

# 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  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ (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( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):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( $\text{NaCl}$ ):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( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ):分析纯,使用前在  $300^\circ\text{C}$  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( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )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  $\mu\text{L}$ ,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(sulphydryl 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。

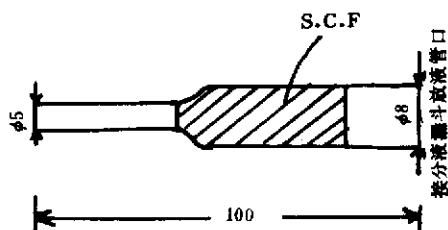


图 1 S.C.F 吸附管

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,  $\text{cm}^2$ ;

$A_E$ ——标准试样中组分  $i$  的峰面积,  $\text{cm}^2$ 。

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:  $140^\circ\text{C}$

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

载气流速:  $60 \text{ mL/min}$

填充剂:2%OV-17

柱长内径:  $1 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$

柱温:  $180^\circ\text{C}$

检测器温:  $220^\circ\text{C}$

载气流速:  $60 \text{ mL/min}$

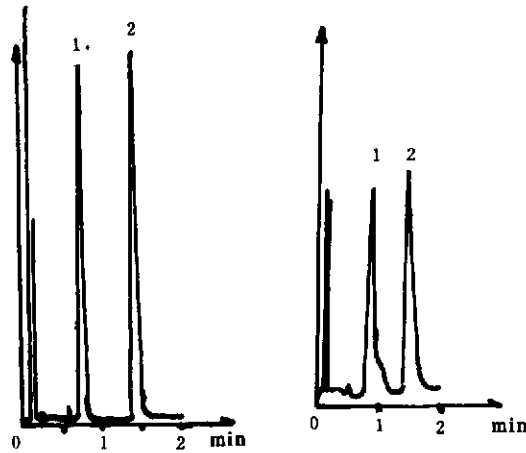


图 2 标准色谱图

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,  $t \pm 3 \text{ s}$ 。

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,  $\text{ng}$ ;

$h_1$ ——样品峰高,  $\text{mm}$ ;

$V_1$ ——提取液体积,  $\mu\text{L}$ ;

$K$ ——稀释因子;

$h_2$ ——标准物峰高,  $\text{mm}$ ;

$V_2$ ——提取液进样体积,  $\mu\text{L}$ ;

$V_3$ ——水样体积,  $\text{mL}$ 。

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	$2.8 \times 10^{-2}$	7.6	$3.4 \times 10^{-2}$	9.2	92.2
	0.005	$5.3 \times 10^{-4}$	12.1	$5.5 \times 10^{-4}$	12.5	87.5
乙基汞	0.400	$2.2 \times 10^{-2}$	6.1	$3.5 \times 10^{-2}$	9.7	86.5
	0.005	$5.7 \times 10^{-4}$	13.9	$7.1 \times 10^{-4}$	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:0.05~0.4 mg/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: $1.0 \times 10^{-12}$  g;乙基汞: $1.5 \times 10^{-12}$  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。

## 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  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )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  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )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  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$ )抽入进样器,再抽入 0.5  $\mu\text{L}$  空气,然后将进样器针头插入样品容器内,慢慢地抽入 2~4  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$  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,  $\text{ng}/\mu\text{L}$ ;

$A$ ——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 撬开 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。