

中华人民共和国国家标准

水质 烷基汞的测定 气相色谱法

GB/T 14204—93

Water quality—Determination
of alkylmercury—Gas chromatography

1 主题内容和适用范围

本标准规定了测定水中烷基汞(甲基汞,乙基汞)的气相色谱法。

本标准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,用带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 1 L 时,甲基汞通常检测到 10 ng/L,乙基汞检测到 20 ng/L。

样品中含硫有机物(硫醇,硫醚,噻吩等)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 脱脂棉。

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: $w(\text{CuSO}_4)=25\text{ g}/100\text{ mL}$ 。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 g 溶于 200 mL 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 4 h。

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。

国家环境保护局 1993-02-23 批准

1993-12-01 实施

- 2.2.15 二氯化汞柱处理液:称量 0.1 g 二氯化汞,在 100 mL 容量瓶中用苯溶解,稀释至标线,此溶液为二氯化汞饱和苯溶液。
- 2.2.16 解析液(2 mol/L NaCl+1 mol/L HCl):称量 11.69 g NaCl,用 100 mL 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: $w=5\%$ 。
- 2.2.21 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 2.2.22 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=5 \text{ mol/L}$ 。
- 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($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)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 1.0~1.8 m,内径:2~4 mm。

3.3.2 填充物

3.3.2.1 载体

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

3.3.2.2 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 0.5 g 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)9.5 g,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,用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱另一端,注意:在柱的两端都要空出 2 cm,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 30 mL/min,柱温维持 200℃,老化 24 h,柱温降至 160℃,注入柱处理液每次 20 μL ,共五次,间隔 5 min。继续老化 24 h。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 10~20 min)。

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-63 Ni)或高温氚源(3-H源)。

3.3.6 记录仪

满标量程 1 mV。

3.3.7 数据处理系统

积分仪。

3.3.8 巯基棉管的制备

3.3.8.1 巯基棉纤维(sulfhydryl cotton fiber 缩写 S. C. F)制备: Nishi 法, 见附录 A。

3.3.8.2 巯基棉回收率的测定见附录 A。

3.3.8.3 巯基棉管: 在内径 5~8 mm, 长 100 mm, 一端拉细的玻璃管中填充 0.1~0.2 g (S. C. F) (3.3.8.1), 见图 1。使用前用 20 mL 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。

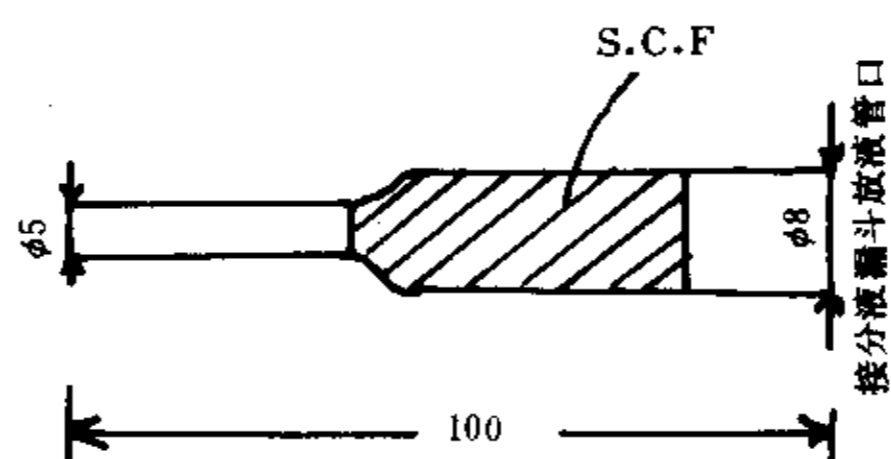


图 1 S. C. F 吸附管

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

3.3.10 样品瓶: 2.5 L 塑料瓶。

3.3.11 分液漏斗: 500 mL, 1 000 mL, 2 000 mL。

3.3.12 具塞磨口离心管: 10 mL。

4 样品

4.1 样品采集和保存

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 1 g(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 1 L, 置于 2 L 分液漏斗(3.3.11)中, 加入 1 mL 硫酸铜溶液(2.2.12), 使用 2 mol/L 盐酸溶液(2.2.4), 或 6 mol/L 氢氧化钠(2.2.22), 调 pH 为 3~4, 接巯基棉管, 让水样流速保持在 20~25 mL/min, 待吸附完毕, 用洗耳球压出吸附管内残存的水滴, 然后加入 3.0 mL 解析液(2.2.16), 将巯基棉上吸附的烷基汞解析到 10 mL 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 1.0 mL 甲苯(苯)(2.2.3), 加塞, 振荡提取 1 min, 静置分层, 用离心机 2 500 r/min 离心 3~5 min, 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 >100 mL 置于锥形瓶中, 用 2 mol/L 盐酸溶液(2.2.4)酸化至 pH < 1, 加入 1 g 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 100 mL 转移到分液漏斗中, 在漏斗下口塞一些玻璃毛过滤, 接巯基棉管富集, 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:60 mL/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:5 mm/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 μg/mL。称取 0.116 4 g MMC(2.2.1)(相当于 0.100 0 g 甲基汞),用 3~5 mL 甲醇(2.2.18)溶解,然后用甲苯(苯)稀释,转移到 100 mL 容量瓶中,用甲苯稀释至标线摇匀。

b. 标准溶液:40 μg/mL。

c. 标准溶液:2 μg/mL。

5.2.2.2 氯化乙基汞甲苯标准溶液

a. 标准储备液:1 000 μg/mL。称取 0.1154 g EMC(2.2.2)(相当于 0.100 0 g 乙基汞),用 3~5 mL 无水乙醇(2.2.19)溶解,然后用甲苯稀释,转移至 100 mL 容量瓶中,再用甲苯稀释至标线摇匀。

b. 标准溶液:40 μg/mL。

c. 标准溶液:2 μg/mL。

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

按照 5.2.2.1 和 5.2.2.2 的步骤,用少量甲醇(3~5 mL),少量无水乙醇(3~5 mL)分别溶解甲基汞,乙基汞,用 0.1 mol/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 1 mg/L 的烷基汞溶液不稳定。1 mg/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 0.02 mg/L 标准溶液,连续进样两次,两峰峰高(或峰面积)相对偏差≤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:取基体加标标准溶液(5.2.2.3)1.0 mL,加解析液(2.2.16)3 mL,加 1.0 mL 甲苯(苯),振荡萃取 1 min,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:

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

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, cm^2 ;
 A_E ——标准试样中组分 i 的峰面积, cm^2 。

5.4 试验

- 5.4.1 进样方式: 使用 $10 \mu\text{L}$ 微量进样器进样。
- 5.4.2 进样量: $2 \sim 5 \mu\text{L}$ 。
- 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: $1.8 \text{ m} \times 2 \text{ mm}$
 柱温: 140°C
 检测器温: 280°C (220°C)
 载气流速: 60 mL/min

填充剂: 2% OV-17
 柱长内径: $1 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$
 柱温: 180°C
 检测器温: 220°C
 载气流速: 60 mL/min

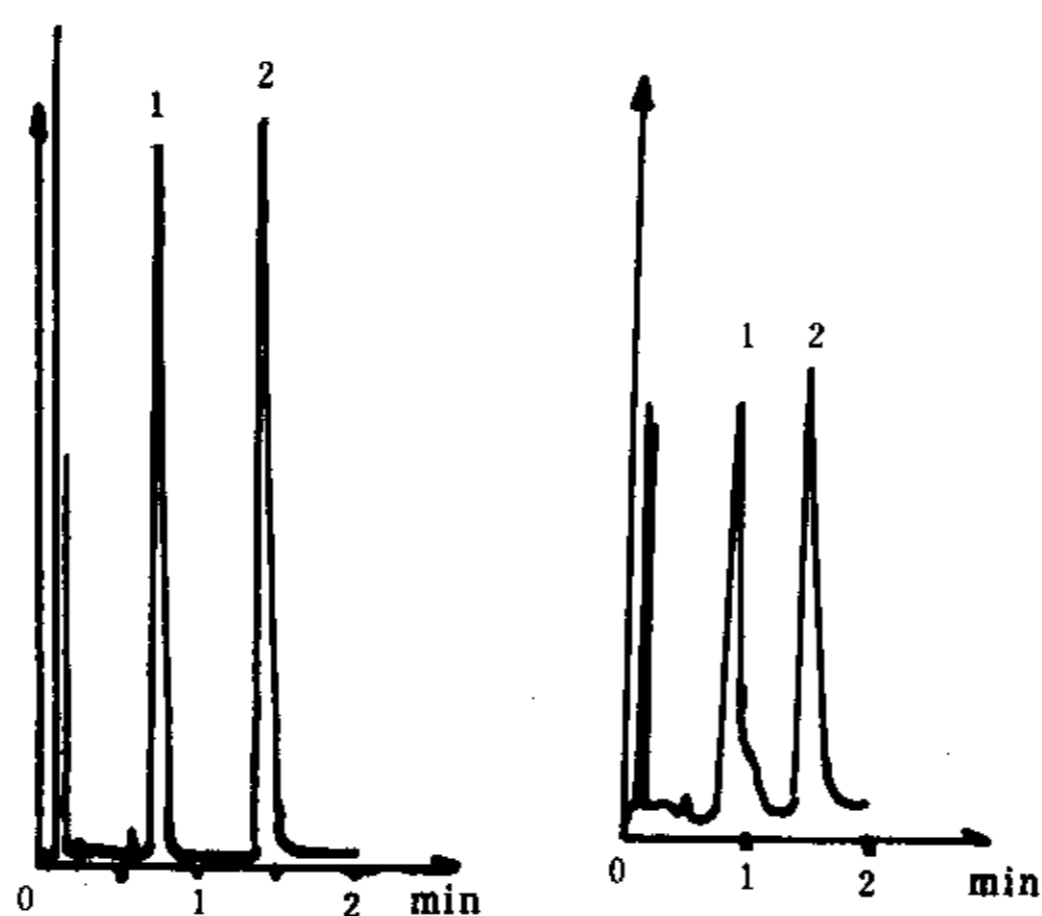


图 2 标准色谱图
 1. 甲基汞; 2. 乙基汞

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 72 h 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, 可确定色谱峰中无干扰(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 结果的表示

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 精密度和准确度见下表。

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, % | 地表水加标 回收率, % |
| 甲基汞 | 0.400 | 2.8×10^{-2} | 7.6 | 3.4×10^{-2} | 9.2 | 92.2 |
| | 0.005 | 5.3×10^{-4} | 12.1 | 5.5×10^{-4} | 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^{-4} | 13.9 | 7.1×10^{-4} | 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: $0.05 \sim 0.4 \text{ mg/L}$ 。

回收率: 甲基汞为 $67.5\% \sim 104\%$; 乙基汞为 $69.6\% \sim 123.7\%$ 。

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: $1.0 \times 10^{-12} \text{ g}$; 乙基汞: $1.5 \times 10^{-12} \text{ g}$ 。

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。

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 100 mL 硫代乙醇酸(2.2.8),60 mL 乙酸酐(2.2.6),40 mL 乙酸(2.2.7),0.3 mL 硫酸(2.2.5),充分混匀,冷却至室温后,加入 30 g 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 °C 烘箱中 48~96 h。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 °C 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

取基体加标标准液(0.2 μg/mL)1.0 mL,加入 1L 试剂水中,按 4.2.1 步骤处理,与基体加标标准液(0.2 μg/mL)1.0 mL 的甲苯(苯)萃取液比较,计算回收率。

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 10 μL 柱处理液(2.2.15),2 h 后可继续测定。或者完成一天测定后,注入 50~100 μL 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 μL)抽入进样器,再抽入 0.5 μL 空气,然后将进样器针头插入样品容器内,慢慢地抽入 2~4 μL 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 μL 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≤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:每个浓度水平的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。

$$RF = X/A \quad \dots\dots\dots(D1)$$

式中: X ——已知浓度的标准样品, $ng/\mu L$;

A ——峰面积积分值。

定量计算公式:

$$X_i = \frac{1}{k} \times \frac{RF \times A_i}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(D2)$$

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,然后通过加标样品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 1 000 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 踞开 QC 样品安瓿瓶,用移液管向至少四个 1 000 mL 的试剂水中各加入 1.0 mL 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:

$$\text{控制上限(UCL)} = R + 3S$$

$$\text{控制下限(LCL)} = R - 3S$$

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:

表 E1

| | 测试浓度 $\mu\text{g/L}$ | S $\mu\text{g/L}$ | 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 |

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

本标准由北京环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人李新纪。