

# 双硫脲萃取比色法 测定天然水中的汞

中山大学化学系水分析小组  
广东省水产研究所资源研究室海洋组

汞及其化合物可通过工业含汞废水及含汞农用杀虫剂的流散等途径污染天然水，以致对人体及其它生物产生危害。为了解汞污染的现状，须检测水中含汞量。

我们曾按《海水化学检验汇编》<sup>[1]</sup>中双硫脲萃取混色法，对供检水样进行了汞含量的检测。在检测过程中发现：样品的光密度，常获得负值。例如，一些样品的光密度值为-0.015、-0.010、-0.020等等。

如何解释这个现象？我们认为，这是由于水样经高锰酸钾处理后，水中的氯离子被氧化为游离氯，而在后来的还原步骤中，部分游离氯未被彻底还原，在用双硫脲萃取汞时，这部分游离氯就将部分双硫脲氧化了。这样，样品萃取液的双硫脲浓度对比液低，加上双硫脲氧化产物在490m $\mu$ 下克分子消光系数低于双硫脲<sup>[2]</sup>，则对比液中双硫脲对490m $\mu$ 的光吸收，比之样品液中双硫脲和双硫脲氧化产物的总吸收更强，若样品萃取液含双硫脲汞盐少（即水样含汞量低）时，溶液对490m $\mu$ 光的总吸收会出现对比液比之样品液强，故光密度测得负值；而当样品含汞量高时，则表现为光密度偏低即测定结果偏低。

为解决这个问题，我们从加强还原过程入手。一些关于水样汞测定的资料中，除用盐酸羟胺作还原剂外，还有用亚硫酸钠作还原剂的<sup>[3]</sup>，于是我们在进行还原时，除加盐酸羟胺并水浴15分钟外，再加10%亚硫酸钠继续水浴15分钟，这样，在测定光密度时，不再出现负值，消除了结果偏低误差。实验数据见下表：

试	样	双 蒸 水	双 蒸 水 + NaCl	水	样
光 密 度		0.005	0.007		0.006
		0.007	0.004		0.004
		0.006			0.005

试剂空白光密度为0.005。

水样光密度减去空白光密度后所得值近于零,即在 $\pm 0.005$ 内,是72型分光光度计测量误差范围。

现将我们所采用的检测步骤叙述如下:

1、取100ml水样(若其含汞量高于7微克,需少取水样,并稀释至100ml)于250ml三角瓶中,加5ml 1:1硫酸,2ml饱和高锰酸钾(若颜色消失或在放置中退色,需补加至维持高锰酸钾颜色),放置过夜,滴加10%盐酸羟胺至高锰酸钾颜色退尽,再多加1ml,于50°C水浴中温热15分钟,再加10%亚硫酸钠2ml,继续温热15分钟,加3ml EDTA二钠盐溶液,加36%醋酸2ml,摇匀,转入250ml分液漏斗中,加入10ml双硫脲四氯化碳液(在500m $\mu$ 下透光率70%),振摇2分钟,分层后,于分液漏斗颈管出口处塞上棉花滤出四氯化碳层(将最初流出的双硫脲弃去少许),于72型分光光度计上,以490毫微米波长(光电比色计用绿色滤光板)对双硫脲萃取液测其光密度,减去试剂空白光密度。同时作试剂空白:取100ml蒸馏水依样品操作。

2、分别取0.50、1.00、3.00、5.00ml汞标准液(1ml=1 $\mu$ gHg<sup>++</sup>)置250毫升分液漏斗中,加除汞海水至100毫升,按前手续萃取测定光密度,绘制标准曲线。

标准系列光密度测定表1:

表 1 第一次:

Hg <sup>++</sup> (微克)	0	0.5	1.0	3.0	5.0
测得光密度	0.005	0.016	0.026	0.068	0.110
减空白后的光密度		0.011	0.021	0.063	0.105

第二次:

Hg <sup>++</sup> (微克)	0	0.5	1.0	3.0	5.0
测得光密度	0.005	0.017	0.028	0.072	0.115
减空白后的光密度		0.012	0.023	0.067	0.110

照上述测定步骤,我们进行了水样测定,并作了汞的回收率测定,测定结果,回收率达90%以上。

测定数据详见表2

表 2

試	样	测得光密度	减空白后的光密度	回收率%
1 号 站		0.005	0	
2 号 站		0.005	0	
3 号 站		0.005	0	
4 号 站		0.002	-0.003	
5 号 站		0.004	-0.001	
6 号 站		0.001	-0.004	
空白試驗(双蒸水)		0.005		
2号站水样 + 2rHg <sup>++</sup>		0.044	0.039	93
		0.047	0.042	98