

F-HZ-DZ-TR-0134

土壤—汞的测定—冷原子吸收法

1 范围

本方法适用于土壤中汞量的测定。

测定范围：质量分数为 0.25mg/kg~25mg/kg 汞。

2 原理

土壤经硫酸-五氧化二钒消解，各种形态的汞都转化为汞离子，用氯化亚锡将汞离子还原成元素汞，以氮气或干燥的清洁空气作为载气，驱出汞蒸气，测定其对特征辐射吸收后的吸光度。汞蒸气对谱线 253.7nm 的紫外光具有强烈的吸收作用，汞浓度与吸收值成正比。

3 试剂

3.1 五氧化二钒，优级纯。

3.2 硝酸-重铬酸钾溶液：称取 0.25g 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)，用水溶解，加入 25mL 浓硝酸（优级纯），用水稀释至 500mL。

3.3 硝酸 ($\rho 1.42g/mL$)，优级纯。

3.4 硫酸 ($\rho 1.84g/mL$)，优级纯， $[c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=1mol/L]$ 。

3.5 氯化亚锡溶液：称取 30g 氯化亚锡 ($SnCl_2 \cdot H_2O$ ，优级纯) 溶于 100mL 硫酸溶液 $[c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=1mol/L]$ 中（或加 10mL 浓盐酸），加热溶解后，用水稀释至 1000mL。通氮气或放置半天后使用。

3.6 汞标准溶液

3.6.1 汞标准贮备溶液：100 $\mu g/mL$ ，称取 0.1353g 氯化汞 ($HgCl_2$ ，优级纯) 置于 250mL 烧杯中，用硝酸-重铬酸钾溶液溶解，移入 1000mL 容量瓶中，再用硝酸-重铬酸钾溶液稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100 μg 汞。

3.6.2 汞标准溶液：100ng/mL，将汞标准贮备溶液用硝酸-重铬酸钾溶液逐级稀释 1000 倍，配制成 1mL 含 100ng 汞标准溶液。

4 仪器

冷原子吸收测汞仪或原子吸收光谱仪（带测汞装置）。

5 试样制备

风干粉末土样，粒度应小于 0.147mm。测定土壤中汞最好用湿样分析，如用风干样，应在 $<10^\circ C$ 条件下干燥。

6 操作步骤

6.1 空白试验：随同试样的分析步骤进行数份空白试验。

6.2 试样的测定

称取 0.50g~2.0g 风干土样，精确至 0.0001g。放入 100mL 三角瓶中，加入 50mg 五氧化二钒，瓶口插一小漏斗，加入 10mL 浓硝酸，摇匀。置砂浴上（约 $140^\circ C$ ）加热保持微沸约 5min，冷却。加入 10mL 浓硫酸，继续在砂浴上加热 15min（约 $180^\circ C$ ）。待试样颜色转为灰白色（试液为黄色），如试样颜色仍较深，可加入适量浓硝酸，再加热，但消解时间不宜过长。

冷却后，用 10mL 硫酸 $[c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=1mol/L]$ 冲洗小漏斗和三角瓶壁，试液呈蓝绿色。去掉漏斗，加热煮沸片刻赶尽氮氧化物。冷却后将消解液及残渣全部转入 100mL(或 250mL)容量瓶中，用水洗涤三角瓶至少 3 次，每次洗涤液均并入容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

注 1：玻璃对汞有吸附作用，所有的器皿用完后都需在硝酸（1.6mol/L）中浸泡一夜，随后用水洗净。反应瓶在每测定

一次样都要用硝酸-重铬酸钾溶液清洗。在配制稀汞标准溶液时，最好先在容量瓶中加入部分硝酸-重铬酸钾溶液。

注 2：土壤中有有机质含量较多时，可在加入五氧化二钒和硝酸后，放置一夜再进行消解，并在消解过程中适当添加 3mL~5mL 硝酸（分次加入）。

注 3：应注意除尽消解液中的氮氧化物，否则导致测定结果偏低。增加氯化亚锡用量可使氮氧化物迅速还原排除干扰。

为避免残留氮氧化物的影响，可在消解液中滴加高锰酸钾溶液至数分钟颜色不褪，然后加入 1 滴盐酸羟胺溶液 [$\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=100\text{g/L}$]，使高锰酸钾红色褪去，再稀释定容，测定。

测定：吸取 10.0mL 待测液（可视汞含量而定）于汞反应瓶中，用空白溶液稀释至 25mL，加入 2mL 氯化亚锡溶液，立即盖上瓶盖，按测汞仪操作步骤进行测定。记下电流表上的最大峰值。

6.3 工作曲线的绘制：分别吸取 0、0.500、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 汞标准溶液(100ng/mL) 于反应瓶中，用硫酸溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol/L}$] 稀释至 25mL，制备成 0、2.00、4.00、8.00、12.0、16.0、20.0ng/mL 的汞标准系列溶液（标准系列浓度根据所用的测汞仪而定），然后加入 2mL 氯化亚锡溶液，立即盖上瓶盖，按测汞仪操作步骤进行测定。

7 结果计算

按下式计算汞的含量，以质量分数表示：

$$w_{\text{Hg}} = \frac{\rho \times V \times t_s}{m \times k} \times 10^{-3}$$

式中：

w_{Hg} ——汞的质量分数，mg/kg；

ρ ——由标准曲线查得的待测液中汞的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——测定液体积，mL；

t_s ——分取倍数；

m ——试样质量，g；

k ——水分系数。

8 允许偏差

表 1 平行双样允许最大相对偏差^a

含量范围 mg/kg	允许最大相对偏差 %
<0.1	30
0.1~1	25
1~10	20
10~100	10
>100	5

^a引自《中国土壤元素背景值》。

9 参考文献

[1] 孙鸿烈，刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京：中国标准出版社，1996，81.