

中华人民共和国国家标准

UDC 614.777:543

.422:546.49

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

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

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

3.4 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) : 优级纯。

3.5 硝酸 (HNO_3) : $\rho_{20} = 1.42\text{g/ml}$, 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 (KMnO_4 , 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 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 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 (KBrO_3 , 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 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 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 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) 0.1g/L的四氯化碳 (CCl_4) 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 (CH_2SHCOOH , 分析纯)、60ml乙酸酐 ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$)、40ml36%乙酸 (CH_3COOH)、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 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 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 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 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 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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 (HgCl_2), 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100 μg 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10.0 μg 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0.100 μg 汞。

3.17 稀释液。

将0.2g重铬酸钾(3.4)溶于972.2ml水(3.1)中,再加入27.8ml硫酸(3.2)。

3.18 变色硅胶: ϕ 3~4 mm, 干燥用。

3.19 经碘化处理的活性炭。

称取1份质量碘, 2份质量碘化钾和20份质量蒸馏水, 在玻璃烧杯中配成溶液, 然后向溶液中加入约10份质量的柱状活性炭(工业用, 柱状, ϕ 3长3~7 mm)。用力搅拌至溶液脱色后, 从烧杯中取出活性炭, 用玻璃纤维把溶液滤出, 然后在100℃左右烘干1~2 h即可。

3.20 仪器洗液。

将10g重铬酸钾(3.4)溶于9 L水中, 加入1000ml硝酸(3.5)。

4 仪器

一般实验室仪器和以下专用仪器:

其载气净化系统, 可根据不同测汞仪特点及具体条件, 参考下图进行连接。

所有玻璃仪器及盛样瓶, 均用仪器洗液(3.20)浸泡过夜, 用蒸馏水冲洗干净。

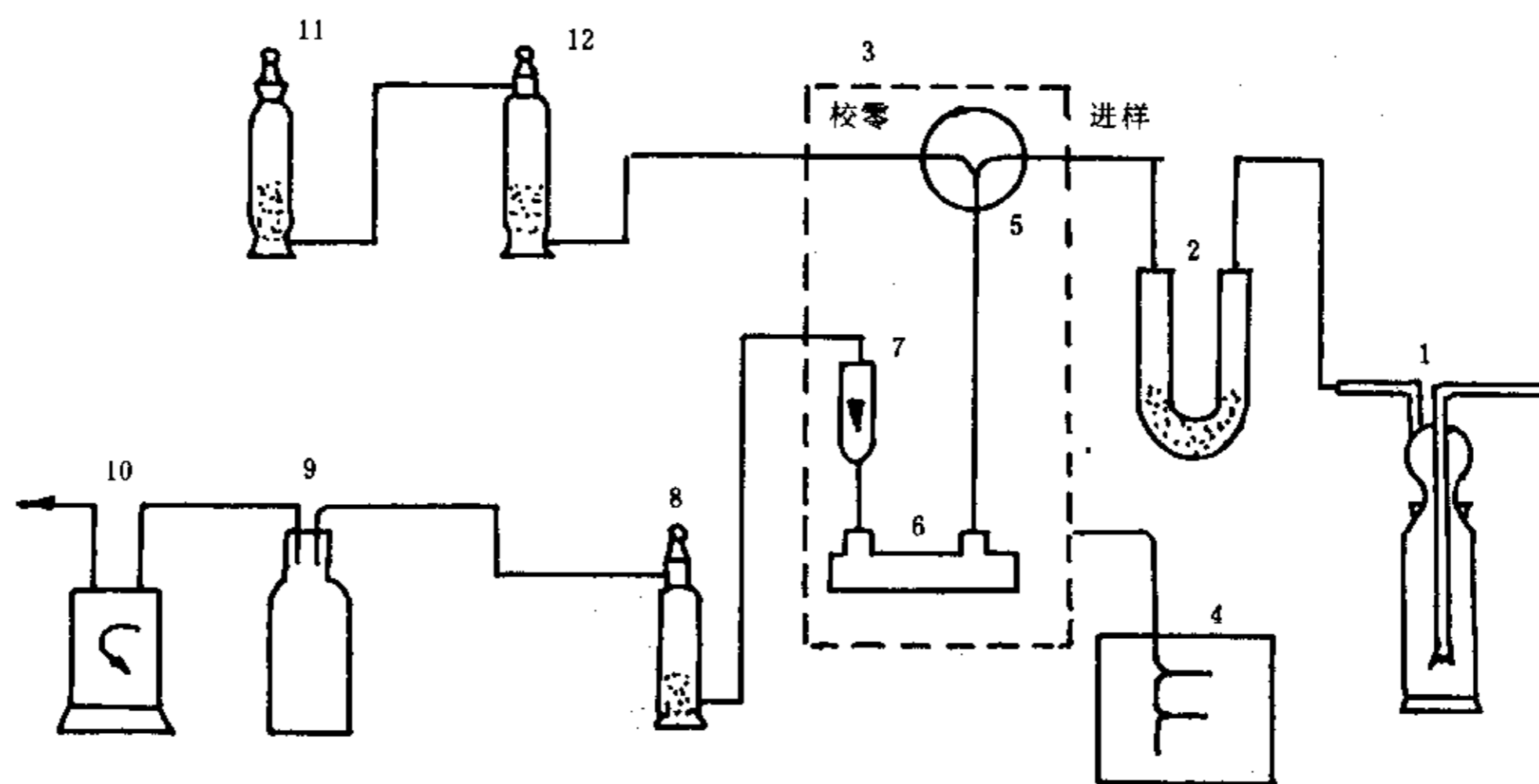


图 1 测汞装置气路连接示意图

1—汞还原器; 2—U形管; 3—测汞仪; 4—记录仪; 5—三通阀;
6—吸收池; 7—流量控制器, 量程0~3 L/min; 8、12—汞吸收塔;
9—气体缓冲瓶, 10L; 10—机械真空泵, 抽气速率0.5 L/s; 11—空
气干燥塔(内盛变色硅胶)

4.1 测汞仪。

4.2 台式自动平衡记录仪: 量程与测汞仪匹配。

4.3 汞还原器: 总容积分别50、75、100、250、500 ml, 具有磨口, 带莲蓬形多孔吹气头的玻璃翻泡瓶。

4.4 U形管 (ϕ 15×110 mm): 内填变色硅胶(3.18) 60~80 mm长。

4.5 三通阀。

4.6 汞吸收塔: 250ml玻璃干燥塔, 内填经碘化处理的柱状活性炭(3.19)。

5 实验室样品保存

5.1 盛样容器: 采用硼硅玻璃瓶或高密度聚乙烯塑料壶, 样品尽量充满容器, 以减少器壁吸附。

5.2 保存方法及时间: 采样后应立即按每升水样中加10ml浓硫酸(3.2), 检查pH应小于1, 否