

微波消解冷蒸气原子吸收法测定废水中的汞含量

AAS-028

摘要：参考 HJ 597-2011，以重铬酸钾-硫酸为稳定剂，采用微波消解仪消解废水样品，用冷蒸气原子吸收法测定废水样品中的汞含量，结果表明：在 0 ~ 3 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9997$ ；当取样量为 25 mL 时，方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率在 97.00% ~ 98.00% 之间。该方法可满足环境标准对废水中汞分析限值的要求。

关键词：废水 汞 微波消解原子吸收法

水质污染是当今人们极为关注的问题。水体的污染主要是由工业废水和生活污水的排放所引起。

汞作为第一类污染物，更易受到人们的关注。第一类污染物指的是不分行业和污水排放方式，也不分受纳水体的功能类别，一律在车间或车间处理设施排放口采样其最高允许排放浓度必须达到的标准要求，汞的最高排放浓度为 0.05 mg/L。

废水中汞的测定方法主要有分光光度法、冷蒸气原子吸收法、原子荧光法、电化学法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子质谱法测定。

本文参考 HJ 597-2011，以重铬酸钾-硫酸为稳定剂，采用微波消解仪消解废水样品，用冷蒸气原子吸收法测定废水样品中的汞含量。

方法原理

在硝酸-盐酸介质中用微波消解仪消解样品，消解后的样品中所含汞全部转化为二价汞，二价汞在过量氯化锡的作用下被还原为金属汞。在搅拌子的搅拌下金属汞被气化，汞蒸气在泵的带动下在管路中循环，信号达到稳定后于 253.7 nm 下测其吸光度，汞的含量与吸光度成正比。

实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-6300C 原子吸收分光光度计
MVU-1 冷汞发生器附件

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品（10% 硝酸浸泡 24 小时）；实验所用酸均为优级纯试剂，实验所用固体试剂皆为符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.2.1 氯化亚锡溶液：称取 10 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于干燥的烧杯中，加入 20 mL 浓盐酸，微微加热，待完全溶解后，冷却，再用去离子水稀释至 100 mL。

1.2.2 稳定剂：称取 0.2 g 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶于 900 mL 去离子水中，再加入 27.8 mL 浓硫酸，用去离子水稀释至 1000 mL。

1.2.3 回收液：称取 5 g 高锰酸钾 (KMnO_4) 于 950 mL 的自来水中，再加入 50 mL 浓硫酸，然后转移至 2 L 的回收瓶中。

1.2.4 汞标准储备液： $\rho=1000$ mg/L。

1.2.5 汞标准中间液： $\rho=10$ mg/L。

1.2.6 汞标准使用液： $\rho=0.1$ mg/L。

1.3 样品的采集和保存

采集不少于 500 mL 的样品，立即以每升水样中加入 10 mL 浓盐酸的比例对水样进行固定，固定后水样的 $\text{pH} \leq 1$ ，然后加入 0.5 g 重铬酸钾，使水样呈持久的淡橙色，密塞，摇匀。冷藏保存，可保存一个月。

1.4 样品的前处理

样品摇匀后,准确量取 25 mL 样品移入微波消解罐中。依次加入 2.5 mL 浓硝酸和 2.5 mL 浓盐酸,摇匀,盖好内盖,室温静置 30 min。然后旋紧外套,置于微波消解炉内,进行消解(微波消解程序见表 1)。消解完全后,冷却至室温,转移消解液至 200 mL 容量瓶中,用稀释液定容至刻度,然后再转移至 250 mL 的反应瓶中,待测。同法制备空白试样,并把采样时加的试剂量考虑在内。

表1 微波消解升温程序

Step	Time (hh:mm:ss)	Power (watt)	Temp1 (°C)	Temp2 (°C)	Pressure (bar)
1	00:05:00	800	120	90	20
2	00:02:00	800	120	90	20
3	00:05:00	800	150	90	30
4	00:02:00	800	150	90	30
3	00:05:00	800	180	90	35
4	00:05:00	800	180	90	35

1.5 标准曲线的配制

配制 0.00, 0.50, 1.00、3.00 和 5.00 $\mu\text{g/L}$ 汞的标准溶液,用稳定液定容至 200 mL,依次转移标液至 250 mL 反应瓶中,待测。

1.6 样品测定

将装有标准溶液的反应瓶置于 MVU-1A 上面的搅拌器上,加入 5 mL 氯化亚锡溶液,立即盖上瓶塞,待信号稳定后,采集数据,得到标准曲线。同法测定样品溶液和空白溶液。

结果与讨论

2.1 稳定剂对加标回收率的影响

样品中各种还原剂、杂质、微生物会把汞离子转变为有机汞或金属汞而挥发,另外贮存容器容易吸附汞形成络合物也会导致汞的损失,所以为了防止汞的损失可加入氧化剂和酸作为稳定剂。本文选择重铬酸钾和硫酸作为稳定剂。向废水 1#(未检出)样品中分别加入 1 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ 的汞标液,表 2 比较了在微波消解过程中稳定剂对汞回收率的影响。

表2 固定剂对加标回收率的影响

项目	样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
未添加稳定剂的废水 1#	ND	1.00	0.72	72.0
未添加稳定剂的废水 1#	ND	2.00	1.37	68.5
添加稳定剂的废水 1#	ND	2.00	1.94	97.0

结果表明:未添加稳定剂的废水回收率在 68.5-72.0%,即汞在消解的过程中会有较大程度的损失。添加稳定剂的废水样品在消解的过程中损失较少。

2.2 稳定剂加入量的影响

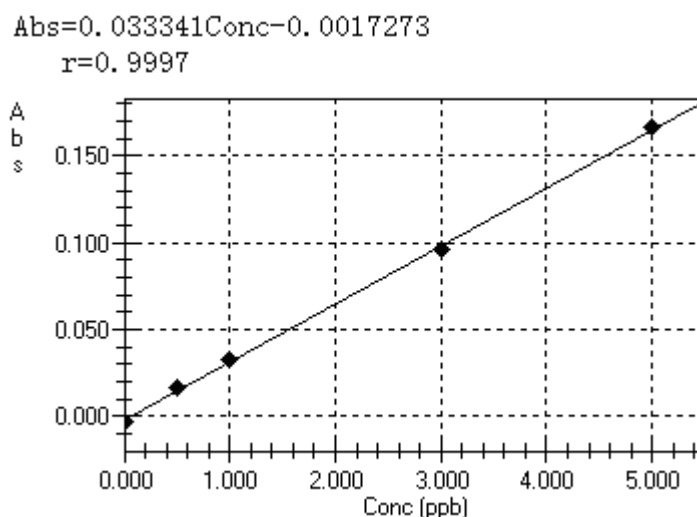
过量稳定剂会消耗氯化亚锡而影响汞的还原，在 3% 硫酸条件下考察不同浓度的重铬酸钾对测定灵敏度的影响：

表2 不同浓度的重铬酸钾对灵敏度的影响

浓度	0.01%	0.02%	0.03%
ABS	0.162	0.173	0.167
RSD%	0.53	0.57	0.68

结果表明，在 0.01~0.03% 的重铬酸钾对灵敏度的影响不明显，采用 0.02% 的重铬酸钾和 3% 的硫酸的混和液作为废水中汞的稳定剂。

2.3 标准曲线



在 0.00 ~ 5.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，汞的浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9997$ 。按照实验方法，对空白溶液重复测定 11 次，求得汞的方法检出限为：0.05 $\mu\text{g/L}$ ，方法测定下限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 样品测定结果

分别测定 2 份废水样品的汞含量，其结果见表 3。

表3 废水样品中汞元素的分析结果

样品名称	量取体积 (mL)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
废水 1#	25	ND	-	-
废水 2#	25	0.27	2.16	1.30

结果表明，本次分析的废水样品中汞的含量小于限量值 0.05 mg/L 。

2.5 加标回收率实验

以同样的方法进行前处理，对废水 1# 和废水 2# 样品进行加标回收率实验，其结果见表 4。

表 4 废水样品中汞的回收率

样品名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
废水 1#	ND	2.00	1.94	97.0
废水 2#	0.27	2.00	2.23	98.0

■ 结论

本文参考 HJ 597-2011，以重铬酸钾 - 硫酸为稳定剂，采用微波消解仪消解废水样品，用冷蒸气原子吸收法测定废水样品中的汞含量。该方法操作简单，检测限低，回收率好，可满足废水样品中汞的测定。