

# 干电池负极锌中汞的测定

鄂国强

(上海材料研究所)

## 提 要

本文提出了用冷原子吸收光度法测定电池负极锌中汞的方法,讨论了最佳实验条件的选择、干扰及试样制备。本方法简单、快速、准确。

## The determination of mercury in zinc-negative pole of dry cell

Yan Guoqiang

(Shanghai Research Institute of Materials)

### Abstract

A method for determination of mercury in zinc-negative pole of dry cell by cold-vapour atomic absorption spectrophotometry is presented in this paper. The selection, interference and preparation of samples under optimal test condition are discussed. The method is simple, rapid and accurate.

至今,用作电源的电池,以锌/氯化铵/二氧化锰/碳电池(俗称干电池)应用最广泛。它的电解质是氯化铵溶液、氯化锌溶液、氯化汞溶液及淀粉等组成的糊状物。外壳锌既作负极,又作容器。加入氯化汞目的在于形成一层光滑的锌汞齐表面层,由于氢在其表面上的超电位很大,阻止了 $H_2O$ 或 $NH_4^+$ 还原成 $H_2$ 的反应(气胀),延长了电池(外壳)的使用寿命。然而,另一方面,由此引起环境污染。尽管致力于电池研究的工作者及生产厂商力图寻求一些取代氯化汞的途径,但迄今尚未有重大突破。因此,检测电池负极锌中汞的含量有着十分重要的实际意义。

汞作为地质及环境污染元素,已广泛引

起人们的重视,已报道了不少测汞方法,其中以冷原子吸收法居多,应用最普遍。本实验采用冷原子吸收翻泡技术<sup>[1]</sup>,对电池负极锌中汞的测定进行探讨。

## 实 验 部 分

### 一、仪器及试剂

CG-1A型冷原子吸收测汞仪(金坛电分析仪器厂)。

$SnCl_2$ 溶液:配成20%(W/V)的6M HCl溶液。

Hg标准储备溶液:  $1mgml^{-1}$ ,溶解

收稿日期:1987年5月3日。

0.1354gHgCl<sub>2</sub>于2.5mlHCl中,于量瓶中用水稀释至100ml,储放在阴凉、阴暗处,两个月后重新配制。

Hg标准工作溶液:0.1μgml<sup>-1</sup>,用

0.3MHCl由1mgml<sup>-1</sup>Hg储备溶液连续稀释法配制(当日配制)。

## 二、实验装置

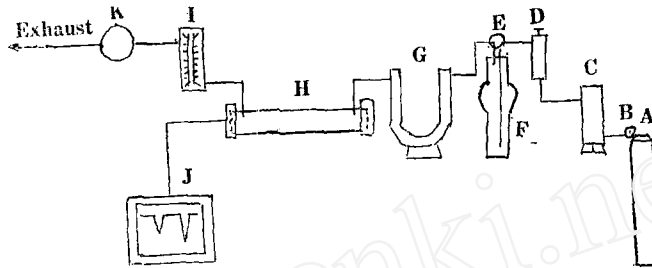


图1 测汞实验装置原理图

A.氮气钢瓶; B.氮气流头; C.气体缓冲瓶; D.针形阀; E.四通阀; F.还原器(翻泡瓶); G.U型干燥管; H.25cm长吸收池; I.气体流量计; J.台式记录仪; K. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KMnO<sub>4</sub>溶液吸收瓶

## 三、分析步骤

称取试样0.5g置于200ml烧杯中,加入浓HCl5ml,滴加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)数滴,溶解后(约2分钟),加热至沸,使多余的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解(煮沸约半分钟),冷却,移入100ml量瓶中,加水稀至刻度,摇匀。

另称取无汞锌粒0.5g,按上述方法溶解并稀释至100ml,作为试剂空白。

分取试样(含汞量小于0.7μg),置于翻泡瓶中,用水补足至8ml,加入SnCl<sub>2</sub>溶液2ml,盖紧翻泡瓶,振摇半分钟,开通气路,在253.7nm处记录峰高。

从试样的吸收峰高中减去试剂空白的吸收峰高后,从检量线上查得试样中的汞含量。

## 结果与讨论

### 一、实验条件的选择

1. 考虑到试样的汞含量及仪器本身的灵敏性,仪器的灵敏度选择置于800档。

2. 当Hg(II)与SnCl<sub>2</sub>混合后,Hg(II)被还原成原子态Hg(O),Hg(O)从溶液向载气(N<sub>2</sub>)扩散,经过翻泡瓶到干燥管,最后到吸收池,几乎所有的汞都扩散到载气中<sup>[2]</sup>,载气流速对吸收峰高的影响见表1。

表1 流速对峰高的影响(流速L min<sup>-1</sup>)

流速	1.4	2.0	2.5	2.9
峰高*	56.2	56.0	56.2	56.5

\* 表1~4中数据均为三次测定的平均值, S≤0.25

可见,载气流速在1.4Lmin<sup>-1</sup>~2.9Lmin<sup>-1</sup>,吸收峰高不改变,气流速度太小,Hg(O)在吸收池中保留时间长,延缓了测定周期;流速太大,还原系容易漏气,且翻泡过多,会把水蒸气或泡沫带入干燥管,影响测定。实验中选择载气流速为1.5Lmin<sup>-1</sup>。在接通气路后约3s峰开始出现,在约7s内记录到最大吸收峰,20s内记录笔返回到基线。

3. 还原剂SnCl<sub>2</sub>加入量不少于1.0ml对测定无影响表2。

表2 还原剂用量的影响

加入量ml	0.5	1.0	2.0	3.0
峰高	40.0	42.5	43.0	43.2

本实验选择SnCl<sub>2</sub>加入量为2.0ml。由于在测试过程中,Sn(II)能发生水解,与Hg(II)形成白色沉淀,该沉淀取决于溶液的pH及所用的酸,在盐酸、硫酸及硝酸中,pH分别大于1.5、0.8及1.1时出现沉淀<sup>[3]</sup>。

4. 还原器中溶液的体积对峰高的影

响,混合0.4 $\mu\text{g}$ 汞标液及2ml $\text{SnCl}_2$ 溶液,最后体积分别为5ml、10ml及15ml,结果见表3。

表3 还原系体积的影响

体 积 ml	5	10	15
峰 高	46.0	42.5	38.6

可见,吸收峰高随着还原器中体积的减小而增大。这是由于 $\text{Hg}(\text{O})$ 原子从溶液中向载气中扩散更快<sup>[2]</sup>,另外,汞原子在水中有一定的溶解度 $(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-7} \text{M}^{[4]}$ ,当然各种技术(翻泡技术、搅拌技术等)加速了汞原子向载气中扩散。有人<sup>[2,5]</sup>指出检出限的进一步改进,应通过使用一个长的、狭窄的吸收池及高强度的汞灯或通过减小仪器装置中的死体积来实现。但是应该注意到,还原系溶液体积的减小使测定的重现性变差及溶液体积的微小变化对吸收峰的影响加大。本实验选用10ml的体积,用25cm长的吸收池已能满足测定的要求。

5. 用于消除水蒸气或泡沫的常用干燥剂有 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、硅胶等、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 价格较高,硅胶需频繁更换,因此,实验中选择 $\text{CaCl}_2$ 作为干燥剂。由于干燥剂可能引起一些汞的损失,因此有人<sup>[6,7]</sup>用搅拌技术替代翻泡技术,这样无需使用干燥剂,汞蒸气直接进入吸收池。采用相同的还原器及流速,与翻泡技术相比,吸收峰提高大约30~40%。

表5 回收率及实测结果

试 样	测定结果 (%)	平均值 (%)	S (%)	CV (%)	回收试验		
					加入量(%)	测得量(%)	回收率(%)
合成试样	0.0021, 0.0021	0.0021	$7.1 \times 10^{-5}$	3.4	0.0021	0.0021	100
	0.0022, 0.0020						
	0.0021						
86B4946	0.0203, 0.0208	0.0207	$4.9 \times 10^{-4}$	2.4	0.0126	0.0323	92
	0.0215, 0.0203						
	0.0206						
86B4947	0.0029, 0.0032	0.0030	$1.5 \times 10^{-4}$	5.1	0.0033	0.0062	97
	0.0030, 0.0029						
	0.0028						

## 二、分析

1. 溶样,用冷原子吸收光度法测定汞最重要的一条是所有汞都应以无机汞的形式存在。为了使汞从试样中分解出来,已有各种氧化剂用于试样制备,例如,热酸、酸性过氧化介质、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 催化- $\text{HNO}_3$ 氧化及臭氧,亦有用热解的办法使汞分解出来。本实验中,用 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 溶样,尽管汞可能以挥发性的氯化物损失;从合成试样的分析结果表明,在所拟条件下无汞损失,所需时间极短。

2. 干扰,考虑了可能共存元素及存在量的干扰情况,2mg $\text{Zn}(\text{II})$ 、80 $\mu\text{g}$  $\text{Al}(\text{III})$ 、20 $\mu\text{g}$  $\text{Cu}(\text{II})$ 、5 $\mu\text{g}$  $\text{Fe}(\text{III})$ 、5 $\mu\text{g}$  $\text{Mg}(\text{II})$ 、5 $\mu\text{g}$  $\text{Pb}(\text{II})$ 、5 $\mu\text{g}$  $\text{Cd}(\text{II})$ 、5 $\mu\text{g}$  $\text{Sn}(\text{IV})$ (非最大量)对测定无影响。可见,测定系无干扰,且几乎无空白值。

3. 检查线范围,见表4。

表4 检量线范围

$\mu\text{gHg}/10\text{ml}$	0.05	0.1	0.2	0.3
峰 高	5.5	11.2	21.5	33.8
$\mu\text{gHg}/10\text{ml}$	0.4	0.5	0.6	0.7
峰 高	43.5	53.5	65.5	76.5

## 三、回收率及实测结果(表5)

(下转64页)

## 捣固炼焦炉装煤时荒煤气治理

大连化肥厂现有二座捣固侧装煤炼焦炉,装煤时产生大量的荒煤气从炭化室中散发出来,其中强致癌物质3、4苯并芘的含量为 $11\text{mg}/\text{m}^3$ ,危害人们的身体健康。为解决这一污染问题,该厂经过上百次试验,基本获得了成功。即在35孔焦炉上,安装一台吸烟净化装置—荒煤气燃烧车。并对净化装置不断改进、完善,应用于10孔焦炉荒煤气治理。几年的生产实际考验,证明该装置操作简便,安全可靠,能使可燃气体烧掉95%以上,3、4苯并芘烧掉93%以上,达到了消除荒煤气污染环境的目的。

该项技术采用的原理是根据荒煤气中所含有毒物质、大部分是碳氢化合物,而其中3、4苯并芘也是碳氢多环芳烃化合物,在 $1000^\circ\text{C}$ 以上都能氧化成二氧化碳和水,变无毒气体。因此,采用了燃烧法,解决了这一污染问题。

简要流程是:装煤时,先将吸入管对准装煤孔,将活套罩在装煤孔上、然后开动排  
(上接53页)

### 参 考 文 献

- [1] W. R. Hatch, W. L. Ott, "Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry," *Anal. Chem.*, 1968 40(14):2085
- [2] J. E. Hawley, J. D. Ingle, "Improvements in cold vapor atomic absorption determination of mercury", *Anal. Chem.*, 1975 47(4):719
- [3] E. Temmerman, R. Dumarey, R. Dams: "Optimization and evaluation of reduction-aeration/amalgamation for the analysis of mercury in drinking-water by cold-vapor atomic absorption spectrometry", *Anal. Lett.*, 1985 18 (A2):

风机,把装煤烟气—荒煤气,由吸入管抽入到燃烧室中,并在那里得到二次和三次空气,使荒煤气得到充分地燃烧,燃烧温度可达 $1420^\circ\text{C}$ 左右,生成的无毒气体,经过管道喷水冷却后进入旋流板洗涤塔,进一步洗涤冷却到 $80^\circ\text{C}$ 左右,再经排风机排入大气。排气达到排放标准。

整个装置为一个活动式燃烧车,此车可通过炉上轨道来回行走。装煤时的荒煤气不需重新点火,只需供给二、三次空气便可使其燃烧。从进入该装置前后的气体成分、温度等进行碳平衡计算,得出装煤时生成的荒煤气量,从而可以确定设备能力的大小,使装置设计更加合理化。

该研究成果,消除了大连化肥厂捣固炼焦炉装煤时荒煤气的污染,改善了环境,保护了工人的身体健康,效益显著。并已获得1986年部级环境保护科学技术进步三等奖。

(全国环保科技成果库)

203

- [4] C. F. Baes, R. E. Mesmer: "The hydrolysis of cations", Wiley, New York, 1976 p302.
- [5] K. E. Lawrence, M. White, R. A. Potts, R. D. Bertrand: Cold-vapor determination of mercury, *Anal. Chem.*, 1980 52(8):1391
- [6] A. M. Ure, C. A. Shand: The determination of mercury in soils and related materials by cold-vapour atomic absorption, *Anal. Chem. Acta*, 1974 72(1): 63
- [7] M. P. Stainton: Syringe procedure for transfer of nanogram quantities of mercury vapor for flameless atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chem.*, 1971 43(4):625