

## 冷原子荧光法对水样中汞的测定

陈玉英

(福建省环境保护科学研究所, 福州 350013)

**摘要** 本文描述冷原子荧光法测定水样中汞的原理、分析方法、测量技术。通过对标准样和考核样的测定结果表明, 应用冷原子荧光法测定水样中的汞, 其方法成熟、可靠, 不仅精密度和准确度都较高, 而且该方法灵敏、简便。

**关键词:** 水样 汞 冷原子荧光法

### 1. 前言

汞是构成地球的元素之一, 自然界的汞主要以硫化汞形式存在, 地面水中汞的污染主要来自贵金属冶炼, 仪器、仪表制造、机电、造纸、化工、塑料、制药及军事等工业排放的废水。

众所周知汞对人体危害很大, 急性中毒可使人致死, 在人体中积累的慢性汞中毒, 可以对人体造成不可恢复的疾病直至死亡。此外, 进入水体的无机汞离子通过微生物的作用可转变毒性更大的甲基汞, 由食物链进入人体, 引起更严重危害。因此, 监测数据的微小差异, 将导致对危害影响的估价, 对防治措施应具备的规模等, 得出大不相同的结论。而冷原子荧光法测定水中痕量汞, 目前被认为是灵敏度高, 准确快速的方法。

### 2. 方法原理

水样中的汞离子被还原为单质汞, 形成汞蒸气, 其基态汞原子被波长为 253.7nm 的紫外光激发而产生共振荧光, 在一定的测量条件下和较低的浓度范围内, 荧光强度与汞浓度成正比。

### 3. 实验部分

#### 3.1 仪器

冷原子荧光测汞仪 (YYG-3X), (附 10ml 汞还原瓶), 电热恒温水浴锅, 高纯氮气

#### 3.2 试剂

本实验用水均为无汞去离子水。

汞标准固定液 (简称固定液): 将 0.5g 重铬酸钾溶于 950ml 水, 再加 50ml 硝酸。硫酸 (一级)。5% (m/v) 高锰酸钾 (一级) 溶液。5% (m/v) 过硫酸钾溶液, 当天配制。10% (m/v) 盐酸羟胺溶液。10% (m/v) 氯化亚锡溶液: 称取氯化亚锡 10g, 溶于 10ml 盐酸中, 微热助溶, 待完全溶解后加水至 100ml, 以 2.5L/min 的流速通氮气或干净空气约 2min 除汞, 加几颗锡粒密塞保存。

汞标准贮备液: 称取在硅胶干燥器中放置过夜的 0.1354g 氯化汞, 用固定液溶解后, 转移至 1000ml 容量瓶中, 再用固定液稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 100 $\mu$ g 汞。

汞标准中间液: 吸取汞标准贮备液 10.00ml 移入 1000ml 容量瓶中, 用固定液稀至标线, 摇匀。此溶液每毫升含 1.0 $\mu$ g 汞, 当天配制。

汞标准使用液: 吸取汞标准中间液 10.00ml, 移入 500ml 容量瓶中, 用固定液稀释至标线、混匀, 此溶液每毫升含 20.0ng 汞。临用配制。

#### 3.3. 分析步骤

##### 3.3.1 试样制备

取水样 10.0ml 置 25ml 具塞比色管内, 加入硫酸 1ml, 5% (m/v) 高锰酸钾溶液 1ml, 5% (m/v) 过硫酸钾溶液 1ml, 混匀, 置于 95 $^{\circ}$ C 水浴锅中加热 2h。

##### 3.3.2 标准曲线

于 6 支 25ml 具塞比色管中, 分别加入 0、2、5、7、10、15、20ml 汞标准使用液, 每个比色管中加适量固定液使补足至 20.00ml, 加入硫酸 1ml, 5% (m/v) 高锰酸钾溶液 1ml, 5% (m/v) 过硫酸钾溶液 1ml, 混匀。以下按样品测量步骤进行操作, 然后以经过空白校正的表头读

数，对溶液含汞量绘制标准曲线。

3.3.3 测量

消解冷却后的试样在进样测定前，逐滴加入 10% (m/v) 盐酸羟胺溶液，至高价锰盐的紫红色或沉淀刚好消失，定量转移至 25ml 容量瓶内，加固定液至标线并混匀。吸取 5.00ml 消解液置于 10ml 汞还原瓶内，盖紧瓶塞（密封橡皮塞），通入载气，待仪器指针回到零点后，停止通气，用注射器注入 10% (m/v) 氯化亚锡溶液 1ml，振摇 30s（小心勿让溶液进入气路），静置 5s 后，

通入载气，将汞蒸气送入荧光池，记录表头最高读数，经空白校正后，在标准曲线上查出试样含汞量。

4. 测定结果分析

在 94 年全国甲级环评持证单位分析质控考核汞的实验中，每次在做工作曲线的同时都同步测定考核样和标准样。并对照标准样真值，结果令人满意。详见表 1、表 2 和表 3。

表 1 汞标准曲线测定结果

n	浓 度 (μg/L)						r
	4	10	14	20	30	40	
1	4.3	8.4	12.0	16.6	25.6	35.8	0.9982
2	3.5	8.5	12.5	16.7	23.6	32.4	0.9988
3	3.8	9.0	12.0	16.0	24.6	34.6	0.9980
4	3.0	7.8	11.7	14.5	24.0	31.8	0.9987
5	3.1	8.8	11.4	14.8	25.0	33.0	0.9975
6	2.8	8.2	11.4	15.6	22.5	32.8	0.9973
$\bar{X}$	3.4	8.4	11.7	15.7	24.2	33.4	
S <sub>x</sub>	0.56	0.43	0.63	0.80	1.15	1.50	
CV (%)	16.58	5.13	5.40	5.10	4.76	4.50	

表 2 汞标准测定结果

(μg/L)	19.4	19.3	20.4	19.5	20.4
	20.5	19.5	20.2	21.2	19.6
$\bar{X}$	20.0				
S <sub>x</sub>	0.63				
CV (%)	3.14				
真值	19.8 ± 1.2				

表 3 考核样测定结果

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{X}$	S <sub>x</sub>	CV (%)
A (μg)	11.9	11.6	12.2	10.7	11.4	11.7	11.9	11.5	11.9	11.2	11.6	0.43	3.71
B	15.5	14.4	14.9	15.0	15.6	14.7	14.3	15.7	14.8	15.3	15.0	0.49	3.27

从表 2 和表 3 可以看出，应用冷原子荧光法测定水样中的汞，其方法是成熟可靠，不仅精密

度和准确度都较高。而且该方法灵敏、简便。

## 5. 注意事项:

- (1) 痕量汞的测定, 要求实验用水和试剂具有较高的纯度, 尽量降低试剂空白。
- (2) 激发态汞原子与无关质点(如  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$  等)碰撞发生能量传递, 会造成“荧光猝灭”。故本法采用高纯氩或高纯氮作载气, 并在测量前的还原操作中, 应尽量避免空气进入还原瓶中。
- (3) 水样在消解过程中, 高锰酸钾的紫红色不应完全褪去, 否则应补加适量的高锰酸钾的溶液。
- (4) 滴加盐酸羟胺溶液时, 应仔细操作, 勿过量, 因过量的盐酸羟胺容易引起溶液中汞的损失。
- (5) 还原瓶内溶液的体积一般以不超过 6ml 为

宜, 当试样含汞量较高时, 可适当少取。但要求测标准和测试样时每次还原瓶内溶液的体积要一致。

- (6) 每次进样后, 还原瓶必须先后分别用固定液和去离子水清洗, 否则还原瓶内残留的少量氯化亚锡, 能提前还原下一个测量试样中的汞离子, 致使在初次通气时造成吹出而损失, 使测定结果偏低。

## 参考文献

- 1 《水质分析大全》编写组, 水质分析大全, 科学技术文献出版社重庆分社
- 2 王夔等, 生命科学中的微量元素 七卷, 中国计量出版社, 1991
- 3 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会, 水和废水监测分析方法, 第三版, 中国环境科学出版社, 1989

# 树脂相分光光度法测定地下水中痕量钼<sup>①</sup>

刘颖 嘎日迪

(内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022)

**摘要** 本文系统地研究了钼—焦性没食子酸显色体系在树脂相的显色反应。钼浓度在  $0 \sim 1.8 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内符合比耳定律, 摩尔吸光系数为  $8.1 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 除  $\text{Fe}(\text{III})$  外其它离子基本无明显干扰。方法用于地下水中痕量钼的测定, 结果令人满意。

**关键词** 钼 焦性没食子酸 树脂相分光光度法

## 引言

树脂相分光光度法将分离富集和显色测定两步结合, 简化了分析步骤, 具有较好的选择性及较高的灵敏度, 已应用多种金属离子的定量分析<sup>[1,2]</sup>。目前, 有许多测定钼的方法<sup>[3]</sup>, 诸方法各有利弊, 但对于焦性没食子酸树脂相分光光度法测定钼的研究和应用于地下水中痕量钼分析尚

未见过报道。本实验探索出在微酸性溶液中, 钼—焦性没食子酸络合显色体系能被阴离子交换树脂吸附, 最大吸收波长为 410nm, 表观摩尔吸光系数数  $\epsilon$  为  $8.1 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 比水相(实验条件下,  $\epsilon_{\text{水}} = 4.8 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )灵敏度提高了 17 倍。该反应具有显色迅速, 选择性好的优点, 用于测定呼和浩特地区地下水中痕量钼, 结果良好。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ICPQ-1000 型多道等离子体发射光谱仪(日本岛津); 721 型分光光度计(上海第三仪器厂); pHs-3 数字式酸度计(天津第二分析仪器厂); 磁力搅拌器。

① 内蒙古师范大学青年科学基金资助项目