ICS 13.060
Z 16

中华人民共和国国家标准

GB/T 17132—1997

环境　甲基汞的测定 气相色谱法

Environment—Determination of methylmercury—Gas chromatography

1997-12-08 发布　　1998-05-01 实施

国家环境保护局
国家技术监督局　发布

中华人民共和国国家标准

环境　甲基汞的测定　气相色谱法

GB/T 17132—1997

Environment—Determination of methylmercury—Gas chromatography

1　适用范围

本标准适用于地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水、沉积物、鱼体及人发和人尿中甲基汞含量的测定。

本方法采用巯基纱布和巯基棉二次富集的前处理方法，用气相色谱仪（电子捕获检测器）测定水、沉积物和尿中甲基汞；采用盐酸溶液浸提的前处理方法，用气相色谱仪（电子捕获检测器）测定鱼肉和人发组织中甲基汞。

本方法最低检出浓度随仪器灵敏度及样品基体不同而各异。水、沉积物和尿通常可检出浓度分别为0.01 ng/L、0.02 μg/kg和2 ng/L；鱼肉和人发通常可检出浓度分别为0.1 μg/kg和1 μg/kg。

2　试剂和材料

2.1　载气

氮气：纯度99.995%。

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）：分析纯。

2.2.2　苯（C_6H_6），优级纯。色谱图上无干扰峰出现，否则应做提纯处理。

2.2.3　硫代乙醇酸（$HSCH_2COOH$）：分析纯。

2.2.4　乙酐（$(CH_3CO)_2O$）：分析纯。

2.2.5　36%乙酸（CH_3COOH）：分析纯。

2.2.6　硫酸（H_2SO_4）：ρ = 1.84 g/ml，分析纯。

2.2.7　氯化钠（NaCl）：优级纯。

2.2.8　盐酸（HCl）：ρ = 1.19 g/ml，优级纯。

2.2.9　蒸馏水：不得含干扰甲基汞测定的物质。

2.2.10　盐酸溶液（2 mol/L）：量取盐酸167 ml，用蒸馏水（2.2.9）稀释至1 L。用50 ml苯萃取二次以排除干扰物质。

2.2.11　氢氧化钠溶液（6 mol/L）：称取240 g氢氧化钠（分析纯），溶于适量蒸馏水中，搅拌。冷却后用蒸馏水稀释至1 L。

2.2.12　硫酸铜溶液：称取1.56g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$分析纯），溶于100 ml蒸馏水中。此溶液浓度为0.01 g/ml。

2.2.13　定性滤纸和玻璃棉：经盐酸溶液（2.2.10）浸泡处理。

2.2.14　脱脂纱布和脱脂棉（医用）。

2.2.15　巯基纱布和巯基棉的制备：在广口试剂瓶中依次加入100 ml硫代乙醇酸、70 ml乙酐、32 ml36%乙酸和0.2ml硫酸混匀。冷却至室温后，加入50 g脱脂纱布或30 g脱脂棉。浸泡完全，加盖密闭，在37～39℃烘箱中恒温48～72h。用蒸馏水（2.2.9）洗至中性，挤尽水份，置36～38℃烘箱中烘干。密封于棕色瓶中，避光贮存备用。

国家环境保护局　1997-07-30批准　　1998-05-01实施

制备的巯基纱布或巯基棉必须进行回收率测定，测定方法见附录 A。

2.2.16 氯化甲基汞标准溶液

2.2.16.1 氯化甲基汞标准苯溶液

a. 标准贮备液：称取 0.1164 g 氯化甲基汞溶于苯中，在 100 ml 容量瓶中定容至刻度。此溶液每毫升含 1000 μg 甲基汞。于 2～5℃冰箱中可储存一年。

b. 中间溶液：用移液管量取标准贮备液(a)5 ml，移入 100 ml 容量瓶中，用苯稀释至刻度。此溶液每毫升含 50 μg 甲基汞。于 2～5℃冰箱中可储存六个月。

c. 标准工作液：可根据检测器灵敏度及线性要求和待测试样中甲基汞浓度，用苯稀释中间溶液(b)，配制所需浓度的标准工作液。

2.2.16.2 氯化甲基汞标准水溶液

a. 标准贮备液：称取 0.1164 g 氯化甲基汞，用少量无水乙醇(约 5 ml)溶解。用蒸馏水在容量瓶中定容至 100 ml。此水溶液每毫升含 1000 μg 甲基汞。于 2～5℃冰箱中可贮存一个月。

b. 标准工作液：根据实验要求，用蒸馏水稀释标准贮备液(a)，配制成所需浓度的标准工作液。临用时配制(此溶液的使用见附录 A)。

2.2.17 硫酸银(Ag_2SO_4)饱和溶液：1 gAg_2SO_4(分析纯)加在 100 ml 蒸馏水中。

2.2.18 二氯化汞饱和苯溶液(色谱柱处理液)：0.1 g 二氯化汞($HgCl_2$，分析纯)加入 100 ml 苯中。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱的填充物参考 3.2 的有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所需溶剂：丙酮(C_3H_6O)(分析纯)。

3 仪器和设备

3.1 气相色谱仪：带电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪。

3.1.1 汽化室：全玻璃系统汽化室。

3.1.2 进样器：5 μL、10 μL 微量进样器。

3.2 色谱柱

3.2.1 色谱柱类型及特征：硬质玻璃填充柱，长 1～2 m，内径 4 mm。

3.2.2 载体

3.2.2.1 名称：Chromosorb W AW DMCS。

3.2.2.2 粒度：80～100 目。

3.2.3 固定液

3.2.3.1 名称及化学性质：丁二酸二乙二醇酯(DEGS)，最高使用温度 200℃，或聚乙二醇 20 000(PEG-20M)，最高使用温度 250℃。

3.2.3.2 液相载荷量：DEGS 为 5%；PEG-20M 为 5%。

3.2.3.3 固定相制作：根据担体的重量称取一定量固定液，溶解在规定的溶剂中。待全部溶解后倒入担体，使担体刚好浸没在溶液中。让溶剂均匀挥发，待溶剂全部挥发后，即完成涂渍。

3.2.4 色谱柱的填充方法：用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱一端。接缓冲瓶和真空泵。柱的另一端通过软管接漏斗。将固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内。在填装固定相的同时开启真空泵，并轻轻敲击色谱柱，使固定相填充紧密、均匀。填装完毕后，用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。

3.2.5 色谱柱效能下降的处理：见附录 B。

3.3 检测器：电子捕获检测器。用^{63}Ni 放射源。

3.4 记录仪：与仪器相匹配的记录仪。

3.5 数据处理系统：与仪器相匹配的积分仪。

3.6 试样预处理时使用的设备和器材

3.6.1 巯基纱布旋转富集装置：将巯基纱布挂在塑料框架上。框架通过轴承由微型直流电机带动旋

转。纱布框架悬在容积为 1 L 的圆桶型塑料容器中。六个塑料容器为一组。将上述三部分组装起来，构成一个便携式现场富集装置。见图 1。

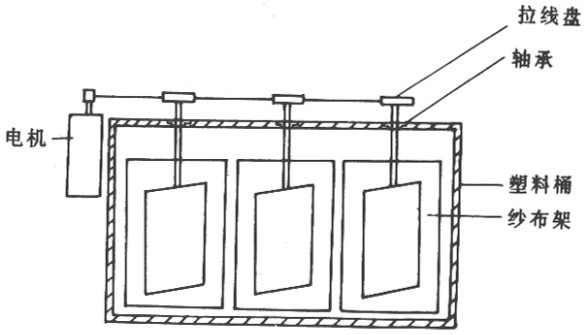

图 1　富集装置示意图

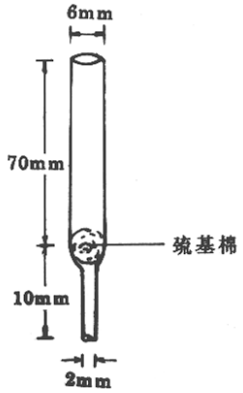

图 2　巯基棉管

3.6.2　巯基棉管(第二次富集用)吸附装置

3.6.2.1　巯基棉管：长 80mm、内径 4mm，上端平口下端稍拉细些的玻璃管，见图 2。内装巯基棉 0.04～0.05 g。

3.6.2.2　巯基棉管吸附装置：由 60 ml 分液漏斗和巯基棉管(3.6.2.1)连接组成，见图 3。

3.6.2.3　微型萃取管：用 10 ml 容量瓶从腰部下端熔断封闭，在其中间稍拉细些即成，见图 4。

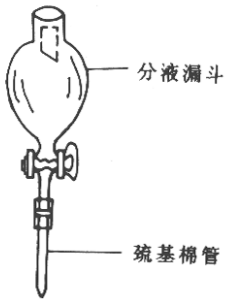

图 3　巯基棉管吸附装置

图 4　微型萃取管

3.6.2.4　玻璃器材及其它

a　60 ml 分液漏斗。

b　100 ml 刻度烧杯。

c　5 ml 医用玻璃注射器。

d　乳钵：直径 8 cm。

e. 采样桶：10 L 聚乙烯塑料桶。

f. 25 ml 具塞比色管。

g. 10 ml 具塞刻度离心管。

h. 2 ml 具塞玻璃试管。

i. 500 ml 烧杯。

4 样品

4.1 样品名称：地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水、沉积物和鱼及人发和人尿。

4.2 样品的采集和保存

4.2.1 水样：用聚乙烯塑料桶采集水样。每升水样加硫酸铜溶液(2.2.12)1 ml。水样用盐酸、盐酸溶液(2.2.10)和氢氧化钠溶液(2.2.11)调 pH＝3。水样需尽快预处理。水样于 4℃且 pH＝3 条件下可保存 12 h。

4.2.2 沉积物：按照沉积物采样技术规范进行。样品于避光处自然风干，过 80 目筛。样品采集后如不能及时处理，须将样品装入容器内冷藏保存。

4.2.3 鱼样：按生物样品采样技术规范进行。取鱼背部肌肉，用定性滤纸吸去鱼肉表层水分，称取样品和进行样品前处理。样品也可以放在冰箱中于－20℃冷冻保存。保存时间以不超过一个月为宜。

4.2.4 人发样：从枕部后发际采集头发 2～3 g(婴儿采集全发)，用中性洗涤剂洗干净，用蒸馏水洗涤 3 次。在室温下自然干燥后，剪碎至 1～2 mm 小段，装瓶于避光处贮存备用。

4.2.5 人尿样：尿样采集后加盐酸调 pH＜3，以 12 小时内分析为宜。

4.3 试样的预处理

4.3.1 水样预处理

4.3.1.1 巯基纱布富集：将水样倒入巯基纱布富集装置(3.6.1)的各容器中，巯基纱布浸在水样中。启动电机，以 10 rpm 速度富集 30 min。取下巯基纱布，并用少量蒸馏水冲洗。

4.3.1.2 洗脱：将上述巯基纱布(一般为 6 片)塞入 60 ml 分液漏斗中，加 15 ml 盐酸溶液(2.2.10)，浸泡约 5 min。打开活塞，收集洗脱液于 100 ml 烧杯中，用洗耳球吹净残存盐酸溶液。用盐酸溶液(2.2.10)和氢氧化钠溶液(2.2.11)调节洗脱液至 pH＝3。

4.3.1.3 巯基棉的第二次吸附：将上述洗脱液倾入巯基棉管吸附装置(3.6.2.2)里。打开分液漏斗活塞，调节流出液流速为 4～5 ml/min。流毕，用洗耳球吹出巯基棉上的残存溶液。

4.3.1.4 萃取：将巯基棉管置于微型萃取管(3.6.2.3)管口上。分二次加盐酸溶液(2.2.10)，每次 0.4 ml。将吸附到巯基棉上的甲基汞洗脱到微型萃取管中。用洗耳球吹出最后一滴洗脱液。然后向微型萃取管中准确加入 0.4 ml 苯。充分振荡萃取 5 min。静止分层后，用 5 ml 医用注射器向微型萃取管底部缓缓注入蒸馏水，使苯相上升至萃取管的细口部位。

4.3.3 沉积物试样预处理

4.3.3.1 浸提：取 2.0 g 样品放入 100 ml 刻度烧杯中。缓慢倒入盐酸溶液(2.2.10)。边加边搅拌至不产生气泡为止，加入体积约为 40～60 ml。再加 1 ml 硫酸铜溶液(2.2.12)，搅拌 2 min，静置提取 10 min 左右。倾入巯基纱布富集装置(3.6.1)的容器中，加 500 ml 蒸馏水。用盐酸溶液(2.2.11)和氢氧化钠溶液(2.2.10)调 pH＝3。以下操作按(4.3.1.1)步骤进行。

4.3.4 尿样预处理

4.3.4.1 浸提：取尿样 100 ml 于 500 ml 烧杯中，加 10 ml 盐酸和 1ml 硫酸铜溶液(2.2.12)搅拌均匀，静置 5 min。

4.3.4.2 富集：加蒸馏水 500 ml，用盐酸溶液(2.2.10)和氢氧化钠溶液(2.2.11)调 pH＝3，倒入巯基纱布富集装置(3.6.1)中，启动电机，富集 30 min。取下巯基纱布，并用少量蒸馏水冲洗。以下步骤按 4.3.1.2 进行。

4.3.5 鱼样预处理

4.3.5.1 浸提：称取 1.0～2.0 g 鱼肉，放入乳钵中，加 2 g 氯化钠进行研磨。加盐酸溶液(2.2.10)2.0 ml 继续研磨成糊状。倾入 25 ml 具塞比色管中。用 8.0 ml 盐酸分二次洗乳钵内壁，均倾入上述比色管中。振摇 10 min，放置 1 h。将提取液用滤纸(2.2.13)过滤到 10ml 具塞刻度离心管中。用滴管调整溶液液面至 5 ml 刻度处。

4.3.5.2 萃取：在上述离心管中加 2.0 ml 苯，振荡萃取 5 min。静止分层。

4.3.5.3 消除乳化：在萃取过程中，一般均出现程度不同的乳化。轻度乳化可采用离心办法破除乳化；对某些较严重的乳化现象，可采用离心、冷冻再离心的方法处理。

4.3.5.4 测定：抽取上述苯溶液，用于色谱分析。

4.3.6 人发样预处理

4.3.6.1 浸提：称取人发样 0.10～0.30 g，放入 25 ml 具塞比色管中，加 7.0 ml 盐酸溶液(2.2.10)充分振摇。浸提 4 h。然后将浸提液通过玻璃棉(2.2.13)过滤到 10 ml 具塞刻度离心管中，将液面刻度调至 5 ml 处。以下按 4.3.5.2 步骤进行。

5 测定条件

5.1 仪器调整

5.1.1 温度

5.1.1.1 汽化室温度：210℃

5.1.1.2 色谱柱温度：160℃

5.1.1.3 检测器温度：240℃（^{63}Ni 放射源）或 210℃（^{3}H 放射源）。

5.1.2 载气：60 ml/min，根据色谱柱阻力，调节柱前压。

5.1.3 记录仪：纸速 5 mm/min。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：外标法。

5.2.2 标准样品

5.2.2.1 标准样品制备：在线性范围内配制一系列氯化甲基汞标准溶液。

5.2.2.2 标准溶液的使用

a. 使用标准溶液测定时，进样后仅出苯峰和甲基汞峰，无其它干扰，由此可确定甲基汞峰的保留时间(t_R)，及检测器的线性范围。

b. 分析样品时，需使用标准样品多次重复校准，使用次数视仪器稳定性而定。一般每测定 30 个样品，需校准一次。

5.2.2.3 使用标准样品的条件

a. 标准样品进样体积应与被测试样进样体积相同，标准样品的响应值应与被测试样的响应值接近。

b. 仪器稳定性判断：使用同一个标准样品连续进样两次(平行测定)，若两峰峰高(或峰面积)相对偏差≤5%，即认为仪器处于稳定状态。

c. 标准样品与被测试样必须同时进行分析，各被测试样峰高(峰面积)与单个标准样品峰高(峰面积)直接比较，求得试样甲基汞浓度。

d. 在实际分析工作中，应采用氯化甲基汞标准水溶液(2.2.16.2)，按照试样预处理步骤(4.3)，进行基体加标回收率测定，以减少系统误差。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准：

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

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 的峰高(mm)或峰面积(cm^2)；

A_E——标准试样中组分 i 的峰高(mm)或峰面积(cm^2)。

5.3 试验

5.3.1 进样

5.3.1.1 进样方式：使用微量进样器(3.1.2)进样。

5.3.1.2 进样量：5 μl。微量进样器用苯清洗数次后，再用待分析的试样萃取液(苯相)冲洗 2 次。然后缓慢抽取萃取液至针筒中，排除气泡及多余萃取液，保留 5 μl 体积(或所需体积)，将注射器中样品快速注入色谱仪中。随后，立即拔出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图(见图 5)

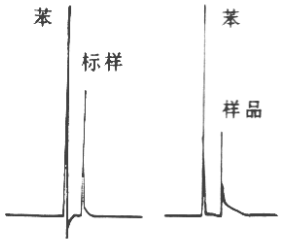

图 5

图 5 氯化甲基汞色谱图

固定液：5%DEGS；柱温度：160℃；检测器温度：220℃；载气流速：60ml/min

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 出峰次序：溶剂苯峰、氯化甲基汞峰。

5.4.2.2 根据标准色谱图给出的甲基汞峰保留值(t_R)确定待测试样中甲基汞组分。

5.4.2.3 为检验可能存在的干扰峰，也可用极性不同的另一根色谱柱进行分析。

5.4.2.4 可用硫酸银溶液(2.2.17)与萃取液苯一起振荡，以萃取液中甲基汞峰消失来定性。

5.4.3 色谱峰的测量

5.4.3.1 通过色谱峰两侧的拐点所作的切线与基线相交，两点间的线段叫色谱峰宽度(峰宽)。从峰高最大值对时间轴作垂线，对应的时间即为保留时间。色谱峰的最高点与基线间的距离为峰高。

5.4.3.2 积分仪自动给出峰面积。

5.4.4 计算：

$$C=\frac{m\cdot H_1\cdot V_1}{H_2\cdot V_2\cdot V_3(W)\cdot K} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：C——试样中甲基汞浓度(水和尿为 μg/L，沉积物，鱼和人发为 mg/kg)；

m——标准样品甲基汞的质量 ng；

H_1——样品峰高 mm 或峰面积 mm^2；

V_1——萃取液总体积 μl；

H_2——标准样品峰高 mm 或峰面积 mm^2；

V_2——萃取液进样体积，μl；

V_3(或 W)——样品总体积(ml)或质量(g)；

K——巯基纱布(或巯基棉)的回收率。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图甲基汞的保留时间(t_R)确定被测试样中的甲基汞组分。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法

根据计算公式计算出甲基汞的含量,结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度及准确度

由六个实验室分析统一样品,其精密度和准确度列于表 1。

表 1 精密度及准确度

样品		样品浓度	精密度		准确度
			标准偏差		加标回收率平均值(%)
			重现性	再现性	
水	A	0.94×10^{-3} μg/L	5.18×10^{-2}	5.35×10^{-2}	90.0%
	B	4.74×10^{-3} μg/L	1.23×10^{-2}	1.36×10^{-2}	
沉积物	A	0.147 μg/kg	5.39×10^{-3}	5.69×10^{-3}	87.8%
	B	0.236 μg/kg	5.20×10^{-3}	5.20×10^{-3}	
鱼	A	0.153 mg/kg	3.42×10^{-3}	6.02×10^{-3}	104.5%
	B	0.243 mg/kg	5.01×10^{-3}	1.29×10^{-3}	
人发	A	1.75 mg/kg	4.74×10^{-2}	4.77×10^{-2}	94.4%
	B	8.07 mg/kg	0.22	0.27	
尿		0.59 μg/L	1.29×10^{-2}	1.36×10^{-2}	94.8%

6.2.3 检测限

检测限:当气相色谱仪设在灵敏度最大时,以噪音的 2 倍作为仪器对甲基汞的检测限。本方法要求仪器的灵敏度不低于 10^{-12} g。

附录 A(标准的附录)

巯基纱布或巯基棉回收率的测定

取氯化甲基汞标准水溶液(2.2.16.2)1.0 ml,加入 1L 蒸馏水(2.2.9)中,以下巯基纱布按 4.3.1.1 步骤,巯基棉按 4.3.1.2 步骤分别处理,分别与 1.0 ml 氯化甲基汞标准水溶液的苯萃取液比较,计算巯基纱布或巯基棉的回收率。回收率不低于 80%,方可使用。

附录 B(标准的附录)

二氯化汞柱处理液的使用

当色谱峰出现拖尾及甲基汞组分的保留时间出现较大变化时,考虑与色谱柱效能下降有关。遇此情况,注 10 μl 二氯化汞苯溶液(2.2.18)2 h 后,可继续测定。也可在完成当天测定后,注入 100 μl 柱处理液,保持柱温过夜,次日柱效可恢复正常。

附加说明:

本标准由国家环保局科技标准司提出。

本标准由黑龙江省环境保护科学研究所、松辽流域水环境监测中心和白求恩医科大学负责起草。

本标准主要起草人:翟平阳、刘永懋、李青山、关铭、宿华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。