

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 341—2007

水质 汞的测定 冷原子荧光法(试行)

Water quality—Determination of mercury—cold atomic
fluorescent spectrophotometry

(发布稿)

2007-03-10 发布

2007-05-01 实施

国家环境保护总局 发布

目 次

前言	II
1 适用范围	1
2 原理	1
3 试剂	1
4 仪器	2
5 干扰的消除	2
6 试样制备	2
7 测定	2
8 校准	3
9 结果的计算	3
10 精密度和准确度	3

前 言

为规范《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)的实施工作,制定本试行标准。

本标准规定了地表水、地下水及氯离子含量较低的水样中汞的冷原子荧光测定方法。

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。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会组织中国环境监测总站等单位起草。

本标准国家环境保护总局 2007 年 3 月 10 日批准。

本标准自 2007 年 5 月 1 日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

水质 汞的测定 冷原子荧光法

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 253.7nm 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

本标准所用试剂除另有注明外，均为符合国家标准和分析纯化学试剂，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(H_2SO_4)： $\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.3 硝酸(HNO_3)： $\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

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

3.5 洗涤溶液：

将 2g 高锰酸钾(KMnO_4 ，优级纯)溶解于 950mL 水中，加入 50mL 硫酸（3.2）。

3.6 固定溶液：

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

3.7 50g/L 高锰酸钾溶液：

将 50g 高锰酸钾(KMnO_4 ，优级纯，必要时重结晶精制)用蒸馏水（3.1）溶解，稀释至 1000mL 。

3.8 100g/L 盐酸羟胺溶液：

将 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)用蒸馏水（3.1）溶解，稀释至 100mL 。将此溶液每次加入 10mL 含双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) 20mg/L 的苯(C_6H_6)溶液萃取3-5次。

3.9 100g/L 氯化亚锡溶液：

将 10g 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 20mL 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 2.5L/min 流速暴气约 1h 除汞，然后用蒸馏水（3.1）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 0.1354g 氯化汞(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 μg 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 μg 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。

4.4 1.0mL和10 μL 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 O_2 、 CO_2 、 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 $^{\circ}\text{C}$ 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	$\times 5$	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 μ 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 μ 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 μ g/L汞标准使用溶液0、2、4、6、8和10 μ 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20~100 ng/L,回收率在90%~110%范围。