



T/CAIA

团体标准

T/CAIA/SHO21—2024/T/CSTM 01095 —2024(IDT)

水质 烷基汞、无机二价汞的测定
在线固相萃取-液相色谱-电感耦合
等离子体质谱法

Water quality—Determination of alkylmercury and inorganic
divalent mercury-Online solid phase extraction-liquid
chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

2024-01-05 发布

2024-04-05 实施

中国分析测试协会
中关村材料试验技术联盟

发布

前 言

本文件参照 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》，GB/T 20001.4-2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规则起草。

T/CSTM 01095—2024 与 T/CAIA/SH021—2023 一致程度为等同 (IDT)。

本文件由中国材料与试验标准化委员会科学试验标准化领域委员会 (CSTM/FC98) 和中国分析测试协会共同提出。

本文件由中国材料与试验标准化委员会科学试验领域创新方法标准化技术委员会 (CSTM/FC98/TC02) 和中国分析测试协会共同归口。

引 言

本文件的发布机构提醒注意，声明符合本文件时，可能涉及到在线富集测定超痕量甲基汞和/或二价汞的方法和装置（ZL202010120524.X）相关专利的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

专利申请人中国科学院生态环境研究中心对该专利进行了披露并作了必要专利实施许可声明，同意在公平、合理、无歧视的基础上，免费许可任何组织或者个人在实施该 CSTM 标准时实施专利，相关专利信息可以通过以下方式获得：

专利号：ZL202010120524.X

专利持有人姓名：中国科学院生态环境研究中心

地址：北京市海淀区双清路 18 号

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

水质 烷基汞、无机二价汞的测定

在线固相萃取-液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

重要提示：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了使用在线固相萃取-液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定环境水样中烷基汞（甲基汞、乙基汞）、无机二价汞的方法。

本文件适用于环境水样中浓度范围为 0.5 ng/L~100 ng/L 的烷基汞（甲基汞、乙基汞）、无机二价汞的测定。

本文件规定的范围是经过实验室间共同试验验证过的，实验室可通过改变样品体积扩大测定范围。一旦扩展了测定范围，实验室应采用试验手段加以确认。

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—2008 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 地下水环境监测技术规范

HJ 442 近岸海域环境检测规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

固相萃取 solid phase extraction

SPE

一种基于液-固相色谱理论的样品富集、分离、净化的前处理方法。

3.2

在线固相萃取 online solid phase extraction

OLSPE

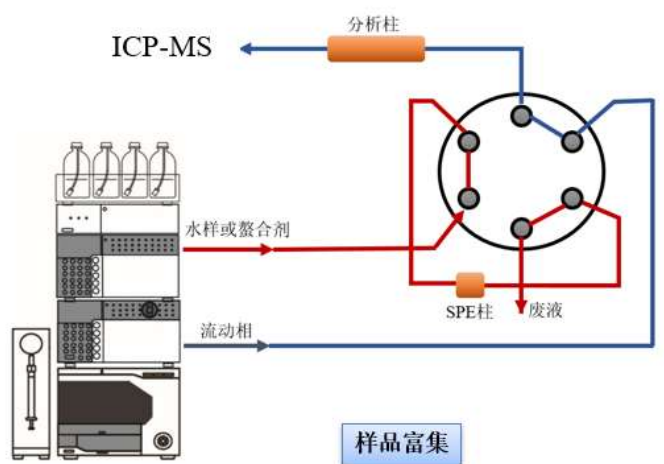
一种SPE的全自动在线实现方式。

4 原理

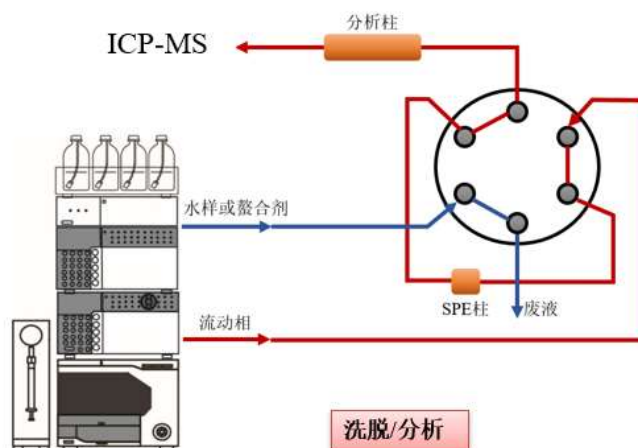
样品经过滤后，使用在线固相萃取-液相色谱-电感耦合等离子体质谱分析系统进行汞形态的分析测定。在第一维固相萃取柱上进行样品的在线富集与初步分离净化，然后通过六通阀切换，在第二维色谱柱上进行样品的进一步分离，净化后的各组分直接导入电感耦合等离子体质谱仪进行汞形态的检测。根据保留时间定性，外标法定量。

在样品富集阶段，使用汞富集试剂修饰SPE柱。当六通阀处于图1a)所示位置时，样品溶液流经SPE柱，汞通过与富集试剂生成络合物保留在SPE柱上。

在样品洗脱分析阶段，六通阀的位置切换至图1b)所示位置。此时，SPE柱通过六通阀与C18分析柱串联在一起。使用分析流动相将不同形态的汞从SPE柱中洗脱下来，进入到C18分析柱中并被保留。各种形态的汞在色谱柱中依据其与C18填料作用的强弱，依次流出并进入到ICP-MS中，实现不同汞形态的分离与检测。



a) 第一步：环境水样富集



b) 第二步：样品洗脱、分析测定

图 1 SPE-LC-ICP-MS 测定环境水样中汞形态工作原理示意图

5 试剂或材料

5.1 除非另有说明，在分析时仅使用符合国家标准和分析纯试剂，实验室用水应符合GB/T 6682-2008中超纯水（电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）的规定。

5.2 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.3 甲醇（ CH_3OH ），色谱纯。

5.4 2-巯基乙醇（ $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）。

5.5 双硫脲（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSN}=\text{NC}_6\text{H}_5$ ）。

5.6 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.7 甲酸（ HCOOH ）。

5.8 甲基汞标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

购买市售甲醇体系的有证标准溶液，冷藏、避光、密封保存。

5.9 乙基汞标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}^+) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

购买市售甲醇体系的有证标准溶液，冷藏、避光、密封保存。

5.10 无机二价汞标准溶液： $\rho(\text{Hg}^{2+}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

购买市售的有证标准溶液，冷藏、避光、密封保存。

5.11 2-巯基乙醇，10 mL/L。

取 10 mL 2-巯基乙醇（5.4），溶于 990 mL 水中，混匀，储存于具螺口的玻璃试剂瓶中。

5.12 混合标准中间液 I： $\rho = 1 \text{ mg/L}$ 。

准确吸取混合标准 5.8, 5.9, 5.10 各 100 μL 于 100 mL 试剂瓶中，然后加入 99.7 mL 超纯水，混匀。

5.13 混合标准中间液 II： $\rho = 1 \mu\text{g/L}$ 。

准确吸取混合标准中间液（5.12）100 μL 于 100 mL 试剂瓶中，然后加入 99.9 mL 超纯水，混匀。

5.14 混合标准系列溶液：准确吸取混合标准中间液（5.13），用超纯水逐级稀释成浓度为 0.0 ng/L、0.2 ng/L、0.5 ng/L、2 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、200 ng/L 的浓度系列标准溶液。

5.15 汞富集试剂，2.5 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确称取双硫脲（5.5）10 mg，溶于 1 mL 氨水溶液中，然后加入 80 μL 甲酸，使用超纯水将溶液稀释至 4 L。

6 仪器设备

6.1 试验所用的容量器具、测量仪器经过计量检定机构的检定合格，并在有效期内。

6.2 在线固相萃取-液相色谱-电感耦合等离子体质谱分析系统（OLSPE-LC-ICP-MS）

6.2.1 OLSPE-LC-ICP-MS系统

在线固相萃取-液相色谱富集、分离净化、ICP-MS分析系统配置图见图2。系统配有高压六通阀和大体积自动进样器，前端使用了一套二维柱切换系统，并使用大体积自动进样器载入一定量样品，样品经过第一维SPE柱进行富集和净化；通过阀切换，使用流动相把待测组分从第一维的SPE柱里洗脱出来并进入第二维液相的分析柱中进行进一步的分离，最后进入到ICP-MS进行定量分析。

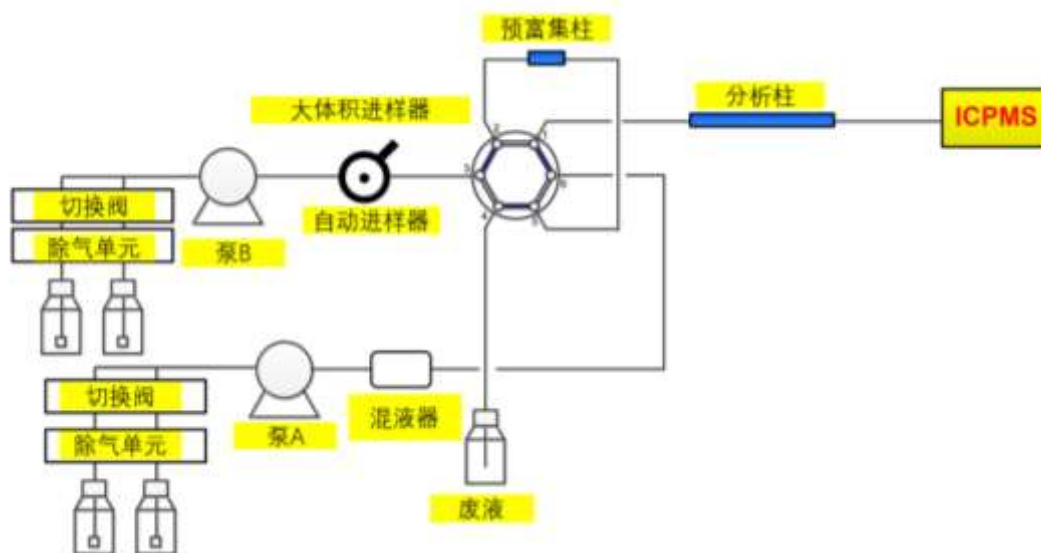


图2 OLSPE-LC-ICP-MS系统配置图

6.2.2 ICP-MS 灵敏度

应满足如下要求：

- Be ≥ 5 Mcps/(mg L⁻¹)；
- In ≥ 30 Mcps/(mg L⁻¹)；
- Bi ≥ 20 Mcps/(mg L⁻¹)；
- 短期稳定性 $\leq 3.0\%$ 。

6.3 水系针筒过滤器

体积10 mL，滤膜孔径为0.22 μm 。

6.4 分析天平，感量 0.00001 g。

6.5 移液器

取样体积分别为 100 μL ，1 mL，5 mL。

7 样品

按 HJ/T 91、HJ/T 164 和 HJ 442 的相关规定采集样品。在采样过程中，注意防止样品污染。将样品在 4℃ 以下避光冷藏保存，避免存放在高汞环境中或与高汞浓度样品一起保存导致污染。

8 试验步骤

8.1 试液制备

环境待测水样使用水系针筒过滤器（6.3）进行过滤。

对于高浓度样品，可将样品按一定比例稀释后再进行测定。

8.2 推荐的仪器条件

推荐的仪器条件如下：

- a) OLSPE 柱：C18 柱，柱长 10 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm ，或性能相当者；
- b) 分析色谱柱：C18 柱，柱长 50 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm ，或性能相当者；
- c) 柱温（富集柱和分析柱）：40℃；
- d) OLSPE-LC 流动相组成、梯度洗脱、阀切换参考条件、流动相流速见表 1；
- e) 洗针液：1% (v/v) 的 2-巯基乙醇；
- f) 进样量：5 mL；
- g) 环境温度：18℃ ~ 30℃；
- h) ICP-MS 根据 JJF 1159 的要求进行仪器性能优化。

表 1 液相色谱洗脱条件

时间/min	前处理流动相			分析流动相			六通阀位置
	汞富集试剂 (v/v%)	超纯水 (v/v%)	流速 (mL/min)	2-巯基乙醇, 10 mL/L (v/v%)	甲醇 (v/v%)	流速 (mL/min)	
初始状态	100	0	5	100	0	1	1-6
0.01	100	0	5	100	0	1	1-6
1.00	100	0	5	100	0	1	1-6
1.01	进样						
1.30	100	0	5	100	0	1	1-6
1.31	0	100	5	100	0	1	1-6
3.59	0	100	5	100	0	1	1-6

4.00	0	100	0	100	0	1	1-6
4.01	六通阀切换, 触发 ICP-MS 测量						
4.01				100	0	1	1-2
10.00				100	0	1.3	1-2
10.01				90	10	1.8	1-2
16.50				90	10	1.8	1-2

8.3 校准曲线的绘制

8.3.1 校准溶液的配制

准确吸取混合标准中间液 II ($\rho=1\mu\text{g/L}$), 用超纯水逐级稀释成浓度为 0.0 ng/L、0.2 ng/L、0.5 ng/L、2 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、200 ng/L 的浓度系列标准溶液, 装入进样瓶中, 现用现配。

8.3.2 校准曲线的建立

将甲基汞、乙基汞、无机二价汞混合标准系列溶液注入分析系统, 测定相应色谱峰。以系列标准溶液的浓度为横坐标, 以峰面积为纵坐标, 得到校准曲线回归方程, 汞混合标准溶液的液相色谱图, 见附录 A。

8.4 试样溶液的测定

将待测试液 (见 8.1) 进样测定, 得到甲基汞、乙基汞、无机二价汞色谱峰面积。根据校准曲线回归方程, 计算试液中甲基汞、乙基汞、无机二价汞的质量浓度。

8.5 空白试验

按照与试样溶液测定 (8.4) 相同的操作步骤和仪器条件进行实验室空白试样的测定。

9 试验数据处理

试样中甲基汞、乙基汞、无机二价汞的含量按公式 (1) 计算:

$$\rho = \rho_c \times D \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ρ ——试样中甲基汞或乙基汞或无机二价汞含量, 单位为 ng/L;

ρ_c ——由校准曲线得到的试液浓度, 单位为 ng/L;

D ——稀释倍数, 如未稀释, 则其值为 1;

当试验结果小于 1.00 ng/L 时, 保留小数点后两位; 当试验结果大于 1.00 ng/L 时, 保留三位有效数字。

10 精密度

本文件的精密度已通过试验验证，精密度数据见附录B。

甲基汞、乙基汞及无机二价汞含量与试验结果的重复性限 (r) 和再现性限 (R) 间关系，见表2。

表2 试验数据精密度统计结果

序号	形态	浓度范围 (ng/L)	重复性限 r	再现性限 R
1	甲基汞	0.5~100	$\lg r = -1.7034 + 0.8907 \lg m$	$\lg R = -0.6275 + 0.9126 \lg m$
2	乙基汞	0.5~100	$\lg r = -0.8748 + 0.8436 \lg m$	$\lg R = -0.4778 + 0.8540 \lg m$
3	二价汞	0.5~100	$\lg r = -0.8020 + 0.8040 \lg m$	$\lg R = -0.4485 + 0.8454 \lg m$

注: m 为测量结果的平均值。

在重复性条件下，获得的两次独立测量结果的绝对差值不大于重复性限 r ，以大于重复性限 r 的情况不超过5%为前提。

在再现性条件下，获得的两次独立测量结果的绝对差值不大于再现性限 R ，以大于再现性限 R 的情况不超过5%为前提。

11 质量控制

每10个样品应至少做一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

每次分析样品前均应建立校准曲线，其相关系数 > 0.99。分析过程中，应用质控样品确认校准曲线的有效性。

在样品测定过程中，每隔一段时间应注入校准溶液或质控样品进行检查，如测定值与标准值的差值超过标准值的 $\pm 10\%$ ，应重新绘制校准曲线。校准溶液或质控样品的浓度以限量值或被测物接近的浓度为宜。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
- b) 引用文件编号；
- c) 结果及其表示；
- d) 测定中发现的异常现象；
- e) 对结果可能已产生影响的本文件中未作规定的各种操作或任意的操作。

13 检出限和定量限

当进样体积为5 mL时，本方法对环境水样中甲基汞、乙基汞及无机二价汞的检出限分别为0.069 ng/L、0.058 ng/L、0.15 ng/L，定量限分别为0.22 ng/L、0.18 ng/L、0.47 ng/L。

附录A

(资料性)

甲基汞、乙基汞、无机二价汞混合标准溶液的液相色谱图

汞混合标准溶液的液相色谱图见图 A.1。

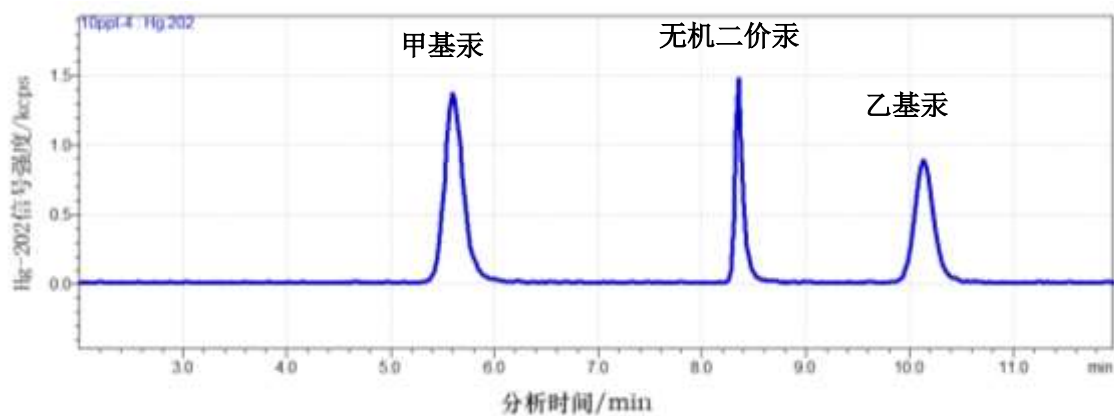


图 A.1 混合汞标准溶液的液相色谱图 (2~12 min)

附录 B
(资料性)
精密度数据

本文件的精密度参考 GB/T 14204-93 和 HJ 977-2018 的精密度，并结合 8 组实验的验证结果给出，精密度的数据列于表 B.1、B.2 和 B.3。

表B.1 甲基汞精密度试验结果

甲基汞含量 (ng/L)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
0.5	0.039	0.093
1	0.089	0.29
2	0.19	0.49
5	0.35	1.02
10	0.70	2.12
20	1.18	3.57
50	2.62	7.83
100	4.96	14.8

表B.2 乙基汞精密度试验结果

乙基汞含量 (ng/L)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
0.5	0.073	0.15
1	0.13	0.38
2	0.23	0.58
5	0.45	1.35
10	0.85	2.36
20	2.13	4.69
50	3.38	8.22
100	6.15	16.3

表B.3 无机二价汞精密度试验结果

无机二价汞含量 (ng/L)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
0.5	0.086	0.16
1	0.15	0.40
2	0.25	0.55
5	0.47	1.50
10	1.26	2.53
20	2.01	5.36
50	3.00	8.68
100	5.81	15.4

附录 C
(资料性)
起草单位和主要起草人

本标准起草单位：中国科学院生态环境研究中心、岛津企业管理（中国）有限公司、中国环境监测总站、中国计量科学研究院、中关村材料试验技术联盟、北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司。

本标准主要起草人：阴永光、李晓东、朱留超、王颖、曹磊、郭彦丽、高文工、杨晓春、张霖琳、巢静波、孙璧瑶、卿松。

参 考 文 献

- [1] GB 3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 2002.
- [2] GB 5749-2022. 生活饮用水卫生标准[S]. 2022.
- [3] US EPA 1630. Methyl Mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry [S]. 1998.
- [4] GB/T 14204-93. 水质 烷基汞的测定 气相色谱法[S]. 1993.
- [5] GB/T 17132-1997. 环境 甲基汞的测定 气相色谱法[S]. 1997.
- [6] HJ 977-2018. 水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法[S]. 2018.
-