在还原池容量、样品规格、注入体积的精确度、荧光的测量角度、微波功率调整等一系列最佳条件下,检测极限为0.010ng/0.5ml,汞浓度高时,经小范围扩展,基线漂移影响极小,得到较好的精密度和相对标准偏差一般为1—3%、下限浓度低至3 μg/l。若浓度极低时,允许的最大相对偏差是10%、在0.2—1000ng/0.5ml浓度范围内成线性关系^[5]。

亚微克级汞的动力学分析法

卟啉是用于测定金属离子的高灵敏试剂^[6]。方法基于汞(Ⅱ)在Mn(Ⅱ)与 α 、 β 、 γ 、 δ -四苯基卟啉磷酸盐(TPPS)形成络合物反应时汞(Ⅱ)的催化效应。此反应具有一较强的吸收谱带($\epsilon = 6.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$)。Mn(Ⅱ)与TPPS反应的初始时间固定后,可检出低于 10^{-8} M 汞,其吸收降低到413nm,反应开始30分钟后,按Sandell's标准曲线的灵敏度是 $3.8 \times 10^{-2} \text{ ng/cm}^2$,在通常状况下可避免大量干扰物质的影响。

为提高测定汞(Ⅱ)灵敏度,Tabata^[7]设计了一种有效的蒸馏分离汞的简单可行的装置。用这一蒸馏装置可以测定低于 10^{-9} M 汞。即使氯浓度达 1 M 亦不会对测定汞产生干扰。用该方法测定了硝酸钠试剂(G·R)中 9.2 ng/g 的汞。

2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基 氨基苯酚分光光度法测定汞

用试剂5-Br-PADAP分光光度测定汞^[8]时比PAN更为灵敏。在pH8.0—10.0时、Triton x-100存在下,与试剂形成的汞络合物,按Job's法和摩尔比率法测定其 Hg^{2+} —5-Br-PADAP摩尔比1:2紫红色络合物,该络合物溶于水与乙醇混合。当加入非离子型表面活性剂Triton x-100时,其形成颜色极其稳定。该谱线的最大吸收产生于565nm、摩尔吸收为 1.10×10^5 ,在环境温度20—23℃时,颜色足足延续1—2小时。干扰物离子容易被二硫脲萃取分离,方法适用于环境分析。

该法比二硫脲单色操作($\epsilon = 7.0 \times 10^4$)具有更高的灵敏度(表1)。20.0 μg Hg(Ⅱ)时,1000 μg Na^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 Br^- 和20 μg Au^{3+} 、10 μg Pt^{4+} 不产生干扰;1000 μg SCN^- 、 I^- 、 CN^- 产生正误差,大量的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 产生负误差。

表 1 水体中Hg(Ⅱ)分析方法对比

样 品	5-Br-PADAP法	二硫脲法 ^[9]
废水样: No.1	0.054mg/l	0.059mg/l
No.2	0.104mg/l	0.098mg/l
No.3	0.159mg/l	0.186mg/l
污水样: No.1	43.3ppm	44.0ppm
2	9.7ppm	9.4ppm

巯基和偶氮基螯合树脂和它在汞回收中的应用

一种新的荷载着巯基的和偶氮基团的螯合型树脂^[10],是采用普通树脂与偶氮硫代杂环二磺酸(ATPS)制成。用ATPS树脂以柱上操作能捕集一定量被分析物中的汞,树脂具有极其稳定的性能和高交换效能。在这种柱上可还原溶液中低于 $0.5 \mu\text{g/l}$ 汞(Ⅱ)。

ATPS 树脂十分稳定,若保存于冰箱中,对汞的吸附能力至少可维持 6 个月。若 ATPS 以溶液状态存在时,对空气的氧化作用也表现得十分稳定。概括地说,ATPS 已被作为含汞(Ⅱ)废水处理的极好吸附剂,并已用作痕量分析中对一些金属离子进一步预浓集处理的极主要试剂。用 0.1M HCl 中的 10% 硫脲溶液处理 ATPS 再生,还原的汞(Ⅱ)浓度低于日本控制废水中汞(Ⅱ)浓度的标准限 5 $\mu\text{g/l}$ 为止。

氯存在下的非水介质中以形成 Hg(Ⅱ)-二甲苯酚橙-Amberlite·LA-2 三元络合物测定汞

在低于 18℃ 的温度下,溶解于 1:1 (V/V) 的 3-甲基丁基-1-醇/氯仿溶液介质中的 Hg(Ⅱ)-二甲苯酚橙(XO)-苯酚甲醛树脂 LA-2 系统的 3:2:2 络合物极适宜于分析测定应用。络合物允许的测定范围为 0.19—5.5 ppm, pH = 7 时,于 600nm 进行萃取的摩尔吸收为 $2.12 \times 10^4 \text{ 升} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$, 标准偏差为 0.065 ppm, 方法适宜于污水及高含氯水中汞的测定。

由于 Amberlite LA-2 作为第二配位体而形成的三元络合物的分光光度法得到改进^[1]。在 LA-2 (N-12 烷基-N-三烷基甲基氮)中氮原子提供一电子对形成三元共重排无电荷络合物 HNR_1R_2 或形成离子对缔合物而至形成阳离子 $\text{H}_2\text{NR}_1\text{R}_2^+$ 类型。

在含 Hg(Ⅱ)和 XO 溶液中,于 590nm 进行分光光度测定研究指出,乙醇:氯仿按 1:1 (V/V) 混合,具有最佳萃取过程,而有机溶剂最佳比率 LA-2 等于 8:1 (V/V)。

如六甲撑四胺(乌洛托品)作为第二配位体时^[12],其光谱指出,最适宜于分析测定的波长亦是 600nm。当温度低于 18℃ 时,络合物至少稳定 80 分钟。

在何任浓度的下列离子均无干扰: F^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 BO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 IO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、酒石酸、柠檬酸、 Cl^- 、 SCN^- 、 BrO_3^- 、 CH_3COO^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、As(V)、Mo(Ⅳ)、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 、 In^{3+} 、 Be^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 NH_4^+ 。在低浓度时,不干扰的有 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 ClO_3^- 、W(VI)、As(Ⅲ)、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 $\text{Ce}(\text{Ⅳ})$ 、 La^{3+} 、 Zr^{4+} 、V(Ⅳ)、U(VI)、 Ca^{2+} 。10 倍摩尔比于 Hg(Ⅱ)的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CN^- 、 I^- 、 Br^- 、 HS^- 、EDTA、 MnO_4^- 、 Pb^{2+} 、Hg(Ⅰ)、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Th^{4+} 、V(V) 和 Sr^{2+} 有干扰。浓度低于 0.002M 的 NaClO_4 、 NaNO_3 、 KNO_3 、特别是 NaClO_4 在高浓度时妨碍完全萃取外其它均无影响。

上述方法适宜于 200ppm 氯存在下的污水痕量汞的测定。

借助酶反应器进行有机汞和无机汞的取样和测定

酶反应——抑制酶法测定汞^[13-15]有独到之处,其设备简单、灵敏度高。分析过程为水溶性样通过反应器时,汞离子被捕集于酶上,酶局部地受到抑制,酶活性的减少与被检测的汞离子量成比例。当尿素溶液通过反应器时,其酶活性用氨电极检测,灵敏度高,检测范围为 0—15nmHg(Ⅱ)/5ml。预备测定溶液可贮存于反应器中若干天而 Hg(Ⅱ)

不受影响,更主要的是有机汞给出与无机汞相似的效应。

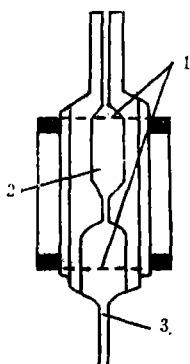


图 1 酶反应器图

- 1—聚丙烯过滤器
- 2—酶玻璃
- 3—流体通道

其原理与过程如图 1: 将定量的尿素酶填充到反应器的端子后泵进经缓冲的尿素溶液使其通过反应器,部分被酶作用物将转化为氨,借添加氢氧化钠到液流中,使形成碱性溶液后,用氨电极进行测定。上述过程反复地与部分抑制酶作用,尿素的转换系数以氨进行换算。这样的衰减意味着其抑制作用是由于汞所导致。

实验过程中证明,用 3 毫克酶/1 克玻璃(酶玻璃)活性较好,注意的是需保持为无菌溶液而制备,否则,细菌生长将影响酶活力。被酶作用物溶液是 15 mM 脲素于 25 mM 苹果酸中用 NaOH 调节到 pH = 6.5,脲素缓冲液中的痕量重金属用 Chelex-100 离子交换树脂(100—200

目^{*})的填充柱(Φ100mm,长95mm)予以除去。

在同一反应器中 5 次活度测量的标准偏差为 0.3%。在两个程序组中的灵敏度为: 10 mM NaCl 中(对 5 ml 样品,每 nM 有 3.0—1.5% 被抑制)每 10^{-12} M 汞约有 0.6—0.3% 受抑制^[17]。反应器的灵敏度与其填充的高度有关,相对地在 10 mM NaCl (5 ml 样品,每 nM Hg(II) 被抑制 3—1.5%) 存在下,每样受到 0.6—0.3% 的抑制,其活性与相应的灵敏度配合时,比率为 1:3、1:7、1:2。

该技术的不足之处在于难以建立实验室酶动力储存器,特别对有机汞化合物,误差形成的损失或样品处理过程的沾污是个重要的问题,有待进一步改进。

碘化铜纸检测和测定汞

工作现场环境的汞蒸气浓度需要能及时、定量的检测。Sergeant 等^[16]首先提出在一定范围环境中汞蒸气浓度的最低限的实验方案。经改进的一种方法是将碘化铜(I)和羧甲基纤维素钠凝胶覆盖的涂层纸引伸到待测空气的容器内即与汞作用生成粉红色着染物,可析出空气中 100 μg/m³ 汞蒸气。该经改进的碘化铜(I)纸的研究工作成效是令人振奋的。Barnes^[17]曾将硫化铜(I)与硫酸铜溶液加入到碘化钾和含碘汞盐的溶液中进行时,絮状的悬浮物立即形成,其粉红色的强度与含汞的百分量成正比例。该方法极灵敏,但加入试剂和进行混合的速度需精确控制,否则重现性差。但当滤纸经碘化铜(I)处理后,其效果得到大大改善。

在取样器中以 0.3 μg 汞蒸汽,用 0.5、1.0 和 2.0 升/分流速在整个制图纸面上通过的时间分别为 12、6、3 分钟时,50 μg/m³ 大气浓度相对的着色强度为 0.081、0.070、0.048 的比较后,选择 500 毫升/分进样速度为宜。用 0.5—4 % (m/V) 浓度范围的羧甲基纤维素铜溶液制备两个系列的实验纸证明,以选用 3 % 浓度为宜,这样的浓度加入的优点是在高浓度时,能获得更强烈的色泽。

将0.25—7.0克碘化铜(I)分散于10ml 3%(m/V)羧甲基纤维素铜溶液中,可得到0.25mm的薄层纸系列,比较后证明以小于5.0克为宜。

用6升 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 汞蒸气大气通过试验纸时,将测量的时间间隔周期从2分到5小时,从产生的色泽反射来看无多大影响,实际上的有效展开时间以选择2分钟周期为好。

实验纸原则上可在游离汞的大气中保存9天,若将纸妥善地贮存于带塞的暗色玻璃瓶内,使用寿命至少可延长至50天。

硫化氢、二氧化硫、氯化物、氯化氢和氢气对实验无干扰,在 25°C 时,要求的相对湿度为90%。

该法简便,适宜于携带,允许检测的大气汞蒸气浓度为 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$,若浓度高时,以减少空气样量进行试验,若浓度低于 $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,采取加大样量的方法可获得精确的结果。这一方法已被用于现场环境大气中汞浓度的定量测定。

惰性金丝取样器测定空气中的汞蒸气

空气中的汞可吸收到碘-碘酸盐或高锰酸钾-硫酸溶液中测定,或者使其通过碘酸盐化的木炭^[18]、黄金丝截段^[19]及铝箔等固态吸附剂上被吸收,但这类技术需要安装流量计、真空泵和阀门开关等繁杂系统设备。大部分基于紫外原子吸收分光光度计的各种监控设备,虽然灵敏,但体积大、又不经济。

Scott和Ottaway^[19]报道了将铝箔或于一被玻璃衬垫的真空镀金层一类装置暴露于空气中,汞由空气中被吸收到惰性物表面上一定时间后进行测定。金丝取样器为一长2厘米、直径0.125毫米、纯度99.99%的金丝,使其在设备上暴露于空气中1厘米部分,且于旋转下暴露5分钟后,取下放入氯仿池内连续彻底浸泡2次,后将金丝置于通以1升/分氩气流的末端加热石英管中热解吸收后用原子荧光进行测定。

为了检验金丝系统的精确度,制备了0— $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内汞浓度的十个大气样品,并在其中暴露原时间(5分钟)的10倍后,其热解吸量为预计的10倍。结果说明,对于 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 汞,标准偏差为19%,80— $120\mu\text{g}$ 之间,减少到6%。

经实验证明,长1cm、直径0.125mm的金丝在空气中含量0— $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围汞蒸气中暴露5分钟,被吸收汞的比率,可达空气中汞浓度的极限量。在该方案基础上,若能改进设计为一定长的金丝使其可连续不断的旋转移动,并将其在空气中的暴露周期扩展到8小时后,再逐步分段解吸汞则更为理想。

动力学分析法测定汞

以“对-亚硝基苯胺”(p-NDA)为测定反应中引入的配位基,在特定实验条件下,其检出极限是 $2.0 \times 10^{-8}\text{M}$,相对标准偏差为1.4%^[20]。

先将所使用的溶液均在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下浸渍30分钟。取0.5ml $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 和3.5ml 0.2M邻苯二钾酸氢钾缓冲溶液,立即摇匀,以避免局部间的相互作用,摇动下加入0.5ml样品溶液,这时p-NDA和Hg(II)之间的作用显然甚微,当加入0.5ml六聚铁(II)酸

盐溶液, 反应立即开始, 将该溶液转入到恒温槽控制于 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温隔室中的1cm比色槽, 15分钟后即于640nm测定其吸收。

当在过量的六聚铁(II)酸盐存在下, *p*-NDA 在非过量极限速率时, A_{15} 相对于 $[\text{Hg}^{2+}]$ 的函数曲线成线性关系。

在测定过程中Cd(II)、Ni(II)、Cu(II)的干扰可与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 生成相应的盐而避免, Ag(I)可能起到可忽略的催化效应; 硫代硫酸盐、EDTA、 CN^- 等将与Hg(II)络合而掩蔽催化活性。

参 考 文 献

- (1) Hatch, W.R. & Off, W.L., *Anal. Chem.*, 40, 2085 (1968).
- (2) Vaughn, W.W. & McCarthy, J.M., *U.S. Geol. Survey, prof.* 501-D, D123, 1964.
- (3) Wittmann, Zs., *Talanta*, 28(4), 4, (1982).
- (4) Cavalli and Rossi, *Analyst*, 101, 272 (1976).
- (5) Eboon, I. & Wirkison, J.R., *Anal. Chim. Acta*, 128, 45—55 (1981).
- (6) Aomura, K. & Itho, J. Yotsuganagy T., *Anal. Chim. Acta*, 74, 58 (1975).
- (7) Tabata, M. & Tanaka, M., *Anal. Letters*, 13 (A), 6 (1980).
- (8) Wei, Fusheng, et al., *Anal. Letters*, 13 (A), 17 (1980).
- (9) Wang, Hulmin, et al., *J. Chim. Sci. & Tech. Univ.*, 54, 116, (1975).
- (10) Nakayama, M., Tanaka, T. et al., *Talanta*, 29 (6), 6 (1982).
- (11) *Talanta*, 22, 489 (1975).
- (12) *Chem. Analit.*, 17, 1125 (1972).
- (13) Horlick, G., *Anal. Chem.*, 52, 290R (1980).
- (14) Mattiasson, B. et al., *FEBS Lett.*, 85, 203 (1978).
- (15) Larö ögren, *Anal. Chim. Acta*, 125 (1), 49—53 (1981).
- (16) Sergeant, G.A., Dixon, B.E., Lidzey, R.G., *Analyst*, 82, 27, (1957).
- (17) Barnes, E.C., *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 28, 257 (1946).
- (18) Sergeant, G., A., Dixon, B.E., Lidzey, R.G., *Analyst*, 82, 27 (1957).
- (19) Scott, J.E., Ottaway, J.M., *Analyst*, 101, 1276 (1981).
- (20) Madhu Phull, Bajaj, H.C., Nigam, P.C., *Talanat*, 28, (8), 8 (1981).

1983年4月11日收到