



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4832—2017

进出口纺织品 有机汞的测定

Import and export textiles—Determination of organomercury

2017-07-21 发布

2018-03-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：刘敏华、吴泽颖、彭程程、邱岳进、唐怡莹。

进出口纺织品 有机汞的测定

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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

本标准规定了采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP/MS)和气相色谱-质谱(GC-MS)测定纺织品中甲基汞和乙基汞的方法。

本标准适用于各类进出口纺织材料及其制品。

液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP/MS)检测方法适用于有机汞含量在 1 mg/kg 及以下,其余情况使用气相色谱-质谱(GC-MS)检测方法。

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 3922 纺织品 色牢度试验 耐汗渍色牢度

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法 1:液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

3.1 原理

试样中的有机汞经萃取液提取后,用液相色谱仪对其进行分离,并直接导入电感耦合等离子体质谱测定,以保留时间定性,外标法定量。

3.2 试剂

除另有规定外,所有试剂均为分析纯。试验用水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

3.2.1 甲醇:色谱纯。

3.2.2 醋酸铵:优级纯。

3.2.3 L-半胱氨酸:优级纯。

3.2.4 萃取液:根据 GB/T 3922 的规定配制酸性汗液,再加入少量 L-半胱氨酸,使其浓度为 0.12 g/L。现配现用。

3.2.5 甲基汞标准溶液,65.5 $\mu\text{g/g}$ (甲醇介质),国家标准物质中心制,或性能相当者。

3.2.6 乙基汞标准溶液,76.4 $\mu\text{g/g}$ (甲醇介质),国家标准物质中心制,或性能相当者。

3.2.7 甲基汞和乙基汞标准工作溶液:移取上述标准溶液各 50 μL 于 50 mL 容量瓶中,用萃取液定容至刻度,摇匀,配制成浓度约为 70 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。再根据需要,稀释成不同浓度的标准工作溶液。有机汞标准工作溶液不稳定,应现配现用。

3.3 仪器和设备

3.3.1 液相色谱仪。

3.3.2 电感耦合等离子体质谱仪。

3.3.3 恒温水浴振荡装置： $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ ，振荡频率为 60 次/min。

3.3.4 分析天平：感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

3.3.5 具塞锥形瓶：250 mL。

3.3.6 水系过滤膜：0.45 μm 。

3.4 分析步骤

3.4.1 样品前处理

取代表性试样，剪碎至约 5 mm×5 mm，混匀。称取 4 g，精确至 0.01 g，置于 250 mL 锥形瓶（3.3.5）中，加入 80 mL 萃取液（3.2.4），盖上瓶塞后，轻微摇动，使纤维充分润湿。再将其放入恒温水浴振荡装置（3.3.3）中振荡 60 min。萃取液经水系过滤膜（3.3.6）过滤后，待仪器分析测试。

3.4.2 液相色谱分离条件

由于测试结果与所使用的仪器和条件有关，因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

- a) 色谱柱参数：色谱柱 Zorbax Eclipse Plus C-18(4.6 mm×150 mm, 5 μm)或相当者；
- b) 流动相：A 相：含有 10 mmol/L 醋酸铵和 0.12% L-半胱氨酸水溶液；
B 相：甲醇；
A 相：B 相=92：8(体积比)。
- c) 流速：1.0 mL/min；
- d) 进样量：20 μL 。

3.4.3 电感耦合等离子体质谱参考条件

由于测试结果与所使用的仪器和条件有关，因此不可能给出电感耦合等离子体质谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

- a) 采样质量数：Hg 202；
- b) 积分时间：0.5 s；
- c) 功率：1 550 W；
- d) 雾化器：同心雾化器；
- e) 载气：氩气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；
- f) 载气流量：0.60 L/min~1.20 L/min；
- g) 辅助气流量：与载气流量的总和保持在 1.0 L/min~1.2 L/min 之间；
- h) 采样深度：10.0 mm；
- i) 进样管内径： ≤ 0.2 mm。

3.4.4 测定

将样品处理液和标准工作溶液分别注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪中，以标准工作溶液中待测物的保留时间定性，以对应的峰面积求出样液中被测物质的含量。两种有机汞标准样品色谱图参见图 A.1。

3.4.5 空白试验

按上述实验步骤对萃取液进行空白试验,以保证所用萃取液不含有可检出的有机汞化合物。

3.5 结果计算和表示

试样中有机汞化合物 i 的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{A_i \times C_{is} \times V}{A_{is} \times m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——试样中有机汞化合物 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中有机汞化合物 i 的峰面积;

A_{is} ——标准工作溶液中有机汞化合物 i 的峰面积;

C_{is} ——标准工作溶液中有机汞化合物 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

测定结果以各有机汞的检测结果分别表示,计算结果表示到小数点后两位。

4 方法2:气相色谱-质谱法

4.1 原理

试样经酸性汗液萃取后,在 $\text{pH}=4.0\pm0.1$ 的酸度下,以四乙基硼化钠为衍生化试剂,对萃取液中的甲基汞和乙基汞直接萃取衍生化,用气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定,以保留时间定性,外标法定量。

4.2 试剂

除另有规定外,所有试剂均为分析纯。试验用水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

4.2.1 无水四氢呋喃。

4.2.2 正己烷。

4.2.3 酸性汗液,根据 GB/T 3922 的规定配制酸性汗液,试液应现配现用。

4.2.4 乙酸钠缓冲溶液:1 mol/L 乙酸钠溶液,用冰乙酸调至 $\text{pH}=4.0\pm0.1$ 。

4.2.5 无水硫酸钠,取适量无水硫酸钠,于 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h,冷却后贮于干燥器中备用。

4.2.6 四乙基硼化钠溶液:在隔绝空气条件下,称取 200 mg 四乙基硼化钠于 10 mL 棕色容量瓶中,用无水四氢呋喃溶解,定容。此溶液浓度为 20 mg/mL(质量浓度)。此溶液不稳定,应现配现用。

注:先量取四氢呋喃溶剂,再称适量的四乙基硼化钠,使其与空气接触的时间尽量短暂。

4.2.7 有机汞标准储备溶液:各有机汞标准储备溶液用纯度大于或等于 98% 的有机汞标准物质配制,浓度以有机汞阳离子浓度计,配制方法如下:

a) 甲基汞标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):准确称取氯化甲基汞标准品 0.116 4 g,溶于无水四氢呋喃(4.2.1)中,定容至 100 mL。

b) 乙基汞标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):准确称取氯化乙基汞标准品 0.115 2 g,溶于无水四氢呋喃(4.2.1)中,定容至 100 mL。

注:有机汞标准储备溶液应在棕色容量瓶中,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存,保存期为 1 个月。

4.2.8 有机汞标准工作溶液(1 $\mu\text{g/mL}$):分别移取甲基汞标准储备溶液[4.2.7.a)]和乙基汞标准储备溶液[4.2.7.b)]各 1 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中,用无水四氢呋喃(4.2.1)定容至刻度,摇匀。此溶液中各有机汞阳离子浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$,移取 10 mL 浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液于 100 mL 棕色容量瓶中,用无

水四氢呋喃(4.2.1)定容至刻度,摇匀。有机汞标准工作溶液不稳定,应现配现用。

4.3 设备和仪器

- 4.3.1 气相色谱-质谱联用仪。
- 4.3.2 恒温水浴振荡器:(37 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,振荡频率为 60 次/min。
- 4.3.3 水相过滤膜:50 mm \times 0.45 μm 。
- 4.3.4 溶剂过滤器:125 mL。
- 4.3.5 真空泵:抽气速率 30 L/min,极限负压 0.07 MPa。
- 4.3.6 离心管:50 mL。
- 4.3.7 离心机。
- 4.3.8 涡旋仪。
- 4.3.9 分析天平:感量 0.01 g 和 0.01 mg。
- 4.3.10 一次性注射器:2 mL。
- 4.3.11 有机相过滤膜:与一次性注射器(4.3.10)配套使用,针式,0.45 μm 。
- 4.3.12 平底烧瓶:具磨口塞,50 mL。

注:所有玻璃器皿在使用前需用体积分数为 5%的硝酸浸泡 24 h,并用水淋洗干净。

4.4 分析步骤

4.4.1 萃取液制备

取有代表性的试样,剪碎至 5 mm \times 5 mm 以下,混匀后称取 4 g,精确至 0.01 g,置于 150 mL 具塞锥形瓶中。加入 80 mL 酸性汗液(4.2.3),将纤维充分浸湿,放入恒温水浴振荡器(4.3.2)中振荡 60 min。用配有水相过滤膜(4.3.3)的溶剂过滤器(4.3.4)过滤萃取液[此过程需使用真空泵(4.3.5)],作为样液供衍生化使用。

4.4.2 衍生化

用移液管准确移取 20 mL 上述样液(4.4.1)于离心管(4.3.6)中,加入 2 mL 乙酸钠(4.2.4)缓冲溶液,2 mL 四乙基硼化钠溶液(4.2.6)和 2 mL 正己烷(4.2.2),迅速盖上盖子,在涡旋仪(4.3.8)上涡旋 5 min,室温静置 10 min 后,于离心机(4.3.7)上以 4 000 r/min 离心 2 min,移取上层清液,经配有有机相过滤膜(4.3.11)的注射器(4.3.10)过滤后,供气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析。

4.4.3 标准添加溶液的制备

准确吸取适量的标准工作溶液(4.2.8)至 50 mL 平底烧瓶(4.3.12)中,加入酸性汗液(4.2.3)至 20 mL,此溶液作为标准添加溶液,随同样液按 4.4.2 衍生化。

4.4.4 仪器分析

4.4.4.1 GC-MS 分析条件

由于测试结果与所使用的仪器和条件有关,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

- a) 色谱柱:HP-5MS,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ,或相当者;
- b) 色谱柱温度:40 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min);
- c) 进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 阱温度:200 $^{\circ}\text{C}$;

- e) 传输线温度:270 ℃;
- f) 数据采集方式:选择离子监测方式 SIM(见表 1);
- g) 载气:高纯氦气,纯度≥99.999%;流量,1.0 mL/min;
- h) 电离方式:EI;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 进样方式:不分流进样;
- k) 进样量:1 μL。

4.4.4.2 GC-MS 测定及阳性结果确证

取衍生化后的样液(4.4.2)和标准添加溶液(4.4.3),按 4.4.4.1 规定的条件进行分析。有机汞标准品衍生物的 GC-MS 气相色谱图参见图 B.1。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中,在相同保留时间有色谱峰出现,则根据表 1 选择离子对其确证。

表 1

衍生物名称	特征碎片离子/amu	
	定量	定性
甲基乙基汞	217	202,215,246
二乙基汞	231	202,258,260

4.4.5 空白试验

按上述测定步骤对酸性汗液进行空白试验,以保证所用酸性汗液不含有可检出的有机汞化合物。

4.5 结果计算和表示

试样中有机汞化合物 *i* 的含量按式(2)计算:

$$X_i = \frac{A_i \times c_{is} \times V}{A_{is} \times m}$$

.....(2)

式中:

- X_i ——有机汞 *i* 阳离子含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_i ——衍生化样液中有机汞 *i* 衍生物的峰面积;
- A_{is} ——衍生化标准添加溶液中有机汞 *i* 衍生物的峰面积;
- c_{is} ——标准添加溶液中相当有机汞 *i* 阳离子的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——样液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——样液代表的试样量,单位为克(g)。

测定结果以各有机汞的检测结果分别表示,计算结果表示到小数点后一位。

5 测定低限

HPLC-ICP/MS 法的有机汞测定低限为 0.01 mg/kg,GC-MS 法的有机汞测定低限为 0.20 mg/kg。

6 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相

互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

7 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 本标准的编号；
- b) 样品的描述；
- c) 试验日期；
- d) 试验结果；
- e) 与本标准的任何偏差。

附 录 A
(资料性附录)

液相色谱-电感耦合等离子体质谱法有机汞标准样品色谱图

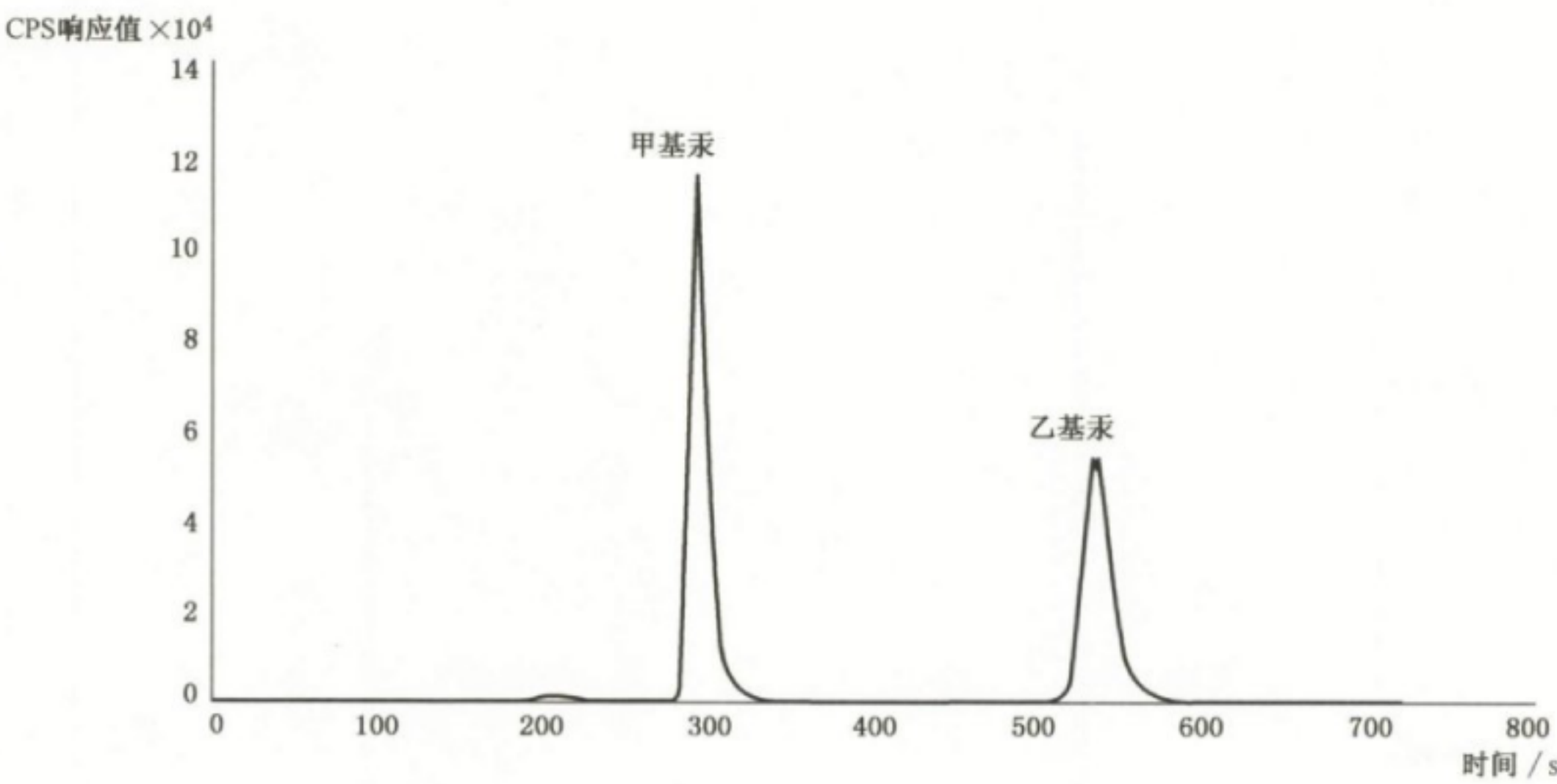


图 A.1 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法有机汞标准样品色谱图

附录 B
(资料性附录)
气相色谱-质谱法有机汞标准样品色谱图

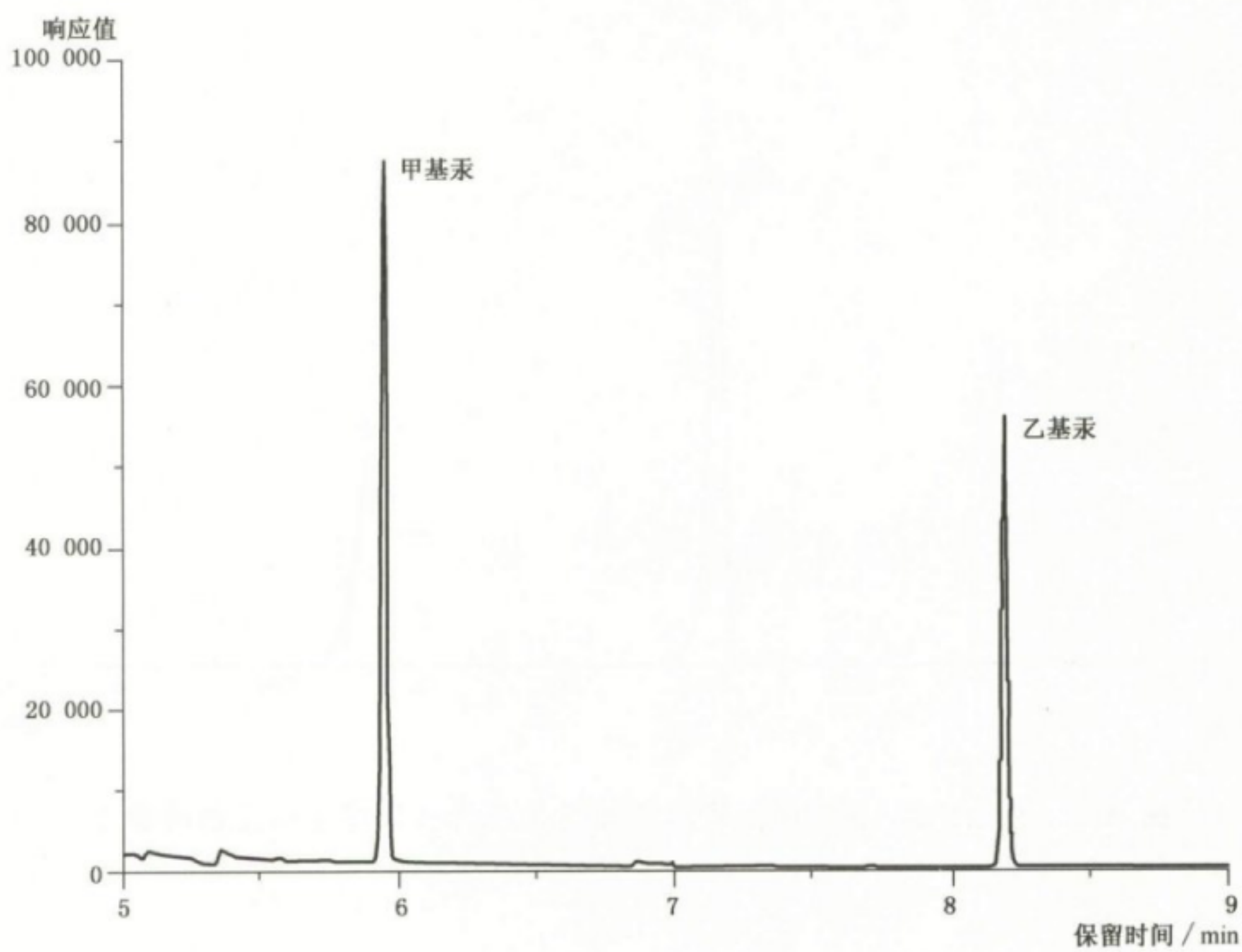


图 B.1 气相色谱-质谱法有机汞标准样品色谱图
