

附件 3

《水质 烷基汞的测定
吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》

标准编制组

二〇一七年十月

项目名称：水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

项目统一编号：2014-38

承担单位：环境保护部华南环境科学研究所

编制组主要成员：陈来国、刘明、张素坤、高志强、丘锦荣、高博、
赵伟

标准所技术管理负责人：周羽化、张虞

环境监测司项目负责人：张宗祥

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	烷基汞的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	6
3	国内外相关分析方法与标准.....	9
3.1	烷基汞分析方法概述.....	9
3.2	主要国家、地区及国际组织烷基汞分析标准.....	10
3.3	国内相关分析方法研究.....	13
3.4	本标准与国内外目前标准的异同.....	15
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	16
4.1	标准制订的基本原则.....	17
4.2	标准制订的技术路线.....	17
5	方法研究报告.....	19
5.1	方法研究的目标.....	19
5.2	方法原理.....	19
5.3	试剂和材料.....	21
5.4	仪器和设备.....	24
5.5	样品.....	27
5.6	分析步骤.....	30
5.7	结果计算.....	45
5.8	方法特性参数.....	46
5.9	质量保证和质量控制.....	50
5.10	废物处理.....	51
5.11	注意事项.....	51
6	方法验证.....	52
6.1	方法验证方案.....	52
6.2	方法验证过程.....	54
7	与开题报告的差异性说明.....	54
8	参考文献.....	55
附一	方法验证报告.....	60

《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年4月,国家环境保护部办公厅发布了《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2014〕411号),由环境保护部华南环境科学研究所承担《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/冷原子荧光光谱法》国家环保标准的制订工作。项目统一编号为2014-38。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2014年5月,在收到《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/冷原子荧光光谱法》国家环保标准制订任务下达通知后,环境保护部华南环境科学研究所立即成立标准编制小组。

1.2.2 国内外相关标准、文献资料的查阅

2014年6-8月,根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定,编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料,并进行了整理分析,根据甲基汞和乙基汞在环境中的含量水平和毒性,参考目前正在实施的国内外相关标准,确定本标准中烷基汞为甲基汞和乙基汞。本标准参考美国EPA发布的标准方法(USEPA Method 1630)和国内外相关文献资料,初步确定方法的前处理过程和衍生化试剂。

1.2.3 前期实验工作

2014年9月-2015年2月,项目组开展了相关实验的探索,包括对烷基汞分析仪器分析条件的摸索与优化,确定了以蒸馏前处理和以四丙基硼化钠作为衍生化试剂的技术方法,并对水样进行空白加标和基质加标回收率实验。基于以上工作,标准编制组确立了建立新标准的指导思想,并制订了建立新标准的技术路线和实验方案,完成部分方法探索实验,形成了开题报告和标准草案。

1.2.4 开题汇报,确定标准制定技术路线,制定原则

2015年3月16日,在北京召开标准的开题论证会。论证会上就目前的实验进展、相关技术问题向专家进行了汇报,并通过了论证委员会的论证。会上,为更加清楚表明该标准所采用的技术方法,专家一致同意将本标准名称修改为《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》,确定了本标准的具体内容、原则、技术路线等内容,并提出了如下具体修改意见和建议:

- ① 标准名称修改为《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》;

② 细化方法技术路线，补充多家实验室验证方案，包括与方法适用范围相适应的代表性样品、浓度范围及实验室选择；

③ 通过实验确定方法干扰因素和消除方法，研究针对高盐水体样品的前处理方法，比较样品过滤前后结果差异。

1.2.5 后期实验工作

2015年4月-2015年10月，根据开题验证会上专家的意见和建议。对方法前处理条件及仪器参数进行优化，包括确定衍生化最佳pH值、改进原有方法以提高烷基汞的回收率，并于2015年11月最终确定了本方法分析流程及各项参数指标。

1.2.6 方法验证培训

2015年11月，在广州对六家验证单位集中开展方法的培训工作。培训内容包括方法检出限、方法精密度和方法准确度的操作流程、验证报告和数据的填写与反馈。

1.2.7 方法验证

2015年12月-2016年4月，组织了六家有资质的实验室进行方法验证，于2016年5月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》验证汇总报告。

1.2.8 编写标准草稿和标准说明草稿

2015年12月-2016年5月，标准编制组经过进一步的文献调研和基础实验，建立了吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法测定水中烷基汞的分析方法，编制完成了《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》标准方法草稿及编制说明草稿。

1.2.9 编写标准文本和编制说明初稿

2016年6-9月，编写《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》的标准文本初稿及编制说明初稿。

1.2.10 组织第一次专家研讨会

2016年10月，在北京组织第一次专家研讨会，会上专家对目前形成的标准草案和标准编制说明提出相关修改意见和建议。2016年11月-2017年3月，依据专家意见和建议补充部分实验，并对标准文本和编制说明进行了修改和补充。

1.2.11 专家函审

2017年4-5月，邀请环境标准领域内3位专家对修改后的标准文本和编制说明进行了函审，环境标准研究所专家对文本和标准说明内容、格式等提出了修改意见，编制组针对专家意见再次进行修改和完善。

1.2.12 标准征求意见稿技术审查会

2017年6月8日，在北京召开标准征求意见稿的技术审查会。编制组在会上对目前形成的标准文本和编制说明向专家进行了汇报，并顺利通过专家技术审查会。审查委员会听取了标准主编单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- (2) 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- (3) 标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

(1) 编制说明中补充细化各检测条件优化实验的实验方案和数据、标准样品和衍生试剂的保存时间，完善方法验证结论；

(2) 标准文本中完善方法原理、干扰消除相关内容的描述，仪器设备增加原位和异位吹扫捕集装置示意图，校准曲线增加零点、用绝对量回归；

(3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

1.2.13 修改标准文本和编制说明征求意见稿

2017年6-9月，按照专家意见进行标准文本和标准说明征求意见稿的修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 烷基汞的环境危害

2.1.1 烷基汞的基本理化性质

烷基汞包括甲基汞(methylmercury)、乙基汞(ethylmercury)、二甲基汞、二乙基汞、丙基汞等多种有机形态汞。其中甲基汞是目前国内外最受关注的有机汞形态，其生理毒性、生物富集性、环境中的浓度水平以及其曾经引起的污染事件(日本水俣病)相比较其他烷基汞更为突出，涉及的相关分析方法也最为成熟。自然环境中的甲基汞主要来源于生物/非生物甲基化作用，其中天然水体中的甲基汞主要来自自身环境，如生物的甲基汞化过程，底泥与水体的交换、水体与生物体之间的交换以及水体与大气的交换，另外由于人类生产和生活产生的污水和废水排放的最终受体也是自然水体，污水和废水中携带的甲基汞也会进入到自然水体中。自然环境条件下也有可能产生乙基汞，但环境中的乙基汞主要来源于人为排放，其中以人工合成的硫柳汞代谢排放为主，而硫柳汞长期以来一直被广泛用做生物制品(抗菌剂、消毒剂、农用杀菌剂)及药物制剂，其中包括许多疫苗的防腐剂(包括预防白喉、破伤风和百日咳(DTP)、乙型肝炎、B型流感嗜血杆菌、狂犬病、流感和脑膜炎球菌病的疫苗)。丙基汞在环境中的含量低且不稳定，文献和资料中均缺乏对环境样本中丙基汞含量水平的报道研究。结合我国目前的环境污染和管理现状，依据本标准规定的相关技术方法，参考GB/T 14204-93法对烷基汞的定义，本标准中烷基汞主要指甲基汞和乙基汞，另外由于二甲基汞

和二乙基汞在环境中不稳定，本标准规定甲基汞和乙基汞特指单甲基汞和单乙基汞。根据分析形态的不同，烷基汞分为水溶性烷基汞，即水样经过 0.45 μm 滤膜过滤后测得的甲基汞和乙基汞；总烷基汞，即水样不过滤测得的甲基汞和乙基汞，包括水溶性的甲基汞和乙基汞、有机络合甲基汞和乙基汞化合物、颗粒吸附的甲基汞和乙基汞以及微生物结合的甲基汞和乙基汞。甲基汞和乙基汞相关信息见表 2-1，二者工业化产品信息见表 2-2。

表 2-1 目标化合物基本信息

中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量	结构式	半衰期/天
甲基汞	Methylmercury	22967-92-6	CH ₃ Hg ⁺	215.63	—Hg ⁺	40~50
乙基汞	Ethylmercury	—	C ₂ H ₅ Hg ⁺	229.63		6

表 2-2 工业烷基汞产品理化性质

名称	CAS 号	分子式	分子量	熔点/°C	密度 /g/ml	蒸汽压 /mmHg	水溶性 /mg/L	燃烧性
氯化甲基汞	115-09-3	CH ₃ HgCl	251.08	170	4.06	0.085	<100	可燃
氯化乙基汞	107-27-7	C ₂ H ₅ HgCl	265.13	192.5	3.48	—	不溶于水	不燃

2.1.2 烷基汞的环境危害

甲基汞系亲脂性毒物，环境中的甲基汞可以通过生物富集作用进入人体，其在血液中的半衰期可以长达 120 天。甲基汞可以与含巯基的物质结合生成汞的硫醇盐复合物，从而引起与巯基有关的代谢发生紊乱，导致细胞损伤，另外甲基汞在体内代谢过程中 C-Hg 键的断裂能产生自由基，在蛋白质、核酸等生物大分子的局部引发自由基反应，造成生物大分子的结构破坏，导致 DNA 链断裂、碱基与核糖氧化、碱基缺失。甲基汞主要损害人体的心血管系统、免疫系统、神经系统，并可通过呼吸道、肠胃及皮肤吸收，其中经肠道吸收率很高。无论何种途径摄入甲基汞，均可导致发生口腔炎；口服可引起急性肠胃炎；甲基汞神经精神症状有神经衰弱综合症，精神障碍、瘫痪、震颤等；甲基汞中毒可导致肾脏损害，重者可致急性肾功能衰竭。此外甲基汞也可随血液透过胎盘屏障，侵入胎儿脑组织，对胎儿的记忆力及语言能力造成损伤。乙基汞被认为具有和甲基汞相似的生物毒性，会对人的中枢神经系统、肾脏和免疫系统造成危害。最初有关硫柳汞安全性的理论担忧始于 20 世纪 90 年代末期，其根据是经过计算，婴儿计划免疫规程中的累积汞含量可能超过美国政府机构设定的甲基汞建议阈值。然而，硫柳汞中所含的是乙基汞，与甲基汞容易在人体内富集不同，乙基汞却可以通过肠道排除体外，因此对于低剂量乙基汞暴露，其毒性影响目前尚并不清晰，但在大剂

量乙基汞的暴露下仍可以致死。目前硫柳汞的生理毒性还存在争议，并没有明确的证据表明硫柳汞会对受其暴露的婴儿、儿童或成人产生毒性。因此，世卫组织支持继续利用硫柳汞作为灭活剂和疫苗防腐剂。

2.1.3 我国水体中烷基汞的含量水平

由于该标准是我国的水质监测标准，需要适用于我国大多数水体，因此编制组主要对我国环境水体中的烷基汞含量水平进行了文献资料收集和整理。如表 2-3 所示，我国自然环境水体（包括江河、湖泊、海，不含因汞污染造成的水体）中总汞含量范围介于 2.79~30.0 ng/L 之间^[1-12]，污水处理厂出水中的总汞含量不同地区差别较大，范围为 7.42~526.5 ng/L^[13-16]，地表自然水体和污水出水中甲基汞含量范围分别为 0.09~1.30 ng/L 和 0.024~5.72 ng/L，而乙基汞文献报道较少，地表水中基本未检出，但部分污水处理厂有检出微量的乙基汞。目前严重缺乏水体中丙基汞和苯基汞浓度水平的报道，只有部分针对苯基汞分析方法的文献，主要应用 HPLC-ICP-MS 进行检测^[17-18]。总体上，我国不同水体中甲基汞含量占总汞含量比例范围在 0.79%~11%之间，其中近海岸海水和水库中甲基汞含量与总汞含量的比值较高，平均值分别约为 5.85%和 4.98%，而江水与污水较低，平均值分别为 2.11%和 1.16%，这主要是因为水库属于封闭或半封闭水体，水生环境比较稳定，该生态系统条件利于甲基汞的生成。而近岸海水由于受人类排放污水等的影响，导致甲基汞含量较高，江水尤其是上游江水比较干净且流动性大，不利于甲基汞的生成。污水则主要是因为水体中总汞含量较高从而降低了甲基汞占比，另外不同区域海水以及污水处理厂中甲基汞含量占总汞含量比例差别较大可能与不同地区海水以及污水的污染程度不同有关。

表 2-3 不同水体中甲基汞和总汞的含量水平

湖泊/水库	MeHg /ng/L	EtHg/ng/L	THg/ng/L	MeHg/THg /%	备注
滇池 ^[1]	0.24		30.00	0.80	表层水
乌江渡、东风水库 ^[2]	1.12		16.00	7.00	表层水
阿哈水库 ^[3]	0.66		9.30	7.10	表层水
百花湖 ^[4]	1.30		22.00	5.91	表层水
红枫湖 ^[5]	0.92		14.00	6.57	表层水
长寿湖水库 ^[6]	0.41		14.70	2.79	表层水
草海 ^[7]	0.25		5.30	4.72	表层水
江水					
雅鲁藏布江 ^[8]	0.12		2.79	4.30	表层水
乌江 ^[9]	0.09		5.20	1.73	表层水
东江 ^[10]	0.15		19.00	0.79	表层水
三峡库区 ^[11]	0.23		14.25	1.61	表层水
海水					

湖泊/水库	MeHg /ng/L	EtHg/ng/L	THg/ng/L	MeHg/THg /%	备注
黄海 ^[12]	0.60		5.40	11.11	近海岸
渤海 ^[12]	0.30		5.10	5.88	近海岸
南海	0.024		4.34	0.55	本研究
污水（出水）					工艺
焦作第一污水处理厂 ^[13]	0.80	ND	21.50	3.72	氧化沟法
新塘污水处理厂 ^[43]	0.039	ND	7.42	0.53	A ² O
吉林省部分污水处理厂 ^[15]	2.73	1.25	526.50	0.52	A ² O
	2.66	1.41	462.60	0.57	AO
	3.05	1.46	472.31	0.65	SBR
	5.03	1.37	453.15	1.11	CAST
	2.73	1.24	526.48	0.52	AICS
	5.72	1.37	537.75	1.06	百乐克
遵义北郊污水处理 ^[16]	1.30	0.27			
遵义南郊污水处理 ^[16]	1.55	0.38			
毕节市污水处理厂 ^[16]	1.05	0.22			
安顺市污水处理厂 ^[16]	2.35	0.33			
六盘水市污水厂处理 ^[16]	1.10	0.74			
注：ND 表示未检出					

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 质量排放标准对烷基汞的监测要求

烷基汞是我国部分涉汞行业废水和生活污水排放标准的重要监测指标,包括现行的多项国家和地方污水/废水排放标准^[19-32]均对烷基汞作出要求。其中污水排放标准中的《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[20]、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)^[21]和工业废水排放标准中的《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904-2008)^[22]、《油墨工业水污染物排放标准》(GB 25463-2010)^[23]、《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)^[24]、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)^[25]、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)^[26]皆限定烷基汞不得检出(所用分析方法中甲基汞和乙基汞的方法检出限分别为10 ng/L和20 ng/L)。此外,部分省市要求污水/废水中的烷基汞浓度也不得检出(分析方法均采用《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 14204-93),甲基汞和乙基汞的方法检出限分别为10 ng/L和20 ng/L),如上海市制定的《污水排入城镇下水道水质标准》(DB 31/199-2009)^[27]和《上海市污水综合排放标准》(DB 31/199-2009)^[28]、广东省制定的《水污染物排放限值》(DB 44/26-2001)^[29]、江苏省制定的《化学工业主要污水排放标准》(DB 32/939-2006)^[30]、北京市制定《水污染物排放标准》

(DB 11/307-2005)^[31]和山东省制定的《山东省海河流域水污染物综合排放标准》(DB 37/675-2007)^[32](表2-4)。

国外涉及有机汞的环境质量标准较少,主要有《日本保障人体健康的水质标准(1979年)》和《韩国水质环境标准》,该标准均规定甲基汞不得检出,前苏联《生活饮用水和娱乐水体有害物质的最大允许浓度(1978)》乙基汞限值为0.0001 mg/L,《污水排放标准(1975)》则限值为0.001 mg/L。

表 2-4 相关环保标准中涉及烷基汞的标准限值

标准名称	标准编号	省市	污染物项目	监测方法	方法检出限/ng/L		浓度限值 /ng/L
					甲基汞	乙基汞	
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	/	甲基汞	GB/T17132-97	0.01	—	1.0
污水综合排放标准	GB 8978-1996	/	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918-2002	/	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
化学合成类制药工业水污染物排放标准	GB 21904-2008	/	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
油墨工业水污染物排放标准	GB 25463-2010	/	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	/	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015	/	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	/	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
污水排入城镇下水道水质标准	DB 31/445-2009	上海	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
上海市污水综合排放标准	DB 31/199-2009	上海	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
水污染物排放	DB 44/26-2001	广东	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出

标准名称	标准编号	省市	污染物项目	监测方法	方法检出限/ng/L		浓度限值
					甲基汞	乙基汞	/ng/L
限值							
化学工业主要污水排放标准	DB 32/939-2006	江苏	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
水污染物排放标准	DB 11/307-2005	北京	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出
山东省海河流域水污染物综合排放标准	DB 37/675-2007	山东	烷基汞	GB/T14204-93	10	20	不得检出

2.2.2 环境保护重点工作涉及的烷基汞监测要求

汞是我国重点管控的五种重金属之一，而有机汞毒性远远超过无机汞。烷基汞是主要的有机汞形态，其在自然界中含量水平较其他有机汞高，且在人类历史上造成过严重的污染事件（甲基汞，日本水俣病）而受到全世界的广泛关注。汞是烷基汞形成必不可少的元素，对于烷基汞的控制需要切实做好对汞的控制。意识到汞的影响和危害，联合国环境规划署（UNEP）于2001年对汞及其化合物进行了全球汞评估，并于2010-2013年间经过5次政府间谈判委员会达成全球具有法律约束力的汞文书：《关于汞的水俣公约》，以保护人类健康与环境免受汞及其化合物人为排放和释放的危害。公约包括35条正文，5个附件，从全生命周期对汞提出管理要求，涵盖汞的供应、汞在产品和工艺中的使用、汞大气排放及其向土壤水体释放、废物及污染场地等领域。

我国是世界上最大的汞生产、使用及排放国，我国的汞排放引起了国际社会的广泛关注。2013年10月10日，我国政府在全权外交代表大会上签署了该公约，并于2016年4月28日经全国人大常委会批准。2016年8月31日中国政府向联合国交存《关于汞的水俣公约》批准文书，成为公约第三十个批约国，后续也有不少国家陆续批准了该公约。根据规定，公约将在第50份批准、接受、核准或加入文书交存之日起第90天开始生效。2017年5月18日，欧盟及其七个成员国（保加利亚、丹麦、匈牙利、马耳他、荷兰、罗马尼亚和瑞典）批准了《关于汞的水俣公约》。由此，《关于汞的水俣公约》满足了获50个国家批准的条件，将在90天后，即2017年8月16日生效。随着《关于汞的水俣公约》的正式生效实施，我国目前面临着巨大的限汞压力，急需包括烷基汞分析标准在内的一系列技术支撑。

总体而言，由于水质中的烷基汞浓度为痕量，而目前我国现行的针对水质的烷基汞监测技术和监测管理技术较为落后，极大地制约了我国开展区域性和系统性环境烷基汞的监测工作，不能满足国家对水质中烷基汞污染控制管理的需求。本项目将进一步完善我国环境监测技术和分析方法体系，实现烷基汞监测技术标准化，提高我国环境监测技术和监测质量管理水平。开展对水质中烷基汞的测定，将为我国烷基汞环境监测技术规范 and 监测质量管理体系提供基础性数据，对于国家履约、保护环境、保障人民健康，具有重大意义。

3 国内外相关分析方法与标准

3.1 烷基汞分析方法概述

3.1.1 气相色谱法及其联用技术

随着检测技术的发展以及相关科学研究方法的深入,国内外学者已经建立了多种烷基汞的分析方法, 能实现多种环境介质中的痕量烷基汞的检测。

气相色谱法是分析烷基汞较早和较成熟的方法之一,我国现行水质中烷基汞的标准分析方法为《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 14204-1993)^[33]和《环境 甲基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 17132-1997)^[34],二者均采用气相色谱法分析水中的烷基汞或甲基汞。由于质谱仪具有选择离子扫描功能,能够准确地定性甲基汞,因而气质联用逐渐发展起来,并通过合适的前处理得以改善,从而得到广泛应用。如潘怡等^[35]将地表水样经衍生化预处理后,运用气相色谱质谱联用法(GC-MS)分析水中的烷基汞,取得较好回收率和重复性,甲基汞和乙基汞的检出限(S/N=3)分别达 0.68 ng/L 和 1.96 ng/L。刘平年等^[36]用巯基棉富集,四乙基硼化钠衍生,气相色谱质谱联用检测水体中的甲基汞和乙基汞,通过四乙基硼化钠衍生把甲基汞和乙基汞转化为全烷基化合物,降低烷基汞的活性,减少烷基汞在色谱柱上的吸附和峰拖尾现象。在 0~150 ng/L 的线性范围内重复性相对标准偏差(n=10)分别为 4.63%和 5.52%,甲基汞和乙基汞的回收率均在 85%以上。马成等^[37]利用巯基棉富集水样中甲基汞,经盐酸溶液洗脱,在 pH≈6.0 条件下加入四甲氧基硼酸钠,气质联用进行分析,检出限为 8.5 ng/L,加标回收率在 61%~75%之间。

3.1.2 液相色谱法及其联用技术

与气相色谱法相比,高效液相色谱技术具有精密度高(液相色谱 RSD<2%,气相色谱 RSD<10%)、回收比较容易、挥发性低和热不稳定化合物的分离不需经过衍生化等优点。但是其灵敏度低于气相色谱,因此在单独检测环境样品中受到很大的限制。目前液相色谱联用技术中最为常见的方法为 HPLC-ICP-MS 法,该技术具有接口简单、前处理过程简单、灵敏度高、检出限低等优点。王琳等^[38]采用 HPLC-ICP-MS 技术测定废水中可滤态的甲基汞和无机汞,检出限分别为 0.03 μg/L 和 0.07 μg/L,加标回收率分别在 84.0%~87.0%和 88.0%~92.4%之间。陈玉红等^[17]建立了 HPLC-ICP-MS 技术测定环境水样中甲基汞和乙基汞的方法,研究显示在水样中分别添加 3 个浓度水平(0.1 ng/L、0.5 ng/L、5.0 ng/L)的混合烷基汞标准溶液,烷基汞的加标回收率多数在 91.0%~120%之间。杨正标等^[39]利用固相萃取富集水样中的烷基汞,经 HPLC-ICP-MS 技术进样分析,甲基汞和乙基汞检出限分别为 0.5 ng/L 和 0.7 ng/L,加标回收率在 81%~103%之间。

3.1.3 原子荧光及其联用技术

相比气相色谱和液相色谱,原子发射光谱仪灵敏度更高、受谱线和机体干扰更小、检出限更低,因而此方法在烷基汞测定中运用最为广泛。Bowles 和 Apte^[40]通过蒸馏前处理和 GC-AFS 技术分析海水中甲基汞含量,研究发现加入 APDC 可提高甲基汞的回收率(从 80%

提升至 85%)，50 ml 的水样最低检出限为 0.024 ng/L。陈邵鹏等^[41]建立了高效液相色谱 (HPLC)-氢化物发生 (HG)-原子荧光光谱 (AFS) 联用技术分析地表水和废水中烷基汞的方法，对于标准水样、地表水和废水实际水样，平均加标回收率为 80%~110%。甲基汞和乙基汞的色谱峰面积的相对标准偏差分别为 5.2%和 3.9%，检出限则分别为 0.4 ng/L 和 0.7 ng/L。N₂辅助蒸馏、四乙基硼酸钠衍生化，气相色谱冷原子荧光灯联用技术分析水样中甲基汞，是美国 EPA 推荐的分析水中痕量甲基汞的标准方法，该方法具有较低的检出限和较广的适用范围^[42]。蒋红梅等^[43]基于蒸馏-乙基化结合气相色谱(GC)-冷原子荧光(CVAFS)建立了天然水体中甲基汞的分析方法。水样中甲基汞经蒸馏后与四乙基硼化钠反应生成挥发性的甲基乙基汞，由氮气吹扫捕集于 Tenax 管，然后热脱附后由 GC-CVAFS 测定。该方法的回收率为 88.2%~108.4%，平均相对标准偏差为 5.4%，45 ml 水样测定的最低检出限为 0.009 ng/L。随着烷基汞分析技术的逐渐成熟和应用范围的扩大，全自动烷基汞设备被研制出来并进行了商业化生产。2007 年，美国 Brooks Rand Instruments 公司基于 US EPA Method 1630 开发出全球第一台全自动甲基汞分析仪，陈来国等^[44]对比全自动甲基汞仪器分析系统的参数设置进行优化，并对鱼样中甲基汞进行分析，取得较好的准确度和精密度。加拿大 Tekran 公司也开发了 2700 系列的烷基汞分析仪，利用此类仪器的全自动操作，使得准确快速分析水样中的甲基汞和乙基汞成为现实。

3.2 主要国家、地区及国际组织烷基汞分析标准

有关水体中烷基汞（甲基汞）分析方法见表 3-1，主要有美国 EPA Method 1630 方法和日本汞分析手册^[45]，目前还未检索到英国、德国、欧盟以及 ISO 和 ASTM 等组织关于水质中烷基汞分析的相关标准。下面分别对这两种分析方法进行介绍和评述。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织烷基汞分析标准概况

分析方法	方法概要
USEPA Method 1630	USEPA Method 1630 规定了水中甲基汞的分析方法。取 45 ml 水样，加入 200 μl 1% APDC，125℃条件下通 N ₂ 蒸馏，收集约 35 ml 馏出液，加入醋酸-醋酸钠缓冲溶液将馏出液 pH 值调节到 4.9，然后加入四乙基硼化钠，乙基化反应 20 min，此过程中甲基汞衍生化为甲基乙基汞，在氩气的吹扫下，甲基乙基汞被 Carbotrap 捕集，然后迅速加热脱附，脱附后的衍生化产物通过 GC 分离和高温裂解成元素态汞，最后通过 CVAFS 方法进行检测，该方法检出限低（0.02 ng/L，取样量为 45 ml） ^[42] 。
日本环境省 汞分析手册	日本环保省对甲基汞的分析方法并没有进行特别详细的限定，提供以下参考方法：取 2 L 水样于 2 L 分液漏斗中，加入 10 ml 20 mol/L 的 H ₂ SO ₄ 和 5 ml 0.5%KMnO ₄ 溶液，并静置 5 min，然后加入 20 ml 10 mol/L NaOH，振荡混合中和过量的酸。随后加入 5 ml 10% 盐酸羟胺溶液并摇动以混合均匀，放置 20 min，通过 10 ml 纯化的 0.01% 双硫脲-甲苯反复萃取预先浓缩汞，将萃取液中的甲基汞反萃取到碱性硫化钠溶液中，最后通过液相/气相色谱-电子捕获 (LC/GC-ECD) 进行测定 ^[45] 。

3.2.1 美国环保署 USEPA Method 1630 方法

1998年8月，美国国家环保局（United States, Environmental Protection Agency, USEPA）颁布了《蒸馏 乙基化 吹扫捕集-冷原子荧光光谱法测定水中甲基汞》（EPA Method 1630, 共55页）。2001年1月，EPA对该方法进行了修订（EPA-821-R-01-020, 共49页）。

USEPA Method 1630 方法：取45 ml的水样，加入200 μ l 1%APDC溶液，通过氮气辅助蒸馏进行前处理，然后用乙基化试剂（四乙基硼化钠）对蒸馏处理后的水样进行衍生化，在 N_2 的吹扫下，甲基汞衍生物通过碳管进行富集，然后快速加热脱附，脱附后的甲基汞衍生化产物经过高温裂解为汞蒸气，最后通过冷原子荧光进行检测。

USEPA Method 1630方法对样品的采集和保存方法

由于甲基汞会吸附在聚乙烯塑料瓶壁，因此采样瓶为带旋口的氟化广口瓶、特氟龙瓶或者硼硅化玻璃瓶。甲基汞的蒸馏过程需要对溶液中HCl的含量进行控制。如果加入HCl的量太少，会导致消解不完全；如果量太多，则HCl蒸气也会蒸馏出来，对后续的乙基化反应产生干扰。因此，对于新鲜的水样必须用0.3%~0.5%（体积比）11.6 M的HCl进行保存；含盐分水样必须用0.1%~0.2%（体积比）9 M的 H_2SO_4 进行保存。用酸进行保存的样品在阴凉避光保存的条件下可以存放至少六个月。刚采集回来的水样，二甲基汞通常不会转化为甲基汞，但是经过酸化处理几天后，大部分的二甲基汞会转化为甲基汞。

干扰：荧光强度很大程度上取决于载气中的分子形态，这些分子可以对被激发的原子产生猝灭效应。Carbotrap可以消除痕量气体的猝灭效应，但是方法要求分析人员尽量用高纯度的惰性载气进行分析。少数情况下，比如被油类污染的水样，样品中低分子量的有机物会随甲基汞一起被吹扫出来，继而被Carbotrap富集，在洗脱过程中对信号产生猝灭影响。对于这类样品，应先稀释样品，然后再进行蒸馏。

如果样品中含有高含量的无机汞，蒸馏过程中可能会有假阳性的现象。在天然水中，约有0.01%到0.05%的环境无机汞在蒸馏过程中会与有机质发生甲基化的反应。对大多数的水样品，甲基汞的含量约占总汞量的1%~30%，这个影响可以忽略不计。但是，分析人员应当意识到在无机汞污染的水样品中，甲基汞含量仅占总汞含量的1%左右时，应优选萃取过程。

表 3-2 USEPA Method 1630 方法检测限和最低水平

金属化合物	最低环境质量标准	方法检出限和最低水平	
		MDL	ML
甲基汞 (CH_3Hg)	无	0.02 ng/L	0.06 ng/L

USEPA Method 1630 方法质量控制：

初始精密度和回收率（Initial precision and recovery, IPR）：样品分析前，分析 4 个 0.5 ng/L 的标准样品，计算平均回收率（X）和回收率标准偏差（S）。

分析过程中精密度和回收率（Ongoing precision and recovery, OPR），样品分析结束或者仪器运行 12 个 h 后，需要分析一个 0.5 ng/L 的标准样品，每分析 10 个样品至少需要做一

个基质加标 (MS) 和基质加标平行 (MSD)。

空白和质控样品: 空白样品包括溶剂空白, 方法空白, 现场空白, 仪器空白, 标准物质质控样应于每批次样品中间分析。相关质控要求如表 3-3 所示。

表 3-3 USEPA Method 1630 方法质量控制标准

金属化合物	初始精密度和回收率 (IPR)		分析过程中精密度和回收率 (OPR)	方法空白 ng/L		基质加标回收率 (MS) R	基质加标平行性 (MSD) RPD
	S	X		Max	Mean		
甲基汞 (CH ₃ Hg)	31%	69%-131%	67%-133%	<0.1	<0.05	65%-135%	35%

3.2.2 日本环境省汞分析手册

日本环保省于 2004 年 3 月颁布了《汞分析手册》(共 105 页), 该手册规定了环境样品(生物样品、水、沉积物/土壤、植物、空气)和人体样品(头发、血液、尿液、脐带)等样品中汞和甲基汞的分析方法。其中对水样甲基汞的分析方法步骤如下:

(1) 取 2 L 水样于 2 L 分液漏斗中, 加入 10 ml 20 mol/L 的 H₂SO₄ 和 5 ml 0.5% KMnO₄ 溶液, 并静置 5 min, 然后加入 20 ml 10 mol/L NaOH, 振荡混合中和过量的酸。随后加入 5 ml 10% 盐酸羟胺溶液并摇动以混合均匀, 放置 20 分钟, 再加入 5 ml 10% EDTA 摇匀, 添加 10 ml 纯化的 0.01% 双硫脲-甲苯震荡 3 min, 静置至少 1 h;

(2) 将有机相转入 35 ml 离心管, 1200 r/min 离心 3 min;

(3) 加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液 5 ml 振荡 3 min, 1200 r/min 离心 3 min;

(4) 加入碱性硫化钠溶液 2 ml 然后振荡 3 min, 1200 r/min 离心 3 min;

(5) 加入甲苯 2 ml 振荡 3 min, 1200 r/min 离心 3 min;

(6) 加入 3~5 滴 1 mol/L 盐酸酸化, 以 50 ml/min 的流量氮吹 3 min, 加入 2 ml 缓冲溶液混合, 加入 0.1% 双硫脲-甲苯 0.2 ml, 然后振荡 3 min, 1200 r/min 离心 3 min;

(7) 加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液 3 ml 然后振荡 3 min, 去除水相, 1200 r/min 离心 3 min, 再加入 2 滴 1 mol/L 的盐酸, 混合, 1200 r/min 离心 3 min, 最后通过液相/气相色谱-电子捕获 (LC/GC-ECD) 进行测定。

该手册并未提到检出限、精密度、准确度以及质控措施等相关信息。

3.2.3 国外文献报道分析方法

国外对环境样品中烷基汞(甲基汞和乙基汞)的分析, 主要集中在土壤、沉积物和生物样品^[46-48], 相关前处理方法主要有溶剂萃取和蒸馏法^[49], 然后通过 GC-CVAFS/GC-MS/GC-ICP-MS 进行检测。国外对水体中的烷基汞分析主要目标化合物为甲基汞, 涉及乙基汞研究较少。水样前处理方法主要用溶剂萃取、固相萃取、微萃取以及蒸馏法, 处理后的水样利用四乙基硼化钠 (NaBEt₄) 进行衍生化, 通过原子吸收或者原子荧光法进行检测是分析烷基汞最常用的方法, 该方法于 1988 年由 Bloom 和 Fitzgerald^[50] 发表在《Anal. Chim. Acta.》上, 但是研究发现, 通过酸或碱或蒸馏提取样品中的甲基汞时, 皆会

导致无机汞转化为有机汞，尤其是蒸馏提取，可导致甲基汞检测值比实际值偏高 80%^[51]，利用汞同位素分析实验表明，在溶液中加入的 $^{200}\text{Hg}^{2+}$ 约有 0.006~0.05% 转化为 $\text{CH}_3^{200}\text{Hg}$ ，并指出只有通过 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KBr}/\text{CuSO}_4$ 混合提取时未发生无机汞向有机汞转化的现象^[52]。Horvat 等^[53]研究表明，有机质含量较低的天然水样中，氮气辅助蒸馏时，将有 0.001% 的无机汞转化为甲基汞，而有机质含量较高的水样中，将有 0.1% 的无机汞转化为甲基汞。但是 Bowles 等^[54]认为蒸汽蒸馏可避免无机汞的转化，也可加入吡咯啉二硫代甲酸胺（APDC）排除蒸馏时 Hg^{2+} 的影响。USEPA 在综合文献研究报道基础上，于 1998 年颁布了水中甲基汞分析的标准方法：《蒸馏 乙基化 吹扫捕集-冷原子荧光光谱法测定水中甲基汞》（USEPA Method 1630）。目前该方法在国际上依然是分析水中甲基汞最成熟有效的方法，并作为其他方法的参考对照。而基于对乙基汞分析的必要，烷基汞衍生化试剂扩展到四苯基硼化钠(NaBPh_4)^[55]和四丙基硼化钠 (NaBPr_4)^[56]，Luckow and Russel^[55]通过直接苯基化分析水中的甲基汞和总汞，而后发展用来对不同形态烷基汞（甲基汞、乙基汞、无机汞）的检测。Mao^[57]认为直接四苯基硼化钠衍生法不容易受到基质干扰，具有很好的稳定性，甲基汞和乙基汞的检出限可达到 0.03 ng/L。而 Grinberg et al^[58]认为四丙基硼化钠比四苯基硼化钠反应更灵敏和快速，更适合用来衍生化分析烷基汞。由于水中烷基汞含量很低，固相萃取所需样品量大，固相微萃取也发展起来，如 Cai 和 Bayona^[59]利用顶空固相微萃取法检测水体中甲基汞的含量，取 20 ml 水样测定时，检出限为 7.5 ng/L，以液态固相微萃取法测定时，检出限为 6.7 ng/L。

3.3 国内相关分析方法研究

3.3.1 国内相关标准分析方法

目前我国涉及到烷基汞(甲基汞)的水质分析方法标准包括2项国家标准和3项地方标准，其中国标有《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 14204-93）和《环境 甲基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 17132-1997）这两项。前者当水样量取样为1 L时，甲基汞的检出限为10 ng/L，乙基汞为20 ng/L，而后者甲基汞的检出限为0.01 ng/L。国标烷基汞分析方法预处理如下：取均匀水样1 L，置于2 L分液漏斗中，加入1 ml 硫酸铜溶液，使用2 mol/L 盐酸溶液，或6 mol/L氢氧化钠，调节pH为3~4，接巯基棉管，让水样流速保存在20~25 ml/min，吸附完毕后用洗耳球压出吸管内残存的水滴；污水样品则取样大于100 ml，置于锥形瓶中，用2 mol/L盐酸溶液酸化至pH<1，加入1 g硫酸铜充分搅拌后，调pH=3，静置，用快速滤纸过滤，收集滤液100 ml，转移到分液漏斗中，在漏斗下口塞一些玻璃毛过滤，接巯基棉管富集。然后加入3.0 ml解析液（2 mol/L NaCl+1 mol/L HCl），将巯基棉上吸附的烷基汞解析到10 ml具塞离心管中，向试管中加入1.0 ml甲苯（苯），加塞振荡提取1 min，静置分层，用离心机2500 r/min离心3~5 min，离心分离有机相与盐酸解析液，取有机相进行色谱测定，或者分层后吸出有机相，加入少量无水硫酸钠脱水，进行色谱测定。该分析方法存在以下明显缺陷：（1）检出限高。GB/T14204-93中甲基汞和乙基汞的方法的检出限分别为10 ng/L和20 ng/L，远超出现目前各种水体尤其是天然水体中烷基汞的浓度范围，无法对烷基汞含量较低的水体进行检测，会掩盖烷基汞污染问题，不利于环境管理；（2）前处理复杂，可操作性差。样品中含硫有机物被富集萃取后，会在分析过程中积存在色谱柱内，使色谱柱

分离效率下降,干扰烷基汞的测定。定期往色谱柱内注入二氯化汞饱和溶液,可以去除这些干扰,恢复色谱柱分离效率。但是该方法预处理繁琐,容易受到基质干扰,必须不断加入二氯化汞饱和溶液来去除干扰;(3)重现性差。方法预处理繁琐,容易受基质干扰导致实际进样过程中峰型拖尾、重现性差的现象;(4)取样量大。该方法取样量为1 L,大大增加了分析和处理的难度;(5)有机溶剂用量大。前处理和进样过程中有较大量有毒有害的有机溶剂的使用,会危害分析人员身体健康,且容易造成环境的二次污染。根据已有文献的调研,国内运用此方法的文献报道主要集中在上世纪90年代,近10年来报道极少,且从目前相关环保监测站和科研机构反馈情况来看,此方法目前的分析效果和应用范围十分有限。国内目前正在对这两种方法进行修订。

陕西省地方标准《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光串联法》(DB 61/T 562-2013)适用范围为饮用水和地表水中烷基汞的测定^[60]。该方法采用固相萃取小柱进行水样前处理,用液相色谱-原子荧光串联检测水质中的烷基汞。样品中的烷基汞通过C18色谱柱,由于C18柱对甲基汞和乙基汞的吸附能力不同,流动相将甲基汞和乙基汞依次洗脱,洗脱的溶液首先和氧化剂混合,再和空气混合,通过紫外光照射,将有机汞氧化成无机汞,最后混合还原剂和盐酸发生氢化反应,进入原子化器,与原子荧光联用进行测定。样品前处理过程如下:首先用5 ml的洗脱液(5%硫脲+0.5%盐酸+1%乙腈)和5 ml的水活化SPE的C18小柱,再用2 ml改性液(0.05%二乙基二硫代氨基甲酸钠)过柱,再用4 ml水冲洗,然后过500 ml水样品富集,最后用2 ml洗脱液洗脱SPE小柱于进样小瓶里,密封保存于4 °C冰箱备用。本方法取样体积为500 ml时,甲基汞的检出限为0.56 ng/L,乙基汞的检出限为0.86 ng/L。

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》(DB 35/T 895-2009)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^[61]。标准适用于地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水中甲基汞、乙基汞及无机汞含量的测定。水样前处理过程为:取20 ml水样以3000 r/min~4000 r/min离心5 min,取上清液用0.45 μm醋酸纤维滤膜过滤,再取5.00 ml预滤液用2%盐酸溶液或10%的氨水溶液调节pH到6.8,加水定容到10.00 ml。其对地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水样品中甲基汞、乙基汞的方法检测限分别为0.05 μg/L和0.1 μg/L。此仪器设备昂贵,应用范围十分有限。

吉林省地方标准《废水 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》(DB 22/T 2205-2014)适用于废水中烷基汞的测定^[62]。水样采用改性后的固相萃取膜进行富集处理,液相色谱柱分离,原子荧光光谱仪检测分析。样品前处理方法为:取适量(大于1 L)样品用定性滤纸进行过滤,将十六烷基 C18 固相萃取膜依次过10 ml洗脱液和10 ml的甲醇进行活化,10 ml水冲洗,5 ml改性液改性,20 ml水冲洗,然后去取1 L过滤液进行富集,然后用10 ml10%甲醇溶液淋洗,10 ml洗脱液(5%乙腈(v/v)+0.462%乙酸铵+0.12% L-半胱氨酸)洗脱萃取膜,收集洗脱液,待测。该方法取样量大>1 L,甲基汞、乙基汞的检出限分别为1.78 ng/L、2.26 ng/L,测定下限分别为7.12 ng/L、9.05 ng/L。

3.3.2 国内文献报道分析方法

赵云芝等^[63]利用高效液相色谱分离-原子荧光光谱法(HPLC-UV-CV/HG-AFS)测定天

然水中烷基汞。取1 L水样时，甲基汞和乙基汞的检出限分别为0.3 ng/L和0.6 ng/L。但是此方法则因为重现性差，仪器设备昂贵而限制其应用。

蒋红梅等^[43]利用蒸馏-乙基化结合气相色谱（GC）-冷原子荧光（CVAFS）测定天然水体中甲基汞。水样中的甲基汞经蒸馏后与四乙基硼化钠反应生成挥发性的甲基乙基汞，由氮气吹扫捕集于Tenax管，然后由GC-CVAFS测定。该方法甲基汞的回收率为88.2%~108.4%，平均相对标准偏差为5.4%。45 ml水样测定的最低检出限为0.009 ng/L。

刘金玲等^[64]利用薄膜扩散技术（DGT）原位富集天然水体中的甲基汞，溶剂洗脱后进入水相进行乙基化反应，然后GC-CVAFS测定，取得了很好的分析效果，最低检出限为0.014 ng/L。该方法具有原位测定、便捷、检测限低、精确度高等优点，是水体中痕量、超痕量甲基汞分析的新方法。

刘平年和王珍用^[36]巯基棉富集，四乙基硼化钠衍生，气相色谱-质谱联用法测定水体中的甲基汞和乙基汞，甲基汞的回收率为99%~103%，乙基汞为85%~98%。当取水样1 L时，方法检出限为10 ng/L。

近两年来，通过直接衍生化，利用PT-GC-CVAFS方法分析地表水（自来水、湖水）和污水出水中的烷基汞，取得很好的分析效果^{[16][65]}。其中甲基汞和乙基汞的方法检出限均低于0.01 ng/L，加标回收率范围在80%~110%之间。该方法主要适用于基质干扰少、无机汞含量较低的水体，但对于基质干扰较为严重和无机汞含量较高的水体，如海水，工业废水以及未经处理的生活污水等并不适用。

3.4 本标准与国内外目前标准的异同

本标准与国标烷基汞和甲基汞分析标准在方法原理和前处理上完全不同，国标方法为巯基棉富集，洗脱，苯或者甲苯萃取，本方法为蒸馏水相衍生化方法。本方法与美国EPA Method 1630方法工作原理类似，但也有明显区别。如表3-4所示，USEPA Method 1630的目标化合物只针对甲基汞，其采用四乙基硼化钠（NaBEt₄）作为衍生化试剂，本方法利用四丙基硼化钠（NaBPr₄）作为衍生化试剂，目标化合物扩展为甲基汞和乙基汞；本方法在蒸馏过程中并未引入N₂，在不影响烷基汞回收率的同时也避免了因N₂引入导致样品平行性较差的弊端，也使得蒸馏操作简单化。USEPA Method 1630所用缓冲液pH值为4.9，由于衍生化试剂的改变，本方法所用缓冲溶液pH值调整为6.0；另外，本方法前处理过程中加入CuSO₄代替APDC。综合而言，本方法在美国EPA Method 1630基础上进行一定的优化与扩充，其中分析指标扩展到甲基汞和乙基汞，应用范围扩展到地表水、生活污水、工业废水、海水和地下水，同时对样品前处理作了进一步简化，更适合中国目前的环境监测现状，目前国内外现行烷基汞分析标准如表3-5所示。

表3-4 本方法与国内外标准的异同

方法	目标分析物	前处理	捕集材料	衍生化试剂	适用范围
EPA Method 1630	甲基汞	N ₂ 辅助蒸馏，加入APDC	carbotrap	四乙基硼化钠	地表水、海水、污水

GB/T 14204-93	甲基汞、 乙基汞	巯基棉富集，苯或 甲苯萃取	巯基棉	无	地表水、污水
本方法	甲基汞、 乙基汞	常规蒸馏，加入 CuSO ₄	Tenax	四丙基硼化 钠	地表水、海水、地下 水、污水、工业废水

表3-5 国内外标准中水中烷基汞的相关分析方法主要技术指标比较

方法名称	目前状态	方法原理	适用范围	检出限/ng/L		测定范围或 测定下限	
				甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
《水质 烷基汞的测定 气 相色谱法》(GB/T 14204-93)	正在修订	气相色谱电子捕 获法	地表水、污水	10	20	—	—
《环境 甲基汞的测定 气 相色谱法》(GB/T 17132-1997)	正在修订	气相色谱电子捕 获法	地表水、生活饮用 水、生活污水、工 业废水	0.01	—	—	—
《水质 烷基汞的测定 液 相色谱-原子荧光串联法》 (DB61/T) 562-2013)	已发布	液相色谱-原子荧 光串联法	地表水/饮用水	0.56	0.86	2.24- 52.4	0.85-3.4
《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》(DB 35/T 895-2009)	已发布	高效液相色谱- 电感耦合等离 子体质谱法	地表水、生活饮 用水、生活污 水、工业废水	50	100	—	—
《废水 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》 (DB 22/T 2205-2014)	已发布	液相色谱-原子 荧光串联法	废水	1.78	2.26	7.12	9.05
Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (USEPA Method 1630)	已发布	气相色谱-冷原 子荧光法	地表水	0.02	—	0.06	—
MERCURY ANALYSIS MANUAL (ME, Japan)	已发布	液相/气相色谱 电子捕获法		—	—	—	—

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 本标准的编制原则是既参考国外最新和应用最广的方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，方法的检出限和测定范围满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)等相关环保标准和环保工作的要求。

(2) 制定的方法准确可靠，各项方法特性指标满足或严于 EPA Method 1630 方法要求。

(3) 方法具有一定普遍适用性，所用试剂价格合理，相关仪器设备国内运用较广泛，验证仪器覆盖市面上主流仪器设备，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 采用本项目技术方案的理由

4.2.1.1 与国际主流分析方法接轨

目前 USEPA Method 1630 方法得到国际国内的广泛认可，本方法与此方法类似，分析数据之间更具有可比性。

4.2.1.2 更低的检出限

该方法分析天然水体中甲基汞和乙基汞时，相比较国内外其他分析方法具有更低的检出限，能适应多种环境水质中烷基汞的分析要求。

4.2.1.3 更稳定的分析结果

本方法采用 Tenax 材料富集烷基汞，相比较溶液洗脱法，具有基质干扰少、检出空白低、精密度高等优点。

4.2.1.4 简单的前处理方法

本方法主要通过蒸馏法来消除基质干扰，无溶剂的大量使用，相比较于溶剂萃取法在操作上更为简单和高效。

4.2.1.5 分析成本低

本方法所用试剂用量少，每个样品分析所用试剂均为 μl 水平，没有酸、碱、有机溶剂的大量使用，相关耗材如 Tenax 管、GC 柱以及汞灯的使用寿命长。

4.2.1.6 分析时间短

市面上已有基于类似方法开发的相关仪器设备的生产和使用，仪器自动化程度高，平均每个样品分析时间在 10 min 以内，大大简化分析步骤，缩短了进样时间。

4.2.2 国内环境监测系统相关仪器设备的装备情况

目前国内拥有烷基汞分析测试仪器的单位有 92 家，主要集中在省一级监测站以及部分经济状况较好的地市一级的环保监测站，部分高校、科研单位以及商检部门，其中环保监测站用户数占到 60%，而整个环保系统内用户数占总数的 62%，已经具备了较好的应用基础（图 4-1）。

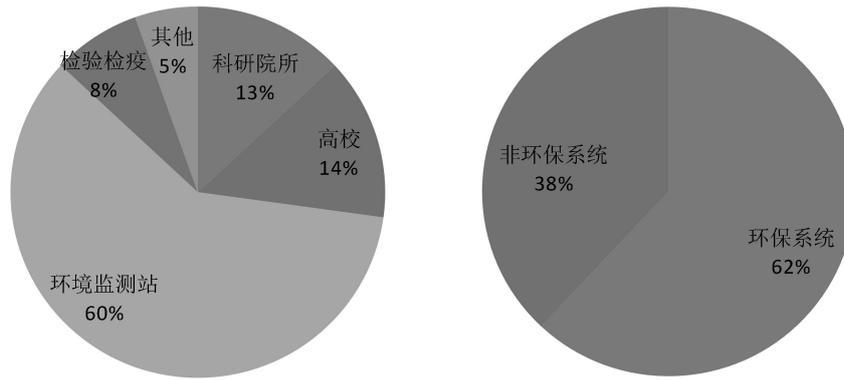


图 4-1 国内烷基汞设备应用情况

4.2.3 技术路线图

本项目的技术路线图如图 4-2 所示。

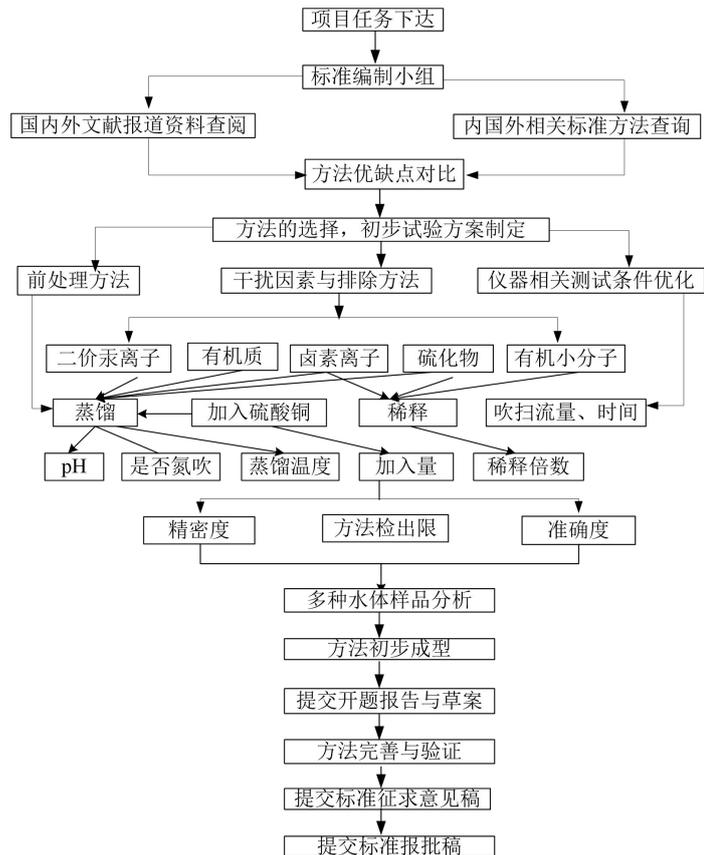


图 4-2 技术路线图

4.2.4 本分析方法的应用前景

本分析方法具有低的检出限和较短分析时间，能适用于不同类型水样中烷基汞的分析，既能满足常规水质监测分析，也可用于污水、废水和海水样品的分析。在改变前处理方法后，

还可应用于土壤/沉积物、环境生物、大气等样品的分析，具有较大的应用范围和良好的应用前景。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 目标化合物的确定

根据甲基汞和乙基汞在环境中的含量水平和毒性，参考目前正在实施的国内外相关标准，本标准中烷基汞指单甲基汞和单乙基汞（二甲基汞和二乙基汞性质不稳定，加热易挥发分解）。

5.1.2 方法标准适用的环境要素

为满足地表水环境质量标准（GB 3838-2002）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904-2008）、《油墨工业水污染物排放标准》（GB 25463-2010）、《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570-2015）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）等的测定需要，本标准适用的环境要素包括地表水、生活污水和工业废水，通过包括江水、湖水，生活污水处理厂污水以及石化工业废水等实际水体的验证实验确认，同时考虑到地表水中对高盐湖泊的测定需求，以及未来地下水环境质量标准（GB/T 14848-93）可能将烷基汞指标纳入，本方法扩展的适应要素包括地下水和海水，通过地下水和海水样品验证实验确认。

5.1.3 方法标准拟达到的特性指标要求

我国地表水质量标准中甲基汞的限值为1.0 ng/L，参考相关标准分析方法检出限为0.01 ng/L。污水、废水等排放标准均限定烷基汞不得检出，但这些标准限值的确定主要基于参考的标准分析方法的检出限（甲基汞：10 ng/L；乙基汞：20 ng/L），从文献调研和实际监测情况来看，目前环境水体甲基汞和乙基汞含量均远低于10 ng/L。本方法检出限与《环境 甲基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 17132-1997）方法接近。

本方法标准拟达到的特性指标如下：甲基汞方法检出限不大于0.02 ng/L，乙基汞的方法检出限不大于0.02 ng/L；方法的线性范围在0.1 ng/L~5.0 ng/L之间，甲基汞和乙基汞基质加标回收率范围在70%~120%之间；三种浓度水平的平行测试结果（6次）相对标准偏差小于20%。

5.2 方法原理

水样经蒸馏后，馏出液中的烷基汞经四丙基硼化钠衍生，生成挥发性的甲基丙基汞和乙基丙基汞，吹扫后被 Tenax 管捕集，热脱附出来的组分经气相色谱分离，再高温裂解为汞蒸气，用冷原子荧光检测器检测。

5.2.1 衍生化试剂的选取

烷基汞(甲基汞和乙基汞)进入气相色谱分离之前,需要衍生化为易挥发的烷基化物质。四乙基硼化钠(NaBEt_4)是最常用的衍生化试剂,但是其无法区分二价汞和乙基汞,因为二者在衍生化过程中均转化为二乙基汞。四丙基硼化钠(NaBPr_4)和四苯基硼化钠(NaBPh_4)是比较好的替代剂,二者能对乙基汞和二价汞进行区分,由于四苯基硼化钠本身物理化学性质(大分子量,难挥发)所限,其衍生化产物难挥发,因此利用 NaBPh_4 作为衍生化试剂需要较高的吹扫温度($50\text{ }^\circ\text{C}$)和较长的吹扫时间(45 min),这将会大大降低分析效率^[52]。而 NaBPr_4 作为衍生化试剂具有更高的吹扫效率,烷基化的产物易挥发,并可以在常温下进行有效的吹扫捕集,整个分析时间可以控制在 10 min 以内。综合各种因素考虑,编制组选择四丙基硼化钠作为本标准的衍生化试剂。表5-1为这三种衍生化试剂的相关优缺点对比。

表5-1 各衍生化试剂优缺点对比

衍生化试剂	分析物质	抗基质干扰能力	样品分析时间 /min	方法检出限 ng/L (直接衍生化)	试剂成本
NaBEt_4	甲基汞	较弱	≤ 5	MeHg:0.006	价格适中
NaBPr_4	甲基汞、 乙基汞	较强	≤ 10	MeHg:0.01 EtHg:0.006	较高
NaBPh_4	甲基汞、 乙基汞	较强	≥ 45	MeHg:0.02 EtHg:0.01	便宜

5.2.2 衍生化试剂加入量的确定

NaBPr_4 的加入量会直接影响烷基汞丙基化反应的效率。过少的衍生化试剂加入会导致烷基汞不能完全衍生化,而过多的衍生化试剂的加入会导致丙基化反应过快而造成烷基汞挥发损失,同时也造成浪费。编制组考察了 NaBPr_4 (10 g/L)加入量分别为 $20\text{ }\mu\text{l}$ 、 $50\text{ }\mu\text{l}$ 、 $80\text{ }\mu\text{l}$ 、 $100\text{ }\mu\text{l}$ 时, 10 ng/L 甲基汞和乙基汞标准溶液的回收率(图5-1)。结果发现,同一浓度水平下, $20\text{ }\mu\text{l}$ 和 $50\text{ }\mu\text{l}$ 的 NaBPr_4 的加入均能取得满意的回收率,其中 NaBPr_4 的添加量为 $50\text{ }\mu\text{l}$ 时,甲基汞和乙基汞回收率均接近 100% ,而加入 $80\text{ }\mu\text{l}$ 的 NaBPr_4 后,甲基汞和乙基汞的回收率均显著下降,且平行样的平行性变差,随着 NaBPr_4 进一步增大到 $100\text{ }\mu\text{l}$,甲基汞和乙基汞的回收率下降至 50% 左右。因此本方法确定 NaBPr_4 的加入量为 $50\text{ }\mu\text{l}$ 。

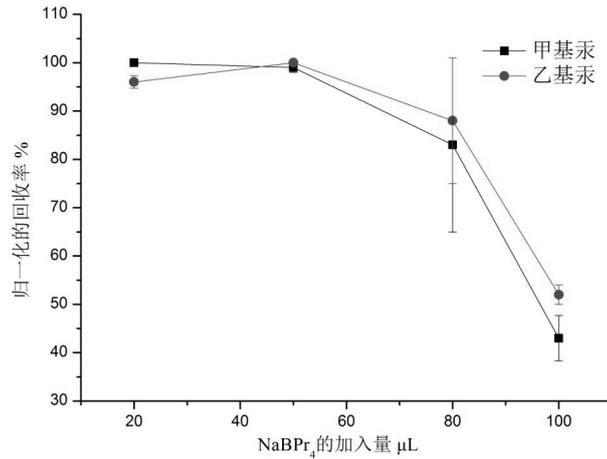


图 5-1 衍生化试剂加入量对烷基汞回收率的影响

5.2.3 衍生化最佳 pH 的确定

pH 值是影响丙基化反应的重要因素，只有在适当的 pH 条件下衍生化才能取得最大的响应值。与 EPA Method 1630 所使用的衍生化试剂不同，本方法衍生化试剂为四丙基硼化钠，因此需要确定该衍生化试剂的最佳 pH 值。编制组通过加入盐酸溶液配制 pH 值 < 3.0 的试样，醋酸-醋酸钠溶液配制 pH 为 3.0~6.5 的缓冲溶液，氢氧化钠和硼酸配制 pH 为 8~10 的缓冲溶液。对烷基汞质量浓度为 0.25 ng/L 的统一水样分别在 2.3、3.0、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、8.0、9.5、10.0、11.0 等 pH 值条件下进行衍生化实验，比较各 pH 值下的甲基汞和乙基汞的峰面积。结果如图 5-2 所示，乙基汞的丙基化反应在 pH 为 3.5~7.0 之间都较理想，归一化的回收率 ≥ 90%，而甲基汞理想范围较窄（5.0~6.5），因此甲基汞和乙基汞丙基化衍生化的最佳 pH 值范围为 5.0~6.5 之间。本方法取 pH=6.0 醋酸-醋酸钠缓冲溶液进行衍生化前的 pH 值调节。

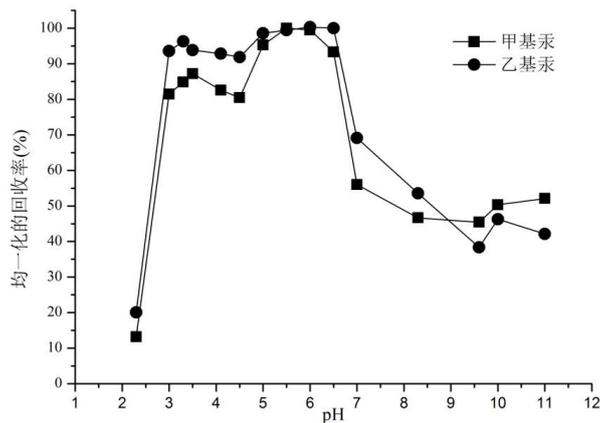


图 5-2 不同 pH 值条件下甲基汞和乙基汞的衍生化效率

5.3 试剂和材料

由于自然水体中的烷基汞为痕量污染物，因此本方法所用试剂应符合国家标准的分析纯

或以上的溶剂，相关配制和实验操作需在低汞实验室进行，避免污染。

甲基汞和乙基汞标准溶液可以通过溶解纯氯化甲基汞和氯化乙基汞来配制，这两类化合物均难溶或不溶于水，但可以溶于甲醇、丙酮、乙腈等有机溶液，参考 USEPA Method 1630 方法，可以将其溶于含 0.5% (v/v) 醋酸和 0.2% (v/v) 盐酸的水溶液中。利用纯标准品配制氯化甲基汞和氯化乙基汞标准溶液对控制精度要求较高，且容易污染实验室，另外溶液配制后需要进行溯源，且各实验室之间数据比较性较差。目前有证标准溶液可以方便的得到，推荐直接购买市售有证标准溶液，由于本方法需要将烷基汞转移至水相才能进行衍生化反应，因此购置的标准溶液必须易溶于水，即以水或者能与水混溶的其他有机溶剂为溶剂，不能用溶剂为苯的标准溶液。

四丙基硼化钠为有毒化合物，暴露在空气中易燃。配制四丙基硼化钠时要预先将溶剂(20 g/L 的 KOH 溶液)进行冷却，可以将其于配制前一晚放入冰箱冷藏(0~4 °C)。配制四丙基硼化钠溶液时必须在通风橱内操作，并佩戴手套和口罩。将 1 g 四丙基硼化钠固体溶于 100 ml 的 KOH (20 g/L) 溶液中，此操作要迅速，尽量减少四丙基硼化钠与空气接触的时间。实际分析时四丙基硼化钠单次用量很少(50 µl)，且试剂再次融化后不易保存，因此对四丙基硼化钠溶液建议使用小瓶进行分装，可以使用 1~2 ml 安瓿瓶进行分装，每瓶装入 0.5~1 ml，旋紧旋盖，试剂分装完毕后立即于-18 °C ± 2 °C 冷冻。单小瓶溶液使用后若有剩余，不要放回冷箱中，应放入盛 1+1 (v/v) 盐酸溶液的大烧杯中，于 80 °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。

由于本方法规定检测器为冷原子荧光检测器，荧光强度主要取决于载气中的分子形态，某些分子可能导致激发态原子的荧光淬灭。应用 Tenax 管对烷基汞进行富集可以消除痕量气体的淬灭效应，但必须使用高纯载气(Ar)进行分析，且纯度≥99.999%。

标准溶液的稳定剂和加入方法参考 USEPA Method 1630，加入 0.5% (v/v) 的醋酸和 0.2% (v/v) 的盐酸保存，保存条件为冷藏(4°C)和避光。EPA Method 1630 方法上提到浓度为 5.00 ng/mL 的甲基汞标准溶液，若保存在含氟聚合物瓶中，放置到冰箱里则可保存 1 年以上。为了解标准溶液开封后在冷藏条件下的稳定性，编制组分别在不同时期利用同一瓶标准溶液(甲基汞和乙基汞含量均为 1 mg/L)配制了 1.0 µg/L 和 0.1 µg/L 两种浓度的烷基汞标液(均避光保存在 4°C 冰箱内)，并在同时间同一分析条件下进行测试，测试结果如图 5-3 所示，可以发现两种浓度的标准溶液中甲基汞和乙基汞均能在 8 个月内保持稳定，并未见明显损失。因此标准溶液开封后以及使用溶液的有效期为 8 个月。

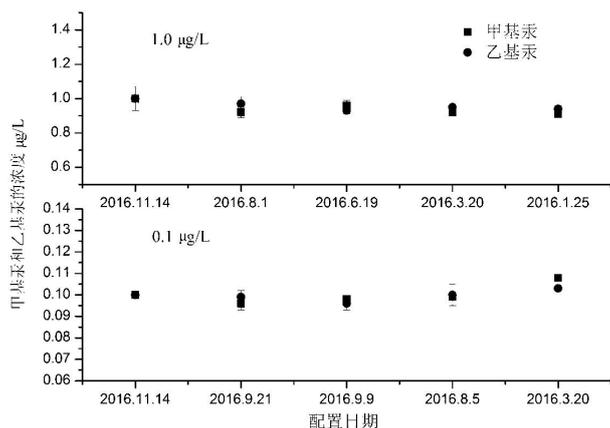


图 5-3 标准溶液的稳定性

本实验室所用相关试剂和材料如下：

- (1) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ ，广州化学试剂厂，优级纯。
- (2) 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$ ，广州化学试剂厂，优级纯。
- (3) 冰醋酸 (CH_3COOH)，上海安普，优级纯。
- (4) 氢氧化钾 (KOH)，德国merck，分析纯。
- (5) 醋酸钠 (CH_3COONa)，德国 merck，分析纯。
- (6) 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，德国 merck，分析纯。
- (7) 四丙基硼化钠 $[\text{NaB}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]$ ：纯度=99%，美国 Brooks rand labs。
- (8) 四丙基硼化钠溶液： $\rho[\text{NaB}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]=10 \text{ g/L}$ 。

溶解 1.0 g 四丙基硼化钠于 100 ml 预先冷却至 4 °C 左右的 20 g/L 的氢氧化钾溶液中，摇匀，快速分装于多个 1.5 ml 带密封垫的螺口玻璃瓶中，于-18 °C ± 2 °C 冷冻，该溶液可以保存 6 个月。临用时，取一小瓶上述试剂，待瓶内冰块融化约一半时使用。融化后的四丙基硼化钠溶液不稳定，需一次性使用。

- (9) 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 $c(\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa})=2 \text{ mol/L}$ ， $\text{pH} \approx 6.0$ 。

称取 25.7 g 醋酸钠溶解于 80 ml 水中，加入 1.06 ml 冰醋酸用水稀释至 100 ml。该溶液存放于塑料试剂瓶中，临用时，现配。

- (10) 饱和硫酸铜溶液 ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

称取 50 g 五水硫酸铜溶于 100 ml 水中，摇匀，存放于塑料试剂瓶中，使用时取上层溶液。

- (11) 甲基汞标准溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)=1.00 \text{ mg/L}$ ，美国 Brooks Rand labs。
- (12) 乙基汞标准溶液： $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+)=1.00 \text{ mg/L}$ ，美国 Brooks Rand labs。
- (13) 混合标准中间溶液： $\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)=10.0 \text{ µg/L}$ ； $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+)=10.0 \text{ µg/L}$ 。

分别用移液器移取 0.5 ml 甲基汞和乙基汞标准溶液，加入 250 µl 冰醋酸及 100 µl 盐酸于 50 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度线。

- (14) 混合标准使用溶液 I： $\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)=1.00 \text{ µg/L}$ ； $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+)=1.00 \text{ µg/L}$ 。

用移液器移取 5.00 ml 甲基汞和乙基汞混合标准中间溶液，加入 250 µl 冰醋酸及 100 µl 盐酸于 50 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度线。

(15) 混合标准使用溶液 II： $\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)=0.10\ \mu\text{g/L}$ ； $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+)=0.10\ \mu\text{g/L}$ 。

用移液器移取 0.5 ml 甲基汞和乙基汞混合标准中间溶液，加入 250 μl 冰醋酸及 100 μl 盐酸于 50 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度线。

(16) 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

(17) 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

据前期市场调研，目前市面上烷基汞分析设备有全自动与手动烷基汞分析仪两种类型，本编制说明按照分析流程将仪器和设备分模块叙述，实际具体操作根据自身配备的仪器类型进行。

5.4.1 蒸馏装置

本方法在前处理方法上借鉴了 USEPA Method 1630 方法，通过蒸馏法去除水样中的基质和 Hg^{2+} 的干扰，因此需要配备蒸馏装置。包括以下模块：(1) 加热模块，可控温，温度范围 $120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。模块上有与蒸馏瓶尺寸匹配的加热槽，可放入蒸馏瓶。(2) 冷却模块，可制冷。对于无制冷功能的装置需在蒸馏过程中加入冰块冷却。(3) 其他配件：由于蒸馏过程中温度较高，同时为避免蒸馏过程中烷基汞的吸附，蒸馏瓶、接收瓶和连接管线均为特氟龙材质。本实验采用 Brooks Rand Instruments 公司生产的 10 位蒸馏装置，需手动加入冰块制冷，样品量较大时，可以采取更多位的蒸馏装置。

5.4.2 吹扫与捕集装置

5.4.2.1 装置类别

本方法利用四丙基硼化钠对水样中甲基汞和乙基汞进行衍生化，因此需要配备有吹扫与捕集装置。吹扫过程中需要对吹扫流量进行控制，因此吹扫装置具备流量控制器。目前已成型的方法和仪器设备均采用 Tenax 材料对衍生化后的烷基汞进行捕集，故捕集装置需配备填充有 Tenax 材料的捕集管，并与吹扫装置可密封连接。由前期仪器市场调研情况可知，目前绝大多数烷基汞分析设备均为全自动进样，进样方式根据仪器生产厂家不同而有所不同，其中 Terkran 公司生产的 2700 型烷基汞分析仪采用原位吹扫捕集进样（图 5-4），该进样方式需要确保样品上部有一定空间，烷基汞衍生物才能以气态形式吹扫进入到捕集管，故采用该方法时样品量不能加满 40 ml 进样瓶，样品量以低于进样针气体入口为宜，参考相关仪器设备说明，一般加入量为 30 ml；而 Brooks Rand Instruments 生产的 MERX 型仪器则采用异位吹扫捕集进样（图 5-5），该进样方式需要将进样瓶中的溶液用 Ar 气压入专用固定的吹扫瓶中，然后再进行吹扫捕集。样品和衍生化试剂加入后需要确保进样瓶内无空气和密封完全，以防止烷基汞衍生物损失。一般先加入 40 ml 的水和 0.5 ml 的缓冲溶液，加入四丙基硼化钠试剂后再用水加满，密封。本实验采用 Brooks Rand Instruments 公司生产的 MERX 全自动烷基汞分析仪，进样方式为异位吹扫捕集，仪器能实现全自动化进样和分析。

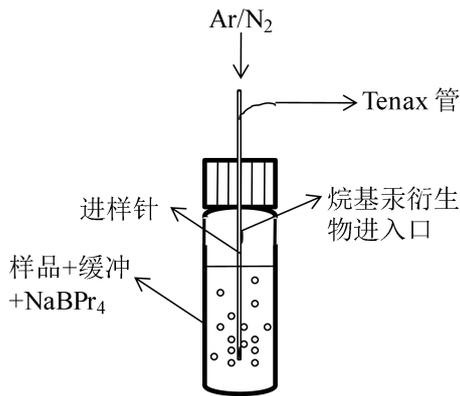


图 5-4 原位吹扫捕集进样示意图

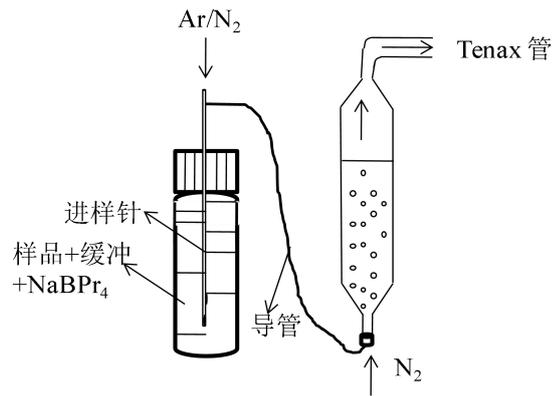


图 5-5 异位吹扫捕集进样示意图

5.4.2.2 吹扫流量确定

烷基汞经四丙基硼化钠衍生化后的产物与四乙基硼化钠衍生化的产物一样容易挥发，且本方法衍生化分析烷基汞的吹扫时间为 10 min，该吹扫时间能保证烷基汞衍生物被完全吹扫出来。另外，USEPA Method 1630 方法和国内外相关文献已经对吹扫流量进行过研究，最佳化的吹扫流量为 350 ml/min ± 50 ml/min，实际实验中参考此吹扫流量。

5.4.2.3 载气流量

Ar 流量会影响 Hg^0 、MeHg、EtHg、 Hg^{2+} 的衍生化产物在 GC 柱上的分离效果。不同的色谱柱对应的最佳分离条件也有所不同。考虑到市面上 80% 以上烷基汞分析设备的色谱柱为填充柱。本实验以填充柱为例，对载气流量进行分析和优化，所用仪器设备为 MERX 全自动烷基汞分析仪(Brooks Rand Instruments)。不同载气 (Ar) 流量下的烷基汞出峰效果见图 5-6。可以看出，当载气流量为 30 ml/min 时，10 min 内未见 Hg^{2+} 出峰完全，这将会影响到下一个样品的色谱峰型，而更低的载气流量将会大大延长分析时间，降低分析效率。当流量设定 40 ml/min 时，不同汞化合物的衍生化产物能在 9 min 内出峰完全。35 ml/min 和 38 ml/min 载气流量下，四个色谱峰也能明显分离，且分析时间维持在 10 min 以内，本实验确定载气最佳流量为 35 ml/min ~ 40 ml/min。

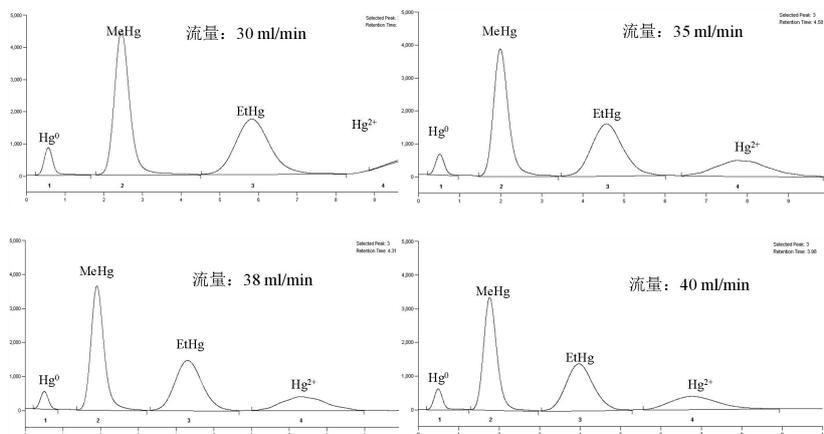


图 5-6 不同载气流量下色谱峰的分离效果

5.4.3 GC 分离系统

根据前期市场调研,目前烷基汞分析设备中 GC 分离色谱柱主要有填充柱和毛细管柱两种类型,本研究以填充柱为例进行说明。

5.4.3.1 色谱柱温

GC 柱温会影响 Hg^0 、 MeHg 、 EtHg 、 Hg^{2+} 衍生化产物的分离程度和分析效果。色谱柱温的选择也与色谱柱的类型和老化程度有关,本实验以填充柱为例进行说明。对于新的色谱柱,色谱柱温设定为 $36\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时各个色谱峰可完全分离且分离效果满意,但是随着使用时间的增长,色谱柱会发生老化,为取得较好的分析效果,需适当提高色谱柱温。从图 5-7 可看出,当色谱柱温度设定为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,新旧色谱柱出峰效果显著不同,新色谱柱出峰取得很好的分离效果,但旧的色谱柱在此温度下,10 min 内无法观察到 Hg^{2+} 的出峰,这将影响到下一个样品分析。随着温度升高到 $45\text{ }^\circ\text{C}$,可以观察到 Hg^{2+} 的部分出峰,随着温度进一步升高到 $50\text{ }^\circ\text{C}$,四个色谱峰均能很好的分离, $55\text{ }^\circ\text{C}$ 的柱温下,各个峰也能取得比较好的分离效果。因此,实际进样过程中需要根据色谱柱柱效和寿命,设定不同的色谱温度以取得最佳的分析效果。

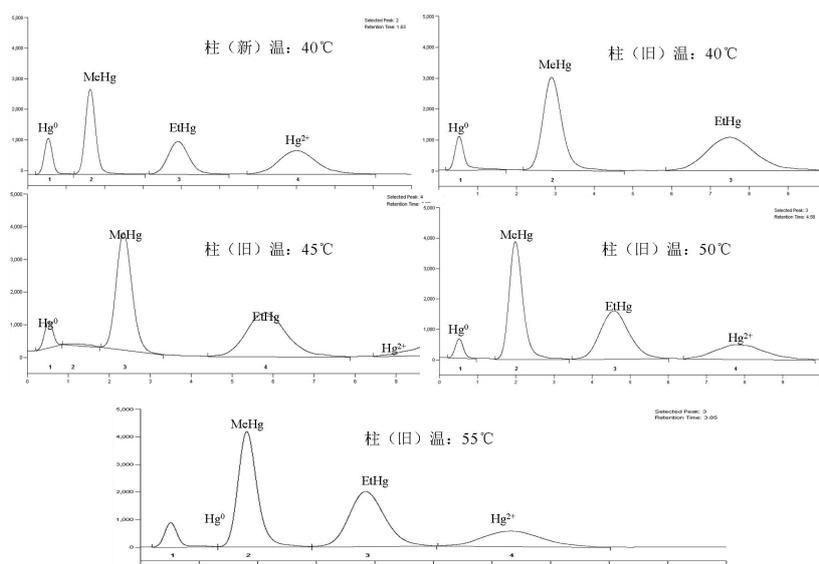


图 5-7 不同柱温下色谱峰的分离效果

5.4.4 高温裂解系统

高温裂解系统的主要功能是将烷基汞衍生化的产物高温裂解为 Hg^0 ,一般 $700\text{ }^\circ\text{C}\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 能保证有机物被完全破坏,USEPA Method 1630 方法也已经对裂解温度进行相关说明,因此裂解温度控制在 $700\text{ }^\circ\text{C}\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.4.5 冷原子荧光检测器

冷原子荧光检测器主要用来对裂解产生的汞蒸气进行检测,该仪器设备可以从供应商购买或自建,但检测精度需要达到要求。MERX 系列冷原子荧光参考条件如下:光电倍增管(PMT)电压: $\approx 690\text{ V}$;基线噪声 $< 100\text{ }\mu\text{V}$;载气流量与色谱柱载气流量一致,其他按照

仪器操作说明书进行设定，其他仪器参考条件根据仪器操作说明书进行设定。

5.4.6 色谱工作站

装有色谱积分软件，能显示保留时间，自动计算峰高或峰面积值。全自动烷基汞分析设备需配套相应工作和分析软件。

5.4.7 分析天平

用来称量氢氧化钾、硫酸铜、醋酸钠等，精度为 0.01 g。

5.4.8 移液器

用于标准溶液的配制、缓冲溶液和四丙基硼化钠的加入，最大量程分别为 100 μl , 200 μl , 1000 μl , 5000 μl 。

5.4.9 进样瓶

40 ml 棕色玻璃瓶，带聚四氟乙烯密封垫螺旋盖。

5.4.10 过滤装置

0.45 μm 孔径水系微孔滤膜和配套的过滤装置。

5.4.11 其他实验室常用设备

量筒、烧杯、酸缸等

5.5 样品

5.5.1 样品采集参考标准

因为本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基汞的分析，因此需要参照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 HJ 442 的相关规定采集水样。

5.5.2 采样容器和样品储存的条件

USEPA Method 1630 方法提到，采样瓶材质应为氟聚合物或硼硅玻璃瓶，尤其不能用聚乙烯 (PE) 瓶采集样品，因为甲基汞会吸附在塑料瓶壁。也有文献报道在以去离子水为基质的加标样品中，PE 材料盛装的样品，其中的甲基汞 12 天就损失了 80%，30 天损失量达到 94%，而同样条件下用玻璃瓶盛装的样品，12 天甲基汞损失 40%，30 天甲基汞损失 80%，用特氟龙材料盛装的样品则可以保持长达 6 个月之久^[66]。与 EPA 方法和文献报道不同，我国目前国标和地标对采样容器要求为塑料瓶，为确定塑料瓶对烷基汞的吸附效果，编制组评价了不同材质的容器对烷基汞的吸附效果。编制组采集 1 个江水样品（东江水体），分装在 3 个不同材质的采样瓶中（玻璃、塑料（PE）和硼硅化玻璃，各 1 L），分别加入 4 ml 盐酸和 2 ml 饱和硫酸铜溶液（蒸馏处理时不再加入饱和硫酸铜溶液），然后在各个采样瓶中加入 400 pg 的烷基汞标准溶液，避光保存在阴凉处。对三种容器盛装的水样分别在采样后（不含

采样当天)的第2天,第3天,第5天和第8天进行烷基汞测定分析。结果发现,在测试同一天三种材质采样瓶内水样中的甲基汞和乙基汞浓度并未发现明显差异(表5-2),说明在采样后8天内,三种采样容器对烷基汞的吸附效果相同,考虑到采样瓶的成本和实际采样的方便性,可以用塑料瓶或者玻璃瓶采集样品,但在放置一段时间后,水样中的烷基汞可能会发生降解,故样品需尽快完成分析。

表5-2 不同材质采样容器烷基汞的含量变化

容器 材质	第2天 (ng/L)		第3天 (ng/L)		第5天 (ng/L)		第8天 (ng/L)	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
玻璃	0.64±0.01	0.32±0.01	0.64±0.01	0.28±0.01	0.64±0.01	0.23±0.01	0.64±0.01	0.08±0.01
塑料	0.63±0.01	0.31±0.01	0.66±0.01	0.29±0.01	0.64±0.01	0.25±0.01	0.64±0.03	0.09±0.01
硼硅 玻璃	0.63±0.01	0.33±0.01	0.63±0.01	0.28±0.01	0.62±0.03	0.22±0.01	0.64±0.01	0.08±0.01

本方法样品用量较少(单个样品量为45 ml),故实际采样量为500 ml~1000 ml即可。参考USEPA Method 1630对水样的保存处理方法,确定淡水样品每升水样添加4 ml盐酸;海水样品每升水样添加2 ml硫酸保存。对于洁净水体,可采用直接衍生化进行分析,但是分析前需要将样品pH值调节到5.0~6.5之间。采样后用干净的聚乙烯(PE)袋密封样品瓶,置于黑暗和阴凉处保存。另外不能加入硝酸保存,因为在蒸馏过程中部分烷基汞会被硝酸分解。

5.5.3 样品的保存时效

US EPA Method 1630方法提到经过加酸保存的样品(用特氟龙容器盛装)在阴凉避光保存的条件下可以存放至少6个月,但是该保存期限只是针对甲基汞,由于乙基汞的半衰期很短,自然界中的乙基汞容易发生降解,因此样品的保存时效主要取决于乙基汞的保存时间。标准编制组分别采集了江水、污水和废水三种自然水体各1 L于3个硼硅化玻璃瓶中,分别加入4 ml盐酸和2 ml硫酸铜(蒸馏处理时不用再加入饱和硫酸铜溶液),并分别加入0.4 ng/L的甲基汞和乙基汞标准溶液,摇匀后保存在阴凉避光处。对这三种实际水样分别于采样后(不含采样当天)第1天,第2天,第3天,第5天和第8天进行测量。可以发现,所有样品的甲基汞都能在采样后8天内保持稳定(图5-8),但是江水和废水中的乙基汞在第3天出现明显的损失,其中江水浓度由0.34 ng/L下降到0.28 ng/L(损失35%),而废水浓度由0.32 ng/L下降至0.24 ng/L(损失41%),随着存放时间的延长,至第5天江水和废水中乙基汞损失已经超过50%,至第8天二者乙基汞损失分别为83%和56%,而污水中乙基汞相对比较稳定,第8天损失12%。我国地表水质量标准只要求分析甲基汞,且配套标准《环境 甲基汞的测定 气相色谱法》中规定水样采集后需要在12 h内测定,而EPA Method 1630要求采样容器为特氟龙材质或者硼硅化玻璃瓶,结合编制组实验情况,对于用塑料瓶或者玻璃瓶采集的地表水样品需要在8天内完成分析,若用特氟龙材料盛装的样品保存时间则可以相应延长,但存放时间不宜超过15天。对于废水和污水等要求分析烷基汞的样品,需在样品采集

回来后 3 天内（含采样当天）完成分析，样品存放时要置于避光阴凉处，尽量保存在低温环境（如冰箱中），并避免存储在高汞环境中或与高汞浓度样品一起保存。

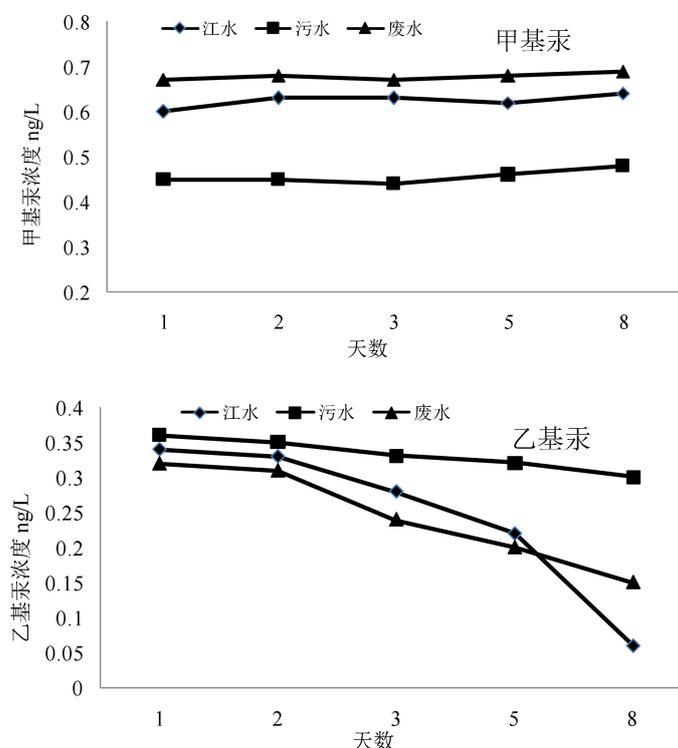


图 5-8 实际样品的保存时效

5.5.4 试样的制备

本方法前处理为蒸馏，主要操作如下：量取 45.0 ml 水样于 60 ml 蒸馏瓶中，并加入 0.1 ml 饱和硫酸铜溶液，摇匀。在与之配套接收瓶中加入 4.5 ml 实验用水和 0.5 ml pH 值为 6.0 的醋酸-醋酸钠缓冲液，摇匀。

标记每一对蒸馏瓶和接收瓶。将它们分别放入加热与冷却装置中，并用特氟龙材质管线连接，确保蒸馏瓶密封。

蒸馏过程示意图如图 5-9 所示。加热装置温度设置在 125 °C，当接收瓶中溶液体积蒸馏出约 36 ml（即蒸馏出约 80% 的样品量）时，停止蒸馏，然后用水稀释到 45.0 ml，摇匀。整个蒸馏过程持续约 3 h~4 h，具体时间与样品的特性有关。蒸馏 3 h 后要观察各个样品蒸馏情况，需要注意的是蒸馏过程中所有样品蒸馏完毕的时间并不完全一致，对蒸馏完全的样品要及时取出，取出前先断开蒸馏瓶与接收瓶之间的连接管，不要将连接着的蒸馏瓶和接收瓶同时取出放置太长时间，这样容易发生倒吸现象。另外如果发生了过度蒸馏（蒸馏量超过 85%），过程中可能伴随着 HCl 的蒸馏，而氯离子和低 pH 将会给丙基化过程造成干扰，会导致回收率降低。如果某些样品发生了过度蒸馏，应该用 pH 试纸对馏出液的 pH 值进行检测，如果其 pH 小于 3.5，应该废弃。EPA Method 1630 方法上提到，馏出液在分析前应当室温避光保存，并于 48 h 内进行分析。

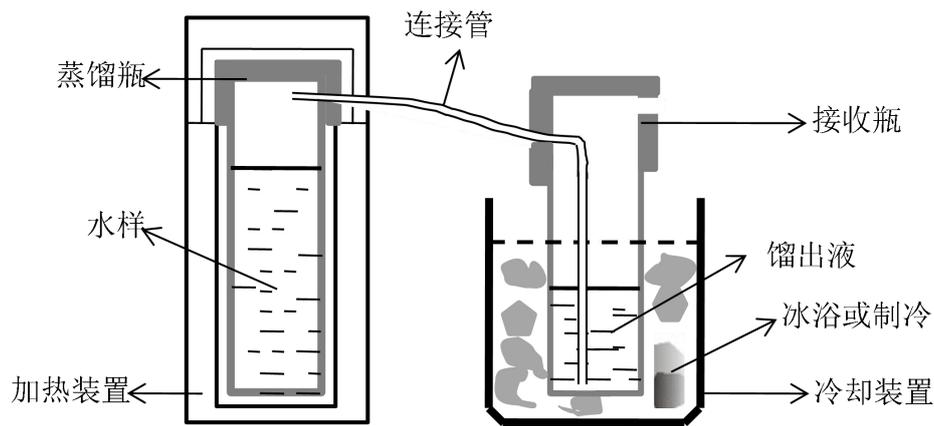


图 5-9 样品蒸馏示意图

5.6 分析步骤

5.6.1 分析方法的确立过程

5.6.1.1 烷基汞衍生化的干扰因素

水中某些基质（如 DOM、卤素、硫化物）能干扰甲基汞的乙基化衍生化反应^[67]，一方面是因干扰基质与甲基汞结合，导致甲基汞无法乙基化衍生化，另一方面干扰基质可促使乙基化试剂（ NaBEt_4 ）分解而失去活性^[68-69]。此外，分析被油类污染的水样时，样品中低分子量的有机物会与烷基汞同时进入检测器，最终导致荧光检测器信号猝灭^[42]。因此，需对 NaBPr_4 丙基化反应是否也存在上述干扰或影响进行研究。

（1）腐殖酸

当水样中含有大量溶解性有机质 (DOM) 时，会干扰衍生化反应，而有机质含量较高的水体通常富含腐殖酸。编制组通过往 40 ml 纯水中添加不同量（0.2 mg，0.5 mg，1.0 mg，2.0 mg，5.0 mg）的腐殖酸和 10 pg 烷基汞标准溶液进行加标回收实验，发现腐殖酸的添加量低于 0.2 mg 时，甲基汞和乙基汞均能维持较高的回收率（85%以上），随着腐殖酸含量的增加，甲基汞和乙基汞的回收率均呈现明显的下降趋势（图 5-10），当腐殖酸添加至 5 mg 时，甲基汞和乙基汞的回收率分别降至 12.8%和 14.9%。因此对于有机质含量较高的水样，直接衍生化将会产生严重的基质干扰。

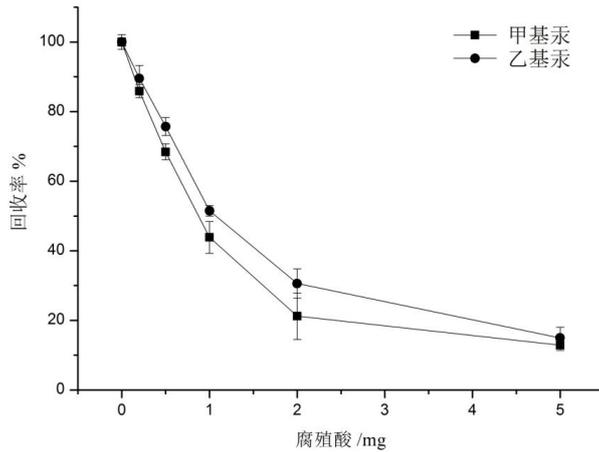


图 5-10 腐殖酸对烷基汞干扰衍生化实验

(2) Cl^-

Cl^- 含量是影响水样直接衍生化反应的重要因素，高浓度的 Cl^- 不仅会和甲基汞形成稳定的 Cl-HgCH_3 复合物^[70]，还会导致乙基化衍生化反应中部分甲基汞转化为 Hg^0 ^[71]，因此直接水相乙基化分析高盐度水样受到很大限制。但用 NaBPr_4 为丙基化衍生化试剂时没有发现甲基汞转化为 Hg^0 的现象^{[56][71]}。为研究 Cl^- 对丙基化衍生化反应的影响，编制组往 40 ml 超纯水中添加不同量的 NaCl 固体 (0.1 g, 0.2 g, 0.5 g, 1.0 g, 2.0 g, 3.0 g, 5.0 g, 10.0 g 和 15.0 g) 和定量的甲基汞和乙基汞 (10 pg) 标样，进行加标回收实验。结果发现，当 Cl^- 浓度低于 30.3 g/L 时 (2 g NaCl)，甲基汞和乙基汞的回收率均在 90%以上 (图 5-11)，当 Cl^- 浓度在 75.9 g/L (5g NaCl) 时，甲基汞和乙基汞仍有较好的回收率 (>80%)；但当 Cl^- 浓度增至 151.7 g/L (10g NaCl) 时，甲基汞回收率明显下降 (66%)；而当 Cl^- 浓度 >300 g/L (20g NaCl) 时，甲基汞和乙基汞的回收率分别降至 53%和 73%，说明丙基化过程中甲基汞的衍生化更容易受到 Cl^- 的影响。因此，直接丙基化衍生化分析高盐度水样 (如海水， Cl^- 可达 20000 g/L) 时，可能导致实测的烷基汞含量严重偏低。

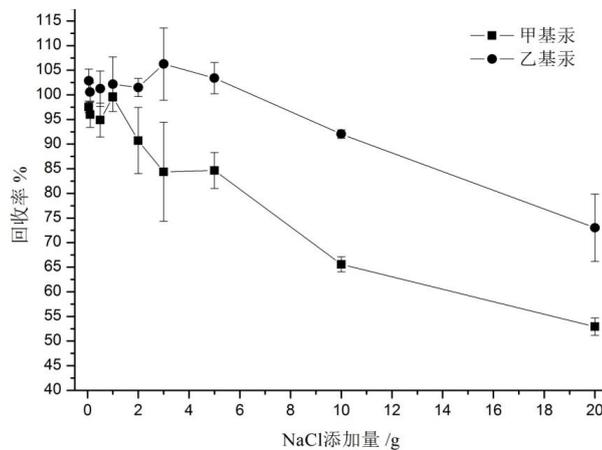


图 5-11 Cl^- 对烷基汞衍生化干扰实验

(3) 硫化物

为考察硫化物对丙基化反应的影响，分别添加 0.2 mg、0.5 mg、1.0 mg、2.0 mg 的 Na_2S 和 10 pg 烷基汞标准溶液于 40 ml 超纯水中，进行加标回收实验（图 5-12）。结果发现，丙基化反应受到水样中硫化物的强烈干扰，0.2 mg 的 Na_2S 的加入导致甲基汞和乙基汞的回收率均出现大幅下降，其中甲基汞回收率为 32.8%，乙基汞回收率为 51.6%；随着 Na_2S 加入量进一步增大，烷基汞回收率也进一步明显下降，当 Na_2S 的加入量大于 0.5 mg 时，甲基汞和乙基汞的回收率降为 0。表明烷基汞在丙基化的过程中极易受到水体中硫化物的干扰，且这种干扰更强于同浓度下的 Cl^- 和腐殖酸的影响。

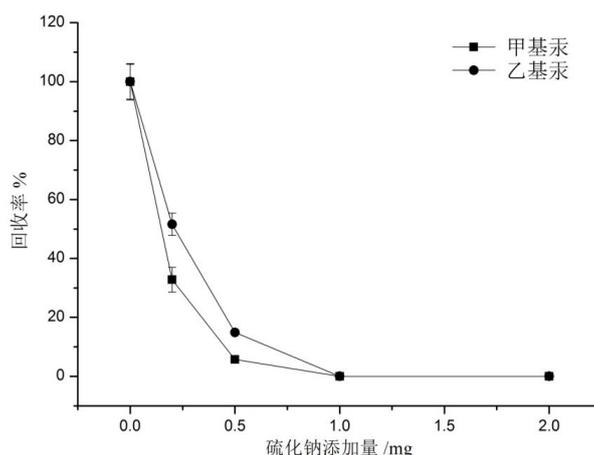


图 5-12 Na_2S 对烷基汞衍生化干扰实验

5.6.1.2 实际水体直接衍生化效果

直接衍生化分析水中的烷基汞能大大简化前处理程序，节约时间。部分文献利用直接衍生化的方法对部分水体进行了测试，取得比较满意的效果。但是该方法对水体具有选择性，基质干扰较严重的水体并不适合采用直接衍生化的方法。为测试实际环境水样直接衍生化的分析效果，编制组分别采集不同类型的环境水样，其中地表水采自珠江广州段、黄河兰州段，污水采自广州新塘污水处理厂，地下水采自广州火村一地下水井，自来水采自广州自来水管，海水采自珠海市沿岸海水，废水采自某广州某石化厂前废水排放河涌，公园水采自广州萝岗香雪公园，各种样品采集于 1 L 于硼硅化玻璃瓶中，采集后淡水加入 4 ml 盐酸保存，海水加入 2 ml 硫酸保存，样品衍生化前通过 20%KOH 水溶液和醋酸-醋酸钠缓冲溶液调节试样 pH 值为 5.0~6.5 之间。通过实际环境水样进行加标回收实验发现，河水、地下水、自来水、生活污水厂出水等水样直接衍生化能取得很好的回收率 (>80%) (表 5-3)，但海水、工业废水、公园湖水和池塘水样回收率均较差 (甲基汞 < 60%，乙基汞 < 30%)，其中工业废水甲基汞和乙基汞的加标回收率甚至为 0，表明这类水样在直接衍生化过程中可能受到严重的基质干扰，其中海水可能主要受卤素元素 (如 Cl^-) 影响，公园湖水和池塘水可能因含有较高的溶解性有机质 (DOM)，而石化工业废水可能受到硫化物干扰或者因富含有机小分子会干扰原子荧光检测器。需要注意的是，硫酸铜溶液也会干扰衍生化反应，采用直接衍生化分析洁净水体时，样品中不能加入饱和 CuSO_4 溶液，否则导致所测目标化合物含量降低。因此，为了建立适用范围更为广泛的水质烷基汞检测方法，适当的水样预处理起到关键作用。

表 5-3 不同水样直接衍生化烷基汞的测定及加标回收率 (n=3, 取样体积为 40 ml)

样品	甲基汞				乙基汞			
	未加标/pg	加入量/pg	测定值/pg	回收率/%	未加标/pg	加入量/pg	测定值/pg	回收率/%
污水厂出水	0.77±0.10	3.0	3.42±0.38	88.5±12.5	ND	3.0	2.47±0.18	82.5±2.20
珠江	0.63±0.06	3.0	3.14±0.02	83.8±0.70	ND	3.0	2.54±0.31	84.8±3.80
黄河	4.03±0.03	10	14.9±0.26	108±2.30	ND	10	10.3±0.39	103±3.90
地下水	ND	8.0	8.51±0.22	106±2.70	ND	8.0	7.75±0.45	96.8±5.80
自来水	ND	3.0	2.72±0.32	90.6±10.6	ND	3.0	2.59±0.36	86.2±4.50
海水	ND	3.0	0.49±0.53	16.4±17.6	ND	3.0	0.63±0.38	20.7±4.70
公园水	ND	3.0	1.76±0.10	58.8±3.50	ND	3.0	0.87±0.25	28.9±3.20
废水(石化厂)	ND	3.0	ND	0	ND	3.0	ND	0
江水(加CuSO ₄)	ND	30	3.35±0.06	16.8±0.3	ND	30	3.39±0.04	16.8±0.3
自来水(加CuSO ₄)	ND	30	2.35±0.04	11.7±0.2	ND	30	2.59±0.03	11.7±0.2

注：ND 表示未检出

5.6.1.3 稀释直接衍生化实验

对基质干扰严重的水体进行稀释可以在一定程度上减小基质干扰。编制组以海水为例进行说明。由表 5-3 可知, 海水直接衍生化过程中受基质干扰比较严重, 直接衍生化后甲基汞和乙基汞加标回收率均较低。通过对海水进行不同程度的稀释后发现(图 5-13), 稀释 2 倍后的海水进行直接衍生化后甲基汞和乙基汞的回收率大幅上升(甲基汞回收率为 74.7%, 乙基汞回收率为 83.9%), 随着稀释倍数的增大, 发现甲基汞和乙基汞均取得很好的回收率, 4 倍的稀释倍数能使甲基汞回收率达到 80% 以上, 而乙基汞回收率达 100%, 进一步说明乙基汞的丙基化受 Cl 影响比甲基汞要弱。因此对于烷基汞含量较高的海水可以通过对样品稀释后再进行衍生化, 但是对于烷基汞含量较低的海水, 受进样量和检出限的限制, 不适宜采用稀释直接衍生化分析。目前天然环境水体中烷基汞的含量处于较低水平(甲基汞浓度介于 0.01~1.0 ng/L 之间, 乙基汞一般检不出), 因此稀释方法对于天然水体烷基汞分析的实际意义并不是很大, 但是对于部分烷基汞含量较高的污水和废水, 样品进行稀释后可以取得较好的分析效果。对天然水体, 仍然需要净化(如蒸馏、萃取)以去除基质干扰后再进行衍生化操作。萃取法操作复杂, 且有较多有机溶剂的使用, 而蒸馏法方法简单, 没有有机溶剂使用,

具有很高的准确度和精密度。

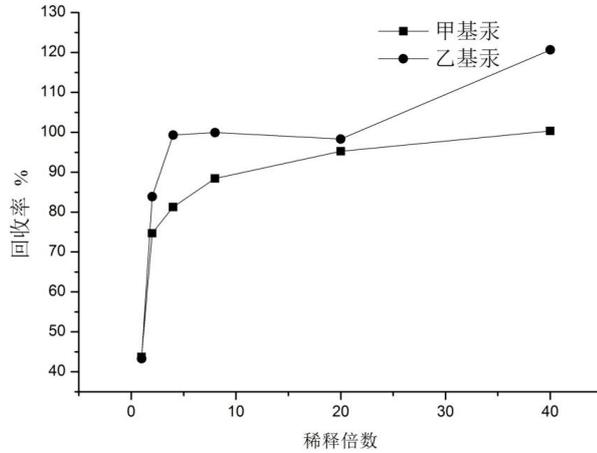


图 5-13 不同稀释倍数下海水直接衍生化实验

5.6.1.4 不同温度下烷基汞的稳定性

甲基汞和乙基汞属于有机金属化合物，在加热或蒸馏过程中可能会伴随着烷基汞的分解。但是水中的甲基汞在加热条件下也非常稳定，有不少研究报道在 145 °C 条件下蒸馏处理水样，也未见到甲基汞的损失，但乙基汞是否在高温下也能保持稳定还少见相关报道。编制组对烷基汞的耐受温度进行评估，主要考察了不同温度下（70 °C、80 °C、90 °C、100 °C、125 °C）甲基汞和乙基汞的热稳定性（135 °C 和 145 °C 条件下溶液反应剧烈，消解罐在加热过程中无法保证密封，导致烷基汞损失，故实际未将此温度下数据计入）。通过添加 10 pg 烷基汞标准溶液于 25 ml 特氟龙消解罐中，加入 20 ml 超纯水，密封，放入烘箱中，分别于不同温度下加热 4 h，冷却后将特氟龙消解罐中的溶液转移到进样瓶中，加入 500 μl 缓冲和 50 μl 四丙基硼化钠然后进行甲基汞和乙基汞含量的测试。测试结果发现，上述温度下甲基汞和乙基汞均能取得满意的回收率（>95%）（图 5-14），说明烷基汞对 125 °C 及以下温度的耐受性较好，在 125 °C 温度蒸馏处理水样不会造成甲基汞和乙基汞的损失。

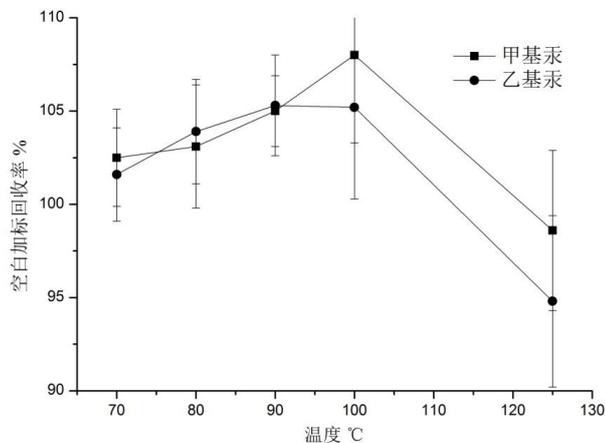


图 5-14 不同温度下烷基汞的回收率

5.6.1.5 蒸馏方式的确定

USEPA Method 1630 对水样预处理采用 N_2 辅助蒸馏的方式，该处理方法可以有效的降低或消除基质干扰，也能得到满意的回收率和精确度。但在有机质含量较高的水体，氮气辅助蒸馏过程中会有部分无机汞转化为甲基汞，实际蒸馏过程中需要对 N_2 流量进行控制，可能会影响方法的精密度。编制组采用常规蒸馏的方法，即蒸馏过程中不通入 N_2 ，其他操作与 EPA Method 1630 方法类似。图 5-15 比较了 N_2 辅助蒸馏和常规蒸馏条件下，空白加标样品和江水基质加标样品的回收效果。可以发现，两种前处理方法下甲基汞和乙基汞的回收率没有明显差别（乙基汞的回收率均较差）。常规蒸馏条件下，基质加标平行样品的甲基汞和乙基汞平行性比 N_2 辅助蒸馏效果更好，并且两种前处理方法所用时间均在 3 h~4 h 内，考虑到方法的简便性，确定本方法蒸馏方式为不通 N_2 常规蒸馏。

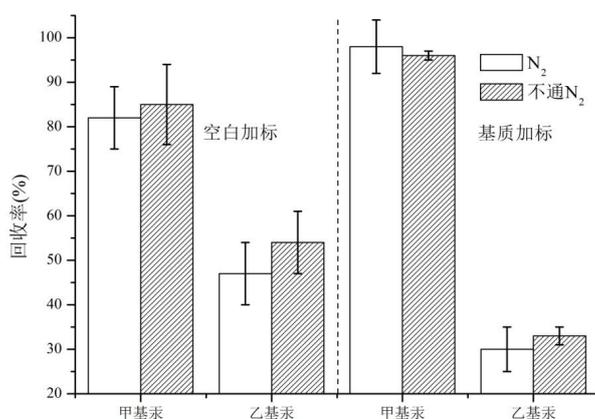


图 5-15 通 N_2 与不通 N_2 蒸馏下甲基汞和乙基汞的回收率

5.6.1.6 APDC 添加对烷基汞回收率的影响分析

由上节可知，对酸化的实际水样进行蒸馏-衍生化操作，乙基汞回收率很差。在检测水体中甲基汞时，APDC 常作为水体改性剂来提高水体中甲基汞检测的精度和准确度。一方面，APDC 可与甲基汞形成 $CH_3Hg(PDC)$ 络合物，而 $CH_3Hg(PDC)$ 不易被聚四氟乙烯管 (PTFE) 吸附 ($<5\%$)，同时 APDC 能够消除 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 的影响^[72]。另一方面，APDC 可以与 Hg^{2+} 可以形成稳定络合物 ($Hg(PDC)_2$)，从而减少蒸馏过程中 Hg^{2+} 向甲基汞的转化^[73]。

图 5-16 为 3 种水体加入 APDC 后 (1 ml 1% APDC 加入 45 ml 的水样中) 烷基汞回收率实验。未加入 APDC 时，甲基汞、乙基汞的空白加标回收率分别为 92.4% 和 75.9%，污水和海水甲基汞的回收率均在 80% 左右，乙基汞的回收率分别为 65% 和 17%，而添加 APDC 后，三种水体甲基汞回收率变化并不大，均在 80% 以上，但是乙基汞的回收率也并未有明显的提升，其中海水和污水乙基汞的回收率仍然很差，可见 APDC 的添加并未促进烷基汞回收率的提高。

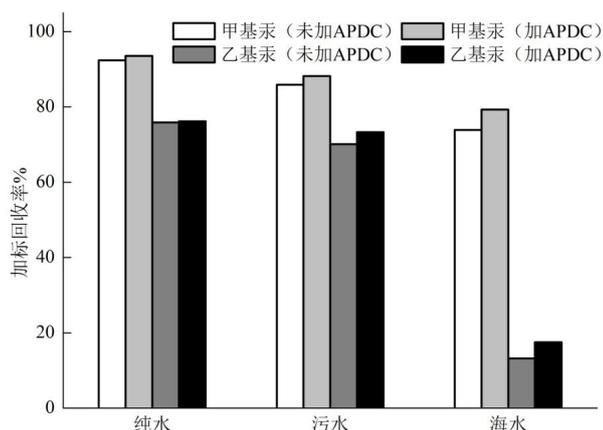


图 5-16 APDC 添加对 3 种水体中烷基汞检测的影响

5.6.1.7 CuSO₄ 添加对烷基汞回收率的影响分析

在蒸馏—衍生化-PT-GC-CVAFS 方法中, 各种水体甲基汞均取得满意的回收率 (90%以上), 但是乙基汞的回收率一直低于 63%, 且波动较大。尤其对于基质较为复杂的工业废水或海水, 乙基汞的回收率更低 (0~30%) (表 5-4)。说明可能是水体中的某些基质影响到乙基汞的蒸馏效果, 导致乙基汞难以蒸馏出来。部分文献在分析土壤和水中的甲基汞时, 加入 CuSO₄ 用来破坏 S-HgCH₃ 键, 释放出甲基汞。编制组参考相关方法, 在蒸馏过程中加入饱和硫酸铜溶液, 发现 5 种水样在不加入硫酸铜的情况下, 甲基汞均能取得较好的回收率 (85%以上), 饱和 CuSO₄ 溶液 (0.1 ml) 的加入对甲基汞回收率不会造成影响, 同时乙基汞的回收率却得到很大的提高, 其中地表水乙基汞的回收率由 38% 提高至 86%; 生活污水回收率由 62% 提高至 83%; 地下水回收率由 28.5% 提高至 87%; 海水回收率由 11% 提高至 82.6%。但石化工业废水中乙基汞的回收率仍然很差 (58%), 可能主要是因为石化工业废水中由于含有很多有机小分子, 这些有机小分子会在吹扫和解析中进入原子荧光检测器, 干扰原子荧光。对该水体稀释 1 倍后再进行蒸馏处理发现乙基汞回收率达到 80% 以上。

表 5-4 不同水体中加入硫酸铜前后蒸馏烷基汞的回收率

水体	加标回收率 (不加 CuSO ₄)		加标回收率 (加 CuSO ₄)	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
地表水 (珠江)	102%±6.0%	38.0%±4.0%	110%±1.7%	86.0%±7.0%
生活污水	93.0%±2.1%	62.0±1.3%	101%±0.5%	83.0±2.6%
地下水	88%±2.9%	28.5%±2.9%	91%±1.7%	87%±5.9%
海水	106%±1.6%	11.0%±0.7%	102%±1.8%	82.6%±5.9%
工业废水	89.0%±3.0%	0	88.0%±7.0%	58%±0.7%
工业废水 (稀释 1 倍)	103%±6.0%	52.8%±1.4%	100%±2.7%	81%±1.6%
纯水	87.9%±2.1%	72.8%±2.5%	102%±6.1%	88%±6.1%

注: 地表水采自珠江广州段; 生活污水采自广州某污水处理厂; 海水采自珠海沿岸海水; 废水采自广州某石油化工废水; 地下水采自广州地下水; 纯水取自 Millipore Q。

5.6.1.8 CuSO₄ 溶液加入量的确定

如 5.6.1.7 节所示, 0.1 ml 饱和硫酸铜溶液的添加能显著提高各种水体分析过程中乙基汞的回收率, 饱和硫酸铜溶液的添加量可能会影响回收率。以江水为例进行说明, 取 45.0 ml 江水 (采自珠江广州段), 分别添加 0.1 ml、0.2 ml 和 0.5 ml 的饱和硫酸铜溶液, 125 °C 条件进行蒸馏处理, 然后进行衍生化实验, 结果发现 CuSO₄ 的添加量对烷基汞的回收率并没有明显的影响, 其中甲基汞的回收率均在 100% 左右, 而乙基汞的回收率维持在 85% 以上 (图 5-17)。考虑到操作的简便性, 对于需要采用蒸馏处理的样品, 采样后除加入酸之外, 可以加入 0.2% (v/v) 的饱和硫酸铜溶液进行保存, 蒸馏处理时不再另外加入饱和硫酸铜溶液。

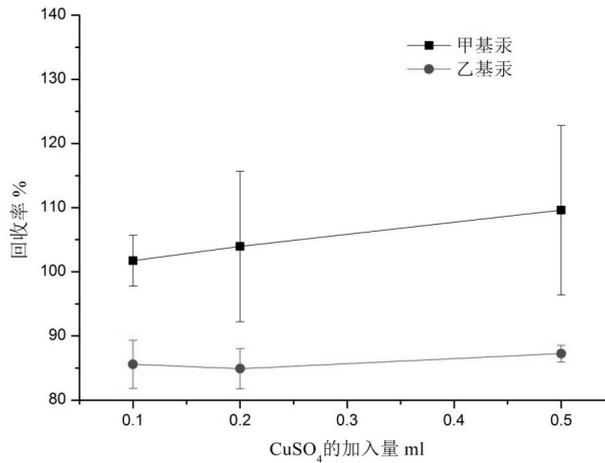


图 5-17 不同体积硫酸铜的加入对烷基汞回收率的影响

5.6.1.9 高 Hg²⁺ 水体衍生化过程中烷基汞的生成

自然水体中汞的含量一般低于 100 ng/L, 但是部分污水/废水或者汞污染水体中汞的含量可达 mg/L 级别。利用衍生化方法分析该类水体中的烷基汞时, 衍生化过程中会有部分烷基汞的生成^[74]。因此, 水中的汞 (主要是 Hg²⁺) 是烷基汞分析中重要的影响因素。为更清楚表达本方法的适用性, 了解烷基汞在衍生化过程中的生成行为, 编制组通过往纯水中分别加入 0.1 ng、0.2 ng、0.5 ng、0.8 ng、1.0 ng、2.0 ng、4.0 ng、6.0 ng 的 Hg²⁺ 进行直接衍生化分析, 结果发现添加的 Hg²⁺ 绝对含量小于 1 ng (取 40 ml, 25 ng/L) 时, 衍生化过程中并未发现甲基汞和乙基汞的生成。但当水中的 Hg²⁺ 含量超过 1 ng 时甲基汞和乙基汞均有检出, 其中甲基汞的生成率随着 Hg²⁺ 添加量的增大有所下降的趋势, 当 Hg²⁺ 含量在 1~2 ng (25~50 ng/L) 时, 甲基汞生成率约为 0.09% 左右, 而当水中 Hg²⁺ 增加到 4~6 ng 时, 甲基汞的生成率约为 0.06% 左右。Hg²⁺ 添加量在 1~6 ng, 衍生化的过程中乙基汞的平均生成率约为 0.1% (图 5-18)。由于我国自然水体中甲基汞一般占到总汞含量的 0.79%~11%, 因此衍生化生成基汞的影响可以忽略不计, 但自然水体中乙基汞的含量极低, 很少能检出, 因此对于无机汞含量较高的水体直接衍生化会产生假阳性的烷基汞, 采用直接衍生化方法需将待测水体中的 Hg²⁺ 控制在 25 ng/L 以内 (进样量为 40 ml)。对于 Hg²⁺ 含量较高的水体, 可采用稀释、减少进样量和蒸馏等处理方法。

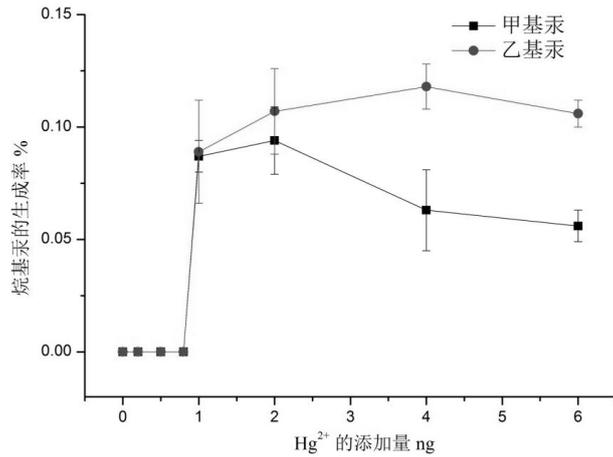


图 5-18 高 Hg²⁺ 水体直接衍生生化甲基汞和乙基汞的生成率

5.6.1.10 蒸馏对 Hg²⁺ 的去除效率

对水样进行蒸馏处理不但可以消除水体的基质干扰，并且可以降低水样中 Hg²⁺ 的含量。由于水样中 Hg²⁺ 绝对含量大于 1 ng 时，衍生化才会产生甲基汞和乙基汞，以下通过添加 1 ng 以上的 Hg²⁺ 进行蒸馏处理和衍生化实验。

(1) 纯水

通过往 45.0 ml 纯水（已加入 0.18 ml 浓盐酸和 0.1 ml 饱和硫酸铜溶液）中分别加入 1 ng、2 ng、5 ng、10 ng、20 ng、50 ng、100 ng 的 Hg²⁺（每组 3 个平行）进行蒸馏实验，分别测试了馏出液和剩余液中的 Hg²⁺ 含量，结果发现水样经蒸馏处理后 Hg²⁺ 大幅降低，并与加入的 Hg²⁺ 呈现很好的线性关系（ $r^2=0.979$ ），其中 1~100 ng 的 Hg²⁺ 范围内约有 2% 的 Hg²⁺ 通过蒸馏作用进入到馏出液中（图 5-19）。同时对剩余液中 Hg²⁺ 的含量进行分析，发现其与蒸馏前加入的 Hg²⁺ 的量一致，二者也有很好的线性关系（ $R^2=0.996$ ）（图 5-19），说明蒸馏能稳定和高效（约 98%）去除水中的 Hg²⁺。

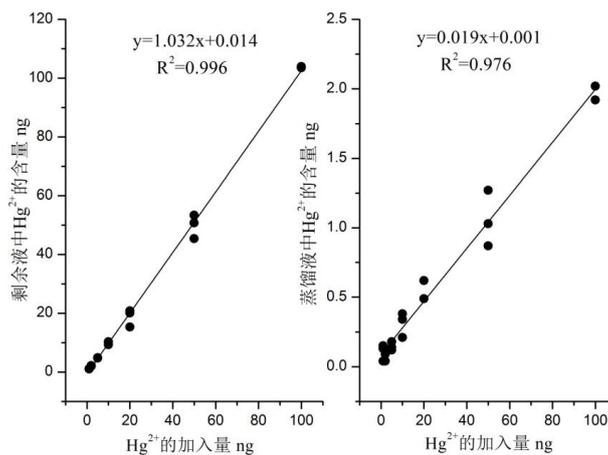


图 5-19 蒸馏对 Hg²⁺ 的去除

(2) 自然水体

自然水体成分比纯水复杂的多，蒸馏过程中 Hg²⁺ 的去除效率可能与纯水有很大的不

同。通过往 45.0 ml 江水和污水（已加入 0.18 ml 浓盐酸和 0.1 ml 饱和硫酸铜溶液）中分别添加 2 ng、5 ng、20 ng、50 ng、100 ng 的 Hg^{2+} （每组 3 个平行）进行蒸馏衍生化实验，分析测试馏出液中 Hg^{2+} 含量，发现其与加入的 Hg^{2+} 均呈现很好的线性关系（ $r^2=0.959, 0.984$ ），说明蒸馏也能稳定的去除自然水体的 Hg^{2+} ，但自然水体蒸馏过程中 Hg^{2+} 的去除效率相对较低，其中江水约有 4.2% 的 Hg^{2+} 通过蒸馏作用进入到馏出液中（去除率为 95.8%），而污水有 5.4% 的 Hg^{2+} 进入馏出液中（去除率为 94.6%）（图 5-20），这可能是由于污水和江水中的某些基质与 Hg^{2+} 发生反应而影响其蒸馏效果。

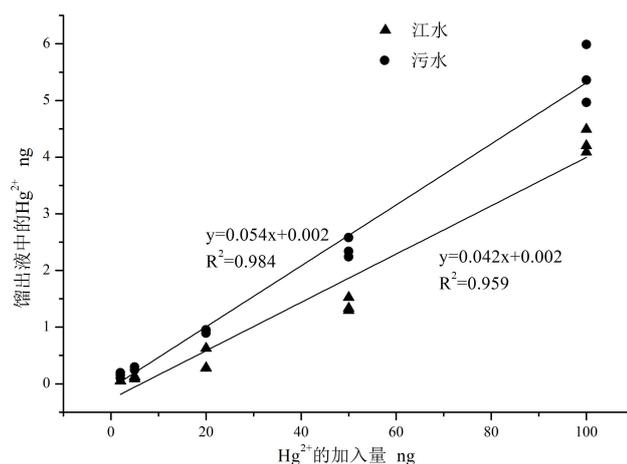


图 5-20 蒸馏对自然水体中 Hg^{2+} 的去除

5.6.1.11 蒸馏过程中烷基汞的生成率

研究表明，在富有有机质的水体，蒸馏过程中会发现甲基汞的生成，蒸馏过程中可能会有假阳性的现象。在天然水中，约有 0.01%~0.05% 的环境无机汞在蒸馏过程中会与有机质发生甲基化的反应。一般认为，自然水体中甲基汞的含量约占总汞量的 1%~30%，这个影响可以忽略不计。由于自然水体中乙基汞含量相当低，多数水体未能检出，因此蒸馏过程中是否有乙基化生成将会严重影响实验测定结果准确性。

(1) 纯水

通过对 5.6.1.10 节中提到的馏出液进行分析，发现当 Hg^{2+} 的添加量低于 20 ng（45 ml 水）时，并未见甲基汞和乙基汞的生成，随着 Hg^{2+} 的进一步增大到 50~100 ng（其中馏出液中的 Hg^{2+} 的量为 1.0~2.0 ng）时，同时检出甲基汞和乙基汞（图 5-21）。根据馏出液中检出甲基汞和乙基汞的浓度与 Hg^{2+} 的比值，可知 $\text{MeHg}/\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{EtHg}/\text{Hg}^{2+}$ 约为 0.08%（图 5-21）。由于 1~2 ng Hg^{2+} 添加后在直接衍生化过程中甲基汞和乙基汞的生成率均为 0.10% 左右（见 5.6.1.9 节），因此可以判断检出的甲基汞和乙基汞并不是来自蒸馏过程而是因为馏出液中存在高含量 Hg^{2+} 从而导致烷基汞出现假阳性。

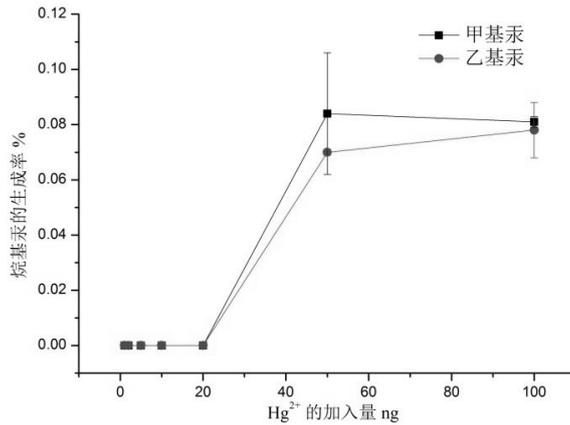


图 5-21 高 Hg²⁺ 水体蒸馏处理下甲基汞和乙基汞的生产成率

(2) 自然水体

与纯水不同，自然水体中含有溶解性有机质 (DOM) 等基质，在这些基质的干扰下蒸馏过程中可能会产生假阳性的甲基汞。通过对江水和污水两种典型水体进行不同量的 Hg²⁺ 添加蒸馏和衍生化实验，发现在 Hg²⁺ 添加量在 2 ng~100 ng 范围时，江水和污水在蒸馏过程中均会产生一定量的甲基汞，且甲基汞的生成量均随着 Hg²⁺ 的添加量稳定增加 (图 5-22)。当 Hg²⁺ 加标量在 50 ng、100 ng 时馏出液中的 Hg²⁺ 已超过 1 ng，增加的甲基汞会有一部分来自衍生化过程，为弄清楚增加的甲基汞是否也有部分来自于蒸馏过程，通过比较馏出液中的 MeHg/Hg²⁺ 值进行判断。

当 $1 \text{ ng} < C_{\text{Hg}^{2+}} < 2 \text{ ng}$, $\text{MeHg}/\text{Hg}^{2+} > 0.09\%$ 或者 $2 \text{ ng} < C_{\text{Hg}^{2+}} < 6 \text{ ng}$, $\text{MeHg}/\text{Hg}^{2+} > 0.06\%$ ，可以认为增加的甲基汞也有部分来自于蒸馏过程。由表 5-3 可知，50 ng 和 100 ng Hg²⁺ 添加后，江水蒸馏后生成的 MeHg/Hg²⁺ 值分别为 0.10% ($1 \text{ ng} < C_{\text{Hg}^{2+}} < 2 \text{ ng}$) 和 0.09% ($2 \text{ ng} < C_{\text{Hg}^{2+}} < 6 \text{ ng}$) (表 5-5)。而同样浓度的 Hg²⁺ 直接衍生化过程中产生的 MeHg/Hg²⁺ 分别为 0.087% 和 0.06%，故可判断出蒸馏过程中有微量的甲基汞生成。同样的，污水添加 20 ng、50 ng 和 100 ng Hg²⁺ 蒸馏后 MeHg/Hg²⁺ 也高于直接衍生化 MeHg/Hg²⁺ (表 5-6)，说明污水在蒸馏过程中也有一定的甲基汞生成。蒸馏过程中的甲基汞生成率用如下公式计算：

$$R = 100 (M - M_0 - R_p * M_{1\text{Hg}^{2+}}) / 1000 M_{2\text{Hg}^{2+}}$$

式中：R——环境水体蒸馏过程中甲基汞的生成率，%；

M——各浓度梯度下测得的甲基汞含量，pg；

M₀——水样中甲基汞的本底值，pg；

R_p——衍生化过程中的甲基汞的生成率，%；

M_{1Hg²⁺}——馏出液中的 Hg²⁺，pg；

M_{2Hg²⁺}——添加的 Hg²⁺ 含量，ng。

其中当 $1 \text{ ng} < M_{1\text{Hg}^{2+}} < 2 \text{ ng}$, $R_p = 0.09$ ；当 $2 \text{ ng} < M_{1\text{Hg}^{2+}} < 6 \text{ ng}$, $R_p = 0.06$

由计算结果可知江水蒸馏过程中甲基汞的生成率在 0.002%~0.009% 之间，且随着 Hg²⁺ 含量的增大，甲基汞的生成率随之减小，而污水中甲基汞的生成率为 0.002%~0.004%。

乙基汞的检出发生在水中的 Hg²⁺ 超过 1 ng 时 (图 5-23)。两种水体蒸馏后的 EtHg/Hg²⁺ 均在 0.1% 左右，这与直接衍生化乙基汞的生成率结果吻合 (图 5-18)，因此可以判断蒸馏过

程中并不会产生乙基汞。由于我国环境水体中甲基汞一般占到总汞含量的 0.79%~11%，因此蒸馏生成甲基汞的影响可以忽略不计。本实验也说明甲基汞的产生并不是来自于蒸馏本身，当水体中含有有机质等基质时蒸馏才会有一定量的甲基汞生成。通过蒸馏进行水样处理可以避免高 Hg^{2+} 水体在衍生化过程中发生的甲基汞和乙基汞生成现象。需要注意的是蒸馏过程并不能完全去除 Hg^{2+} ，若以 95% 的 Hg^{2+} 去除率进行计算，根据馏出液中 Hg^{2+} 需控制在 1 ng 以内，可以计算出此方法适用于 Hg^{2+} 浓度低于 440 ng/L 时的水样分析。由于天然水体中 Hg^{2+} 含量一般小于 100 ng/L，因此本方法完全满足实际水体分析要求，但对于 Hg^{2+} 含量较高的污水和废水以及受汞污染的水体，应该在蒸馏前进行稀释。

表 5-5 江水加标实验

添加的 Hg^{2+} /ng	检出的 MeHg /pg	检出的 EtHg /pg	检出的 Hg^{2+} /ng	$^1\text{MeHg}/\text{Hg}^{2+}$ /%	$^2\text{EtHg}/\text{Hg}^{2+}$ /%	蒸馏过程 MeHg 的生成率 /%
0	2.99±0.06	ND	0.08±0.01	/	/	
2	3.04±0.16	ND	0.14±0.01	/	/	0.009
5	3.15±0.17	ND	0.22±0.03	/	/	0.007
20	3.67±0.44	ND	0.57±0.09	/	/	0.003
50	4.52±0.62	1.38±0.32	1.45±0.12	0.10	0.09	0.003
100	6.72±0.25	5.74±0.54	4.32±0.21	0.09	0.13	0.002

注 1 和 2：表示生成的甲基汞和乙基汞=（各浓度梯度下甲基汞或乙基汞含量-江水中甲基汞或乙基汞本底值）/测得的 Hg^{2+} 含量/1000

表 5-6 污水加标实验

添加的 Hg^{2+} /ng	检出的甲基汞 /pg	检出的乙基汞 /pg	检出的 Hg^{2+} /ng	$^1\text{MeHg}/\text{Hg}^{2+}$ /%	$^2\text{EtHg}/\text{Hg}^{2+}$ /%	蒸馏过程 MeHg 的生成率 /%
0	1.70±0.08	ND	0.05±0.01	/	/	
2	1.87±0.08	ND	0.20±0.05	/	/	0.002
5	2.07±0.31	ND	0.31±0.03	/	/	0.003
20	2.83±0.55	0.91±0.05	0.98±0.08	0.12	0.09	0.003
50	4.86±0.26	1.89±0.35	2.44±0.17	0.13	0.08	0.003
100	7.24±0.25	5.45±1.01	5.49±0.51	0.10	0.10	0.004

注 1 和 2：表示生成的甲基汞和乙基汞=各浓度梯度下测得的甲基汞或乙基汞含量-江水中甲基汞或乙基汞本底值）/测得的 Hg^{2+} 含量/1000

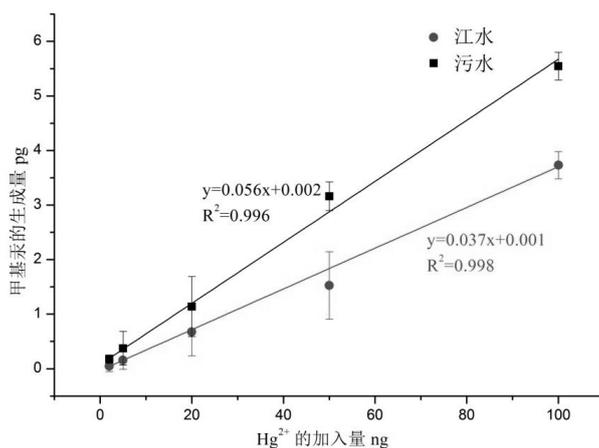


图 5-22 自然水体蒸馏甲基汞的生成量

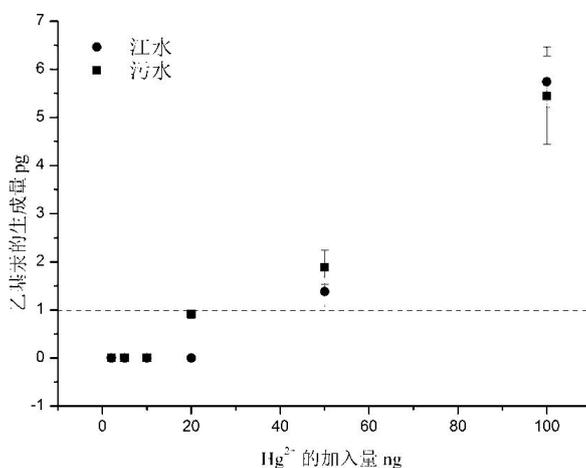


图 5-23 自然水体蒸馏乙基汞的生成量

5.6.1.12 酸化对水样中烷基汞的解析效果

分析水中总烷基汞时，水样不用进行过滤操作。但对于部分采用直接衍生化方法进行分析的样品，为防止在原位吹扫过程中颗粒物堵塞进样针，需要在上机前对水样进行简单过滤。以江水为例，比较酸化处理后的水样在过滤和不过滤条件下甲基汞和乙基汞浓度差异，测试结果发现，酸化的江水样品过滤后甲基汞的含量（ $0.074 \text{ ng/L} \pm 0.001 \text{ ng/L}$ ）与过滤前（ $0.080 \text{ ng/L} \pm 0.001 \text{ ng/L}$ ）相当，而乙基汞均未检出。说明样品酸化处理能使颗粒物吸附的烷基汞解析下来，此后再进行过滤操作不会影响到水样中烷基汞的分析含量。

5.6.1.13 蒸馏温度对烷基汞分析的影响

蒸馏温度会影响烷基汞分析的精密性、准确度和前处理时间。蒸馏温度需保证烷基汞能够被完全蒸馏出来，且未达到干扰基质的沸点。在利用蒸馏-乙基化-GC-CVAFS 方法测定水样中甲基汞时，蒸馏的温度控制在 $125^\circ\text{C} \sim 145^\circ\text{C}$ ，甲基汞加标回收率均能达 85% 以上。

编制组比较了不同蒸馏温度下 3 种不同水样中烷基汞的分析效果。如表 5-7 所示， 125°C 、 135°C 和 145°C 的蒸馏温度对甲基汞的影响较小，基质加标回收率均在 90% 左右，其中对污水厂出水的影响最小。不同温度下，乙基汞的回收率也基本保持在 80% 左右，但

存在有一定影响，在 125 °C 下，3 种基质中乙基汞回收率最高，均在 80% 以上，而且基质加标回收率的稳定性较高。本实验选取 125 °C 作为蒸馏温度。

表 5-7 不同蒸馏温度对烷基汞检测的影响

蒸馏温度	样品	甲基汞				乙基汞			
		未加标/pg	加入量/pg	测定值/pg	回收率/%	未加标/ng	加入量/pg	测定值/pg	回收率/%
125 °C	污水厂出水	1.26±0.21	8.00	8.81±0.14	94.3	ND	8.00	6.73±0.37	84.2
	江水	2.26±0.19	8.00	9.60±0.47	90.8	ND	8.00	6.87±0.22	85.9
	海水	0.26±0.15	8.00	7.44±0.10	89.7	ND	8.00	6.59±0.22	82.4
135 °C	污水厂出水	1.32±0.14	8.00	9.03±0.20	96.5	ND	8.00	6.17±0.21	77.1
	江水	2.33±0.24	8.00	9.69±0.67	91.9	ND	8.00	7.02±0.19	87.8
	海水	0.28±0.21	8.00	7.33±0.44	88.2	ND	8.00	6.30±0.80	78.8
145 °C	污水厂出水	1.21±0.18	8.00	9.16±0.14	98.2	ND	8.00	6.19±0.51	77.4
	江水	2.33±0.13	8.00	9.59±0.06	90.7	ND	8.00	6.31±0.50	78.9
	海水	0.31±0.02	8.00	7.38±0.24	88.4	ND	8.00	6.41±0.66	80.2

注：ND 表示未检出

5.6.2 仪器分析条件的确定

5.6.2.1 吹扫捕集参考条件

根据前文仪器方法条件优化和测试，确定吹扫气（N₂ 或 Ar）流速：350 ml/min ± 50 ml/min；吹扫时间：约 9.0 min；脱附温度：120 °C~140 °C；脱附时间：9 s~20 s。

5.6.2.2 色谱与裂解参考条件

- (1) 填充柱：36 °C~55 °C，载气（Ar）流速：35 ml/min~40 ml/min；
- (2) 毛细管柱：85 °C~95 °C，载气（Ar）流速：15 ml/min ± 2 ml/min；
- (3) 裂解温度：700 °C~900 °C。

5.6.2.3 冷原子荧光检测器参考条件

光电倍增管（PMT）电压：690 V；基线噪声 < 100 μV；载气流量与色谱柱载气流量一致，其他按照仪器操作说明书进行设定。

根据前文考虑到不同仪器设备加热方式、控温设备、流量控制均有所不同，本方法规定相关参数的设定范围，可根据实际使用仪器情况自行调整。由于所使用的仪器条件可能不同（如不同的色谱柱），实验人员可根据实际情况，采用最优分析条件；对于 Hg²⁺ 含量较高的样品需在样品后加进空白样品，防止影响后续样品的分析。

5.6.3 校准曲线的绘制

考虑到目前市面上烷基汞分析设备吹扫捕集方式主要有原位吹扫捕集和异位吹扫捕集两种，这两种进样方式差别较大，因此对这两种进样方式校准曲线的绘制分开描述。原位吹扫捕集进样：在进样瓶中预先加入 30 ml 实验用水和 500 μl 醋酸-醋酸钠缓冲溶液，再用移液器分别移取 0 μl 、50 μl 、100 μl 的混合标准使用液 II 和 20 μl 、50 μl 、200 μl 混合标准溶液 I 注入其中，配制成目标化合物绝对量分别为 0 pg、5.0 pg、10 pg、20 pg、50 pg、200 pg 的六个浓度点的标准系列，分别在每个进样瓶中加入 50 μl 四丙基硼化钠溶液，立即密闭进样瓶，轻振摇匀，反应 20 min 后测定；异位吹扫捕集进样：在进样瓶中预先加入 40 ml 实验用水和 500 μl 醋酸-醋酸钠缓冲溶液，再用移液器分别移取 0 μl 、50 μl 、100 μl 的混合标准使用液 II 和 20 μl 、50 μl 、200 μl 混合标准溶液 I 注入其中，配制成目标化合物绝对量分别为 0 pg、5.0 pg、10 pg、20 pg、50 pg、200 pg 的六个浓度点的标准系列，分别在每个进样瓶中加入 50 μl 四丙基硼化钠溶液，加水至满瓶，密封，反应 20 min 后测定。

校准曲线和相关图谱见图 5-24，5-25，5-26。本方法中甲基汞和乙基汞绝对含量在 0~200 pg 范围内都具有很好的线性关系。实际自然水体中甲基汞的含量一般低于 1 ng/L (45 pg)，实际操作中标准曲线浓度范围可以根据实际情况进行调整。

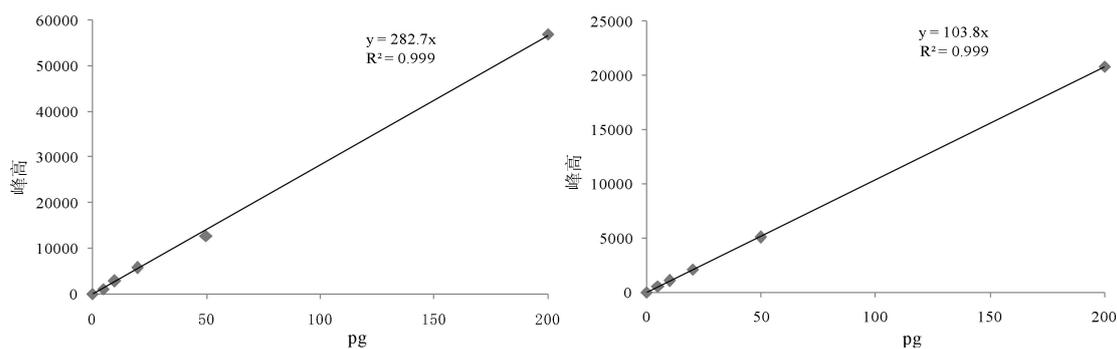


图 5-24 甲基汞和乙基汞的标准曲线 (MERX)

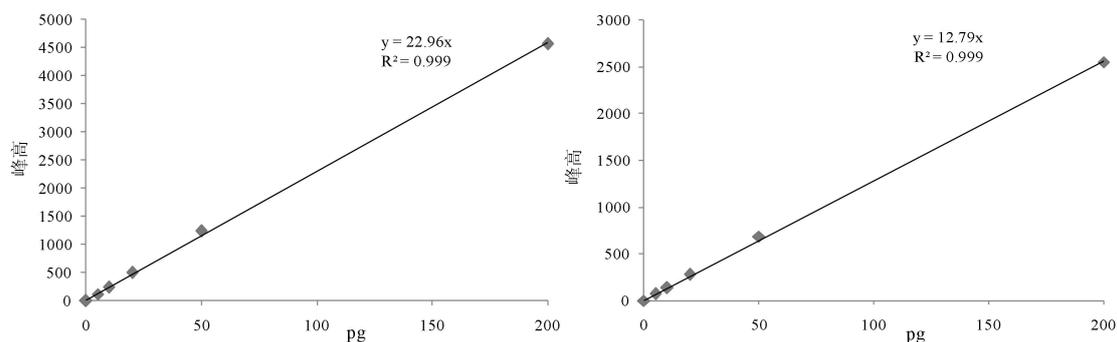
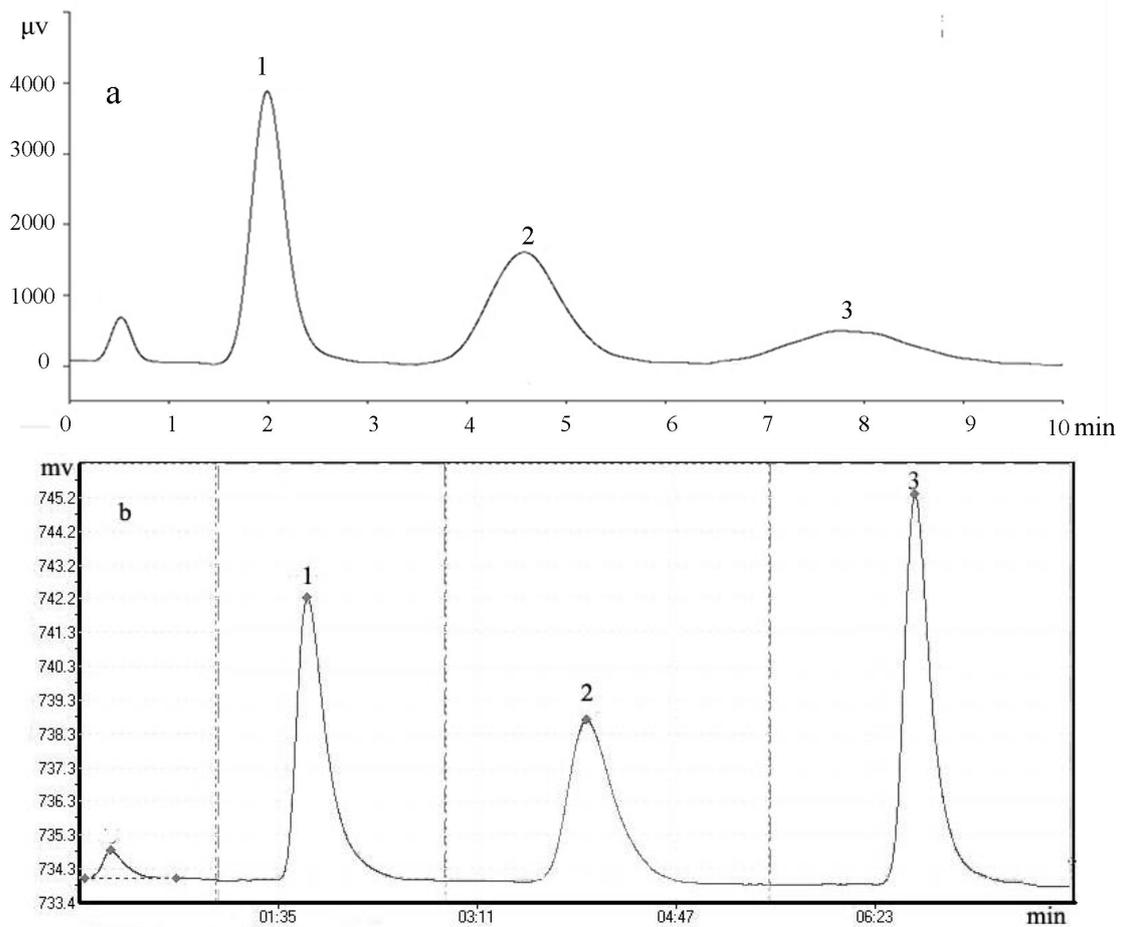


图 5-25 甲基汞和乙基汞的标准曲线 (2700)



1——甲基汞，2——乙基汞，3——二价汞
 a、色谱柱为填充柱；b、色谱柱为毛细管柱

图 5-26 甲基汞和乙基汞的标准色谱图 (1.00 ng/L)

5.6.4 样品分析

本方法为吹扫捕集进样，采用原位吹扫捕集进样方式的试样加入体积为 30 ml，采用异位吹扫捕集方式的试样加入体积为 40 ml。由于蒸馏前接收瓶中已经加入 500 μl 醋酸-醋酸钠缓冲溶液，实际进样前无须再加入缓冲溶液，取定量体积试样于进样瓶后，直接加入 50 μl 四丙基硼化钠，按照与校准曲线绘制相同仪器分析条件进行试样的测定。

5.6.5 空白试验

以实验用水代替水样，按照与试样制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。按照与试样测定相同的操作步骤和仪器条件，进行空白试样的测定。

5.7 结果计算

5.7.1 定量计算

本方法为吹扫捕集法，实际目标化合物的定量以烷基汞的绝对量 (pg) 定量，该绝对量

由仪器工作软件按外标法自动计算。另外，由于馏出液最后稀释到45.0 ml，与原水样体积一致（ $V_0=V$ ），故馏出液中烷基汞的质量浓度等同于原水样中烷基汞的质量浓度，故样品中甲基汞和乙基汞的质量浓度可为标准曲线得到的烷基汞绝对量除以试样进样体积。对于采用异位吹扫捕集方法的设备，样品蒸馏后的馏出液可以不定容至45 ml，而将馏出液全部转入进样瓶中（ $V_0=V_1$ ），质量浓度 ρ （ng/L）按如下公式进行计算：

$$\rho_i = \frac{m_i \times V_0}{V_1 \times V} \times f$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物的浓度，ng/L；

m_i ——由校准曲线计算得到的目标化合物的含量，pg；

V_0 ——样品蒸馏后的定容体积，ml；

V_1 ——试样进样体积，ml；

V ——水样体积，ml；

f ——稀释倍数。

5.7.2 结果表示

文献调研结果表明，我国水中烷基汞的浓度范围低于 10 ng/L，而我国地表水环境质量标准规定甲基汞的浓度限值为 1 ng/L。本方法甲基汞和乙基汞的检出限在 0.02 ng/L 以内，综合以上因素考虑，当烷基汞测定结果小于 1.00 ng/L 时，保留小数点后两位；当测定结果大于等于 1.00 ng/L 时，保留三位有效数字。

5.8 方法特性参数

5.8.1 检出限和测定下限

取纯水作为空白基质，在确保空白基质中无烷基汞检出的情况下做7个平行样品，取纯水体积为45.0 ml，蒸馏前添加甲基汞和乙基汞绝对量均为1.3 pg（浓度为0.03 ng/L），样品加入0.18 ml盐酸和0.1 ml饱和硫酸铜溶液，经蒸馏处理后测定。7个平行样品在完全相同的条件下进行同步分析，计算各个空白水样品中烷基汞含量，计算7个平行样结果的标准偏差，标准偏差 $\times 3.143$ 为方法检出限，以4倍检出限作为测定下限，具体测试情况见表5-8。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布（单侧）；

S ——平行测定的标准偏差

表5-8 甲基汞和乙基汞的方法检出限和测定下限

平行号	标准样品	
	甲基汞	乙基汞
1	0.030	0.018

测定结果 (ng/L)	2	0.032	0.023
	3	0.028	0.016
	4	0.036	0.019
	5	0.028	0.017
	6	0.037	0.018
	7	0.033	0.016
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.032	0.018
标准偏差 S_i (ng/L)		0.004	0.002
检出限 (ng/L)		0.02	0.01
测定下限 (ng/L)		0.08	0.04

本实验室内的研究表明，甲基汞和乙基汞的方法检出限分别为0.02 ng/L和0.01 ng/L，检出下限分别为0.08 ng/L和0.04 ng/L。

5.8.2 精密度

取空白加标水质样品，分低浓度0.10 ng/L、中浓度1.00 ng/L 和高浓度和4.44 ng/L三个浓度梯度。

操作步骤：量取纯水样品45 ml水样，分别加入加入0.18 ml盐酸，0.10 ml饱和硫酸铜溶液和相应绝对量（4.5 pg、45 pg、200 pg）的甲基汞和乙基汞标准样品，分别平行做6份样品。按照与样品分析相同的步骤进行蒸馏和测定。分别计算各个浓度梯度中甲基汞和乙基汞的含量和6个平行样结果的平均值、标准偏差和相对标准偏差。各种类型的水质样品加标获得的精密度结果见表5-9。

表5-9 方法精密度实验结果

平行号	标准样品						
	0.10 ng/L		1.00 ng/L		4.44 ng/L		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定结果 (ng/L)	1	0.10	0.08	0.90	0.86	4.13	4.02
	2	0.10	0.08	0.92	0.87	4.04	3.78
	3	0.10	0.09	0.94	0.90	4.00	3.87
	4	0.10	0.08	0.96	0.88	4.14	3.93
	5	0.09	0.09	0.82	0.87	4.29	4.04
	6	0.10	0.08	0.86	0.84	4.15	3.93
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.10	0.08	0.90	0.87	4.12	3.93
标准偏差 S_i (ng/L)		0.003	0.001	0.05	0.02	0.10	0.10
相对标准偏差 RSD_i		3.0%	2.0%	6.0%	2.0%	2.0%	2.0%

从表可以看出，当空白加标水样在0.1 ng/L、1.0 ng/L 和4.44 ng/L三个低浓度范围时，其精密度，即相对标准偏差在2.0%~6.0%之间。

5.8.3 准确度

取地表水样品1个（采自广州南岗河源头，香雪公园附近，1 L），污水样品1个（采自广州新塘污水处理厂，1 L），工业废水（采自广州某石化厂前废水排放河涌，1 L），海水样品1个（采自湛江市沿岸海水，1 L）和地下水1个（采自广州火村西泉古井，1 L）。海水样品加入2 ml硫酸和2 ml饱和硫酸铜溶液保存，淡水样品加入4 ml盐酸和2 ml饱和硫酸铜溶液保存，对以上五种水体进行基质加标实验。其中海水加标浓度为0.10 ng/L，其他水体加标浓度为1.00 ng/L。

操作步骤：量取上述水样各45.0 ml水样，分别加入相应绝对量（4.5 pg和45 pg）的甲基汞和乙基汞标准样品，分别平行做6 份样品。按照与样品分析相同的步骤进行蒸馏和测定。分别计算各个浓度梯度中甲基汞和乙基汞的含量和6个平行样结果的平均值、标准偏差和相对标准偏差和加标回收率。各种类型的水质样品加标获得准确度结果见表5-10至表5-14。

表5-10 江水加标回收实验

平行号		实际样品		实际样品加标	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.024	ND	0.938	0.822
	2	0.033	ND	0.959	0.882
	3	0.025	ND	0.969	0.862
	4	0.025	ND	0.934	0.830
	5	0.024	ND	0.918	0.817
	6	0.028	ND	0.934	0.863
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.03	ND	0.94	0.85
加标量 μ (ng/L)		1.00	1.00		
加标回收率 P_i		91.6%	85.0%		
注：ND表示未检出					

表5-11 污水加标回收实验

平行号		实际样品		实际样品加标	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
	1	0.151	ND	1.08	0.859
	2	0.143	ND	1.10	0.885

测定结果 (ng/L)	3	0.146	ND	1.15	0.859
	4	0.142	ND	1.08	0.847
	5	0.158	ND	1.07	0.880
	6	0.151	ND	1.13	0.870
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.15	ND	1.10	0.87
加标量 μ (ng/L)		1.00	1.00		
加标回收率 P_i		95.0%	87.0%		
注：ND表示未检出					

表5-12 工业废水加标回收实验

平行号		实际样品		实际样品加标	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.104	ND	1.05	0.800
	2	0.095	ND	1.06	0.816
	3	0.105	ND	1.04	0.765
	4	0.101	ND	1.06	0.806
	5	0.103	ND	1.08	0.816
	6	0.104	ND	1.08	0.820
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.10	ND	1.06	0.80
加标量 μ (ng/L)		1.00	1.00		
加标回收率 P_i		105%	80.0%		
注：ND表示未检出					

表5-13 海水加标回收测试

平行号		实际样品		实际样品加标	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.151	ND	0.235	0.083
	2	0.147	ND	0.240	0.090
	3	0.147	ND	0.233	0.077
	4	0.151	ND	0.237	0.085
	5	0.140	ND	0.244	0.089
	6	0.142	ND	0.236	0.089
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.15	ND	0.24	0.09
加标量 μ (ng/L)		0.10	0.10		

加标回收率 P_i	90.0%	90.0%		
注：ND表示未检出				

表5-14 地下水加标回收实验

平行号		实际样品		实际样品加标	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.039	ND	1.00	0.882
	2	0.025	ND	1.03	0.910
	3	0.039	ND	1.03	0.884
	4	0.034	ND	1.04	0.922
	5	0.032	ND	1.02	0.892
	6	0.036	ND	1.02	0.899
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.03	ND	1.02	0.90
加标量 μ (ng/L)		1.00	1.00		
加标回收率 P_i		99.0%	90.0%		
注：ND表示未检出					

由表5-10至5-14可知，五种自然水体当加标水质样品在0.10 ng/L和1.00 ng/L两个低浓度范围时，其准确度，即加标回收率，甲基汞在90.0%~105%之间；乙基汞加标回收率在80.0%~90.0%之间。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 空白

实验所用的所有器皿（采样瓶、蒸馏瓶、接收瓶、进样瓶、特氟龙管路等）应在10%盐酸溶液中浸泡至少24 h，或加入10%盐酸溶液后在80 °C条件下加热6~12 h，后用水在洁净的实验室内冲洗三次。玻璃瓶放入马弗炉450 °C条件下灼烧4 h，冷却后待用。特氟龙材质的蒸馏瓶、接收瓶及管路需在洁净实验台上用无汞干燥空气或氮气吹干，然后用干净的双层聚乙烯袋子包装，标记之后储存以待使用。

USEPA Method 1630中甲基汞的方法空白应小于0.05 ng/L。本方法规定方法空白结果应小于方法检出限。如果目标化合物有检出或者空白值高于方法检出限应查明原因。

5.9.2 平行样

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10 个时，应至少测定一个平行双样。USEPA Method 1630 中，基质加标平行样相对标准偏差 $\leq 35\%$ ；本方法的验证结果表明：六家实验室分别对含甲基汞和乙基汞浓度为0.10 ng/L、1.00 ng/L、4.44 ng/L的统一样品进行了测定，甲基汞实验室内相对标准偏差分别为：2.5%~6.3%、1.3%~6.0%、1.1%~3.9%；

乙基汞实验室内相对标准偏差分别为：1.3%~9.7%、0.9%~6.9%、1.7%~4.5%；甲基汞和乙基汞实验室间相对标准偏差分别为：12%~15%、8.4%~19%。综合考虑以上因素，本标准确定平行双样测定结果的相对偏差应 \leq 20%。

5.9.3 加标回收率

每批样品应进行不少于10%的空白加标回收率和基质加标回收率测定。本方法的验证结果表明：六家实验室分别对含甲基汞和乙基汞浓度为0.10 ng/L、1.00 ng/L、4.44 ng/L的统一样品进行了加标分析测定。甲基汞加标回收率范围分别为：80.0%~121%、86.0%~115%、83.5%~115%；乙基汞空白加标回收率为78.0%~124%、80.8%~101%、83.2%~100%。六家实验室对江水、污水和工业废水的加标回收率实验结果表明，甲基汞加标回收率为94.4%~101%，乙基汞加标回收率范围为75.2%~84.0%，US EPA Method 1630中，基质加标回收率质控要求为65%~135%。综合考虑以上因素，本标准确定甲基汞空白加标回收率范围为80%~120%，基质加标回收率75%~120%。乙基汞空白加标回收率范围为80%~120%，基质加标回收率70%~120%。

5.9.4 校准

本方法采用外标定量的方法，经对参与验证的六家实验室的校准曲线相关系数的统计，综合确定标准曲线相关系数均应大于0.996。另外样品测定期间每日至少测定1次曲线中间浓度的标准溶液，目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差应在 \pm 20%以内。否则，绘制新的标准曲线。

5.10 废物处理

本方法产生的废物主要包括样品蒸馏后产生的部分废酸、过期和未使用完的四丙基硼化钠试剂以及部分含汞废液，应集中收集，统一保管，明显标识，委托有资质的单位进行处置。

5.11 注意事项

5.11.1 四丙基硼化钠有毒，操作时必须在通风橱中进行，并佩戴手套和口罩，取用或加入时应迅速并及时密封。过期的四丙基硼化钠溶液或使用过的空瓶，应放入盛有盐酸溶液的大烧杯中，于80℃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。

5.11.2 洁净水体可不进行蒸馏，采取直接衍生化进行分析，样品分析前应调节样品pH值至5.0~6.5之间。

5.11.3 当馏出液中 Hg^{2+} 的绝对含量超过1 ng时，衍生化过程中会产生甲基汞和乙基汞干扰测量结果，但是馏出液中 Hg^{2+} 低于1 ng时不会产生假阳性的甲基汞和乙基汞，因此衍生化前定量体积水样中 Hg^{2+} 绝对含量必须低于1 ng。可以通过在纯水样品中加入1 ng Hg^{2+} 进行衍生化实验以确定分析图谱上该含量 Hg^{2+} 所对应的峰高或者峰面积，实际样品进样时通过对比此峰高或峰面积判断上机样品中的 Hg^{2+} 是否超过1 ng。

5.11.4 样品蒸馏3 h后，应检查所有蒸馏样品瓶以避免样品蒸馏过度。当接收瓶中的样品量

达到刻度线时，应及时移除蒸馏瓶。

5.11.5 对于 Hg^{2+} 含量较高的样品需在上机后加进空白样品，防止影响后续样品的分析。

5.11.6 实验所用的所有器皿（采样瓶、蒸馏瓶、接收瓶、进样瓶、特氟龙管路等）应在盐酸溶液中浸泡至少24 h，或加入盐酸溶液后在80 °C条件下加热6 h~12 h，最后用水在洁净的实验室内冲洗三次。玻璃瓶放入马弗炉450 °C条件下灼烧4 h，冷却后待用。特氟龙材质的蒸馏瓶、接收瓶及管路需在洁净实验台上用无汞干燥空气或氮气吹干，然后用干净的双层聚乙烯袋子包装，标记之后储存以待使用。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证实验室和人员情况

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168)的要求，组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括方法检出限、测定下限、精密度、准确度等。本标准编制组选取了有资质方法验证单位：中国环境科学研究院、广东省环境监测中心、四川省环境监测总站、深圳市环境监测中心站、江门市环境监测中心站、韶关市环境监测中心站。参与方法验证的实验室和人员的基本情况见表 6-1。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况 & 试剂使用情况，见附一《方法验证报告》。

表6-1 参加验证的实验室和人员基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
中国环境科学 研究院	贾 钦	女	30	博士研究生	环境工程	3 年
	付海辉	女	30	工程师	环境工程	3 年
广东省环境 监测中心	吴建刚	男	31	工程师	分析化学	6 年
	肖 文	男	42	高级工程师	物理化学	15 年
	陈观宇	男	31	助理工程师	化学	9 年
四川省环境 监测总站	万 旭	男	39	室主任	化学	18 年
	刘 宏	女	35	工程师	分析化学	8 年
	王俊伟	男	35	高级工程师	环境科学	8 年
	靳皓琛	男	32	工程师	海洋生物学	5 年
	冉艳琼	女	29	工程师	化学工程	6 年
深圳市环境 监测中心站	吴 尧	男	29	助理工程师	无机化学	4 年
江门市环境	秦 淳	男	29	助理工程师	分析化学	2 年

监测中心站	赵国欢	男	33	工程师	物理化学	5年
	李健华	男	44	站长/高级工程师	生态学与环境生物学	22年
韶关市环境监测中心站	吴剑	男	34	工程师	计算机科学与技术	6年
	杨文清	男	31	工程师	应用化学	3年
	陈文麟	男	30	助理工程师	环境科学	5年

6.1.2 方法验证方案

6.1.2.1 方法验证前的准备

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，制订了《〈水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法〉多家实验室验证说明》，组织六家有资质的实验室，开展方法检出限、精密度和准确性等方法参数的验证。为使方法验证更具有代表性，方法验证所用的空白基质样品来自各实验室的超纯水；为扩大地表水地域范围，地表水实际样品采于黄河兰州段、珠江广州段、长江武汉段；生活污水实际样品统一采于广州新塘污水处理厂出水；工业废水统一采于广州市某石化企业的排放废水。上述实际水样中均含有甲基汞，但是均不含有乙基汞。

6.1.2.2 方法检出限的验证

方法检出限的验证是选取不含目标物的去离子水空白基质样品进行加标，加标浓度依据本实验室获取的方法检出限浓度的3-5倍，最终确定的加标浓度为0.03 ng/L。按照《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算n=7次平行测定的标准偏差，按HJ 168-2010中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的4倍。

6.1.2.3 方法精密度的验证

方法精密度的验证是选取低中高三个浓度分别进行。低浓度样品选取去离子水空白基质样品，加标浓度分别0.10 ng/L、1.00 ng/L、4.44 ng/L。按照《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

6.1.2.4 方法准确度的验证

由于实际水体中烷基汞含量较低，方法准确度的验证选取地表水、生活污水和工业废水三种水体，分别进行低、中两个浓度加标分析，加标浓度分别为0.09 ng/L~0.22 ng/L和0.90 ng/L~1.00 ng/L。按照《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（标

准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,按全程序每个样品平行测定6次,分别计算每个统一样品的平均值和加标回收率。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算加标回收率的均值及变动范围。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证的主要工作过程

按照《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》(标准草案)准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的分析人员了解并掌握了方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。开展验证前,编制组通过组织验证单位相关人员到本实验室针对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习。经过互动学习交流和培训,使得参与验证的实验人员熟练掌握本标准的操作要求,为开展方法的实验室间验证奠定了基础。

根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按照要求完成方法验证报告。方法检出限、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标均按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关规定进行验证。

6.2.2 方法验证统计分析结论及评估结论

6家实验室验证结果表明,甲基汞的方法检出限为0.02 ng/L,测定下限为0.08 ng/L;乙基汞的方法检出限范围为0.02 ng/L,测定下限为0.08 ng/L。对空白水进行0.10 ng/L、1.00 ng/L和4.44 ng/L三个不同浓度梯度的加标测定,证明该方法具有较好的重复性和再现性,实验室间甲基汞重复性限为:0.01~0.34 ng/L;乙基汞重复性限为0.02~0.33 ng/L,实验室间甲基汞再现性限为:0.03~1.8 ng/L,乙基汞再现性限为0.05~1.1 ng/L;对加标浓度为0.09~1.00 ng/L的不同基质水样进行测定,其甲基汞加标回收率最终值为94.4%±16.7%~101%±17.2%,乙基汞加标回收率最终值为75.2%±5.74%~84.1%±12.4%。

评估结论:方法甲基汞和乙基汞检出限分别为0.02 ng/L和0.02 ng/L,远低于我国水环境质量相关评价标准(1 ng/L),也低于我国目前相关排放标准中的相关排放限值(甲基汞以10 ng/L计,乙基汞以20 ng/L计),所以本方法检出限满足现在及以后环保标准的要求。方法的各项特性指标能达到预期要求。

参加验证的实验室方法验证测试数据和需要说明的问题见附一《方法验证报告》,其中海水准确度数据来自本实验室数据(见表5-13)。

7 与开题报告的差异性说明

2015年3月,经开题论证,专家一致通过将标准名称《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》更改为《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》。其他与开题报告无差异。

8 参考文献

- [1] Wang S F, Zhang M M, Li B, et al. Comparison of mercury speciation and distribution in the water column and sediments between the algal type zone and the macrophytic type zone in a hypereutrophic lake (Dianchi Lake) in Southwestern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 417-418: 204-213.
- [2] Feng X B, Jiang H M, Qiu G L, et al. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(11): 2970-2984.
- [3] Feng X, Bai W, Shang L, et al. Mercury speciation and distribution in Aha reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(2): 213-221.
- [4] 侯亚敏, 冯新斌, 仇广等. 贵州百花湖表层水中不同形态汞的分布规律[J]. *湖泊科学*, 2004, 16(2): 125-132.
- [5] He T R, Feng X B, Guo Y N, et al. The impact of eutrophication on the biogeochemical cycling of mercury species in a reservoir: A case study from Hongfeng reservoir, Guizhou, China[J]. *Environment Pollution*, 2008, 154(1):56-67.
- [6] 白薇扬, 张成, 唐振亚, 等. 长寿湖水垂直剖面不同态汞的季节变化特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2015, 36(10):3649-3661.
- [7] 钱晓莉. 贵州草海汞形态分布特征研究[D]. 西南大学, 2007.
- [8] 郑伟, 康世昌, 冯新斌, 等. 西藏雅鲁藏布江表层水中汞的形态与空间分布特征, 2010, 55(20):2026-2032.
- [9] 陈瑜鹏, 冯新斌, 郭艳娜, 等. 乌江流域表层水体中汞的形态与时空分布特征[J]. *地球与环境*, 2010, 38(2):151-156.
- [10] Liu J L, Feng X B, Yin R S, et al. Mercury distributions and mercury isotope signatures in sediments of Dongjiang, the Pearl River Delta, China [J]. *Chemical Geology*, 2011, 287: 81-89.
- [11] 李萍. 三峡库区典型消落带水体中汞的时空分布 [D]. 西南大学, 2013.
- [12] 周建平. 黄渤海表层水中汞的形态及分布特征 [D]. 中国海洋大学, 2014.
- [13] 李花. 汞在污水处理厂的赋存特征与迁移转化[D]. 河南理工大学, 2015.
- [14] 高志强. 城市污水处理厂汞的污染特征与珠江入海口环境风险[D]. 兰州交通大学, 2016.
- [15] 武中波. 城镇污水处理厂水处理工艺不同阶段汞形态分布研究[D]. 吉林大学, 2014.
- [16] 高兰兰, 徐浩, 杨琼, 等. PT-GC-CAFS 联用技术测定污水处理厂外排水中烷基汞残留量[J].*中国环境监测*, 2016, 32(1):98-103.
- [17] 陈玉红, 米健秋, 张兰. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定环境水样中的二价汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. *环境化学*, 2011, 30(4):893-896.
- [18] 张兰, 陈玉红, 施燕支, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定二价汞、

- 甲基汞、乙基汞与苯基汞[J]. 环境化学, 2009, 28(5):772-775.
- [19] GB 3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 2002.
- [20] GB 8978-1996. 污水综合排放标准[S]. 1996.
- [21] GB 18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 2002.
- [22] GB 21904-2008. 化学合成类制药工业水污染物排放标准[S]. 2008.
- [23] GB 25463-2010. 油墨工业水污染物排放标准[S]. 2010.
- [24] GB 31570-2015. 石油炼制工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [25] GB 31571-2015. 石油化学工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [26] GB 31572-2015. 合成树脂工业污染物排放标准[S]. 2015.
- [27] DB 31/199-2009. 上海市污水综合排放标准[S]. 2009.
- [28] DB 31/445-2009. 污水排入城镇下水道水质标准 [S]. 2009.
- [29] DB 44/26-2001. 水污染物排放限值[S]. 2001.
- [30] DB 32/939-2006. 化学工业主要污水排放标准[S]. 2006.
- [31] DB 11/307-2005. 水污染物排放标准[S]. 2005.
- [32] DB 37/675-2007. 山东省海河流域水污染物综合排放标准[S]. 2007.
- [33] GB/T 14204-1993.水质 烷基汞的测定 气相色谱法[S]. 1993.
- [34] GB/T 17132-1997.环境 甲基汞的测定 气相色谱法[S]. 1997.
- [35] 潘怡, 林长青, 高鹏. 在线衍生化吹扫捕集-气相色谱质谱联用法检测地表水中的甲基汞和乙基汞[J]. 环境化学, 2014, 33(1):171-172.
- [36] 刘平年, 王珍. GC-MS 法测定水体中甲基汞和乙基汞[J]. 化学分析计量, 2013(5):41-43.
- [37] 马成, 黄野, 付毓. 水相二聚衍生化顶空-GC/MS 分析水中甲基汞[J]. 中国环境监测, 2011, 27(S1):1-3.
- [38] 王琳, 耿勇超, 董铮, 等. HPLC-ICP/MS 联用测定废水中甲基汞和无机汞[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4):44-46.
- [39] 杨正标, 闻欣, 刘晶, 等. 固相萃取-HPLC-ICP/MS 法测定水中的烷基汞[J].化学分析计量, 2014(1):39-41.
- [40] Bowles K C, Apte S C. Determination of Methylmercury in Natural Water Samples by Steam Distillation and Gas Chromatography-Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1998, 70(2):395-399.
- [41] 陈邵鹏, 顾海东, 秦宏兵. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定水中烷基汞[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5):79-83.
- [42] US EPA 1630. Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry [S].1998.
- [43] 蒋红梅, 冯新斌, 梁琏, 等. 蒸馏-乙基化 GC-CVAFS 法测定天然水体中的甲基汞[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5):568-571.
- [44] 陈来国, 田文娟, 莫测辉, 等. 全自动甲基汞分析系统分析甲基汞的仪器条件优化[J]. 环境化学, 2011, 30 (7) :1332-1336.
- [45] Japan Ministry of the Environment. Mercury Analysis Manual [S]. 2004.

- [46] Cai Y, Jaffe R, Jones R. Ethylmercury in the soils and sediments of the Florida Everglades[J]. *Environmental Science and Technology* 1997, 31, 302-305.
- [47] Siciliano S D, Sangster A, Daughney C J, et al. Are methylmercury concentrations in the wetlands of Kejimikujik National Park, Nova Scotia, Canada, dependent on geology? [J]. *Journal of Environmental Quality*. 2003, 32:2085-2094.
- [48] Holmes J, Lean D. Factors that influence methylmercury flux rates from wetland sediments[J]. *Science of the Total Environment*. 2006, 368, 306-319.
- [49] Pietila H, Peramaki P, Piispanen J, et al. Determination of low methylmercury concentrations in peat soil samples by isotope dilution GC-ICP-MS using distillation and solvent extraction methods[J]. *Chemosphere*, 2015, 124, 47-53.
- [50] Bloom, N S, Fitzgerald, W F. Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level by Low Temperature Gas Chromatography With Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection. *Analytica Chimica Acta*, 1988, 208:151-154.
- [51] Hintelmann H, Falter R, Ilgen G, et al. Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH_3Hg^+) in environmental samples using stable Hg^{2+} isotopes with ICP-MS detection: Calculation of contents applying species specific isotope addition[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 358(3):363-370.
- [52] Hintelmann H. Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(7):1093-1105.
- [53] Horvat M, Bloom N S, Liang L. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples : Part 1. Sediments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 282(1):153-168.
- [54] Bowles K C, Apte S C. Determination of Methylmercury in Natural Water Samples by Steam Distillation and Gas Chromatography–Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(2):395-399.
- [55] Luckow V, Russel, H A. Gas chromatographic determination of trace amounts of inorganic mercury[J]. *Journal of Chromatography A*, 1978, 150:187-194.
- [56] De Smaele T, Moens L, Dams R, et al. Sodium tetra(n-propyl)borate: a novel aqueous in situ derivatization reagent for the simultaneous determination of organomercury, -lead and -tin compounds with capillary gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 793: 99-106.
- [57] Mao Y X, Liu G L, George M, et al. Simultaneous Speciation of Monomethylmercury and Monoethylmercury by Aqueous Phenylation and Purge-and-Trap Preconcentration Followed by Atomic Spectrometry Detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80:7163-7168.
- [58] Grinberg P, Campos R, Mester Z. A comparison of alkylderivatization methods for speciation of mercury based chromatography with furnace atomization plasma emission spectrometry detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003 ,18(3):902-909

- [59] Cai Y, Bayona J M. Determination of methylmercury in fish and river water samples using in situ sodium tetraethylborate derivatization following by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1995, 696:113-122.
- [60] DB 61/T 562-2013. 水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光串联法[S]. 2013.
- [61] DB 35/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[S]. 2009.
- [62] DB 22/T 2205-2014. 废水 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法[S]. 2014.
- [63] 赵云芝, 钱蜀, 王俊伟, 等. 高效液相色谱-原子荧光联用测定天然水中烷基汞[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(3):17-23.
- [64] 刘金铃, 冯新斌, 仇广乐, 等. DGT 富集-乙基化 GC-CVAFS 测定天然水体中的甲基汞[J]. *地球与环境*, 2011, 39(1):130-135.
- [65] 吴建刚, 赵金平, 赵志南. 四丙基硼化钠衍生吹扫捕集冷原子荧光光谱法同时测定水中的甲基汞和乙基汞[J]. *环境化学*, 2015, 34(2):390-391.
- [66] Saitoh T, Hinze W L. Concentration of hydrophobic organic compounds and extraction of Rotein using alkylammoniosulfate zwitterionic surfactant mediated Phase seParations (cloud Poin textractions) [J]. *Analytica Chemistry*, 1991, 63:2520-2526.
- [67] Horvat M, Liang L, Bloom N S. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury-compounds in low-level environmental-samples 2. Water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 282:153-168.
- [68] Bloom N S, Watras C J. Observations of methylmercury in precipitation[J]. *Science of the Total Environment*, 1989, 87(89):199-207.
- [69] Fischer R, Rapsomanikis S, Andreae M O. Determination of methylmercury in fish samples using GC/AA and sodium tetraethylborate derivatization[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(6):763-766.
- [70] De Diego A, Tseng C M, Stoichev T, et al. Interferences during mercury speciation analysis by volatilization, cryofocusing, gas chromatography and atomic absorption spectroscopy: comparative study between hydride generation and ethylation techniques[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13:623-629.
- [71] Demuth N, Heumann K G. Validation of methylmercury determinations in aquatic systems by alkyl derivatization methods for GC analysis using ICP-IDMS[J]. *Analytical Chemistry*. 2001, 73: 4020-4027.
- [72] Ioannidou M D, Zachariadis G A, Anthemidis A N, et al. Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Talanta*, 2005, 65(1):92-97.
- [73] Bloom N S, Geest E J V D. Matrix modification to improve the recovery of MMHg from clear water using distillation [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 80(1):1319-1323.
- [74] Huang J H. Artifact formation of methyl-and ethyl-mercury compounds from inorganic mercury during derivatization using sodium tetra(n-propyl)borate [J]. *Analytica Chimica*

Acta. 2005, 532:113-120.

附一

方法验证报告

方法名称：水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

项目主编单位：环境保护部华南环境科学研究所

验证单位：中国环境科学研究院、广东省环境监测中心、四川省环境监测总站、
深圳市环境监测中心站、江门市环境监测中心站、韶关市环境监测中心站

单位项目负责人及职称：陈来国 研究员

通讯地址：广州市黄埔区瑞和路 18 号

电话：020-85545516

报告编写人及职称：陈来国 研究员、刘明 工程师

报告日期：2016 年 5 月 20 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。其中实验室编号 1 为中国环境科学研究院，编号 2 为广东省环境监测中心，编号 3 为四川省环境监测总站，编号 4 为深圳市环境监测中心站，编号 5 为江门市环境监测中心站，编号 6 为韶关市环境监测中心站。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	中国环境科学 研究院	贾 钦	女	30	博士研究生	环境工程	3 年
		付海辉	女	30	工程师	环境工程	3 年
2	广东省环境 监测中心	吴建刚	男	31	工程师	分析化学	6 年
		肖 文	男	42	高级工程师	物理化学	15 年
		陈观宇	男	31	助理工程师	化学	9 年
3	四川省环境 监测总站	万 旭	男	39	室主任	化学	18 年
		刘 宏	女	35	工程师	分析化学	8 年
		王俊伟	男	35	高级工程师	环境科学	8 年
		靳皓琛	男	32	工程师	海洋生物学	5 年
		冉艳琼	女	29	工程师	化学工程	6 年
4	深圳市环境 监测中心站	吴 尧	男	29	助理工程师	无机化学	4 年
5	江门市环境 监测中心站	秦 淳	男	29	助理工程师	分析化学	2 年
		赵国欢	男	33	工程师	物理化学	5 年
		李健华	男	44	站长/高级 工程师	生态学与环境 生物学	22 年
6	韶关市环境 监测中心站	吴 剑	男	34	工程师	计算机科学与 技术	6 年
		杨文清	男	31	工程师	应用化学	3 年
		陈文麟	男	30	助理工程师	环境科学	5 年

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂 编号	性能 状况	验证单位
全自动烷基汞分析仪	Tekran 2700	5520A37558	良好	中国环境科学研究院
全自动烷基汞分析仪	Brooks rand Instruments, MERX	11224901	良好	广东省环境监测中心
全自动烷基汞分析仪	Brooks rand Instruments, MERX	21428901	良好	四川省环境监测总站
全自动烷基汞分析仪	Brooks rand Instruments, MERX	11535001	良好	深圳市环境监测中心站
全自动烷基汞分析仪	Brooks rand Instruments, MERX	11535501	良好	江门市环境监测中心站
全自动烷基汞分析仪	Brooks rand Instruments, MERX	10928501	良好	韶关市环境监测中心站

附表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
氯化甲基汞标准溶液	Brooks rand labs, 1 ppm	广东省环境监测中心、四川省环境监测总站、深圳市环境监测中心站、江门市环境监测中心站、韶关市环境监测中心站
氯化乙基汞标准溶液	Brooks rand labs, 1 ppm	
氯化甲基汞标准溶液	Dr.Ehrenstorfer, 10 ng/μl	中国环境科学研究院
氯化乙基汞标准溶液	中国计量科学研究院, 76.4 μg/g	中国环境科学研究院
四丙基硼化钠	Brooks rand labs, 99.9%	所有验证单位
醋酸	北京化工厂, 500 ml, 分析纯	中国环境科学研究院
醋酸	广州化学试剂厂, 分析纯	广东省环境监测中心、江门市环境监测中心站、韶关市环境监测中心站
醋酸	CNW	四川省环境监测总站、
醋酸	Sigma-aldrich, 1.5 L	深圳市环境监测中心站
醋酸钠	Merck, 500 g	深圳市环境监测中心站
醋酸钠	北京化工厂, 500 ml, 分析纯	中国环境科学研究院

醋酸钠	国药集团化学试剂有限公司， 分析纯	广东省环境监测中心
醋酸钠	广州化学试剂厂，优级纯，	韶关市环境监测中心站
醋酸钠	CNW, 500 g, 优级纯	江门市环境监测中心站
盐酸	广州化学试剂厂，优级纯	广东省环境监测中心、江门市环境监测中心站、 韶关市环境监测中心站
盐酸	北京化工厂，分析纯	中国环境科学研究院
盐酸	Merck, 4 L	深圳市环境监测中心站
盐酸	成都科隆，优级纯	四川省环境监测总站
五水硫酸铜	Merck, 优级纯	江门市环境监测中心站、韶关市环境监测中心站、 深圳市环境监测中心站、四川省环境监测总站
五水硫酸铜	北京化工厂，分析纯	中国环境科学研究院
五水硫酸铜	广州化学试剂厂，分析纯	广东省环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家实验室对加标浓度为 0.03 ng/L 的空白基质水样按照《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按照 HJ 168-2010 中方法检出限和测定下限的计算公式得出方法检出限和测定下限，原始测试数据见表 1-2-1 至表 1-2-7。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国环境科学研究院

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.031	0.029
	2	0.025	0.025
	3	0.038	0.026
	4	0.040	0.021
	5	0.032	0.021
	6	0.040	0.024
	7	0.029	0.023
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.034	0.024
标准偏差 S_i (ng/L)		0.006	0.003
检出限 (ng/L)		0.02	0.01

测定下限(ng/L)	0.08	0.04
------------	------	------

附表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江门市环境监测中心站

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.026	0.031
	2	0.029	0.012
	3	0.024	0.019
	4	0.027	0.016
	5	0.027	0.021
	6	0.028	0.021
	7	0.029	0.017
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.027	0.020
标准偏差 S_i (ng/L)		0.002	0.006
检出限(ng/L)		0.01	0.02
测定下限(ng/L)		0.04	0.08

附表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：韶关市环境监测中心站

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.026	0.014
	2	0.028	0.019
	3	0.027	0.017
	4	0.028	0.014
	5	0.029	0.016
	6	0.018	0.014
	7	0.020	0.018
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.025	0.016
标准偏差 S_i (ng/L)		0.004	0.002
检出限(ng/L)		0.02	0.01
测定下限(ng/L)		0.08	0.04

附表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：深圳市环境监测中心站

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.033	0.016
	2	0.035	0.021
	3	0.029	0.024
	4	0.035	0.018
	5	0.031	0.018
	6	0.030	0.017
	7	0.039	0.016
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.033	0.019
标准偏差 S_i (ng/L)		0.003	0.003
检出限 (ng/L)		0.01	0.01
测定下限 (ng/L)		0.04	0.04

附表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省环境监测中心

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.030	0.022
	2	0.032	0.022
	3	0.034	0.025
	4	0.036	0.021
	5	0.031	0.022
	6	0.030	0.022
	7	0.032	0.024
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.032	0.023
标准偏差 S_i (ng/L)		0.002	0.001
检出限 (ng/L)		0.01	0.01
测定下限 (ng/L)		0.04	0.02

附表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：四川省环境监测总站

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.034	0.021
	2	0.026	0.028
	3	0.031	0.025
	4	0.026	0.019
	5	0.027	0.017
	6	0.031	0.017
	7	0.026	0.017
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.029	0.021
标准偏差 S_i (ng/L)		0.003	0.004
检出限 (ng/L)		0.01	0.02
测定下限 (ng/L)		0.04	0.08

附表 1-2-7 方法检出限、测定下限测试数据总表

单位：ng/L

目标物	实验 室号	平行样							平均 值	标准偏 差	检出 限	测定 下限
		1	2	3	4	5	6	7				
甲 基 汞	1	0.031	0.025	0.038	0.040	0.032	0.040	0.029	0.034	0.006	0.02	0.08
	2	0.026	0.029	0.024	0.027	0.027	0.028	0.029	0.027	0.002	0.01	0.04
	3	0.026	0.028	0.027	0.028	0.029	0.018	0.020	0.025	0.004	0.02	0.08
	4	0.033	0.035	0.029	0.035	0.031	0.030	0.039	0.033	0.003	0.01	0.04
	5	0.030	0.032	0.034	0.036	0.031	0.030	0.032	0.032	0.002	0.01	0.04
	6	0.034	0.026	0.031	0.026	0.027	0.031	0.026	0.029	0.003	0.01	0.04
乙 基 汞	1	0.029	0.025	0.026	0.021	0.021	0.024	0.023	0.024	0.003	0.01	0.04
	2	0.031	0.012	0.019	0.016	0.021	0.021	0.017	0.020	0.006	0.02	0.08
	3	0.014	0.019	0.017	0.014	0.016	0.014	0.018	0.016	0.002	0.01	0.04
	4	0.016	0.021	0.024	0.018	0.018	0.017	0.016	0.019	0.003	0.01	0.04
	5	0.022	0.022	0.025	0.021	0.022	0.022	0.024	0.023	0.001	0.01	0.04
	6	0.021	0.028	0.025	0.019	0.017	0.017	0.017	0.021	0.004	0.02	0.08

1.3 方法精密度测试数据

六家实验室按照《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品分析6次，分别计算低（0.10 ng/L）、中（1.00 ng/L）、高（4.44 ng/L）三个不同浓度的平均值、标准偏差和相对标准偏差。原始测试数据见表1-3-1至表1-3-9。

附表 1-3-1 精密度测试数据表

验证单位：中国环境科学研究院

平行号		标准样品					
		浓度 1		浓度 2		浓度 3	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.086	0.078	0.848	0.791	3.54	3.15
	2	0.090	0.080	0.855	0.807	3.48	3.27
	3	0.089	0.079	0.873	0.836	3.53	3.40
	4	0.075	0.077	0.864	0.822	3.53	3.39
	5	0.087	0.077	0.879	0.826	3.54	3.44
	6	0.088	0.076	0.861	0.767	3.44	3.35
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.09	0.08	0.86	0.81	3.51	3.33
标准偏差 S_i (ng/L)		0.005	0.001	0.011	0.025	0.04	0.11
相对标准偏差 RSD_i		5.6%	1.3%	1.3%	3.1%	1.1%	3.3%

附表 1-3-2 精密度测试数据表

验证单位：江门市环境监测中心站

平行号		标准样品					
		浓度 1		浓度 2		浓度 3	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.104	0.075	0.986	0.840	4.32	3.66
	2	0.102	0.079	0.971	0.855	4.52	3.66
	3	0.108	0.081	0.977	0.842	4.62	3.82
	4	0.104	0.077	0.980	0.844	4.33	3.63
	5	0.097	0.085	1.00	0.835	4.59	3.74
	6	0.104	0.081	1.04	0.856	4.22	3.53
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.10	0.08	0.99	0.85	4.43	3.67

平行号	标准样品					
	浓度 1		浓度 2		浓度 3	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
标准偏差 S_i (ng/L)	0.004	0.004	0.025	0.008	0.167	0.100
相对标准偏差 RSD_i	4.0%	5.0%	2.5%	0.9%	3.8%	2.7%

附表 1-3-3 精密度测试数据表

验证单位：韶关市环境监测中心站

平行号	标准样品						
	浓度 1		浓度 2		浓度 3		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定结果 (ng/L)	1	0.102	0.075	1.12	0.844	5.17	3.88
	2	0.105	0.081	1.05	0.794	5.00	3.80
	3	0.096	0.076	1.07	0.889	5.13	3.86
	4	0.103	0.080	1.07	0.788	5.00	3.84
	5	0.101	0.087	1.03	0.782	5.16	3.92
	6	0.104	0.084	1.10	0.826	5.17	4.02
平均值 \bar{x}_i (ng/L)	0.10	0.08	1.07	0.82	5.10	3.89	
标准偏差 S_i (ng/L)	0.003	0.005	0.034	0.041	0.081	0.079	
相对标准偏差 RSD_i	3.0%	6.2%	3.2%	5.0%	1.6%	2.0%	

附表 1-3-4 精密度测试数据表

验证单位：深圳市环境监测中心站

平行号	标准样品						
	浓度 1		浓度 2		浓度 3		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定结果 (ng/L)	1	0.119	0.091	1.11	0.975	4.86	4.44
	2	0.119	0.104	1.15	1.03	4.75	4.37
	3	0.125	0.097	1.19	1.06	5.20	4.74
	4	0.123	0.098	1.15	1.01	4.67	4.16
	5	0.117	0.094	1.12	0.983	4.89	4.43

	6	0.125	0.084	1.18	0.985	5.01	4.61
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.12	0.10	1.15	1.01	4.90	4.46
标准偏差 S_i (ng/L)		0.003	0.007	0.030	0.033	0.189	0.199
相对标准偏差 RSD_i		2.5%	7.0%	2.6%	3.3%	3.9%	4.5%

附表 1-3-5 精密度测试数据表

验证单位：广东省市环境监测中心

平行号	标准样品						
		浓度 1		浓度 2		浓度 3	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.109	0.095	1.08	0.953	4.22	3.87
	2	0.109	0.091	1.09	0.958	4.49	3.87
	3	0.114	0.091	1.01	0.863	4.43	3.84
	4	0.114	0.095	0.978	0.862	4.35	3.83
	5	0.115	0.095	0.937	0.816	4.48	3.65
	6	0.115	0.092	0.999	0.828	4.57	3.96
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.11	0.09	1.02	0.88	4.42	3.84
标准偏差 S_i (ng/L)		0.003	0.002	0.061	0.061	0.122	0.102
相对标准偏差 RSD_i		2.7%	2.2%	6.0%	6.9%	2.8%	2.7%

附表 1-3-6 精密度测试数据表

验证单位：四川省环境监测总站

平行号	标准样品						
		浓度 1		浓度 2		浓度 3	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.097	0.142	0.858	0.852	3.70	3.76
	2	0.084	0.120	0.860	0.860	3.64	3.81
	3	0.096	0.110	0.874	0.867	3.74	3.83
	4	0.095	0.135	0.835	0.845	3.71	3.93
	5	0.096	0.118	0.861	0.881	3.67	3.79
	6	0.100	0.121	0.880	0.893	3.81	3.90

平行号	标准样品					
	浓度 1		浓度 2		浓度 3	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
平均值 \bar{x}_i (ng/L)	0.01	0.12	0.86	0.87	3.71	3.84
标准偏差 S_i (ng/L)	0.006	0.012	0.015	0.018	0.059	0.066
相对标准偏差 RSD_i	6.0%	10%	1.7%	2.1%	1.6%	1.7%

附表 1-3-7 低浓度标准溶液的精密度测试数据总表

目标物	实验 室号	平行样						平均值	标准 偏差	RSD %
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	0.086	0.09	0.089	0.075	0.087	0.088	0.09	0.005	5.6
	2	0.104	0.102	0.108	0.104	0.097	0.104	0.10	0.004	4.0
	3	0.102	0.105	0.096	0.103	0.101	0.104	0.10	0.003	3.0
	4	0.119	0.119	0.125	0.123	0.117	0.125	0.12	0.003	2.5
	5	0.109	0.109	0.114	0.114	0.115	0.115	0.11	0.003	2.7
	6	0.097	0.084	0.096	0.095	0.096	0.100	0.10	0.006	6.0
乙基汞	1	0.078	0.08	0.079	0.077	0.077	0.076	0.08	0.001	1.3
	2	0.075	0.079	0.081	0.077	0.085	0.081	0.08	0.004	5.0
	3	0.075	0.081	0.076	0.08	0.087	0.084	0.08	0.005	6.2
	4	0.091	0.104	0.097	0.098	0.094	0.084	0.10	0.007	7.0
	5	0.095	0.091	0.091	0.095	0.095	0.092	0.09	0.002	2.2
	6	0.142	0.12	0.11	0.135	0.118	0.121	0.12	0.012	10

附表 1-3-8 中浓度标准溶液的精密度测试数据总表

目标物	实验 室号	平行样						平均值	标准 偏差	RSD %
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	0.848	0.855	0.873	0.864	0.879	0.861	0.86	0.011	1.3
	2	0.986	0.971	0.977	0.98	1.004	1.038	0.99	0.025	2.5
	3	1.12	1.05	1.07	1.07	1.03	1.10	1.07	0.033	3.2
	4	1.11	1.15	1.18	1.15	1.12	1.18	1.15	0.032	2.8
	5	1.08	1.09	1.00	0.978	0.937	0.999	1.02	0.059	5.8
	6	0.858	0.86	0.874	0.835	0.861	0.880	0.86	0.016	1.9
乙基汞	1	0.791	0.807	0.836	0.822	0.826	0.767	0.81	0.026	3.2
	2	0.84	0.855	0.842	0.844	0.835	0.856	0.85	0.008	0.9
	3	0.844	0.794	0.889	0.788	0.782	0.826	0.82	0.041	5.0

	4	0.975	1.03	1.06	1.01	0.983	0.985	1.01	0.033	3.3
	5	0.953	0.958	0.863	0.862	0.816	0.828	0.88	0.061	6.9
	6	0.852	0.86	0.867	0.845	0.881	0.893	0.87	0.018	2.1

附表 1-3-9 高浓度标准溶液的精密度测试数据总表

目标物	实验 室号	平行样						平均值	标准 偏差	RSD %
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	3.54	3.48	3.53	3.53	3.54	3.44	3.51	0.041	1.2
	2	4.32	4.52	4.62	4.33	4.59	4.21	4.43	0.167	3.8
	3	5.16	4.99	5.13	5.00	5.16	5.17	5.10	0.081	1.6
	4	4.86	4.75	5.20	4.67	4.89	5.01	4.90	0.189	3.9
	5	4.22	4.49	4.43	4.35	4.48	4.57	4.42	0.122	2.8
	6	3.70	3.64	3.74	3.71	3.67	3.81	3.71	0.059	1.6
乙基汞	1	3.14	3.27	3.40	3.39	3.44	3.35	3.33	0.108	3.2
	2	3.66	3.66	3.82	3.62	3.74	3.53	3.67	0.100	2.7
	3	3.88	3.79	3.86	3.84	3.92	4.02	3.89	0.079	2.0
	4	4.44	4.37	4.73	4.16	4.43	4.61	4.46	0.199	4.5
	5	3.87	3.87	3.84	3.83	3.65	3.96	3.84	0.102	2.7
	6	3.76	3.81	3.82	3.93	3.79	3.90	3.84	0.066	1.7

1.4 方法准确度测试数据

六家实验室按照《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品平行分析6次，分别计算每个样品的平均值和加标回收率。原始测试数据见表1-4-1至表1-4-18。

附表 1-4-1 准确度测试数据表

验证单位：中国环境科学研究院

平行号	实际样品												
	样品 1				样品 2				样品 3				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定 结果 (ng/L)	1	0.109	ND	0.209	0.066	0.109	ND	0.843	0.657	0.123	ND	0.197	0.077
	2	0.107	ND	0.160	0.060	0.107	ND	0.848	0.653	0.098	ND	0.202	0.078
	3	0.114	ND	0.175	0.062	0.114	ND	0.861	0.653	0.097	ND	0.198	0.077

	4	0.118	ND	0.211	0.062	0.118	ND	0.889	0.680	0.108	ND	0.192	0.073
	5	0.134	ND	0.210	0.065	0.134	ND	0.903	0.688	0.105	ND	0.200	0.074
	6	0.120	ND	0.210	0.060	0.120	ND	0.862	0.660	0.110	ND	0.226	0.075
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.117	ND	0.196	0.063	0.117	ND	0.868	0.665	0.107	ND	0.203	0.076
加标量 μ (ng/L)				0.09	0.09			0.90	0.90			0.10	0.10
加标回收 率 P_i				88.6%	70.2%			84.5%	74.9%			95.7%	76.0%
注：ND 表示未检出													

附表 1-4-2 准确度测试数据表

验证单位：中国环境科学研究院

平行号	实际样品												
	样品 4				样品 5				样品 6				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定 结果 (ng/L)	1	0.123	ND	0.989	0.771	0.055	ND	0.142	0.071	0.055	ND	0.750	0.644
	2	0.098	ND	0.972	0.758	0.069	ND	0.148	0.069	0.069	ND	0.800	0.646
	3	0.097	ND	0.977	0.734	0.036	ND	0.129	0.070	0.036	ND	0.860	0.672
	4	0.108	ND	0.979	0.741	0.039	ND	0.161	0.066	0.039	ND	0.820	0.664
	5	0.105	ND	1.01	0.800	0.058	ND	0.163	0.068	0.058	ND	0.770	0.655
	6	0.110	ND	0.983	0.773	0.069	ND	0.163	0.070	0.069	ND	0.780	0.646
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.107	ND	0.985	0.763	0.054	ND	0.151	0.069	0.054	ND	0.797	0.654
加标量 μ (ng/L)				1.00	1.00			0.09	0.09			0.90	0.90
加标回收 率 P_i				87.8%	76.3%			109%	77.5%			83.5%	73.6%
注：ND表示未检出													

附表 1-4-3 准确度测试数据表

验证单位：江门市环境监测中心站

平行号	实际样品
-----	------

		样品 1				样品 2				样品 3			
		样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.033	ND	0.177	0.079	0.033	ND	1.21	0.846	0.474	ND	0.698	0.183
	2	0.036	ND	0.150	0.083	0.036	ND	1.18	0.845	0.472	ND	0.686	0.173
	3	0.037	ND	0.148	0.079	0.037	ND	1.07	0.738	0.447	ND	0.706	0.175
	4	0.039	ND	0.138	0.077	0.039	ND	1.15	0.814	0.459	ND	0.710	0.186
	5	0.046	ND	0.141	0.073	0.046	ND	1.17	0.821	0.436	ND	0.687	0.178
	6	0.047	ND	0.143	0.081	0.047	ND	1.14	0.800	0.468	ND	0.687	0.174
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.040	ND	0.150	0.079	0.040	ND	1.15	0.811	0.459	ND	0.696	0.178
加标量 μ (ng/L)				0.10	0.10			1.00	1.00			0.22	0.22
加标回收率 P_i				110%	79%			111%	81.1%			106%	81.0%

注：N.D.表示未检出

附表 1-4-4 准确度测试数据表

验证单位：江门市环境监测中心站

平行号	实际样品												
	样品 4				样品 5				样品 6				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定结果 (ng/L)	1	0.474	ND	1.56	0.767	0.075	ND	0.159	0.086	0.075	ND	0.960	0.710
	2	0.472	ND	1.60	0.803	0.074	ND	0.166	0.067	0.074	ND	0.923	0.714
	3	0.447	ND	1.56	0.839	0.085	ND	0.168	0.066	0.085	ND	0.903	0.690
	4	0.459	ND	1.59	0.815	0.072	ND	0.170	0.074	0.072	ND	0.930	0.707
	5	0.436	ND	1.60	0.830	0.074	ND	0.163	0.068	0.074	ND	0.922	0.710
	6	0.468	ND	1.58	0.842	0.075	ND	0.162	0.066	0.075	ND	0.915	0.743
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.459	ND	1.58	0.816	0.076	ND	0.165	0.071	0.076	ND	0.926	0.712
加标量 μ (ng/L)				1.00	1.00			0.10	0.10			1.00	1.00
加标回收				112%	81.6%			88.8%	71.0%			85.0%	71.2%

率 P_i													
注：ND表示未检出													

附表 1-4-5 准确度测试数据表

验证单位：韶关市环境监测中心站

平行号	实际样品												
	样品 1				样品 2				样品 3				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定结果 (ng/L)	1	0.161	ND	0.265	0.086	0.161	ND	1.26	0.849	0.082	ND	0.185	0.079
	2	0.173	ND	0.283	0.095	0.173	ND	1.15	0.865	0.080	ND	0.171	0.085
	3	0.176	ND	0.288	0.081	0.176	ND	1.17	0.869	0.085	ND	0.179	0.091
	4	0.172	ND	0.286	0.088	0.172	ND	1.18	0.827	0.077	ND	0.184	0.079
	5	0.176	ND	0.259	0.086	0.176	ND	1.17	0.820	0.085	ND	0.185	0.078
	6	0.161	ND	0.260	0.078	0.161	ND	1.24	0.860	0.088	ND	0.181	0.079
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.170	ND	0.274	0.086	0.170	ND	1.19	0.848	0.083	ND	0.181	0.082
加标量 μ (ng/L)				0.10	0.10			1.00	1.00			0.10	0.10
加标回收率 P_i				104%	86.0%			103%	84.8%			98.0%	82.0%
注：ND表示未检出													

附表 1-4-6 准确度测试数据表

验证单位：韶关市环境监测中心站

平行号	实际样品												
	样品 4				样品 5				样品 6				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定结果	1	0.082	ND	0.945	0.844	0.252	ND	0.476	0.158	0.252	ND	1.31	0.733
	2	0.080	ND	0.968	0.865	0.248	ND	0.483	0.169	0.248	ND	1.30	0.839

(ng/L)	3	0.085	ND	1.06	0.798	0.263	ND	0.459	0.153	0.263	ND	1.31	0.756
	4	0.077	ND	0.982	0.835	0.271	ND	0.500	0.164	0.271	ND	1.31	0.782
	5	0.085	ND	0.894	0.859	0.248	ND	0.498	0.167	0.248	ND	1.25	0.733
	6	0.088	ND	1.13	0.804	0.256	ND	0.461	0.160	0.256	ND	1.30	0.762
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.083	ND	0.997	0.834	0.256	ND	0.480	0.162	0.256	ND	1.30	0.768
加标量 μ (ng/L)				1.00	1.00			0.22	0.22			1.00	1.00
加标回收率 P_i				91.4%	83.4%			101%	73.0%			104%	76.8%
注：ND表示未检出													

附表 1-4-7 准确度测试数据表

验证单位：深圳市环境监测中心站

平行号	实际样品												
	样品 1				样品 2				样品 3				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定 结果 (ng/L)	1	0.086	ND	0.141	0.085	0.086	ND	1.10	0.861	0.093	ND	0.168	0.095
	2	0.073	ND	0.134	0.078	0.073	ND	1.21	0.881	0.096	ND	0.163	0.088
	3	0.070	ND	0.165	0.085	0.070	ND	1.21	0.847	0.088	ND	0.185	0.090
	4	0.078	ND	0.162	0.085	0.078	ND	1.21	0.792	0.075	ND	0.202	0.088
	5	0.075	ND	0.189	0.091	0.075	ND	1.25	0.791	0.106	ND	0.171	0.091
	6	0.080	ND	0.121	0.079	0.080	ND	1.08	0.859	0.103	ND	0.162	0.082
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.077	ND	0.152	0.084	0.077	ND	1.17	0.839	0.094	ND	0.175	0.089
加标量 μ (ng/L)				0.10	0.10			1.00	1.00			0.10	0.10
加标回收率 P_i				75.0%	83.8%			110%	83.9%			81.7%	89.0%
注：ND表示未检出													

附表 1-4-8 准确度测试数据表

验证单位：深圳市环境监测中心站

平行号		实际样品											
		样品 4				样品 5				样品 6			
		样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.093	ND	0.947	0.888	0.255	ND	0.370	0.076	0.255	ND	1.40	0.853
	2	0.096	ND	1.14	0.904	0.264	ND	0.352	0.078	0.264	ND	1.34	0.732
	3	0.088	ND	0.867	0.922	0.259	ND	0.329	0.073	0.259	ND	1.34	0.772
	4	0.075	ND	0.995	0.902	0.250	ND	0.404	0.076	0.250	ND	1.43	0.829
	5	0.106	ND	1.21	0.819	0.266	ND	0.379	0.076	0.266	ND	1.31	0.774
	6	0.103	ND	1.10	0.836	0.254	ND	0.386	0.077	0.254	ND	1.36	0.787
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.094	ND	1.04	0.879	0.258	ND	0.370	0.076	0.258	ND	1.37	0.791
加标量 μ (ng/L)				1.00	1.00			0.10	0.10			1.00	1.00
加标回收率 P_i				95.0%	87.9%			112%	76.0%			111%	79.1%

注：N.D.表示未检出

附表 1-4-9 准确度测试数据表

验证单位：广东省环境监测中心

平行号		实际样品											
		样品 1				样品 2				样品 3			
		样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.109	ND	0.199	0.084	0.109	ND	1.15	0.906	0.099	ND	0.199	0.085
	2	0.110	ND	0.198	0.088	0.110	ND	1.11	0.861	0.099	ND	0.187	0.090
	3	0.098	ND	0.197	0.087	0.098	ND	1.14	0.848	0.103	ND	0.182	0.081
	4	0.103	ND	0.199	0.086	0.103	ND	1.14	0.893	0.100	ND	0.191	0.084
	5	0.101	ND	0.203	0.091	0.101	ND	1.11	0.896	0.093	ND	0.205	0.091
	6	0.105	ND	0.209	0.090	0.105	ND	1.13	0.851	0.097	ND	0.184	0.086
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.104	ND	0.201	0.088	0.104	ND	1.13	0.876	0.098	ND	0.191	0.086
加标量 μ				0.10	0.10			1.00	1.00			0.10	0.10

(ng/L)												
加标回收率 P_i			96.5%	88.0%			103%	87.6%			92.8%	86.0%
注：ND表示未检出												

附表 1-4-10 准确度测试数据表

验证单位：广东省环境监测中心

平行号	实际样品												
	样品 4				样品 5				样品 6				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞											
测定结果 (ng/L)	1	0.099	ND	1.09	0.819	0.088	ND	0.289	0.173	0.088	ND	1.08	0.797
	2	0.099	ND	1.10	0.824	0.084	ND	0.300	0.177	0.084	ND	1.09	0.805
	3	0.103	ND	1.10	0.815	0.086	ND	0.309	0.174	0.086	ND	1.05	0.763
	4	0.100	ND	1.12	0.817	0.082	ND	0.303	0.176	0.082	ND	1.06	0.804
	5	0.093	ND	1.08	0.793	0.087	ND	0.296	0.172	0.087	ND	1.02	0.768
	6	0.097	ND	1.09	0.790	0.081	ND	0.292	0.176	0.081	ND	1.07	0.792
平均值 \bar{x}_i (ng/L)	0.098	ND	1.10	0.810	0.085	ND	0.298	0.175	0.085	ND	1.06	0.788	
加标量 μ (ng/L)			1.00	1.00			0.22	0.22			1.00	1.00	
加标回收率 P_i			99.8%	81.0%			96.2%	78.7%			97.6%	78.8%	
注：ND表示未检出													

附表 1-4-11 准确度测试数据表

验证单位：四川省环境监测总站

平行号	实际样品												
	样品 1				样品 2				样品 3				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定	1	0.087	ND	0.199	0.074	0.087	ND	1.03	0.943	0.223	ND	0.305	0.093

结果 (ng/L)	2	0.086	ND	0.198	0.082	0.086	ND	1.03	0.924	0.225	ND	0.320	0.091
	3	0.126	ND	0.167	0.103	0.126	ND	1.01	0.891	0.221	ND	0.325	0.087
	4	0.092	ND	0.228	0.110	0.092	ND	0.927	0.883	0.231	ND	0.319	0.091
	5	0.083	ND	0.219	0.095	0.083	ND	0.936	0.913	0.238	ND	0.337	0.093
	6	0.084	ND	0.164	0.086	0.084	ND	0.928	0.897	0.232	ND	0.310	0.088
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.093	ND	0.196	0.092	0.093	ND	0.976	0.908	0.228	ND	0.319	0.090
加标量 μ (ng/L)				0.10	0.10			1.00	1.00			0.10	0.10
加标回收 率 P_i				103%	91.7%			88.3%	90.9%			91.0%	90.4%
注：ND表示未检出													

附表 1-4-12 准确度测试数据表

验证单位：四川省环境监测总站

平行号	实际样品												
	样品 4				样品 5				样品 6				
	样品		加标样品		样品		加标样品		样品		加标样品		
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	
测定 结果 (ng/L)	1	0.223	ND	1.11	0.971	0.055	ND	0.137	0.076	0.055	ND	0.929	0.896
	2	0.225	ND	1.09	0.950	0.054	ND	0.147	0.079	0.054	ND	0.912	0.888
	3	0.221	ND	1.08	0.921	0.054	ND	0.154	0.073	0.054	ND	0.943	0.920
	4	0.231	ND	1.07	0.941	0.054	ND	0.162	0.077	0.054	ND	1.04	0.922
	5	0.238	ND	1.10	0.938	0.055	ND	0.148	0.068	0.055	ND	0.906	0.875
	6	0.232	ND	1.12	0.922	0.053	ND	0.159	0.076	0.053	ND	0.939	0.899
平均值 — \bar{x}_i (ng/L)		0.228	ND	1.09	0.941	0.054	ND	0.151	0.075	0.054	ND	0.845	0.900
加标量 μ (ng/L)				1.00	1.00			0.10	0.10			1.00	1.00
加标回收 率 P_i				86.5%	94.1%			97.0%	75.0%			94.5%	90.0%
注：ND表示未检出													

附表 1-4-13 污水加标低浓度标样测定准确度的原始数据总表

目标物	实验室号	样品	平行样/ng/L						平均值 /ng/L	加标量 /ng/L	回收率%
			1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	原样品	0.109	0.107	0.114	0.118	0.134	0.120	0.117	0.09	88.8
		加标样	0.209	0.160	0.175	0.211	0.210	0.210	0.196		
	2	原样品	0.033	0.036	0.037	0.039	0.046	0.047	0.040	0.10	110
		加标样	0.177	0.150	0.148	0.138	0.141	0.143	0.150		
	3	原样品	0.161	0.173	0.176	0.172	0.176	0.161	0.170	0.10	104
		加标样	0.265	0.283	0.288	0.286	0.259	0.260	0.274		
	4	原样品	0.086	0.073	0.070	0.078	0.075	0.08	0.077	0.10	75.2
		加标样	0.141	0.134	0.165	0.162	0.189	0.121	0.152		
	5	原样品	0.109	0.110	0.098	0.103	0.101	0.105	0.104	0.10	97.0
		加标样	0.199	0.198	0.197	0.199	0.203	0.209	0.201		
	6	原样品	0.087	0.086	0.126	0.092	0.08	0.084	0.093	0.10	103
		加标样	0.199	0.198	0.167	0.228	0.219	0.164	0.196		
乙基汞	1	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.09	70.8
		加标样	0.066	0.06	0.062	0.062	0.065	0.06	0.063		
	2	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	79.0
		加标样	0.079	0.082	0.079	0.077	0.073	0.081	0.079		
	3	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	86.0
		加标样	0.086	0.095	0.081	0.088	0.086	0.078	0.086		
	4	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	83.8
		加标样	0.085	0.078	0.085	0.085	0.091	0.079	0.084		
	5	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	88.0
		加标样	0.084	0.088	0.087	0.086	0.091	0.09	0.088		
	6	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	91.7
		加标样	0.074	0.082	0.103	0.11	0.095	0.086	0.092		

注：ND 表示未检出

附表 1-4-14 污水加标高浓度标样测定准确度的原始数据总表

目标物	实验室号	样品	平行样/ng/L						平均值 /ng/L	加标量 /ng/L	回收率%
			1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	原样品	0.109	0.107	0.114	0.118	0.134	0.12	0.117	0.90	84.5
		加标样	0.843	0.848	0.861	0.889	0.903	0.862	0.868		
	2	原样品	0.033	0.036	0.037	0.039	0.046	0.047	0.04	1.00	111
		加标样	1.21	1.18	1.07	1.15	1.17	1.14	1.15		
	3	原样品	0.161	0.173	0.176	0.172	0.176	0.161	0.17	1.00	103
		加标样	1.26	1.15	1.17	1.18	1.17	1.23	1.19		

	4	原样品	0.086	0.073	0.07	0.078	0.075	0.08	0.077	1.00	110
		加标样	1.1	1.21	1.21	1.21	1.25	1.07	1.17		
	5	原样品	0.109	0.11	0.098	0.103	0.101	0.105	0.104	1.00	103
		加标样	1.15	1.11	1.14	1.14	1.11	1.13	1.13		
	6	原样品	0.087	0.086	0.126	0.092	0.08	0.084	0.093	1.00	88.3
		加标样	1.03	1.02	1.01	0.927	0.936	0.928	0.976		
乙基汞	1	原样品	ND	0.90	74.9						
		加标样	0.657	0.653	0.653	0.68	0.688	0.66	0.665		
	2	原样品	ND	1.00	81.1						
		加标样	0.846	0.845	0.738	0.814	0.821	0.8	0.811		
	3	原样品	ND	1.00	84.8						
		加标样	0.849	0.865	0.869	0.827	0.82	0.86	0.848		
	4	原样品	ND	1.00	83.9						
		加标样	0.861	0.881	0.847	0.792	0.791	0.859	0.839		
	5	原样品	ND	1.00	87.6						
		加标样	0.906	0.861	0.848	0.893	0.896	0.851	0.876		
	6	原样品	ND	1.00	90.9						
		加标样	0.943	0.924	0.891	0.883	0.913	0.897	0.908		
注：ND 表示未检出											

附表 1-4-15 地表水加标低浓度标样测定准确度的原始数据总表

目标物	实验室号	样品	平行样/ng/L						平均值 /ng/L	加标量 /ng/L	回收率%
			1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	原样品	0.123	0.123	0.097	0.108	0.105	0.11	0.107	0.10	95.7
		加标样	0.197	0.202	0.198	0.192	0.2	0.226	0.202		
	2	原样品	0.474	0.474	0.447	0.459	0.436	0.468	0.459	0.22	106
		加标样	0.698	0.686	0.706	0.710	0.687	0.687	0.700		
	3	原样品	0.082	0.082	0.085	0.077	0.085	0.088	0.083	0.10	98.0
		加标样	0.185	0.171	0.179	0.184	0.185	0.181	0.181		
	4	原样品	0.093	0.093	0.088	0.075	0.106	0.103	0.094	0.10	81.7
		加标样	0.168	0.163	0.185	0.202	0.171	0.162	0.175		
	5	原样品	0.099	0.099	0.103	0.100	0.093	0.097	0.098	0.10	92.8
		加标样	0.199	0.187	0.182	0.191	0.205	0.184	0.191		
	6	原样品	0.223	0.223	0.221	0.231	0.24	0.232	0.228	0.10	91.0
		加标样	0.305	0.32	0.325	0.319	0.337	0.31	0.319		
乙基汞	1	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.22	76.0
		加标样	0.077	0.078	0.077	0.073	0.074	0.075	0.076		
	2	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	81.0

		加标样	0.183	0.173	0.175	0.186	0.178	0.174	0.178		
	3	原样品	ND	0.10	82.0						
		加标样	0.079	0.085	0.091	0.079	0.078	0.079	0.082		
	4	原样品	ND	0.10	89.0						
		加标样	0.095	0.088	0.09	0.088	0.091	0.082	0.089		
	5	原样品	ND	0.10	86.0						
		加标样	0.085	0.09	0.081	0.084	0.091	0.086	0.086		
	6	原样品	ND	0.10	90.4						
		加标样	0.093	0.091	0.087	0.091	0.093	0.088	0.09		
注：ND 表示未检出											

附表 1-4-16 地表水加标高浓度标样测定准确度的原始数据总表

目标物	实验室号	样品	平行样/ng/L						平均值 /ng/L	加标量 /ng/L	回收率%
			1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	原样品	0.123	0.123	0.097	0.108	0.105	0.11	0.107	1.00	87.8
		加标样	0.989	0.972	0.977	0.979	1.01	0.983	0.985		
	2	原样品	0.474	0.474	0.447	0.459	0.436	0.468	0.459	1.00	112
		加标样	1.56	1.6	1.56	1.59	1.6	1.58	1.46		
	3	原样品	0.082	0.082	0.085	0.077	0.085	0.088	0.083	1.00	91.4
		加标样	0.945	0.968	1.06	0.982	0.894	1.13	0.997		
	4	原样品	0.093	0.093	0.088	0.075	0.106	0.103	0.094	1.00	95
		加标样	0.947	1.14	0.867	0.995	1.21	1.1	1.04		
	5	原样品	0.099	0.099	0.103	0.1	0.093	0.097	0.098	1.00	99.8
		加标样	1.09	1.1	1.1	1.12	1.08	1.09	1.1		
	6	原样品	0.223	0.223	0.221	0.231	0.24	0.232	0.228	1.00	86.5
		加标样	1.1	1.09	1.08	1.07	1.09	0.124	1.09		
乙基汞	1	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.00	76.3
		加标样	0.771	0.758	0.734	0.741	0.8	0.773	0.763		
	2	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.00	81.6
		加标样	0.767	0.803	0.839	0.815	0.83	0.842	0.816		
	3	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.00	83.4
		加标样	0.844	0.865	0.798	0.835	0.859	0.804	0.834		
	4	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.00	87.9
		加标样	0.888	0.904	0.922	0.902	0.819	0.836	0.879		
	5	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.00	81.0
		加标样	0.819	0.824	0.815	0.817	0.793	0.790	0.810		

	6	原样品	ND	1.00	94.1						
		加标样	0.971	0.950	0.921	0.941	0.938	0.922	0.941		
注：ND 表示未检出											

附表 1-4-17 工业废水加标低浓度标样测定准确度的原始数据总表

目标物	实验室号	样品	平行样/ng/L						平均值 /ng/L	加标量 /ng/L	回收率%
			1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	原样品	0.055	0.069	0.036	0.039	0.058	0.069	0.054	0.09	109
		加标样	0.142	0.148	0.129	0.161	0.163	0.163	0.151		
	2	原样品	0.075	0.074	0.085	0.072	0.074	0.075	0.076	0.10	88.8
		加标样	0.159	0.166	0.168	0.17	0.163	0.162	0.165		
	3	原样品	0.252	0.248	0.263	0.271	0.248	0.256	0.256	0.22	101
		加标样	0.476	0.483	0.459	0.5	0.498	0.461	0.479		
	4	原样品	0.255	0.264	0.259	0.25	0.266	0.254	0.258	0.10	112
		加标样	0.37	0.352	0.329	0.404	0.379	0.386	0.37		
	5	原样品	0.088	0.084	0.086	0.082	0.087	0.081	0.085	0.22	96.2
		加标样	0.289	0.3	0.309	0.303	0.296	0.292	0.298		
	6	原样品	0.055	0.054	0.054	0.054	0.06	0.053	0.054	0.10	97.0
		加标样	0.137	0.147	0.154	0.162	0.148	0.159	0.151		
乙基汞	1	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.09	77.5
		加标样	0.071	0.069	0.07	0.066	0.068	0.07	0.069		
	2	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	71.0
		加标样	0.086	0.067	0.066	0.074	0.068	0.066	0.071		
	3	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.22	72.9
		加标样	0.158	0.169	0.153	0.164	0.167	0.16	0.162		
	4	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	76.0
		加标样	0.076	0.078	0.073	0.076	0.076	0.077	0.076		
	5	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.22	78.7
		加标样	0.173	0.177	0.174	0.176	0.172	0.176	0.175		
	6	原样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	75.0
		加标样	0.076	0.079	0.073	0.077	0.068	0.076	0.075		
注：ND 表示未检出											

附表 1-4-18 工业废水加标高浓度标样测定准确度的原始数据总表

目标物	实验室号	样品	平行样/ng/L						平均值	加标量 /ng/L	回收率%
			1	2	3	4	5	6			

										/ng/L		
甲基汞	1	原样品	0.055	0.069	0.036	0.039	0.058	0.069	0.054	0.90	83.5	
		加标样	0.750	0.800	0.860	0.820	0.770	0.780	0.797			
	2	原样品	0.075	0.074	0.085	0.072	0.074	0.075	0.076	1.00	84.9	
		加标样	0.960	0.923	0.903	0.930	0.922	0.915	0.925			
	3	原样品	0.252	0.248	0.263	0.271	0.248	0.256	0.256	1.00	104	
		加标样	1.31	1.3	1.3	1.31	1.25	1.3	1.3			
	4	原样品	0.255	0.264	0.259	0.250	0.266	0.254	0.258	1.00	111	
		加标样	1.4	1.34	1.34	1.43	1.31	1.36	1.37			
	5	原样品	0.088	0.084	0.086	0.082	0.087	0.081	0.085	1.00	97.6	
		加标样	1.08	1.09	1.05	1.05	1.02	1.07	1.06			
	6	原样品	0.055	0.054	0.054	0.054	0.06	0.053	0.054	1.00	94.5	
		加标样	0.929	0.912	0.943	1.04	0.906	0.939	0.945			
乙基汞	1	原样品	ND	0.90	73.6							
		加标样	0.644	0.646	0.672	0.664	0.655	0.646	0.654			
	2	原样品	ND	1.00	71.2							
		加标样	0.71	0.714	0.69	0.707	0.71	0.743	0.712			
	3	原样品	ND	1.00	76.8							
		加标样	0.733	0.839	0.756	0.782	0.733	0.762	0.768			
	4	原样品	ND	1.00	79.1							
		加标样	0.853	0.732	0.772	0.829	0.774	0.787	0.791			
	5	原样品	ND	1.00	78.8							
		加标样	0.797	0.805	0.763	0.804	0.768	0.792	0.788			
	6	原样品	ND	1.00	90.0							
		加标样	0.896	0.888	0.92	0.922	0.875	0.899	0.9			
注：ND 表示未检出												

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表2-1-1、附表2-1-2为6家实验室方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析，其结果如下：

附表 2-1-1 检出限测试数据汇总表 1

实验室号	检出限/ng/L		测定下限/ng/L	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
1	0.02	0.01	0.08	0.04
2	0.01	0.02	0.04	0.08

3	0.02	0.01	0.08	0.04
4	0.01	0.01	0.04	0.04
5	0.01	0.01	0.04	0.04
6	0.01	0.02	0.04	0.08

附表 2-1-2 检出限测试数据汇总表 2

化合物名称	方法检出限/ng/L		测定下限/ng/L	
	方法检出限范围	方法检出限	检测下限范围	测定下限
甲基汞	0.01~0.02	0.02	0.04~0.08	0.08
乙基汞	0.01~0.02	0.02	0.04~0.08	0.08

2.2 方法精密度汇总

附表2-2-1至附表2-2-3为6家实验室方法精密度方法验证数据汇总情况，其结果如下：

附表 2-2-1 方法精密度测试数据汇总表 1

实验室号	浓度 1						浓度 2					
	甲基汞			乙基汞			甲基汞			乙基汞		
	\bar{x}	S	RSD									
1	0.09	0.005	5.6%	0.08	0.001	1.3%	0.86	0.011	1.3%	0.81	0.025	3.1%
2	0.10	0.004	4.0%	0.08	0.003	5.0%	0.99	0.025	2.5%	0.85	0.008	0.9%
3	0.10	0.003	3.0%	0.08	0.005	6.2%	1.07	0.034	3.2%	0.82	0.041	5.0%
4	0.12	0.004	2.5%	0.10	0.007	7.0%	1.15	0.03	2.6%	1.01	0.033	3.3%
5	0.11	0.003	2.7%	0.09	0.002	2.2%	1.02	0.061	6.0%	0.88	0.061	6.9%
6	0.10	0.006	6.0%	0.12	0.012	10%	0.86	0.061	1.7%	0.87	0.061	2.1%
\bar{x}	0.10			0.09			0.99			0.87		
S'	0.010			0.016			0.114			0.073		
RSD'	10%			18%			12%			8.3%		
重复性限 r	0.01			0.02			0.09			0.10		
再现性限 R	0.03			0.05			0.33			0.22		

附表 2-2-2 方法精密度测试数据汇总表 2

实验室号	浓度 3					
	甲基汞			乙基汞		
	\bar{x}	S	RSD	\bar{x}	S	RSD
1	3.51	0.041	1.1%	3.33	0.108	3.3%
2	4.43	0.167	3.8%	3.67	0.100	2.7%
3	5.10	0.081	1.6%	3.89	0.079	2.0%
4	4.90	0.190	3.9%	4.46	0.199	4.5%
5	4.42	0.122	2.8%	3.84	0.102	2.7%
6	3.71	0.122	1.6%	3.84	0.102	1.7%
\bar{x}	4.35			3.84		
S'	0.631			0.368		
RSD'	15%			9.6%		
重复性限 r	0.34			0.33		
再现性限 R	1.8			1.1		

附表 2-2-3 方法精密度测试数据汇总表 3

化合物名称	浓度 (ng/L)	实验室内标准偏差范围 (%)	实验室间标准偏差 (%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
甲基汞	0.10	2.5~6.0	10	0.01	0.03
	1.00	1.3~6.0	12	0.09	0.33
	4.44	1.1~3.9	15	0.34	1.8
乙基汞	0.10	1.3~10	18	0.02	0.05
	1.00	0.9~6.9	8.3	0.10	0.22
	4.44	1.7~4.5	9.6	0.33	1.1

2.3 方法准确度汇总

附表2-3-1和附表2-3-2为6家实验室方法准确度汇总情况表，具体如下：

附表 2-3-1 方法准确度测试数据汇总表 1

实验室号	污水 1		污水 2		地表水 1		地表水 2		工业废水 1		工业废水 2	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
1	88.6%	70.2%	84.5%	74.9%	95.7%	76.0%	87.8%	76.3%	109%	77.5%	83.5%	73.6%
2	110%	79.0%	111%	81.1%	106%	81.0%	112%	81.6%	88.8%	71.0%	85.0%	71.2%
3	104%	86.0%	103%	84.8%	98.0%	82.0%	91.4%	83.4%	101%	72.9%	104%	76.8%

4	75.0%	83.8%	110%	83.9%	81.7%	89.0%	95.0%	87.9%	112%	76.0%	111%	79.1%
5	96.5%	88.0%	103%	87.6%	93.0%	86.0%	99.8%	81.0%	96.2%	78.7%	97.6%	78.8%
6	103%	91.7%	88.3%	90.9%	90.9%	90.4%	86.5%	94.1%	97.0%	75.0%	94.5%	90.0%
\bar{p}	96.2%	83.1%	100%	83.9%	94.4%	84.0%	95.4%	84.1%	101%	75.2%	95.9%	78.3%
S_p	12.7%	7.62%	11.1%	5.52%	8.35%	5.51%	9.47%	6.19%	8.63%	2.87%	10.7%	6.52%

附表 2-3-2 方法准确度测试数据汇总表 2

化合物名称	基质	加标浓度 ng/L	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	S_p (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
甲基汞	地表水	0.10~0.22	81.7~106	94.4	8.35	94.4±16.7
		1.00	87.8~112	95.4	9.47	95.2±18.9
	生活污水	0.09~0.10	75.0~110	96.2	12.7	96.2±25.4
		0.90~1.00	84.5~111	100	11.1	100±22.2
	工业废水	0.09~0.10	88.8~112	101	8.63	101±17.2
		0.90~1.00	83.5~111	95.9	10.7	95.9±21.4
乙基汞	地表水	0.10~0.22	76.0~90.4	84.0	5.51	84.0±11.0
		1.00	76.3~94.1	84.1	6.19	84.1±12.4
	生活污水	0.09~0.10	70.2~91.8	83.1	7.62	83.1±15.2
		0.90~1.00	74.9~90.9	83.9	5.52	83.9±11.0
	工业废水	0.09~0.10	71.0~78.7	75.2	2.87	75.2±5.74
		0.90~1.00	71.2~90.0	78.3	6.52	78.3±13.0

3 方法验证结论

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 6家实验室验证结果表明，甲基汞的方法检出限为0.02 ng/L，测定下限为0.08 ng/L；乙基汞的方法检出限范围为0.02 ng/L，测定下限为0.08 ng/L。对加标浓度为0.10 ng/L、1.00 ng/L和4.44 ng/L三个不同浓度梯度的空白加标样品进行加标测定，该方法具有较好的重复性和再现性，实验室间甲基汞重复性限为：0.01~0.34 ng/L；乙基汞重复性限为0.02~0.33 ng/L，实验室间甲基汞再现性限为：0.03~1.8 ng/L，乙基汞再现性限为 0.05~1.1 ng/L；对加标浓度范围为0.09 ng/L~1.00 ng/L的不同基质水样进行测定，其甲基汞加标回收率最终值为94.4% ± 16.7%~101% ± 17.2%，乙基汞加标回收率最终值为75.2% ± 5.74%~84.1% ± 12.4%。

(3) 从方法验证结果可以看出，该方法甲基汞和乙基汞检出限分别为0.02 ng/L和0.02

ng/L，远低于我国水环境质量相关评价标准（1 ng/L），也低于我国目前相关排放标准中的相关排放限值（甲基汞以10 ng/L计，乙基汞以20 ng/L计），所以本方法检出限满足现在及以后环保标准的要求，方法的各项特性指标能达到预期要求。