

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1269—2022

土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

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

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-12-12 发布

2023-06-15 实施

生态环境部 发布

目 次

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



前 言

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

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

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心。

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

本标准生态环境部 2022 年 12 月 12 日批准。

本标准自 2023 年 6 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定

吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

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

1 适用范围

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

本标准适用于土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的测定。

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

2 规范性引用文件

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

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

3 方法原理

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

4 干扰和消除

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

5 试剂和材料

分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

- 5.1 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。
- 5.2 乙酸 (CH₃COOH)： $\rho=1.05\text{ g/ml}$ ， $w\geq 99.8\%$ 。
- 5.3 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{ g/ml}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。
- 5.4 硝酸 (HNO₃)： $\rho=1.4\text{ g/ml}$ ， $w\in[65.0\%, 68.0\%]$ 。
- 5.5 氢氧化钾 (KOH)。
- 5.6 四丙基硼化钠[NaB(C₃H₇)₄]：纯度 $\geq 98\%$ ，避光、密封保存。
- 5.7 四乙基硼化钠[NaB(C₂H₅)₄]：纯度 $\geq 98\%$ ，避光、密封保存。
- 5.8 乙酸钠 (CH₃COONa)。
- 5.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液： $c(\text{CH}_3\text{COOH})=2\text{ mol/L}$ ， $c(\text{CH}_3\text{COONa})=2\text{ mol/L}$ 。

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

- 5.10 氢氧化钾-甲醇溶液。

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

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

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

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

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

- 5.12 乙酸-盐酸溶液。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 5.18 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

- 5.19 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 棕色螺口玻璃瓶：100 ml。

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

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

6.3 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

6.4 离心机：转速可调。

6.5 恒温振荡器。

6.6 涡旋振荡器。

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

6.8 离心管：聚丙烯材质，50 ml，带螺旋盖。

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

6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

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

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

7.2 水分的测定

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

7.3 样品的制备

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

7.4 试样的制备

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

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

7.5 空白试样的制备

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

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集热脱附参考条件

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

8.1.2 色谱与裂解参考条件

色谱与裂解参考条件如下：

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

8.1.3 冷原子荧光光谱仪参考条件

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

8.2 校准曲线的建立

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

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

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

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

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

8.3 试样测定

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

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

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的操作步骤和条件测定空白试样（7.5）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

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

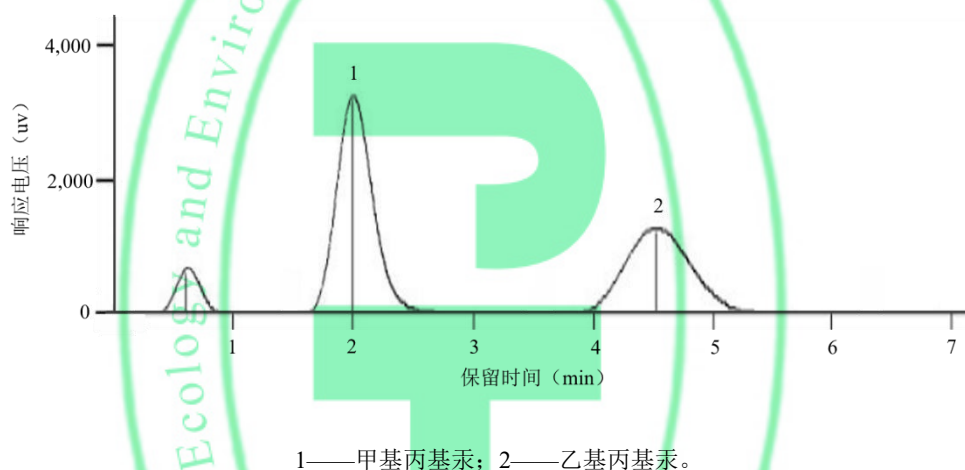


图 1 甲基汞和乙基汞的丙基化衍生物标准色谱图 ($m=100$ pg)

9.2 结果计算

9.2.1 线性回归法

土壤中甲基汞、乙基汞含量（质量分数）按公式（1）计算。

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

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

m_1 ——由校准曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量， pg ；

V_1 ——提取液体积， ml ；

m ——提取样品的质量， g ；

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量， $\%$ ；

V_2 ——提取液的取样体积， ml ；

1000——质量单位间的换算系数。

沉积物中甲基汞、乙基汞含量（质量分数）按公式（2）计算。

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

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

9.2.2 校准系数法

校准系数按公式（3）计算。

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

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

平均校准系数按公式（4）计算。

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

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

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

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

沉积物中甲基汞、乙基汞含量（质量分数） w_2 按公式（6）计算。

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

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

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

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

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

10.2 正确度

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

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

精密度和正确度结果统计参见附录B。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

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

11.2 校准

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

11.3 平行样

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

11.4 基体加标

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

12 废物处置

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

13 注意事项

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

13.2 测定高浓度样品后，须用水多次清洗仪器系统。

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

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

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

表 A.1 方法检出限和测定下限

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

附录 B
(资料性附录)
方法准确度

方法精密度和正确度汇总数据见表 B.1 及表 B.2。

表 B.1 方法精密度汇总表

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

表 B.2 方法正确度汇总表

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