

痕量汞的气热提取应用于现场快速分析污水

蔡芦子彘¹, 刘升², 郜洪文^{1*}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 淮北师范大学 计算机科学与技术学院, 淮北 235000)

摘要:为测定污水中汞含量,取约 25 mL 水样,加入硫酸亚锡和氨基磺酸的混合物(质量比 3:1) 0.40 g,反应 15 min,使汞(II)还原为气态单质汞,以 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量将汞蒸气引入由碘酸钾和硫酸氢铵的混合物(质量比 1:4) 0.20 g,约 5 mL 去离子水和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液 0.100 mL 组成的吸收液中,使单质汞氧化成汞(II),随即向此溶液中加入含有镉试剂的汞检测剂 0.10 g,使汞(II)反应显色,2 min 后进行测定。显色反应时,所加入的汞检测剂中含有氢氧化钠和四硼酸钠组成的缓冲剂(相当于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 0.1 mL 和四硼酸钠 0.04 g),曲拉通 X-100(相当于体积分数为 10% 的曲拉通 X-100 溶液 $30 \mu\text{L}$)和镉试剂(相当于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 镉试剂乙醇溶液 $60 \mu\text{L}$)。按上述操作流程结合使用便携式专用仪器可在 20 min 内完成一次测定,方法的检出限($3s/k$)为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分别对 0.050, 0.500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞标准溶液进行精密度试验,测定值的相对标准偏差($n=6$)分别为 3.6%, 5.1%。方法用于废水样品的分析,并进行加标回收试验,测得回收率为 92.0%~103%。

关键词:汞蒸气提取法;痕量汞;现场快速测定;废水

中图分类号: O657 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2019)02-0125-05

汞及有机汞具有持久性、易迁移性、高生物富集性和高生物毒性,其作为一类重要的有毒有害环境污染物,已被联合国环境规划署列为全球性污染物,是除了温室气体外唯一一种对全球范围产生影响的化学物质,已成为全球广泛关注的环境污染物之一。人体对汞暴露会引起大脑、神经、肾脏和肝脏损伤,甚至会引起昏迷和死亡^[1]。20 世纪 50 年代发生的日本水俣病以及 20 世纪 70 年代发生的美国密歇根州以及中国东北第二松花江和河北省蓟运河流域发生的汞污染都是因为汞排放不当引起的恶性环境污染事件,因此工业生产的汞污染控制以及实时监测对于全球控汞行动至关重要。

目前,汞的常用测定方法主要有冷原子吸收分光光度法、冷原子荧光光谱法、电感耦合等离子体法、原子吸收光谱法等^[2]。文献[3]开发了水中汞的测定系统,荧光检测器与反应器连接,检测汞蒸气含量,自动化程度高,但系统装置复杂庞大。文献[4]采用氢化物发生-原子荧光光谱法将硼氢化钾溶液-

汞蒸气发生装置与原子荧光光谱法结合,操作相对简便。然而上述测定方法都需要昂贵的仪器,操作繁琐,对操作人员的专业技能有着较高的要求,只能在实验室内进行。分光光度法是基于物质对光的吸收而建立起来的分析方法,所用仪器简单价廉、操作方便。文献[5]建立了双硫脲-石蜡相分光光度法测定污水中汞的方法,汞-双硫脲络合物在氨水-氯化铵介质中可被石蜡定量萃取,汞的质量在 $20 \mu\text{g}$ 以内符合比尔定律,检出限为 $0.0017 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,但铅、铋、镉离子须预先萃取除去。文献[6]采用镉试剂和镉试剂 2B 显色分光光度法测定汞,在曲拉通 X-100 存在下以砷酸盐掩蔽锌、镉等干扰离子,摩尔吸光系数为 $1.20 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,可用于直接测定工业废水中汞。电化学法也广泛应用在汞的测定中,文献[7]利用双硫脲上的巯基和偶氮基与重金属离子形成螯合物的特性,通过修饰玻碳电极,采用阳极溶出法测定痕量汞,线性范围为 $2.0 \sim 20.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,测定下限为 $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。文献[8]基于差分脉冲阳极溶出伏安法选择金电极测定汞,制备了微金丝电极,利用该微金丝电极可以实现汞的测定,线性范围为 $0.5 \sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,检出限为 $0.06 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分光光度法往往存在干扰大、选择

收稿日期: 2018-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(21577098)

作者简介: 蔡芦子彘,本科生,研究方向为环境化学检测

* 通信联系人。hwgao@tongji.edu.cn

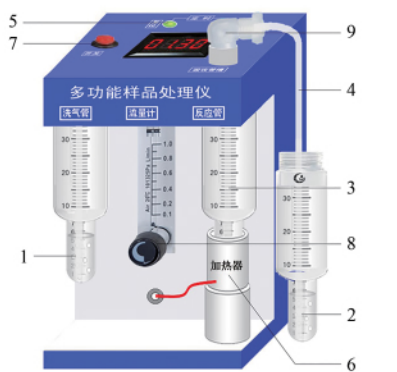
性差、灵敏度不足等问题,无法满足现场或野外快速检测微量汞的要求,而电化学法常常存在共存金属离子干扰严重、数据重现性差、电极不稳定且维护麻烦等问题。文献[9]开发了汞离子试剂盒,将污水样品先通过酸性高锰酸钾溶液消解再中和,然后与有机修饰的单缺位六钼酸的甲醇溶液混合均匀,继而与汞离子发生特异性相互作用,引起溶液颜色变化,与试剂盒中汞比色卡进行颜色比对,以检测样品中汞含量,此方法简便、特异性高、检测速率快、灵敏度高,但定量效果差、背景干扰严重、检测成本高。因此,需设计和开发一种便捷、快速、准确、灵敏的汞检测方法以适应现场水样痕量汞的快速检测需求。

本工作采用硫酸亚锡-氨基磺酸混合还原剂将水样中汞还原为气态单质汞,并采用碘酸钾溶液吸收汞蒸气,该气热提取方法实现了汞的选择性分离富集,再应用镉试剂显色反应测定汞,灵敏度高。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GE U1 型便携水质快速检测仪,用于测量显色溶液的矢量色度(CV)值;GE PSP01 型便携多功能样品处理仪,其结构见图 1,用于汞的气热提取。仪器均由同济大学设计研制、上海某公司加工制造。



1—洗气管;2—吸收管;3—反应管;4—导气管;
5—时间设置按钮;6—加热器;7—气泵开关;
8—气体流量计;9—加料口

图 1 多功能样品处理仪的结构

Fig. 1 Structure of multifunctional sample processing instrument

汞标准储备溶液: $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞标准储备溶液用水稀释配制而成。

野外或现场检测使用的汞检测试剂盒中汞检测剂 I: 由碘酸钾和硫酸氢铵以质量比 1:4 混合而

成,研磨成粉,密封保存在通风干燥处,用于汞蒸气吸收。

野外或现场检测使用的汞检测试剂盒中汞检测剂 II: 由硫酸亚锡和氨基磺酸以质量比 3:1 混合而成,研磨成粉,密封保存在通风干燥处,用于汞蒸气生成。

野外或现场检测使用的汞检测试剂盒中汞检测剂 III: 6 mg 镉试剂溶解于 5 mL 无水乙醇中,加入 0.3 mL 曲拉通 X-100,混合均匀,再与 4 g 四硼酸钠、 0.8 g 氢氧化钠混合,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热烘干 1 h ,研磨成粉,再与适量硫酸钠(分散剂)混合均匀,密封保存在通风干燥处,用于显色反应。

所用试剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 水样预处理

按图 1 移取约 5 mL 去离子水于多功能样品处理仪的吸收管,加入 0.20 g 汞检测剂 I,再加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液 0.100 mL ,摇匀溶解,连接导气管。移取约 25 mL 水样于反应管,加入 0.40 g 汞检测剂 II,插入加热器,安装到原位,并与导气管连接。开启电源,设定进气流量为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和工作时间为 15 min 。

1.2.2 汞的测定

水样处理结束后,在吸收液中加入 0.10 g 汞检测剂 III,摇匀溶解,静置 2 min ,转移至比色池,在便携水质快速检测仪上进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品预处理条件的选择

2.1.1 还原剂及其用量

在反应管中,水样中汞(II)与还原剂发生反应,生成汞原子并随进气带入吸收管中。还原剂的还原能力与水样中汞的回收率有密切关系,采用不同还原剂时汞的回收率见表 1。

由表 1 可知:还原剂为氯化亚锡和硫酸亚锡-氨基磺酸混合物(质量比 3:1)时,汞回收率较高。由于氯化亚锡易潮解,不宜用于制作胶囊粉剂,试验选择还原剂为硫酸亚锡-氨基磺酸混合物(质量比 3:1)。

试验考察了硫酸亚锡-氨基磺酸混合物(质量比 3:1)的用量依次为 $0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 \text{ g}$ 时对汞测定的影响。结果表明:当硫酸亚锡-氨基磺酸混合物(质量比 3:1)的用量大于 0.30 g

表 1 采用不同还原剂时汞的回收率

Tab. 1 Values of recovery of mercury with different reductants

还原剂	用量 m/g	回收率/ $\%$
氯化亚锡	0.30	85.2
氯化亚锡-盐酸胍混合物(质量比 3:1)	0.40	78.4
氯化亚锡-异抗坏血酸混合物(质量比 3:1)	0.40	80.1
铁粉	0.10	25.2
铁粉	0.20	40.5
锌粉	0.20	48.0
硼氢化钠	0.30	62.3
硼氢化钾	0.20	30.1
草酸	0.50	45.4
草酸	1.00	35.6
草酸	1.30	25.3
硫酸亚锡	0.30	80.7
硫酸亚锡-氨基磺酸混合物(质量比 3:1)	0.40	87.4

时,汞的回收率大于 86.9%。试验选择硫酸亚锡-氨基磺酸混合物(质量比 3:1)的用量为 0.40 g。

2.1.2 加热时间

按试验方法对 $0.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞标准溶液进行测定,考察了加热时间依次为 2, 5, 10, 15, 20, 30 min 时对汞测定的影响。结果表明:随着加热时间的延长,汞的回收率逐渐增大;当加热时间大于 10 min 时,汞的回收率大于 87.0%,并保持平稳。加热时间为 10~20 min 均可,试验选择加热时间为 15 min。

2.1.3 进气流量

按试验方法对 $0.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 汞标准溶液进行测定,考察了进气流量依次为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时对汞测定的影响,结果见图 2。

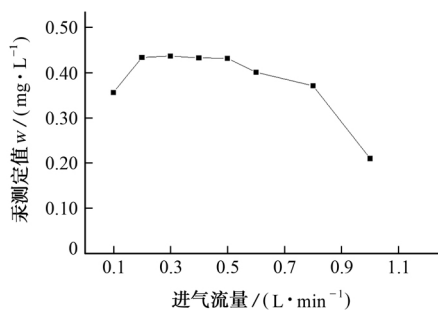


图 2 进气流量对汞测定的影响

Fig. 2 Effect of intake gas flow on determination of mercury

由图 2 可知:当进气流量小于 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,汞未能完全从样品中分离;当进气流量大于 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,汞在吸收液中吸收不完全;进气流量为 $0.2 \sim 0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,汞的回收率大于 86.0%。试验选择进气流量为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 汞吸收条件的选择

2.2.1 氧化剂及其用量

反应管中生成的汞蒸气被吸收管中氧化剂溶液吸收,并转化为汞(II)。试验考察了氧化剂依次为 0.03 g 氯胺 T、0.03 g 过硫酸钠、0.04 g 碘酸钾和 0.04 g 高碘酸钠时对汞测定的影响。结果表明:碘酸钾氧化体系中汞的回收率最高。

试验进一步考察了碘酸钾的加入量依次为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 g 时对汞测定的影响。结果表明:随着碘酸钾用量的增加,汞的回收率逐渐增大;碘酸钾的用量大于 0.03 g 时,汞的回收率大于 85.0%,并保持平稳。试验选择碘酸钾的用量为 0.04 g。

2.2.2 酸用量

酸度将影响氧化剂的氧化能力和汞的吸收,在吸收液中分别加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液 0, 25, 50, 75, 100, 125 μL , 进行样品预处理与分析。结果表明:当 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液的用量大于 50 μL 时,汞的回收率大于 85.0%。试验选择 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液的用量为 100 μL 即 0.100 mL。

2.3 显色剂用量的选择

按试验方法进行样品预处理,分别在吸收液中加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 0.1 mL、0.04 g 四硼酸钠、10% (体积分数,下同) 曲拉通 X-100 溶液 30 μL , 适量的显色剂 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 镉试剂乙醇溶液), 摇匀, 静置 2 min, 转移至比色池中, 在便携水质快速检测仪上测定 CV 值, 同时做空白试验, 考察了显色剂的用量依次为 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 μL 时对汞测定的影响, 结果见图 3。

由图 3 可知:当显色剂的用量大于 30 μL 时,两曲线间差值趋于稳定。试验选择显色剂的用量为 60 μL 。

2.4 表面活性剂及用量的选择

表面活性剂的加入可以对显色反应体系起到增溶、增敏作用,试验考察了表面活性剂依次为曲拉通 X-100、吐温 80、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)时对汞测定的影响。结果表明:曲拉通 X-100 的加入使显色溶液 CV 值的差最大。试验选择表面活性剂

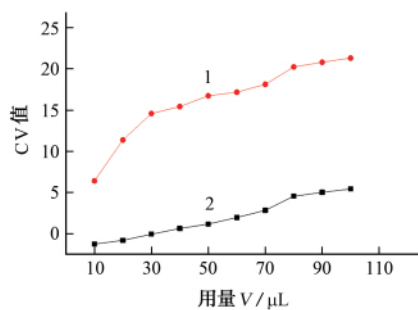


图3 显色剂的用量对汞测定的影响
Fig. 3 Effect of amount of chromogenic agent on determination of mercury

为曲拉通 X-100。试验进一步考察了 10% 曲拉通 X-100 溶液的用量依次为 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 μL 时对 CV 值的影响, 结果见图 4。

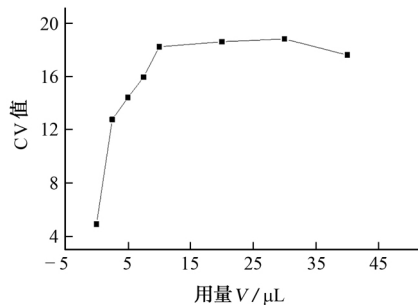


图4 10%曲拉通 X-100 溶液的用量对 CV 值的影响
Fig. 4 Effect of amount of 10% Triton X-100 solution on value of CV

由图 4 可知:当 10% 曲拉通 X-100 溶液的用量大于 10 μL 时,显色溶液的 CV 值趋于稳定;当 10% 曲拉通 X-100 溶液的用量大于 40 μL 时,显色溶液出现浑浊。试验选择 10% 曲拉通 X-100 溶液的用

量为 30 μL。

2.5 显色时间的选择

按试验方法对 0.500 mg · L⁻¹ 汞标准溶液进行测定,考察了显色时间依次为 2, 5, 10, 15, 20, 30 min 时对汞测定的影响。结果表明:显色剂加入瞬间显色即可完成;随着显色时间的延长,显色体系逐渐褪色。试验选择显色时间为 2 min。

2.6 干扰试验

移取 5.00 mg · L⁻¹ 汞标准储备溶液 0.200 mL,加水定容至 25 mL,分别加入 100 mg · L⁻¹ Ca²⁺, 20 mg · L⁻¹ Mg²⁺, 5 mg · L⁻¹ Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, 1 mg · L⁻¹ As³⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, 100 mg · L⁻¹ 柠檬酸,按试验方法测定汞含量。结果表明:汞的回收率为 88.0% ~ 99.0%。这说明汞气热提取法测定汞有较高的选择性。

2.7 标准曲线和检出限

按试验方法对 0, 0.050, 0.100, 0.200, 0.300, 0.500 mg · L⁻¹ 汞标准溶液进行测定,以汞的质量浓度对其 CV 值进行回归,回归方程为 $y = -1127x^2 + 379.1x + 0.09691$, 相关系数为 0.9995。

方法的检出限(3s/k)为 2 μg · L⁻¹。

2.8 精密度试验

按试验方法分别对 0.050, 0.500 mg · L⁻¹ 汞标准溶液各进行 6 次平行测定,测定值的相对标准偏差(RSD)分别为 3.6%, 5.1%。

2.9 样品分析

按试验方法对废水样品进行分析,并进行加标回收试验,同时与 GB/T 7469-1987 中水质总汞的测定方法(双硫脲分光光度法)进行对比,结果见表 2。

表 2 样品分析结果(n=3)

Tab. 2 Analytical results of the samples(n=3)

样品	测定值 ρ/(mg · L ⁻¹)		加标量 ρ/(mg · L ⁻¹)	测定总量 ρ/(mg · L ⁻¹)	回收率/%
	双硫脲分光光度法	本方法			
废水 I	0.040	0.042	0.050	0.089	94.0
			0.100	0.145	103
废水 II	0.024	0.023	0.050	0.069	92.0
			0.100	0.121	98.0

由表 2 可知:双硫脲分光光度法与本方法测定结果相近,本方法回收率为 92.0% ~ 103%,符合现场快速检测要求。

本工作针对野外或现场环境检测的需要,制备了 3 种检测粉剂替代实验室配制的多种水溶液,并用于水样的分析。本方法不需要昂贵的汞专门检测

仪,操作简单,检测粉剂质量稳定,运输、携带方便,且测定全程时间不足 20 min,尤其适合于工业废水中痕量汞的现场快速测定。

参考文献:

[1] 曾少军,曾凯超,杨来.中国汞污染治理的现状与策略研究[J].中国人口·资源与环境,2014,24(3):92-96.
 [2] 赵明岩.水中汞的测定方法对比研究[J].资源节约与环保,2013(12):94-94.
 [3] 郑爱庭,李艳丽,乐文志,等.一种用于测定水中汞浓度的系统及方法:103499558A[P].2014-01-08.
 [4] 赵昌平.氢化物发生原子荧光光谱法测定水中砷和汞

的方法:102706847A[P].2012-10-03.
 [5] 李满秀,吕艳华.石蜡相分光光度法测定汞的研究[J].冶金分析,2006,26(5):87-88.
 [6] 洪水皆,吴水生.汞的胶束增溶分光光度法——以镉试剂或镉试剂 2B 作显色剂[J].环境科学,1981,2(3):20-24.
 [7] 喻鹏.用于检测重金属离子电化学传感器的研究[D].长沙:中南大学,2011.
 [8] 付静.水环境重金属检测的电化学传感器的研究[D].杭州:浙江大学,2007.
 [9] 魏永革,陈坤,张皓晨,等.一种比色法检测污水中汞离子的试剂盒及其检测方法:105548152A[P].2016-05-04.

Extraction of Trace Amount of Mercury by Reduction and Heating and Its Application to On-Site Rapid Analysis of Waste Water

CAI Luziyu¹, LIU Sheng², GAO Hongwen^{1*}

(1. College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
 2. College of Computer Science and Technology, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

Abstract: For determination of trace amount of mercury in waste water, about 25 mL of the water sample was taken and reacted with 0.40 g of a mixture of SnSO₄ and NH₂SO₃H (mass ratio 3 : 1) for 15 min to reduce Hg(II) to Hg(0) in its vapor state, which was carried over at a flow rate of 0.3 L · min⁻¹, into an absorption solution, containing 0.20 g of a mixture of KIO₃ and NH₄HSO₄ (mass ratio 1 : 4), about 5 mL of deionized water and 0.100 mL of 1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution, to oxidize Hg(0) to Hg(II). 0.10 g of a detection reagent mixture, which contained cadion as chromogenic reagent for Hg(II), was then added to the absorption solution, to react with Hg(II) to form a colored chelate, and its absorbance was measured after reaction for 2 min. The components in the detection reagent mixture were given as follows: (a) buffer mixture of NaOH and Na₂B₄O₇ (equivalent to 0.1 mL of 2 mol · L⁻¹ NaOH solution and 0.04 g of Na₂B₄O₇), (b) Triton X-100 (equivalent to 30 μL of 10% volume fraction of Triton X-100 solution), and (c) cadion (equivalent to 60 μL of 1 g · L⁻¹ alcoholic solution of cadion). The above mentioned procedure was carried out with a portable specialized apparatus and one determination could be completed within 20 min. Detection limit (3s/k) found for this method was 2 μg · L⁻¹. Test for precision was made at the concentration levels of 0.050, 0.500 mg · L⁻¹ of Hg, giving values of RSDs (n = 6) of 3.6% and 5.1% respectively. Test for recovery was made by standard addition method using waste water sample as matrix giving values of recovery in the range of 92.0%—103%.

Keywords: extraction of mercury vapor; trace amount of mercury; on-site rapid determination; waste water