



中华人民共和国国家标准

GB 7469—87

GB 7469—87

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

Water quality—Determination of total mercury—
Potassium permanganate-potassium persulfate decomposed
method—Dithizone spectrophotometric method

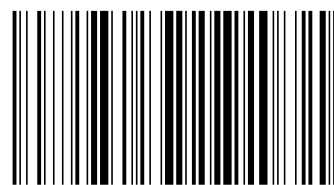
中华人民共和国
国家标准
水质 总汞的测定
高锰酸钾-过硫酸钾消解法
双硫腙分光光度法
GB 7469—87

*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
网址 www.bzchs.com
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*
开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 10 千字
1987年11月第一版 2005年8月第二次印刷

*
书号: 155066·1-23977 定价 8.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB 7469-1987

1987-03-14 发布

1987-08-01 实施

国家环境保护局 发布

(3.12)，缓缓旋摇并放气，再密塞振摇1 min，静置分层。

将有机相转入已盛有20ml双硫脲洗脱液(3.13)的60ml分液漏斗(4.2)中，振摇1 min，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章注)。

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 结果的表示

7.1 计算方法

总汞含量 c_1 ($\mu\text{g/L}$) 按式(1)计算：

$$c_1 = \frac{m}{V} \cdot 1000 \quad (1)$$

式中： m ——试份测得含汞量， μg ；

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：

$$c_2 = \frac{m \cdot 1000}{V_0} \cdot \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1} \quad (2)$$

式中： m ——试份测得含汞量， μg ；

V_0 ——测定用试样体积，ml；

V_1 ——采集的水样体积，ml；

V_2 ——水样加硝酸体积，ml；

V_3 ——水样加高锰酸钾溶液体积，ml。

结果以两位小数表示。

7.2 精密度与准确度

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%。

中华人民共和国国家标准

水质 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫脲分光光度法

UDC 614.777:543
.422:546.49

GB 7469—87

Water quality—Determination of total mercury—
potassium permanganate-potassium persulfate decomposed
method—Dithizone spectrophotometric method

本标准适用于生活污水、工业废水和受汞污染的地面水。

用双硫脲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。在双硫脲(二苯硫代胍脲)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 $\epsilon = 7.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

取250ml水样测定，汞的最低检出浓度为2 $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为40 $\mu\text{g/L}$ 。

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 $^{\circ}\text{C}$ 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，汞离子与双硫脲生成橙色螯合物，用有机溶剂萃取，再用碱溶液洗去过剩的双硫脲。

3 试剂

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*。

3.1 去离子水：电阻率在500,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)以上。

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

3.3 氯仿(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(H_2SO_4)： $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.5 硝酸(HNO_3)： $\rho_{20} = 1.4\text{g/ml}$ ，优级纯。

3.6 硝酸：约0.8 mol/L 溶液。

将50ml硝酸(3.5)用水稀释至1000ml。

3.7 高锰酸钾：50 g/L 溶液。

将50g高锰酸钾(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)。

* 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。

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($K_2S_2O_8$)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($NH_2OH \cdot HCl$)溶于水并稀释至100ml。

每次用5ml双硫脲溶液(3.12)萃取,至双硫脲不变色为止,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($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$)溶于水并稀释至100ml。

3.11 双硫脲：1g/L 氯仿溶液。

将0.1g双硫脲($C_6H_5N_2NCSNHNHC_6H_5$)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 双硫脲：透光率约为70% (波长500nm, 10mm比色皿)的氯仿溶液。

将双硫脲溶液(3.11)用氯仿(3.3)稀释而成。

3.13 双硫脲洗脱液。

将8g氢氧化钠($NaOH$, 优级纯)溶于煮沸放冷的水中,加入10gEDTA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：在稀释到标线前加入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 μ 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 μ 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 采样与样品

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 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 μ 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)以使颜色能持久,然后加入8ml过硫酸钾溶液(3.8),并在水浴上加热2h*,温度控制在95 $^{\circ}$ C。冷却至约40 $^{\circ}$ C。

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双硫脲氯仿溶液

* 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。