

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1269—2022

### 土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

Soil and sediment—Determination of methyl mercury and ethyl mercury  
—Purge and trap/gas chromatography - cold vapor atomic fluorescence  
spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-12-12 发布

2023-06-16 实施

生态环境部 发布

## 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处置.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录） 方法准确度.....	10



## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：山东省生态环境监测中心、广西壮族自治区生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、山东省济南生态环境监测中心、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳环境监测中心和安徽省合肥生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2022 年 12 月 12 日批准。

本标准自 2023 年 6 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定

## 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

警告：实验中使用的衍生化试剂和标准物质均有毒性，试剂配制和样品前处理应在通风橱中操作；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的测定。

取样量为 0.5 g，提取液体积为 30 ml 时，甲基汞和乙基汞的方法检出限均为 0.2 μg/kg，测定下限均为 0.8 μg/kg。详见附录 A。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
HJ 25.2	建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ 442.4	近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测
HJ 494	水质 采样技术指导
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法

### 3 方法原理

土壤或沉积物样品经碱液提取后，提取液中的甲基汞和乙基汞与四丙基硼化钠发生衍生化反应，生成挥发性的甲基丙基汞和乙基丙基汞，经吹扫捕集、热脱附和气相色谱分离后，再高温裂解为汞蒸气，用冷原子荧光光谱法测定。根据保留时间定性，外标法定量。

### 4 干扰和消除

土壤或沉积物上机液中， $\text{Hg}^{2+}$ 含量低于 1 ng 时，对甲基汞和乙基汞的测定无明显影响。 $\text{Hg}^{2+}$ 含量超过 1 ng 时，对甲基汞的测定会产生正干扰，分析时可通过减少上机液中提取液所占比例以降低上机液中的  $\text{Hg}^{2+}$ 含量。

## 5 试剂和材料

分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

- 5.1 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：色谱纯。
- 5.2 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH)： $\rho=1.05\text{ g/ml}$ ， $w\geq 99.8\%$ 。
- 5.3 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{ g/ml}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。
- 5.4 硝酸 (HNO<sub>3</sub>)： $\rho=1.4\text{ g/ml}$ ， $w\in[65.0\%, 68.0\%]$ 。
- 5.5 氢氧化钾 (KOH)。
- 5.6 四丙基硼化钠[NaB(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]：纯度 $\geq 98\%$ ，避光、密封保存。
- 5.7 四乙基硼化钠[NaB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]：纯度 $\geq 98\%$ ，避光、密封保存。
- 5.8 乙酸钠 (CH<sub>3</sub>COONa)。
- 5.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液： $c(\text{CH}_3\text{COOH})=2\text{ mol/L}$ ， $c(\text{CH}_3\text{COONa})=2\text{ mol/L}$ 。

称取 16.4 g 乙酸钠 (5.8) 溶于水，加入 12 ml 乙酸 (5.2)，定容至 100 ml，缓冲液 pH 值在 4.5~4.8 之间。

- 5.10 氢氧化钾-甲醇溶液。

称取 50.0 g 氢氧化钾 (5.5) 至 200 ml 甲醇 (5.1) 中，超声溶解 20 min 至溶液为乳白色，贮存于具有螺口的塑料试剂瓶中，使用前混匀。

- 5.11 四丙基硼化钠溶液： $\rho[\text{NaB}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]=10\text{ g/L}$ 。

称取 2.0 g 氢氧化钾 (5.5) 至水中溶解，定容至 100 ml，混匀，转移到带盖塑料瓶中，放入冰箱冷却至出现冰晶后，迅速加入 1.0 g 四丙基硼化钠 (5.6)，摇匀，快速分装至多个 1.5 ml 带密封垫的螺口玻璃瓶中，上盖旋紧，于  $-18\text{ }^\circ\text{C}\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  冷冻，可保存 180 d。临用时，取出一小瓶试剂，待瓶内冰块融化约一半时使用。

注 1：四丙基硼化钠有毒，在空气中暴露易变质，溶液配制时移取四丙基硼化钠应快速并及时密封。冷冻后的四丙基硼化钠溶液随取随用，不可在常温下久置。融化后的四丙基硼化钠溶液不稳定，应一次性使用。

注 2：若只分析甲基汞，可使用四乙基硼化钠 (5.7) 代替四丙基硼化钠 (5.6)，四乙基硼化钠溶液的配制方法及保存方式与上述步骤相同。

- 5.12 乙酸-盐酸溶液。

分别量取乙酸 (5.2) 5 ml、盐酸 (5.3) 2 ml，加入适量水中，用水稀释至 1 L。

- 5.13 甲基汞标准贮备液： $\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)=1.00\text{ mg/L}$ 。

购买市售以甲醇、丙酮等为溶剂的有证标准溶液，开封后于  $4\text{ }^\circ\text{C}$  以下冷藏、避光、密封可保存 240 d。

- 5.14 乙基汞标准贮备液： $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+)=1.00\text{ mg/L}$ 。

购买市售以甲醇、丙酮等为溶剂的有证标准溶液，开封后于  $4\text{ }^\circ\text{C}$  以下冷藏、避光、密封可保存 240 d。

- 5.15 混合标准中间液： $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

分别移取 500  $\mu\text{l}$  甲基汞标准贮备液 (5.13) 和乙基汞标准贮备液 (5.14) 于 50 ml 容量瓶中，用乙酸-盐酸溶液 (5.12) 定容至标线，于带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色试剂瓶或含氟聚合物瓶中  $4\text{ }^\circ\text{C}$  以下冷藏、避光、密封可保存 240 d。

- 5.16 混合标准使用液： $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

移取适量混合标准中间液 (5.15)，用乙酸-盐酸溶液 (5.12) 配制成  $1.00\text{ }\mu\text{g/L}$  的标准使用液，于带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色试剂瓶或含氟聚合物瓶中  $4\text{ }^\circ\text{C}$  以下冷藏、避光、密封可保存 240 d。

- 5.17 石英砂：粒径  $0.15\text{ mm}\sim 0.83\text{ mm}$  (100 目~20 目)。

- 5.18 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

- 5.19 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。



## 6 仪器和设备

6.1 棕色螺口玻璃瓶：100 ml。

6.2 全自动烷基汞分析仪：包括吹扫捕集装置、气相色谱仪、色谱柱、裂解装置和冷原子荧光光谱仪。吹扫捕集装置可以使用原位吹扫捕集或异位吹扫捕集。捕集管填装有聚 2,6-二苯基-对苯醚吸附剂或其他等效吸附剂，粒径为 150  $\mu\text{m}$ ~180  $\mu\text{m}$ ，具备流量控制器。

色谱柱可以使用填充柱或毛细管柱。填充柱：填料固定液为苯基（10%）甲基聚硅氧烷，340 mm（柱长） $\times$ 1.59 mm（内径），或其他等效色谱柱；毛细管柱：固定相为 100%二甲基聚硅氧烷，15 m（柱长） $\times$ 0.53 mm（内径） $\times$ 0.5  $\mu\text{m}$ （膜厚），或其他等效色谱柱。

6.3 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

6.4 离心机：转速可调。

6.5 恒温振荡器。

6.6 涡旋振荡器。

6.7 尼龙筛：孔径 0.15 mm（100 目）和 2.54 mm（10 目）。

6.8 离心管：聚丙烯材质，50 ml，带螺旋盖。

6.9 进样瓶：带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色玻璃瓶，40 ml 或 60 ml。

6.10 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 和 HJ 25.2 的相关要求采集，水体沉积物样品按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 和 HJ 442.4 的相关要求采集。

样品采集后，应于棕色螺口玻璃瓶（6.1）中保存，4  $^{\circ}\text{C}$  以下冷藏可保存 5 d，-15  $^{\circ}\text{C}$  以下冷冻可保存 15 d。

### 7.2 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执行。

### 7.3 样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 采用四分法粗分，取混匀后的样品，放入真空冷冻干燥仪（6.3）中干燥脱水，干燥后的样品研磨后通过 2.54 mm 尼龙筛（6.7）（除去 2.54 mm 以上的沙砾），混匀，再将上述样品研磨至全部通过 0.15 mm 尼龙筛（6.7），分装后冷藏保存。

### 7.4 试样的制备

准确称取 0.5 g 制备的样品（7.3）（精确至 0.1 mg），放入 50 ml 离心管（6.8）中，加入 15.0 ml 氢氧化钾-甲醇溶液（5.10）后，盖紧盖子，用涡旋振荡器（6.6）混匀。将样品倾斜置于恒温振荡器（6.5）中，若采用水浴振荡器应保证水浴液面没过管内溶液，待温度升至 60  $^{\circ}\text{C}$  后，采用 150 r/min~170 r/min 的频率恒温振荡提取 3 h，取出样品冷却至室温，加入 15.0 ml 实验用水，再次涡旋混匀。将样品放入离心机（6.4），于 4000 r/min 离心 2 min，将上清液从离心管中转移至洁净样品瓶中备用，24 h 之内测定，否则置于 4  $^{\circ}\text{C}$  以下避光、密封保存，3 d 内完成测定。

注：振荡提取时，待离心管温度升至 60 °C 后，为防止漏液应再次拧紧盖子。提取后应待其充分冷却后方可加水。离心后立即转移上清液，避免土壤或沉积物重新吸附甲基汞和乙基汞。

## 7.5 空白试样的制备

采用石英砂（5.17）代替土壤或沉积物样品，按照与试样的制备（7.4）相同的步骤制备实验室空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 吹扫捕集热脱附参考条件

吹扫气：氩气（5.18）或氮气（5.19）；吹扫捕集气流速：400 ml/min（氩气）或 350 ml/min（氮气）；吹扫时间：约 9 min；载气：氩气（5.18）；热脱附温度：130 °C；热脱附时间：9.9 s。

#### 8.1.2 色谱与裂解参考条件

色谱与裂解参考条件如下：

- a) 填充柱：46 °C；载气流速：25 ml/min；
- b) 毛细管柱：初始温度为 93 °C，以 5 °C/min 升至 97 °C，保持 105 s，以 4.5 °C/min 升至 100 °C，保持 105 s；载气流速：15 ml/min；
- c) 裂解温度：750 °C。

#### 8.1.3 冷原子荧光光谱仪参考条件

光电倍增管负高压：约 690 V；载气流速：25 ml/min（填充柱）或 15 ml/min（毛细管柱）；其他按照仪器操作说明书设定。

### 8.2 校准曲线的建立

8.2.1 取 8 个 40 ml 进样瓶（6.9），分别加入实验用水约 35 ml，再分别加入适量的混合标准使用液（5.16），由低到高依次配制不同浓度的标准系列溶液，目标化合物含量分别为 0.00 pg、2.00 pg、5.00 pg、10.0 pg、50.0 pg、100 pg、500 pg、1000 pg（此为参考含量）。

注：原位吹扫采用 60 ml 进样瓶（6.9），依次按照上述步骤加入 40 ml 水、混合标准使用液。

8.2.2 向标准系列溶液（8.2.1）中加入 300 μl 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.9）及 50 μl 四丙基硼化钠溶液（5.11），迅速加入实验用水至瓶满，不留空隙，旋紧样品瓶盖，静置 20 min。

8.2.3 按照仪器参考条件（8.1），由低含量到高含量依次测定标准系列溶液。以标准系列溶液中目标化合物的含量为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立甲基汞和乙基汞的校准曲线。

注：在实际工作中，由于样品浓度未知且差异较大，需要配制的标准系列溶液浓度跨度较大，低浓度样品采用线性回归法容易产生偏差，宜采用校准系数法。也可根据实际情况，分别建立低、高浓度的校准曲线，采用线性回归法计算结果。

### 8.3 试样测定

于 40 ml 进样瓶（6.9）中加入实验用水约 35 ml，取试样（7.4）150 μl 至进样瓶（6.9）中，此后按照与 8.2.2 相同的操作步骤进行衍生化反应，pH 值控制在 4~6 之间，按照 8.2.3 的条件和步骤测定。

注：原位吹扫采用 60 ml 进样瓶，依次按照上述步骤加入 40 ml 水、试样、乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.9）和四丙基硼化钠溶液（5.11）。

#### 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的操作步骤和条件测定空白试样（7.5）。

### 9 结果计算与表示

#### 9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间定性。在本标准规定的仪器参考条件（8.1）下，甲基汞和乙基汞衍生物的标准色谱图见图 1。

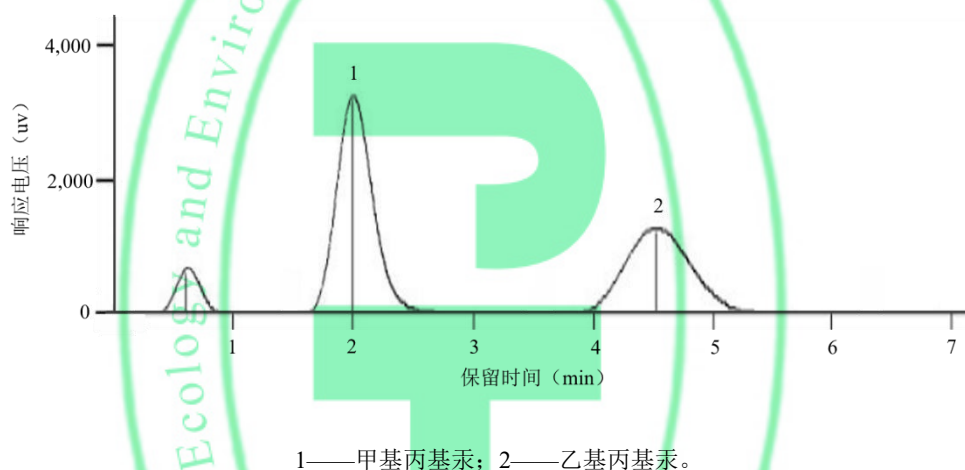


图 1 甲基汞和乙基汞的丙基化衍生物标准色谱图 ( $m=100$  pg)

#### 9.2 结果计算

##### 9.2.1 线性回归法

土壤中甲基汞、乙基汞含量（质量分数）按公式（1）计算。

$$w_1 = \frac{m_1 \times V_1}{m \times w_{dm} \times V_2 \times 1000} \quad (1)$$

式中： $w_1$ ——土壤中甲基汞或乙基汞的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

$m_1$ ——由校准曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量， $\text{pg}$ ；

$V_1$ ——提取液体积， $\text{ml}$ ；

$m$ ——提取样品的质量， $\text{g}$ ；

$w_{dm}$ ——土壤样品的干物质含量， $\%$ ；

$V_2$ ——提取液的取样体积， $\text{ml}$ ；

1000——质量单位间的换算系数。

沉积物中甲基汞、乙基汞含量（质量分数）按公式（2）计算。



$$w_2 = \frac{m_1 \times V_1}{m \times (1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \times V_2 \times 1000} \quad (2)$$

式中： $w_2$ ——沉积物中甲基汞或乙基汞的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；  
 $m_1$ ——由校准曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量， $\text{pg}$ ；  
 $V_1$ ——提取液体积， $\text{ml}$ ；  
 $m$ ——提取样品的质量， $\text{g}$ ；  
 $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——沉积物样品的含水率， $\%$ ；  
 $V_2$ ——提取液的取样体积， $\text{ml}$ ；  
1000——质量单位间的换算系数。

### 9.2.2 校准系数法

校准系数按公式（3）计算。

$$\text{CF}_i = \frac{m_i}{A_i - A_0} \quad (3)$$

式中： $\text{CF}_i$ ——第  $i$  个标准点的校准系数，即单位响应值所对应的目标物含量， $\text{pg}/\text{峰高}$ 或 $\text{pg}/\text{峰面积}$ ；  
 $m_i$ ——第  $i$  个标准点的甲基汞或乙基汞的质量， $\text{pg}$ ；  
 $A_i$ ——第  $i$  个标准点的甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；  
 $A_0$ ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积。

平均校准系数按公式（4）计算。

$$\overline{\text{CF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{CF}_i}{n} \quad (4)$$

式中： $\overline{\text{CF}}$ ——标准点的平均校准系数， $\text{pg}/\text{峰高}$ 或 $\text{pg}/\text{峰面积}$ ；  
 $n$ ——标准系列点数；  
 $\text{CF}_i$ ——第  $i$  个标准点的校准系数，即单位响应值所对应的目标物含量， $\text{pg}/\text{峰高}$ 或 $\text{pg}/\text{峰面积}$ 。  
土壤中甲基汞、乙基汞含量（质量分数） $w_1$ 按公式（5）计算。

$$w_1 = \frac{(A_1 - A_0) \times \overline{\text{CF}} \times V_1}{m \times w_{\text{dm}} \times V_2 \times 1000} \quad (5)$$

式中： $w_1$ ——土壤中甲基汞或乙基汞的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；  
 $A_1$ ——样品中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；  
 $A_0$ ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；  
 $\overline{\text{CF}}$ ——标准点的平均校准系数， $\text{pg}/\text{峰高}$ 或 $\text{pg}/\text{峰面积}$ ；  
 $V_1$ ——提取液体积， $\text{ml}$ ；  
 $m$ ——提取样品的质量， $\text{g}$ ；  
 $w_{\text{dm}}$ ——土壤样品的干物质含量， $\%$ ；  
 $V_2$ ——提取液的取样体积， $\text{ml}$ ；  
1000——质量单位间的换算系数。

沉积物中甲基汞、乙基汞含量（质量分数） $w_2$ 按公式（6）计算。

$$w_2 = \frac{(A_1 - A_0) \times \overline{\text{CF}} \times V_1}{m \times (1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \times V_2 \times 1000} \quad (6)$$

式中： $w_2$ ——沉积物中甲基汞或乙基汞的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；  
 $A_1$ ——样品中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；  
 $A_0$ ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；  
 $\overline{CF}$ ——标准点的平均校准系数， $\text{pg}/\text{峰高}$ 或 $\text{pg}/\text{峰面积}$ ；  
 $V_1$ ——提取液体积， $\text{ml}$ ；  
 $m$ ——提取样品的质量， $\text{g}$ ；  
 $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——沉积物样品的含水率， $\%$ ；  
 $V_2$ ——提取液的取样体积， $\text{ml}$ ；  
1000——质量单位间的换算系数。

### 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

## 10 准确度

### 10.1 精密度

7家实验室对甲基汞含量为 $1.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的3种土壤样品，和甲基汞含量为 $66.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.9\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的3种沉积物样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为 $1.5\%\sim 8.6\%$ 、 $1.0\%\sim 11\%$ 、 $2.2\%\sim 8.2\%$ 、 $0.82\%\sim 7.8\%$ 、 $2.6\%\sim 9.1\%$ 、 $1.0\%\sim 3.4\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $34\%$ 、 $35\%$ 、 $9.6\%$ 、 $13\%$ 、 $22\%$ 、 $31\%$ ，重复性限分别为 $0.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.8\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $8.7\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限分别为 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.6\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $26\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

7家实验室对乙基汞含量为 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.8\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的3种土壤样品，和乙基汞含量为 $9.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的3种沉积物样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差范围分别为 $2.2\%\sim 11\%$ 、 $1.4\%\sim 11\%$ 、 $3.4\%\sim 10\%$ 、 $3.0\%\sim 11\%$ 、 $1.4\%\sim 16\%$ 、 $2.0\%\sim 9.1\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $38\%$ 、 $17\%$ 、 $29\%$ 、 $37\%$ 、 $43\%$ 、 $19\%$ ，重复性限分别为 $0.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限分别为 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.6\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $3.9\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $9.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.4\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 10.2 正确度

7家实验室对3种土壤加标样品重复测定6次，样品中甲基汞含量为 $1.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标量分别为 $1.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ；对3种沉积物加标样品重复测定6次，样品中甲基汞含量为 $66.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.9\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标量分别为 $100\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。甲基汞的加标回收率分别为 $86\%\sim 109\%$ 、 $84\%\sim 126\%$ 、 $89\%\sim 113\%$ 、 $83\%\sim 113\%$ 、 $81\%\sim 115\%$ 、 $76\%\sim 120\%$ ；加标回收率最终值分别为 $100\%\pm 15\%$ 、 $102\%\pm 30\%$ 、 $100\%\pm 16\%$ 、 $96\%\pm 19\%$ 、 $93\%\pm 28\%$ 、 $98\%\pm 28\%$ 。

7家实验室对3种土壤加标样品重复测定6次，样品中乙基汞含量为 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.8\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标量分别为 $1.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $15.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ；对3种沉积物加标样品重复测定6次，样品中乙基汞含量为 $9.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标量分别为 $100\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。乙基汞的加标回收率分别为 $76\%\sim 114\%$ 、 $79\%\sim 118\%$ 、 $66\%\sim 86\%$ 、 $70\%\sim 87\%$ 、 $84\%\sim 108\%$ 、 $73\%\sim 113\%$ ；加标回收率最终值分别为 $94\%\pm 24\%$ 、 $97\%\pm 26\%$ 、 $77\%\pm 14\%$ 、 $77\%\pm 11\%$ 、 $95\%\pm 18\%$ 、 $92\%\pm 26\%$ 。

精密度和正确度结果统计参见附录B。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

### 11.2 校准

每次分析样品前均应建立不少于 6 个点的校准曲线，采用线性回归法计算结果，曲线的相关系数  $\geq 0.995$ ；采用校准系数法计算结果，校准系数  $CF_i$  的相对标准偏差  $\leq 15\%$ 。每 20 个样品测定一个校准曲线中间浓度点的标准溶液，其相对误差值应该控制在  $\pm 20\%$  以内，否则应重新建立校准曲线。

### 11.3 平行样

每 20 个或每批次样品（少于 20 个样品）应至少测定 1 个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应在  $\pm 30\%$  以内。

### 11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品）应至少测定 1 个基体加标样品或 1 个有证标准物质。甲基汞加标回收率控制在  $75\% \sim 130\%$  之间；乙基汞加标回收率控制在  $65\% \sim 120\%$  之间。

## 12 废物处置

实验中产生的废弃物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

## 13 注意事项

13.1 实验所用的器皿（进样瓶、样品管等）应在 10% 硝酸溶液中浸泡至少 24 h，用水洗净。石英砂在使用前放入马弗炉  $400\text{ }^\circ\text{C}$  下灼烧 4 h，冷却后再用。

13.2 测定高浓度样品后，须用水多次清洗仪器系统。

13.3 失效的四丙基硼化钠溶液，应放入盛有盐酸（体积比为 1:1）的大烧杯中，于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  加热分解残留物，待烧杯中溶液体积减少 1/2 时，收集剩余的废酸液，统一处置。

附录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

取样量为 0.5 g，提取液体积为 30 ml 时，甲基汞和乙基汞的方法检出限和测定下限，见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物 中文名称	化合物 英文名称	CAS No.	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	甲基汞	Methyl mercury	22967-92-6	0.2	0.8
2	乙基汞	Ethyl mercury	16056-37-4	0.2	0.8

附录 B  
(资料性附录)  
方法准确度

方法精密度和正确度汇总数据见表 B.1 及表 B.2。

表 B.1 方法精密度汇总表

序号	化合物	样品	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	甲基汞	土壤 1	1.2	1.5~8.6	34	0.1	1.1
		土壤 2	1.1	1.0~11	35	0.2	1.1
		土壤 3	5.3	2.2~8.2	9.6	0.8	1.6
		沉积物 1	66.1	0.82~7.8	13	8.7	26
		沉积物 2	1.9	2.6~9.1	22	0.3	1.2
		沉积物 3	1.5	1.0~3.4	31	0.1	1.3
2	乙基汞	土壤 1	1.1	2.2~11	38	0.2	1.1
		土壤 2	1.1	1.4~11	17	0.2	0.6
		土壤 3	4.8	3.4~10	29	1.0	3.9
		沉积物 1	9.2	3.0~11	37	1.5	9.5
		沉积物 2	4.5	1.4~16	43	0.5	5.4
		沉积物 3	1.0	2.0~9.1	19	0.1	0.5

表 B.2 方法正确度汇总表

序号	化合物	样品	样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	甲基汞	土壤 1	1.2	1.00	86~109	100	7.7	100 $\pm$ 15
		土壤 2	1.1	1.00	84~126	102	15	102 $\pm$ 30
		土壤 3	5.3	15.0	89~113	100	7.8	100 $\pm$ 16
		沉积物 1	66.1	100	83~113	96	9.6	96 $\pm$ 19
		沉积物 2	1.9	5.00	81~115	93	14	93 $\pm$ 28
		沉积物 3	1.5	1.00	76~120	98	14	98 $\pm$ 28
2	乙基汞	土壤 1	1.1	1.00	76~114	94	12	94 $\pm$ 24
		土壤 2	1.1	1.00	79~118	97	13	97 $\pm$ 26
		土壤 3	4.8	15.0	66~86	77	7.1	77 $\pm$ 14
		沉积物 1	9.2	100	70~87	77	5.3	77 $\pm$ 11
		沉积物 2	4.5	5.00	84~108	95	9.1	95 $\pm$ 18
		沉积物 3	1.0	1.00	73~113	92	13	92 $\pm$ 26