

文章编号: 1006-446X (2009) 07-0050-06

# 硼氢化钾还原 - 气相分子吸收光谱仪测定水中的总汞及其不确定度的评定

茅丽秋<sup>1</sup> 吴卓致<sup>2</sup>

(1. 湛江市港务局环境监测站, 广东 湛江 524027)

(2. 湛江市海洋与渔业环境监测站, 广东 湛江 524039)

**摘要:** 以硼氢化钾代替二氯化锡作还原剂, 用气相分子吸收光谱仪代替测汞仪, 冷原子吸收法测定了水中总汞, 按有关规范的原则和方法评定了其测量不确定度。结果表明, 检出限为 0.005  $\mu\text{g/L}$ , 精密度 RSD 为 1.0%, 加标回收率为 99.1% ~ 103.1%, 测定海洋局外控样和 IEFM 测量审核样的结果良好, 测定汞标样的相对误差为 1.7%。此法测定样品的扩展不确定度为 3.5%。

**关键词:** 硼氢化钾; 气相分子吸收光谱仪; 总汞; 不确定度; 评定

中图分类号: O 661.1 文献标识码: A

汞及其化合物(有机汞和无机汞)统称总汞, 这些东西都是毒性极大的物质, 随工业废水排入环境的汞会通过食物链进入人体, 对人类造成危害, 曾是轰动世界的“水俣病”的元凶。因此, 测定环境水体中的微量汞十分重要。汞的检测方法<sup>[1-3, 6-8]</sup>很多, 最经典的是分光光度法, 随后出现冷原子吸收法、荧光分析法和冷原子荧光法, 近年又增加原子荧光法。各种方法各有优缺点, 目前使用较多的仍属冷原子吸收法, 但此法大多数采用二氯化锡作还原剂, 有速度慢、效率低的不足。采用硼氢化钾作还原剂能克服此不足, 而且也早已制定了标准方法<sup>[3]</sup>, 但应用仍相对较少, 用气相分子吸收光谱仪的则更少<sup>[7]</sup>。作者基于标准方法<sup>[3]</sup>, 以硼氢化钾代替二氯化锡作还原剂, 用气相分子吸收光谱仪代替测汞仪测定总汞, 具有简便快速, 检出限低, 准确度高和线性关系好等特点。气相分子吸收光谱仪以空心阴极灯作光源, 发射锐线光谱; 且带有性能较好的单色器(一般测汞仪没有), 波长精度好、分辨率高。故能够大大降低光谱干扰、改善线性关系和提高灵敏度。

本文按《化学分析中不确定度的评估指南》<sup>[4]</sup>和《原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范》<sup>[5]</sup>的原则和方法评定其测量不确定度。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

**1.1.1 仪器** AJ2100型气相分子吸收光谱仪(上海安杰环保科技有限公司生产), 工作条件: 光源为汞空心阴极灯。阴极灯, 波长 253.7 nm, 灯电流 3 mA, 负高压 - 200 V, 载气为空气, 测量方式为峰高法。

**1.1.2 试剂** 汞标准溶液: 用国家标准物质总汞标液(1 000 mg/L)作储备液, 用微量移液器吸

收稿日期: 2009 - 03 - 03

作者简介: 茅丽秋(1973-), 女, 抚顺石油学院本科毕业, 工程师, 从事环境监测与管理工作。

取 200  $\mu\text{L}$ , 用 0.5 mol/L 的盐酸溶液 (1.1.8) 稀释至 100.0 mL, 得质量浓度为 2.00 mg/L 的汞标准中间液。再吸取 500  $\mu\text{L}$  此中间液, 用 0.5 mol/L 的盐酸溶液稀释至 100.0 mL, 得 10.0  $\mu\text{g/L}$  的汞标准使用液。重铬酸钾 - 盐酸溶液: 称取 1.12 g 重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , GR) 溶于 30 mL 水中, 加 30 mL 浓盐酸 ( $\rho_{20} = 1.19$  GR), 加水至 200 mL。NaOH 溶液 (4% 或 1 mol/L): 将 4 g NaOH 溶于 100 mL 水中。酒石酸溶液 (40%): 称取 40 g *d*-酒石酸 (AR), 溶于水, 稀释至 100 mL。硼氢化钾溶液 (1%): 称取 1.0 g 硼氢化钾 (AR), 溶于 100 mL 水中, 加入 4% 的 NaOH 溶液 0.2 mL。盐酸溶液 (6 mol/L): 于 250 mL 水中加入 250 mL 浓盐酸 ( $\rho_{20} = 1.19$  GR)。盐酸溶液 (0.5 mol/L): 将 45 mL 以上盐酸溶液 “1.1.7” 加到 500 mL 水中。实验用水: 去离子水或其它等效纯水, 电导率  $\leq 0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 制作校准曲线** ①用微量移液管吸取总汞标准使用液 0 200 400 600 800 1 000 和 1 600  $\mu\text{L}$  于 7 个反应瓶中, 加水至 10 mL。各瓶含汞分别为: 0.00 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00 和 1.60  $\mu\text{g/L}$ 。②各加入 0.4 mL 重铬酸钾 - 盐酸溶液, 摇匀。③5 min 后, 加入 0.8 mL 酒石酸溶液, 马上接入仪器管路, 用定量加液瓶加入 1 mL 硼氢化钾溶液, 启动仪器测定吸光度。

**1.2.2 样品测定** 吸取 10 mL 水样于反应瓶中, 以标准曲线相同的方法测定样品的吸光度。以实验用水代替水样用同样的方法测定样品空白。

**1.2.3 结果计算** 汞的质量浓度可按下式计算 (如预先输入参数, 仪器会自动给出结果, 不必手工计算):

$$C = \frac{A - A_0 - a}{bV}$$

式中  $C$  - 水样总汞质量浓度, 单位:  $\mu\text{g/L}$ ;  $A$  - 样品吸光度;  $A_0$  - 样品空白吸光度;  $a$  - 曲线截距;  $b$  - 曲线斜率;  $V$  - 水样体积, 单位: mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

见表 1, 相关系数 0.999 8, 线性关系良好。

表 1 标准曲线

	$C / (\mu\text{g/L})$						$a$	$b$	$r$	
	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00				1.60
$A$	0.000 9	0.009 2	0.017 8	0.026 1	0.034 2	0.042 8	0.069 3			
$A - A_0$	0.000 0	0.008 3	0.016 9	0.025 2	0.033 3	0.041 9	0.068 4	- 0.000 29	0.042 62	0.999 8

### 2.2 方法检测限

对 6 个空白样 (经消解) 进行测定, 结果 ( $A$ ) 为 0.000 9, 0.001 0, 0.000 8, 0.000 9, 0.000 8, 0.000 9。

$$\text{均值 } \bar{x} = 0.000 88 \quad \text{标准差 } s = 0.000 075$$

$$\text{检测限 } DL = \frac{3 \times s \times C}{A \times V} = \frac{3 \times 0.000 075 \times 10.0}{0.041 9 \times 10.0} = 0.005 \mu\text{g/L}$$

## 2.3 方法的准确度

从以下几方面考查, 此法的准确度令人满意。

(1) 对 3 个实际水样加标测定, 回收率为 99.1% ~ 103.1% (见表 2)。

表 2 加标回收率的测定

单位:  $\mu\text{g/L}$

样品名称	原始值	加入值	测得值	回收值	回收率 %
某水库水	0.0067	0.200	0.2129	0.2062	103.1
某厂废水	0.1863	0.400	0.5835	0.3972	99.3
港湾海水	0.0190	0.200	0.2172	0.1982	99.1

表中未注明单位者均为  $\mu\text{g/L}$ , 水样体积 10.0 mL。

(2) 对标准值为  $(8.13 \pm 0.84) \mu\text{g/L}$  的汞标样, 测得值为  $7.99 \mu\text{g/L}$ , 误差  $0.14 \mu\text{g/L}$ , 相对误差 1.7%。此结果跟标样的标准值有很好的—致性。

(3) 测定海洋局 2007 年外控样, 结果良好, 测得值  $14.05 \mu\text{g/L}$  (标准值  $14.0 \mu\text{g/L}$ )。

(4) 测定两个 2008 年 IERM 测量审核样 (a 样和 b 样) 的结果获得通过。

## 2.4 方法精密度

对两个标样溶液平行测定各 4 次, 结果如下 (单位:  $\mu\text{g/L}$ ):

标样 A 3.582, 3.515, 3.566, 3.587  $\bar{x}_A = 3.563$

标样 B 5.808, 5.891, 5.845, 5.937  $\bar{x}_B = 5.870$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^m \sum_1^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{2(n-1)}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.019^2 + 0.048^2 + 0.003^2 + 0.024^2 + 0.062^2 + 0.021^2 + 0.025^2 + 0.067^2}{8-2}} = 0.046 \mu\text{g/L}$$

因  $\bar{x} = (\bar{x}_A + \bar{x}_B) / 2 = (3.563 + 5.870) / 2 = 4.716 \mu\text{g/L}$

故 相对标准差 RSD =  $0.046 / 4.716 = 1.0\%$

## 2.5 干扰

经验表明, 大量的硝酸根对此法的测定结果有干扰, 可能是遇盐酸后分解出氮氧化物所致。故不用硝酸固定水样, 改加盐酸溶液 “1.1.7”, 调至  $\text{pH} \leq 2$  标准样品和标准溶液用盐酸溶液 “1.1.8” 稀释; 所用玻璃器皿不接触硝酸, 更不能用硝酸洗液浸泡; 测定时不往反应瓶加乙醇 (它可改善发泡特性, 提高灵敏度, 但对硝酸及亚硝酸分解为氮氧化物有催化作用, 使吸光值偏高)。

## 3 测量不确定度的评定

### 3.1 评定依据

中国合格评定国家认可委员会的《化学分析中不确定度的评估指南》<sup>[4]</sup>; 中国金属学会推荐技术和方法《原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范》<sup>[5]</sup>。

### 3.2 识别和分析不确定度的来源

影响测量结果不确定度的主要因素有: ①有证标准物质具有的不确定度; ②移液器、容量瓶等玻璃仪器容积误差引入的不确定度; ③重复性测定操作引入的不确定度; ④校准曲线拟合引入

的不确定度。各因素对最后测量值的影响见图 1。

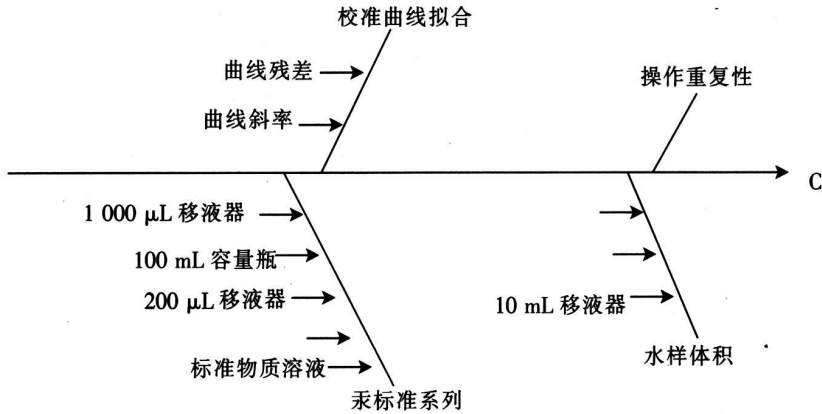


图 1 影响测量结果不确定度的因素

### 3.3 数学模型及传播律

数学模型和传播律分别如下

$$C = \frac{A - A_0 - a}{bV}$$

$$u(C)_{\text{rel}} = \sqrt{u(z)_{\text{rel}}^2 + u(y)_{\text{rel}}^2 + u(r)_{\text{rel}}^2 + u(At)_{\text{rel}}^2 + u(C_0)_{\text{rel}}^2}$$

前式中:  $C$  为质量浓度 ( $\text{mg/L}$ ),  $A$  为吸光度,  $A_0$  为样品空白,  $a$  为截距,  $b$  为斜率,  $V$  为样品体积,  $\text{mL}$ 。后式中:  $u(C)_{\text{rel}}$  为合成相对不确定度,  $u(z)_{\text{rel}}$  来源于标准物资的不确定度,  $u(y)_{\text{rel}}$  来源于移液器的相对标准不确定度,  $u(r)_{\text{rel}}$  来源于容量瓶的相对标准不确定度,  $u(At)_{\text{rel}}$  来源于重复测定操作的相对标准不确定度,  $u(C_0)_{\text{rel}}$  来源于回归曲线拟合产生的不确定度。

### 3.4 量化各不确定度分量

① 汞标准物质, 质量浓度  $1000 \text{ mg/L}$ , 证书提供相对不确定度为  $0.10\%$ 。按均匀分布评估 (取  $k = \sqrt{3}$ ) 评估。

$$u(z)_{\text{rel}} = 0.10 / \sqrt{3} = 0.058\%$$

② 可调式移液器,  $200 \mu\text{L}$  移液器用于标准中间液, 使用一次, 查标准<sup>[9]</sup>知其允差为  $1.5\%$ , 故

$$u(y_1)_{\text{rel}} = 1.5 / \sqrt{3} = 0.87\%$$

$1000 \mu\text{L}$  移液器用于配制标准使用液和标准系列,  $200$   $400$   $500$   $600$  和  $1000 \mu\text{L}$  各使用  $1$  次,  $800 \mu\text{L}$  使用  $3$  次。查标准<sup>[6]</sup>知它们的允差分别为  $1.5\%$  ( $200 \sim 400 \mu\text{L}$ ) 和  $1.0\%$  ( $500 \sim 1000 \mu\text{L}$ ), 按均匀分布评估 ( $k$  取  $\sqrt{3}$ ), 故

$$u(y_{2a})_{\text{rel}} = \sqrt{2} \times 1.5 / \sqrt{3} = 1.22\% \quad (\sqrt{2} \text{ 中的 } 2 \text{ 表示使用 } 2 \text{ 次, 以下类同})$$

$$u(y_{2b})_{\text{rel}} = \sqrt{6} \times 1.0 / \sqrt{3} = 1.41\%$$

$10 \text{ mL}$  移液器用于吸取水样, 查标准<sup>[8]</sup>它的允差为  $0.6\%$ , 按均匀分布评估 ( $k$  取  $\sqrt{3}$ )

$$u(y_3)_{\text{rel}} = 0.6 / \sqrt{3} = 0.35\%$$

由此，移液器引入的相对标准不确定度总分量为

$$u(y)_{rel} = \sqrt{0.87^2 + 1.22^2 + 1.41^2 + 0.35^2} = 2.09\%$$

③容量瓶 (100 mL): 用于标准物质的稀释，两次。从有关资料得其允差为 0.20 mL(相对值为 0.20%)，按三角分布评估 ( $k$ 取 $\sqrt{6}$ )

$$u(r)_{rel} = \sqrt{2} \times 0.20 / \sqrt{6} = 0.12\%$$

④重复测定操作产生的 A类不确定度由平行测定两个标样溶液的标准差评估：上述“2.4”已经求得重复测定的相对标准差 RSD = 1.0%，故

$$u(A t)_{rel} = RSD / \sqrt{n} = 1.0 / \sqrt{8} = 0.35\%$$

⑤校准曲线拟合引入的不确定度评估：校准曲线数据及其相关参数见表 3。其引入的不确定度按下式计算。

表 3 校准曲线数据及其相关参数

	C / (μg/L)							C = 0.657
	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.60	
A	0.0009	0.0092	0.0178	0.0261	0.0342	0.0428	0.0693	a = - 0.00029
A - A <sub>0</sub>	0.0000	0.0083	0.0169	0.0252	0.0333	0.0419	0.0684	b = 0.04262 r = 0.9998
C <sub>s</sub>   × 10 <sup>-4</sup>	2.92	0.68	1.45	0.79	5.03	4.26	5.03	s = 0.0001341
(C <sub>j</sub> - C) <sup>2</sup>	0.432	0.209	0.066	0.003	0.020	0.118	0.889	s <sub>xx</sub> = Σ(C <sub>j</sub> - C) <sup>2</sup> = 1.737

$$u(C_0) = \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(C_0 - C)^2}{s_{xx}}} = \frac{0.0001341}{0.04262} \sqrt{\frac{1}{8} + \frac{1}{7} + \frac{(4.716 - 0.657)^2}{1.737}} = 0.0098 \mu\text{g/L}$$

表中 C<sub>s</sub>为曲线残差，s =  $\sqrt{\sum C_s^2 / (n - 1)}$ 为曲线的标准偏差。式中 C<sub>0</sub>为上述“2.4”重复测定标样 A 和标样 B 得到的质量浓度均值 (x = 4.716 μg/L)。故曲线拟合引入的相对标准不确定度为

$$u(C_0)_{rel} = 0.0098 / 4.716 = 0.21\%$$

### 3.5 合成不确定度:

$$u(C)_{rel} = \sqrt{u(z)_{rel}^2 + u(y)_{rel}^2 + u(r)_{rel}^2 + u(A t)_{rel}^2 + u(C_0)_{rel}^2} = \sqrt{0.058^2 + 2.09^2 + 0.12^2 + 0.35^2 + 0.21^2} = 2.1\%$$

### 3.6 扩展不确定度

因均匀分布占主导，取 95% 的置信概率，故扩展因子 K = 1.65

$$U_{rel} = K \times u(C)_{rel} = 1.65 \times 2.1\% = 3.5\%$$

## 4 结 语

该法操作较简便，检测限较低，重复性较好，校准曲线的线性好，相对扩展不确定度为 3.5%。此法可在海水、地面水等水样的监测中采用。

## 参考文献:

- [1] 国家环保局《水与废水监测分析方法》编委会. 水与废水监测分析方法: 汞 [M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002 354 - 364.
- [2] GB 17378.4 - 2007海洋监测规范第 4部分 海水分析. 汞 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008 2 - 10
- [3] SL / T 271 - 2001水质总汞的测定 硼氢化钾还原冷原子吸收分光光度法 [S]. 北京: 水利水电出版社, 2002
- [4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS - GL06化学分析中不确定度的评估指南 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2006
- [5] CSM01010103 - 2006原子吸收光谱法测量结果不确定度评定规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [6] 黎智, 宋振华. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定矿泉水中的汞 [J]. 广西预防医学, 2000, 4 (6): 43 - 44.
- [7] 陆磊, 施建兵, 臧平安. 气相分子仪测定水质中的汞 [J]. 污染防治技术, 2004, 17 (2): 54 - 55.
- [8] 彭卫芳, 李少旦. 巯基棉分离富集 - 荧光分析法测定水中痕量汞 [J]. 广东微量元素科学, 2005 12 (12): 52 - 54
- [9] JJG646 - 2006移液器检定规程 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2007: 2.

## Determination of Total Mercury in Water by Potassium Hydroborate Reduction- Gas Molecules Absorption Spectrometer and Evaluation of Its Uncertainty

MAO Liqiu<sup>1</sup>, WU Zhuozhi<sup>2</sup>

(1. The Port Authority Environmental Monitoring Station of Zhanjiang City, Guangdong 524027, China)

(2. The Sea and Fishery Environmental Monitoring Station of Zhanjiang Guangdong 524039, China)

**Abstract** To replacing tin dichloride by the potassium hydroborate to make the reducing agent and the mercury vapor analyzer by the gas phase molecular absorption spectrometer, with cold atomic absorption method, the total mercury was determined. This method has a simple and fast operation procedure, a low determination limit, a high accuracy and a good linearity relate. And it can reduce the spectrum interference also. Obtained detection limit is 0.005  $\mu\text{g/L}$ , precision is  $\text{RSD} = 1.0\%$ , recoveries = 99.1% ~ 103.1%. There are good results to determine the external control sample of oceanic administration and the measurement review IERM sample of state environmental protection. The relative error to determine standard sample of mercury is 1.7 percent. After evaluation of this article, the expanded uncertainty to determine samples with this method is 3.5 percent.

**Key words** potassium borohydride; gas molecules absorption spectrometer; total mercury; uncertainty; evaluation