

气相色谱仪与测汞仪联机测定 沉积物中的有机汞

张 燮 齐继祥* 钟国伦** 牛凤兰

(吉林大学化学系)

摘 要

本文研究了气相色谱仪与测汞仪联机测定海底沉积物中的有机汞。对不同类型沉积物样品的浸取条件进行了系统研究,可达到完全浸取的效果。分离出的有机汞被氢气还原成汞蒸气用测汞仪检测,可作定量分析。

本文研究了气相色谱仪和测汞仪联机测定沉积物中的有机汞,对各种类型沉积物样品的浸取条件进行了系统研究,完善了酸浸取巯基棉吸附富集的样品前处理方法^[1,2],提高了酸浸取效率和巯基棉的富集分离效率,提高了分析的准确度。本文所用测定方法与Longbatton^[3]和戴树桂^[4]所用的氢火焰原子化方法不同。采用作者所提出的气相还原的反应色谱法^[5],灵敏度提高了1—2个数量级,可以分析沉积物中0.1 ppb的有机汞。

分 析 方 法

1. 仪器装量和主要试剂

仪器装置按文献[6]示意图,由上分100型(或102G, SP-2305等型号色谱仪均可)与JD-502型测汞仪联机组成。

主要试剂:

(1) 氯化甲基汞标准水溶液(贮备液)含汞0.1mg/ml。含汞 1×10^{-6} g/ml的操作溶液由贮备液在使用时用pH=1的盐酸溶液稀释而成。

(2) 氯化铜溶液 用盐酸和过氧化氢溶解分析纯铜片,配制成含铜(II)0.05g/ml的溶液。

(3) 二次浸取液 含有铜(II)0.003g/ml的1.5N盐酸溶液。

(4) 巯基棉按Nishi提供的方法^[7]制得。

* 系吉林大学化学系82年毕业生

** 系吉林大学化学系83年毕业生

2. 色谱条件

色谱柱 $\phi 4$ mm长 1 m 不锈钢U型柱, 内装 2.2g GDX-102 型高分子多孔微球 (60—80目)。柱温 182°C。

反应 (气化室) 温度 182°C。

载气 氢气作为载气兼作还原剂, 柱后出口流速 170 ml/min。

采用上述色谱条件, 汞峰先流出, 保留时间为 14s, 到 20s 时旋转四通阀 90°, 使溶剂苯放空, 克服了火焰原子化法^[3,4]产生大量水份和烟雾的缺点。一分钟以后, 再将四通阀旋转回到原位置, 注射下一个样品。

3. 分析程序

采集的河底沉积物, 自然风干, 用球磨机研磨 20min, 过筛 (80目), 再放入球磨罐中, 加 2—3 个球, 旋转 3 h, 充分混匀, 装入广口瓶中保存备用。

准确称取粉碎均匀的沉积物样品 1—10g 于 100ml 烧杯中, 加 10ml 水使之润湿, 滴加浓盐酸至无气泡产生为止。加入 6 ml 6 N 盐酸, 1.5ml 含铜(II) 0.05g/ml 的氯化铜溶液, 再补充蒸馏水使总体积为 24ml。搅拌均匀放置 20 min, 用快速滤纸过滤。滤渣再用二次浸取液 16ml 浸取一次, 过滤, 用 pH = 3 的稀盐酸溶液 40ml 洗涤两次, 合并所有滤液。用 6 N 氢氧化钠溶液调节 pH = 3, 然后以 5—8 ml/min 流速通过吸附柱 (填充 0.04g 巯基棉) 进行富集。

取下吸附好的吸附柱, 用洗耳球吹净残液, 将吸附柱放在萃取离心管上, 加 1 ml 2 N 盐酸, 自然流下进行洗脱, 用洗耳球吹下残余酸液, 加入 0.5 ml 优级苯, 振荡 2 min 进行萃取, 用滴管将苯相移入到另一支萃取离心管中, 用等体积 0.6 N 盐酸洗涤两次, 进一步除去铜(II) 和无机汞的干扰^[8], 取苯相 1—10 μ l, 进行色谱分析。以工作曲线法进行定量分析。可分析含 0.1ppb 至 100ppb 有机汞的试样。

讨 论

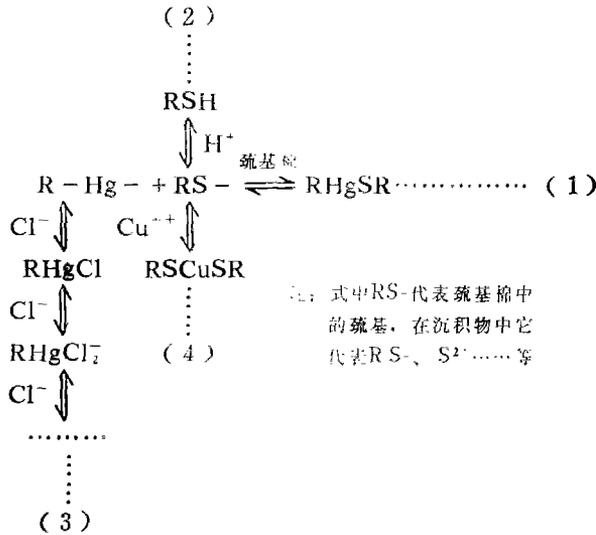
有机汞与含有配位原子 O、N、P、S、以及卤素的化合物均可形成络合物, 其中与 S 配位形成的化合物最为稳定。在沉积物中最稳定的无机汞化合物主要是以硫化物形式存在, 由此可以推断有机汞在沉积物中最稳定的化合物, 也应是 与 S^{2-} 或巯基 (RS-) 相结合为主要存在形式, 分析的第一步就是要创造适宜条件将沉积物中与 S^{2-} 、RS- 相结合的有机汞浸取出来。

为了提高分析的相对灵敏度, 浸取液中的有机汞可通过巯基棉吸附进行富集。吸附作用的机理, 已得到 X-射线光电子能谱法^[8]验证。控制适宜条件, 可以有效地富集分离有机汞。

归纳在酸浸取和巯基棉富集过程诸步骤有如下四种反应 (见下页), 为了分析准确度好, 要求浸取完全和分离富集不受损失, 这就得在每步操作中控制适宜条件作好上述四种反应中的主反应和副反应的平衡转化工作。

1. 氯离子和铜离子浓度对巯基棉吸附有机汞效率的影响

在盐酸浸取沉积物中的有机汞时, 要加入 $Cu(II)$ 和 Cl^- , 由此引起巯基棉吸附富



集步骤中的副反应络合效应，从而影响吸附效率，如图1所示。

1.1. 在没有铜(II)的情况下(pH=3)，以氯化钠形式加入氯离子，只有当

[Cl⁻] 大于3M时吸附效率才有所下降，这是因为随着[Cl⁻]增大，甲基汞与氯离子形成络合物，使反应(1)产生逆反应，形成(3)式反应。

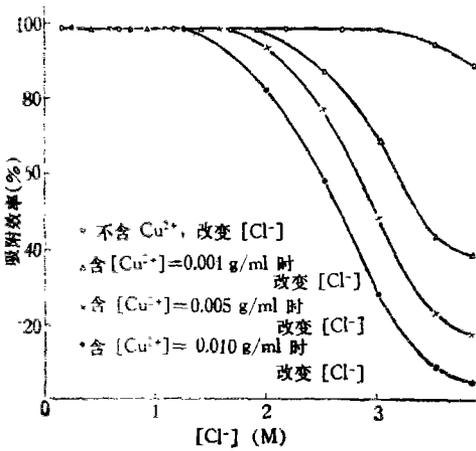


图1 含铜量和氯化钠浓度对巯基棉吸附效率的影响 (以不经巯基棉富集, 标准溶液直接用苯萃取测得峰高为100%)

1.2. 当含有铜(II)时，巯基棉对有机汞的吸附效率随[Cl⁻]的增加明显降低，这说明Cu²⁺与有机汞存在竞争吸附。当[Cl⁻]增大时，有机汞与氯离子形成络合物，反应式(1)向左移动，反应式(3)和(4)成为主反应，致使巯基棉对有机汞的吸附效率急剧下降。所以巯基棉吸附富集操作条件，要求溶液中[Cu²⁺] < 0.003g/ml, 和[Cl⁻] < 1.5M。

2. 浸取酸度对浸取效率的影响

由反应式(2)可知浸取液酸度直接影响浸取效率，本文研究了浸取酸度对不同类型沉积物样品的浸取效率的影响。蓟运河样品(JH)中含有大量碳酸盐，松花江哈达湾样品(SH)中含铁量高，松花江九站样品(SJ)含硫量高。浸取液酸度对这些不同类型样品浸取效率的影响，如图2所示。

2.1. 由于有机汞在不同类型样品中存在的形式不同，欲达到浸取完全所需酸度不尽相同，如SJ样品需大于1.4N，文献[1.2]所报导的浸取酸度分别为0.5N和1.0N，显然对SJ类型样品浸取不完全，影响分析的准确性。

2.2. 对JH样品，如图2中虚线部所示，当酸度大于0.9N时，随着酸度的增加测得结果显著下降，此现象与其它文献所述相同。经我们的实验证明，不是酸度增大降低

了浸取率或使有机汞分解，而是由于 JH 样品中含有大量碳酸盐，在加浓盐酸至不再产

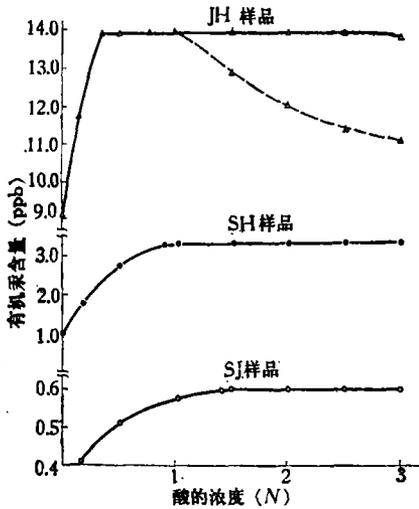


图 2 浸取酸度对浸取效率的影响

3. 铜离子对分析结果的影响

由反应式 (4) 可知，铜 (II) 存在下能形成 $RSCuSR$ ，促进有机汞的解离，提高浸取率，但在巯基棉吸附步骤中正相反，铜 (II) 存在会降低吸附效率。对此问题我们对三种不同类型样品，用含铜 (II) 量不等的 1.5N 盐酸溶液进行浸取，分析结果如图 3 所示。(1) 不加铜 (II) 时，三种试样的浸取率分别为 JH: 83%、SH: 44%、SJ: 8%。说明都浸取不完全，尤其是含硫多的 SJ 样品浸取效率很低。(2) 当加入不同量的铜 (II) 后，浸取率随铜 (II) 量增加逐渐增高。欲浸取完全所需铜 (II) 的浓度分别应大于 0.0003g/ml (SH)、0.0005g/ml (SH)、0.0029g/ml (SJ)，故选择铜

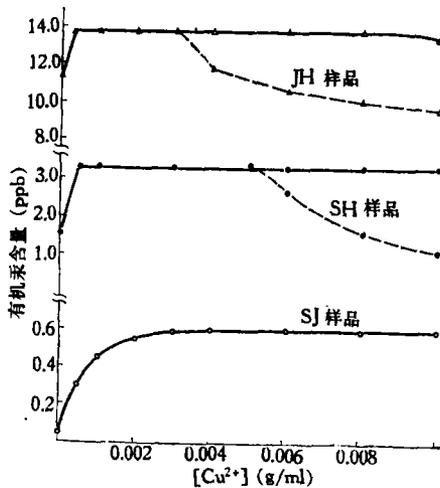


图 3 浸取时 [Cu²⁺] 对分析结果的影响

生气泡的步骤时，消耗了很多盐酸，从而增加了浸取液中氯离子浓度，反应式 (3) 逐渐转化为主反应影响了巯基棉对有机汞的吸附效率，如图 1 所示。在此情况下，可采取如下措施，在浸取完毕后，过滤时用 pH = 3 的稀盐酸溶液 40ml 洗涤沉淀两次，其作用是洗净吸附沉淀表面和器壁上的有机汞，更主要的是将浸取后滤液稀释 3 倍，降低氯离子浓度和铜 (II) 浓度，克服了对巯基棉吸附步骤的影响，得到图 2 JH 的实线部份。实验证明酸度在 3 N 以内对浸取率没有影响，在短时间内对有机汞显示不出分解作用，消除了吸附步骤中 $[Cl^-]$ 和 $[Cu^{2+}]$ 过大的干扰。考虑到三种类型样品，酸度大于 1.4N 对浸取效率无影响，故选择 1.5N 适宜。

(II) 浓度为 0.003g/ml 较为适宜。

(3) 当铜 (II) 量逐渐增大到一定浓度时，对 JH 和 SH 样品产生干扰，如图 3 虚线部分所示，其原因如前面对图 1 的分析，不是增加 $[Cu^{2+}]$ 使浸取率下降，而是使巯基棉吸附步骤中本来是副反应的式 (4) 转化为主反应，使巯基棉吸附有机汞的效率降低，在此情况下，采取如前所述措施，浸取完全后稀释浸取滤液，降低氯离子浓度的同时降低了铜离子的浓度，使分析结果稳定，得到图 3 实线部份。

4. 浸取完全程度的考察

多数文献都仅用加入法测定回收率的办法来说明分析方法的准确性，未深入考

查浸取完全程度这是不够的, 比如回收率好, 只能证明浸取操作以后各步骤没有化学干扰, 但不能证明是否浸取完全。本法对这一问题进行了研究, 取SH样品经过三次浸取, 对每次浸取液以及合并前两次浸取液和合并三次浸取液分别进行分析。

数据处理方法:

设: x_0 为样品中被测组分的含量, x_1 为第一次浸取测得含量, x_2 为第二次浸取测得含量, $\dots x_n$ 为第 n 次浸取测得含量。

则: 第一次浸取比为 x_1/x_0 , 第二次浸取比为 $x_2/(x_0 - x_1)$, \dots 第 n 次浸取比为 $x_n/(x_0 - \sum x_{n-1})$ 。

相邻两次的浸取比接近, 视为相等时, 可得计算 x_0 的通式:

$$\frac{x_{n-1}}{x_0 - \sum x_{n-2}} = \frac{x_n}{x_0 - \sum x_{n-1}} \quad (1)$$

当 n 达到足够次数时, 由方程式 (1) 解得 x_0 值即可视为样品中被测组分的准确含量

$$\text{则: 总浸取率 } (E\%) = \frac{\sum x_n}{x_0} \times 100\% \quad (2)$$

在实际工作中只要求分析准确度达到一定范围即可, 例如设定浸取率达到 $E_n\%$ (比如95%以上) 时就可以看成实际浸取完全。那么方程式 (2) 满足于 $(\sum x_n/x_0) \times 100\% \geq E_n\%$ 条件时就可视为实际浸取完全。通过多次浸取的实验数据和利用方程式 (1) 及 (2) 就可求出达到浸取完全的最少浸取次数 (n) 和满足分析结果准确度要求的含量 x_0 值, 此时 x_0 值即为分析的准确结果。

沉积物中的有机汞一般浸取率超过95%就可视为实际浸取完全。本文的方法连续浸取两次就能达到此要求, 所以定为浸取两次合并后进行分析。结果列于表1。

表1 浸取完全程度的考查

	第一次浸取	第二次浸取	第三次浸取
1 每次浸取液分析结果 (ppb)	2.84	0.58	0.13
1 浸取率 (%)	79.0	77.0	69.4
2 两次浸取液合并分析结果 (ppb)	3.42		
2 浸取率 (%)	95.2		
3 三次浸取液合并分析结果 (ppb)	3.54		
3 浸取率 (%)	98.5		

表2 样品分析*

样 品	样品含量 (ppb)	每克样品中加入标准样品 (g)	测得总含量 (ppb)	回收率 (%)	经回收率校正后结果 (ppb)	相对标准偏差 (%)
HI	13.9	2×10^{-8}	32.5	93	14.9	5.3
SH	3.4	5×10^{-9}	8.0	92	3.7	6.8
JS	0.6	1×10^{-9}	1.5	90	0.7	10.0

* 为六次平行分析结果平均值

5. 样品分析

按本文所述操作手续对松花江和蓟运河沉积物样品进行分析, 结果列于表 2, 标准加入法测回收率在 90% 以上。

结 语

1. 本文用气相色谱仪和测汞仪联机测定了沉积物中的有机汞, 制定了分析步骤, 有机汞在气相中被氢气还原, 色谱柱分离溶剂苯, 测汞仪检测原子态汞蒸气。测定方法最大特点是干扰少, 灵敏度高达 0.1ppb, 回收率在 90% 以上, 相对标准偏差小于 10.0%。

2. 考虑到样品类型不同, 既要兼顾到浸取完全, 又要注意在吸附富集时不损失。浸取条件选择含铜 (II) 0.003g/ml 的 1.5N 盐酸溶液, 浸取完全后, 用稀酸稀释到原体积的三倍, 调节 pH = 3 再进行巯基棉富集。本法适于多种类型沉积物中有机汞分析, 准确度好。

3. 本法所用浸取完全程度考查的数据处理方法, 可望成为从固体环境样品中提取被测组分完全程度考查的一般方法。

参 考 文 献

- [1] 王书海, 1979. 环境科学, 4:36
- [2] 陆浩良等, 1982. 环保通讯, 创刊号:65
- [3] Longbotton J E, 1972. *Anal. Chem.*, 44:1111
- [4] 戴树桂等, 1981. 环境科学学报, 1(4):363
- [5] 张燮、任孝刚, 1980. 环境科学, 6:34
- [6] 张燮, 1983. 高等学校化学学报, 2:253
- [7] Nishi S and Horimoto Y, 1971. *International Symposium on Identification and Measurement of Environmental Pollutants*, p.202, NRCC, Ottawa
- [8] 王当慈, 1982. 分析化学, 7:409

1985年5月4日收到。