

## 水质 汞的测定 冷原子荧光法 (HJ/T 341 2007)

### 1适用范围

本标准适用于地表水、地下水及氯离子含量较低的水样中汞的测定。方法最低检出浓度为 $0.0015\ \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.0060\ \mu\text{g/L}$ ，测定上限为 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 。

### 2原理

水样中的汞离子被还原剂还原为单质汞，形成汞蒸气。其基态汞原子受到波长 $253.7\text{nm}$ 的紫外光激发，当激发态汞原子去激发时便辐射出相同波长的荧光。在给定的条件下和较低的浓度范围内，荧光强度与汞的浓度成正比。

### 3试剂

本标准所用试剂除另有注明外，均为符合国家标准的分析纯化学试剂，其中汞含量要尽可能少；实验用水为新制备的去离子水。

如使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。

3.2硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )： $20 = 1.84\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.3硝酸( $\text{HNO}_3$ )： $20 = 1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.4盐酸( $\text{HCl}$ )： $20 = 1.18\text{g/mL}$ ，优级纯。

#### 3.5洗涤溶液：

将 $2\text{g}$ 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ，优级纯)溶解于 $950\text{mL}$ 水中，加入 $50\text{mL}$ 硫酸(3.2)。

#### 3.6固定溶液：

将 $0.5\text{g}$ 重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，优级纯)溶解于 $950\text{mL}$ 水中，加入 $50\text{mL}$ 硝酸(3.3)。

#### 3.750g/L高锰酸钾溶液：

将 $50\text{g}$ 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ，优级纯，必要时重结晶精制)用蒸馏水(3.1)溶解，稀释至 $1000\text{mL}$ 。

#### 3.8100g/L盐酸羟胺溶液：

将 $10\text{g}$ 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )用蒸馏水(3.1)溶解，稀释至 $100\text{mL}$ 。将此溶液每次加入 $10\text{mL}$

含双硫脲( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ ) $20\text{mg/L}$ 的苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ )溶液萃取3-5次。

#### 3.9100g/L氯化亚锡溶液：

将 $10\text{g}$ 氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，在无汞污染的通风橱内加入 $20\text{mL}$ 盐酸(3.4)，微微加热助溶，溶后继续加热几分钟除汞。或者将此溶液用经洗涤溶液洗涤的空气以 $2.5\text{L/min}$ 流速暴气约 $1\text{h}$ 除汞，然后用蒸馏水(3.1)稀释至 $100\text{mL}$ 。

#### 3.10汞标准贮备溶液：

称取在硅胶干燥器中放置过夜的0.1354g氯化汞 ( $\text{HgCl}_2$ )，用固定溶液 (3.6) 溶解，移入1000mL容量瓶 (A级) 中，再用固定液 (3.6) 稀释至刻度，摇匀，此溶液每毫升含100  $\mu\text{g}$ 汞。

3.11汞的中间溶液：

吸取汞标准贮备溶液 (3.10) 适当体积，用固定溶液 (3.6) 稀释至每毫升含10  $\mu\text{g}$ 汞，摇匀。

3.12汞标准使用溶液：

吸取汞的中间溶液 (3.11)，用固定溶液 (3.6) 逐级稀释至每毫升含100ng汞。

3.13玻璃器皿：

测汞所用的玻璃器皿，均应用洗涤溶液浸泡煮沸1h。为避免玻璃壁有可能出现褐色二氧化锰斑点，须趁热取出玻璃器皿，用水冲洗干净备用。

## 4仪器

4.1数字荧光测汞仪。

4.2记录仪或显示器、计算机等数据处理系统。

4.3远红外辐射干燥箱(烘箱)。该烘箱体积小，适用于含汞水样的消化。

4.41.0mL和10  $\mu\text{L}$ 微量进样器。

4.5高纯氩气或氮气。

## 5干扰的消除

本方法采用高纯氩气或氮气作载气。为避免在测量操作过程中进入空气，采用了密封形还原瓶进样技术。激发态汞原子与无关质点，如 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 等碰撞而发生能量传递，造成荧光猝灭，从而降低汞的测定灵敏度。

## 6试样制备

6.1将新采水样充分摇匀后，立即准确吸取10mL，注入10mL具塞比色管中；

6.2比色管中加入0.1mL浓硫酸(3.2)(用滴管加4滴)、0.1mL高锰酸钾溶液(3.7)(用滴管加1-2滴，以能保持水样呈紫红色为准)，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。加塞摇匀，置金属架上，放于专用烘箱内，在比色管上加一个瓷盘盖，防止水样受热管塞跳出，于105℃消化1h，取出冷却。

6.3临近测定时，边摇边滴加0.05mL盐酸羟胺溶液(3.8)，摇动直至刚好将过剩的高锰酸钾刚好褪色为止。取1.0mL上机测定。

## 7测定

7.1仪器工作条件

下表中仪器工作参数供参考。

元素	光电管负压 (V)	载气Ar流量 mL/min	屏蔽Ar流量 mL/min	仪器测量 (档)	记录仪 (mV)	进样量 (mL)
Hg	550	120	500	×5	10	1.0

7.2按表中工作条件调好仪器, 预热1h, 将控制阀(简称阀)转至准备档, 用1mL注射器向进样口注入1.0mL蒸馏水(3.1), 按动氯化亚锡按钮, 即加入0.2mL氯化亚锡溶液(3.9), 以清扫汞发生器及其管道。

反复测定直到水空白值为5个数字左右, 才可对试剂空白、汞标准曲线系列溶液和水样进行测定。绘制汞的标准曲线, 计算水样中汞的含量。

## 8校准

### 8.1标准曲线法

取10mL具塞比色管(A级)六支, 加入10mL蒸馏水(3.1), 用10 $\mu$ L微量注射器(A级)分别加入100ng/mL汞标准使用溶液(3.11) 0、2、4、6、8、10 $\mu$ L, 摇匀。分别加入4滴硫酸(3.2), 1滴高锰酸钾(3.7), 摇匀。再用盐酸羟胺溶液(3.8) 1滴还原后测定。

### 8.2标准加入法:

取10mL具塞比色管(A级)七支, 其中1支加入蒸馏水(3.1)作空白, 其余6支分别加入10mL含汞量低的水样, 加入100 $\mu$ g/L汞标准使用溶液0、2、4、6、8和10 $\mu$ L, 摇匀。以下按试样制备步骤操作和测定。

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, 以相应标准试样溶液汞浓度为横坐标, 绘制测定值—浓度校准曲线。

## 9结果的计算

汞的含量按下式计算:

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

式中:  $m$ ——根据校准曲线计算出的水样中汞量 (ng);

$V$ ——取样体积 (mL)。

## 10精密度和准确度

### 10.1精密度

对汞浓度为10~100ng/L的地表水和地下水样品进行11次测定, 其相对标准偏差小于3%。

### 10.2准确度

向水样加入汞标准量, 最终浓度为20~100ng/L, 回收率在90%~110%范围。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/98066.html>