

HZ-HJ-SZ-0118

水质—汞的测定—冷原子荧光法

1 范围

本方法的最低检出浓度为 0.05 μ g/L，测定上限可达 1 μ g/L 以上，且干扰因素少，适用于地面水、生活污水和工业废水的测定。

激发态汞原子与无关质点(如 O₃、N₂、CO₂ 等)碰撞发生能量传递，会造成“荧光猝灭”。某些气体对汞原子荧光的影响，见表 1。

表 1 某些气体对汞原子荧光的影响

气 体	Ar	N ₂	CO ₂	空气	O ₂	N ₂ O
荧光峰的相对高度	1.00	0.81	0.34	0.02	0.00	0.00

本法采用高纯氩或高纯氮作载气，并在测量前的还原操作中，应注意尽量避免空气进入还原瓶中。

2 原理

水样中的汞离子被还原为单质汞，形成汞蒸气，其基态汞原子被波长为 253.7nm 的紫外光激发而产生共振荧光，在一定的测量条件下和较低的浓度范围内，荧光强度与汞浓度成正比。

3 试剂

本实验用水均为无汞去离子水，试剂除另有说明外，均要求为三级，否则需精制除汞。

- 3.1 硫酸(一级)。
- 3.2 高锰酸钾(一级)溶液，50g/L。
- 3.3 过硫酸钾溶液，50g/L，当天配制。
- 3.4 盐酸羟胺溶液，100g/L。
- 3.5 氯化亚锡溶液，100g/L，称取氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)10g，溶于 10mL 盐酸中，必要时可微热助溶，待完全溶解后加水至 100mL，加几粒金属锡，密塞保存。必要时可用曝气法除汞(以 2.5L/min 的流速通氮气或干净空气约 2min)。
- 3.6 (1+19) 硝酸—0.5g/L 重铬酸钾固定液：将 0.2g 重铬酸钾溶于 950mL 水，再加 50mL 硝酸。
- 3.7 汞标准贮备液：称取在硅胶干燥器中放置过夜的 0.1354g 氯化汞，用固定液溶解后，转移至 1000mL 容量瓶中，再用固定液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 汞。
- 3.8 汞标准中间液：吸取汞标准贮备液 10.00mL，移入 1000mL 容量瓶中，用固定液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 1.0 μ g 汞。当天配制。
- 3.9 汞标准使用液：吸取汞标准中间液 10.00mL，移入 1000mL 容量瓶中，用固定液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 10.0ng 汞。临用配制。

4 仪器

- 4.1 冷原子荧光测汞仪(附 10mL 汞还原瓶)。
- 4.2 电热恒温水浴锅。
- 4.3 高纯氮气或高纯氩气。

5 试样制备

取水样 20.0mL 置 25 mL 具塞比色管内，加入硫酸 1mL，高锰酸钾溶液(3.2)1mL、5%(m/V)过硫酸钾溶液 1mL，混匀。轻轻加塞，置于 95℃水浴锅中加热 2h。

必要时可改用冷原子吸收法中的消解方法 (HZ-HJ-SZ-0006 水质—总汞的测定—冷原子

吸收分光光度法, 6.1.1.2)。

6 操作步骤

6.1 校准曲线

于 7 支 25 mL 具塞比色管中, 分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 mL 汞标准使用液, 每个比色管中加适量固定液使补足至 10.00mL。加入硫酸 1mL、高锰酸钾溶液 (3.2) 1mL, 过硫酸钾溶液 (3.3) 1mL, 混匀。以下按样品测量步骤进行操作。然后以经过空白校正的表头读数或记录峰高, 对溶液含汞量绘制校准曲线。

6.2 测量

按照仪器说明书要求调试好仪器。

消解冷却后的试样在进样测定前, 逐滴加入盐酸羟胺溶液 (3.4), 至高价锰盐的紫红色或沉淀刚好消失, 定量转移至 25mL 容量瓶内, 加固定液至标线并混匀。吸取 5.00mL 消解液置 10mL 汞还原瓶内, 盖紧瓶塞, 通入载气, 待仪器指针回到零点后, 停止通气。在微微开启瓶塞的情况下, 用注射器注入氯化亚锡溶液 (3.5) 1mL, 迅即盖紧瓶塞, 振摇 30s (小心勿让溶液进入气路), 静置 5s 后, 通入载气, 将汞蒸气送入荧光池, 记录表头最高读数或记录纸上的峰高, 经空白校正后, 在校准曲线上查出试样含汞量。

每次进样测量完毕倒去废液后, 先后分别用固定液和去离子水洗净还原瓶, 备下次进样测量使用。

7 结果计算

$$c_{\text{汞}} (\text{Hg}, \mu\text{g/L}) = m/V$$

式中, m ——由校准曲线查得含汞量(ng);

V ——试样制备所取水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

八个实验室分析含汞 0.40 $\mu\text{g/L}$ 统一标准溶液, 实验室内相对标准偏差为 1.7%; 实验室间相对标准偏差为 1.8%; 相对误差为 0.0%; 加标回收率为 99.9% \pm 3.3%。

注意事项:

(1) 痕量汞的测定, 要求实验用水和试剂具有较高的纯度, 以尽量降低试剂空白。氯化亚锡溶液可曝气除汞。此外, 要求容器和实验室环境也应有较高的洁净度。

(2) 水样在消解过程中, 高锰酸钾的紫红色不应完全褪去, 否则应补加适量的高锰酸钾溶液。对于较清洁的水样, 加热时间可缩短为 1h。

(3) 滴加盐酸羟胺溶液时, 应仔细操作, 小心勿过量, 因过量的盐酸羟胺容易引起溶液中汞的损失。

(4) 还原瓶内溶液的体积一般以不超过 6mL 为宜, 当试样含汞量较高时, 可适当少取。但要求测标准和测试样时各次还原瓶内溶液的体积要一致。

(5) 进样时还原瓶盖要尽量开小, 露出只够注射器针头伸入的小缝, 尽量不要让空气进去, 以免产生荧光猝灭。

(6) 每次进样后, 还原瓶必须先后分别用固定液和去离子水清洗, 否则还原瓶内若残留少量氯化亚锡, 能提前还原下一个测量试样中的汞离子, 致使在初次通气时造成吹出而损失, 造成测定结果偏低。

(7) 测量操作要小心, 不要使溶液流进管道, 万一不慎将溶液吹进, 应用滤纸将各处溶液吸干, 再用电吹风吹干各部分。此外, 工作一段时期后, 荧光池可能被汞污染, 也应打开光路室盖用电吹风吹各部分。

(8) 注意防止汞对实验环境的污染。排废气要通到高锰酸钾吸收液内或通出室外。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编, 水和废水监测分析方法 (第三版), pp. 172~174, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。