

冷原子吸收光谱法

(测定水冶金及硃砂生产排放水中的痕量汞)

贵州冶金设计研究院化验室

1979.3.

冷原子吸收法测定水冶金及砷砂生产排放水中的痕量汞

贵州冶金设计研究院化验室

由于汞对人体的危害，水中痕量汞的测定已成为环境保护的重要课题。我室过去对水冶金及砷砂生产的排放水中痕量汞的测定，一直是采用比色法（二硫腙法）。此方法灵敏度低，对低于0.05毫克/升的汞样品就难以进行准确测定。为进一步减少痕量汞对环境的污染，针对我们样品的特点，对样品的氧化处理及应用CH7601型测汞仪对痕量汞进行冷原子吸收测定，进行了研究，在前人工作的基础上，提示了含5%的硫酸和0.02%的重铬酸钾介质中测定痕量汞。此方法具有灵敏度高（ < 0.01 毫克/升），重现性好，干扰少，简便，快速等优点，适用于水冶金及砷砂生产排放水中痕量汞的测定。

一、试剂及配制：

盐酸 分析纯 硫酸 优级纯 硝酸 优级纯
重铬酸钾 分析纯 氯化亚锡 分析纯

稀释液：先配制成5%硫酸溶液，然后在每1000毫升中加入0.2克重铬酸钾，摇匀。

氧化液：用浓硝酸加一分盐酸配成（即逆球）。

二氯化锡溶液：将40克二氯化锡溶于100毫升25%的盐酸溶液中放置过夜后使用。

二、标准溶液的配制：

1. 汞标准储备液（1毫升=1毫克汞）

准确称取经浓硫酸干燥过的分析纯二氯化汞1.3537克于250

毫升烧杯中，用1%的硝酸溶解完全后，移入1000毫升容量瓶中，用1%硝酸冲至刻度，摇匀。

2、汞标准中间液：（1毫升=10微克汞）

准确移取汞标准贮备液，1毫升于100毫升容量瓶中，用1%硝酸冲至刻度，摇匀。

3、汞标准工作液（1毫升=1微克汞）

准确移取汞标准中间液于10毫升容量瓶中，用稀硝酸稀至刻度，摇匀。

三、仪器：

本实验采用仪器为CH7601型测汞仪（广东会城电子仪器厂出品）。

汞蒸气发生皿：为了便于测定，我们用25毫升比色皿改装而成。

（见图1）。

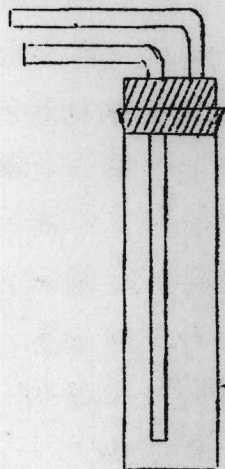


图1：汞蒸气发生皿瓶

四、条件实验：

（1）、标准稀汞溶液的稳定性：

目前对稀汞溶液中汞的损失有各种报导，但多数认为是器皿壁的吸附和汽化损失所造成⁽¹⁾。S. chile ov指出，在稀汞溶液中，要使汞不损失，必须使溶液保持酸性并且有足够的氧化剂存在，使汞保持二价状态。⁽²⁾我们实验中也发现过稀汞溶液随着贮存时间的增长而较快地损失，F. cgrils提出了只要溶液中有5%硝酸和0.01%的重铬酸钾，该溶液就可在玻璃器皿中保存五个月之久。⁽³⁾我们对1毫升=1微克的稀汞标准溶液在5%硝酸和0.02%重铬酸钾溶液中的稳定性做了实验，（见表1），证明在该条件下，1毫升

二) 微量的汞标准液可保持二个周以上而含汞基本不变。(实验是在冬天所作, 室温平均 10°C)

表 1

时 间	当 天	1 天 后	10 天 后	20 天 后	30 天 后	60 天 后
消光值	0.20	0.21	0.22	0.21	0.21	0.22

$$(Cg = 0.04 r / 10 \text{ ml})$$

(2) 空白测定:

由于所测定的汞含量极微, 所以要求

- i). 所用试剂均应进行空白测定, 空白值高的不能应用。
- ii). 所用的玻璃器皿一律要用汞水和蒸馏水多次冲洗放在 140°C 左右烘干, 盛过高含量汞的器皿应用 1:1 硝酸浸泡后, 冲洗烘干然后再使用。
- iii). 蒸馏水应用二次蒸馏水或蒸馏后再经离子交换的水。
- iv). 由于二氧化锡中含有微量汞新鲜配制的二氧化锡溶液最好采用通氮气或放置 12 小时以上的办法除去, 以免造成空白不稳。

使用符合以上条件的试剂和器皿, 空白值消光稳定在 0.004—0.010 范围。

(3). 消化条件的选择及标准回收率:

近来看许多关于汞的消化方面的介绍, Jonasson 等人报导; 要避免亚汞盐的存在, 否则生成的氯气可引起挥发性的氯化汞而损失, 但亚汞盐的存在又可使硫化汞很好的溶解, (4) 针对我们样品中有硫化汞存在的特性, 通过实验, 我们采用 5 毫升亚硫酸作消化剂。(所取样品 1—10 ml)。另外也有许多报道说亚硫酸

汞法高温消化时很容易损失，我们在实验中也发现此情况。因而近来国外多采用加 V_2O_5 作催化剂，冷消化或亚硫酸的方法来分解样品。为了达到既能缩短消化时间，又受损失不至于损失的因由，我们采用水浴消化，在玻璃片中间解样品的办法，实践证明此法行之有效，因此令人满意。见表 2：

表 2

BK-4-4 样品 测定次数	1	2	3	4	5	6
测定结果 (r)	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009
加入 0.057 Hg 后 测定结果	0.054	0.052	0.054	0.058	0.057	0.057
回收率 %	90	89	91	97	97	97

消化体积为 10 毫升

(4) NO_2 对测定的影响及消除：

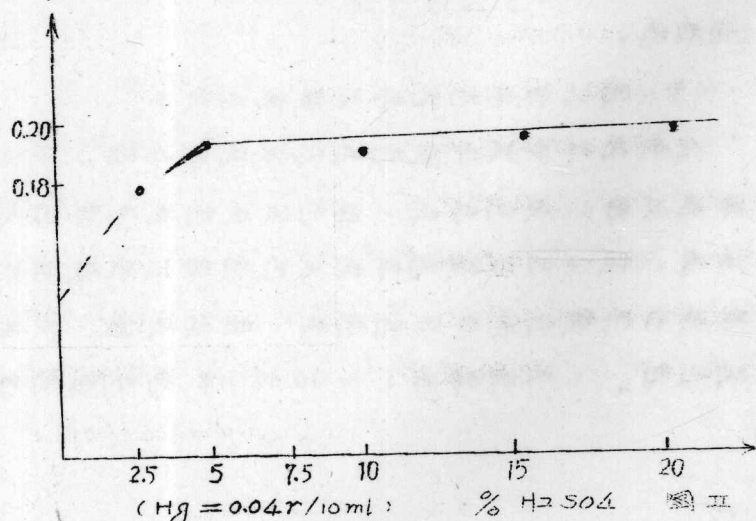
有文献证明 NO_2 在汞的冷凝处有吸附，如果有大量的 NO_2 存在，可使结果大为偏低，(5) 因为我们用的是逆球，消化过程中将产生大量的 NO_2 。我们发现用逆球消化后立即进行测定，与一样品分取后的结果差别很大，而消化后在采用稀释加热法重复上述实验，结果基

本一致，证明了 NO_2 的影响，因而煮沸后必须赶走“ NO_2 ”。

(5) 硫酸酸

度实验

见图 2，可



见硫酸在 2.5 至 20% 范围内影响不大，为节约起见采用了 5% 的硫酸浓度。

(6) 重铬酸钾用另实验：

重铬酸钾的用另对测定基本无影响，见图 III，但过

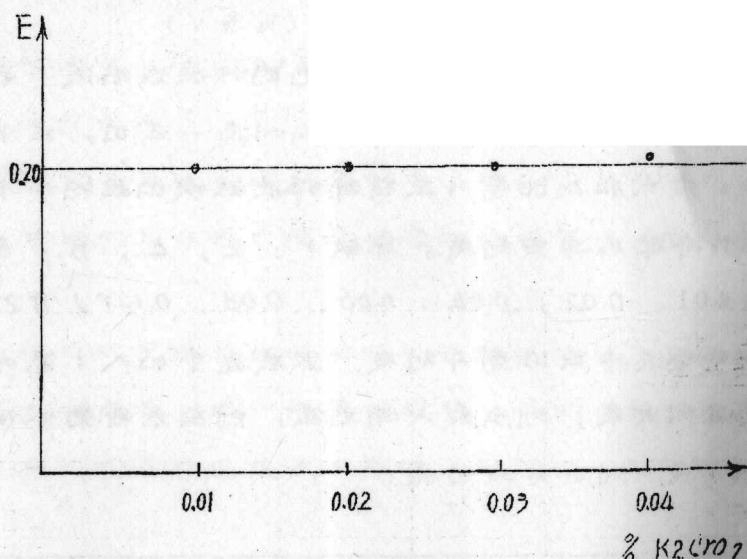


图 III

多却会增加 SnCl_2 的消耗，故采用 0.02% 的重铬酸钾。如果样品在加入稀释液后不是微黄色，说明样品中可能含还原性物质存在，则滴加 2% 重铬酸钾液使样品溶液呈微黄色，然后再在水浴上蒸尽“ NO_2 ”。

(7) 40% 氯化亚锡用另实验：

二氯化锡用另在 1 至 2 毫升之间变化不大，采用在 10 毫升样品溶液中加入 40% SnCl_2 1 毫升。见图 IV。

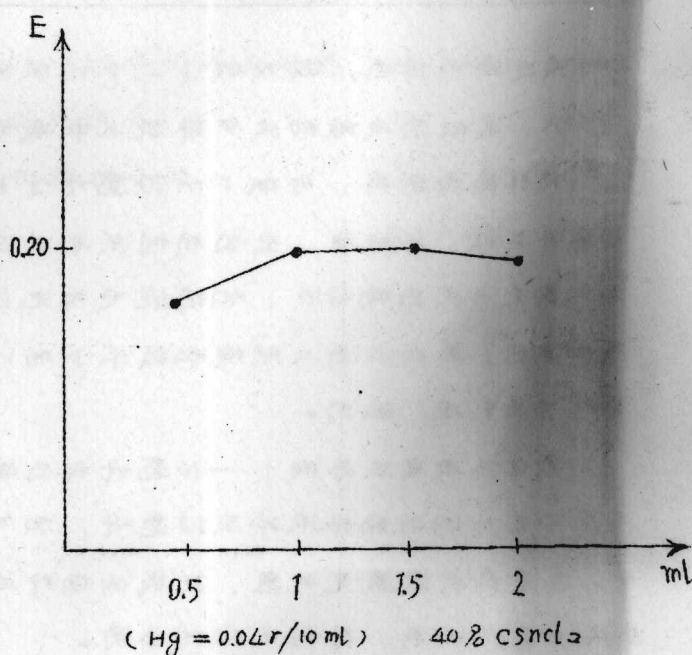


图 IV

40. 标准曲线的绘制: (见图 V)

准确称取 1 毫升 ± 1 微克的铋标准溶液 1 毫升至 100 毫升容量瓶中, 加入盐酸 5 毫升, 同时蒸一空皿。在水浴上加热半小时后, 取下加入 80 毫升左右稀溶液继续加热约半小时, 以赶尽“ NO_2 ”, 取下冷却后冲至刻度。分取 1, 2, 4, 6, 8, 10 毫升 (相当于 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 μ) 于 25 毫升比色液中, 用稀溶液冲至 10 毫升刻度, 然后逐下加入 1 毫升 40% SnCl_2 , 迅速塞紧瓶口, 测出最大吸收值, 对应汞含量作图, 即得标准曲线。

五、测定方法对照:

样品名称	二硫脲法结果 mg/L	冷原子吸收法结果 mg/L
BK-10-1	1.84	1.80
BK-10-2	1.42	1.40
BK-10-5	2.39	2.50

由于最近没有样品, 我只做了三个对照实验。

六、水银汞及砾砂生产排放水中汞含量的测定手续:

视样品含汞量, 分取 1—10 毫升于 100 毫升容量瓶中, 加入 5 毫升盐酸, 与标准、空白同时在水浴上加热半小时, 紧接着加入 80 毫升左右稀溶液, 如溶液变为无色就滴加 2% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液至微黄色, 再在水浴上继续加热半小时, 取下后冷至室温, 用稀溶液冲至刻度、摇匀。

视样品浓度在分取 1—10 毫升样品溶液于 25 毫升比色液中, 不足 10 毫升的用稀溶液冲至 10 毫升, 加入 40% 二氯化锡溶液 1 毫升, 迅速塞紧瓶口并塞, 在瓶头插针头振荡时读数, 并在标准曲线上查出结果, 并标出相对含汞。

七、讨论:

①由于除汞离子外, 在2537Å波级产生共振吸收的元素极少, 故未做共存离子干扰实验。

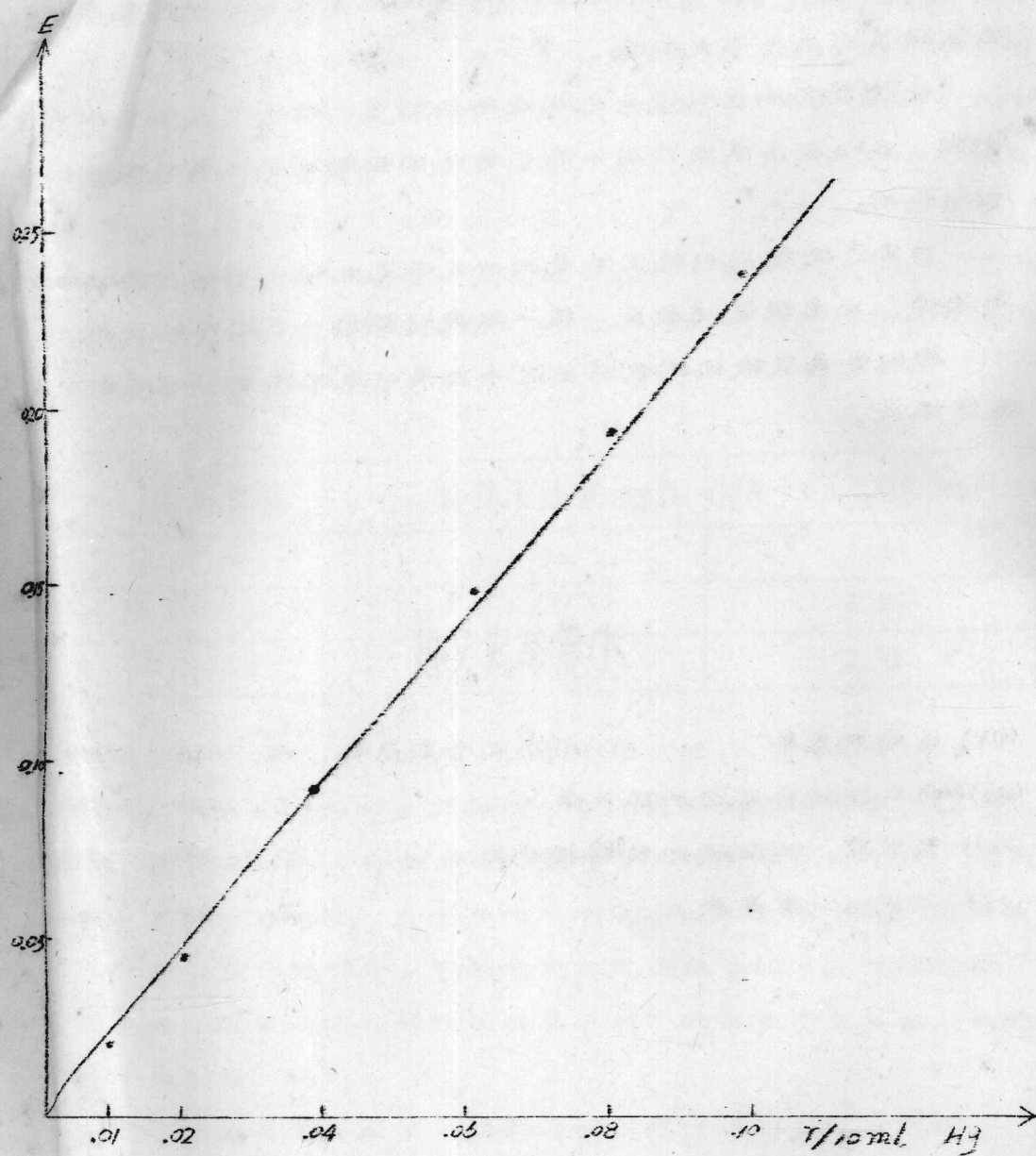
②CH7601测汞仪表头无刻度转换刻度, 给测定工作带来一定麻烦, 我们在原采用72型分光光度计的检流计经深流电阻后代替仪表头。

③由于测汞仪用硫化锡光敏电阻作光电转化元件, 它的响应度较慢, 因而稳定时间长, 故一般最好提前一小时开机预热。

④对于含汞极低的样品虽送来后最好立即消化, 时间较长后结果偏低。

主要参考文献

(1) 山崎树彦著	日本化学会杂志	8, 1148,	1977
(2)(3) 《环境污染防治论文集》		5 195	1978
(4) 王尔贤 《湖南地质科技情报》		2 49	1978
(5) 《吉林大学学报》		2 98	1978



图V 汞标准曲线



(0.15)