

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 542—2009

环境空气 汞的测定
巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（暂行）

Ambient air—Determination of mercury and its compounds—
Cold atomic fluorescent spectrophotometry after sulfhydryl cotton
preconcentration

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-12-30 发布

2010-04-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算.....	4
9 质量保证和质量控制.....	5
10 注意事项.....	5
附录A（资料性附录）巯基棉吸附效率的测定.....	7
附录 B（资料性附录）除汞法.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中汞及其化合物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中汞及其化合物的巯基棉富集冷原子荧光分光光度法。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 2009 年 12 月 30 日批准。

本标准自 2010 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 汞的测定

巯基棉富集—冷原子荧光分光光度法（暂行）

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中汞及其化合物的巯基棉富集—冷原子荧光分光光度法。

本标准适用于环境空气中汞及其化合物的测定。

本标准方法检出限为 0.1 ng/10ml 试样溶液。当采样体积为 15 L 时，检出限为 $6.6 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $2.6 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ 。

2 规范性引用文件

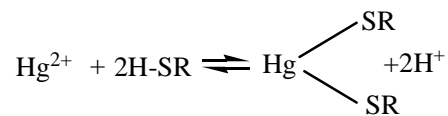
本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

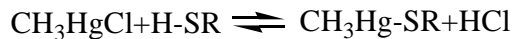
3 方法原理

在微酸性介质中，用巯基棉富集环境空气中的汞及其化合物。

无机汞反应式如下：



有机汞反应式如下：



元素汞通过巯基棉采样管时，主要为物理吸附及单分子层的化学吸附。

采样后，用 4.0 mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液解吸总汞，经氯化亚锡还原为金属汞，用冷原子荧光测汞仪测定总汞含量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。去离子水，GB/T 6682，二级。

4.1 高纯氮气：99.999%。

4.2 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）：优级纯。

4.3 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.4 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.5 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.6 重铬酸钾溶液： $\omega(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.0\%$ 。

取 1.0g 的重铬酸钾 (4.2)，溶解于水，稀释到 100 ml。

4.7 硫酸溶液： $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=10\%$ 。

量取 10 ml 的浓硫酸 (4.3)，缓慢加入 90 ml 水中。

4.8 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=4.0\text{ mol/L}$ 。

量取 123 ml 盐酸 (4.4)，用水稀释至 1 000ml。

4.9 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=2.0\text{ mol/L}$ 。

量取 12 ml 盐酸 (4.4)，用水稀释至 1 000ml。

4.10 盐酸溶液： $\text{pH}=3$ 。

吸取 2.0 mol/L 盐酸 (4.9) 0.50 ml，用水稀释 1 000 ml。

4.11 硝酸溶液： $\varphi(\text{HNO}_3)=10\%$ 。

量取 10 ml 的浓硝酸 (4.5)，用水稀释至 100 ml。

4.12 盐酸—氯化钠饱和溶液

将适量的固体氯化钠 (NaCl) 加入 4.0 mol/L 盐酸溶液 (4.8) 中加热至沸，直至氯化钠过饱和析出为止。

4.13 溴酸钾—溴化钾溶液

称取 2.8 g 溴酸钾 (KBrO_3) 及 10.0 g 溴化钾 (KBr)，溶解于水，稀释到 1 000 ml。

4.14 盐酸羟胺—氯化钠溶液

称取 12.0 g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 及 12.0 g 氯化钠，溶解于水，稀释到 100 ml。

4.15 氯化亚锡盐酸溶液： $\omega=10\%$ 。

称取 11.9 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于 150 ml 烧杯中，加 10 ml 浓盐酸 (4.4)，加热至全部溶解后，用水稀释至 100 ml，以 1.0 L/min 流量通入高纯氮气 (4.1)，以除去本底汞。

4.16 氯化汞标准贮备液： $\rho(\text{HgCl}_2)=1000\mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 0.1353 g 氯化汞 (HgCl_2)，溶解于 5.0 ml 的 10 % 硫酸溶液 (4.7) 及 1.0 ml 的 1.0 % 的重铬酸钾溶液 (4.6) 中，移入 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 1 000 μg 汞。

4.17 氯化汞标准使用液： $\rho(\text{HgCl}_2)=0.50\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 1.00 ml 氯化汞标准贮备液 (4.16)，置于 200 ml 容量瓶中，加 10.0 ml 的 10 % 硫酸溶液 (4.7) 及 2.0 ml 的 1.0 % 重铬酸钾溶液 (4.6)，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 5 μg 汞。临用前，吸取 10.00 ml 上述溶液于 100 ml 容量瓶中，加 5.0 mL 的 10 % 硫酸溶液 (4.7) 及 1.0 ml 的 1.0 % 重铬酸钾溶液 (4.6)，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 0.50 μg 汞。

4.18 巯基棉

依次加 20 ml 硫代乙醇酸 (HSCH_2COOH)、17.5 ml 乙酰 $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ 、8.5 ml 36%的乙酸 (CH_3COOH)、0.10 ml 硫酸 (4.3) 和 1.6 ml 水于150 ml 烧杯中,混合均匀。待溶液温度降至40℃以下后,移入装有5 g脱脂棉的棕色广口瓶,将棉花均匀浸润,盖上瓶塞。置于烘箱中,于 40℃放置4天后取出,平铺在有两层中速定量滤纸的布氏漏斗中,抽滤,用水洗至中性。抽干水分,移入培养皿,于40℃的烘箱中烘干,存于棕色瓶中,然后置于干燥器中备用,可保存三个月。

5 仪器和设备

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃仪器。

5.1 空气采样器:流量范围 0 L/min~1L/min。

5.2 冷原子荧光测汞仪。

5.3 巯基棉采样管:石英,如图 1 所示。

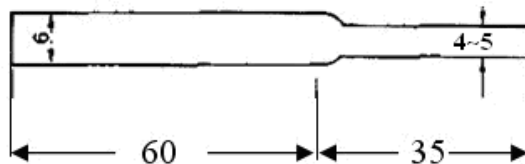


图1 石英采样管(mm)

称取 0.1 g 巯基棉,从石英采样管的大口径端塞入管内,压入内径为 6 mm 的管段中,巯基棉长度约为 3 cm。临用前用 0.40 ml pH=3 的盐酸溶液 (4.10) 酸化巯基棉。巯基棉采样管两端应加套封口,存放在无汞的容器中。

5.4 布氏漏斗。

5.5 抽滤装置。

5.6 烘箱。

5.7 汞反应瓶, 5 ml。

5.8 注射器: 50 μl , 1 ml。

6 样品

6.1 样品的采集

样品的采集应符合《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194)的要求,采样器应在使用前进行气密性检查和流量校准,采样系统由空气采样器和巯基棉采样管组成。

将巯基棉采样管细口端与采样器联接,大口径端朝下,以 0.3 L/min~0.5L/min 流量,采样30 min~60 min,操作时应避免手指玷污巯基棉管管端。

6.2 样品的保存

采样后,两端密封,于0℃~4℃,冷藏保存。

6.3 试样的制备

将采样后巯基棉采样管固定，并使细端插入10 ml 容量瓶的瓶口上，以 1ml/min~2 ml/min滴加 4.0 mol/L盐酸一氯化钠饱和溶液（4.12），洗脱汞及其化合物，用 4.0 mol/L 盐酸一氯化钠饱和溶液（4.12）稀释至标线，摇匀。

6.4 空白试样的制备

取空白巯基棉采样管，按（6.3）样品处理相同步骤同时操作，制备成空白试样。

7 分析步骤

7.1 试料的制备

吸取适量试样溶液（6.3）于 5 ml 汞反应瓶中，用 4.0 mol/L 盐酸一氯化钠饱和溶液（4.12）稀释至标线。

7.2 空白试料的制备

吸取适量空白试样溶液（6.4）于 5 ml 汞反应瓶中，用 4.0 mol/L 盐酸一氯化钠饱和溶液（4.12）稀释至标线。

7.3 标准曲线的绘制

7.3.1 取7个 5 ml 汞反应瓶，按表1配制标准系列。

表1 氯化汞标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
氯化汞标准使用液（ μl ）	0.00	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
汞含量（ng）	0.00	2.50	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0

7.3.2 用 4.0 mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液（4.12）稀释至 5 ml 标线。

7.3.3 向各瓶中加入 0.10 ml 溴酸钾-溴化钾（4.13）溶液，放置 5 min 后，出现黄色，加1滴盐酸羟胺一氯化钠溶液（4.14），使黄色褪去，摇匀。

7.3.4 用注射器向瓶中加入1.0 ml 氯化亚锡盐酸溶液（4.15），振荡 0.5 min 后，用高纯氮气（4.1）将汞蒸气吹入冷原子荧光测汞仪测定，以测汞仪的响应值对汞含量（ng），绘制标准曲线，并计算标准曲线的回归方程。

7.4 测定

按标准曲线的绘制步骤(7.3.3~7.3.4)进行试料(7.1)和空白试料(7.2)的测定，并记录响应值。根据所测得的试料和空白试料的响应值，由标准曲线的回归方程计算试料和空白试料中的汞含量。

8 结果计算

按下式计算出环境空气中汞含量：

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{W - W_0}{V_n \times 1000} \times \frac{V_t}{V_a}$$

式中： $\rho(\text{Hg})$ ——环境空气中汞含量， mg/m^3 ；

W ——测定时所取样品中汞的含量， ng ；

W_0 ——测定时所取空白中汞的含量， ng ；

V_t ——样品溶液总体积， ml ；

V_a ——测定时所取样品溶液体积， ml ；

V_n ——标准状态下的采样体积， L 。

9 质量保证和质量控制

9.1 质量保证和质量控制参照 HJ/T 194 执行。

9.2 试验用的试剂，包括巯基棉（4.18）、10% 氯化亚锡盐酸溶液（4.15）、 $\text{pH}=3$ 的盐酸溶液（4.10）、溴酸钾—溴化钾溶液（4.13）、盐酸羟胺—氯化钠溶液（4.14）及 4.0 mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液（4.12）等，均需事先用冷原子荧光测汞仪检查，试剂中汞的空白值应不超过 0.1 ng。

9.3 每批巯基棉制备后先进行汞的回收试验（见附录 A）。

10 注意事项

10.1 盐酸羟胺常含有汞，必须提纯。当汞含量较低时，采用巯基棉纤维管除汞法；汞含量高时，先按萃取法除掉大量汞，再按巯基棉纤维管法除尽汞（见附录 B）。

10.2 如欲分别测定有机汞及无机汞，采样后，将巯基棉采样管放在 5 ml 容量瓶的瓶口上，以 1 ml/min 流量，滴加 2.0 mol/L 盐酸溶液（4.9）解吸有机汞。用 2.0 mol/L 盐酸溶液（4.9）稀释至标线，以下步骤同标准曲线的绘制。继续将上述采样管，用 4.0 mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液（4.12）解吸无机汞，方法同前。

10.3 本方法还可以分别测定颗粒态汞及气态汞，可在巯基棉采样管前加一有机纤维素微孔滤膜捕集颗粒态汞。用 10% 硝酸溶液（4.11）溶解，用上述方法测汞。

附录 A

(资料性附录)

巯基棉吸附效率的测定

于反应瓶中加入氯化汞标准溶液(4.17)，加入氯化亚锡盐酸溶液(4.15)后，用氮气(4.1)将产生的元素汞通入巯基棉采样管。用 4.0 mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液(4.12)解吸，测定回收率，以求得巯基棉对汞的吸附效率。

将 1000 ppm 甲基汞(CH_3HgCl)水溶液放在 100 ml 聚乙烯瓶，配以硅橡胶塞，密封，保持温度为 22℃。此时，蒸气中甲基汞浓度为 $27.8 \text{ ng/ml} \pm 4.1 \text{ ng/ml}$ ，用气密注射器抽取一定体积的蒸气，随采样器气流注入巯基棉采样管，用 2.0 mol/L 盐酸(4.9)溶液解吸有机汞，测定回收率，以求得巯基棉对有机汞的吸附效率。

附录 B

(资料性附录)

除汞法

巯基棉纤维管除汞法：在内径 6 mm ~8mm，长 100mm 左右、一端拉细的玻璃管，或 500ml 分液漏斗放液管中，填充 0.1g~0.2g 巯基棉纤维（4.18），将待净化试剂以 10ml/min 速度流过一至二次即可除尽汞。

萃取法：取250 ml盐酸羟胺溶液注入500 ml分液漏斗中，每次加入15 ml含二苯基硫巴脲（双硫脲 $C_{13}H_{12}N_4S$ ）0.1g/L的四氯化碳（ CCl_4 ）溶液，反复进行萃取，直至含双硫脲的四氯化碳溶液保持绿色不变为止。然后用四氯化碳萃取，以除去多余的双硫脲。
