

海水及天然水中痕量汞的冷原子吸收直接测定*

潜琬英 周家义 崔俊芝 王明彪 黄敏芬

(山东海洋学院海洋化学系)

自从水俣病发生以来,人们对环境中汞的含量愈益重视。据报道海水中汞的浓度为 $0.5\text{--}364\text{ ng l}^{-1}$ ^[3-8,13,16-19,21-23],其含量虽如此之微,但为了准确测定不同海域海水中汞含量的自然背景值及评价不同海区水域是否受到汞污染,则要求测定方法具有很高的灵敏度和低的检出限。为了使方法的灵敏度能适应于测定海水中的汞含量,曾采用过预浓缩后进行冷原子吸收测定的方法^[2,10,12,19,20]。近年来,为提高汞的冷原子吸收测定方法的灵敏度及降低检出限,在改进仪器装置及测定方法方面已有不少报道^{[1,9,11,14,15],1,2)}。Hawley等^[11]曾采用昂贵的双光束原子吸收光度计及长光径小直径的吸收池,使检出限达到 $0.003\mu\text{g l}^{-1}$,但其他报道的灵敏度及检出限仍不能满足直接测定的要求。结合我国生产的590汞蒸气测量仪结构情况,考虑到载汞气体体积与吸收池体积应有的适当的比例,我们选用了振荡平衡开路抽气冷原子吸收法,采用使足够量的含汞空气瞬时完全充满吸收池而不被稀释和两次稳压的方法,使直接测定灵敏度提高到 $0.0043\mu\text{g l}^{-1}$,检出限降到 $0.005\mu\text{g l}^{-1}$,并对测定时有关参数的影响进行了试验。汞浓度为 $0.03\mu\text{g l}^{-1}$ 及 $0.2\mu\text{g l}^{-1}$ 时,相应的相对标准偏差分别为6.8%及3.0%。本方法可用于对海水及一般天然水中无机汞与总汞的直接测定,我们用此法对沿岸个别海区海水中的汞含量进行了调查与测定。

试剂及仪器装置

(一) 试剂及标准液

无机汞标准溶液:

贮备液: 准确称取0.1354克经干燥过的二级氯化高汞溶于5%硝酸溶液中,转移至100毫升容量瓶中(容量瓶中先放入少量5%硝酸及1毫升1%重铬酸钾溶液),用5%硝酸稀释至刻度,此液为 $1000\mu\text{g Hg/ml}$ 标准贮备液。

一次汞标准稀释液: 移取1.00毫升汞贮备液于100毫升容量瓶中,同上操作用5%硝酸稀释至刻度,此液为 $10\mu\text{g Hg/ml}$ 。

二次汞标准稀释液: 移取1.00毫升一次汞标准稀释液于100毫升容量瓶中,同上操作用5%硝酸稀释至刻度,此液为 $0.1\mu\text{g Hg/ml}$ 。

* 本文承赫崇本教授审阅初稿并提出宝贵意见,谨致谢忱。

1) 山东海洋学院化学系分析教研室: SP900 火焰分光光度计组装测汞装置及其应用。

2) 许昆灿、吴丽卿、王瑞贤: 冷原子吸收法直接测定海水中微量汞。

硝酸溶液	5%, 1:1	二级
硫酸溶液	10%	一级
高锰酸钾溶液	5%	一级
硫酸羟胺溶液	20%	三级
氯化亚锡溶液	20%	二级

(二) 仪器及装置

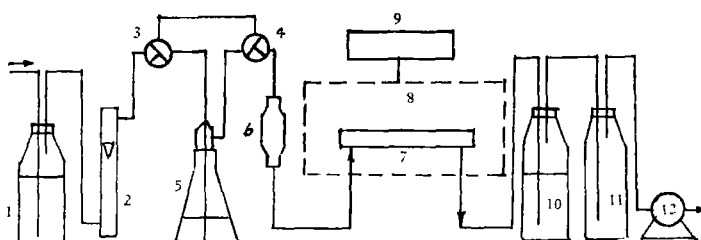


图1 振荡平衡开路抽气测汞装置示意图

- | | |
|--|------------|
| 1. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ 洗气瓶; | 2. 转子流量计; |
| 3.4. 三通活塞; | 5. 汞蒸气反应瓶; |
| 6. 干燥管; | 7. 吸收池; |
| 8. 590 汞蒸气测量仪(上海分析仪器厂); | 9. 电源稳压器; |
| 10. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ 吸收瓶; | 11. 缓冲瓶; |
| 13. 抽气泵。 | |

实 验 与 讨 论

(一) 测定方法及汞蒸气反应瓶和水样体积的选择

我国上海分析仪器厂生产的 590 汞蒸气测量仪吸收池长 23.5 厘米,内径 2.7 厘米,总的容纳体积约为 133 毫升。根据仪器这一特点,如采用开路还原吹气法,含汞空气到达吸收池时将被大大稀释,影响灵敏度的提高,采用振荡平衡针筒注射及振荡平衡开路抽气可以提高测定的灵敏度,如采用针筒注射法必须使用大体积针筒,操作不便,因而我们选用了振荡平衡开路抽气法。根据仪器吸收池体积大的特点,要充分提高和利用该仪器的灵敏度,必须增大送入吸收池的含汞气体体积,使含汞空气瞬时完全充满吸收池而不被稀释。考虑到进行天然水及海水中汞的测定,适当增大测定时水样体积是不困难的,因而我们采用了增大反应时水样体积以及增大送入吸收池的含汞空气体积的办法以适应 590 测汞仪结构的特点。根据上述情况考虑,进行了不同体积容器和不同水样体积对灵敏度影响的试验。结果列于表 1 和表 2。

测定时为 3% 硝酸无离子水介质,汞浓度为 $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$, 加入还原剂量为 3 毫升 20%

SnCl_2 /250 毫升水样。在水样中加入还原剂后, 振荡 1 分钟, 平衡 30 秒后在 50 挡灵敏度下进行开路抽气测定。

表 1 不同容量的反应瓶和不同水样体积与灵敏度的关系

反 应 瓶 体 积 (ml)	水 样 体 积 (ml)	50 挡 读 数 (格)
2000	1000	25.5
1000	500	25.0
500	250	22.8
250	100	17.0

表 2 500 毫升反应瓶中不同体积水样与灵敏度的关系

反 应 瓶 体 积 (ml)	水 样 体 积 (ml)	50 挡 读 数	
		I	II
500	200	20.5	19.0
500	250	23.2	23.0
500	300	22.9	23.5

由表 1 可知, 对相同汞浓度水样, 读数随反应瓶体积、水样体积增大而增大, 但是当含汞气体体积与吸收池体积比大于 1.9 以上时, 灵敏度增加不明显; 当两者比值大于 3.8 倍时, 含汞气体体积增大, 灵敏度基本不变。表 2 结果说明, 水样体积与上层含汞空气体积比以 1:1 为好。考虑到在提高灵敏度的同时尽可能便于操作和少用水样, 我们采用了 500 毫升反应瓶和 250 毫升水样体积进行测定。

采用 590 汞蒸气测量仪影响检出限的另一因素是仪器零点的漂移, 1976 年生产的该仪器已增加稳压部分, 我们再增加一次电源稳压, 使零点漂移很小, 而检出限大大降低。

(二) 测定时有关参数的影响

试验了还原剂氯化亚锡用量、抽气流速以及加入还原剂后振荡及平衡时间对测定的影响。结果见图 2—5。

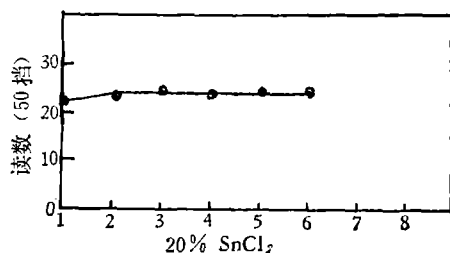


图 2 氯化亚锡用量对测定结果的影响

(测定方法: 取用硫酸调节到 0.45 N 的海水 250 ml, 加入 $0.05 \mu\text{gHg}$, 再加入不同量的氯化亚锡溶液后, 振荡 1 分钟, 平衡 15 秒以上, 在 1800 毫升/分抽气流速下测定。)

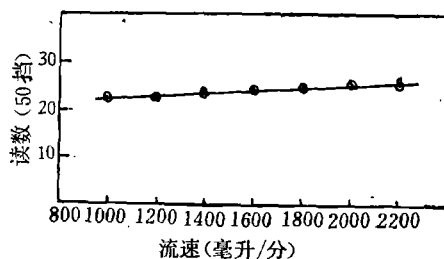


图 3 抽气流速对测定结果的影响

(同上条件, 加入 3 毫升 20% 氯化亚锡溶液, 改变抽气流速分别进行测定。)

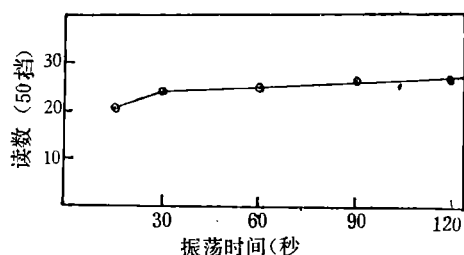


图4 振荡时间对测定结果的影响
(同上条件,改变振荡时间进行测定)

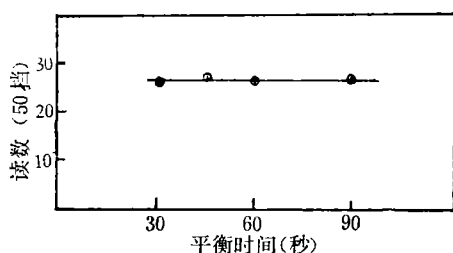


图5 平衡时间对测定结果的影响
(同上条件,改变平衡时间进行测定)

由实验结果可知: 250 毫升水样中加入 2 毫升以上 20% 氯化亚锡即足够使水样中的汞迅速而完全地还原; 平衡抽气法抽气(或吹气)流速对测定结果影响不大, 随空气流速增大峰高略有增大, 但不明显; 为了使还原出来的汞在常温下变成蒸气, 由液相进入气相, 振荡反应瓶可以加速达到气-液平衡。由上实验结果可知, 在振荡 2 分钟之内, 随振荡时间增加, 测定结果略有增加, 但振荡 1 分钟基本上即可达到气-液平衡, 而振荡后的平衡时间在 30 秒以上时, 对测定结果没有影响。

实验中我们采用加入 3 毫升 20% 氯化亚锡, 振荡 1 分钟平衡 30 秒以上, 在 1800 毫升/分抽气流速下进行测定。

(三) 介质(酸度、氯度)对测定结果的影响

1. 酸度的影响

结果列于表 3—4, 图 6—7。

表 3 硝酸酸度在海水及无离子水中对测定结果的影响

介 质	读 数 (50 挡)	加入汞量 $\mu\text{g Hg}/250\text{ml}$	硝酸 浓 度						
			0%	1%	3%	5%	10%	15%	20%
海 水		0.05	19.2	19.5	20.0	19.8	17.5	15.0	14.2
无离子水		0.075	27.8	27.6	28.5	29.8	30.0	28.7	27.2

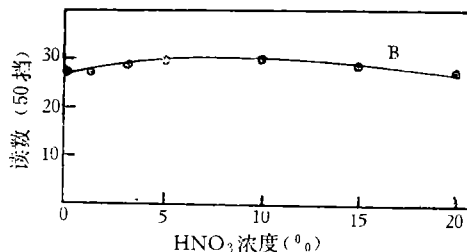
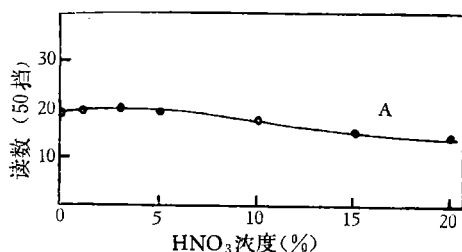


图 6 硝酸酸度在海水及无离子水中对测定结果的影响

A. 海水介质, 250 毫升水样中加入 $0.05 \mu\text{g Hg}$;

B. 无离子水介质, 250 毫升水样中加入 $0.075 \mu\text{g Hg}$ 。

由上测定结果可知,在无离子水介质中硝酸浓度在 3%—15% 之间读数最高,而在这一酸度范围内酸度变化对读数基本无影响;在海水介质中,硝酸酸度 1%—5% 之间读数最高,在这一酸度范围内酸度变化对读数无影响;在上述酸度范围内,无离子水以及海水介质中的灵敏度相当。

蒸馏水中硫酸酸度在 0.5—3.0 N 之间读数基本恒定,而当硫酸浓度大于 3.0 N 以上时,则读数逐渐升高;在氯度 19.00‰ 的氯化钠溶液中,随着硫酸酸度加大读数下降,而硫酸浓度在 1.5 N—4.0 N 间降低较慢。海水介质与氯化钠介质略有不同,硫酸浓度由 0.0—0.2 N 读数有一升高,然后逐渐降低,这可能是由于海水中某些有机及悬浮态汞由于加入酸释放出 Hg (II) 所引起。在加入硫酸情况下,无论在海水或氯化钠介质中灵敏度都比在蒸馏水中的高。

表 4 硫酸酸度在海水、蒸馏水中及氯化钠溶液中对测定结果的影响

介 质	读 数 (50 挡) 外加汞量 $\mu\text{g}/250\text{ml}$	硫酸浓度 (N)									
		0.25	0.50	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
蒸 馏 水	0.05	—	12.3	12.2	13.1	11.2	12.3	12.8	16.8	20.2	
氯化钠溶液 19.00 Cl‰	0.05	32.8	26.9	24.5	22.6	22.2	21.6	20.8	22.5	20.0	

介 质	读 数 (50 挡) 外加汞量 $\mu\text{g}/250\text{ml}$	硫酸浓度 (N)						
		0	0.22	0.45	0.6	0.8	1.0	1.2
海 水	0.05	22.0	28.2	26.8	26.0	24.8	21.8	21.0

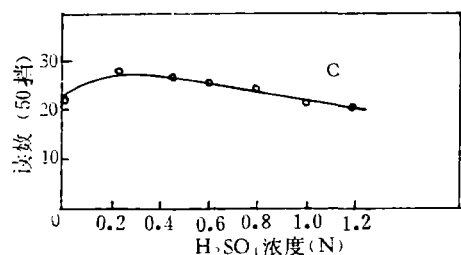
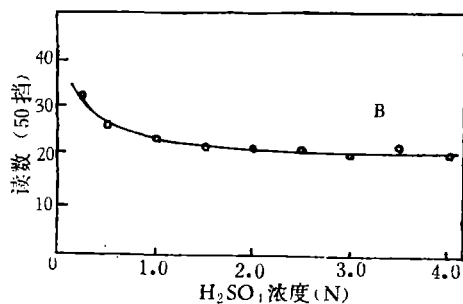
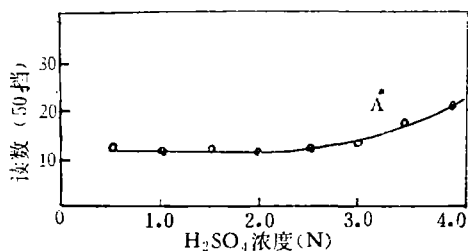


图 7 硫酸酸度在海水、蒸馏水及氯化钠溶液中对测定结果的影响

- A. 蒸馏水;
B. 氯化钠溶液;
C. 海水。

根据上述实验,在进行水样预处理时,应考虑酸度对测定的影响,无论是直接测定时调节酸度或稀释样品消化液均需要选择适当的酸度,并尽量使样品之间和测定与绘制工作曲线之间的酸度一致。

2. 氯度的影响

从上实验可以看出,在海水中和在无离子水中灵敏度是不一样的,因而作海水中汞的测定必须用无汞海水绘制工作曲线。考虑到氯度不同是否对测定结果会有影响,我们用无离子水稀释外海海水(氯度19.24‰)以制得不同氯度的海水,加入相同量的汞(II)标准溶液($0.05 \mu\text{g Hg}/250 \text{ ml}$),在相同条件下进行测定,以试验氯度对测定结果的影响(见图8)。

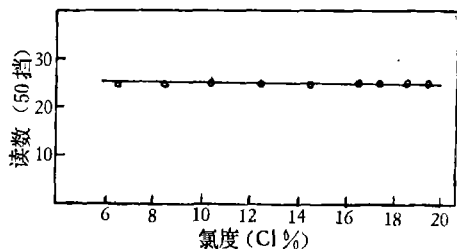


图8 氯度对测定结果的影响

实验结果表明: 氯度从6.42‰变化到19.24‰, 对测定结果没有影响。因此,在进行海水测定时,可用不同海区、不同氯度的海水制备无汞海水制作工作曲线进行测定。

由于制备无汞海水的困难,实际测定中我们是使用不含无机汞的海水制备工作曲线。由于加入酸后会使其其他形式汞化合物释放出汞(II),因而在加入酸后要尽快测定。为了减少制作工作曲线中的上述麻烦,我们试

验了用氯化钠溶液代替海水作介质制作工作曲线的可能性。为减少氯化钠的用量,配制了氯度为10‰的氯化钠溶液与氯度为19‰的氯化钠溶液和海水介质(氯度为17‰左右)制作工作曲线作对照(见图9)。由实验结果可知,三者斜率基本一致,说明可用氯化钠溶液代替无汞海水制备工作曲线。为节省氯化钠用量,氯化钠溶液只需配制成氯度为10‰即可满足要求。

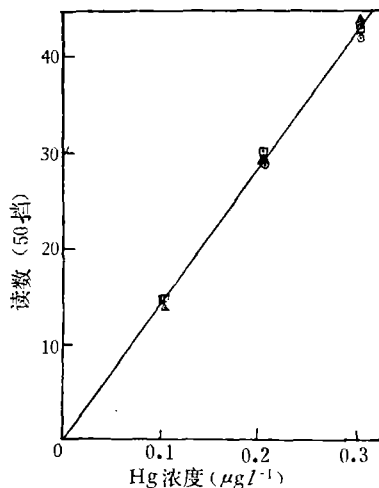


图9 不同介质下的工作曲线

- 海水介质 1% HNO_3 , 0.45N H_2SO_4
- △— 氯化钠溶液(10.0‰) 1% HNO_3 , 0.45N H_2SO_4
- 氯化钠溶液(19.0‰) 1% HNO_3 , 0.45N H_2SO_4

(四) 测定方法及其灵敏度和检出限

1. 测定方法

取海水样品(未经消化或消化过水样)250毫升于汞蒸气反应瓶中,调节到适当酸度(如系测定海水中无机汞则在采样时事先加入硝酸使样品pH为1左右,取样后尽速测定;为测定海水中总汞则应预先进行消化)加入3毫升20% SnCl_2 振荡1分钟,平衡30秒以上,

在 1800 毫升/分空气流速下,在 590 测汞仪上测定峰值,从工作曲线查得汞含量。

工作曲线的绘制: 取无汞海水或氯度大于10‰的氯化钠溶液 250 毫升于汞蒸气反应瓶中,调节酸度到与样品相同,再分别加入不同量的汞标准溶液的二次稀释液,然后加入 3 毫升 20 % SnCl₂ 溶液,振荡 1 分钟,平衡 30 秒,在 1800 毫升/分空气流速下测定峰值,以读数对浓度作图 (见图 10)。

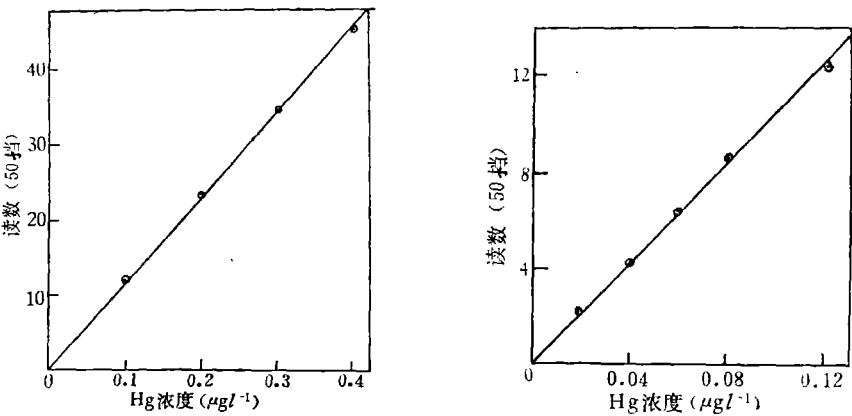


图 10 不同浓度范围下的工作曲线

2. 方法的灵敏度与检出限

按原子吸收方法灵敏度与检出限定义,根据工作曲线与零点漂移计算方法的灵敏度为 0.0043 µg/l⁻¹,检出限为 0.005 µg/l⁻¹。

(五) 测定结果与精密度

为了试验方法的精密度,外加不同量的氯化汞标准溶液于不含无机汞海水中,按测定

表 5 海水样品中无机汞测定精密度

测定结果 µg/l	测定次数								标准 偏差	相 对 标准偏差
		1	2	3	4	5	6	7		
0.200		0.225	0.210	0.205	0.208	0.211	0.208	0.211	0.0071	3.0%
0.030		0.031	0.029	0.027	0.027	0.028	0.028	0.025	0.0019	6.8%

步骤测定其中无机汞,共测得两批数据。此外,测定了黄海某地沿岸水中无机汞以及用硫酸-高锰酸钾冷消化处理水样测定其总汞,测定结果及相应精密度结果见表 5—7。

表 6 海水样品中总汞测定结果与精密度

测定结果 $\mu\text{g/l}$ 水 样 号	测 定 次 数					平均值	标 准 偏 差	相 对 标准偏差
	1	2	3	4	5			
I	0.068	0.062	0.071	0.062	0.068	0.067	0.0041	6.1%
II	0.054	0.060	0.050	0.060	0.062	0.058	0.0051	8.8%

表 7 海水样品中无机汞测定结果

水 样 号	测 定 结 果 $\mu\text{g l}^{-1}$				平 均 值
	1	2	3	4	
III	0.038	0.027	0.027	0.027	0.030
IV	0.027	0.033	0.022	0.022	0.026

结 语

本文根据 590 测汞仪吸收池体积大的结构特点,采用振荡平衡开路抽气法,选用合适的载汞空气体积与吸收池体积比,使足够量的含汞空气瞬时完全充满吸收池而不被稀释,并进行两次稳压使仪器噪音降至最小。通过以上改进,在使用 590 测汞仪直接测定海水及天然水中汞时,灵敏度可提高到 $0.0043 \mu\text{g Hgl}^{-1}$,检出限降至 $0.005 \mu\text{g Hgl}^{-1}$ 。此外,并对测定时有关参数(还原剂用量、空气流速、振荡与平衡时间)、介质影响(不同酸类、加入酸量、氯度影响)进行了试验,选出了最佳测定条件,并证明可用氯度为 10% 的氯化钠溶液代替无汞海水绘制工作曲线。

我们用此法对沿岸个别海区进行大批海水样品测定的结果表明:本方法由于不需经过预浓缩步骤即可直接测定汞含量低至 $0.005 \mu\text{g l}^{-1}$ 的水样,程序简便、快速,可用于海水和天然水中无机汞和总汞含量的直接测定,并适用于大批样品分析。无机汞浓度为 $0.03 \mu\text{g l}^{-1}$ 和 $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ 时,相应的相对标准偏差分别为 6.8% 和 3.0%,总汞含量为 $0.067 \mu\text{g l}^{-1}$ 和 $0.058 \mu\text{g l}^{-1}$ 时,相对标准偏差分别为 6.1% 和 8.8%。

参 考 文 献

- [1] 辽宁省林业土壤测试技术室, 1976. 水、土及生物物质中微量汞的无焰原子吸收测定. 理化检验 (化学) 1:13.
- [2] 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.
- [3] 细原匡一, 1961. 深海水の水銀含量. 日本化学杂志 82 (8): 1107—1108.
- [4] Burton, J. D. and T. M. Leatherland, 1971. Mercury in a coastal marine environment. *Nature* 231:440—442.
- [5] Carr, R. A. Hoover, J. B. and P. E. Wilkniss, 1972. Cold-vapour atomic absorption analysis for mercury in the Greenland Sea. *Deep-Sea Res.* 19: 747.
- [6] Chester, R. Gardner, D. Riley, J. P. and J. Stoner, 1973. Mercury in some surface waters of the world ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 4: 28—29.
- [7] Fitzgerald, R. A. Gordon, D. C. and R. E. Cranston, 1974. Total mercury in sea water in the Northwest Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 21: 139—144.
- [8] Fitzgerald, W. F. and W. B. Lyons, 1973. Organic mercury compounds in coastal waters. *Nature* 242: 452—453.
- [9] Gilbert, T. R. and D. N. Hume, 1973. Improved apparatus for determination of mercury by flameless atomic absorption. *Anal. Chim. Acta.* 65: 461—465.
- [10] Harsanyi, E. Pólos, L. and E. Pungér, 1973. Enhancement of sensitivity for the determination of mercury in waters. *Anal. Chim. Acta.* 67: 229—233.
- [11] Hawley, J. E. and J. D. Ingle, Jr., 1975. Improvements in cold vapor atomic absorption determination of mercury. *Anal. Chem.* 47(4): 719.
- [12] Jón Ólafsson, 1974. Determination of nanogram quantities of mercury in sea water. *Anal. Chim. Acta.* 68: 207—211.
- [13] Leatherland, T. M. Burdon, J. D. McCartney, M. J. and F. Culkin, 1971. Mercury in North-Eastern Atlantic Ocean water. *Nature* 232: 112.
- [14] Omang, S. H., 1971. Determination of mercury in natural waters and effluents by flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta.* 53: 415—420.
- [15] Ramelov, G. J. and T. I. Balkas, 1976. A simple mercury analysis system for use with commercial atomic absorption spectrophotometers. *Atomic Absorption Newsletter* 15(2): 55.
- [16] Robertson, D. F. Rancitelli, L. A. Langford, J. C. and R. W. Perkins, 1972. Baseline Studies of Pollutants in the Marine Environment. *Brookhaven National Laboratory* 231.
- [17] Smith, J. D. Nicholson, R. A. and P. T. Moore, 1971. Mercury in water of the Tidal Thames. *Nature* 232: 393.
- [18] Stock, A. and F. Cucuel, 1934. *Naturwiss* 22: 390.
- [19] Topping, G. and J. M. Pirie, 1972. Determination of inorganic mercury in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 62: 200.
- [20] Voyce, D. and H. Zeitlin, 1974. The separation of mercury from sea water by adsorption colloid flotation and analysis by flameless atomic absorption. *Anal. Chim. Acta.* 69: 27—34.
- [21] Weiss, H. V. Yamamoto, S. Crozier, T. E. and J. H. Mathewson, 1972. Mercury: vertical distribution at two locations in the eastern tropical Pacific Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 6: 644—645.
- [22] Weiss, H. V. and T. E. Crozier, 1972. Determination of mercury in sea water by radioactivation. *Anal. Chim. Acta.* 58: 231—233.
- [23] Williams, P. M. and H. V. Weiss, 1973. *J. Fish Res Board Can.* 30: 293.

COLD VAPOUR ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF MERCURY AT SUB-PPB LEVELS IN SEAWATER AND NATURAL WATERS

Qian Wanying, Zhou Jiayi, Cui Junzhi, Wang Mingbiao and Huang Minfen

(Department of Oceanological Chemistry, Shandong College of Oceanology)

ABSTRACT

A rapid and extremely sensitive method for the direct determination of mercury concentrations as low as 5 ppt in waters is described.

The cell volume (ca. 133 ml) being much larger than that of the normal apparatus is one of the characteristics of Model 590 Mercury Vapour Measuring Apparatus. In order to increase and fully utilize the high sensitivity of this apparatus and to lower its detection limit, improvements have been achieved by selecting the optimized plug (the volume of carrier gas which contains mercury is denoted by the plug) cell volume ratio and therefore getting the plug completely into the cell to form a most concentrated mercury plug, and by taking measures to minimize the noise. The optimized measuring parameters such as flow rate, medium effect, reductant amount, shake and equilibrium time have also been investigated. Calibration curve can be made by using a 10‰ NaCl solution instead of sea water free from mercury.

With above procedure, for a 250 ml sample the concentration detection limit is 5 ppt Hg(II) for this apparatus. The relative deviation for 0.03 and 0.2 ppb of inorganic mercury is 6.8% and 3.0% respectively.

The time of analysis has been greatly reduced, because the determination is free from preconcentration procedure. Owing to the simplicity of instrumentation Model 590 Mercury Vapour Measuring Apparatus can be used for the direct measurement of sub-ppb levels for both inorganic and total mercury in batches of seawater and natural water samples. The mercury concentration of hundreds of sea water sample has been successively determined by this apparatus with above procedure.