

HZ-HJ-SZ-0079

水质—烷基汞的测定—气相色谱法

1 范围

本方法规定了测定水中烷基汞(甲基汞、乙基汞)的气相色谱法。

本方法适用于地面水及污水中烷基汞的测定。

本方法用巯基棉富集水中的烷基汞,用盐酸氯化钠溶液解析,然后用甲苯萃取,用配备电子捕获检测器的气相色谱仪测定,实际达到的最低检出浓度随仪器灵敏度和水样基体效应而变化,当水样取 1L 时,甲基汞通常检测到 10ng/L,乙基汞检测到 20ng/L。

样品中含硫有机物(硫醇、硫醚、噻酚等)均可被富集萃取,在分析过程中积存在色谱柱内,使色谱柱分离效率下降,干扰烷基汞的测定。定期往色谱柱内注入二氯化汞苯饱和溶液,可以去除这些干扰,恢复色谱柱分离效率。

2 试剂和材料

2.1 载气

氮气:99.999%。经脱氧过滤器,氧含量 $<1\text{mg/m}^3$ 。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

2.2.1 氯化甲基汞 CH_3HgCl (简称 MMC)。

2.2.2 氯化乙基汞 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ (简称 EMC)。

2.2.3 甲苯(或苯):经色谱测定(按照本方法色谱条件)无干扰峰。

2.2.4 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=2\text{mol/L}$ 。用甲苯(苯)萃取处理以排除干扰物。

2.2.5 硫酸(H_2SO_4):优级纯, $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

2.2.6 乙酸酐:分析纯。

2.2.7 乙酸:分析纯。

2.2.8 硫代乙醇酸:化学纯。

2.2.9 脱酯棉。

2.2.10 氯化钠(NaCl):分析纯。

2.2.11 硫酸铜:分析纯。

2.2.12 硫酸铜溶液: $25\text{g}/100\text{mL}$ 。 $50\text{g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200mL 无汞蒸馏水(2.2.14)。

2.2.13 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,使用前在 300°C 马福炉中处理 4h。

2.2.14 无汞蒸馏水:二次蒸馏水或电渗析去离子水,也可将蒸馏水加盐酸(2.2.4)酸化至 $\text{pH}=3$,然后过巯基棉纤维管(3.3.8.2)去除汞。

2.2.15 二氯化汞柱处理液:称量 0.1g 二氯化汞,在 100mL 容量瓶中用苯溶解,稀释至标线,此溶液有二氯化汞饱和苯溶液。

2.2.16 解析液($2\text{mol/L NaCl}+1\text{mol/L HCl}$):称量 11.69g NaCl ,用 100mL 1mol/L HCl 溶解。

2.2.17 烷基汞标准溶液:见 5.2.2 的有关内容。

2.2.18 甲醇:分析纯。

2.2.19 无水乙醇:分析纯。

2.2.20 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.6\text{mol/L}$ 。

2.2.21 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$ 。

2.2.22 氢氧化钠溶液: 5mol/L 。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考 3.3 条的有关内容。

2.3.2 涂渍固定液用溶剂:二氯甲烷(CH_2Cl_2)分析纯;或丙酮(CH_3COCH_3)分析纯。

3 仪器

3.1 色谱仪

带有电子捕获检测器的气相色谱仪。

3.2 色谱仪汽化室

全玻璃系统汽化室。

3.3 色谱柱

3.3.1 色谱柱类型

硬质玻璃填充柱：长度 1.0~1.8m，内径：2~4mm。

3.3.2 填充物

3.3.2.1 载体

Chromosorb W A W DMCS, 80~100 目，或其他等效载体。涂渍固定液之前，在 90℃烘 1.5h。

3.3.2.1 固定液

a. DEGS(丁二酸二乙二醇酯)：最高使用温度 200℃；或 OV—17(苯基 50%甲基硅酮)：最高使用温度 350℃。

b. 液相载荷量：5%DEGS；2%OV—17。

c. 涂渍固定液的方法：静态法。

称取一定量的固定液，例如：称 0.5g 的 DEGS(3.3.2.2)，溶解在二氯甲烷(2.3.2)中，待完全溶解后，倒入刚烘过的载体(3.3.2.1)9.5g，使溶有 DEGS 的二氯甲烷刚好浸没载体，待溶剂完全挥发后，烘干(100℃)，即涂渍完毕。

3.3.3 色谱柱的填充方法

用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱的一端，接缓冲瓶和减压系统，柱的另一端接软管连漏斗，将填充物缓缓倒入漏斗，同时开启减压系统，轻轻震动柱体(建议使用超声波水浴)以确保填充紧密，填充完成后，用硅烷玻璃毛塞住色谱柱另一端，注意：在柱的两端都要空出 2cm，填充玻璃毛，以防固定液在进样器和检测器的高温下分解。填充好的色谱柱接检测器一端应与填充时减压吸气一端一致。

3.3.4 色谱柱的老化

将填好的色谱柱一端接在仪器进样口上，另一端不接入检测器。通载气 30mL/min，柱温维持 200℃，老化 24h，柱温降至 160℃，注入柱处理液每次 20μL，共五次，间隔 5min。继续老化 24h。接检测器，柱温设在使用温度，使用前检查，以基线走直为准(约 10~20min)。

3.3.4.1 色谱柱处理液的使用见附录 B。

3.3.5 检测器

电子捕获检测器，带镍—63 放射源(ECD—⁶³Ni)或高温氚源(3—H 源)。

3.3.6 记录仪

满标量程 1mV。

3.3.7 数据处理系统

积分仪。

3.3.8 疏基棉管的制备

3.3.8.1 疏基棉纤维(sulphydryl cotton fiber 缩写 S • C • F)制备；Nishi 法，见附录 A。

3.3.8.2 疏基棉回收率的测定见附录 A。

3.3.8.3 疏基棉管：在内径 5~8mm，长 100mm，一端拉细的玻璃管中填充 (S • C • F)(3.3.8.1)，见图 1。使用前用 20mL 无汞蒸馏水(2.2.14)润湿膨胀，然后接在分液漏斗的放液管上。

3.3.9 使用的所用玻璃仪器(分液漏斗，试管)，要求用 5%盐酸(2.2.20)浸泡 24h 以上。

3.3.10 样品瓶：2.5L 塑料瓶。

3.3.11 分液漏斗：500mL、1000mL、2000mL。

3.3.12 具塞磨口离心管：10mL。

4 试样制备

4.1 样品采集和保存

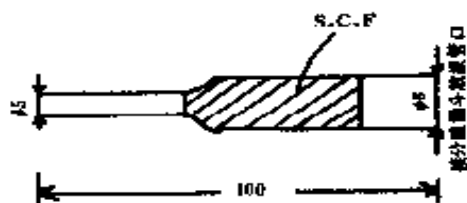


图 1 S·C·F 吸附管

样品采集在塑料瓶(3.3.10)中, 如在数小时内样品不能进行分析, 应在样品瓶中预先加入硫酸铜(2.2.11), 加入量为每升 1g (水样处理时不再加硫酸铜溶液), 水样在 2~5℃条件下贮存。

4.2 试样的预处理

4.2.1 取均匀水样 1L, 置于 2L 分液漏斗(3.3.11)中, 加入 1mL 硫酸铜溶液(2.2.12), 使用 2mol/L 盐酸溶液(2.2.4), 或 6mol/L 氢氧化钠(2.2.22), 调 pH 为 3~4, 接疏基棉管, 让水样流速保持在 20~25mL/min, 待吸附完毕, 用洗耳球压出吸附管同残存的水滴, 然后加入 3.0mL 解析液(2.2.16), 将疏基棉上吸附的烷基汞解析到 10mL 具塞离心管(3.3.12)中(用吸耳球压出最后一滴解析液), 向试管中加入 1.0mL 甲苯(苯)(2.2.3), 加塞, 振荡提取 1min, 静置分层, 用离心机 2500r/min 离心 3~5min, 离心分离有机相与盐酸解析液, 取有机相进行色谱测定; 或者分层后吸出有机相, 加入少量无水硫酸钠(2.2.13)脱水, 进行色谱测定。

4.2.2 污水试样的处理

取污水水样>100mL 置于锥形瓶中, 用 2mol/L 盐酸溶液(2.2.4)酸化至 pH<1, 加入 1g 硫酸铜(2.2.11)充分搅拌后, 调 pH=3, 静置, 用快速滤纸过滤, 收集滤液, 100mL 转移到分液漏斗中, 在漏斗下口塞一些玻璃毛过滤, 接疏基棉管富集, 解析步骤同上。

5 操作步骤

5.1 仪器调整

5.1.1 温度

5.1.1.1 汽化室温度: 180℃, 恒温, 对于汽化室与检测器加温一致的仪器, 设定 220℃。

5.1.1.2 检测器温度: 280℃, 恒温(H—源 220℃)。

5.1.1.3 柱箱温度: 140℃, 恒温。

5.1.2 载气

流速: 60mL/min, 根据色谱柱的阻力调节柱前压。

5.1.3 检测器

灵敏度: 10 挡。

5.1.4 记录仪

纸速: 5mm/min。

5.2 校准

5.2.1 外标法

5.2.2 标准溶液的制备

5.2.2.1 氯化甲基汞甲苯标准溶液

a. 标准储备液: 1000 μ g/mL。称取 0.1164g MMC (2.2.1) (相当于 0.1000g 甲基汞), 用 3~5mL 甲醇(2.2.18)溶解, 然后用甲苯(苯)稀释, 转移到 100mL 容量瓶中, 用甲苯稀释至标线摇匀。

b. 标准溶液: 40 μ g/mL。

c. 标准溶液: 2 μ g/mL。

5.2.2.2 氯化乙基汞甲苯标准溶液

a. 标准储备液: 1000 μ g/mL。称取 0.1154g EMC (2.2.2) (相当于 0.1000g 乙基汞), 用 3~5mL 无水乙醇(2.2.19)溶解, 然后用甲苯稀释, 转移至 100mL 容量瓶中, 再用甲苯稀释至标线摇匀。

b. 标准溶液：40 μ g/mL。

c. 标准溶液：2 μ g/mL。

5.2.2.3 甲基汞乙基汞基体加标标准溶液（0.002~0.2 μ g/mL）

按照 5.2.2.1 和 5.2.2.2 的步骤，用少量甲醇(3~5mL)，少量无水乙醇(3~5mL)分别溶解甲基汞，乙基汞，用 0.1mol/L 盐酸(2.2.21)稀释，配制基体加标标准液(加标测回收率，色谱标准工作液)，浓度低于 1mg/L 的烷基汞溶液不稳定。1mg/L 以下的基体加标标准溶液需要一周重新配制一次。所有烷基汞标准溶液必须避光，低温保存(冰箱内保存)。

5.2.2.4 标准溶液的使用

a. 色谱测定使用的标准样品，进样后出单一峰，没有其他物质干扰。标准溶液(溶剂甲苯或苯配制)用于确定烷基汞的保留时间(RT)，并考察仪器的线性范围。

b. 每次分析样品时，都要用标准进行校准，一般每测定十个样品校准一次，当使用 0.02mg/L 标准溶液，连续进样两次，两峰峰高(或峰面积)相对偏差 \leq 4%，可认为仪器稳定。

c. 在同一次分析中，标准样品进样体积要与被测样品进样体积相同，使用外标法定量时，标准样品的响应值应与被测样品的响应值接近。

d. 实际分析工作中使用的标准样品的制备：取基体加标标准溶解(5.2.2.3)1.0mL，加解析液(2.2.16)3mL，加 1.0mL 甲苯(苯)，振荡萃取 1min，离心分离。制备过程与试样预处理(4.2.1)步骤中，用甲苯(苯)萃取解析液一致，以减小系统误差。

5.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准：

$$X_i = E_i \cdot \frac{A_i}{A_E} \dots\dots\dots (1)$$

式中：X_i—试样中组分 i 的含量；

E_i—标准试样中组分 i 的含量；

A_i—试样中组分 i 的峰面积；cm²；

A_E—标准试样中组分 i 的峰面积，cm²；

5.4 试验

5.4.1 进样方式：使用 10 μ L 微量进样器进样。

5.4.2 进样量：2~5 μ L。

5.4.3 进样操作：溶剂冲洗进样技术(见附录 C)。

5.5 色谱图的考察

5.5.1 标准色谱图

填充剂： 5%DEGS

柱长内径： 1.8m \times 2mm

柱温： 140 $^{\circ}$ C

检测器温： 280 $^{\circ}$ C (220 $^{\circ}$ C)

载气流速： 60mL/min

填充剂： 2%OV-17

柱长内径： 1m \times 3mm

柱温： 180 $^{\circ}$ C

检测器温： 220 $^{\circ}$ C

载气流速： 60mL/min

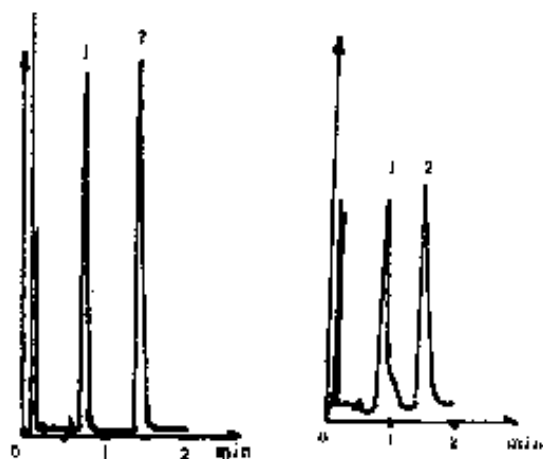


图 2 标准色谱图

1. 甲基汞; 2. 乙基汞

5.5.2 定性分析

5.5.2.1 烷基汞的出峰顺序: 1.甲基汞; 2.乙基汞。

5.5.2.2 烷基汞保留时间窗: 在 72h 内进三次标准样品, 三次保留时间的平均值, 及三倍的标准偏差, $t \pm 3s$ 。

5.5.2.3 检验可能存在的干扰: 采用双柱定性法。即用两支不同极性的色谱柱分析, 可确定色谱峰中是否有干扰(OV-17 作为证实柱)。

5.5.3 定量分析

5.5.3.1 色谱峰的测量

a. 以峰的起点和拐点的连线做为峰底, 从峰高最大值对时间轴作垂线, 对应的时间即为保留时间(RT)。从峰顶到峰底间的线段为峰高。

b. 积分仪自动求出 RT, 给出峰面积。

5.5.3.2 计算

a. 使用记录仪:

$$C = \frac{m \cdot h_1 \cdot V_1 \cdot K}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_3} \dots \dots \dots (2)$$

式中: C —样品中甲(乙)基汞浓度, $\mu\text{g/L}$;

m —标准物重量, ng ;

h_1 —样品峰高, mm ;

V_1 —提取液体积, μL

K —稀释因子;

h_2 —标准物峰高, mm ;

V_2 —提取液进样体积, μL ;

V_3 —水样体积, mL 。

b. 积分仪数据处理(建议使用)。见附录 D。

6 结果计算

6.1 定性结果

6.1.1 根据标准色谱图给出的保留时间确定甲基汞, 乙基汞。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法：按计算公式计算出组分的含量，结果以二位有效数字表示。

6.2.2 精密度的准确度见下表。

五家实验室分析测定统一样品，分析六次的统计结果。

表 1 精密度和准确度

烷基汞	加标浓度 mg/L	精密度				准确度
		重复性		再现性		
		标准偏差 mg/L	相对标准 偏差， %	标准偏差 mg/L	相对标准 偏差， %	
甲基汞	0.400	2.8×10 ⁻²	7.6	3.4×10 ⁻²	9.3	92.2
	0.005	5.3×10 ⁻²	12.1	5.5×10 ⁻²	12.5	87.5
乙基汞	0.400	2.2×10 ⁻²	6.1	3.5×10 ⁻²	9.7	86.5
	0.005	5.7×10 ⁻²	13.9	7.1×10 ⁻²	17.3	92.0

三种污水水样(城市污水，化工污水，电光源行业污水)的加标回收率加标范围：
0.05~0.4mg/L。

回收率：甲基汞为 67.5%~104%；乙基汞为 69.6%~123.7%。

6.2.3 检测限

当气相色谱仪设在仪器的最大灵敏度时，以噪声的 3 倍作为仪器的检测限。

甲基汞： 1.0×10^{-12} g；乙基汞： 1.5×10^{-12} g。

本方法要求仪器的灵敏度不低于 10^{-12} g。按照载气(2.1)的标准，可达到本方法对仪器灵敏度的要求。

7 质量控制

建议采用，见附录 E。

8 参考文献

GB/T 14204-1993。

附录 A

巯基棉(S·C·F)的制备
(补充件)

A1 Nishi 法

在一个玻璃烧杯中，依次加入 100mL 硫代乙醇酸(2.2.4)，60mL 乙酸酐(2.2.6)，40mL 乙酸(2.2.7)，0.3mL 硫酸(2.2.5)，充分混匀，冷却至室温后，加入 30g 脱酯棉(2.2.9)，浸泡完全，压紧，冷至室温，降温后加盖，放在 37~40℃烘箱中 48~96h。取出后放在耐酸漏斗上过滤，用无汞蒸馏水(2.2.14)洗至中性，置于 35~37℃烘箱中烘干。取出置于棕色干燥器中，避光保存。每批巯基棉的性能必须做回收率测定。回收率>85%，才可使用。

A2 S.C.F 回收率测定

取基体加标标准溶液(0.2ì g/mL)1.0mL，加入 1L 试剂水中，按 4.2.1 步骤处理，与基体加标标准溶液(0.2ì g/mL)1.0mL 的甲苯(苯萃取液比较，计算加收率)。

附录 B

二氯化汞柱处理液的使用
(补充件)

B1 色谱柱处理液的使用

当色谱峰出现拖尾，烷基汞的保留时间值(RT)出现较大变化时，注入 10ì L 柱处理液

(2.2.15), 2 小时后可继续测定。或者完成一天测定后, 注入 50~100 mL 柱处理液, 保持柱温过夜。第二天柱效恢复正常。

附录 C 溶剂冲洗进样技术 (补充件)

用清洁的样品溶剂冲洗进样器几次, 把少量样品溶剂(1 mL)抽入进样器, 再抽入 0.5 mL 空气, 然后将进样器针头插入样品容器内, 慢慢地抽入 2~4 mL 样品, 使针头离开样品, 将进样器柱塞慢慢提起, 样品完全抽入针筒内, 并抽入 0.5 mL 空气, 此时可见两个液体柱两个空气柱: 溶剂和样品, 中间由空气柱隔开。样品量可由针筒刻度准确计量, 针头内不含样品。快速进样。这种进样方式重复性好, 可保证同一样品连续进样两针, 响应值相对偏差 $\leq 4\%$ 。

附录 D 积分仪的使用 (参考件)

D1 积分仪的调正

按使用说明书的要求, 设定适当的衰减和纸速。

D2 色谱峰的测量

完成进样后, 启动积分仪, 积分仪自动求出色谱峰的 RT 值和相应的峰面积。

D3 计算(外标法)

计算 RF 因子: 每个浓度水平化合物的响应值与注入质量的比值为 RF 值。当采用五个浓度水平的标准溶液测定的 RF 因子, 其相对标准偏差 $<20\%$ 时, 用 RF 因子的平均值可以代替标准曲线。

$$RF = X/A \dots\dots\dots (1)$$

式中: X—已知浓度的标准样品, ng/mL;

A—峰面积积分值。

定量计算公式:

$$X_i = \frac{1}{K} \times \frac{RF \times A_i}{m} \times 100 \dots\dots\dots (D1)$$

式中: X_i , A_i —同式(1);

k—样品浓缩或稀释倍数;

m—样品的重量。

附录 E 质量控制 (参考件)

E1 应用本方法的实验室都要执行质量控制计划。质量控制的目的是考察实验室的能力, 然后通过加标分析考查实验室水平。要求实验室建立实验数据档案, 保留反映分析工作水平的一切数据, 定期检查现有工作水平是否在方法的准确度和精密度范围之内。

E1.1 进行样品分析之前, 分析人员必须证明有能力用本方法取得可接受的准确度和精密度。这种能力的评定见 E2。

E1.2 实验室至少要对全部样品的 10% 作加标分析, 加标浓度应当超过样品背景浓度值的 2 倍,

实验方为有效。使用本方法的基体加标溶液，配制所需要的加标浓度，以监测实验室的持续水平。操作步骤见 E4。

E2 用下述操作来检验分析人员是否具有能力，以达到方法要求的准确度和精密度。

E2.1 测定统一的质量控制样品(QC)，QC 样品的浓度应比选定的浓度大 1000 倍。QC 样品是以 0.1 mol/L 盐酸为溶剂，含有一定量烷基汞的溶液，封装在棕色安瓿瓶中。

注：QC 样品可以从北京市环境监测中心得到。

E2.2 锯开 QC 样品安瓿瓶，用移液管向至少四个 1000mL 的试剂水中各加入 1.0mL QC 样品，按 4.2 条的内容分析各份样品。

E2.3 对分析结果计算平均回收率(R)和回收率的标准偏差(S)。

E2.4 将 E2.3 的计算结果与本方法的平均回收率(X)和标准偏差(P)相比较。如果 $S > 2P$ 或 $|X - R| > 2P$ ，应查找可能存在的问题并重新实验，直到达到方法要求。

E2.5 根据实验室间验证的结果，确定了方法的(X)和(P)的指标，分析人员在熟悉了方法要求后，必须先满足这些指标，然后才能分析样品。

E3 分析人员必须计算分析方法的性能指标，确定实验室对各加标浓度(高浓度、低浓度)和待测化合物的分析水平。

E3.1 计算分析方法回收率的控制上限和控制下限：

控制上限(UCL)= $R+3S$

控制下限(LCL)= $R-3S$

式中 R 和 S 按 E2.3 计算。UCL 和 LCL 用来绘制观察分析水平变化趋势图。

E3.2 实验室必须建立该方法分析样品数据的档案，保留表示实验室在分析烷基汞方面准确度的记录。

E4 要求实验室将部分样品重复分析以测定加标回收率，至少应对全部样品的 10%进行加标回收测定。至少每月作一次加标分析。加标样品要 E1.2 的要求进行加标。在加标实验中，如果某一种烷基汞的回收率未落在方法控制限内，同一批处理的样品中烷基汞的数据就是可疑的。实验室应监测这种可疑数据的出现频率，以保证这一频率维持在 5%以下。

E5 做实验方法全程序空白，以证明所有玻璃器皿和试剂的干扰都在控制之下，当更换实验室全程序中使用的任何一种物品(试剂、巯基棉和玻璃器皿)，必须做一次全程序空白实验。

E6 建议实验室采取进一步的质量保证措施，对出现可疑数据的样品要反复做，并重新取样，来监测采样技术的精密度。当对一种烷基汞的定性有疑问时，可采用不同极性的色谱柱确证，或采用其他确证方法，比如 GC/MS。

分析人员测定质量控制样品(QC)可接受的范围：

	测试浓度 μg/L	S μg/L	X	P %
甲基汞	25	2.2	22.5~24.8	71.8~92.0
乙基汞	25	2.9	14.6~22.4	76.5~93.8