

T/HNNMIA

团 体 标 准

T/HNNMIA. XX—2024

水和废水 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法

Water and waste water-
Determination of mercury -
Catalytic pyrolysis - cold atomic absorption spectrophotometric method

2024 - 12 - 29 发布

2024 - 12 - 31 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器设备	2
6 样品	2
7 试验步骤	3
8 试验数据处理	3
9 精密度	4
10 正确度	4
11 废物处理	4
12 注意事项	4
13 试验报告	4
附录 A (资料性) 仪器参考工作条件	5
附录 B (资料性) 实验室间协作试验数据统计结果	6
参考文献	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由河南省济源生态环境监测中心提出。

本文件由河南省有色金属行业协会归口。

本文件起草单位：河南省济源生态环境监测中心。

本文件主要起草人：

水和废水 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法

警告：汞和重铬酸钾为剧毒物质，硝酸具有较强的挥发性和腐蚀性，配置固定液和标准溶液过程应在通风橱中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道和直接接触手、皮肤和衣物。

1 范围

本文件描述了测定水和废水中汞的催化热解-冷原子吸收光谱法。

本文件适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中汞的测定。本方法检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.40 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 494 水质 采样技术指导

3 方法原理

样品导入燃烧催化炉后，经干燥、热分解及催化反应，各形态汞被还原成单质汞，单质汞进入齐化管生成金汞齐，齐化管快速升温将金汞齐中的汞以蒸气形式释放出来，汞蒸气被载气带入冷原子吸收分光光度计，汞蒸气对 253.7 nm 特征谱线产生吸收，在一定浓度范围内，吸收强度与汞的浓度成正比。

4 试剂和材料

本文件除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子

水或蒸馏水。

- 4.1 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)，优级纯。
- 4.2 氯化汞 ($HgCl_2$)：优级纯，临用时放干燥器中充分干燥。
- 4.3 变色硅胶： $\Phi 30\ \mu m \sim 40\ \mu m$ ，干燥用。
- 4.4 硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.42\ g/mL$ ，优级纯。
- 4.5 汞标准固定液 ($0.5\ g/L$)：称取 $0.5\ g$ 重铬酸钾 (4.1) 溶于 $950\ mL$ 蒸馏水中，再加 $50\ mL$ 硝酸 (4.4)。
- 4.6 汞标准贮备液 ($100\ mg/L$)：称取充分干燥的氯化汞 (4.2) $0.1354\ g$ ，用固定液 (4.5) 溶解后，转移至 $1000\ mL$ 容量瓶，再用固定液 (4.5) 稀释至标线，摇匀。或采用有证标准溶液。
- 4.7 汞标准使用液 ($10\ mg/L$)：移取汞标准贮备液 (4.6) $10.0\ mL$ ，置于 $100\ mL$ 容量瓶中，用固定液 (4.5) 定容至标线，混匀。
- 4.8 载气：高纯氧气 (O_2)，纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 4.9 硝酸溶液 (1+99)。

5 仪器设备

5.1 测汞仪：配备样品舟，齐化管，燃烧催化、解吸炉，冷原子吸收光谱仪及仪器工作站。

参考工作流程图，见图 1。

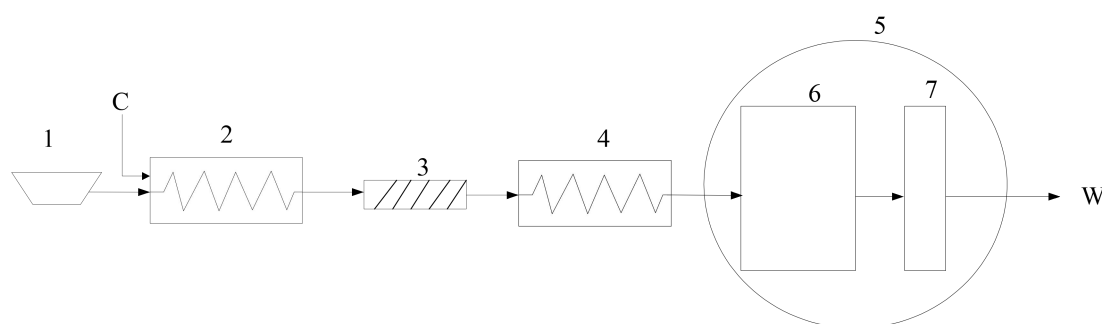


图 1 参考工作流程图

1—样品舟； 2—燃烧催化炉； 3—齐化管； 4—解吸炉； 5—原子吸收光谱仪； 6—低浓度检测池； 7—高浓度检测池； C—载气； W—废气。

- 5.2 分析天平：感量为 $0.0001\ g$ 。
- 5.3 移液枪：量程 $10\ \mu L-100\ \mu L$ 、 $100\ \mu L-1000\ \mu L$ 。
- 5.4 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

样品采集参照 HJ/T 91、HJ 164 和 HJ 494 的相关规定执行。

7 试验步骤

7.1 仪器参考条件

按仪器操作说明书对仪器气路进行连接，并于使用前对气路进行气密性检查。

仪器参考条件：参照仪器使用说明，选择最佳条件，见附录 A 所示。

7.2 校准

7.2.1 校准系列配制

7.2.1.1 低浓度标准系列溶液：分别移取 0 μL、2.50 μL、5.00 μL、10.0 μL、20.0 μL 和 50.0 μL 汞标准使用液（4.7），用固定液（4.5）定容至 10 mL，配制成分进样量为 100 μL 时汞含量分别为 0 ng、0.25 ng、0.50 ng、1.0 ng、2.0 ng 和 5.0 ng 的标准系列溶液。

7.2.1.2 高浓度标准系列溶液：分别移取 0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、1.00 mL、2.00 mL 汞标准使用液（4.7），用固定液（4.5）定容至 10 mL，配制成分进样量为 100 μL 时汞含量分别为 0 ng、20.0 ng、40.0 ng、60.0 ng、100 ng、和 200 ng 的标准系列溶液。

7.2.2 校准曲线建立

分别移取 100 μL 校准系列溶液（7.2.1.1）或（7.2.1.2）置于样品舟中，按照仪器参考条件（7.1）依次进行标准系列溶液的测定，记录吸光度值。以各标准系列溶液的汞含量为横坐标，以其对应的吸光度值为纵坐标分别建立低浓度或高浓度校准曲线。

注：根据实际样品浓度选择建立不同浓度的校准曲线。

7.3 样品测定

称取 50 μL~500 μL 样品（6）于样品舟中，按与绘制校准曲线相同的仪器条件（7.1）进行样品的测定。取样量可根据样品浓度适当调整。

7.4 空白实验

用实验用水代替样品按照与样品测定相同的测定步骤（7.3）进行空白试验。

8 试验数据处理

8.1 结果计算

测量得出样品的吸光度，由仪器工作站依据校准曲线自动计算，得出样品中汞的含量。

水和废水中汞的含量 ρ [数值单位为微克每升（μg/L）]，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_1 ——从仪器上查得试样溶液中汞的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0 ——从仪器上查得空白试验溶液中汞的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

f ——试样稀释倍数。

8.2 结果表示

数值修约按 GB/T 8170 的规定执行，测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度

五家实验室对 4 个实际水质样品进行了 7 次重复，按照 GB/T 6379.2 规定的方法，确定的重复性限为 0.08815 $\mu\text{g/L}$ ~0.83155 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 0.08983 $\mu\text{g/L}$ ~1.01499 $\mu\text{g/L}$ ，方法精密度数据统计结果具体见附录 B。

10 正确度

五家实验室对 4 个汞的水质标样进行了 7 次重复，按照 GB/T 6379.4 规定的方法，测定方法的偏倚为 -0.293 $\mu\text{g/L}$ ~0.153 $\mu\text{g/L}$ ，方法正确度的数据统计见附录 B。试验报告。

11 废物处理

11.1 实验中产生的废液应集中收集，并进行明显标识，如“有毒废液（汞）”，委托有资质的单位进行处置。

11.2 实验过程中仪器排放的含汞废气可使用碘溶液、硫酸、二氧化锰溶液或5%的高锰酸钾溶液吸收，定期更换，废液按11.1处理。

12 注意事项

12.1 应避免在汞污染的环境中操作。

12.2 分析高浓度样品之后，汞会在系统中产生残留，用硝酸溶液（4.9）作为样品分析，当其分析结果低于测定下限时，再进行下一个样品分析。

13 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本部分编号、名称及所使用的方法；
- b) 关于识别样品、实验室、分析日期、报告日期等所有的必要的信息；
- c) 以适当的形式表达试验结果；
- d) 试验过程中出现的异常现象；
- e) 试验、审核等相关责任人的签名。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

催化热解-冷原子吸收光谱仪参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 催化热解-冷原子吸收光谱仪参考工作条件

参数	参考值
干燥温度 (°C)	200
干燥时间 (s)	150
裂解温度 (°C)	700
裂解时间 (s)	140
催化温度 (°C)	600
金汞齐混合加热温度 (°C)	900
金汞齐混合加热时间 (s)	12
载气流量 (mL/min)	100
检测波长 (nm)	253.7

附 录 B
(资料性)
实验室间协作试验数据统计结果

根据 GB/T 6379.2 和 GB/T 6379.4 规定的方法,通过实验室间协作试验, 确定测量方法的重复性限与再现性限、测量的方法偏倚及测量结果正确度, 数据统计结果见表 B.1、表 B.2。

表 B.1 重现性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
m_j	1.40980	3.13062	10.23291	19.89227
S_{rj}^2	0.00099	0.01161	0.04603	0.08820
S_{dj}^2	0.00126	0.02232	0.05639	0.39063
n_j 均值	7	7	7	7
S_{Lj}^2	0.00004	0.00153	0.00148	0.04321
S_{Rj}^2	0.00103	0.01314	0.04751	0.13140
r_j	0.08815	0.30165	0.60073	0.83155
R_j	0.08983	0.32092	0.61031	1.01499

表 B.2 本方法测定汞正确度计算结果结果

统计量	标物 1	标物 2	标物 3
重复测定次数 (n)	7	7	7
实验室数 (P)	5	5	5
测试结果均值 (μ g/L)	5.610	7.633	12.807
标准物质认定值 (μ g/L)	5.63	7.48	13.1
重复性标准差 (S_r)	0.16190	0.15303	0.24621
再现性标准差 (S_R)	0.18765	0.15474	0.25240
$\gamma = S_R / S_r$	1.159	1.011	1.025
A	0.527	0.352	0.376
$A * S_R$	0.099	0.055	0.095
测量方法的偏倚 δ	-0.020	0.153	-0.293
$\delta - A * S_R$	-0.119	0.099	-0.388
$\delta + A * S_R$	0.079	0.208	-0.198
$RE(\%)$	0.36	2.05	2.24

参 考 文 献

- [1] GB/T 1.1-2020 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则。
-