

F-HZ-HJ-SZ-0006

水质—总汞的测定—冷原子吸收分光光度法

本方法等效采用 ISO5666/1、3《无焰原子吸收分光光度法测定总汞》第一、三部分，规定了采用高锰酸钾—过硫酸钾法，或溴酸钾—溴化钾法消解水样，用冷原子吸收分光光度法测定水中总汞。

总汞：是指未过滤的水样，经剧烈消解后测得的汞浓度，它包括无机的和有机结合的、可溶的和悬浮的全部汞。

1 范围

本方法适用于地面水、地下水、饮用水、生活污水及工业废水。

碘离子浓度大于等于 3.8mg/L 时会明显影响高锰酸钾—过硫酸钾消解法的回收率与精密度。

当洗净剂浓度大于等于 0.1mL/L 时，采用溴酸钾—溴化钾消解法，其汞的回收率小于 67.7%。

若有机物含量较高，6.1.1.2 或 6.2.1 步骤中规定的消解试剂最大用量不足以氧化样品中有机物，则本方法不适用。

本方法最低检出浓度为含汞 0.11 g/L；在最佳条件下(测汞仪灵敏度高，基线噪音及试剂空白值极低)，当试份体积为 200mL 时，最低检出浓度可达 0.051 g/L。

2 原理

汞原子蒸气对波长 253.7nm 的紫外光具有强烈的吸收作用，汞蒸气浓度与吸收值成正比。

在硫酸—硝酸介质及加热条件下，用高锰酸钾和过硫酸钾将试样消解；或用溴酸钾和溴化钾混合试剂，在 20℃以上室温和 0.6~2mol/L 的酸性介质中产生溴，将试样消解，使所含汞全部转化为二价汞。

用盐酸羟胺将过剩的氧化剂还原，再用氯化亚锡将二价汞还原成金属汞。

在室温通入空气或氮气流，将金属汞汽化，载入冷原子吸收测汞仪，测量吸收值，可求得试样中汞的含量。

3 试剂

除另有说明，分析中仅使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂，其中汞含量要尽可能少。

如采用的试剂导致空白值偏高，应改用级别更高或选择某些工厂生产的汞含量更低的试剂，或自行提纯精制。

配制试剂或试样稀释定容，均使用无汞蒸馏水(3.1)。试剂一律盛于磨口玻璃试剂瓶。

3.1 无汞蒸馏水。

二次重蒸馏水或电渗析去离子水通常可达到此纯度。也可将蒸馏水加盐酸(3.3)酸化至 pH3，然后通过巯基棉纤维管(3.10.1)除汞。

3.2 硫酸(H₂SO₄)：ρ₂₀=1.84g/mL，优级纯。

3.3 盐酸(HCl)：ρ₂₀=1.19g/mL，优级纯。

3.4 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)：优级纯。

3.5 硝酸(HNO₃)：ρ₂₀=1.42g/mL，优级纯。

3.6 硝酸(3.5)溶液：按 1+1 稀释之。

3.7 高锰酸钾溶液：50g/L。

将 50g 高锰酸钾(KMnO₄，优级纯，必要时重结晶精制)用水(3.1)溶解，稀释至 1000mL。

3.8 过硫酸钾溶液：50g/L。

将 50g 过硫酸钾(K₂S₂O₈)用水(3.1)溶解，稀释至 1000mL。

3.9 溴酸钾(0.1mol/L)一溴化钾(10g/L)溶液(简称溴化剂)。

用水(3.1)溶解 2.784g(准确到 0.001g)溴酸钾(KBrO_3 , 优级纯), 加入 10g 溴化钾(KBr), 用水(3.1)稀释到 1000mL, 置棕色试剂瓶中保存。若见溴释出, 则应重新配制。

3.10 200g/L 盐酸羟胺溶液。

将 200g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)用水(3.1)溶解, 稀释至 100mL。常含有汞, 必须提纯。当汞含量较低时, 采用 3.10.1 法; 汞含量高时, 先按 3.10.2 法除掉大量汞, 再按 3.10.1 法除尽汞。

3.10.1 巯基棉纤维管除汞法: 在内径 6~8mm、长 100mm 左右、一端拉细的玻璃管, 或 500mL 分液漏斗放液管中, 填充 0.1~0.2g 巯基棉纤维(3.11), 将待净化试剂以 10mL/min 速度流过一至二次即可除尽汞。

3.10.2 萃取法: 取 250mL 盐酸羟胺溶液(3.10)注入 500mL 分液漏斗中, 每次加入 15mL 含二苯基硫巴脲(双硫脲 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$)0.1g/L 的四氯化碳(CCl_4)溶液, 反复进行萃取, 直至含双硫脲的四氯化碳溶液保持绿色不变为止。然后用四氯化碳萃取, 以除去多余的双硫脲。

3.11 巯基棉纤维(sulphydryl cotton fiber, 缩写 S.C.F)。

于棕色磨口广口瓶中, 依次加入 100mL 硫代乙醇酸(CH_2SHCOOH , 分析纯)、60mL 乙酸酐[(CH_3CO) $_2\text{O}$]、40mL36%乙酸(CH_3COOH)、0.3mL 浓硫酸(3.2), 充分混匀, 冷却至室温后, 加入 30g 长纤维脱脂棉, 铺平, 使之浸泡完全, 用水冷却, 待反应热散去后, 加盖, 放入 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中 2~4 天后取出。用耐酸过滤漏斗抽滤, 用无汞蒸馏水(3.1)充分洗涤至中性后, 摊开, 于 $30\sim 35^\circ\text{C}$ 下烘干。成品放棕色磨口广口瓶中, 避光, 较低温度下保存。

3.12 200g/L 氯化亚锡溶液。

将 20g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)置于干烧杯中, 加入 20mL 盐酸(3.3), 微微加热。待完全溶解后, 冷却, 再用蒸馏水(3.1)稀释至 100mL。若有汞, 可通入氮气鼓泡除汞。

3.13 汞标固定液(简称固定液)。

将 0.5g 重铬酸钾(3.4)溶于 950mL 蒸馏水(3.1)中, 再加 50mL 硝酸(3.5)。

3.14 汞标准贮备溶液。

称取放置在硅胶干燥器中充分干燥过的 0.1354g 氯化汞(HgCl_2), 称准到 0.0001g, 用固定液(3.13)溶解后, 转移到 1000mL 容量瓶(A 级)中, 再用固定液(3.13)稀释至标线, 摇匀。此溶液每 1mL 含 100 μg 汞。

3.15 汞标准中间溶液。

用吸管(A 级)吸取汞标准贮备溶液(3.14)10.00mL, 注入 100mL 容量瓶(A 级)。加固定液(3.13)稀释至标线, 摇匀。此溶液 1mL 含 10.0 μg 汞。

3.16 汞标准使用溶液。

用吸管(A 级)吸取汞标准中间溶液(3.15)10.00mL, 注入 1000mL 容量瓶(A 级)。用固定液(3.13)稀释至标线, 摇匀。室温阴凉处放置, 可稳定 100 天左右。此溶液 1mL 含 0.100 μg 汞。

3.17 稀释液。

将 0.2g 重铬酸钾(3.4)溶于 972.2mL 水(3.1)中, 再加入 27.8mL 硫酸(3.2)。

3.18 变色硅胶: \varnothing 3~4mm, 干燥用。

3.19 经碘化处理的活性炭。

称取 1 份质量碘, 2 份质量碘化钾和 20 份质量蒸馏水, 在玻璃烧杯中配成溶液, 然后向溶液中加入约 10 份质量的柱状活性炭(工业用, 柱状, \varnothing 长 3~7mm)。用力搅拌至溶液脱色后, 从烧杯中取出活性炭, 用玻璃纤维把溶液滤出, 然后在 100°C 左右烘干 1~2h 即可。

3.20 仪器洗液。

将 10g 重铬酸钾(3.4)溶于 9L 水中, 加入 1000mL 硝酸(3.5)。

4 仪器

一般实验室仪器和以下专用仪器:

其载气净化系统, 可根据不同测汞仪特点及具体条件, 参考下图进行连接。

所有玻璃仪器及盛样瓶，均用仪器洗液(3.20)浸泡过夜，用蒸馏水冲洗干净。

4.1 测汞仪。

4.2 台式自动平衡记录仪；量程与测汞仪匹配。

4.3 汞还原器：总容积分别为 50、75、100、250、500mL，具有磨口，带莲蓬形多孔吹气头的玻璃翻泡瓶。

4.4 U 形管(Ø15×110mm)：内填变色硅胶(3.18)60~80mm 长。

4.5 三通阀。

4.6 汞吸收塔；250mL 玻璃干燥塔，内填经碘化处理的柱状活性炭(3.19)。

5 实验室样品保存

5.1 盛样容器；采用硼硅玻璃瓶或高密度聚乙烯塑料壶，样品尽量充满容器，以减少器壁吸附。

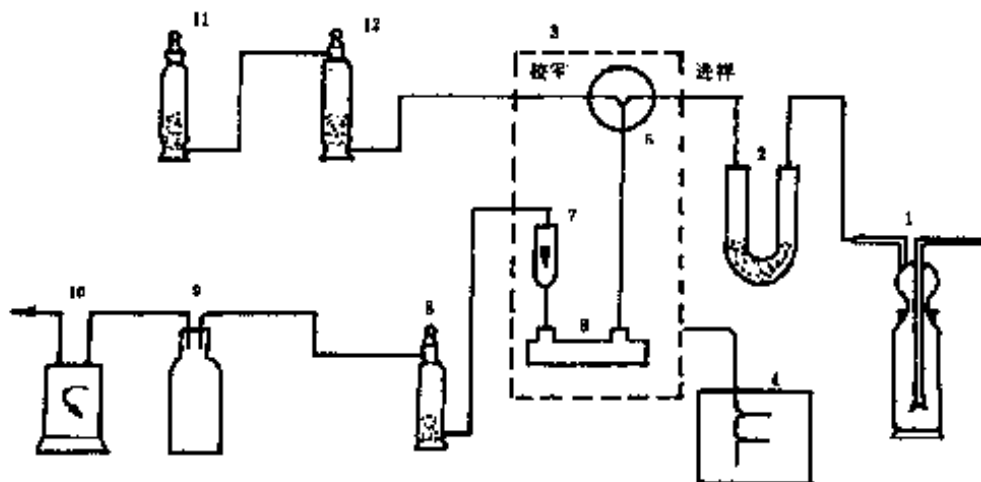


图 1 测汞装置气路连接示意图

1—束还原器，2—U 形管，3—测汞仪，4—记录仪，5—三通阀，6—吸收池，7—流量控制器，量超 0~3L/min，8、12—汞吸收塔，9—气体缓冲瓶，10L，10—机械真空泵，抽气速率 0.5L/S，11—空气干燥塔(内盛变色硅胶)

5.2 保存方法及时间：采样后应立即按每升水样中加 10mL 浓硫酸(3.2)，检查 PH 应小于 1，否则应适当增加硫酸，然后加入 0.5g 重铬酸钾(3.4)，若橙色消失，应适当补加，使水样呈持久的淡橙色。密塞，摇匀后，置室内阴凉处，可保存一个月。

5.3 样品量：为保证样品的代表性和足够分析用，采取废水量不应少于 500mL，地面水不少于 1000mL。

6 试样制备

试样制备方法，可根据样品特性，由以下两种消解法中进行选择：

6.1 高锰酸钾—过硫酸钾消解法

6.1.1 近沸保温法

该方法适用于一般废水或地面水、地下水。

6.1.1.1 将实验室样品(第 5 条)充分摇匀后，立即准确吸取 10~50mL 废水(或 100~200mL 清洁地面水或地下水)，注入 125mL(或 500mL)锥形瓶中，取样量少者，应补充适量无汞蒸馏水(3.1)；

6.1.1.2 依次加 1.5mL 浓硫酸(3.2)(对清洁地面水或地下水应加 2.5~5.0mL，使硫酸浓度约为 0.5mol/L)、1.5mL 硝酸溶液(3.6)(对地面水或地下水应加 2.5~5.0mL)、4mL 高锰酸钾溶液(3.7)，如果不能至少在 15min 维持紫色，则混合后再补加适量高锰酸钾溶液，以使颜色维持紫色，但总量不超过 30mL。然后，再加 4mL 过硫酸钾溶液(3.8)，插入小漏斗，置于沸水浴中使样

液在近沸状态保温 1h，取下冷却。

6.1.1.3 临近测定时，边摇边滴加盐酸羟胺溶液(3.10)，直至刚好将过剩的高锰酸钾及器壁上二氧化锰全部褪色为止。

6.1.1.4 将废水试样转入 100mL 容量瓶，立即用稀释液(3.17)稀至刻度。清洁地面水或地下水则不必进行此步骤。

6.1.2 煮沸法

该方法对消解含有机物、悬浮物较多，组成复杂的废水，效果比近沸保温法(6.1.1)好。

6.1.2.1 将实验室样品(5.3)充分摇匀后，立即根据样品中汞含量，准确吸取 5~50mL 废水，置于 125mL 锥形瓶中。取样量少者，应补加无汞蒸馏水(3.1)，使总体积约 50mL。

6.1.2.2 按步骤 6.1.1.2 加入试剂。

6.1.2.3 向样液中加入数粒玻璃珠或沸石，插入小漏斗，擦干瓶底，然后置高温电炉或高温电热板上加热煮沸 10min，取下冷却。

6.1.2.4 以下操作同步骤 6.1.1.3 及 6.1.1.4。

6.2 溴酸钾—溴化钾消解法

该方法特别适用于清洁地面水，或地下水、饮用水，也适用于含有机物(特别是洗净剂)较少的生活污水与工业废水。

6.2.1 将实验室样品(5.3)充分摇匀，立即准确分取 10~50mL 注入 100mL 容量瓶，取样少于 50mL 时，应补加适量水(3.1)。再加 2.5mL 浓硫酸(3.2)、2.5mL 溴化剂(3.9)，加塞，摇匀，20℃以上室温放置 5min 以上。样品中应有橙黄色溴释出，否则可适当补加溴化剂(3.9)。但每 50mL 样品中最大用量不应超过 8mL。若仍无溴释出，则该方法不适用，可改用方法 6.1.2 进行消解。

6.2.2 临测定前，边摇边滴加盐酸羟胺溶液(3.10)还原过剩的溴，立即用稀释液(3.17)稀至标线，分取适量试份进行测定。

注：清洁地面水、地下水或饮用水，则分取 200mL 样品(5.3)，注入 250mL 容量瓶中，按比例加入试剂进行消解。试样最后不稀释定容，测定时将试样全部倾入 500mL 汞还原器中。

6.3 空白试样

每分析一批试样，应同时用无汞蒸馏水(3.1)代替样品，按试样制备步骤 6.1 或 6.2 相同操作制备二份空白试样，并把采样时加的试剂量考虑在内。

7 操作步骤

7.1 连接好仪器，更换 U 形管(4.4)中硅胶(3.18)，按说明书调试好测汞仪(4.1)及记录仪(4.2)，选择好灵敏度档及载气流速。将三通阀(4.5)旋至“校零”端。

注：接入填有变色硅胶的 U 形管，可消除水雾及微量易挥发性有机物干扰，使零点稳定。但硅胶不宜填充太多，否则会增大气阻，严重影响灵敏度。应采取少填勤更换方式。新鲜变色硅胶对汞蒸气稍有吸附作用，因此，测总汞含量低的试样时，应在正式进行测定前，先取中等含量的标准系列溶液，按测定步骤(7.2)进行操作二至三次，使变色硅胶表面吸附汞达动态平衡，然后才正式进行测定，当有一半硅胶变红时，应更换硅胶。

7.2 取出汞还原器吹气头(4.3)，逐个吸取 10.00mL。按步骤 6.1 或 6.2 制备的试样或空白试样(6.3)溶液作为试份，注入汞还原器(4.3)中，加入 1mL 氯化亚锡溶液(3.13)，迅速插入吹气头，然后将三通阀(4.5)旋至“进样”端，使载气通入汞还原器(4.3)。此时试份中汞被还原汽化成汞蒸气，随载气流载入测汞仪的吸收池，表头指针和记录笔迅速上升，记下最高读数或峰高。待指针和记录笔重新回零后，将三通阀(4.5)旋回“校零”端，取出吹气头，弃去废液，用蒸馏水洗汞还原器(4.3)二次，再用稀释液(3.17)洗一次，以氧化可能残留的二价锡，然后进行另一试份的测定。

注：对汞含量低的样品，为提高灵敏度，应适当增加试份体积(最大体积为 200mL)，按每 40mL 试份中加 1mL 氯化亚锡溶液后，迅速插入吹气头，先在闭气条件下，用手将汞还原器沿前后或左右方向强烈振荡 1min，然后将三通阀旋至“进样”端，其余操作均相同。此时校准曲线系列试份体积及测定操作均应

与试样相同。

7.3 校准

取 100 的容量瓶(A 级)八个, 用 5mL 的刻度吸管(A 级), 准确吸取每毫升含汞 0.100 μ g 的汞标准使用溶液(3.16)0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00mL 注入容量瓶中, 用稀释液(3.17)稀释至标线, 摇匀, 然后完全按照测定试样步骤(7.2)对每一个标准系列溶液进行测定。

注: 测定清洁地面水时, 应当天吸取汞标准使用溶液(3.16), 用汞标固定液(3.13)配制汞浓度为 10ng/mL 的汞标准临时使用溶液, 用作制备汞浓度为 0, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200, 0.250 μ g/L 的标准系列。

最后以扣除空白(零标准溶液)后的标准系列各点测定值(与汞浓度成正比的)为纵坐标, 以相应标准试份溶液汞浓度(μ g/L)为横坐标, 绘制测定值—浓度校准曲线。

注: 由于汞蒸气的发生受较多外界因素的影响, 如载气流速、温度、酸度、汞还原器和气液体积比等, 因此每次测定均应同时绘制校准曲线。环境温度低于 10℃时, 灵敏度会明显降低。

8 结果计算

样品试份中汞浓度可根据扣除空白试份(6.3)后的样品试份测定值(与汞浓度成正比的), 直接从校准曲线上查得, 再乘以样品被稀释的倍数, 即得样品中汞含量。其计算公式如下:

$$c = c_1 \times \frac{V_0}{V} \times \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

式中: c —水样中汞的浓度, μ g/L;

c_1 —被测样品试份中汞的浓度, μ g/L;

V —制备试样时分取样品体积, mL;

V_0 —按步骤 6.1 或 6.2 制备试样时定容体积, mL

V_1 —采取的水样体积, mL;

V_2 —采样时向水中加入硫酸体积, mL。

如果对采样时加入的试剂体积忽略不计, 则上列公式中, 等号后第三项可以略去。

结果应视含量高低, 分别以三位或二位有效数字表示。

9 精密度

采用高锰酸钾—过硫酸钾消解法, 使用 A、B 两样品进行了 ISO 实验室间测试, 其中样品 B 含有 1.5mg/L 碘化物离子。

采用溴消化法, 使用 C、D、E 三样品进行 ISO 试验室间试验, 其中 D、E 样均系用苯基乙酸汞($\text{HgC}_8\text{H}_8\text{O}_2$)配制, 且 E 样中含 150mg/L 碘化物离子。

将测试结果按 ISO 5725 进行统计分析, 数据详见下表。

样 品	参加的 试验室 数目	删除的 试验室 数目	标准值 μ g/L	测得 平均值 μ g/L	标 准		偏 差	
					重 复 性		再 现 性	
					绝对	相对%	绝对	相对%
A	47	3	0.58	0.5803	0.050	8.6	0.166	28.6
B	47	5	0.67	0.5609	0.057	10.2	0.326	58.0
C	47	5	2.272	2.418	0.121	5.0	0.259	10.7
D	48	6	2.033	2.018	0.097	4.8	0.231	11.5
E	48	7	2.168	2.205	0.077	3.5	0.235	10.7

9 参考文献

GB7468-87。

附 录 A

提高测量灵敏度, 降低检出限的主要措施

(参考件)

由于清洁地面水和地下水中汞含量很低,通常小于 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$,因此尽力采取措施,提高测量灵敏度,降低检出限具有特别重要的意义。为此,除接入载气净化、干燥装置、注意容器清洗、避免沾污,尽力使用无汞高纯试剂和采用适当的提纯净化措施外,测量时还应采取以下措施增加进入吸收池内汞原子蒸气的瞬时浓度。

A.1 加入氯化亚锡后,先在闭气条件下用手或振荡器充分振荡 30~60s,待完全达到气液平衡后才将汞蒸气抽入(或吹入)吸收池。实验证实,在相同条件下,采取此操作可使信号值比不振荡的读数高 80~110%,视温度、载气流速和汞还原器的翻泡效率而定。

A.2 选择大小适当、汽化效果好的汞还原器。

汞还原器大小,应根据测定时的试份体积决定。吹气头形状以莲蓬形最佳,且与底部距离越近越好。采用抽气(或吹气)鼓泡法进样时,气相与液相体积比为 1:1~5:1 时,对灵敏度影响很小,以 2:1~3:1 左右最佳;当采用闭气振摇操作时,反而以 3:1~8:1 时灵敏度高。

A.3 当室温低于 10°C 时,不能进行测定,应采取提高操作间环境温度的办法来提高试份的汽化温度。

A.4 适当增加试份体积。如测清洁地面水,试份体积常取 100~200mL。

A.5 选择合适的载气流速与进样方式。

当采用抽气(或吹气)鼓泡法进样时,流速太大会使进入吸收池的汞蒸气浓度降低;流速过小,又会使汽化速度减慢。按气路装置图,选择 $0.8\sim 1.2\text{L/min}$ 较好。若采取抽入气相法,即将吹气头上的吹气管截去一部分,使之离液面约 5~10mm,加入氯化亚锡后,先闭气振摇 1min,然后才通入载气,将汞蒸气抽入(或吹入)吸收池,此法不仅灵敏度最高,且零点最稳定。缺点是残留在废液中的汞污染室内空气。

按前述措施,当被测试份体积分别为 200mL、10mL 时,在最佳条件下,每格峰高所代表的试份中汞浓度分别为 0.0039 、 $0.0165\text{ }\mu\text{g/L}$ 。六次以上平行测定汞标准的结果,其相对偏差一般 $\leq 5\%$,对浓度为 $0.010\sim 0.099\text{ }\mu\text{g/L}$ 级的测定,一般都 $\leq 10\%$ 。