

Method 1630

蒸馏-乙基化-吹扫捕集-冷原子荧光法 测定水中的甲基汞

2001年1月制定

美国环境保护署水办公室科技工程与分析处 (4303)

1200 宾夕法尼亚大道 NW 华盛顿特区 20460

该方法是在美国环境署（EPA）科学技术办公室（OST）工程与分析部（EAD）的 William A. Telliard 的指导下制定的。

声明

该方法已由美国环境保护署工程和分析部的分析方法人员审查并批准出版。提及商品名称或商业产品并不构成对使用的认可或推荐。此方法版本包含对 1998 年 8 月版本的细微编辑更改。

有关此方法或其应用的问题应提交给：W.A. Telliard

工程与分析部（4303）美国环境保护署 1200 Pennsylvania Avenue NW
Washington, D.C. 20460

电话：202/260-7134

传真：202/260-7185

天津众晟仪器有限公司

Method 1630

Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS

1.0 适用范围

1.1 本方法用于通过蒸馏、乙基化、吹扫捕集、解吸和冷原子荧光光谱法 (CVAFS) 测定过滤和未过滤水中的甲基汞。该方法用于与《清洁水法》、《资源保护和恢复法》、《综合环境响应、补偿和责任法》以及《安全饮用水法》相关的 EPA 数据收集和监测计划。该方法基于承包商开发的方法（参考文献 1）和同行评审的已公布程序，用于测定从海水到污水流出的水样中的甲基汞（参考文献 2-7）。

1.2 本方法依据方法 1669 环境水取样以测定 EPA 水质标准水平下的痕量金属（取样方法）。采样方法对于防止采样过程中的污染十分必要。

1.3 本方法设计用于测定 0.02-5 ng/L 范围内的甲基汞，并可通过选取更小的样品量扩展到更高的测量范围。

1.4 环境水样容易被目标金属和干扰物质污染，该方法包括改进相关设备和分析技术的建议，以最大限度地提高实验室进行可靠痕量金属测定的能力并最大限度地减少污染（第 4.0 节）。

1.5 该方法中的检测限和最低定量水平通常取决于背景元素的水平而不是仪器限制。当不存在背景元素或干扰时，甲基汞的方法检测限(MDL; 40 CFR 136, Appendix B) 已确定为 0.02 ng/L。最低测量限 (ML) 为 0.06 ng/L。通过格外小的样品处理和最优的试剂选择，尤其是使用“仅用于超低浓度”的蒸馏设备，甲基汞的样品的 MDL 可低至 0.009 ng/L。

1.6 洁净和超洁净——术语“洁净”和“超洁净”已用于减少或消除痕量金属测定中的污染。这些术语未在此方法中使用，因为它们缺乏确切的数值定义。但是，该方法中提供的信息与清洁和超清洁技术的总结一致。

1.7 该方法遵循 EPA 环境方法管理委员会的“方法文件的格式”。

1.8 这种方法是“基于物质基本性能的方法”。如果满足所有性能标准，分析人员可以优化方法以克服干扰或降低测量成本。第 9.1.2 节给出了建立方法等效性的要求。

1.9 对本方法的任何修改，超出明确允许的修改，应被视为重大修改，须申请和批准替代测试程序 CFR 40 136.4 和 136.5。

1.10 该方法只能由在 CVAFS 技术使用方面有经验并且在该方法中描述的样品处理和仪器技术方面受过全面培训的分析人员使用。使用此方法的每个分析员必须证明有能力使用第 9.2 节中的程序得到可接受的结果。

1.11 本方法附有数据验证和确认指南文件，指导 CWA 合法性监督收集微量金属元素数据的评价文档。在使用此方法之前，数据用户应说明项目所需的数据质量目标 (DQO)。

2.0 Summary of Method

2.1 将 100-2000 mL 样品直接收集到专为收集痕量金属的样品处理而设计的清洁、预测试过的氟塑料或硼硅玻璃瓶中（参考文献 6）。

2.2 对于溶解的甲基汞，样品通过 0.45 μm 的过滤器过滤。

2.3 水样加入 4 mL/L 预先测试的 11.6M HCl 保存，而盐水样品 ($[\text{Cl}^-] > 500$ ppm) 则用 2 mL/L 的 9 M H₂SO₄ 溶液保存，以避免过量氯化物引起蒸馏干扰。

2.4 在分析之前，将 45 mL 样品等分试样置于专门设计的含氟聚合物蒸馏容器中，将 35 mL 的水蒸馏到接收容器中，在 N₂ 气流下。

2.5 蒸馏后，用醋酸盐缓冲液将样品的 pH 值调至 4.9，并在封闭的吹扫容器中加入四乙基硼酸钠 NaBEt₄ 进行乙基化。

2.6 甲基汞的乙基化合物，甲基乙基汞，通过用 N₂ 吹扫到石墨碳捕集管上从溶液中分离出来。

2.7 捕获的甲基乙基汞从石墨碳捕集阱热解吸到惰性气流中，该气流携带释放的甲基乙基汞首先通过热裂解分解柱，将有机汞形式转化为元素汞，然后进入冷蒸气原子荧光光谱仪 (CVAFS) 进行检测。

2.8 质量通过校准曲线和测试蒸馏、乙基化、吹扫和检测系统来确定。

3.0 定义

3.1 器材：在本方法中，与样品接触并因此需要仔细清洁的样品容器、取样装置、仪器以及用于样品收集、样品处理和样品分析的所有其他材料和装置将统称为作为器材。

3.2 溶解的甲基汞，在通过 0.45 微米过滤器过滤的水溶液滤液中的所有可蒸馏的甲基汞形式和形态。

3.3 甲基汞：所有可与 NaBEt₄ 反应生成甲基乙基汞进行酸蒸馏的汞。这包括但不限于 CH₃Hg⁺、强有机络合的 CH₃Hg 化合物、吸附的颗粒 CH₃Hg 和结合在微生物中的 CH₃Hg。在新采集的样品中，二甲基汞变成 CH₃Hg，但在经过几天酸化处理的样品后大部分二甲基汞已分解为 CH₃Hg。在这种方法中，甲基汞和总可转化的 CH₃Hg 是同义词。

3.4 本方法中使用的其他术语的定义在本方法末尾的词汇表中给出。

4.0 污染和干扰

4.1 防止环境水样在取样和分析过程中受到污染是痕量金属测定中遇到的最大困难之一。在过去的 20 年里，海洋化学家开始认识到，关于海水中溶解的痕量金属浓度的大部分历史数据都偏高很多，因为浓度反映的是采样和分析过程被污染后的数值，而不是环境真实水平。因此，在采集和分析环境水样中的痕量金属时，必须格外小心以避免污染。

4.2 样品可能会被多种途径污染。采样过程中微量金属污染的潜在来源包括：金属或含金属的实验室器具（例如含有高含量锌的滑石粉手套）、容器、采样设备、试剂和去离子水；未正确清洁和储存的设备、实验室器具和试剂；还有大气输入，如污垢和灰尘。甚至是人类接触也可能是痕量金属污染的来源。例如，已经证明实验室人员口腔中有经汞合金填充物的牙齿，会污染直接暴露在呼气中的样品（参考文献 5）。

4.3 污染的控制

4.3.1 理念—污染控制背后的理念是确保接触样品的任何物体或物质不含金属，不含任何可能含有 Hg 或 CH₃Hg 的材料。

4.3.1.1 产生的结果的完整性不能因样品污染而受到损害。本方法和采样方法给出了控制样品污染的要求和建议。

4.3.1.2 样品中的物质不得污染实验室工作区或用于痕量金属测量的仪器。该方法给出了保护实验室免受污染的要求和建议。

4.3.1.3 尽管污染控制十分必要，但实验人员的健康和安​​全仍然是重中之重。抽样方法和本方法的第 5 节给出了人员安全的要求和建议。

4.3.2 避免污染—控制污染的最好方法是首先完全避免样品暴露在污染中。避免接触意味着在已知没有污染的区域进行操作。避免或减少样品污染的两个最重要的因素是 (1) 意识到潜在的污染源和 (2) 严格关注正在进行的工作。因此，必须由训练有素、经验丰富的人员执行此方法中描述的程序。

4.3.3 使用洁净环境—处理样品的理想环境是百级洁净室。如果没有洁净室，则所有样品制备都应在百级洁净工作台或由无汞和无颗粒的空气或氮气供给的非金属手套箱中进行。消化应在非金属通风橱中进行，最好在洁净室中进行。

4.3.4 尽量减少暴露—接触样品、空白或标准溶液的容器或设备应仅在洁净室、洁净工作台或手套箱中打开或暴露，以尽量减少样品暴露在不受控制的气氛中。仪器不使用时，应用干净的保鲜膜包好，存放在洁净工作台或塑料盒或手套箱中，或装入干净的自封袋中。最大限度地缩短器具清洁和使用之间的时间也会有效的减少污染。

4.3.5 清洁工作台面—在处理给定批次的样品之前，应使用无绒布擦拭或用去离子水浸湿的抹布清洁将处理样品的罩子、洁净台或手套箱中的所有工作台面。

4.3.6 戴手套—在涉及处理设备、样品的所有操作中，取样人员必须戴上干净不含滑石粉的手套。只有干净的手套才能接触设备，如果触摸了其他物体或物质，则必须在再次处理设备之前更换手套。如果怀疑手套已被污染，则必须停止工作，取下污染的手套，并戴上一副干净的新手套。戴上多层干净的手套可以让旧手套快速脱掉，而对工作活动的干扰最小。

4.3.7 使用无金属设备—用于确定环境水质甲基汞数值的所有设备必须是非金属的，并且不含可能含有金属的材料。

4.3.7.1 结构材料—只能使用含氟聚合物或硼硅玻璃容器盛装要分析 Hg 的样品，因为 Hg 蒸气会渗入其他材料或从其他材料渗出，导致结果偏低或偏高。所有将直接或间接接触样品的材料，无论其结构如何，都必须使用本方法中的程序进行清洁，并且在继续之前必须知道是清洁的和无汞的。

4.3.7.2 序列化—建议将特殊的编号清晰地标记或蚀刻在每件器具上，以便追踪污染，并应保留详细的记录以跟踪样品从容器到实验室器具到引入仪器的过程。将不同的实验室器具专用于不同的样品类型；例如，接收水与蒸馏液。但是，用于处理空白和标准的设备必须与用于处理样品的设备混合，以便可以检测到所有实验室器具的污染。

4.3.7.3 采样团队负责确实实验器具或使用仪器的清洁，如果采样团队收到设备时有任何迹象表明设备不干净（例如，破损的储存袋），则必须评估污染的可能性。如果设备可能被污染，则不得进行采样。如果仪器被污染，则必须在恢复任何采样活动之前将其返回实验室或清洁设施进行适当的清洁。

4.3.8 避免污染源—通过了解潜在的污染源和途径来避免污染。

4.3.8.1 残留污染—在处理完含有相对高浓度甲基汞的样品后立即处理含有低浓度甲基汞的样品时，可能会发生污染。当遇到异常浓的样品时，应在样品后立即分析乙基化空白以检查残留。已知或怀疑含有最低浓度甲基汞的样品应首先分析，然后是含有较高浓度的样品。

4.3.8.2 样品污染—处理和分析未经处理的流出物、工艺用水、垃圾渗滤液和其他含有高浓度 Hg 或甲基汞的样品时，可能会导致严重的实验室或仪器污染。该方法不适用于这些样品，含有高浓度痕量金属的样品不应被允许进入专门用于处理痕量金属样品的洁净室和实验室。

4.3.8.3 间接接触污染—不直接接触样品的设备仍然可能是污染源。例如，放置在脏塑料袋中的干净管子可能会从袋子中吸取污染物，然后将污染物转移到样品中。因此，必须彻底清洁直接或间接用于样品收集、处理和分析的每一件器具和仪器（见第 6.1.2 节）。

4.3.8.4 空气中颗粒物的污染—空气中颗粒物是比较不易被注意的能够污染源。样品可能会被空气中的灰尘、污垢、颗粒或来自未经过滤的空气下进行蒸馏污染；附近腐蚀或生锈的管道、电线或其他固定装置；还有含金属涂料。只要有可能，样品处理和分析应尽可能远离空气污染源。

4.4 干扰

4.4.1 严格按照该方法进行操作，对环境水样的分析未见明显干扰。

4.4.2 从溶液中蒸馏 CH_3Hg 需要小心控制溶液中 HCl 的含量。如果加入的 HCl 太少，蒸馏不能得到全部的产物，但过多的 HCl 会导致很多的 HCl 烟雾随着蒸馏出来，这会干扰乙基化的进行。因此，淡水样品必须仅使用 0.3% 至 0.5% (v/v) 11.6 M HCl 保存，盐水样品必须使用 0.1% 和 0.2% (v/v) 9M H_2SO_4 保存 H_2SO_4

4.4.3 用硝酸保存的样品不能用于分析甲基汞，因为在蒸馏步骤中甲基汞会被该试剂部分分解。

4.4.4 荧光强度很大程度上取决于载气中分子形态的存在，这些分子会导致激发原子的“猝灭”。炭捕集管消除了由于痕量气体引起的猝灭，但确保高纯度

惰性载气和无泄漏分析系统仍然十分重要。在一些特殊情况下（例如油污染的水），小分子有机化合物可能会随甲基乙基汞仪器被吹扫并收集在碳捕集管上，随后在洗脱过程中导致信号猝灭。一种情况最好在蒸馏之前通过样品稀释来处理。

4.4.5 近期的研究表明，在无机汞浓度较高的情况下，蒸馏过程可能会产生正干扰（参考文献 7）。在天然水中，溶液中大约 0.01% 至 0.05% 的环境无机汞在蒸馏步骤中可能被有机物质甲基化。在大多数水域中，甲基汞的百分比是总量的 1-30%，这种影响是微不足道的。然而，在无机汞污染的水中，甲基汞分数小于总量的 1%，因此可能需要特别标记该数据（代表甲基汞浓度的最大估计值）。在二价汞含量较高的样品中，溶剂萃取可能比蒸馏的办法更好（参考文献 7）。

5.0 安全

5.1 本方法中使用的每种化学品的毒性或致癌性尚未准确测定；然而，每种化合物都应被视为是潜在危害健康的。应尽量减少接触这些物质。建议实验室使用这种方法对每个相关人员进行卫生监测，并将监测结果进行反馈。

5.1.1 长期在汞环境中暴露可能导致肾脏损害、肌肉震颤、痉挛、性格改变、抑郁、易怒和紧张。有机汞可能导致永久性脑损伤。由于甲基汞的毒理学和物理特性，纯标准品只能由完全熟悉处理流程和安全注意事项以及进行过相关风险训练的人员处理。

5.1.2 建议实验室在进行本方法操作时购买稀释后的标准溶液。如果进行初级稀释或制备储备液，应在通风橱中进行，处理高浓度时应佩戴 NIOSH/MESA 批准的有毒气体呼吸器。

5.2 此方法并未解决操作相关的所有安全问题。实验室有责任负责依据当前 OSHA 法规的文件来安全处理此方法中指定的化学品。还应向参与这些分析的所有人员提供材料安全数据表 (MSDS) 的参考文件。关于实验室安全的更多信息可以在参考文献 7-10 中找到。参考文献 10 末尾的参考文献和参考书目在处理实验室安全的一般主题方面特别全。

5.3 要使用与处理放射性或传染性材料基本相同的技术处理怀疑含有高浓度甲基汞的样品。需要通风良好、出入受控的实验室。可以从某些咨询实验室和州卫生或劳工部获得评估特定实验室条件对健康危害的帮助，其中许多都提供这种工业卫生服务。每个实验室都必须制定严格的安全程序来处理甲基汞。

5.3.1 设施—当处理已知或怀疑其含有高浓度甲基汞的样品时，所有操作（包括从样品容器中取出样品、称重、转移和混合）都应在密闭的手套箱中或在有

足够气流的通风橱中进行。实验室通风系统不得有任何故障。只要不是发生事故处理用于常规分析和检测工作的稀释溶液不会产生吸入危害。

5.3.2 防护设备—应使用一次性塑料手套、围裙或实验服、安全眼镜或面罩，以及适合放射性工作的手套箱或通风橱。在可能产生气溶胶或粉尘的分析操作中，人员应佩戴配备活性炭过滤器的呼吸器。

5.3.3 培训—必须对操作人员进行培训，了解如何在不接触外表面的情况下脱下受污染的手套和衣服。

5.3.4 个人卫生—每次操作后和休息前（咖啡、午餐和轮班）都应彻底清洗双手和手臂。

5.3.5 约束限制—在工作区域张贴标志、使用玻璃器皿和工具，以及用塑料纸的隔离工作区域将有助于减小污染。

5.3.6 流出物蒸气—来自 CVAFS 的流出物应通过活性炭柱或含有金或硫的捕集器以与汞蒸气合并或反应。

5.3.7 废物处理—良好的操作技巧可以尽量减少产生被污染的废弃物。垃圾桶内一定要内衬有塑料袋。清洁工和其他人员必须接受安全处理废物的培训。

5.3.8 污染去除

5.3.8.1 人员去污—使用中性肥皂进行大量擦洗。

5.3.8.2 玻璃器皿、工具和表面—活性炭粉会吸附甲基汞，避免挥发。可以通过用活性炭粉轻轻擦拭表面实现彻底清洁，然后用普通的清洁剂和水清洗。

5.3.9 洗衣—已知被污染的衣物应收集在塑料袋中。运送袋子和清洗衣服的人应该被告知危险并接受正确处理的培训。如果洗衣人员知道潜在的问题，可以将衣服放入洗衣机而无需接触。在再次用于其他衣物之前，洗衣机应该空运行一个循环。

5.3.10 擦拭测试—确定工作台和工具清洁度的一种有效方法是用一张滤纸擦拭表面。通过这种方法提取和分析，每张滤纸可以达到小于 1 ng 的检测限。每次擦拭小于 0.1 μg 表示可接受的清洁度；任何高于这一结果的测试都需要进一步清洁。超过 10 微克则构成急性危害，需要在继续使用前对设备或工作区立即清洁，并表明暂时不可使用或操作。

6.0 设备和用品

注意：此方法中提及的商品名称或商业产品仅用于说明目的，并不构成环境保护局对相关商品的认可或推荐。实验室使用此处建议的设备、材料或清洁程序之外的其他符合上述方法的设备、材料或清洁程序也可以获得同等的效果和性能。

6.1 采样设备

6.1.1 样品收集瓶——含氟聚合物或硼硅玻璃，125 至 1000 毫升，带有盖子，盖子为含氟聚合物材料或有含氟聚合物内垫。

6.1.2 清洁

6.1.2.1 将新瓶子泡在 4N HCl 里 65-75°C 加热至少 48 小时。瓶子冷却后，用去离子水冲洗 3 次，然后注入含有 1% HCl 的去离子水。这些瓶子加盖并放置在 60-70°C 的干净烘箱中过夜。冷却后，再用去离子水冲洗 3 次，注入含 0.4% (v/v) HCl 的去离子水，加盖，置于无汞的百级洁净工作台，直至瓶外干燥。然后用扳手拧紧瓶盖，瓶子用双袋装在新的聚乙烯拉链袋中。加盖的瓶子在使用前存放在木箱或塑料箱中。

6.1.2.2 为避免因微量有机涂层而导致汞或甲基汞在瓶壁上长期累积，用过的瓶子装满含有 0.02 N BrCl 溶液的去离子水并放置过夜。加入 0.2 mL 20% NaOH 溶液中和 BrCl。然后完全按照第 6.1.2.1 节对瓶子进行清洁，不同之处在于它们仅在 4 N HCl 中浸泡 6-12 小时。

6.1.2.3 瓶子的空白测试应按第 9.4.4.1 节所述进行分析，以验证清洁程序的有效性。

6.1.3 过滤装置

6.1.3.1 过滤头—0.45 微米、15 毫米直径的过滤器

6.1.3.2 蠕动泵 — 115V AC、12V DC、内置电池、速度可调、单转头

6.1.3.3 管子—用于蠕动泵的苯乙烯/乙烯/丁烯/硅树脂 (SEBS) 树脂，内径约为 3/8 英寸。大约 3 英尺（或同等产品）。使用前在 5-10% HCl 溶液中 8-24 小时以清洁管路。在洁净室的洁净工作台上用去离子水冲洗，并在洁净工作台上用不含金属的空气或氮气吹扫干燥。干燥后，将管子装在透明的聚乙烯袋中，用专有编号进行序列化标记，并储存直至使用。

6.2 瓶子和玻璃器皿清洗设备

6.2.1 100-200L 的高密度聚乙烯 (HDPE) 大桶，装一半左右 4N HCl 的水溶液。

6.2.2 浸入式加热器，500W，全氟聚合物涂层

注意：仔细阅读说明！！在没有温度反馈控制的情况下，加热器将在所述尺寸的大桶中保持 60-75℃的稳定状态。然而，在较小的容器中平衡温度会更高（直至沸腾）。此外，加热器必须保持垂直位置，完全浸没并远离大桶壁，以避免融化大桶或烧坏！

6.2.3 百级洁净区的实验室水槽，用高流量去离子水（第 7.1 节）冲洗。

6.2.4 百级洁净台，用于干燥冲洗过的瓶子。

6.2.5 不锈钢烘箱，百级洁净区，能保持在 60-70℃温度范围。

6.3 冷蒸气原子荧光光谱仪（CVAFS）：所用的 CVAFS 系统可以从供应商处购买，也可以在实验室中使用市售组件构建。

6.3.1 市售：Tekran Model 2357 冷原子荧光检测器、Brooks Rand Model III 冷原子荧光检测器或同等产品

6.3.2.5 黑色阳极氧化铝光学块—固定荧光池，PMT 与光源成垂直角度，并提供入射光束和荧光光束的准直(Frontier Geosciences Inc., or equivalent).

6.3.2 定制的 CVAFS（参考文献 11）。图 1 显示了示意图。该系统由以下部分组成：

6.3.2.1 低压 4 W 汞蒸气灯

6.3.2.2 远紫外石英流通荧光池——12 毫米 x 12 毫米 x 45 毫米，10 毫米光程（NSG 池或等效物）。

6.3.2.3 紫外可见光电倍增管（PMT）——灵敏度可达 < 230 nm。该 PMT 使用 253.7 nm 干涉滤光片（Oriel Corp., 或同等产品）与外界光隔离。

6.3.2.4 光度计和 PMT 电源（Oriel Corp., 或同等产品），将 PMT 输出（纳安）转换为毫伏

6.3.2.5 黑色阳极氧化铝光学块——以垂直角度固定荧光池、PMT 和光源，并为入射光束和荧光光束提供准直条件（Frontier Geosciences Inc., 或同等机构）。

6.3.2.6 带针阀流量计，能够将载气保持在 30 mL/min 的流速可重现

6.3.2.7 超高纯氩气（5.0 级）

6.4 甲基汞吹扫系统的设备——图 2a 显示了吹扫系统的示意图。该系统由以下部分组成：

6.4.1 针阀流量计——在 350 (\pm 50) mL/min 的速度下可调节控制并测量进入吹扫容器的气体流速。

6.4.2 含氟聚合物接头——组件和色谱柱之间的连接使用 6.4 毫米外径制成。含氟聚合物管和含氟聚合物摩擦配合或螺纹管连接器。需要移动性的组件之间的连接采用 3.2 毫米外径含氟聚合物管，因为它具有更大的柔韧性。

6.4.3 冷蒸汽发生器（鼓泡器）——200 毫升硼硅玻璃（15 厘米高 x 5.0 厘米直径），带有标准 24/40 接口，装有一个带有可伸到距离起泡器底部 0.2 厘米的玻璃喷射塞（Frontier Geosciences, Inc. 或同等机构）。

6.5 等温气相色谱（GC）系统的设备。

6.5.1 图 1 显示了 GC 与 CVAFS 检测器的接口示意图（参考文献 6）。

6.5.2 图 2b 显示了清除和解吸碳捕集阱上甲基汞的方向。

6.5.3 碳捕集阱——10 厘米 x 6.5 毫米外径 x 4 毫米内径石英管。该管填充有 3.4 cm 的 30/45 目石墨活性炭吸附剂（Supelco, Inc. 或等效物）。末端用硅烷化玻璃棉塞住。

6.5.3.1 捕集阱 6.5 毫米内径。用含氟聚合物套管连接到系统。不使用捕集器时，将含氟聚合物塞插入捕集器末端以消除污染。

6.5.3.2 为了提高试验效率可以准备四个捕集管。

6.5.3.3 由于流动方向在此分析中很重要，炭捕集管的痕迹端将被称为“A 侧”，而光滑端将被称为“B 侧”。

6.5.4 炭捕集管的加热——为了解吸收集在捕集阱上的甲基汞，使用 75 厘米 24 号镍铬合金线组成的线圈在 16-20V，电压自耦变压器来提供和调整。

6.5.5 定时器——加热时间由定时器激活的 120V 插座控制并连接到加热线圈的变压器。

6.5.6 等温 GC——由两部分组成，一个定制的填充 GC 柱和一个定制的恒温箱。

6.5.6.1 色谱柱管由硼硅玻璃制成，柱长 1m，外径 0.25 英寸、内径 4mm。柱形成一个直径为 8 厘米的线圈，每端都有 15 厘米的直线延伸部分。色谱柱经过硅烷化处理，用 60/80 目 15% OV-3 经过酸洗的 Chromasorb W 填充，然后在

200℃的惰性气流下进行活化。可以定制符合这些规格的色谱柱（Supelco Inc. 或同等产品）。

6.5.6.2 GC 柱温箱由 500 W 铝夹套加热罩组成，配有定制加工的含氟聚合物盖（外径 14 厘米，厚 1 厘米）。盖子用不锈钢螺丝固定，顶部有三角形图案的三个螺纹孔（0.25 英寸 NPT 内螺纹）。孔的间距与 GC 色谱柱的两个 15 cm 玻璃延伸件之间的间距完全一致。

6.5.6.3 底部带有 0.25 英寸 NPT 外螺纹的含氟聚合物、顶部带有 0.25 英寸的压缩接头，被放入螺纹孔中。将玻璃延长件穿过两个含氟聚合物接头，使玻璃延长件从顶部突出 3cm，然后拧紧压缩接头，从而将 GC 色谱柱固定到柱箱中。然后将固定 GC 柱的含氟聚合物盖子拧到柱箱顶部。

6.5.6.4 温度控制（ $110 \pm 2^\circ\text{C}$ ）通过热电偶温度控制器实现。控制器插入柱温箱，并将热电偶探头插入盖子中的第三个含氟聚合物接头，这样传感器就位于 GC 线圈的中心附近。

6.5.6.5 有研究表明现在已经成功地将 炭捕集管/CVAFS 系统直接连与商用气相色谱仪连接。使用毛细管柱 GC 可实现更好的峰分离，但成本较高。

6.5.7 热解柱——GC 柱温箱的输出直接连接到高温柱以分解洗脱的有机汞化合物使其变为汞原子。热解柱的输出短连接到 CVAFS 系统的入口。

6.5.7.1 色谱柱由一根 20 厘米长的石英管组成，中间 10 厘米用石英棉填充。

6.5.7.2 用一根 1 m 长的 22 号镍铬合金丝将色谱柱加热至橙色温度（ 700°C ），紧紧缠绕在管子的石英棉填充部分上。使用 0-120 伏可调变压器，通过目测颜色来调节线圈的温度。

6.6 记录——任何多量程的毫伏记录器或 CVAFS 兼容的积分器都是可以使用的。通过使用灵敏度 10 的双笔记录器，系统的动态范围可以扩展到 10^3

6.7 蒸馏装置——蒸馏装置是一个定制可控温铝块加热器，如图 3 所示（Frontier Geosciences Inc.，或同等产品）。

6.7.1 加热块保温——每个加热块首先被包裹在耐火纤维保温材料（1 英寸厚）中，然后是外部木壳以确保刚性。

6.7.2 每个加热块（宽 10cm x 长 20cm x 高 15cm）均匀间隔的钻有五个直径 31mm、深 120mm 的孔。一个 3/8 英寸直径的孔钻到块长度的 90%，垂直于蒸馏管孔并在其后面，以容纳圆柱形加热元件。一个 2 毫米直径的孔与加热元件孔平行，在其上方 2 厘米处钻孔，以容纳温度传感器。

6.7.3 加热元件——每个加热块都配有一个 750W 的圆柱形加热元件，6 英寸长，3/8 英寸直径（Omega Inc.），通过少量硅胶固定在其各自的孔中。

6.7.4 J 型热电偶探头——每个加热块都配有一个 J 型热电偶探头，用少量硅胶固定在各自的孔中。

6.7.5 数字温度控制器——加热元件和热电偶连接到数字温度控制器。

6.7.6 带盖的含氟聚合物小瓶——蒸馏装置设计用于容纳 60mL 含氟聚合物小瓶（部件号 0202、Savillex 或等效物），小平用于馏出物储存直至分析，瓶盖必须始终对应密封各自的小瓶，不得弄混。

6.7.6.1 每次蒸馏需要两个相同的小瓶：一个蒸馏容器和一个接收容器。为方便起见，每个小瓶都应刻有 40.0 mL 的线（通过称量小瓶中的 40g 水确定），并在小瓶和瓶盖上刻有唯一的识别号。

6.7.6.2 含氟聚合物小瓶按照前面要求的其他含氟聚合物器皿的说明进行酸洗，并用 0.5% HCl 填充储存。使用后，接收瓶用水冲洗并填充 0.5% HCl。如第 6.7.7.1 节所述，将管路环绕在瓶盖上，并将小瓶置于 70°C (±5°C) 烘箱中过夜。蒸馏瓶的清洁方法相同，不同之处在于首先用碱性清洁剂和试管刷彻底擦洗小瓶、瓶盖和管路，以去除样品中的任何残留物。

6.7.7 吹扫盖子——含氟聚合物小瓶上的标准盖被替换为用于蒸馏目的的吹扫盖子（部件号 33-2-2，Savillex 或等效物）。

6.7.7.1 含氟聚合物管路——每个吹扫帽都带有一根 1/8 英寸的含氟聚合物管，大约 30-40 厘米长。一端穿过盖子的一个孔，拉到一定长度，当小瓶拧到盖子上时，它可以到达蒸馏瓶的底部。该管的底端被切割为 45° 斜角。管子的一端垂直切割，不使用时环绕并插入第二个盖孔（以保持系统关闭和清洁）。

6.7.8 铝制蒸馏器保温罩——加热块的罩子由 5 cm 高的铝块组成，其横截面与加热块（10 cm 宽 x 20 cm 长）相同，四边留有 0.5 厘米空间。在这个罩子的长边上各有 5 个槽，宽 0.5 厘米，高 3 厘米，以允许蒸馏管进出蒸馏容器。

注：加热块的铝制顶部覆保温罩非常重要，以避免蒸馏容器中的样品冷凝和回流。

6.7.9 聚乙烯容器——馏出物接收到含氟聚合物小瓶中，小瓶放在装有冰浴的聚乙烯容器中冷却以保证全部接收。容器使用约 15cm 宽 x 25 cm 长 x 10 cm 高的盒子比较方便，每个盒子的盖子上都可以开孔来容纳接收小瓶。

6.7.10 旋转阀转子流量计—需要五个转子流量计（0-300mL/m）调节氮气氛围，加热块中的每个蒸馏容器一个。这些转子流量计可以为每个蒸馏块以5个为一组安装，所有转子流量计都连接到一个公共气体管路上。

6.7.10.1 含氟聚合物管——惰性气体（0.5-1atm 的 N₂ or Ar）通过 1/8 英寸含氟聚合物管从调节器进入主管路，再经转子流量计出口到蒸馏瓶。

6.7.11 整个蒸馏装置可以安装在阶梯式结构或搁架单元上，使得转子流量计组位于顶部并且易于调节。转子流量计下方是蒸馏块，再下方是接收容器的冰浴。

6.8 移液器—10 μ L 至 5.0mL 范围内的全塑料固定体积气动移液器和可调移液器。

6.9 能够称量 0.01 克的分析天平。

7.0 试剂和标准品

7.1 试剂用水——最低 18M Ω 的超纯去离子水，来自预纯化（蒸馏、反渗透等）源。应监测水中的 Hg，尤其是在更换离子交换柱后。

7.2 空气——实验室空气中的微粒和气态汞含量低非常重要。理想情况下，操作应在墙壁上涂有无汞涂料的新实验室中进行。汞含量非常低的外部空气可直接进入百级洁净工作台进气口。如果达不到，可以通过在进气口上放置镀金布网预过滤器来清除进入超净工作台的空气中的汞。

镀金布过滤器：将 2m² 棉布浸在 pH7 的 500 mL 2% 氯化金溶液中。在通风橱内加入 100 mL 的 30% 盐酸羟胺溶液，并用戴手套的手将其均匀涂到布中。当胶体金析出时，材料会变黑。让混合物静置几个小时，然后用大量试剂水冲洗。将冲洗过的布挤干，然后平铺在报纸上风干。干燥后，折叠并放置在进气预过滤器上。

NOTE:应特别注意避免金粉污染实验室。如果金被掺入样品或设备中，可能会干扰分析。如果可能，镀金程序应在远离实验室的地方进行。

7.3 盐酸——痕量金属超纯 HCl，汞和甲基汞含量小于 5 pg/mL，在浓酸中不稳定，因此该酸不需要测试汞和甲基汞

7.4 硫酸——痕量金属级别的硫酸含有的汞和甲基汞小于 5 pg/mL，在浓酸中不稳定，因此该酸不需要测试硫酸

7.5 1% APDC 溶液——向 100mL 试剂水中加入 1.0g 试剂级 APDC（吡咯烷二硫代氨基甲酸铵），摇匀溶解。溶液用三份 10mL 二氯甲烷萃取纯化。

7.6 冰醋酸——试剂级

7.7 2M 醋酸盐缓冲液——2 M 试剂级醋酸钠（272 g）和 2 M 试剂级冰醋酸（118 mL）溶解在试剂水中，定容体积 1.0 L。添加 0.5 mL 的 1% NaBEt₄，然后用不含 Hg 的 N₂ 或 Ar 清洗吹扫过夜。该溶液在室温下储存在含氟聚合物瓶中时具有无限期的使用寿命。

7.8 1%四乙基硼酸钠——购买来的试剂存储于 1.0 克密封瓶中（Strem Chemical，或同等产品）。制备 100 毫升 2% KOH 溶液冷却至 0℃，将盖子打开迅速倒进 KOH 溶液中。盖上盖子并摇晃以溶解 NaBEt₄。立即将含 1% NaBEt₄ 的 2% KOH 溶液倒入 15 个 7mL 含氟聚合物瓶中，将其盖上并置于低温冰箱中。使用时，将其中一个瓶子取出并解冻，直到它开始溶化并形成液体层，在所有冰融化前使用。如果想再次使用，请立刻放入冰箱冷冻，两次使用之间不要超过 3 小时。

注意：该试剂暴露在空气中的时间尽可能短。因此，在取出试剂时，请安全快速地打开和关闭盖子！

NaBEt₄ 的冷冻瓶至少可以保存一周。如果对乙基化试剂的质量有任何怀疑，请重新制作，因为旧材料通常对去离子水峰产生良好的结果，但对环境样品则不然。如果 NaBEt₄ 或其溶液呈黄色，请勿使用

警告：NaBEt₄ 是有毒的，会释放有毒气体（三乙基硼），并且是可自燃的。要丢弃未使用的乙基化剂和空瓶，请在通风橱中将其放入 1N HCl 大烧杯中。三乙基硼会冒泡，最终被氧化成无害的硼酸。将酸烧杯始终留在通风橱中，或煮沸至 1/2 体积以破坏残留物，然后作为普通酸废物丢弃。

7.9 甲基氯化汞——一瓶 5 克的甲基氯化汞，试剂级（Strem Chemical，或同等产品）。

7.10 甲基汞标准储备液——购买有证的甲基汞溶液（Frontier Geosciences Inc.，或同等产品）或在实验室制备储备溶液。在含 0.5% (v/v) 冰醋酸和 0.2% (v/v) HCl 的试剂水中溶解一整瓶 5 克氯化甲基汞。该溶液含有 4000-5000 mg/L 甲基汞形态的汞。它没有的准确的值，因为由于存在污染危险，氯化甲基汞没有被称重。在室温下储存在带有含氟聚合物盖的琥珀色玻璃瓶中时，储备溶液具有无限期的使用寿命。不要在痕量汞实验室制作或保存这种浓缩的原液。

注意：自制甲基汞标准物质而不是购买标准品要求实验室拥有执行分析方法 EPA 1631，通过氧化、吹扫和捕集以及冷蒸气原子荧光光谱法分析水中的汞的技术。使用方法 1631 进行的总 Hg 和不稳定 Hg (II) 测定对于准确测定标准品的甲基汞浓度是必要的。此外，实验室必须注意不要假设购买的甲基汞储备溶液的浓度将保持恒定。购买的储备溶液偶尔会降解，曾有一个案例甲基汞从 1000 mg/L 降到 4 mg/L。

7.11 二级甲基汞标准——用含有 0.5% (v/v) 冰醋酸和 0.2% (v/v) HCl 的试剂水将 1.00 mL 储备溶液 (B) 稀释至 1000.0 mL。该溶液含有约 4–5 mg/L (5.00 ng/mL) 甲基汞形态的汞。确切的甲基汞定值方法参照第 7.11.1–7.11.4 节，已初步确认二级甲基汞标准溶液储存在含氟聚合物瓶中放入冰，其数值可保持一年以上。

7.11.1 用浓 BrCl 溶液稀释二级标准品至 1:10 (0.100 mL 二级储备溶液加入装有的 0.900 mL BrCl 的 FEP 小瓶中)。让溶液氧化至少 4 小时。然后，通过与 NIST-3133 的稀释度 (如方法 1631) 进行比较，稀释液中的总汞可以使用双汞齐/CVAFS 分析。二级储备溶液平均至少七次重复的分析是准确量化溶液的总汞浓度所必需的。

7.11.2 使用方法 1631 分析不稳定 Hg(II) 的二级标准，方法是直接用氯化亚锡还原标准溶液的等分试样，无需事先进行 BrCl 氧化，如第 7.11.1 节所述。必须至少对储备溶液进行两次不稳定 Hg(II) 的测定。

7.11.3 通过从平均总汞浓度中减去平均不稳定 Hg(II) 浓度来计算二级甲基汞标准溶液中的甲基汞。

7.11.4 如果二级甲基汞储备溶液甲基汞含量低于 98.0%，丢弃该溶液并制备新的二级溶液。

7.12 工作甲基汞标准品——使用含有 0.5% (v/v) 冰醋酸和 0.2% (v/v) HCl 的试剂用水制备二级甲基汞标准品的稀释液。该标准的甲基汞浓度为 1.00 ng/mL。当将该溶液保存在实验室工作台上的含氟聚合物瓶中，其数值可保持一个多月。不需要冷藏。

7.13 IPR 和 OPR 溶液——使用工作甲基汞标准 (第 7.9 节)，在试剂用水中制备汞浓度为 0.5 ng/L 的 IPR 和 OPR 溶液。

注意：自制甲基汞标准而不是购买标准要求实验室拥有执行分析的技术 EPA 1631：氧化、吹扫和捕集以及冷蒸气原子荧光光谱法测定水中的总汞和不稳定汞 (II) 检测的能力，方法 1631 是准确测定标准品中甲基汞浓度所必需的。此外，实验室必须注意不要假设购买的甲基汞储备溶液的浓度会保持不变。购买的储备溶液偶尔会降解，在一个案例中从 1000 mg/L 降到 4 mg/L。

7.14 氮——4.5 级（标准实验室级）氮，通过使用镀金砂收集器（第 7.16 节）去除汞进一步纯化。

7.15 氩气——5.0 级（超高纯度，GC 级），通过使用镀金砂阱（第 7.16 节）去除 Hg 进一步纯化。

7.16 镀金砂捕集器——该捕集器由 10 厘米 x 6.5 毫米外径 x 4 毫米内径石英管制成。管子中装有 3.4 cm 的镀金 45/60 目石英砂（Frontier Geosciences Inc.，或同等产品）。末端用石英棉塞住。阱用 6.5 毫米内径含氟聚合物管连接到系统。

8.0 样品的采集保护和储存

8.1 在采集样品之前，应考虑所需检测数据的类型（可溶解的或总量），以便采取适当的保存和预处理步骤。在取出等分试样进行处理或直接分析之前，必须立即测试所有水性样品的 pH 值，以确保样品得到妥善保存。

注意：不要将 pH 试纸或 pH 计浸入样品中；用干净的移液管取出一小部分并测试试样的 pH 值

8.2 将样品收集到经过严格清洁的带有含氟聚合物或含氟聚合物内衬瓶盖的含氟聚合物瓶中。如果汞和各种形态的汞是唯一的目标分析物，也可以使用硼硅玻璃瓶。瓶子必须有密封盖，以避免汞通过螺纹扩散，这一点十分重要。不得使用聚乙烯样品瓶（参考文献 13）。

8.3 使用标准采用方法（参考文献 8）采集样品。采样方法中的程序基于采集汞样品的严格规程（参考文献 13）。

注意：已发现离散采样器会对样品造成 ng/L 水平的 Hg 污染；因此，如果使用这种类型的采样器来采集样本，则应格外小心。如果使用离散采样器发现样品受到污染，则采样团队可能需要使用其他采样方式。

8.4 样品过滤——对于溶解的甲基汞样品和现场空白通过 0.45 μm 过滤器（第 6.1.3.1 节）过滤。采样方法描述了过滤程序。

8.5 保存——样品通过添加 4 mL/L 的浓 HCL 保存（以同时用于测定甲基汞和总汞）。含盐水样] (C1 > 500ppm) 加 2mL/L 的 9 M H2SO4 溶液保存。如果保持避光和阴凉，酸处理的样品至少可以稳定保存 6 个月。

8.5.1 如果样品符合以下条件，样品可以不加试剂处理直接运送到实验室：(1) 收集在含氟聚合物瓶中，(2) 填充到顶部，顶部其他空间，(3) 盖紧，以及 (4)

从收集到处理始终保持在 0-4℃ 保存的时间。样品必须在取样后 48 小时内进行酸处理保存。

8.5.2 实验室样品的处理应在无汞洁净工作台上进行，在用去离子水冲洗瓶子外部并在洁净空气通风罩中干燥。

注意：由于存在污染的可能性，建议在实验室的洁净室中进行样品的过滤和保存。但是，如果现场情况使样品无法隔夜运输，则应按照方法 1669 第 8.3 和 8.4 节中给出的程序将样品过滤并保存在现场指定的清洁区域。

8.6 储存——样品瓶应储存在干净的（新的）聚乙烯袋中直至分析。为了保持甲基汞浓度而不发生降解，有必要使酸保存的样品保持避光和阴凉。如果保存得当，样品可以在分析前至少保存六个月。

9.0 Quality Control

9.1 使用这种方法的每个实验室都需要运行正式的质量控制程序（参考文献 14）。该程序的最低要求包括实验室能力的初步证明，持续分析标准品和空白作为持续性能测试，以及基质加标（MS）和基质加标重复性（MSD）分析以评估准确度和精密度。将实验室性能与认定的性能标准进行比较，以确定分析结果是否符合方法的性能特征。

9.1.1 分析员应初步证明使用该方法产生能得到可接受的准确度和精密度，这种方法的建立如第 9.2 节所述

9.1.2 因意识到分析技术正在取得进步，分析人员可以选择某些措施来改进结果或降低测量成本。这些选项包括系统自动化、溶剂萃取代替蒸馏（参考文献 2）、结果的电子数据采集或检测器的变化（即 CVAAS、AES、ICP/MS）。不允许更改测定技术的基本原理，例如使用比色法。如果使用本方法中指定的 CVAFS 技术以外的分析技术，则该技术对甲基汞的特异性必须等于或优于本方法中技术的特异性。

9.1.2.1 每次修改此方法时，分析人员都需要重复 9.2 节中的程序。如果变更会影响方法的检测限，实验室需要证明 MDL（40 CFR Part 136，附录 B）低于法规要求水平的三分之一或低于该方法的 MDL，既更高。如果更改会影响校准，分析人员必须根据第 10 节重新校准仪器。

9.1.2.2 实验室需保留对本方法所做修改的记录，这些记录至少包括以下内容：

9.1.2.2.1 执行分析和修改的分析员的姓名、职务、地址和电话号码，以及见证质量控制并验证分析和修改的人员

9.1.2.2.2 说明修改原因

9.1.2.2.3 将修改后的方法与此方法进行比较的所有质量控制（QC）测试的结果，包括以下内容：

- (a) 校准（第 10 节）
- (b) 精度和回收率（第 9.2 节）
- (c) 空白分析（第 9.4 节）
- (d) 基质加标/基质加标重复分析（第 9.3 节）
- (e) 精确度和回收率（第 9.5 节）
- (f) 质量控制样品（第 9.6 节）

9.1.2.2.4 允许独立审查员通过跟踪仪器输出最终结果来验证每个测定的数据。这些数据应包括以下内容：

- (a) 样品编号和其他标识符
- (b) 处理日期
- (c) 分析日期
- (d) 分析顺序/运行年表
- (e) 样品重量或体积
- (f) 日志、图表记录器或其他原始数据输出的副本
- (g) 将原始数据与报告的结果联系起来的计算

9.1.3 需要对 MS 和 MSD 样品进行分析以证明准确度和精密度并监测基质干扰。第 9.3 节描述了加标的程序和 QC 标准。

9.1.4 空白分析需要表明可接受的污染水平。第 9.4 节描述了分析空白的程序和标准。

9.1.5 实验室应通过持续对样品和质量控制样品精密度和回收率的分析来证明系统处于受控状态。第 9.5 节和第 9.6 节分别描述了这些程序。

9.1.6 实验室应保存记录以确认所得到数据的质量。第 9.3.7 和 9.5.3 节描述了准确性报告的确认过程。

9.1.7 水中甲基汞的测定每个分析批次都要进行质量控制。分析批次是一组用同一批试剂蒸馏的样品，并在同一个 12 小时轮班期间进行分析。一个批次可能有 1 到 20 个样品。每批必须至少附有三个方法空白（第 9.4 节）、一个 OPR 样品和一个 QCS。此外，每 10 个样本必须有一个 MS 和一个 MSD 样本（频率为 10%）。

9.2 实验室能力的初步论证

9.2.1 方法检测限——为了建立检测甲基汞的能力，分析人员应根据 CFR 40 136 程序进行，附录 B 提供了用此方法来确定 MDL 使用的设备、试剂和标准品。实验室得到的 MDL 必须小于或等于第 1.5 节中列出的 MDL 或合规限制的三分之一，以较大者为准。MDL 应在操作员开始工作时确定，或者根据分析人员的判断、仪器硬件或操作条件的变化将要求重新确定 MDL。

9.2.2 初始精密度和回收率 (IPR)——为了建立得到可接受的精密度和回收率的能力，分析员应执行以下操作：

9.2.2.1 根据第 11 节开始的程序对溶液进行四次重复 IPR 分析（0.5 ng/L，第 7.10 节）。

9.2.2.2 使用四次分析的结果，计算甲基汞的平均回收率 (X) 和回收率 (s) 的标准偏差

9.2.2.3 将 s 和 X 与表 2 中相应的初始精密度和回收率限值进行比较。如果 s 和 X 满足验收标准，则系统整体性能是可接受的，可以开始样品分析。然而，如果 s 超过精度限制或 X 落在可接受范围之外，则系统性能是不可接受的。找出问题并纠正后进行重复测试（第 9.2.2.1 节）。

9.3 方法准确度——为了在给定的样品基质上评估该方法的性能，实验室必须对来自每个监测点的 10% 的样品进行基质加标 (MS) 和基质加标重复性 (MSD) 分析，或者在每个样品组至少进行一次 MS/MSD 样品分析，以频率较高者为准。

9.3.1 样品中甲基汞的浓度应根据如下操作测定：

9.3.1.1 如果在合规性监测中，样品中的甲基汞浓度根据监管浓度限值进行检查，则加标水平应为该限值或样品背景浓度的 1-5 倍（如在 第 9.3.2 节），以较大者为准。

9.3.1.2 如果样品中甲基汞的浓度没有根据限值进行检查，则加标应为背景浓度的 1-5 倍或表 1 中 ML 的 1-5 倍，以较大者为准。

9.3.2 评估加标回收率

9.3.2.1 根据第 11 节中的程序，通过分析来自每个地点或排放点的每组 10 个样品中的一个样品等分试样来确定背景浓度 (B)。如果根据先前的经验或其他信息知道预期的背景浓度，则可以先验地确定加标量。

9.3.2.2 如有必要，制备加标溶液以在样品中得到合适的数值（第 9.3.1 节）。

9.3.2.3 给两份样品加标，并按照第 11.1.2 节所述分析这些试样以确定加标后的浓度 (A)。

9.3.2.4 使用公式 1 计算每个等分试样的回收率 (P)：

1. 等式 $P=100* (A-B) /T$

字母代表的含义：

A = 加标后测得的分析物浓度

B = 加标前测得的分析物浓度

P = 回收率百分比

T = 加标的真实浓度

9.3.3 将回收率 (P) 与表 2 中的 QC 验收标准进行比较。

9.3.3.1 如果 P 落在表 2 中指定的回收范围之外，则甲基汞的分析未能满足相关的性能标准。如果 P 不可接受，则分析 OPR 标准（第 9.5 节）。如果 OPR 符合相关的性能标准（表 2），则分析系统符合规格，问题可归因于样品基质的干扰。

9.3.3.2 如果干扰可归因于采样，则应重新采样现场。如果干扰可归因于方法缺陷，分析人员必须修改方法，重复第 9.1.2 节中要求的测试，并重复分析样品和 MS/MSD。然而，在编写此方法时，使用此方法测定甲基汞时没有已知的干扰。如果观察到这样的结果，分析员应该彻底调查它。

9.3.3.3 如果加标和 OPR 测试的结果都在验收标准之外，则认定分析系统在规定的范围之外。分析员必须识别并纠正问题并重新分析相关批次的样品。

9.3.4 重复之间的相对百分比差异——使用 MS 和 MSD 中得到的甲基汞浓度根据公式 2 计算 MS 和 MSD 结果之间的相对百分比差异 (RPD)。不要使用第 9.3.2.4 节中计算的回收率进行此计算，因为当背景浓度接近加标浓度时 RPD 会偏高。

公式 2

$$RPD=200* (|D1-D2|) / (D1+D2)$$

字母代表的含义：

RPD= 相对百分比差异

D1= MS 样品中甲基汞的浓度

D2= MSD 样品中甲基汞的浓度

9.3.5 RPD 对 MS/MSD 的比不得超过表 2 中的可接受值。如果不满足，则系统性能是不可接受的。必须立即识别并纠正问题，并重新分析该批次。

在分析回收率通过第 9.3.2 节中测试的五个样品后，计算平均回收率百分比) 和 (P 百分比回收率的标准偏差)。(将准确度评估表示为从 Pa-2s 到 Pa+2s 的百分比恢复区间。例如，如果五次分析的 P=90% 和 s=10%，则准确度区间表示为 70-110%。更新准确度 定期评估 (例如，每五到十次新的准确度测量后)。

空白——空白对于可靠测定低含量甲基汞至关重要。以下第 3 节给出了空白分析的最低要求。但是，建议根据需要进行额外的空白分析，以查明实验室内外的污染源。

9.4.1 乙基化空白——试剂使用的水通常不含甲基汞。试剂 (乙基化) 空白可以方便地通过将 0.3 mL 乙酸盐缓冲液和 0.040 mL 1% NaBEt₄ 溶液添加到反应容器中定容到 50 mL 来实现。

注意：切勿使用之前配置的乙基化的水样，因为会产生三乙基硼气体，从而导致负干扰和影响谱图。

9.4.1.1 作为校准曲线序列过程的一部分，每次分析运行都分析一个乙基化空白。该值用于校正标准曲线空白。

9.4.1.2 超过 2 pg 的甲基汞表明试剂使用的水或溶液之一存在问题。可以通过改变缓冲液、试剂用水和四乙基硼酸钠的量来调查空白值高的原因。因为四乙基硼酸钠不能被纯化，新批次的样品应该用新的试剂制成，如果甲基汞值太高，应该测试汞的值。如果发现试剂用水高，则可以通过更换纯化柱的方式来补救。

9.4.2 方法空白——方法空白（蒸馏空白）是通过蒸馏和分析 45 mL 等分的 0.4% HCl 酸化试剂水来制备的，操作时就像样品的操作要求一样。

9.4.2.1 每个分析批次应附有三个方法空白。甲基汞的平均空白值应小于 0.045 ng/L，差异应小于 0.015 ng/L。对于低环境空白而言，甲基汞平均空白值大于 0.045 ng/L 或差异大于 0.015 ng/L 是不可接受的。

9.4.3 区域空白

9.4.3.1 分析每个样品组附带的区域空白。在分析批次中的样品之前立即分析空白值。

9.4.3.2 如果在现场空白中发现甲基汞或任何潜在干扰物质的浓度等于或大于 ML（表 1），或大于相关测试样品中数值的五分之一（以较大者为准），则相关样本测试结果可能是污染的结果，可能不能用于出数据报告。

9.4.3.3 另一种情况，如果分析了足够数量的现场空白（最少三个）来表现该现场空白的特征，则相关测试样品的平均浓度加上两个标准偏差必须小于规定值或小于规定值的二分之一，以较大者为准。

9.4.3.4 如果已知或怀疑现场空白和相关样品受到污染，实验室应需将其告知采样团队，以便在下一次采样之前确定污染源并采取纠正措施。

9.4.3.4 如果已知或怀疑现场空白和相关样品受到污染，实验室应将其告知采样团队，以便在下一次采样事件之前确定污染源并采取纠正措施。

9.4.4 设备空白——在给定地点使用任何采样设备之前，实验室或清洁设施需要生成设备空白以证明采样设备没有污染。需要两种类型的设备空白：瓶子空白和取样器检查空白。

9.4.4.1 瓶子空白——经过本方法的清洗程序后，瓶子应运行使用条件以验证清洗程序的有效性。一组有代表性的样品瓶应装入酸化至 0.4% HCL 的试剂用水并静置至少 24 小时。理想情况下，让瓶子静置的时间应尽可能接近样品与瓶子接触的实际时间。静置后，应分析水是否有任何污染迹象。如果任何瓶子出现污染迹象，则必须确定问题所在，纠正清洁程序或更换清洁溶液，并再次清洁所有受影响的瓶子。

9.4.4.2 采样器空白检查——采样器空白检查是在实验室或设备清洁处进行的，使用现场使用的相同程序通过取样装置处理试剂用水（见取样方法）。因此，在实验室或清洁设施准备采样器检查空白时，应遵循现场取样期间使用的“清洁手套/脏手套”方法。

9.4.4.2.1 采样器检查空白是通过用试剂用水（第 7.1 节）填充大瓶（第 7.17 节）或其他容器，并使用与现场采样使用的相同程序使试剂用水通过设备来完成的（参见采样方法）。例如，手动抓取采样器检查空白是通过将样品瓶直接浸入水中、填充瓶子并加盖来收集的。通过将潜水泵或进水管浸入水中并将水泵入样品容器来收集地下采样器进行空白检查。

9.4.4.2.2 取样器空白检查必须使用本方法中的程序进行分析。如果在空白中检测到甲基汞或任何潜在的干扰物质，则必须确定污染或干扰源，并纠正问题。在现场使用该设备之前，必须证明该设备没有甲基汞和干扰。

9.4.4.2.3 必须在现场使用的所有设备上运行采样器空白检查。例如，如果要同时使用抓取采样设备和地下采样设备采集样品，则必须在两台设备上运行采样器空白检查。

9.5 持续精密度和回收率（OPR）——为了证明分析系统在规定的限度内并且在每个分析批次内保持可接受的精密度和准确度，分析员应执行以下操作：

9.5.1 分析 OPR 溶液（0.5 ng/L，第 7.10 节），然后根据第 11 节中的程序分析每个分析批次之前进行乙基化空白。还必须在分析运行结束时分析 OPR 或在每 12 小时轮班结束时。从 OPR 的峰高（或面积）中减去乙基化空白的峰高（或峰面积），并计算空白减去 OPR 的浓度。

9.5.2 将计算出的 OPR 浓度与表 2 中的限值进行比较。如果浓度在规定的范围内，则分析系统满足规定要求，可以进行样品和空白的分析。但是，如果浓度不在规定范围内，则分析过程满足规定要求。纠正问题并重复 OPR 测试。

9.5.3 实验室应将通过了第 9.5.2 节规定要求的结果添加到 IPR 和以前的 OPR 数据中，并更新 QC 图表以表示实验室持续测试的能力。实验室还应通过计算平均回收率（R）和回收率百分比的标准偏差 y 为每种分析物制定实验室分析数据的质量状态。（将准确度表示为从 $R - 2s$ 到 $R + 2s$ 的恢复区间。例如，如果 $R = 95\%$ 且 $s = 5\%$ ，则准确度为 85–105%。

9.6 质量控制样品（QCS）——实验室必须从不同于此方法中得到的常规使用的标准的甲基汞的来源获得 QCS（第 7.7–7.10 节）。QCS 应在分析批次中间作为仪器校准的独立检查进行分析（例如，对于 14 个样品的批次，应在第 7 个样品之后分析 QCS）。好的 QCS 样品可以通过 KOH/甲醇消化（参考 2）认证的标准物质 CRM 来制备。甲基汞认证的 CRM 可通过美国国家三级标准技术研

研究所 (NIST)、加拿大国家研究委员会 (NRCC) 和国际原子能机构 (IAEA) 获得。

9.7 根据具体的计划要求, 实验室可能需要分析收集到的现场重复和现场加标, 以评估采样、样品运输和储存技术的精确度和准确性。现场重复之间的相对百分比差异 (RPD) 应小于 35%。如果现场重复的 RPD 超过 35%, 实验室应将其传达给采样团队, 以便在下一次采样之前确定错误来源并采取纠正措施。

10.0 校准曲线和标准化

10.1 建立从鼓泡器中吹扫出各种形态的汞和从捕集阱中解吸汞所需的操作条件, 以便得到尖锐的峰型。该系统经过甲基汞标准物质校准, 最终可追溯到 NIST 总汞标准参考物质, 如下所示:

10.1.1 校准曲线

10.1.1.1 校准曲线必须包含五个或更多个非零点和一个乙基化空白的分析结果。最低校准点必须在最低值 (ML)。

10.1.1.2 通过将甲基汞标准品 (第 7.9 节) 的等分试样直接加入吹扫管 (第 6.4.3 节) 中来分析标准点。加入 50 mL 新制去离子水、0.005 ng 标准品、0.3 mL 醋酸盐缓冲液和 0.04 mL 的 NaBEt₄ 到吹扫管, 旋转混合。允许反应 17 分钟, 然后按如下方式吹扫和分析 (第 11 节)。在几个吹扫管中分别依次加入 0.05、0.1、0.2 和 0.01 ng 甲基汞的标准系列。

10.1.1.3 对于每个点, 通过减去分析批次乙基化空白的峰高或峰面积来校正标准峰高或峰面积。使用平均乙基化空白校正峰高或面积计算五个标准点的甲基汞校准因子 (CF) (Equation 3)。

Equation 3

$$CF = (R_s - R_e) / C_s$$

字母代表的含义

R_s=标准品的峰高或峰面积

R_e=乙基化空白的峰高或峰面积

C_s=标准品的浓度 (ng/L)

10.1.1.4 计算平均校准系数(C), F 为 CF_m 的标准偏差(SD), 以及校准的相对标准偏差(RSD), 其中 RSD=100xSD/CF。如果 RSD 为 ≤15%, CF 可用于计算样品浓度。如果 RSD>15%, 重新校准系统并重复测试。

10.1.1.5 最低标准点的净浓度回收率(减去乙基化空白)必须在期望值的 65-135%范围内, 才能继续进行样品分析。

10.2 持续的精密度和回收率——在分析每个分析批次的样品之前, 执行持续的精密度和回收率测试以验证校准。 OPR 还必须在分析运行结束时或每 12 小时轮班结束时进行分析。

11.0 Procedure

注: 以下样品分析程序作为指南提供。 分析人员可能会发现有必要针对实验室的特定仪器优化程序, 例如干燥时间或应用于镍铬合金加热丝的电压等。

11.1 样品蒸馏

11.1.1 称取 45 mL 充分摇动、酸化的样品, 放入 60 mL 含氟聚合物蒸馏瓶中。添加 200 μL 的 1% APDC 溶液, 并更换蒸馏盖, 使管子延伸到小瓶底部。

11.1.1.1 对一组要蒸馏的所有样品重复此程序, 包括三个水空白和加标样品。

11.1.1.2 基质加标和基质加标重复——对于每 10 个或更少的样品, 从样品中随机选择两个多倒出 45 mL 样品。根据第 9.3 节中指定的值加标, 并用和样品相同的方式处理它们。每个 20 个样品的分析批次应该有两组 MS/MSD。

11.1.1.3 对于每个样品, 准备一个 60 毫升的馏出液接收瓶。向每个接收瓶中加入 5.0 mL 去离子水并盖上盖子, 使管子伸到水下。

11.1.1.4 记录与每个蒸馏瓶和接收瓶相关的样品 ID。制定追踪溯源系统很重要, 例如使用刻有编号的小瓶, 因为蒸馏小瓶本身无法标记(由于加热原因)。

11.1.2 将每个准备好的蒸馏瓶放入加热块中的一个孔中, 并将含氟聚合物管连接到来自转子流量计管路的进气源。将通过鼓泡器的气体流速调整为 60 ± 20 毫升/分钟。

11.1.3 当每个装有样品的蒸馏瓶放入加热块时, 将相应标记的蒸馏瓶放入紧邻加热块的冰浴中。将管道从接收瓶连接到蒸馏容器的端口。

11.1.4 一旦加热块中的所有孔都被填满, 将铝盖放在容器盖上, 这样所有的管子都可以通过插槽而没有卷曲, 盖子与容器进行金属对金属的接触(为盖子提供适当的热量)。

11.1.5 打开加热器的温度控制器，使加热器的温度达到预设的 $125 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

11.1.6 开始进行蒸馏直到每个接收瓶装到达 40 mL 线。该时间段大约为 2.5 小时到 4 小时，具体取决于实际加热温度、气体流速和水等参数。

11.1.6.1 不同的样品和在加热器上的位置不同的会有不同的蒸馏速率，因此大约 2 小时后，应经常监测所有管子以避免过度蒸馏。当单个样品到达到收集管的刻线时，应将它们从蒸馏装置中取出。

11.1.6.2 过度蒸馏是这种方法回收率低的最大潜在风险。如果蒸馏超过规定量，则 HCl 烟雾共蒸馏的风险会增加。氯化物和低 pH 值会干扰乙基化过程。

11.1.6.3 怀疑有蒸馏过度的样品，应用 pH 试纸检查。如果馏出液的 pH 值小于 3.5，则应将其丢弃，不能进行分析。

11.1.7 蒸馏完所有瓶样品后，可在分析前将馏出物在室温和黑暗中储存长达 48 小时（将含氟聚合物管环绕以关闭接收瓶上的第二个端口）。不要冷藏或储存超过 48 小时。

11.1.8 蒸馏侧（脏）小瓶必须用试管刷和碱性清洁剂彻底擦洗，然后在试剂水中冲洗，在酸洗之前去除有机物。在两次使用之间进行酸洗，将小瓶装满 10% HCl，重新环绕盖上管路盖子以关闭端口，然后放入烘箱保持 80°C 过夜。

11.2 馏出物的乙基化和吹扫

11.2.1 马上要分析之前，在接收瓶中的样品中加入 0.3 mL 醋酸盐缓冲液，然后向小瓶中再加入 10 mL 去离子水（使样品总体积 > 50 mL；小瓶几乎已满）。

11.2.2 将加入缓冲盐后的样品倒入反应容器/鼓泡器中，加入 0.04 mL 新解冻的 1% NaBEt₄ 溶液。关闭反应容器，轻轻旋转混合。

11.2.3 如果正在分析标准品、乙基化空白或 QCS，将 50 mL 去离子水倒入鼓泡器中，加入 0.3 mL 醋酸盐缓冲液、加标等，以及 0.04 mL 1% NaBEt₄ 溶液

11.2.4 让鼓泡器内的物质反应 17 分钟。样品中的所有甲基汞都转化为挥发性的甲基乙基汞。

11.2.5 反应后，用 1/4 英寸含氟聚合物接头将炭捕集管连接到每个鼓泡器，并用（200 mL/min）的氮气吹扫样品 17 分钟。

注意：必须安装碳捕集器，以便来自起泡器的气体进入捕集器的 A 侧。

11.2.6 吹扫样品 17 分钟后，必须干燥碳捕集阱中吸附的水。从鼓泡器上断开碳管并直接连接到捕集阱。使用相同的方向（即从 A 侧进入），并吹扫 2 个阱 7 分钟。

11.2.7 样品可以进行分析了。捕集器上收集的甲基乙基汞在长达 6 小时内具有定量稳定性，必须在此期间进行分析。

11.3 从炭捕集管中解吸甲基乙基汞

C11.3.1 关闭 GC 上的氩气旋塞，让系统中的压力消散 30 秒。从 GC 中取出之前的炭捕集管

11.3.2 使用 1/4" 含氟聚合物接头将装有新样品的炭捕集管连接到 GC 色谱柱，使 A 端面朝向 GC 色谱柱。

11.3.3 将镍铬合金丝加热线圈放置在炭捕集管捕集阱周围，居中并延伸到 A 侧的包装材料之外。将氩气重新连接到炭捕集管的 B 侧。

11.3.4 打开氩气旋塞，在加热柱前让气体流动 30 秒。确 GC 后热解管已打开并处于加热状态（700℃

11.3.5 给样品阱周围的线圈通电 45 秒（使用自动计时器），以将乙基化的物质从样品阱热解吸到 GC 柱中。

11.3.6 打开图表记录仪或其他数据采集设备，开始数据采集。

11.3.7 在分析过程中应该出现三个峰。第一个峰（~1 分钟）是残留汞，并且是非定量的。该峰表示吸收峰的开始。通常，出现的第二个峰（~2.5 分钟）是甲基乙基汞，即目标物峰。在此之后（约 4 分钟）是二乙基汞的峰，它是 Hg(II) 的乙基化产物。如果 (CH₃)₂Hg 存在于样品中，它将显示为 Hg 和甲基乙基汞之间的第二个峰-未完全解析，可以看附录有关二甲基汞定量的建议。

11.3.8 使 GC 在二乙基汞 (Hg (II)) 峰返回基线后至少再运行 1 分钟。放置下一个样品炭捕集管并继续分析下一个样品。

11.4 使用此技术生成的峰应该非常尖锐且几乎对称。甲基乙基汞在大约 2.5 分钟时流出，半峰宽约为 10 秒。较早的峰 (Hg⁰、(CH₃)₂Hg) 更尖锐，而较晚的峰 (二乙基汞) 较宽。

11.4.1 仅出现一个峰 (Hg⁰) 通常表示热解柱未打开，或 NaBEt₄ 未添加到样品中。

11.4.2 通常 Hg^0 峰非常小。然而，在解吸步骤期间二乙基汞的热降解产生了一些 Hg^0 。因此，当样品含有高浓度的 $Hg(II)$ 时， Hg^0 和二乙基汞峰会更大。两个峰的比率表示炭捕集管的性能。随着炭捕集管捕集器的降解，有机汞的热分解量增加。由于二乙基汞比甲基乙基汞对热分解更敏感，因此监测后一个峰值可以作为炭捕集管捕集阱更换的早期预警。通常，只要 Hg^0 峰增长到与二乙基汞峰一样大，就应更换炭捕集管。对于含有大量 $Hg(II)$ 的样品，根据经验，使用 1.0 ng $Hg(II)$ 从特意添加到反应容器中的非酸化溶液中作为阱检查。对于 $Hg(II)$ 含量非常低的样品，例如空白，由于残留的原因 Hg^0 峰通常高于二乙基汞峰。

11.4.3 在分析含有大量 $Hg(II)$ 的样品的情况下，产生的一些二乙基汞在热解吸过程中分解为单乙基汞。如果发生这种情况，运行结束后的很长时间（5-20 分钟）会出现一个非常宽的峰（几分钟的宽度）。此类事件会导致基线出现混乱和混乱的增加然后减少。可以将 GC 升到 140°C 直到出现峰，然后在恢复分析之前将温度降低回 110°，可以使这些峰快速通过系统。

12.0 数据分析与计算

12.1 计算每个分析批次的以下参数：

12.1.1 乙基化空白 ($n=1$) 或平均乙基化空白 ($n>1$)

12.1.2 每个标准品的乙基化-空白扣除校准因子 Cf_x ，（第 10.1.3 节）和每个样品峰测量 R_s

12.1.3 平均校准因子 (Cf_m)、校准因子的标准偏差 (SD) 和校准因子的相对标准偏差 (RSD)（第 10.1.1.4 节）。

12.2 根据公式 4 计算甲基汞 ng/L(parts-per-trillion;ppt) 的浓度：

Equation 4

$$[CH_3Hg](ng/L) = (R_s - R_{EB}) / CF_m * V$$

R_s = 样品中甲基汞信号的总峰高（或面积）

R_e = 乙基化空白 ($n=1$ 或平均乙基化空白 ($n>1$)) 中甲基汞信号的峰高（或面积）

CF_m = 平均校准系数

V=样品体积 (L)

12.3 应从上面计算的甲基汞的样品浓度中减去方法空白平均值 ($n \geq 3$) (ng/L, 公式 4), 以获得甲基汞的净浓度

(Equation 5).

$$[\text{CHHg}](\text{ng/L}) = (R_{\text{MB}} - R_{\text{EB}}) / \text{CFm} * V_{\text{MB}} * V_{\text{MB}} / V_{\text{s}}$$

R_{MB} = 平均方法空白中甲基汞信号的峰高 (或面积)

R_{EB} = 乙基化空白 ($n = 1$) 或平均乙基化空白 ($n > 1$) 中甲基汞信号的总峰高 (或面积)

CFm = 平均校准系数

V_{MB} = 方法空白体积

V_{s} = 样品体积

Equation 6

$$[\text{CH}_3\text{Hg}] = [\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{net sample}} - [\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{MB}}$$

$[\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{net}}$ = 甲基汞净浓度 (ng/L)

$[\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{sample}}$ = 样品中甲基汞的乙基化-空白校正浓度 (ng/L, 公式 3)

$[\text{CH}_3\text{Hg}]_{\text{MB}}$ = 平均方法空白中甲基汞的浓度 (ng/L, 公式 4)

12.4 报告

12.4.1 所有结果均在减去平均方法空白后报告 (公式 6)。

12.4.2 在此处描述的条件下, 蒸馏程序回收甲基汞的效率不是 100%, 因为不是所有的样品体积都可以蒸馏, 以避免 HCl 的共蒸馏。实验室应计算其实验室的蒸馏效率。此计算是通过保留为精密度和回收率样品 (IPR 和 OPR) 计算的最后 30 次回收率的运行平均值来完成的, 不包括与平均值相差超过两个标准偏差的所有值。由于蒸馏技术本质上是非定量可重现的, 因此所有结果都应通过经验推导的因子 (公式 7) 进行回收率校正。

Equation 7

$$F=100/R$$

where:

F=经验得出的修正系数

R=回收率（最近 30 个 IPR 和 OPR 样本的运行平均值）

12.4.3 所有报告以 ng/L 为单位的值保留三位有效数字。将低于 ML 的结果报告为 <0.06 ng/L，或者按照当局的要求报告或在列许可证中。如果实验室获得的 MDL 低于 0.02 ng/L（第 1.5 节），则可以通过将实验室确定的 MDL 乘以 3.18 并将结果四舍五入到最接近的 1、2、5、10 等的倍数来计算新的 ML。根据 1994 年 3 月 22 日在分析检测/定量水平以下的基于水质的排放限制的许可、监测和执行的 EPA 国家指南草案中描述的程序，低于此水平的结果应报告为低于 ML。

13.0 方法性能

13.1 表 1 中列出的方法检测限（MDL）和表 2 中列出的质量控制验收标准在四个实验室进行了验证。此外，该方法中的技术与国际汞形态比对练习（参考文献 15）中用于测定水中低浓度甲基汞的其他技术进行了比较。

14.0 污染预防

14.1 污染预防包括在实际操作时使用减少或消除废物数量或毒性的各种技术。实验室操作中存在许多防止污染的机会。EPA 已经建立了一个首选的环境管理技术等级，将污染预防作为首选管理选项。在可行的情况下，实验室人员应使用污染预防技术来解决产生废物的问题。当废物无法从源头切实可行地减少时，该机构建议将回收作为次优选择。该方法中使用的酸应通过电化学技术纯化尽可能重复使用。该方法中唯一使用的其他化学品是用于制备标准品的纯材料。这些标准品的使用量极少，如果管理得当，对环境的威胁很小。标准品的制备量应与实验室使用量一致，以尽量减少过量过期标准品的处理。

14.2 有关可应用于实验室和研究机构的污染预防信息，请参阅美国化学学会政府关系和科学政策部提供的 Less is Better: Laboratory Chemical Management for Waste Reduction available from the American Chemical Society's Department of Governmental Relations and Science Policy, 1155 16th Street NW, Washington DC 20036, 202/872-4477.

15.0 废物管理

15.1 实验室有责任遵守所有联邦、州和地方有关废物管理的法规，特别是危险废物识别规则和土地处置限制，并通过最大限度地减少和控制来自通风柜和实验台操作产生的废物。还需要遵守所有污水排放许可证和法规。

15.2 酸，样品的 $\text{pH} < 2$ 时和 BrCl 溶液必须在处理前中和，或者必须作为危险废物处理。

15.3 有关废物管理的更多信息，请参阅实验室人员减少废物管理手册：减少废物的实验室化学品管理，均可从美国化学学会政府关系和科学政策部获得，1155 16th Street NW, Washington, DC 20036。

16.0 参考文献

16.1 Frontier Geosciences, Inc., Purchase Order 97-1-003 from DynCorp Viar, Inc., January, 1997.

16.2 Bloom, N.S "Determination of Picogram Levels of Methylmercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Cryogenic Gas Chromatography with Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection." Can. J. Fish Aq. Sci. 1989,46: 1131.

16.3 Bloom, N.S and Fitzgerald, W.F. "Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level by Low Temperature Gas Chromatography With Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection." Anal.Chim. Acta. 1988,208:151.

16.4 Horvat, M., Bloom, N.S., and Liang, L. "A Comparison of Distillation with other Current Isolation Methods for the Determination of Methyl Mercury Compounds in Low Level Environmental Samples Part 2, Water" Anal. Chim. Acta, 1993, 282: 153.

16.5 Bloom, N.S. and von der Geest, E.J. "Matrix Modification to Improve Recovery of HgCH_3 from Clear Waters using the Acid/Chloride Distillation Procedure," Wat Air Soil Pollut 1995, 80: 1319.

16.6 Liang, L., Horvat, M., and Bloom, N.S. 1994. "An Improved Speciation Method for Mercury by GC/CVAFS After Aqueous Phase Ethylation and Room Temperature Pre-collection Talanta," 1994, 41: 371.

16.7 Bloom, N.S., Coleman, J.A., and Barber, L. "Artifact Formation of Methyl Mercury During Extraction of Environmental Samples by Distillation" F.res. Anal. Chem. 1997, (in press).

16.8 Method 1669, "Method for Sampling Ambient Water for Determination of Metals at EPA Ambient Criteria Levels," U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water,

Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), 401 M Street SW, Washington, DC 20460, April 1995 with January 1996 revisions.

16.9 "Working with Carcinogens," Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service. Centers for Disease Control. NIOSH Publication 77-206, Aug. 1977, NTIS PB-277256.

16.10 "OSHA Safety and Health Standards, General Industry," OSHA 220C6F, R291910.

16.11 "Safety in Academic Chemistry Laboratories," ACS Committee on Chemical Safety, 1979.

16.12 "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 18th ed. and later revisions, American Public Health Association, 1015 15th Street NW, Washington, DC 20005. 1-35: Section 1090 (Safety), 1992.

16.13 Bloom, N.S. "Trace Metals & Ultra-Clean Sample Handling," Environ. Lab. 1995, 7, 20.

16.14 "Handbook of Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories," U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, OH 45268, EPA-600/4-79-019, March 1979.

16.15 Bloom, N.S.; Horvat, M.; Watras, C.J. "Results of the International Mercury Speciation Intercomparison Exercise," Wat. Air. Soil Pollut., 1995, 80, 1257.

17.0 Tables and Diagrams

Table 1 使用 Method 1630 分析甲基汞:水中最低质量标准, 方法检出限和最小检出量

Metal	Lowest Ambient Water Quality Criterion ¹	Method Detection Limit (MDL) and Minimum Level (ML)	
		MDL ⁽²⁾	ML ⁽³⁾
Methyl Mercury (CH ₃ Hg)	none	0.02 ng/L	0.06 ng/L

NOTES:

1. Lowest of the freshwater, marine, and human health ambient water quality criteria promulgated by EPA for 9 States and the District of Columbia at CFR 40Part 131 on May 4, 1995 (60FR 22229)

2. Method Detection Limit as determined by the procedure in CFR 40 Part 136, Appendix B.
3. Minimum Level (ML)

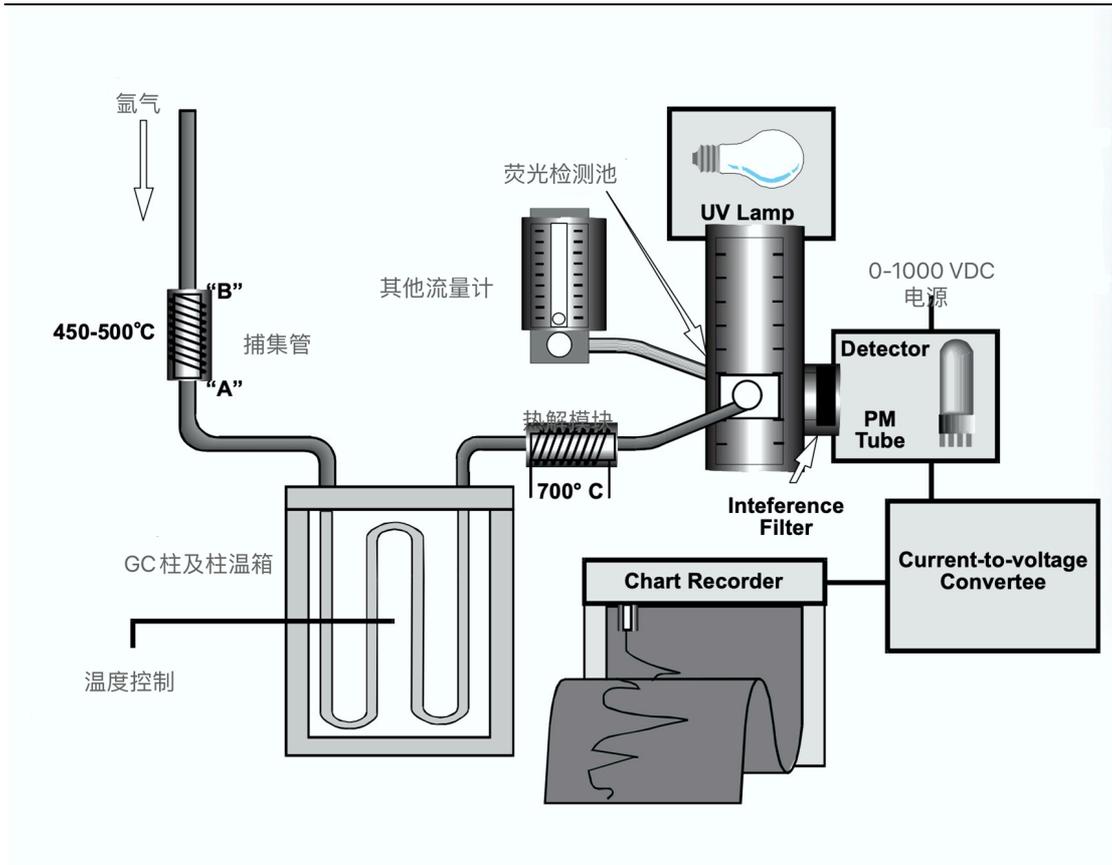
表 2 EPA 方法 1630 质量控制中性能测试的验收标准

Metal	IPR (Section 9.2)		OPR (Section 9.5)	Method Blanks (Section 9.4)		MS/MSD ¹ (Section 9.3)	
	s	X		Max	Mean	%R	RPD
Methyl Mercury (CH ₃ Hg)	31%	69-131%	67-133%	< 0.1 ng/L	< 0.05 ng/L	65- 135%	35%

NOTES:

1. Recovery corrected

天津众晟仪器有限公司



Schematic Diagram of the Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometer (CVAFS) Detector interfaced with the isothermal GC and pyrolytic decomposition column.

天津众晟仪器

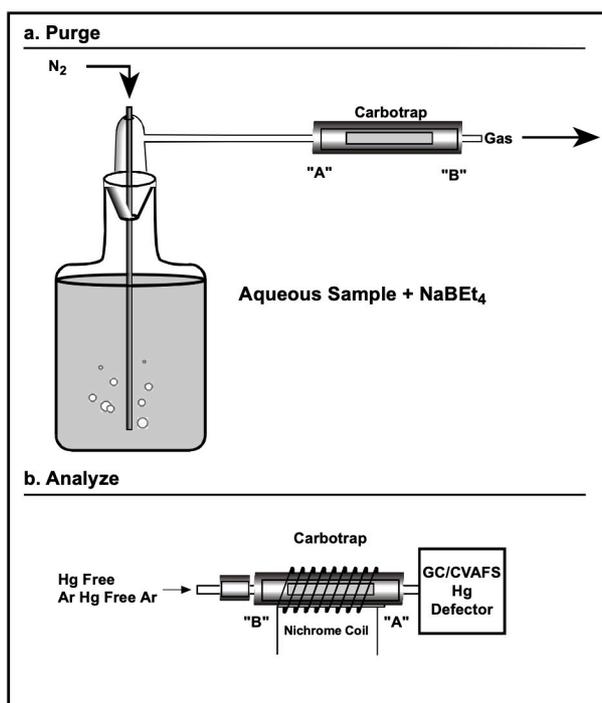


Figure 2 Schematic Diagram of Bubbler Setup (a), and Carbotrap orientation (b).

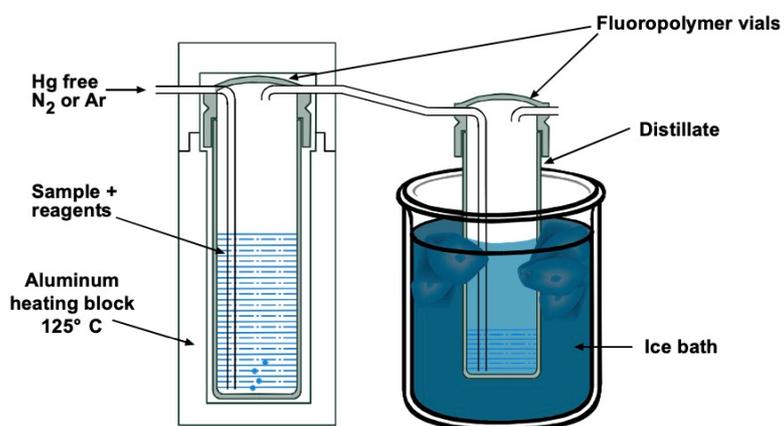


Figure 3 Schematic diagram showing the CH_3Hg distillation set-up.

18.0 词汇表

下面的定义和目的是特定于该方法的，已尽可能符合常用用法。

18.1 环境水：自然环境中的水（例如，河流、湖泊、溪流和其他接收水），与污水排放相对。

18.2 分析批次：最多 20 个样品的批次，这些样品用同一批试剂氧化并在同一个 12 小时轮班期间进行分析。每个分析批次还必须包括 OPR 和 QCS。MS/MSD 样品的制备频率必须为每个分析批次的 10%（每 10 个样品一个 MS/MSD）。

18.3 比对研究：一种由参考实验室制备和分离样品，然后由一个或多个测试实验室和参考实验室分析的研究。以信誉良好的实验室作为参考实验室的比对是对自然环境水平分析精度和准确度的最佳测试。

18.4 基质加标 (MS) 和基质加标重复 (MSD)：环境样品的等分试样，在实验室中向其中添加已知含量的目标分析物。MS 和 MSD 的分析与样品完全一样。它们的目的是量化由样品基质引起的偏差和精度。样品基质中分析物的背景浓度必须在单独的等分试样中确定，并且 MS 和 MSD 中的测量值针对这些背景浓度进行校正。

18.5 May：此操作、活动或程序步骤是允许的，但不是必需的。

18.6 不得：禁止此行为、活动或程序步骤。

18.7 最低检测值 (ML)：整个分析系统必须为分析物提供可识别信号和可接受校准点的最低检测值。它相当于最低校准标准的浓度，假设已采用所有方法指定的样品重量、体积和净化程序。ML 的计算方法是将 MDL 乘以 3.18，并将结果四舍五入到最接近 $(1, 2, \text{ or } 5) \times 10^n$ 的数字，其中 n 是整数。

18.8 必须：此操作、活动或程序步骤是必需的。

18.9 质量控制样品 (QCS)：含有已知浓度甲基汞的样品。QCS 是从实验室外部的来源获得的，或者是从不同于校准标准曲线来源的标准品来源制备的。它用作仪器校准的独立检查。

18.10 试剂用水：从预纯化源开始的 18MS 超纯去离子水制备。试剂用水用于洗瓶，作为野外和现场空白的水，以及标准和试剂的制备。

18.11 样品组：从同一地点采集的样品，或者，如果用于合规监测，则从给定的排放物中采集。该术语适用于同时收集的样本，最多十个样本。

18.12 Shall：此操作、动作或程序是必需的。

18.13 Should：这个此操作、动作或程序是建议的，不是必需的。

18.14 储备溶液：一种含有分析物的溶液，该溶液由 EPA、NIST 的参考材料或可证明参考材料纯度和真实性的来源制备。

18.15 超洁净处理：一系列既定程序，旨在确保样品在样品收集、储存或分析过程中不受甲基汞污染。

1.4 本方法设计用于测定 0.0002 至 0.1 ng/L 范围内，并可通过选取较小的样品量扩展到更高检测范围。

1.5 由于样品中没有添加任何试剂，MDL 不受乙基化空白的限制，而仅受仪器噪声的限制。对于 Tekran 分析仪，1 L 样品体积的 MDL 约为 0.0002 ng/L（以 Hg 表示）（基于 0.0015 ng/L 溶液的 7 次重复测量）

2.0 Summary of Method Changes

2.1 使用新鲜、未过滤、未处理的样品进行分析。为了最大程度地减少分析物损失，必须尽一切努力加快样品收集和样品分析之间的时间，并在吹扫前尽量减少样品与大气的接触。

2.2 样品应在现场进行净化和分析，但如果无法做到这一点，可将样品直接收集到带氟聚合物内衬瓶盖的顶部无空间 1L 玻璃瓶中，并通过快递送至实验室进行分析。如果保持未处理、避光和冷却，则发现样品中的甲基汞（从收集之时起可稳定长达 48 小时）。

2.3 在任何情况下都不得使用任何种类的塑料瓶（包括含氟聚合物）收集样品以测定甲基汞。含氟聚合物瓶中溶解的甲基汞的半衰期仅为 6 小时左右。

2.4 将整个 1L 样品直接吹扫到 Carbotrap 上，使用 N₂ 以 300 mL/min 的流速持续 30 分钟。为此，必须使用带有 24/40 磨砂玻璃配件和烧结鼓泡器盖的特制 1L 瓶子。如方法 1630 中所述，吹扫后，捕集阱必须用 N₂ 干燥并在 6 小时内分析结束。

Appendix A :

二甲基汞的测定

1.0 范围和应用

1.1 本方法采用直接吹扫捕集、等温 GC 分离、CVAFS 检测法测定未过滤水中的二甲基汞(CH₃)₂Hg。

1.2 本附录中描述的方法不能得到全系列 QC 样品的支持，因此该方法仅考虑用于研究目的。

1.3 本附录中描述的方法是方法 1630（通过水相乙基化、吹扫和捕集以及 CVAFS 检测水样中的甲基汞）的附属方法。因此，只有描述了(CH₃)₂Hg 方法和 CH₃Hg 方法之间的主要区别。

1.4 本方法设计用于 0.0002 至 0.1 ng/L 范围的测定，可通过选择较小的样品量扩展到更宽的范围。

1.5 由于样品中没有添加任何试剂，MDL 不受乙基化空白的限制，而仅受仪器噪声的限制。对于 Tekran 分析仪，1L 样品体积的 MDL 约为 0.0002 ng/L（以 Hg 表示）（基于 0.0015 ng/L 溶液的 7 次重复）

2.0 方法变化总结

2.1 使用新鲜、未过滤、未防腐的样品进行分析。为了最大程度地减少分析物损失，必须尽一切努力缩短样品收集和样品分析之间的时间，并在吹扫前尽量减少样品与大气的接触。

2.2 样品应在现场进行吹扫和分析，但如果无法做到，可将样品直接收集到带氟聚合物内衬瓶盖顶部无空气 1L 的玻璃瓶中，并通过快递送至实验室进行分析。如果保持未处理、避光和冷却，则发现样品中存在的 (CH)₃Hg₂ 从收集之时起可稳定长达 48 小时。

2.3 在任何情况下都不得使用各种的塑料瓶（包括含氟聚合物）收集样品测定甲基汞。含氟聚合物瓶中溶解的(CH)₃Hg 的半衰期仅为 6 小时左右。

2.4 用 N₂ 以 300 mL/min 的流速持续 30 分钟将整个 1L 样品直接吹扫到 Carbotrap 上，必须使用带有 24/40 磨砂玻璃配件和烧结鼓泡瓶顶部特制的 1L 瓶子。吹扫后，捕集阱必须在 6 小时内用 N₂ 干燥，如方法 1630 中所述。

2.5 (CH₃)₂Hg 的分析仪设置与方法 1630 完全相同，除了 GC 柱温箱必须设置在 80°C 而不是 110°C，以便于从 (CH₃)₂Hg 中分离 Hg。

2.6 Carbotraprap 解吸到 GC 柱后，最多会出现两个峰。第一个通常是 Hg⁰，出现在大约 1.0 分钟。第二个是二甲基汞，大约在 1.5 分钟时出现。

注意：由于这些峰值彼此接近，并且可能只存在一个或另一个，或者两者都不存在，因此必须标记触发以发出 GC 运行开始的信号，以便更好的根据峰值的保留时间确定。

2.7 校准曲线是通过将适当等分的二甲基汞标准品加入与样品相同体积的试剂用水中，然后吹扫到 Carbotraprap 上。比较好的校准范围是 1 到 100 pg (以 Hg 计)。

2.8 二甲基汞的储备溶液是 1.0 ppm 的甲醇溶液，由 Strem Chemical (Newburyport, MA) 定制制备。工作储备液 (1ng/mL) 通过用甲醇 1:1000 稀释储备液来制备。已发现这些溶液在冷藏和避光保存在玻璃瓶中时可稳定保存 4 年以上。

2.9 Strem 提供的原液浓度仅为近似值。为了精确校准溶液，将约 1 ng 的等分工作储备液加入预先吹扫过的试剂用水的鼓泡器中，然后吹扫到镀金的砂阱上。根据 EPA 方法 1631 分析捕集阱的总 Hg。在这种情况下，清除到捕集阱的总 Hg 等于二甲基汞的量。甲醇中二甲基汞的预校准工作标准品可直接购买获得 (Frontier Geosciences Inc. 或同等产品)。

3.0 QC Measures

3.1 并非所有适用于方法 1630 的质量控制措施都适用于二甲基汞技术。

3.1.1 对于每组样品 (或每批 20 个)，应测量三个方法空白和两个 MS/MSD 对。由于二甲基汞在环境中很少被检测到，基质加标应该很低 (即 1-5 pg)，以确保能够在 MDL 附近进行测量。

3.1.2 没有可用于 (CH₃)₂Hg 的有证标准物质 (CRM) 或第二级物质源 LCSW。

3.2 尽管废水和流出物中可能存在的挥发性有机化合物可能会通过共洗脱和淬灭原子荧光来减弱观察到的二甲基汞信号，但该方法未观察到相关的干扰。

3.3 应为重复性和基质加标进行单独的现场样品采集，因为一旦打开样品，二甲基汞将迅速扩散到空气中从溶液中流失。

3.4 样品在分析前不得过滤，否则二甲基汞会散失到空气中。

3.5 样品不得酸化保存，否则二甲基汞会分解成甲基汞。如果要同时吹扫 Hg 和二甲基汞（如方法 1631 附录中所述），则可以在分析之前对样品进行酸化。

3.6 样品应避光保存，否则二甲基汞会分解成甲基汞

3.7 样品不得存放在塑料容器中，否则二甲基汞会通过扩散到塑料基质中而迅速流失。

4.0 Performance

4.0 性能

4.1 此方法不常使用，未经过严格测试。但是，经验表明，当使用 1L 样品时，环境水样可以满足以下 QC 目标。

5.0 Tables

Table 1 Dimethyl Mercury Analysis Using Method 1630 Appendix: Lowest Water Quality Criterion, Method Detection Limit, and Minimum Level

Metal	Lowest Ambient Water Quality Criterion ¹	Method Detection Limit (MDL) and Minimum Level (ML)	
		MDL ⁽²⁾	ML ⁽³⁾
Dimethyl Mercury ((CH ₃) ₂ Hg)	none	0.0002 ng/L	0.0006 ng/L

NOTES:

1. Lowest of the freshwater, marine, and human health ambient water quality criteria promulgated by EPA for nine States and the District of Columbia at CFR 40 Part 136 on May 4, 1995 (6F0R 22229).
2. Method Detection Limit as determined by the procedure in CFR 40 Part 136, Appendix B.
3. Minimum Levels (ML).

Table 2 Quality Control Acceptance Criteria for Performance Tests In EPA Method 1630 Appendix

Metal	IPR (Section 9.2)	OPR (Section 9.5)	Method Blanks (Section 9.4)	MS/MSD ¹ (Section 9.3)	
	s	S	Max Mean	%R	RPD
CH ₃ Hg	79-121%	77-123%	< 0.0001 ng/L	75- 25%	125%

NOTES:

1. Recovery corrected.

天津众晟仪器有限公司