——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 26 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.26—1993《地下水质检验方法 冷原子吸收分光光度法测定汞》。

本部分与 DZ/T 0064.26—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 26 部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法”；

——增加了警示内容；

——以定量限代替最低检测量；

——增加了规范性引用文件；

——增加了质量保证和控制内容；

——补充了附录内容。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：李淑珍、桂建业、赵国兴。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.26—1993。

地下水质分析方法
第 26 部分：汞量的测定
冷原子吸收分光光度法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T 0064 的本部分规定了冷原子吸收分光光度法测定地下水中汞的方法。

DZ/T 0064 的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中痕量汞的测定。

本方法的定量限为 0.10 μg/L，测定范围为 0.10 μg/L～5.0 μg/L。含量高于此范围时可减少取样体积进行测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 原理

水样中的汞化合物经酸性高锰酸钾热消解，转化为汞离子。以硫酸亚锡为还原剂，将汞离子还原为单质汞。汞蒸气选择性吸收波长为 253.7 nm 的紫外光，在一定的汞浓度范围内，吸收强度与汞蒸气的浓度呈正比。

4 试剂或材料

警示——硫酸溶液具有强腐蚀性和强氧化性！配制时应在通风橱进行，将硫酸缓慢加入水中。重铬酸钾、汞及其化合物有剧毒，操作时应加强通风，操作人员应佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物！

除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。

4.1 纯水，符合 GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 空白溶液：取硝酸（ρ_{20}=1.42 g/mL，优级纯）350 mL 慢慢加入纯水中，再稀释到 5 000 mL，然后加入重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）0.5 g，全部溶解后，摇匀。

4.3 硫酸溶液（1+1）：将硫酸（ρ_{20}=1.84 g/mL，优级纯）100 mL 缓慢加入 100 mL 纯水中。

4.4 高锰酸钾溶液（50 g/L）。

4.5 盐酸羟胺溶液（100 g/L）。

4.6 硫酸亚锡溶液（50 g/L）：称取硫酸亚锡（$SnSO_4$）25 g，用硫酸溶液（1+20）溶解并稀释到 500 mL，过滤后使用（用时现配）。

4.7 汞标准贮备溶液[$\rho(Hg^{2+})$=100.0 mg/L]：称取氯化汞（$HgCl_2$）0.1354 g，用空白溶液（4.2）溶解并稀释到 1000 mL。

4.8 汞标准中间溶液Ⅰ[$\rho(Hg^{2+})$=10.0 mg/L]：吸取汞标准贮备溶液（4.7）10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用空白溶液（4.2）稀释至刻度。

4.9 汞标准中间溶液Ⅱ[$\rho(Hg^{2+})$=1.0 mg/L]：吸取汞标准中间溶液Ⅰ（4.8）10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用空白溶液（4.2）稀释至刻度。

4.10 汞标准使用溶液[$\rho(Hg^{2+})$=0.10 mg/L]：吸取汞标准中间溶液Ⅱ（4.9）10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用空白溶液（4.2）稀释至刻度。

5 仪器设备

5.1 原子吸收分光光度计及其测汞附件或测汞仪。

5.2 汞空心阴极灯。

5.3 汞吸收池，长 16 cm，内径 1 cm 的硬质玻璃管，两端用石英片封口，距两端 1.5 cm 处分别有进出气短玻璃管。

5.4 反应瓶，由 250 mL 具有进出管塞的磨口三角瓶组成。

5.5 干燥管，内装适量甘油。

6 样品

用硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶，取水样500 ml，加硝酸（ρ_{20}=1.42 g/mL）25 mL，重铬酸钾0.25 g，摇匀。

7 试验步骤

7.1 装置连接

使用原子吸收分光光度计时，将汞吸收池（5.3）装在仪器燃烧器上，并调整吸收池在光路中的位置，使透光强度最大。将反应瓶（5.4）、干燥管（5.5）与汞吸收池（5.3）连接好。

如使用测汞仪，需按说明书，调整仪器至最佳状态，并按仪器操作步骤操作。

7.2 消化处理

取水样 100.0 mL 于 250 mL 反应瓶（5.4）中。依次加入硫酸溶液（4.3）1 mL、高锰酸钾溶液（4.4）

1 mL 和玻璃珠数粒。在电热板上加热煮沸 1 min～2 min（防止暴沸）取下冷却至室温。然后加入盐酸羟胺溶液（4.5）1 mL，使高锰酸钾颜色完全退去。

7.3 样品分析

向消化后的样品中，加入硫酸亚锡溶液（4.6）5 mL，迅速塞好瓶塞，振摇反应瓶 30 s，通入空气（流量为 4 L/min），将反应瓶中的汞蒸气送入汞吸收池（5.3）中，在波长 253.7 nm 处测量汞的吸光度。

7.4 空白试验

取 100 mL 测汞空白溶液（4.2）2 份～3 份，按 7.2 及 7.3 步骤处理和测定。

7.5 校准曲线绘制

吸取汞标准使用溶液（4.10）0 mL，0.10 mL，0.30 mL，0.50 mL，0.70 mL，1.00 mL，3.00 mL 和 5.00 mL 于一系列 250 mL 反应瓶中（5.4），用空白溶液（4.2）稀释至 100 mL。此标准系列汞的质量浓度分别为 0 μg/L，0.10 μg/L，0.30 μg/L，0.50 μg/L，0.70 μg/L，1.00 μg/L，3.00 μg/L 和 5.00 μg/L。按 7.2 和 7.3 步骤操作，测量吸收强度。以汞的质量浓度为横坐标，吸收强度为纵坐标绘制校准曲线。

8 试验数据处理

水样中汞的质量浓度按公式（1）计算。

$$\rho(\mathrm{Hg})=\frac{\rho_1\times V}{V-V_1} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

式中：

ρ(Hg) ———水样中汞的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_1———从校准曲线上查出的汞的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V———所取水样总体积，单位为毫升（mL）；

V_1———样品中加入硝酸的体积，单位为毫升（mL）。

9 精密度和准确度

本法测定的精密度和准确度因选用的测汞装置不同而有差异。同一实验室，向 3 个 50 mL 不含汞的水样中分别加入 0.03 μg、0.10 μg 和 0.25 μg 的汞后进行 9 次测定，其相对标准偏差分别为 7.17%、5.78%、和 3.95%；加标回收率分别为 95.0%～117.0%、101.0%～118.5%及 100.4%～112.4%。

10 质量保证和控制

10.1 每批样品（一般 20 个样品为一批）至少做两个空白试验，空白值应低于方法定量限。

10.2 校准曲线的相关系数不低于 0.999。每测定 10 个样品后，需测定标准系列中中间浓度的标准溶液，测定结果的相对偏差应小于 10%，否则应重新绘制校准曲线。

10.3 每批样品至少抽取 10%的试样做加标回收实验，分析结果应符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分准确度控制的规定。

10.4　每批样品随机抽取20%的试样作为检查分析样，分析结果应符合DZ/T 0130中“水样分析”部分精密度控制的规定。

附 录 A
（资料性附录）
注意事项

A.1 由于汞蒸气的发生易受外界温度、气流等影响，故每次测定时，应同时测量标准系列并绘制校准曲线。

A.2 有硫氰酸离子、硫离子、碘离子或银离子共存时，对测定有影响，但一般地下水中，它们很少存在或含量较低。

A.3 同一批样品测定，应使用同一次配制的空白溶液。

A.4 当测完汞含量较高的样品后，应连接空反应瓶并送气吹洗管路系统 2 min，然后才能测下一个样品。

A.5 硫酸亚锡质量的好坏，对测定影响很大，发黄的硫酸亚锡不能使用。

A.6 甘油以及管路系统，能吸收一定的汞蒸气，故需在测定前，用适当浓度的汞，按样品测定步骤吹气数次，使甘油及管路系统与汞达到吸附平衡，以使测定时稳定。

A.7 使用的玻璃器皿，需彻底清洗，并在硝酸溶液（1+1）中浸泡一昼夜后，用纯水洗净，方可使用。