

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300μg铜离子的干扰。

本方法的摩尔吸光系数 $\varepsilon = 7.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

取250ml水样测定，汞的最低检出浓度为2μg/L，测定上限为40μg/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℃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500,000Ω·cm（25℃）以上。

3.2 无水乙醇（C₂H₅OH）：优级纯。

3.3 氯仿（CHCl₃）：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（H₂SO₄）：ρ₂₀ = 1.84g/ml，优级纯。

3.5 硝酸（HNO₃）：ρ₂₀ = 1.4g/ml，优级纯。

3.6 硝酸：约0.8mol/L溶液。

将50ml硝酸（3.5）用水稀释至1000ml。

3.7 高锰酸钾：50g/L溶液。

将50g高锰酸钾（KMnO₄，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($C_6H_5N:NCSNHHC_6H_5$)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50.0μg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1.00μg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7 ml 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) 4 ml, 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8 ml 过硫酸钾溶液(3.8), 并在水浴上加热2 h*, 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1 ml 亚硫酸钠溶液(3.10), 混匀后, 再加入10.0ml 双硫腙氯仿溶液

* 含悬浮物和(或) 有机物较少的水可把加热时间缩短为1 h; 不含悬浮物的较清洁水可把加热时间缩短为30 min。

(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双硫腙洗脱液(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%。

附 录 A
本标准一般说明
(参考件)

A.1 氯仿和四氯化碳萃取双硫脲汞均为理想的溶剂。但由于双硫脲铜在四氯化碳和氯仿中的提取常数前者较大,且四氯化碳对人体的毒性较大,因此用氯仿作萃取溶剂较好。

A.2 氯仿在贮存过程中常会生成光气,它会使双硫脲生成氧化产物,不仅失去与汞螯合的功能,还溶于氯仿(不能被双硫脲洗脱液除去)显深黄颜色,用分光光度计测定时有一定吸光度。故所用氯仿应预重蒸馏精制,加乙醇作保护剂,充满经过处理(见正文第4章)并干燥的棕色试剂瓶中(少留空间),避光避热密闭保存。

A.3 用盐酸羟胺还原实验室样品中的高锰酸钾时,二氧化锰沉淀溶解,使所吸附的汞返回溶液中,以便均匀取出试样。消解后亦按上述同样操作。应注意在此操作中,所加盐酸羟胺勿过量,并且随即继续以后的操作,切勿长时放置,以防在还原状态下汞挥发损失。

A.4 用双硫脲氯仿溶液萃取汞时,试份的pH值小于1时干扰很少。在250ml试样中加入5ml硫酸时,硫酸的浓度为0.45mol/L,经计算其pH值为0.92。试验证明每250ml试样中分别加5、10、15或20ml硫酸对测定没有影响。

A.5 多数资料报导,双硫脲汞对光敏感,因此强调要避光或在半暗室里操作,或加入乙酸防止双硫脲汞见光分解。也有资料报导“采用不纯的双硫脲时双硫脲汞见光分解很快,而采用纯的双硫脲时,双硫脲汞可在室内光线下稳定几小时以上”。因此,双硫脲的纯化对提高双硫脲汞的稳定性以至分析的准确度是很重要的。

A.6 双硫脲洗脱液有用氨水配制的,是为了去除铜的干扰。但氨水的挥发性大,微溶于有机相而容易出现“氨雾”,影响比色。改用0.2mol/L氢氧化钠-1%(m/V)EDTA二钠溶液作为双硫脲洗脱液,就不会出现这种现象而比较理想,但应注意必须使用含汞量很少的优级纯氢氧化钠。

A.7 分液漏斗的活塞若涂抹凡士林防漏,凡士林溶于氯仿可引进正误差;若不涂抹凡士林,则萃取液易漏溅而引入负误差。为此,可改用非油性润滑剂(溶于水,不够理想),或改为直接在锥形瓶(4.1)中振摇萃取(先缓缓旋摇并多次启塞放气,再密塞振摇)后,倾去大部分水分,转移入具塞比色管内分层,用抽气泵吸出水相。以后洗脱过剩双硫脲的操作亦可很方便地在比色管中同样进行。实践证明,这样操作不仅省时省力,还减少了用分液漏斗反复转移溶液而引进的误差。

A.8 鉴于汞的毒性,双硫脲汞的氯仿溶液切勿丢弃,经加入浓硫酸处理以破坏有机物,并与其他杂质一起随水相分离后,用氧化钙中和残存于氯仿中的硫酸并去除水分,将氯仿重蒸回收。含汞废液可加入氢氧化钠溶液中和至呈微碱性,再于搅拌下加入硫化钠溶液至氢氧化物完全沉淀为止,沉淀物予以回收或进行其他处理。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由安徽省环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人郑宋。

本标准由中国环境监测总站负责解释。