

DB35

福建省地方标准

DB35/T 895-2009

环境样品中甲基汞、乙基汞及无机汞高效 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法 (HPLC-ICP-MS) 测定

2009-03-11 发布

2009-04-01 实施

福建省质量技术监督局 发布

前 言

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由福建省质量技术监督局提出并归口。

本标准由福建省质量技术监督局批准。

本标准起草单位：福建省中心检验所。

本标准主要起草人：黄红霞、郑小严、王征、林钦、邱秀玉、游飞明

本标准系首次发布。

环境样品中甲基汞、乙基汞及无机汞高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法（HPLC-ICP-MS）测定

1 范围

本标准规定了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法（HPLC-ICP-MS）测定环境样品中甲基汞、乙基汞、无机汞含量的方法。

本标准适用于地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水、藻类、鱼体中甲基汞、乙基汞及无机汞含量的测定。

本标准方法对地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水样品中三种形态的汞方法检测限（ $\mu\text{g/L}$ ）分别为：甲基汞 0.05；乙基汞 0.1；无机汞 0.1。在试样取样量为 2.0g，定容体积为 50mL 时，本标准方法对藻类及鱼体样品中三种形态的汞方法检测限（ mg/kg ）分别为：甲基汞 0.03；乙基汞 0.05；无机汞 0.05。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修改版均不适用于本标准；然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 5750.2-2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存

3 原理

试样处理后，待测液经高效液相色谱将三种形态的汞分离，再逐一进入电感耦合等离子体质谱仪，在等离子体的高温作用下，经去溶剂化、原子化、离子化进入检测器，其元素信号强度 CPS（Count Per Second）值与样品中被测物的浓度成正比，通过 CPS 值测定试样中三种形态汞的含量。

4 试剂

4.1 所用的玻璃器皿均需用 20%硝酸浸泡 12 小时以上，用水反复冲洗干净。所有试验用水均为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 2-巯基乙醇：分析纯。

4.3 盐酸：优级纯。

4.4 氨水：优级纯。

4.5 甲醇：色谱纯。

4.6 乙酸铵：分析纯。

4.7 盐酸溶液（体积百分比 10%）：取 10mL 盐酸（4.3），用水稀释到 100mL。

4.8 氨水溶液（体积百分比 10%）：取 10mL 氨水（4.4），用水稀释到 100mL。

4.9 盐酸溶液（体积百分比 2%）：取 2mL 盐酸（4.3），用水稀释到 100mL。

4.10 巯基乙醇溶液（体积百分比 10%）：取 10mL 巯基乙醇（4.2），用水稀释到 100mL。

4.11 氯化甲基汞：纯度大于 98.5%。

4.12 氯化乙基汞：纯度大于 98.0%。

4.13 无机汞（ Hg^{2+} ）标准溶液（1000mg/L）：选用相应浓度的有证标准溶液。

4.14 甲基汞、乙基汞的混合标准储备液（100mg/L）：准确称取 100.0mg 甲基汞、乙基汞标准品，用盐酸溶液（4.9）溶解后定容到 1000mL，配制成 100mg/L 的标准储备液，在 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 避光保存，保质期为 3 个月。

4.15 三种形态的汞混合标准使用液 (0.1mg/L)：吸取甲基汞、乙基汞的标准储备液 (4.14) 1.0mL，无机汞(Hg²⁺)标准溶液 (4.13) 0.1 mL，用水定容到 1000mL用水，配制成 0.1mg/L的标准使用液，现配现用。

4.16 质谱调谐液：推荐选用 Li、Y、Ce、Tl、Co 为质谱调谐液，混合溶液 Li、Y、Ce、Tl、Co 的浓度为 10ng/mL，介质为 2%的硝酸。

4.17 流动相配制：称取乙酸铵 (4.6) 2.31g 于 500mL 容量瓶中，分别加入 25mL 甲醇 (4.5)，0.5mL 2-巯基乙醇 (4.2)，再用水稀释到 500mL。用 10%氨水溶液 (4.8) 调节 pH 到 6.8。

4.18 三种形态的汞的混合标准工作溶液：吸取 0，0.20，0.50，5.00，10.0，50.0mL 三种形态的汞标准使用液 (4.15)，分别置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。根据待测形态汞元素的实际含量，可在 0.0002 mg/L ~0.050 mg/L 范围内选取合适的工作曲线范围。

5 仪器与设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪。

5.2 高效液相色谱仪。

5.3 绞肉机：应确保不带来汞污染。

5.4 离心机：转速不低于 4000 r/min。

5.5 冷冻干燥机。

5.6 超声振荡器：频率 40kHz，功率 600W。

5.7 分析天平 (感量 0.0001g 和 0.1g)。

6 取样及试样制备

6.1 水样取样和制备按 GB/T 5750.2-2006 规定执行。

6.2 抽取鱼肉样品可食部分制备，用绞肉机绞碎，充分均匀，密封，作为试样，标明标记。

6.3 抽取藻类样品可食部分，沥干，切碎，混匀，密封，作为试样，标明标记。

7 分析步骤

7.1 试样预处理

水样的处理：取水样约 20mL 以 3000r/min~4000r/min 离心 5min，取上清液用 0.45μm 醋酸纤维滤膜过滤，再取 5.00mL 预滤液用盐酸溶液 (4.9) 或氨水溶液 (4.8) 调节 pH 到 6.8，加水定容到 10.00mL，同时做空白试验。

藻类试样预处理：称取试样 1.00g~2.00 g 放入 50mL 塑料离心管，在冷冻干燥机上冻干试样后，再缓慢加入盐酸溶液 (4.7) 19mL，边加边搅拌至不产生气泡为止，再加入 1.00mL 巯基乙醇溶液 (4.10)，搅拌 2min，超声振荡提取 1.0 小时，再以 3000r/min~4000r/min 离心分离 5min，取上层澄清溶液 5.00mL 到 50mL 的聚乙烯瓶中，用 10%的氨水溶液 (4.8) 调节 pH 到 6.8，最后加水定容到 50mL。进样前用 0.45μm 醋酸纤维滤膜过滤，同时做空白试验。

鱼样预处理：称取试样 1.00g~2.00 g 样品放入 50mL 塑料离心管，在冷冻干燥机上冻干试样后，再缓慢加入盐酸溶液 (4.7) 18mL，边加边搅拌至不产生气泡为止，再加入 2.00mL 巯基乙醇溶液 (4.10)，搅拌 2min，超声振荡提取 1.0 小时，再以 3000 r/min~4000r/min 离心分离 5min，取上层澄清溶液 5.00mL 到 50mL 的聚乙烯瓶中，用 10%的氨水溶液 (4.8) 调节 pH 到 6.8，最后加水定容到 50mL。进样前用 0.45μm 醋酸纤维滤膜过滤，同时做空白试验。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱条件

a) 色谱柱：C₁₈ (含碳量大于17%) 5μm，2.1×50mm (内径) 或相当者。

b) 流动相：见 (4.17)。

c) 流速：0.3mL/min。

d) 进样量：50μL。

e) 柱温：30℃。

7.2.2 电感耦合等离子体质谱条件

以10 $\mu\text{g/L}$ 的Li、Y、Ce、Tl质谱调谐液(4.16)对仪器条件进行优化,工作条件及参数见表1。检测的质量数为 ^{202}Hg

7.2.3 定量测定

将三种形态的汞的混合标准工作溶液(4.18)分别进样,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,用标准工作曲线对试样进行定量,试样溶液中甲基汞、乙基汞、无机汞的响应值均应在仪器测定的线性范围内。在上述仪器条件下,甲基汞、乙基汞、无机汞标准物质液总离子流图见图A.1。

表1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)的参考工作条件及参数

参数	数值	参数	数值
RF 功率	1480 w	蠕动泵转速	0.2 r/min
采样深度	7.0 mm	辅助气流速	0.40 L/min
载气流速	0.60 L/min		

(本方法条件为参考条件,可根据不同仪器、色谱柱进行调整,但甲基汞、乙基汞、无机汞色谱峰应能有效分离,分离度 $R \geq 1.0$)

8 结果计算

水样中三种形态汞含量按式(1)进行计算:

$$X_i = C_i \times \frac{10}{5} \times \frac{1}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中某种形态汞浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_i ——由工作曲线算出的试样溶液中某种形态汞的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

藻类和鱼肉样品按式(2)进行计算:

$$X_j = C_j \times \frac{V}{m} \times \frac{20}{5} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_j ——试样中某种形态汞浓度,单位为毫克每千克(mg/kg);

C_j ——由工作曲线算出的试样溶液中某种形态汞的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——萃取液定容的体积,单位为毫升(mL);

m ——样品的质量,单位为克(g)。

计算结果保留2位有效数字。

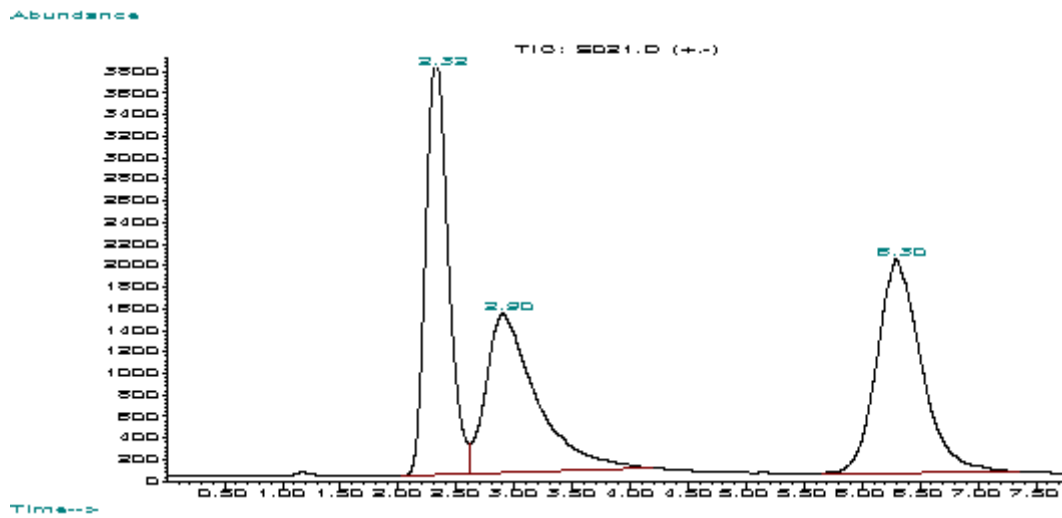
9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值,某种形态汞含量在0.0002 mg/kg ~0.01mg/kg(或mg/L)范围,不得超过算术平均值的20%;某种形态汞含量在0.01mg/kg ~1.00mg/kg(或mg/L)范围,不得超过算术平均值的15%。

附录 A

(规范性附录)
标准物质总离子流图

甲基汞、乙基汞、无机汞(Hg^{2+})标准物质总离子流图, 见图A.1



- 1——甲基汞, 2.32min;
2——无机汞, 2.90min;
3——乙基汞, 6.30min。

表 A.1 甲基汞、乙基汞、无机汞标准物质总离子流色谱图

福建省地方标准
环境样品中甲基汞、乙基汞
及无机汞高效液相色谱-电
感耦合等离子体质谱法
(HPLC-ICP-MS)测定

DB35/T 895-2009

*

2009年3月第一版 2009年4月第一次印刷