

## HZ-HJ-SZ-0104

### 水质—汞的测定—冷原子荧光法

#### 1 范围

本方法检出极限为1.5ng/L，测定上限为11 g/L，适用于地面水、地下水和含氯离子较低的其他水样。

激发态汞原子与无关质点，如O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO和N<sub>2</sub>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。本方法采用高纯氩气和氮气作载气。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。

#### 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253.7nm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

3.1 一次蒸馏水，当天蒸馏。

3.2 硫酸( $\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$ ，优级纯)。

3.3 硝酸( $\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$ ，优级纯)

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

3.5 洗涤溶液：将2g优级纯的高锰酸钾溶解于950mL水中，加入50mL硫酸。

3.6 固定溶液：称取0.5g优级纯的重铬酸钾溶解于950mL水中，加入50mL硝酸。

3.7 高锰酸钾溶液，50g/L：将50g优级纯的高锰酸钾溶解于水中，并用水稀释至1000mL。

3.8 盐酸羟胺溶液，100g/L：称取10g分析纯的盐酸羟胺用水溶解，并稀释至100mL。将此溶液每次加入10mL含20mg/L双硫腙的苯溶液萃取3-5次。

3.9 氯化亚锡溶液，100g/L：将10g分析纯的氯化亚锡，在无汞污染的通风橱内加入20mL盐酸，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2.51L/min流速通气约1h除汞，然后用水稀释至100mL。

3.10 汞标准贮备溶液：称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞0.1354g，用固定溶液溶解，移入1000mL容量瓶中，再用固定液稀释至刻度，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适当体积，用固定溶液稀释至每毫升含10 $\mu\text{g}$ 汞，摇匀。

3.12 汞标准使用溶液：吸取汞的中间溶液，用固定溶液逐级稀释至每毫升含100ng汞。

3.13 测汞所用的玻璃器皿，均应用洗涤溶液浸泡煮沸1h。为避免被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。

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。

4.4 1.0mL和10 $\mu\text{L}$ 微量进样器。

4.5 高纯氩气。

#### 5 操作步骤

##### 5.1 仪器工作条件

表3列出的仪器工作参数供参考。

##### 5.2 水样消化

取10mL新采水样于10mL具塞比色管中，加入0.1mL硫酸(用滴管加4滴)，0.1mL5%高锰

表3 工作条件

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

酸钾溶液(用滴管加1-2滴,以能保持水样呈紫红色为准),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。向消化水样加入0.05mL10%盐酸羟胺溶液(做一细长塑料管,用其加1滴),经摇动使高锰酸钾刚好褪色。取1.0mL上机测定。

按表3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,按动氯化亚锡按钮,即加入0.2mL10%氯化亚锡溶液,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。

### 5.3 校准曲线

5.3.1 标准曲线法:取6支10mL具塞比色管,加入10mL蒸馏水,用10 $\mu$ L微量注射器分别加入10 $\mu$ g汞标准使用溶液0、2、4、6、8、10 $\mu$ g,摇匀。分别加入4滴流酸,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。

5.3.2 标准加入法:于7支10mL具塞比色管,其中1支加入蒸馏水作空白,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。以下按水样消化步骤操作和测定。

## 6 精密度和准确度

对汞浓度为10~100 ng/L的地面水和地下水样品进行11次测定,其相对标准偏差小于3%。向水样加入汞标准量,最终浓度为20~100 ng/L,回收率在90%~110%范围。

注意事项:

- (1) 测定ng/L量级汞,要求实验用的水和试剂的纯度较高,而且其用量应尽可能的少,以降低空白值。
- (2) 水样在消解过程中,高锰酸钾的紫红色若褪至褐红色,应适当补加高锰酸钾溶液至紫红色。
- (3) 滴加盐酸羟胺溶液时,应小心勿过量。因过量的盐酸羟胺会还原汞离子,导致汞的损失。
- (4) 实验室环境及通风橱和消化水样的烘箱应无汞污染。
- (5) 测定汞的废气应通到酸性高锰酸钾吸收液内或通出室外,以防环境污染。
- (6) 氯化亚锡按钮易发生堵塞,要及时用稀酸清洗。

## 7 参考文献

魏复盛等编著,水和废水监测分析方法指南(中册),pp. 436~438,中国环境科学出版社,北京,1997。