

UDC 614.777 : 543.422 : 546.49
Z 16



中华人民共和国国家标准

GB 7468—87

GB 7468—87

水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of total
mercury—Cold atomic absorption spectrophotometry

中华人民共和国
国家标准
水质 总汞的测定
冷原子吸收分光光度法
GB 7468—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 0.75 字数 14 千字
1987年11月第一版 2005年8月第二次印刷

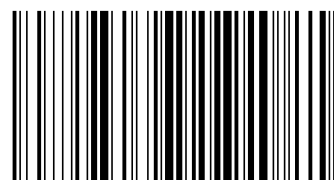
*

书号: 155066·1-23976 定价 10.00 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 7468—1987

1987-03-14 发布

1987-08-01 实施

国家环境保护局 发布

水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of total
mercury—Cold atomic absorption spectrophotometry

本标准等效采用ISO 5666/1、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 适应范围

本标准适用于地面水、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。

本标准最低检出浓度为含汞0.1μg/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0.05μg/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) : $\rho_{20} = 1.84\text{g/ml}$, 优级纯。

3.3 盐酸 (HCl) : $\rho_{20} = 1.19\text{g/ml}$, 优级纯。

3.4 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) : 优级纯。

3.5 硝酸 (HNO₃) : $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$, 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) - 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 (KBrO₃, 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 20g 盐酸羟胺 (NH₂OH·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 C₁₃H₁₂N₄S) 0.1g/L 的四氯化碳 (CCl₄) 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 (sulfhydryl 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 (CH₂SHCOOH, 分析纯)、60ml 乙酸酐 [(CH₃CO)₂O]、40ml 36% 乙酸 (CH₃COOH)、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 ± 2℃ 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 ~ 35℃ 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 (SnCl₂·2H₂O) 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 汞标准固定液 (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 (HgCl₂), 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 100μg 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 10.0μg 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 0.100μg 汞。

3.17 稀释液。

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 0.1μg/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; 当采用闭气振荡操作时, 反而以 3 : 1 ~ 8 : 1 时灵敏度高。

A.3 当室温低于 10℃ 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 ~ 1.2L/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, 先闭气振荡 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、0.0165μg/L。六次以上平行测定汞标准的结果, 其相对偏差一般 < 5%, 对浓度为 0.010 ~ 0.099μg/L 级的测定, 一般都 < 10%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由湖南省环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人张光元、徐敏君、范芙蓉。

本标准由中国环境监测总站负责解释。