

**F-HZ-HJ-SZ-0007**

水质—总汞的测定—高锰酸钾—过硫酸钾消解法双硫腙分光光度法

本方法适用于生活污水、工业废水和受汞污染的地面水。

用双硫腙分光光度法测定汞含量，在酸性条件下，干扰物主要是铜离子。在双硫腙(二苯硫代胍腙)洗脱液中加入 1‰(m/V)EDTA 二钠(乙二胺四乙酸二钠)，至少可掩蔽 300 μg 铜离子的干扰。

本方法的摩尔吸光系数  $\varepsilon = 7.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

取 250mL 水样测定，汞的最低检出浓度为 2 μg/L，测定上限为 40 μg/L。

**1 定义**

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

**2 原理**

在 95℃用高锰酸钾和过硫酸钾将试样消解，把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，在酸性条件下，汞离子与双硫腙生成橙色螯合物，用有机溶剂萃取，再用碱溶液洗去过剩的双硫腙。

**3 试剂和材料**

除另有说明外，分析中仅使用水(3.1)及公认的分析纯试剂，其中含汞量要尽可能少。

注：如采用的试剂导致空白试验值偏高，应改用级别更高的或经过提纯精制的试剂。

3.1 去离子水：电阻率在 500,000 Ω·cm(25℃)以上。

3.2 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )：优级纯。

3.3 氯仿( $\text{CHCl}_3$ )：重蒸馏并于每 100mL 中加入 1mL 无水乙醇(3.2)作保存剂。

3.4 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )： $\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.5 硝酸( $\text{HNO}_3$ )： $\rho_{20} = 1.4\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.6 硝酸：约 0.8mol/L 溶液。

将 50mL 硝酸(3.5)用水稀释至 1000mL。

3.7 高锰酸钾：50g/L 溶液。

将 50g 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ，优级纯，必要时重结晶精制)溶于水并稀释至 1000mL。

注：制备操作要小心，避免未溶解颗粒沉淀或悬浮于溶液中(必要时可加热助溶)。

溶液贮存在棕色具磨口塞的玻璃瓶中。

3.8 过硫酸钾：50g/L 溶液。

将 5g 过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )溶于水并稀释至 100mL。

使用当天配制此溶液。

3.9 盐酸羟胺：100g/L 溶液。

将 10g 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )溶于水并稀释至 100mL。

每次用 5mL 双硫腙溶液(3.12)萃取，至双硫腙不变色为止，再用少量氯仿(3.3)洗两次。

3.10 亚硫酸钠：200g/L 溶液。

将 20g 亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )溶于水并稀释至 100mL。

3.11 双硫腙：1g/L 氯仿溶液。

将 0.1g 双硫腙( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{NCSNHHC}_6\text{H}_5$ )溶于 20mL 氯仿中，滤去不溶物，置分液漏斗中，每次用 50mL 1+100 氨水提取 5 次，合并水层，用 6mol/L 盐酸中和后，再用 100mL 氯仿(3.3)分三次提取，合并氯仿层贮于棕色瓶中，置冰箱内保存。

3.12 双硫腙：透光率约为 70% (波长 500nm，10mm 比色皿)的氯仿溶液。

将双硫腙溶液(3.11)用氯仿(3.3)稀释而成。

### 3.13 双硫腙洗脱液

将 8g 氢氧化钠(NaOH, 优级纯)溶于煮沸放冷的水中, 加入 10g EDTA 二钠( $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ ), 稀释至 1000mL, 贮于聚乙烯瓶中, 密塞。

### 3.14 重铬酸钾; 4g/L 酸溶液。

将 4g 重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ , 优级纯)溶于 500mL 水中, 然后缓慢加入 500mL 硫酸(3.4)或者 500mL 硝酸(3.5)。

### 3.15 汞: 相当于 1g/L 汞的标准溶液。

称取 1.354g 氯化汞( $HgCl_2$ ), 准确至 0.001g, 通过漏斗转移至 1000mL 容量瓶, 加入少量水(同时冲洗漏斗)和 25mL 硝酸(3.5), 溶解后用水稀释至标线并混匀。

本溶液在硼硅玻璃瓶中可贮存至少一个月。

1.00mL 此标准溶液含 1.00mg 汞。

注: 在稀释到标线先加入 50mL 酸性重铬酸钾溶液(3.14)可以稳定此溶液至少三个月。

### 3.16 汞: 相当于 50mg/L 汞的标准溶液。

将 25.0mL 的汞标准溶液(3.15)转移至 500mL 容量瓶内, 用硝酸溶液(3.6)稀释至标线并混匀。

1.00mL 此标准溶液含 50.0 $\mu$ g 汞, 当天配制。

### 3.17 汞: 相当于 1mg/L 汞的标准溶液。

将 10.0mL 汞标准溶液(3.16)置 500mL 容量瓶内, 用硝酸溶液(3.6)稀释至标线并混匀。

1.00mL 此标准溶液含 1.00 $\mu$ g 汞, 临用前配制。

## 4 仪器

所有玻璃器皿在两次操作之间不应让其干燥, 而应充满硝酸溶液(3.6), 临用前倾出硝酸溶液, 再用水(3.1)冲洗干净。

第一次使用的玻璃器皿应预先进行下述处理:

用 1+1 硝酸溶液浸泡过夜;

临用前配制下列混合液: 4 份体积硫酸(3.4)加 1 份体积高锰酸钾溶液(3.7)。用这种混合液清洗;

用盐酸羟胺溶液(3.9)清洗, 以除去所有沉积的二氧化锰;

最后用水(3.1)冲洗数次。

常用实验室设备及:

4.1 500mL 锥形瓶: 具磨口玻璃塞。

4.2 500mL 及 60mL 分液漏斗: 活塞上不得使用油性润滑剂。

4.3 水浴锅。

4.4 分光光度计。

## 5 试样制备

### 5.1 实验室样品

每采集 1000mL 水样后立即加入约 7mL 硝酸(3.5), 调节每个样品的 pH 值, 使之低于或等于 1。

若取样后不能立即进行测定, 向每升样品中加入高锰酸钾溶液(3.7)4mL, 或者必要时再多加一些, 使其呈现持久的淡红色。样品贮存于硼硅玻璃瓶中。

注: 记录样品的体积和加入的试剂体积, 以便在空白试验中按同样量操作, 计算结果时也可使用这些量。注意在样品和空白试验中使用同样的试剂。

### 5.2 试样

向整个样品(5.1)中加入盐酸羟胺溶液(3.9), 使所有二氧化锰完全溶解, 然后立即取两份试样, 每份 250mL, 取时应仔细, 使得到溶解部分和悬浮部分均具有代表性的试样, 然后立即按 6.2 进行测定。第二份试样用于制备校核试验(6.4)中使用的试份(D)。

注: 如样品中含汞或有机物的浓度较高, 试样体积可以减小。

## 6 操作步骤

### 6.1 校准

取 6 个 500mL 锥形瓶(4.1), 分别加入临用前配制的汞标准溶液(3.17)0、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00mL, 加入水(3.1)至 250mL。然后完全按照测定试验的步骤(见 6.2.1 和 6.2.2)立即对每一种标准溶液进行处理。

最后分别以测定的各吸光度减去试剂空白(零浓度)的吸光度后, 和对应的汞含量绘制校准曲线。

### 6.2 测定

#### 6.2.1 消解

将试样(5.2)或已经稀释成 250mL 的部分待测试样(其中含汞不超过 10 $\mu$ g), 放入锥形瓶(4.1)中。小心地加入 10mL 硫酸(3.4)和 2.5mL 硝酸(3.5), 每次加后均混合之。

加入 15mL 高锰酸钾溶液(3.7), 如果不能在 15min 内维持深紫色, 则混合后再加 15mL 高锰酸钾溶液(3.7)以便颜色能持久, 然后加入 8mL 过硫酸钾溶液(3.8), 并在水浴上加热 2h (含悬浮物和(或)有机物较少的水可把加热时间缩短为 1h, 不含悬浮物的较清洁水可把加热时间缩短为 30min)。温度控制在 95℃。冷却至约 40℃。

将第 2 个用于校核试验(6.4)的试份(D)保存起来, 然后继续第 1 个试份的测定。

加入盐酸羟胺溶液(3.9)还原过剩的氧化剂, 直至溶液的颜色刚好消失和所有锰的氧化物都溶解为止, 开塞放置 5~10min。将溶液转移至 500mL 分液漏斗中, 以少量水(3.1)洗锥形瓶两次, 一并移入分液漏斗中。

注, 如加入 30mL 高锰酸钾溶液还不足以使颜色持久, 则需要或者减小试样体积, 或者考虑改用其他消解方法, 在这种情况下, 本方法就不再适用了。

#### 6.2.2 萃取和测定

分别向各份消解液加入 1mL 亚硫酸钠溶液(3.10), 混匀后, 再加入 10.0mL 双硫腙氯仿溶液(3.12), 缓缓旋摇并放气, 再密塞振摇 1min, 静置分层。

将有机相转入已盛有 20mL 双硫腙洗脱液(3.13)的 60mL 分液漏斗(4.2)中, 振摇 1min, 静置分层。必要时再重复洗涤 1~2 次, 直至有机相不带绿色。

用滤纸吸去分液漏斗放液管内的水珠, 塞入少许脱脂棉, 将有机相放入 20mm 比色皿中, 在 485nm 波长下, 以氯仿(3.3)作参比测吸光度。

以试份的吸光度减去空白试验(6.3)的吸光度后, 从校准曲线(6.1)上查得汞含量。

### 6.3 空白试验

按 6.2.1 和 6.2.2 的规定进行空白试验, 用水(3.1)代替试样, 并加入与测定时相同体积的试剂。应把采样时加的试剂量考虑在内(见第 5 条注)。

当测定在接近检出限的浓度下进行, 必须控制空白试验的吸光度不超过 0.01 单位。如超过 0.01 单位, 检查所用纯水、试剂和器皿等, 换掉含汞量较高的试剂和(或)水并重新配制, 或对沾污的器皿重新处理, 以确保测定值有意义。

### 6.4 校核试验

向 6.2.1 中保留的第 2 个试份(D)中加入已知体积的汞标准溶液(3.17)。如果汞浓度太高, 则取用试份的一部分, 按 6.2.1 最后一段及 6.2.2 的规定, 重复进行操作, 以确定有无干扰影响。

## 7 结果计算

总汞含量  $c$  ( $\mu$ g/L)按式(1)计算:

$$c = \frac{m}{V} \cdot 1000 \dots \dots \dots (1)$$

式中:  $m$ ——试份测得含汞量,  $\mu$ g;

$V$ ——测定用试样体积, mL。

如果考虑采样时加入的试剂体积, 则应按式(2)计算

$$c = \frac{m \cdot 1000}{V_0} \cdot \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中； $m$ ——试份测得含汞量， $\mu\text{g}$ ；  
 $V_0$ ——测定用试样体积， $\text{mL}$ ；  
 $V_1$ ——采集的水样体积， $\text{mL}$ ；  
 $V_2$ ——水样加硝酸体积， $\text{mL}$ ；  
 $V_3$ ——水样加高锰酸钾溶液体积， $\text{mL}$ 。

结果以两位小数表示。

## 8 精密度和准确度

4 个实验室测定含汞  $5.0\mu\text{g/L}$  的统一分发标准溶液结果如下：

### 7.2.1 重复性

各实验室的室内相对标准偏差分别为  $1.0\%$ 、 $1.1\%$ 、 $3.6\%$  和  $4.7\%$

### 7.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为  $6\%$ 。

### 7.2.3 准确度

相对误差为  $-6\%$ 。

## 9 参考文献

GB7469-87。

## 附 录 A 本方法一般说明 (参考件)

A.1 氯仿和四氯化碳萃取双硫脲汞均为理想的溶剂。但由于双硫脲铜在四氯化碳和氯仿中的提取常数前者较大，且四氯化碳对人体的毒性较大，因此用氯仿作萃取溶剂较好。

A.2 氯仿在贮存过程中常会生成光气，它会使双硫脲生成氧化产物，不仅失去与汞螯合的功能，还溶于氯仿(不能被双硫脲洗脱液除去)显深黄颜色，用分光光度计测定时有一定吸光度。故所用氯仿应预重蒸馏精制，加乙醇作保护剂，充满经过处理(见正文第 4 条)并干燥的棕色试剂瓶中(少留空间)，避光避热密闭保存。

A.3 用盐酸羟胺还原实验室样品中的高锰酸钾时，二氧化锰沉淀溶解，使所吸附的汞返回溶液中，以便均匀取出试样。消解后亦按上述同样操作。应注意在此操作中，所加盐酸羟胺勿过量，并且随即继续以后的操作，切勿长时放置，以防在还原状态下汞挥发损失。

A.4 用双硫脲氯仿溶液萃取汞时，试份的 pH 值小于 1 时干扰很少。在  $250\text{mL}$  试样中加入  $5\text{mL}$  硫酸时，硫酸的浓度为  $0.45\text{mol/L}$ ，经计算其 pH 值为 0.92。试验证明每  $250\text{mL}$  试样中分别加 5、10、15 或  $20\text{mL}$  硫酸对测定没有影响。

A.5 多数资料报导，双硫脲汞对光敏感，因此强调要避光或在半暗室里操作，或加入乙酸防止双硫脲汞见光分解。也有资料报导“采用不纯的双硫脲时双硫脲汞见光分解很快，而采用纯的双硫脲时，双硫脲汞可在室内光线下稳定几小时以上”。因此，双硫脲的纯化对提高双硫脲汞的稳定性以至分析的准确度是很重要的。

A.6 双硫脲洗脱液有用氨水配制的，是为了去除铜的干扰。但氨水的挥发性大，微溶于有机相而容易出现“氨雾”，影响比色。改用  $0.2\text{mol/L}$  氢氧化钠- $1\%$  (m/V) EDTA 二钠溶液作为双硫脲洗脱液，就不会出现这种现象而比较理想，但应注意必须使用含汞量很少的优级纯氢氧化钠。

A.7 分液漏斗的活塞若涂抹凡士林防漏，凡士林溶于氯仿可引进正误差；若不涂抹凡士林，则萃取液易漏溅而引入负误差。为此，可改用非油性润滑剂(溶于水，不够理想)，或改为直

接在锥形瓶(4.1)中振摇萃取(先缓缓旋摇并多次启塞放气，再密塞振摇)后，倾去大部分水分，转移入具塞比色管内分层，用抽气泵吸出水相。以后洗脱过剩双硫脲的操作亦可很方便地在比色管中同样进行。实践证明，这样操作不仅省时省力，还减少了用分液漏斗反复转移溶液而引进的误差。

A.8 鉴于汞的毒性，双硫脲汞的氯仿溶液切勿丢弃，经加入浓硫酸处理以破坏有机物，并与其他杂质一起随水相分离后，用氧化钙中和残存于氯仿中的硫酸并去除水分，将氯仿重蒸回收。含汞废液可加入氢氧化钠溶液中和至呈微碱性，再于搅拌下加入硫化钠溶液至氢氧化物完全沉淀为止，沉淀物予以回收或进行其他处理。