

DB61

陕 西 省 地 方 标 准

DB 61/ T 562—2013

水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光联用法

2013-01-07 发布

2013-03-01 实施

陕西省质量技术监督局 发布

前 言

本标准由陕西省环境监测中心站提出。

本标准由陕西省环境保护厅提出归口。

本标准起草单位：陕西省环境监测中心站。

本标准主要起草人：李合义、黄国全、许锋、吴卫东、刘敏。

本标准由陕西省环境监测中心站负责解释。

本标准为首次发布。

水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光联用法

1 范围

本标准规定了水中烷基汞(甲基汞、乙基汞)的液相色谱—原子荧光联用法的方法原理、分析步骤、结果计算等要求。

本标准适用于饮用水源地地表水、地下水中烷基汞(甲基汞、乙基汞)的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

样品中的烷基汞(甲基汞、乙基汞)通过固相萃取富集,经液相色谱分离,混合氧化剂将其转化为无机汞,用原子荧光仪测定,外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682-2008 中规定的一级水。

4.2 乙腈:液相色谱纯。

4.3 甲醇:液相色谱纯。

4.4 盐酸: $\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

4.5 硫脲。

4.6 二乙基二硫代氨基甲酸钠。

4.7 乙酸铵。

4.8 L-半胱氨酸:生物纯。

4.9 氢氧化钾。

4.10 过硫酸钾。

4.11 硼氢化钾。

4.12 洗脱液(5.0%硫脲-0.5%盐酸-1.0%乙腈)

称取5.0 g硫脲(4.5),适量水溶解,移取0.5 mL盐酸(4.4)和1.0 mL乙腈(4.2)于上述溶液中,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

4.13 改性液

称取0.05 g二乙基二硫代氨基甲酸钠(4.6), 适量水溶解, 移入100 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

4.14 流动相(50 mmol/L 乙酸铵-10 mmol/L L-半胱氨酸-5%乙腈)

称取4.6250 g乙酸铵(4.7), 1.2116 gL-半胱氨酸(4.8), 用适量水溶解, 加入50 mL乙腈(4.2)于上述溶液中, 混匀, 移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。经微孔滤膜(4.23)过滤后, 于超声波清洗仪中超声20 min, 除去气泡, 备用。

4.15 氧化剂(0.5%氢氧化钾-1.0%过硫酸钾)

称取5.0 g氢氧化钾(4.9)溶解于适量水中, 再称取10.0 g过硫酸钾(4.10)溶解于上述氢氧化钾溶液中, 移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

4.16 还原剂(0.5%氢氧化钾-1.5%硼氢化钾)

称取5.0 g氢氧化钾(4.9)溶解于适量水中, 再称取15.0 g硼氢化钾(4.11)溶解于上述氢氧化钾溶液中, 移入1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

4.17 载流液(7%盐酸): 量取70.0 mL盐酸(4.4)于1000 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

4.18 10%(V/V) 甲醇溶液。

4.19 标准贮备液:

甲基汞, $\rho=86.2 \mu\text{g/g}$, 甲醇溶剂;

乙基汞, $\rho=64.7 \mu\text{g/g}$, 甲醇溶剂。

4.20 标准中间液: 甲基汞, $\rho=680 \mu\text{g/L}$; 乙基汞, $\rho=510 \mu\text{g/L}$ 。

移取甲基汞标准贮备液1.00 mL于100 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度; 移取乙基汞标准贮备液1.00 mL于100 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度。在2 °C~5 °C保存1个月。

4.21 混合标准使用液: 甲基汞, $\rho=68 \mu\text{g/L}$; 乙基汞, $\rho=51 \mu\text{g/L}$ 。

分别移取甲基汞和乙基汞标准中间液(4.20)10.00 mL至100 mL容量瓶, 用水稀释至刻度, 临用前配制。

4.22 载气和屏蔽气: 氩气, 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.23 微孔滤膜: 0.45 μm , 水系。

4.24 固相萃取小柱: C_{18} , 6 mL, 500 mg, 或性能相当者。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-原子荧光联用仪。

5.2 超声波清洗仪。

5.3 固相萃取装置。

6 样品

6.1 样品测定范围

当取样体积为500 mL时,甲基汞的检出限为0.56 ng/L,测定下限为2.24 ng/L,测定上限为54.4 ng/L;乙基汞的检出限为0.85 ng/L,测定下限为3.40 ng/L,测定上限为40.8 ng/L。

6.2 样品采集与贮存

样品采集在棕色玻璃瓶中,采样前用待测水样将样品瓶清洗2次~3次,采集的水样应充满样品瓶并加盖密封,及时分析。如需保存,应用盐酸酸化至pH=3,在2℃~5℃条件下可保存12 h。

7 分析步骤

7.1 样品预处理

7.1.1 固相萃取小柱的活化:先用5 mL的洗脱液(4.12)和5 mL的水预洗小柱,使溶剂流净。接着用2 mL改性液(4.13)活化小柱,再用4 mL水活化小柱,流速控制在1 mL/min,整个活化过程应保持柱体润湿。

7.1.2 样品的富集:取500 mL样品(富集所用样品体积根据水质情况可适当增减)以5 mL/min的流速流过已活化好的小柱(7.1.1),弃去流出液。

7.1.3 洗脱:准确移取2 mL洗脱液(4.12)以1 mL/min的流速过富集后的固相萃取小柱,抽干小柱,收集洗脱液,上机测定。

7.2 仪器条件

7.2.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱: C_{18} 柱, 150 mm×4.6 mm (i.d), 5 μ m;
- b) 流动相: 50 mmol/L 乙酸铵-10 mmol/L L-半胱氨酸-5%乙腈(4.14);
- c) 流速: 1 mL/min;
- d) 进样体积: 100 μ L。

7.2.2 氧化过程

在紫外灯的照射下,甲基汞和乙基汞分别与氧化剂(4.15)混合,转化为无机汞。

7.2.3 原子荧光条件

- a) 总电流: 30 mA;
- b) 负高压: 280 V;
- c) 载气(4.22)流速: 300 mL/min;
- d) 屏蔽气(4.22)流速: 600 mL/min;
- e) 还原剂: 0.5%氢氧化钾-1.5%硼氢化钾(4.16);
- f) 载流液(4.17)。

7.3 标准曲线的绘制

分别准确移取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL和20.00 mL混合标准使用液(4.21)置于6个100 mL容量瓶中,用水定容,摇匀,配制成甲基汞浓度分别为0.00 μ g/L、0.68 μ g/L、1.36 μ g/L、2.72 μ g/L、5.44 μ g/L、13.60 μ g/L,乙基汞浓度分别为0.00 μ g/L、0.51 μ g/L、1.02 μ g/L、2.04 μ g/L、

4.08 μg/L、10.20 μg/L的混合标准溶液,按7.2的仪器条件上机测定,以峰面积为纵坐标,浓度(μg/L)为横坐标绘制标准曲线。

7.4 样品分析

经预处理的样品按7.2的仪器条件上机测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积。

7.5 空白试验

用水代替样品,按与样品分析相同步骤(7.4)测定。

8 结果计算

8.1 定性分析

以保留时间定性,待测样品中烷基汞的色谱峰的保留时间与标准溶液的保留时间相比变化范围在±5%之内。

8.2 定量分析

样品中甲基汞、乙基汞的含量分别按下式计算,烷基汞含量为甲基汞和乙基汞含量之和。

$$C = \frac{y-b}{a \times D} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C ——样品中甲基汞或乙基汞的含量,单位为微克每升(μg/L);

y ——样品中甲基汞或乙基汞的峰面积;

a ——标准曲线斜率;

b ——标准曲线截距;

D ——样品的浓缩倍数。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对浓度为8.00 ng/L和20.0 ng/L的样品进行了精密度测定,结果见表1。

表1 表精密度测定结果

项目	浓度/(ng/L)	实验室内标准偏差/%	实验室间相对标准偏差/%
甲基汞	8.00	5.5~8.6	9.1
	20.0	3.0~11.3	1.7
乙基汞	8.00	4.8~8.4	14.7
	20.0	3.3~7.8	7.9

9.2 准确度

6家实验室进行加标回收测定，加标量分别为4.00 ng 和10.0 ng ，结果见表2。

表2 表加标回收率测定结果

项目	加标量/ng	回收率/%
甲基汞	4.00	77.2~100.6
	10.0	76.2~102.6
乙基汞	4.00	62.6~86.0
	10.0	60.8~96.5

10 注意事项

10.1 使用的玻璃器皿需用 5%盐酸浸泡 24 h 以上。

10.2 测试结束后，用超声波脱气之后的超纯水清洗柱子 30 min 以上，如果仪器长时间不用，还需再用甲醇溶液（4.18）清洗 30 min 以上。