

DB 65

新疆维吾尔自治区地方标准

DB 65/T 4367—2021

**水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子
荧光光谱法**

Water quality - Determination of methyl mercury and ethyl mercury - Liquid
chromatography - Atomic fluorescence spectrometry

2021 - 06 - 22 发布

2021 - 09 - 01 实施

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 试剂和材料 1

6 仪器设备 2

7 样品的采集和保存 3

8 分析步骤 3

9 结果计算 3

10 质量保证和质量控制 4

11 废物处理 4

12 注意事项 4

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由新疆维吾尔自治区生态环境厅提出。

本文件由新疆维吾尔自治区生态环境厅归口并组织实施。

本文件起草单位：新疆维吾尔自治区生态环境监测总站。

本文件主要起草人：王琳琳、李新琪、尤斌、李刚、董雷、吴丽、李欣、李秀菊、施玉格、常玉婷、张蕾、王建玲、袁辉、王贤、汪晖、屈云飞、宋艾林、吴东峰、董院生、王树鹏、王昭申、张建中、钱国义。

本文件实施应用中的疑问，请咨询新疆维吾尔自治区生态环境监测总站。

对本文件的修改意见建议，请反馈至新疆维吾尔自治区市场监督管理局（新疆乌鲁木齐市天山区新华南路167号）、新疆维吾尔自治区生态环境厅（乌鲁木齐市南湖西路215号）、新疆维吾尔自治区生态环境监测总站（乌鲁木齐市科学一街428号）。

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 联系电话：0991-2817197；传真：0991-2311250；邮编：830004

新疆维吾尔自治区生态环境厅 联系电话：0991-4165377；传真：0991-4165385；邮编：830063

新疆维吾尔自治区生态环境监测总站 联系电话：0991-3830929；传真：0991-3843405；邮编：830011

水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光光谱法

1 范围

本文件规定了液相色谱-原子荧光光谱测定水中甲基汞和乙基汞方法的术语和定义、方法提要、试剂材料、仪器设备、样品、分析步骤、结果计算、质量控制和质量保证、废物处理、注意事项的要求。

本文件适用于地下水、地表水和生活污水中甲基汞和乙基汞的测定。

注：当样品体积为1000.0 mL，富集液体积为10.0 mL，甲基汞的方法检出限为0.32 ng/L，测定下限为1.28 ng/L；乙基汞的方法检出限为0.35 ng/L，测定下限为1.40 ng/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

甲基汞 methyl mercury

分子式 CH_3Hg ，属于有机汞的一种形态。

3.2

乙基汞 ethyl mercury

分子式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$ ，属于有机汞的一种形态。

4 方法原理

用已活化的C18固相萃取柱对水中的甲基汞和乙基汞进行富集，用流动相将已富集的甲基汞和乙基汞洗脱至较小体积的溶液中。洗脱液通过液相色谱，将甲基汞和乙基汞依次分离，与氧化剂混合，在紫外光的照射下先后被氧化为无机汞，最后混合还原剂和盐酸发生氢化反应，用原子荧光光谱仪进行测定。

5 试剂和材料

5.1 试剂

5.1.1 实验用水：应符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

5.1.2 乙酸铵：分析纯。

- 5.1.3 氢氧化钠：分析纯。
- 5.1.4 L-半胱氨酸：生化试剂，纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 5.1.5 二乙基二硫代氨基甲酸纳（DDTC）：分析纯。
- 5.1.6 氢氧化钾：分析纯。
- 5.1.7 盐酸：分析纯。
- 5.1.8 过硫酸钾：分析纯。
- 5.1.9 硼氢化钾：分析纯。
- 5.1.10 甲基汞标准储备液 100 $\mu\text{g/mL}$ ：市售以甲醇为溶剂的有证标准溶液，开封后于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存，避光、密封可保存 12 个月。
- 5.1.11 乙基汞标准储备液 100 $\mu\text{g/mL}$ ：市售以甲醇为溶剂的有证标准溶液，开封后于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存，避光、密封可保存 12 个月。
- 5.1.12 甲醇溶液：用甲醇与实验用水按照 1:9 的体积比进行混合，制得体积分数为 10 % 的甲醇溶液。
- 5.1.13 DDTC 溶液：称取 0.1 g 二乙基二硫代氨基甲酸纳溶解于 100 g 实验用水中，制得质量分数为 0.1 % 的 DDTC 改性溶液，用于固相萃取柱的活化。
- 5.1.14 乙酸铵 60 mmol、半胱氨酸 10 mmol、体积分数 5 % 的甲醇混合溶液：量取体积分数为 10 % 的甲醇溶液 500 mL，乙酸铵 4.62 g，L-半胱氨酸 1.21 g，用实验用水定容至 1000 mL，经溶剂过滤器过微孔滤膜抽滤，并超声 30 min 以上，用作液相色谱的流动相。
- 5.1.15 盐酸溶液：量取 70 mL 浓盐酸，溶于实验用水并稀释至 1000 mL，制得体积分数 7 % 的盐酸溶液，用作载流溶液。
- 5.1.16 氢氧化钾-硼氢化钾溶液：称取 3.5 g 氢氧化钾，0.2 g 硼氢化钾，溶于实验用水并稀释至 1000 mL，制得氢氧化钾、硼氢化钾混合溶液，用作还原剂，当日配制使用。
- 5.1.17 过硫酸钾-氢氧化钾溶液：称取 1.0 g 过硫酸钾和 3.5 g 氢氧化钾，溶于实验用水并稀释至 1000 mL，制得过硫酸钾、氢氧化钾混合溶液，用作氧化剂，当日配制使用。
- 5.1.18 甲基汞和乙基汞混合标准中间液：分别准确移取 1.00 mL 的甲基汞和乙基汞标准储备液于 100 mL 容量瓶中，加甲醇溶液稀释至刻度，得到 1000.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞混合标准中间液。
- 5.1.19 甲基汞和乙基汞混合标准使用液 1：准确移取 5.00 mL 浓度为 1000.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞混合标准中间液于 50 mL 容量瓶中，加甲醇溶液稀释至刻度，得到浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞的混合标准中间液。再准确移取 5.00 mL 上述浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞混合的标准中间液于 100 mL 容量瓶中，加甲醇溶液稀释至刻度，得到浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 甲基汞和乙基汞混合标准使用液。
- 5.1.20 甲基汞和乙基汞混合标准使用液 2：准确移取 5.00 mL 浓度为 1000.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞混合标准中间液于 100 mL 容量瓶中，加甲醇溶液稀释至刻度，得到浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 甲基汞和乙基汞混合标准使用液。

5.2 材料

- 5.2.1 C18 固相萃取柱。
- 5.2.2 微孔滤膜：0.45 μm 水系/有机系混合滤膜。

6 仪器设备

- 6.1 固相萃取装置：手动、自动均可。
- 6.2 液相色谱-原子荧光联用仪。
- 6.3 微量进样针：100 μL 。
- 6.4 分析天平：感量 0.0001 g。

7 样品的采集和保存

应按照HJ/T 164、HJ/T 91中规定的要求进行样品的采集，采集水样的体积不少于1500 mL。采集的水样应置于聚乙烯容器中，用稀盐酸调节pH值至3~7之间，密封保存。样品如不能立即分析，需置于避光阴凉保存，保存时间不超过3 d，若只测甲基汞，此条件下可保存7 d。

8 分析步骤

8.1 样品的制备

样品的制备分为固相萃取柱活化、样品富集和洗脱三个步骤。首先将C18固相萃取柱活化，分别用4 mL的甲醇溶液和4 mL的去离子水清洗，然后过4 mL的DDTC改性液进行改性，过4 mL的去离子水冲洗。将1000 mL的水样以5 mL/min的流速通过C18的固相萃取柱，然后用4 mL去离子水冲洗柱子，再用甲醇溶液清洗。取10 mL的乙酸铵、半胱氨酸、甲醇混合溶液以1 mL/min的流速，对SPE小柱进行洗脱，收集洗脱液待测定

注1：洁净水体可以直接进行富集，对于悬浮物较多的污水样品，可用定性滤纸过滤后再进行富集操作。

注2：当使用全自动固相萃取仪对样品进行前处理时，具体条件需要根据实际情况进行优化调整。

8.2 仪器条件

液相色谱条件：反向C18柱，150 mm×4.6 mm，5 μm；流动相为乙酸铵、半胱氨酸、甲醇溶液的混合溶液；液相泵流速：1 mL/min；进样体积：100 μL。原子荧光光谱仪条件：灯电流30 mA；负高压270 V。

注：仪器条件可根据实验室仪器的实际条件进行调整，确保灵敏度和稳定性达到要求。

8.3 标准曲线的绘制

分别准确移取0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、1.00 mL、2.00 mL浓度为5.0 μg/L的混合标准使用液于5个10 mL容量瓶中，用甲醇溶液稀释至标线，摇匀，得到浓度为0.00 μg/L、0.05 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L的低浓度系列曲线。分别准确移取0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL浓度为50.0 μg/L的混合标准使用液于5个10 mL容量瓶中，用甲醇溶液稀释至标线，摇匀，得到浓度为2.00 μg/L、4.00 μg/L、6.00 μg/L、8.00 μg/L、10.00 μg/L的高浓度系列曲线。

注：测试时可根据实际样品含量高低，选择以上范围内的标准曲线浓度。

8.4 样品分析

经过富集后的样品按照8.2规定的仪器条件测定，记录保留时间和峰面积。

8.5 空白实验

样品制备按照8.1中规定的步骤以1000.0 mL实验用水代替试样进行空白试验。

9 结果计算

9.1 定性分析

以保留时间定性，待测样品中甲基汞和乙基汞的保留时间要与标准溶液中一致。

9.2 计算方法

按公式（1）分别计算样品中甲基汞和乙基汞的质量浓度 w （ng/L）。

$$w = \frac{(c_1 - c_0) \times v_1}{v_2} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w ——样品最终浓度值，单位为（ng/L）；

c_1 ——仪器测定值，单位为（ $\mu\text{g/L}$ ）；

c_0 ——空白测定值，单位为（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V_1 ——富集后定容体积，单位为（mL）；

V_2 ——样品取样体积，单位为（mL）。

9.3 空白试样的测定

结果保留小数位数与检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每20个样品或每批次小于20个样品时应做1个空白样品，测定值应低于方法检出限。

10.2 精密度控制

每20个样品或每批次小于20个样品时应做1个的平行双样，测定结果的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。

10.3 准确度控制

每20个样品或每批次小于20个样品时应分析1个基体加标样品或1个有证标准物质，加标回收率应控制在80%~110%之间，质控样测定结果应控制在标准物质证书规定的保证值范围内。

11 废物处理

本方法产生的废物主要包括样品测试过程产生的部分废酸，含汞废液及含有甲醇的废液等，应集中收集，统一保管，明显标识，委托有资质的单位进行处置。

12 注意事项

12.1 本方法所使用的甲基汞和乙基汞标准溶液、标准物质具有强烈的神经毒性，实验人员应避免与其直接接触，溶液配制和样品前处理过程应在通风橱中进行。

12.2 开始测试前，应对原子荧光光谱仪进行点火预热，预热时间应大于30 min。

12.3 实验所用的所有器皿应在盐酸溶液中浸泡至少24 h，或加入盐酸溶液后在80℃条件下加热6 h~12 h，最后用去离子水冲洗。