

## 附件 3

《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（征求意见稿）》

编制说明

《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》

标准编制组

2020 年 12 月

项目名称：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

项目统一编号：2016-6

承担单位：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心

编制组主要成员：张霖琳、于建钊、许秀艳、杨雪、彭英、陈素兰、  
袁懋、陈焯、李晨、朱红霞

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 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	甲基汞和乙基汞的理化性质和环境危害.....	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研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准方法研究.....	7
3.2	国内相关标准方法研究.....	10
3.3	国内外相关分析方法的研究进展.....	11
3.4	与本方法标准的关系.....	16
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	17
4.1	标准制订的基本原则.....	17
4.2	适用范围和主要技术内容.....	17
4.3	标准制定的技术路线.....	17
5	方法研究报告.....	19
5.1	方法研究的目的.....	19
5.2	方法原理.....	19
5.3	干扰和消除.....	20
5.4	试剂和材料.....	21
5.5	仪器和设备.....	22
5.6	样品.....	27
5.7	分析步骤.....	40
5.8	结果计算与表示.....	41
5.9	方法特性参数.....	43
5.10	质量保证和质量控制.....	54
5.11	注意事项.....	55
6	方法验证.....	55
6.1	方法验证方案.....	55
6.2	方法验证过程与结论.....	57
7	与开题报告的差异性说明.....	58
8	技术审查会情况.....	58
9	参考文献.....	58
	附件 方法验证报告.....	62

# 《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（征求意见稿）》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2016年4月8日，原国家环境保护部办公厅发布了《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633号），下达了《土壤和沉积物 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》分析方法标准制订的任务，项目统一编号为2016-6。由中国环境监测总站承担该标准的制订工作。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制小组

2016年4月，中国环境监测总站接到制订《土壤和沉积物 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》的任务以后，成立了标准编制小组，小组成员包括多名多年从事分析工作的骨干人员。

#### 1.2.2 收集整理国内外相关标准及文献资料

2016年5月~6月，标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，检索和收集了国内外相关标准和文献资料。了解了国内外甲基汞和乙基汞相关分析方法现状。主要参考美国EPA发布的标准方法（USEPA Method 1630）和国内外相关文献资料，确定初步实验研究方案、技术路线等。

#### 1.2.3 前期相关实验研究

根据初步的实验研究方案、技术路线开展实验研究。具体展开的实验研究包括以下三方面：①分析仪器条件的优化研究，主要为吹扫载气的影响因素研究、柱温的选择研究、载气流速的影响研究。②前处理条件的优化研究，主要为衍生化试剂的选择研究、pH对衍生化反应的影响研究、衍生化试剂加入量优化研究、消解温度及消解时间的确定研究。③方法性能指标研究，主要为方法检出限研究、测定下限研究、精密度和准确度研究。根据初步研究结论，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

2017年2月15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。专家组认为本标准定位基本准确，技术路线合理可行。同时，经过专家组讨论，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《土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》。

②在编制说明中进一步补充甲基汞和乙基汞理化性质和国内外相关标准调研；进一步补充样品制备和保存方法依据；补充样品碱提取方法条件实验（样品量、提取液体积和提取方式）；增加无机汞、衍生化产物的干扰实验。

③方法的精密度和准确度实验室间验证所选择的实际样品包括3种类型土壤和2种沉积物（干样），准确度使用标准样品。

④方法质量控制和质量保证指标应由多家验证实验室验证结果确定。

⑤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）开展标准制修订工作。

### 1.2.5 技术路线变更

根据开题论证专家组意见，将标准名称变更为《土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》，目标化合物锁定为甲基汞和乙基汞；将样品称取量由原来的0.10 g左右，变更为0.50 g左右，重新进行各项条件优化实验和方法性能指标验证实验。最终确定本标准的分析流程及各项参数指标，并验证方法性能指标，确定了本标准的方法验证方案。

### 1.2.6 方法验证工作

2018年7月~12月，组织了7家有资质的实验室进行方法验证，于2019年1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《土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》方法验证报告。

### 1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2019年1月，根据相关要求形成了《土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》标准征求意见稿和标准编制说明。2019年2月，中国环境监测总站站内组织专家召开了征求意见稿的预审会，编制组按照专家意见进行了修改。

### 1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2020年4月28日，标准编制组以腾讯视频会议的形式组织召开了标准征求意见稿技术审查会，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建议方法名称改为《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》；

②在标准编制说明中完善条件试验中样品信息，进一步补充完善采用碱液提取方法的依据；

③标准文本中增加只分析样品中甲基汞的方法附录，完善结果计算公式、校准方法、色谱图标识、有效数字保留，引用文件中增加HJ 25.2，吹扫气增加氮气，细化试样制备的步骤及质控指标；

④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和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据专家意见逐一进行了修改，完善了标准文本和编制说明的征求意见稿。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 甲基汞和乙基汞的理化性质和环境危害

#### 2.1.1 甲基汞和乙基汞的理化性质

汞广泛存在于环境中，是生物非必须的有害元素<sup>[1]</sup>，我国《重金属污染综合防治规划（2010-2015）》将汞列为第一类5种重点防控重金属之一。因其毒性与其在环境中的化学形态密切相关，汞的化学形态分析日益受到关注。汞在环境中主要以元素汞、无机汞和有机汞的方式存在。有机汞的毒性远大于元素汞和无机汞，有机汞主要有甲基汞、乙基汞、二甲基汞、二乙基汞、丙基汞和苯基汞等。本标准规定的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 (d)
甲基汞	Methylmercury	22967-92-6	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	215.63	—Hg <sup>+</sup>	40~50
乙基汞	Ethylmercury	/	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hg <sup>+</sup>	229.63	Hg <sup>+</sup>	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 <sub>3</sub> HgCl	251.08	170	4.06	0.085	<100	可燃
氯化乙基汞	107-27-7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HgCl	265.13	192.5	3.48	/	不溶于水	不燃

甲基汞的结构是由一个甲基基团（CH<sub>3</sub>-）键合到汞离子上，其化学式是 CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>（有时也写成 MeHg<sup>+</sup>）。作为带正电荷的离子，容易与阴离子如氯化物（Cl<sup>-</sup>），氢氧化物（OH<sup>-</sup>）和硝酸盐（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）结合。它还对含硫阴离子，特别是氨基酸半胱氨酸上的硫醇（-SH）基团以及含有半胱氨酸的蛋白质具有非常高的亲和力，形成共价键。甲基汞是有机汞中毒性最大的一种形态，具有亲脂性、生物积累效应和生物放大效应，主要通过食物链进入人体内，在人体内的半衰期为 75 天，易在生物体内大量积累。甲基汞易于穿透生物膜且通过食物链聚集后进入人体。人体血液中甲基汞的含量超过 0.2 μg/g 时就会出现中毒症状。它很容易穿过血脑和胎盘屏障，可严重损伤人体神经系统，造成幼儿自闭症和引起成年人（尤其是男性）的心血管疾病。甲基汞对女性的生殖有很大的影响，当女性体内甲基汞含量很高时，会导致

不孕；即使少数人能怀孕，也会流产或死产；当女性体内甲基汞含量较低时，胎儿能安全出生，但是胎儿长大后会有严重的神经性疾病。日本著名的公害病“水俣病”即为甲基汞慢性中毒。水俣病最常出现的特异性的体征是末梢感觉减退，视野向心性缩小，听力障碍及共济性运动失调。在水生系统中，无机汞可以通过生物和非生物的甲基化作用转化为甲基汞化合物，从而增强其毒性，直接对人类构成威胁。无机汞的甲基化过程是汞的生物地球化学循环中的一个重要环节。

乙基汞的结构式为  $C_2H_5Hg^+$ ，是由一个乙基基团 ( $C_2H_5-$ ) 键合到汞离子上形成的。乙基汞是描述包含乙基汞结构的有机汞化合物的通用术语。例如氯化乙基汞。与甲基汞不同，乙基汞并没有发现具有生物累积性。乙基汞在生物体内的半衰期较短，乙基汞从成人血液中清除的半衰期为 7 至 10 天。乙基汞可能不具有通过转运蛋白穿过血脑屏障的能力，而是依赖于简单扩散进入大脑。暴露实验发现：和甲基汞相比，乙基汞可以产生较小的脑损伤，较大的肾损伤。此外，乙基汞属亲脂性毒物，乙基汞中毒以神经系统和心脏损害较为突出。主要表现有发生口腔炎，引起急性胃肠炎，神经衰弱综合症、昏迷、瘫痪、震颤、共济失调、向心性视野缩小等；可发生肾脏损害，重者可致急性肾功能衰竭。

## 2.1.2 甲基汞和乙基汞在土壤中的污染状况与危害

人为和自然排放的汞可以通过各种途径进入环境，并经过各种循环最终进入土壤和沉积物。土壤中汞来源的自然原因包括：火山活动、自然风化、土壤排放和植被释放等。土壤中汞污染的人为来源主要有<sup>[2]</sup>：①采矿、运输和加工含汞的矿石；②实验室及工业废水的排放；③燃料、纸和固体废弃物的燃烧；④农业耕作中不合理地施用含汞肥料和农药及污水灌溉；⑤熔炉的排放。土壤中的汞按其化学形态可分为金属汞、无机化合态汞和有机化合态汞。有机化合态汞以有机汞（烷基汞）和有机络合汞普遍存在。土壤中以甲基汞形式存在的汞易被植物吸收，通过食物链在生物体逐级富集，而且毒性大，对生物和人体造成危害。土壤中的腐殖质与汞结合形成的络合物不易被作物吸收。

汞进入土壤后，有 95% 以上的汞能迅速被土壤吸附或固定，主要是土壤中含有的粘土矿物和有机质对汞具有强烈吸附作用。土壤中吸附的汞一般累积在表层，并随土壤的深度增加而递减。表层汞的积累，一方面是进入土壤中的汞首先被表层吸附阻留，另一方面表层土中有机质多，汞与有机质结合成螯合物使汞不易向下层移动。影响土壤汞迁移的主要因素是土壤有机质含量、氧化还原条件、pH 等。汞是亲腐殖质的，通过生物小循环与土壤腐殖质层的形成，汞可以在土壤上层累积。我国 11 个主要类型土壤汞含量和腐殖质含量表明，腐殖质含量与汞的含量具有大致同步的关系。土壤中腐殖质含量多，汞易于积累，抑制了土壤汞的迁移。当土壤处于还原条件时，二价汞可以被还原为零价的金属汞。而有机汞在有促进还原的有机物的参与下，也能变为金属汞。相反在氧化条件下，汞可以以任何形态稳定存在，迁移能力减弱，作物难以吸收土壤中的汞。pH 的影响表现在酸性环境中，土壤系统中汞的溶解度增大，加速了汞在土壤中的迁移。而在偏碱性环境中，由于汞的溶解度降低，土壤中汞不易发生迁移而在原地沉积。在无氧条件下，无机汞在某些微生物的作用下，或有甲基维生素  $B_{12}$  这样的化合物存在下，土壤中无机汞可转变为甲基汞或乙基汞化合物，从而增加汞的毒性和生物可利用性。

世界上许多国家的部分地区，土壤中汞含量远远超过土壤汞的自然含量水平（土壤中汞的自然含量平均值为 0.07 mg/kg）。在美国、加拿大、英国以及其它一些国家的少数土壤中，汞含量达到 4.6~15.0 mg/kg。日本对汞矿附近农田土壤进行了调查，采集样品 238 个，大约有 60% 的土壤汞含量在 0.05~0.5 mg/kg 之间，30% 在 1.01~5.00 mg/kg 之间，最高为 67 mg/kg。世界不同汞矿区污染土壤显示了不同的汞甲基化能力<sup>[3-4]</sup>。斯洛文尼亚 Idrija 汞矿区土壤甲基汞含量高达 80 μg/kg；美国 Alaska 汞矿区的土壤同样具有很强的甲基化能力，土壤甲基汞含量也高达 41 μg/kg。汞在环境中的甲基化过程取决于多种条件：温度、有机质、土壤 pH、微生物以及土壤的氧化还原条件。研究发现，季节的变化通常可以影响汞的净甲基化速率，汞甲基化速率的峰值常出现在夏季，冬季微生物活性的减弱是导致甲基汞产量减少的主要因素。

目前对重金属毒性关注的重点集中到确定重金属的活性形态及其影响，一些国家和地区在制定土壤环境标准时，已经考虑了污染物不同形态和价态的差异，表 2-3 中对国际上在土壤环境标志相关研究和管理方面，有代表性的 9 个国家和地区的汞及其形态指标的制定情况进行了梳理和汇总。这些国家和地区分别代表了北美洲（美国、加拿大）、欧洲（英国、荷兰、德国）、澳洲（澳大利亚）和亚洲（中国、日本、中国台湾、中国香港）的土壤环境标志制定情况。

表 2-3 不同国家和地区土壤环境标准中汞及其形态的指标汇总

项目	中国	美国	加拿大	英国	荷兰	德国	日本	澳大利亚	中国台湾	中国香港
总汞	√	√		√		√	√		√	√
无机汞			√		√			√		
有机汞					√		√	√		

从上表可以看出，一些国家和地区在制定土壤环境标准时，已经考虑了重金属的不同形态的差异，由于引起水俣病的主要为甲基汞，因此日本、荷兰、澳大利亚等国家也确定了有机汞的限值，并且与无机汞和总汞相比，其限值也要小一些。不同国家和地区土壤中不同形态汞的基准值，详见表 2-4。

表 2-4 不同形态汞的基准值比较

项目	美国	加拿大	荷兰	德国	日本	澳大利亚	中国香港
总汞 (mg/kg)	23	--		1	0.0005	--	11
无机汞 (mg/kg)	--	6.6	36	--	--	15	--
有机汞 (mg/kg)	--	--	4	--	<LOD	10	--

注：美国为居住用地的皮肤吸收暴露途径的基准；加拿大为居住和农业用地的标准；荷兰为干预值；德国为土壤地下水途径的触发值；日本为溶出值；澳大利亚为居住地标准；中国香港为城市居住地；LOD 为检出限。



我国不同土壤系列的土壤汞背景值有所交叉,但总体趋势表现为:森林土壤>草原土壤>高山土壤>荒漠土壤。汞含量高的地区大多是汞矿区,我国贵州汞矿周围的土壤汞含量在9.6 mg/kg~155.0 mg/kg 之间。

甲基汞和乙基汞的典型土壤污染区是汞矿山周边的土壤环境。关于贵州汞矿矿区土壤中总汞和甲基汞污染,国内有许多相关研究<sup>[11-12]</sup>。无论是土壤对照区还是汞矿污染区,土壤中甲基汞含量通常随着总汞含量的增加而升高。汞矿区土壤总汞含量变化范围大,受矿山开采活动影响的土壤,直接表现了总汞高含量的特点,远离矿区的土壤总汞含量较低,对照区土壤总汞含量基本接近世界土壤汞的背景值0.01 mg/kg~0.50 mg/kg。汞矿区不同土壤中甲基汞含量也具有明显的特点:稻田土壤甲基汞含量明显高于其它类型土壤;矿区冶炼附近旱田土壤甲基汞含量高于远离矿区的旱田;菜地土壤甲基汞含量高于旱田。稻田是一种独特的湿地生态系统,许多研究都证实,湿地是河流、湖泊中甲基汞的一个重要来源。通常在水淹条件下,湿地环境中丰富的可溶性碳和腐殖酸,为甲基化细菌提供了理想的生存条件,进而导致汞的甲基化作用增强。对于稻田而言,水稻生长期内的季节性灌溉,同样会导致稻田土壤表层形成一种有利于汞甲基化的厌氧环境。另外,矿区的汞污染灌溉水源可以直接为稻田提供充足的汞源。不同于稻田,旱田水源主要来自大气降雨,因为好氧环境不利于汞的甲基化,因此旱田土壤甲基汞含量低于稻田。矿区不同位置旱田土壤汞的来源也不同。矿区附近旱田土壤汞的大部分来源与大气汞的沉降有关,土壤中含有大量的 $Hg^0$ 。当土壤理化性质发生改变时, $Hg^0$ 很容易转化为自由离子 $Hg^{2+}$ 而发生甲基化,从而形成了矿区附近旱田土壤高含量甲基汞的特点。但是,远离汞矿区的旱田由于受大气汞的影响相对较弱,易于甲基化的 $Hg^0$ 含量较低,因此甲基汞含量较矿区旱田偏低。菜田土壤环境类似于旱田,但又有所不同。菜田在蔬菜生长时期内,会被不间断的浇灌与施肥,造成菜地具有不同于一般旱田土壤的理化性质,其有机质含量明显高于旱田土壤。有机质的存在,有利于汞的甲基化作用的进行,这可能是导致菜田土壤甲基汞含量高于旱田的主要原因。通常环境中的酸碱度会影响水体和沉积物中汞的甲基化速率。在酸性条件下,水体/沉积物界面汞的甲基化作用会加强,同时又会抑制厌氧环境条件下沉积物中汞的甲基化作用。汞矿区土壤pH对稻田中汞的甲基化影响类似于沉积物,因为它们具有相似的还原环境<sup>[13]</sup>。

在贵州汞矿区等土壤汞含量较高的地区,已经发现土壤中的无机汞经过微生物的甲基化作用转变为甲基汞并被水稻根系吸收,并转运到植物全株,其果实部分的富集效应最大,食用后进入人体造成危害。由此可见,对土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞含量的分析是汞污染研究中不可缺少的重要环节。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前国内只有土壤甲基汞的质量标准,本标准的配套标准《土壤环境质量 建设用土壤污染风险管控标准》(试行)(GB 36600-2018)已于2018年8月1日发布<sup>[8]</sup>。

表 2-5 建设用地土壤污染风险筛选值和管制值（其他项目）

序号	污染物	CAS 编号	筛选值 (mg/kg)		管制值 (mg/kg)	
			第一类用地	第二类用地	第一类用地	第二类用地
4	甲基汞	22967-92-6	5.0	45	10	120

本标准的检出限、精密度等性能指标能满足 GB 36600-2018 配套标准的相应要求，且该标准表 6 推荐的监测方法也为吹扫捕集/气相色谱原子荧光光谱法。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准方法研究

关于国外主要国家、地区及国际组织烷基汞标准方法概况详见表3-1。由表可见，这些方法主要是针对水样或鱼类等环境介质中甲基汞的测定，不包含乙基汞；而土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的分析方法相关方法几乎空白。

美国环保局（EPA）2010 年发布的《执行 2001 年 1 月甲基汞在水中的质量标准的导则》（Guidance for Implementing the January 2001 Methylmercury Water Quality Criterion）（EPA-823-R-10-001）中介绍了甲基汞的测定方法，依据是 USEPA Method 1630<sup>[10]</sup>。这是目前受到广泛认可和应用的的水中甲基汞的分析方法，其原理为含有甲基汞的水样经蒸馏、乙基衍生化、吹扫捕集及气相色谱分离，转化为元素汞后通过冷原子荧光光谱测定。具体操作是取 45 ml 水样，加入 200 μl 1% APDC，125℃条件下，通氮气蒸馏，收集约 35 ml 馏出液，加入醋酸缓冲溶液，将馏出液 pH 值调节到 4.9，然后加入四乙基硼化钠反应 20 min，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气相分离和高温裂解成元素态汞，最后通过冷原子荧光进行检测，该方法检出限低。

SW-846 系列方法中 EPA METHOD 3200 (MERCURY SPECIES FRACTIONATION AND QUANTIFICATION BY MICROWAVE ASSISTED EXTRACTION, SELECTIVE SOLVENT EXTRACTION AND/OR SOLID PHASE EXTRACTION) 提出了通过微波辅助萃取、选择性溶剂萃取和/或固相萃取对汞的不同形态进行分离和定量的方法，但这只是样品的前处理方法，尚需要根据监测目的选择合适的分析方法。

美国地质勘探局(USGS)颁布了测定水中甲基汞的方法: USGS Open-File Report 01-445, 该方法与 USEPA Method 1630 在方法原理上基本一致，唯一的差异是该方法向水样中加入适量 CuSO<sub>4</sub>，可更好的消除干扰物。该方法的最低检测限达到 0.04 ng/L<sup>[47]</sup>。

美国华盛顿大学的标准作业指导书和美国地质勘探局威斯康星州汞实验室的标准作业指导书（USGS Wisconsin-Mercury Labs SOPs 004）也均有甲基汞的分析方法，且二者与 USEPA Method 1630 方法原理相同，主要区别也仅仅是在样品预处理过程中加入不同溶剂来提高干扰物的去除效率，本质并没有不同，甲基汞最低检测限分别为 0.01 ng/L 和 0.05 ng/L。

日本环保省汞分析手册中提供以下参考方法:取 2 L 水样于 2 L 分液漏斗中,加入 10 ml 20 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 5 ml 0.5% KMnO<sub>4</sub> 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-电子捕获进行测定。

欧盟标准化委员会于 2014 年推出了海洋食品中运用同位素稀释气相色谱-电感耦合等离子体-质谱仪联用测定甲基汞的方法 EN 16801，该方法向样品中加入含有汞同位素的甲基汞标液，使用氢氧化四甲基铵消解，经过调解 pH，衍生化和提取，有机相运用气相色谱-电感耦合等离子体-质谱仪进行测定。该方法在贻贝组织、鱿鱼肌肉、蟹爪肌肉、狗鱼肝脏、鲸鱼肉、鳕鱼肌肉和格陵兰大比目鱼肌肉中检测限为 0.04 mg/kg 至 3.6 mg/kg（干重）。

表 3-1 国外主要国家、地区及国际组织烷基汞标准方法概况

标准名称	方法	方法简述
US EPA Method 1630: Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS	气相色谱-冷原子荧光光谱法	规定了水中甲基汞的分析方法。取 45 ml 水样，125℃ 下通 N <sub>2</sub> 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，在氙气的吹扫下，甲基乙基汞被石墨碳管捕集，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，通过 CVAFS 进行检测，该方法检出限为 0.02 ng/L（取样量为 45 ml）。
USGS Open-File Report 01-445: Determination of Methyl Mercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Gas Chromatographic Separation with Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection	气相色谱-冷原子荧光光谱法	该方法与 USEPA Method 1630 在方法原理上基本一致，差异是该方法向水样中加入适量 CuSO <sub>4</sub> 。该方法的最低检测限达到 0.04 ng/L。
USGS Wisconsin-Mercury Labs SOPs 004	气相色谱-冷原子荧光光谱法	与 USEPA Method 1630 方法原理相同，区别在样品预处理过程中加入不同溶剂来提高干扰物的去除效率，甲基汞最低检测限分别为 0.01 ng/L 和 0.05 ng/L。
日本环境省 汞分析手册	液相/气相色谱-电子捕获检测器	取 2 L 水样于 2 L 分液漏斗中，加入 10 ml 20 mol/L 的 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 和 5 ml 0.5%KMnO <sub>4</sub> 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，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，通过 LC/GC-ECD 测定。
EN 16801: Determination of elements and their chemical species — Determination of methylmercury by isotope dilution GC-ICP/MS in foodstuffs of marine origin	同位素稀释气相色谱-电感耦合等离子体质谱法	向样品中加入含有汞同位素的甲基汞标液，使用氢氧化四甲基铵消解，经过调解 pH，衍生化和提取，有机相运用气相色谱-电感耦合等离子体-质谱仪进行测定。该方法在贻贝组织、鱿鱼肌肉、蟹爪肌肉、狗鱼肝脏、鲸鱼肉、鳕鱼肌肉和格陵兰大比目鱼肌肉中检测限为 0.04 mg/kg 至 3.6 mg/kg（干重）。

### 3.2 国内相关标准方法研究

对于我国环境介质中甲基汞和乙基汞的标准分析方法而言，目前已有三个相关标准方法，见表 3-2。

表 3-2 我国甲基汞和乙基汞标准方法

方法名称	标准号	方法原理	适用范围	检出限	
				甲基汞	乙基汞
环境 甲基汞的测定 气相色谱法	GB/T 17132-1997	气相色谱电子捕获法	地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水、沉积物、鱼体及人发和人尿	水 0.01 ng/L	--
				沉积物 0.02 μg/kg	
				尿 2 ng/L	
				鱼肉 0.1 μg/kg	
				人发 1 μg/kg	
水质 烷基汞的测定 气相色谱法	GB/T 14204-93	气相色谱电子捕获法	地表水、污水	10 ng/L	20 ng/L
水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法	HJ 977-2018	吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.02 ng/L	0.02 ng/L

①《环境 甲基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 17132-1997）<sup>[6]</sup>。该方法只涉及甲基汞的测定，是基于带有电子捕获检测器的气相色谱法。适用于地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水、沉积物、鱼体及人发和人尿中甲基汞含量的测定。水、沉积物和尿中的甲基汞采用巯基纱布和巯基棉二次富集的前处理后通过气相色谱测定，水、沉积物和尿最低检出浓度分别为 0.01 ng/L、0.02 μg/kg、2 ng/L；鱼肉和人发组织中甲基汞采用盐酸溶液浸提前处理后通过气相色谱仪测定，鱼肉和人发最低检出浓度分别为 0.1 μg/kg 和 1 μg/kg。

②《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 14204-93）<sup>[7]</sup>。该方法适于地面水及污水中甲基汞和乙基汞的测定。用巯基棉富集水中的烷基汞，用盐酸氯化钠溶液解析，然后用甲苯萃取，用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定，实际达到的最低检出浓度随仪器灵敏度和水样基体效应而变化，当水样取 1 L 时，甲基汞通常检测到 10 ng/L，乙基汞检测到 20 ng/L。这两个方法都缺乏选择性且灵敏度低，因此实用性比较差。

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》（HJ 977-2018）。该方法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基汞（甲基汞、乙基汞）的测定，当取样体积为 45ml 时，甲基汞和乙基汞的方法检出限均为 0.02 ng/L，测定下限均为 0.08 ng/L。方法原理是样品经蒸馏后，加入四丙基硼化钠衍生，生成挥发性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，用冷原子荧光测定。

随着环境监测技术的发展，基于一些新型原理的方法也逐步得到了应用，如 2009 年福建省出台了地方标准方法《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》（DB35/T 895-2009）<sup>[5]</sup>。该标准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、乙基汞和无机汞含

量的方法。该标准适用于地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水、藻类、鱼体中甲基汞、乙基汞和无机汞含量的测定。该标准方法对地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水中三种形态的汞方法检测限分别为：甲基汞 0.05  $\mu\text{g/L}$ ，乙基汞 0.1  $\mu\text{g/L}$  和无机汞 0.1  $\mu\text{g/L}$ 。在试样取样量为 2.0 g，定容体积为 50 ml 时，藻类和鱼体样品中三种形态的汞方法检测限分别为：甲基汞 0.03 mg/kg，乙基汞 0.05 mg/kg 和无机汞 0.05 mg/kg。陕西省出台了地方标准《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光联用法》(DB 61/T 562-2013)<sup>[9]</sup>，吉林省出台了地方标准方法《废水 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》(DB 22/T 2205-2014)。两种方法的原理都是将水样中的甲基汞和乙基汞通过固相萃取富集，经液相色谱分离，经原子荧光光谱仪检测。吉林省地方标准中甲基汞、乙基汞的检出限分别为 1.78 ng/L、2.26 ng/L，测定下限为 7.12 ng/L、9.05 ng/L。

此外，其他部门和行业也有甲基汞相关的标准出台。如，食品部门建立了甲基汞的食品安全国家标准：《食品中总汞及有机汞的测定》(GB 5009.17-2014)。该标准采用了液相色谱-原子荧光光谱联用方法。食品中甲基汞经超声波辅助 5 mol/L 盐酸溶液提取后，使用 C18 反相色谱柱分离，色谱流出液进入在线紫外消解系统，在紫外光照射下与强氧化剂过硫酸钾反应，甲基汞转变为无机汞。酸性环境下，无机汞与硼氢化钾在线反应生成汞蒸气，由原子荧光光谱仪测定。当样品量为 1 g，定容体积为 10 ml 时，方法检出限为 0.008 mg/kg，方法定量限为 0.025 mg/kg。出入境检验检疫部门制定了甲基汞相关的行业标准：出口水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光光谱联用法 (SN/T 3034-2011)。该方法将样品中多种形态的汞以盐酸-硫脲-氯化钾提取液提取后，通过 C18 色谱柱进行分离，柱后洗脱液首先和氧化剂混合，再和空气混合，通过紫外光照射，将有机汞都氧化成无机汞。在酸性介质中，无机汞被还原成原子态汞，通过原子荧光光谱仪监测。该方法无机汞、甲基汞和乙基汞的测定低限为 0.05 mg/kg。

对于土壤和沉积物这种复杂基质，国内目前还没有相关标准分析方法。而且土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的分析较为困难，一方面是对样品的前处理方法要求高，另一方面是土壤和沉积物样品中甲基汞和乙基汞含量通常较低，通常小于总汞含量的 1%，所以对方法的灵敏度要求更高。因此，本标准的制定具有重要意义。

### 3.3 国内外相关分析方法的研究进展

#### 3.3.1 前处理方法研究

##### (1) 酸浸提

土壤和沉积物中富含矿物质、硫化物、氨基酸和蛋白质等，这些物质中含有的巯基与汞化合物结合非常牢固，必须加入氢卤酸（盐酸和氢溴酸）或有机酸（柠檬酸、抗坏血酸、草酸和半胱氨酸）和络合剂才能将汞化合物从土壤和底泥中释放出来，形成烷基汞卤化物，从而能溶解在甲苯或氯仿等有机溶剂中。史建波等<sup>[5]</sup>处理沉积物的方法是向 2 g 沉积物内加入 5 ml 水和 4 ml KBr/CuSO<sub>4</sub> (3:1)，振荡过夜后用二氯甲烷萃取后通过 GC-AFS 进行测定。顾昱晓等<sup>[6]</sup>将土壤样品经过 KBr/CuSO<sub>4</sub> 溶液提取后，使用二氯甲烷/水萃取与反萃取前处理方法，分析测试了土壤中的甲基汞。刘现明等<sup>[7]</sup>将沉积物置于稀盐酸溶液中离心获得甲基汞浸出液，利用苯萃取和半胱氨酸反萃取，甲基汞得以浓缩和净化。取 10 g 沉积物样品利

用气相色谱-电子捕获器检测，最小检出量为  $0.81 \times 10^{-6}$  g。

Hempel 等人比较了各种酸从土壤中萃取不同汞化合物的效率，具体数据详见表 3-3。结果表明，只有盐酸和乙酸可以同时将甲基汞和乙基汞从土壤中定量地萃取出来，碘化钾-抗坏血酸虽可有效浸提土壤中的甲基汞，但乙基汞的萃取效率相对较低，只有 32%。

表 3-3 各种酸对土壤中不同有机汞化合物的浸提效率 (%)

有机汞化合物	甲基汞	甲氧基乙基汞	苯基汞	乙基汞	乙氧基乙基汞
盐酸	80	7	0	86	0
碘化钾-抗坏血酸	78	0	33	32	0
草酸	0	0	4	0	0
乙酸	83	0	50	60	0
半胱氨酸	36	0	0	0	0

史建波等<sup>[15]</sup>采用酸浸提法对沉积物中甲基汞开展实验研究，在最佳仪器条件下，甲基汞和乙基汞的绝对检出限可达 0.005 ng。对于 10 ng/ml 甲基汞和乙基汞的标准溶液，连续 5 次进样测得精密度分别为 2.5%和 1.3%。对标准参考物 (DORM-2) 的分析结果与标准值一致。两个沉积物中甲基汞的加标回收率分别为 70%和 77%。方法准确、灵敏。

陈来国等采用酸浸提的方法测定土壤中甲基汞，回收率在 80%~120%之间，精密度 10% 以内，测定 IAEA-356 海洋沉积物标准参考物质，结果在标准范围内，即  $0.0054 \pm 0.00089$  mg/kg。

丁小勇等在对北江沉积物汞污染开展现状与评价研究时，也采用了硝酸和硫酸铜溶液浸提， $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取结合水相乙基化、气相色谱-冷原子荧光测定甲基汞，回收率为  $101.79\% \pm 18.11\%$ 。

冯新斌等对贵州汞矿区开展土壤中甲基汞研究时，采用了准确称取 0.5g 样品，加入 1 ml  $\text{CuSO}_4$  饱和溶液和 4 ml  $\text{HNO}_3$ ，加入 5 ml 萃取剂  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  振荡 30min，离心分离，转移萃取液并准确定量，反萃取上述萃取液中甲基汞至水相，去离子水定容气，相色谱-冷原子荧光测定甲基汞。土壤标准样品 IAEA405 的甲基汞测定值为  $5.67 \pm 0.25$  ng/g (n=5)，参考值为  $5.49 \pm 0.53$  ng/g。

## (2) 碱提取

由于沉积物中含有大量有机物质，用酸-有机溶剂萃取会发生严重的乳化现象，产生大量的泡沫，增加了萃取时间和萃取难度。Hovert 等人用 25%氢氧化钾/甲醇 (KOH/ $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 溶液提取沉积物，不仅减少了萃取时间，而且减少了萃取过程中产生的泡沫，使得萃取溶液比较均匀。同时，利用氢氧化钾/甲醇可对土壤和沉积物样品的甲基汞进行萃取，不破坏原有的 C-Hg 键。硼氢化钠和四烷基硼化钠与甲基汞的衍生反应可以在水相中进行，减少了样品前处理的时间，避免了使用有机溶剂。但有研究发现，样品基体中金属离子的存在会极大降低汞化合物氢化衍生测定的灵敏度。

## (3) 微波辅助萃取

微波辅助萃取可以借助有机溶剂将甲基汞从总汞中分离出来，和传统萃取技术相比，微波辅助萃取具有速度快，使用溶剂少的优点。孙谨等<sup>[19]</sup>选择 6 mol/L HCl 作为溶剂，超声 2

h, 以二氯甲烷萃取, 再以水反萃, 稀释后直接测量甲基汞的含量。此方法可以同时测定总汞和甲基汞, 甲基汞方法检出限为 0.01 ng/ml, 所得回收率为 80%~97%。

#### (4) 超临界流体萃取

超临界流体萃取是利用兼有气体渗透能力和液体分配作用的超临界流体作为萃取剂, 将目标组分从液体或固体等复杂的样品中萃取出来, 流出液中的溶剂在常压下挥发, 待测物通过溶剂溶解后进行分析。目前萃取有机汞常用的超临界流体为二氧化碳。Lorenzo 等<sup>[20]</sup>应用超临界二氧化碳流体对沉积物中的甲基汞进行萃取和净化研究, 该方法的优点是高度自动化, 化学试剂使用少, 萃取时间短, 但该方法不能适用碳酸盐含量较高的沉积物样品。同时, 该研究对酸浸提, 微波辅助萃取和超临界流体萃取这三种前处理方法进行了比较分析, 详见表 3-4。

表 3-4 几种前处理方法的比较

前处理方式	萃取效果	耗时	有机溶剂用量	受基质影响	GC-ECD 分析难易度
酸浸提	一般	4~6 h	多	明显	易
碱提取	较好	1 h	少	不明显	易
微波辅助萃取	较好	10 min	少	不明显	易
超临界流体萃取	一般	50 min	极少	明显	难 (有杂质峰)

由表 3-4 可以看出, 微波萃取和碱提取的萃取效果相对较好, 试剂用量较少, 且耗时短, 容易分离得到甲基汞, 但是一次处理的样品数量有限, 微波萃取仪在监测系统并不普及。而相对于微波萃取法, 碱性法所需仪器设备为实验室常用设备, 在监测领域更利于推广应用, 适于各级实验室大批量分析样品, 因此本方法立足监测站能力建设现状, 重点开展碱性法的研究。

#### (5) 固相微萃取法

何滨等<sup>[21]</sup>用氢化物发生顶空固相微萃取法富集了农田土壤中的甲基汞和乙基汞, 并以毛细管气相色谱-原子吸收法进行了测定。使用 SPB-1 毛细管柱在 4 min 内实现了氢化甲基汞和氢化乙基汞的分离。分离后的组分经原子吸收测定, 甲基汞和乙基汞的检测限分别为 23 ng 和 17 ng, 线性范围分别为 0~20  $\mu\text{g}$  和 0~16  $\mu\text{g}$ ,  $RSD$  ( $n=6$ ) 分别为 2.9%和 3.8%, 回收率分别为 93.8%和 94.7%。该方法操作简便, 无有机溶剂污染, 可用于复杂基体中有机汞的分离测定。

### 3.3.2 分析测试方法研究

分离方法与元素选择性检测器在线联用是目前汞化学形态分析的发展趋势, 气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法和毛细管电泳法联用原子光谱法或是电感耦合等离子体质谱法日益受到重视。

#### (1) 气相色谱法

气相色谱用于汞的形态分析是较为广泛的一种分离方法<sup>[22]</sup>。气相色谱法具有明显的优点, 如高灵敏度、高选择性、高效能、速度快、应用范围广、所需试样量少, 但在进行分离前必需首先把液态汞形态转化成气态汞形态才能进行检测分析<sup>[23]</sup>。汞的各种形态中元素汞



和甲基汞易于挥发，而其他的几种形态包括二价汞，乙基汞和苯基汞等均不易挥发，因此必需将汞的这些形态转化为挥发性强的组分，常用的方法是柱前衍生<sup>[24]</sup>。Fernandez 等<sup>[25]</sup>人采用 GC-ICP-MS 分析了生物样品中的甲基汞和无机汞，同时还对格林试剂丁基化衍生、NaBEt<sub>4</sub> 水相中乙基化衍生和 NaBPr<sub>4</sub> 丙基化衍生的 3 种衍生方法进行了比较。经三种衍生化方法处理后，甲基汞和无机汞的 GC-ICP-MS 绝对检出限分别在 220~600 fg 和 90~190 fg 范围，其中乙基化衍生效果最好。

在我国，应用气相色谱法对汞形态进行分析，其中 GC-ECD 应用较多。在环境监测领域，主要依据国家标准《环境甲基汞的测定气相色谱法》（GB/T 17132-1997）对该项目进行测定。但国标方法中需要自制巯基棉且使用填充气相色谱柱，操作步骤复杂，效率较低，费时费力，且易带来误差。朱霞萍等<sup>[26]</sup>应用毛细管气相色谱法测定了生物样品中的痕量甲基汞，用 5g/L 的 L-半胱氨酸为萃取溶剂，微波辅助萃取后将萃取液用盐酸酸化，再用苯反萃取后用毛细管气相色谱（电子捕获器）进行测定，所得线性范围为 0.1~1.0 ng，检出限为 0.064 ng，实际样品的加标回收率为 95.5%~102%。

气相色谱电子捕获检测器的灵敏度较高、操作简便，但是选择性较差，并受多种因素的干扰，任何带电负性的组分都有可能对测定结果产生干扰，因此对所用化学试剂和进入电子捕获器的被测组分纯净度的要求相当高，检测前需要较复杂的提纯和萃取过程<sup>[27]</sup>。

作为常规实验室广泛使用的质谱检测器，通过选择离子模式（SIM）具有定性准确，灵敏度高，选择性好等优点，在汞形态的分析研究工作中也逐渐引起人们的重视。Maria 等<sup>[28]</sup>采用同位素稀释 GC-MS 法（电子碰撞电离方式）检测甲基汞的同时，还一并分析了丁基锡、二丁基锡和三丁基锡，该方法与外标法和标准加入法相比具有更好的准确度和精密度。

## （2）液相色谱法

液相色谱适用于不易挥发物质的分离分析，对于有机金属形态分析，液相色谱比气相色谱更具有优势。高沸点化合物不需要经过衍生就可以直接分离，分离可以在较低的温度下进行，更适用于分离热稳定性差的组分<sup>[18]</sup>。

高效液相色谱的特点在于样品的预处理比较简单<sup>[29]</sup>，无需进行衍生化反应便可直接进入汞形态分离，避免了在预处理衍生化过程中可能产生的甲基汞形态转化问题。到目前为止，用液相分离汞化合物主要采用 RP-HPLC 模式<sup>[30]</sup>，以硅胶键合做固定相，流动相通常需要优化 pH 条件，并且加入有机修饰剂或者螯合剂或者离子对试剂（如 2-巯基乙醇、吡咯二硫代氨基甲酸盐和 L-半胱氨酸）。但是高效液相色谱方法的灵敏度不高，且由于液体的扩散性比气体小 10<sup>5</sup> 倍，溶质的传质速率慢，通常要考虑其柱外区域的扩张，因此在痕量汞形态分离检测中具有一定的局限性。

颜雪等<sup>[31]</sup>应用碱消解结合 HPLC 同时测定了土壤中的无机汞和甲基汞，由于该方法选用的是紫外检测器，需经衍生才能达到测定目的，在优化的检测条件下，土壤样品中无机汞和甲基汞的检出限分别为 1 ng/g 和 10 ng/g。其实，目前关于液相色谱分析汞化学形态的报道更多的是其和一些高灵敏检测技术联用的方法，如原子荧光光谱、原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱以及电感耦合等离子体原子发射光谱等。

## （3）毛细管电泳法

毛细管电泳是一种新型分离技术，与色谱分离相比，毛细管电泳的样品与固定相之间

没有干扰,可用于分离不同化学形态的金属离子和各种无机阴离子,而且样品用量少,试剂耗费少,分离模式多,运行成本低廉<sup>[32]</sup>。因为水相中有机汞化合物的离子化程度低,几乎不带电荷,为了达到不同形态汞化合物的毛细管电泳分离,一般在进样前需选择合适的衍生试剂对汞化合物进行衍生处理<sup>[33]</sup>。对于用紫外—可见检测器的毛细管电泳分离来说,衍生处理不仅可以提高汞化合物的紫外光吸收能力,还可以使带电荷少或者不带电荷的汞化合物转化为带负电的衍生物,增强其水溶性<sup>[34]</sup>。常用的衍生试剂主要有两种,含巯基的化合物和金属离子络合剂。

Medina 等<sup>[35]</sup>人以半胱氨酸作为衍生试剂,以碱性硼砂为缓冲溶液,采用毛细管电泳技术成功分离了甲基汞、乙基汞和苯基汞。Liu 等<sup>[36-38]</sup>人分别用金属离子络合剂氨三乙酸(NTA)、三乙烯四胺六乙酸(TTHA)、乙二胺四乙酸(EDTA)作为衍生试剂,对 Hg(I)和 Hg(II)进行络合,成功实现了二者的毛细管电泳分离。卢瑞宏<sup>[39]</sup>应用毛细管电泳法对汞化学形态进行了分离,使用 50 cm 长,75 μm 内径的毛细管,选择 60 mmol/L 硼酸-10% 甲醇缓冲溶液(pH 8.8),20 kV 电压下实现了无机汞和甲基汞 L-半胱氨酸络合物的分离。

毛细管电泳典型的检测器是紫外-可见检测器,其灵敏度低,抗干扰能力差。CE 与其他检测器如原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪和电感耦合等离子体质谱仪的联用,可以有效地提高汞形态分析的灵敏度和选择性。

#### (4) 联用分析测定方法

原子光谱法被广泛应用于汞的总量分析和汞的化学形态分析,原子发射光谱法、原子吸收光谱法和原子荧光光谱法是目前比较常用的与气相色谱或液相色谱联用的终端检测器,具有元素针对性强的优势。原子发射光谱仪,具有消耗试样量少、灵敏度高、受谱线和基体的干扰小且易消除、选择性好等诸多优点。原子荧光光谱仪具有很低的检测限,因此灵敏度很高,且原子荧光分析工作曲线线性范围广,通常可达 3~5 个数量级。由于原子荧光的辐射强度与激发光源呈正比例关系,所以采用新的高强度光源可进一步降低其检测限。梁立娜等<sup>[40]</sup>用 KBH<sub>4</sub> 做还原剂,冷蒸气发生-原子荧光光谱法测定化工废水中的无机汞和总有机汞,汞的检测限为 8.2 ng/L,此法具有简便、准确、灵敏、快速的特点。

Zmozinski 等<sup>[41]</sup>以 4 mol/L HCl 作为提取剂,应用液相色谱与冷原子荧光灯联用技术测定海产品中的无机汞和甲基汞,检出限分别为 0.0004 mg Hg/kg 和 0.0003 mg Hg/kg。

殷学锋等<sup>[42]</sup>应用液相色谱与冷原子吸收联机技术对不同形态的汞进行测定,同时应用了在线固相萃取预富集,结合硼氢化钠在线还原和加热热解,最终得到 4 种形态汞(甲基汞、乙基汞、苯基汞和二价汞)的检出限分别为 0.86 ng/L、1.94 ng/L、1.06 ng/L 和 1.92 ng/L,此外,还对尿样进行了加标回收实验,回收率为 92%~106%。

目前形态分析检出限最佳的是色谱与电感耦合等离子体质谱联用方法。电感耦合等离子体质谱仪是 20 世纪 80 年代发展起来的分析测试技术,它以独特的接口技术,将 ICP 的高温电离特性与质谱计灵敏、快速扫描的优点结合起来,形成一种新型的元素和同位素分析技术。色谱柱通过灵活的传输管线延伸到 ICP 炬管,被分离的样品直接由热的气流带入等离子体中,完成 ICP-MS 与气相色谱的联用。GC-ICP-MS 联用技术应用于分析检测甲基汞时,具有较低检测限,较高的灵敏度、准确性以及多元素、多同位素同时测定的优点,如果采用同位素稀释法,还可以同时追踪检测过程中甲基汞的形态转化。虽然该仪器的价格比较昂

贵，但是在汞化学形态检测领域仍具有广阔的发展和应用前景<sup>[43]</sup>。Sommer<sup>[44]</sup>采用同位素稀释-SPME-GC-ICP-MS（动态反应池）对血液中的无机汞、甲基汞和乙基汞进行了测定，检出限分别为 0.27 μg/L、0.12 μg/L 和 0.16 μg/L。张兰等<sup>[45]</sup>将高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱串联，对 4 种不同形态的有机汞（二价汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞）进行了分离，4 种不同化学形态汞的检出限分别是 0.022 ng/L、0.022 ng/L、0.028 ng/L 和 0.041 ng/L。Cheng 等应用 LC-ICP-MS（50 mm C18 柱，流动相 0.5% 2-巯基乙醇）对 Hg<sup>+</sup>、甲基汞、乙基汞和 Hg<sup>2+</sup>进行了有效的分离和测定，检出限分别为 0.015 ng/L、0.010 ng/L、0.009 ng/L 和 0.016 ng/L。相对其他方法，高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用法具有更低的检出限、更宽的线性范围、相对少的干扰，并且 HPLC-ICP-MS 接口简单、应用范围广泛、前处理过程简便利于待测样品原始形态保持不变。近年来，随着技术的发展产生了毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用技术，这种方法因其高分离效率、低样品消耗和低检出限等优点在汞的化学形态分析中备受关注。李保会等<sup>[46]</sup>基于低流速雾化器（MicroMist）和随意拆卸接口的毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用技术，成功分析了不同形态汞。其中，CE 分离毛细管为 45 cm × 75 μm 石英熔融毛细管，电解质溶液为 30 mmol/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-10% CH<sub>3</sub>OH（pH 为 8.7），分离电压为 22.5 kV。甲基汞和无机汞的检出限（3σ）分别是 47 μg/L 和 48 μg/L。

综合相关文献和报道，对各联用分析技术测定汞形态的优缺点进行了总结和比较，详见表3-5。

表 3-5 联用分析技术测定汞形态的优缺点比较

联用技术	优势	不足
GC-ICP-MS	气体黏度小，渗透性强，传质快，柱效高。	需要衍生，繁琐费时，接口复杂。
HPLC-AFS	不受挥发性和稳定性影响，接口相对简单。	元素需转化为氢化物，不能做多元素同时分析。
HPLC-ICP-MS		流动相中盐和有机溶剂的引入易造成 ICP-MS 盐沉积和记忆效应。
CE-ICP-MS	使用水相，对环境污染小，样品需求量少，分析时间短，适用范围广，可在线富集。	稳定性和重现性差。

### 3.4 与本方法标准的关系

准确测定土壤和沉积物样品中甲基汞和乙基汞的关键环节在于样品提取过程，在提取过程中既要保证样品中汞化合物的原来形态不发生破坏和转化，又要保证甲基汞和乙基汞从样品中被充分提取以达到稳定可靠的回收效果。目前提取土壤和沉积物中甲基汞常用的方法主要包括酸浸提和碱提取。

本标准主要依据 USEPA Method 1630 的方法原理，土壤或沉积物样品中的甲基汞和乙基汞经氢氧化钾/甲醇（KOH/CH<sub>3</sub>OH）溶液提取后进入水相溶液，在水相溶液中加入四丙基硼化钠溶液，其中的甲基汞和乙基汞发生丙基化衍生反应转化为甲基丙基汞和乙基丙基汞，甲基丙基汞和乙基丙基汞被吹扫进入捕集管中富集，再经热解吸进入气相色谱分离，原子化后进入原子荧光光谱仪测定，甲基汞和乙基汞的浓度与荧光信号强度成正比。本标准方法具

有基体干扰小、操作简便等优点，而且方法准确、可靠，灵敏度高，实用性强，适于实际监测工作中批量样品的快速检测。

## 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

方法满足相关环保标准和环保工作的要求。本标准的编制既参考国外最新方法技术，同时考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，为《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（GB 36600-2018）标准提供监测分析技术支持。确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

方法具有普遍适用性，相关仪器设备国内运用较广泛，易于推广使用。

### 4.2 适用范围和主要技术内容

根据监测工作实际要求、文献资料中关于土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的相关情况调研，结合实验研究结论，确定了本标准的适用范围和主要技术内容。本标准适用于土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的测定。本标准基于吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法，对土壤和沉积物样品中的甲基汞和乙基汞进行监测分析，技术内容包括样品的采集和保存、前处理、仪器分析、数据处理和质量管理等。介绍了实验材料、试剂、器具的情况，对具体的样品处理步骤、仪器分析程序、数据处理等以及细节注意事项等做了详细阐述，并进行了检出限、精密度、准确度及加标回收率等性能指标的试验。

### 4.3 标准制定的技术路线

#### 4.3.1 采用本技术方案的理由

本方法为吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法，从方法原理上主要参考了USEPA Method 1630和HJ 977，这两个方法得到国际、国内的广泛验证和应用，与目前主流分析方法接轨，操作简便，适用于环境监测系统大规模样品分析，重现性较好，相比较国内外其他分析方法具有更低的检出限，采用Tenax材料富集甲基汞和乙基汞，相比较液相色谱-原子荧光光谱法和气相色谱法，所用的试剂量少，对环境污染小，且具有基质干扰少、检出空白低、精密度高等优点。相关耗材如Tenax管、GC柱以及汞灯的使用寿命长，分析成本低。仪器自动化程度高，自动进样，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。

在样品的前处理上，大多数国内外研究都只涉及甲基汞，关于乙基汞的研究报道较少。酸提取方法测定甲基汞的优势是检出限低，回收率较碱提取法高，在测定乙基汞时碱提取法的稳定性相对好一些，酸提取在进行提取-萃取-反萃取后，能消除无机汞的干扰，但是较碱提取法操作步骤繁琐，对实验人员的操作水平要求较高，而且试剂用量较大、处理过程耗时长，特别是当样品中含有大量有机物质时，用酸-有机溶剂萃取容易发生严重的乳化现象，产生大量的泡沫，进一步增加了萃取时间和萃取难度。

碱提取法相对酸提取法操作简便，试剂消耗少，虽然在提取效率上存在一定欠缺，甲基

汞回收率不如酸法高，但是乙基汞的精密度和回收率较好，方法实用性强、易于重现，监测人员易于掌握。同时，考虑到沉积物样品含有大量有机物质，用酸-有机溶剂萃取会发生严重的乳化现象，产生大量的泡沫，增加了萃取时间和萃取难度。碱液提取沉积物，不仅减少了萃取时间，而且减少了萃取过程中产生的泡沫，使得萃取溶液比较均匀。同时，利用氢氧化钾/甲醇提取，不破坏原有的 C-Hg 键。四烷基硼化钠与甲基汞的衍生反应可以在水相中进行，减少了样品前处理的时间，避免了使用有机溶剂。

综上考虑，在环境监测系统的日常工作中，经常面对大量的样品，碱提取法可提高方法的可行性和便捷性，易于批量样品的分析和推广使用，因此本方法关于样品前处理的条件试验，重点围绕碱性提取法来开展。

#### 4.3.2 技术路线图

本标准制定的技术路线图如图 4-1 所示。

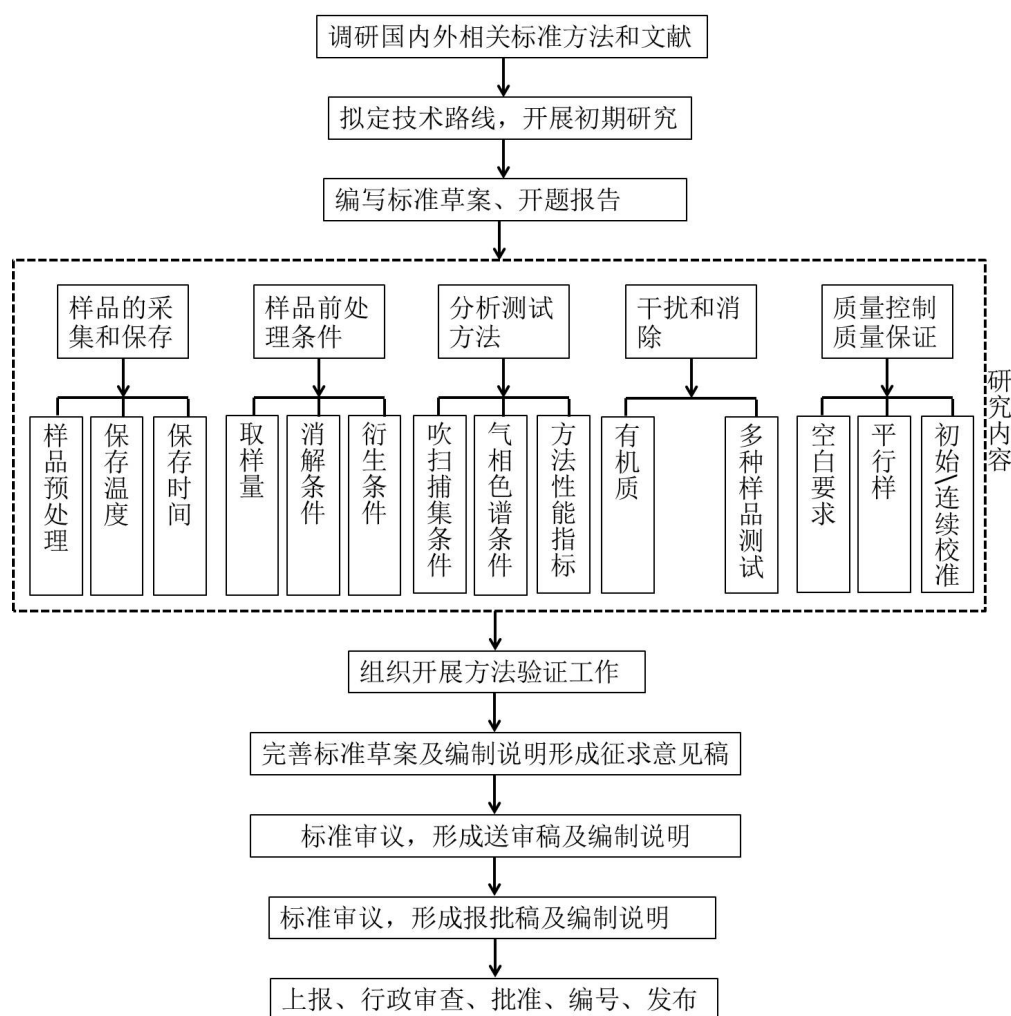


图 4-1 标准制订技术路线图

#### 4.3.3 制定过程中的技术难点及解决途径

(1) 土壤和沉积物的基质复杂，甲基汞和乙基汞的浓度水平高低不同。既要根据样品

基质情况考虑碱提取液的加入量是否满足,又要根据甲基汞和乙基汞的浓度水平,确定提取液的取用量,衍生化试剂的加入量,以及为了保持最佳反应 pH 而需要加入相应缓冲液的量。在方法标准制定中加强基体干扰研究。

(2) 在甲基汞和乙基汞测定的方法研究中,稳定性是值得考虑的关键问题。在样品的保存过程中,甲基汞和乙基汞可能发生转化或降解,导致测定结果偏离实际。只有采用合理的保存方法,并在有效的保存时间内对甲基汞和乙基汞样品进行及时分析,才能获得准确可靠的分析数据。通过考察土壤或沉积物样品提取液中甲基汞和乙基汞的含量随保存时间的变化趋势来最终确定提取液的保存时间。

(3) 四丙基硼化钠为粉末状,化学性质活泼,在常温下暴露于空气中极易失效。四丙基硼化钠衍生化反应的完全程度直接影响到测定结果的准确程度。实验中,需预先将四丙基硼化钠溶解至 1%的氢氧化钾水溶液中,分装多份至 1.5 ml 大小的色谱进样用小瓶中,于 -20℃以下密闭保存备用,每次实验操作至衍生化反应步骤时,取出一小瓶试剂,待瓶内冰块融化约一半时使用,以充分保证衍生化试剂不会失效。

(4) 空白干扰,汞有较强的吸附性,为保证分析测定所用的棕色玻璃瓶无汞的残留干扰,每次清洗后需 200℃烘干 2 h。吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱仪每次测定高浓度样品后,一定要用实验用纯水多次清洗仪器系统。进样针要定期清洗,以清除实验中可能带进去的土壤或沉积物的细小颗粒。

#### 4.3.4 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,能适用于不同类型的土壤和沉积物样品中甲基汞和乙基汞的分析,尤其是在环境监测领域适用于大批量样品的分析测定,节省了人力物力。

本方法在适当调整前处理方法后,还可应用于环境生物(如鱼类、贝类)、大气颗粒物等样品中烷基汞的分析测定,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 方法研究的目的

制定具有可操作性、准确性、先进性、普遍适用性的吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞含量的标准方法。同时通过本标准的制定,为配套《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(试行)(GB 36600-2018)标准提供适用于土壤中甲基汞的测定方法。

### 5.2 方法原理

土壤或沉积物样品经碱液提取后,提取液中甲基汞和乙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,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,用原子荧光光谱仪检测,根据保留时间定性,外标法定量。

### 5.3 干扰和消除

土壤或沉积物样品中一定量的汞对测定有正干扰，当提取液汞含量不超过 1 ng 时，对甲基汞和乙基汞的测定无明显影响。当汞含量超过 1 ng 时，对甲基汞会产生正干扰，建议分析时稀释或减少提取液的取样体积。

参考了《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集 气相色谱 冷原子荧光光谱法》(HJ 977-2018)，该方法编制说明中关于  $Hg^{2+}$  对衍生化过程中烷基汞的生成相关研究结果为：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  $Hg^{2+}$  进行直接衍生化分析，结果发现添加的  $Hg^{2+}$  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  $Hg^{2+}$  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  $Hg^{2+}$  添加量的增大有下降的趋势，当  $Hg^{2+}$  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  $Hg^{2+}$  增加到 4~6 ng 时，甲基汞的生成率约为 0.06% 左右。 $Hg^{2+}$  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%。因此，对于  $Hg^{2+}$  含量较高的样品，可适当稀释、减少衍生化消解液的取样体积。

此外，有研究结果表明<sup>[48]</sup>，四丙基硼化钠和乙酸盐缓冲液的量以及除有机汞之外的有机金属化合物的存在，对反应几乎没有影响。

本研究的干扰实验具体做法为：称取 0.5 g 土壤样品于 50 ml 聚丙烯离心管中，分别加入  $Hg^{2+}$  标准溶液 100 ng、150 ng、200 ng、300 ng、500 ng、1000 ng。加入 15 ml 的 25% 氢氧化钾甲醇溶液进行提取，在水浴振荡器上 (60℃、150~170 次/min) 提取 3 h，取出冷却，加水定容至 30 mL，涡旋振荡，离心 (3500 r/min, 2min) 转移上清液；于 40 ml 棕色样品瓶中加入实验用水约 35 ml 至瓶颈处，吸取经碱提取后的 150  $\mu$ l 试样上清液至样品瓶，然后依次加入 1.0 mL 乙酸盐缓冲溶液及 50  $\mu$ l 1% 四丙基硼化钠溶液，最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子摇匀并静置 10~15 min。此时，相当于衍生化时定量体积水样中  $Hg^{2+}$  含量分别为 0.50 ng、0.75 ng、1.0 ng、1.5 ng、2.5 ng、5.0 ng。分别测定空白土壤和加入不同浓度  $Hg^{2+}$  含量时甲基汞、乙基汞含量，所得结果见表 5-1。

表 5-1 土壤中不同浓度  $Hg^{2+}$  对甲基汞、乙基汞的影响

衍生化前定量体积提取液中 $Hg^{2+}$ 含量/ng	甲基汞浓度测定值/ $\mu$ g $\cdot$ kg $^{-1}$	乙基汞浓度测定值/ $\mu$ g $\cdot$ kg $^{-1}$
空白	ND	ND
0.50	0.16	ND
0.75	0.18	ND
1.0	0.21	ND
1.5	0.25	ND
2.5	0.31	ND
5.0	0.56	0.51

根据实验结果，当衍生化前定量体积提取液中  $Hg^{2+}$  含量超过 1 ng 时，甲基汞测定浓度高于检出限 0.2  $\mu$ g $\cdot$ kg $^{-1}$ ，对甲基汞的测定结果有明显影响。因此，标准中建议衍生化前定量体积提取液中  $Hg^{2+}$  含量应不超过 1 ng，当超过 1 ng 时，在分析测定时应稀释提取液或减

少提取液的取样体积。

#### 5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

- (1) 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：色谱纯。
- (2) 无水乙酸： $\rho(\text{CH}_3\text{COOH})=1.05 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- (3) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- (4) 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。
- (5) 四丙基硼化钠 (NaBPr<sub>4</sub>)：纯度 $\geq 98\%$ ，冷藏密闭避光保存。
- (6) 乙酸钠 (CH<sub>3</sub>COONa)：优级纯。
- (7) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液  $c=2 \text{ mol/L}$

称取 16.4 g 乙酸钠 (6) 和 11.8 ml 无水乙酸 (2) 溶于实验用水中，定容至 100 ml。

- (8) 25%氢氧化钾-甲醇溶液

称取 50.00 g 氢氧化钾 (4) 至 200 ml 甲醇 (1) 中，盖紧盖子，超声溶解 20 min 至溶液为乳白色即可。

注：临用前超声混匀。

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

称取 2.00 g 氢氧化钾 (4) 至 100 ml 带盖塑料瓶中，然后移取 100 ml 实验用水加入瓶中，加盖混匀，放入冰箱冷却至 0℃ (直至出现冰晶) 后，迅速加入 1.0 g 四丙基硼化钠 (5)，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℃ $\pm$ 2℃ 冷冻，可保存 6 个月。临用时，取出一小瓶试剂，待瓶内冰块融化约一半时使用。

注：四丙基硼化钠有毒，在空气中暴露数秒即会变质，取用或加入时应快速并及时密封。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，建议一次性使用。

本溶液的配制方法参考了《水质烷基汞的测定 吹扫捕集气相色谱冷原子荧光光谱法》(HJ 977-2018) 中 5.11 的部分表述。

- (10) 0.5% (V/V) 乙酸-0.2% (V/V) 盐酸水溶液

量取无水乙酸 (2) 5 ml、盐酸 (3) 2 ml 用实验用水稀释至 1 L。

- (11) 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℃ 以下冷藏、避光、密封可保存 8 个月。

- (12) 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℃ 以下冷藏、避光、密封可保存 8 个月。

(11) 和 (12) 标准贮备液，可以购买市售的有证标准溶液，但溶剂必须溶于水 (在试样制备步骤中，用碱消解后会加入实验用水，再涡旋、离心)，因此不能采用甲苯等溶剂的标准溶液；未开封的标准溶液保存时间参考包装上的日期，保存条件按照相关说明书中保存；开封后建议于 4℃ 以下冷藏、避光、密封可保存 8 个月。尽量选择在吹扫过程中，挥发后对



Tenex 管的损耗较小的溶剂，推荐选择甲醇为溶剂，也可使用其他满足条件的如丙酮等。

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

分别移取 500  $\mu\text{l}$  甲基汞标准贮备液 (11) 和乙基汞标准贮备液 (12) 于 50 ml 容量瓶中，用 0.5% (V/V) 乙酸-0.2% (V/V) 盐酸水溶液 (10) 定容至标线。此溶液在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避光 4℃ 以下冷藏可保存 8 个月。

上文中 (11)、(12) 和 (13) 中关于 8 个月的时间限制，参考了《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集气相色谱冷原子荧光光谱法》(HJ 977-2018) 的相关规定，且在该方法的编制说明中，对保存时间进行了条件试验：“标准溶液的稳定剂和加入方法参考 USEPA Method 1630，加入 0.5% (V/V) 的乙酸和 0.2% (V/V) 的盐酸保存，保存条件为冷藏 4℃ 和避光。US 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  $\mu\text{g/L}$  和 0.1  $\mu\text{g/L}$  两种浓度的烷基汞标液(均避光保存在 4℃ 冰箱内)，并在同时间同一分析条件下进行测试，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：1.0  $\mu\text{g/L}$  甲基汞的标准溶液峰面积在 3343140~3774830 之间，浓度保持在 0.97~1.0 mg/L，1.0  $\mu\text{g/L}$  乙基汞的标准溶液峰面积在 3553069~3635673 之间，浓度保持在 0.97~0.99 mg/L；0.1  $\mu\text{g/L}$  甲基汞的标准溶液峰面积在 380648~390329 之间，浓度保持在 0.09~0.10 mg/L，0.1  $\mu\text{g/L}$  乙基汞的标准溶液峰面积在 341364~360828 之间，浓度保持在 0.09~0.10 mg/L，未见明显损失。因此，标准文本规定了“标准溶液开封后以及中间液、使用溶液的有效期为 8 个月”，同时也与 HJ 977-2018 要求一致。

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

根据实验需要，移取适量混合标准中间液 (13)，用 0.5% (V/V) 乙酸-0.2% (V/V) 盐酸水溶液 (10) 配制成 1.00  $\mu\text{g/L}$  的标准使用液，建议临用现配。

(15) 石英砂：粒径 150  $\mu\text{m}$ ~830  $\mu\text{m}$  (100 目~20 目)，使用前须检验，确认无干扰。

(16) 高纯氩：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

(17) 氮气：纯度  $\geq 99.99\%$ 。

## 5.5 仪器和设备

### 5.5.1 本实验所用的相关仪器和设备

(1) 吹扫捕集装置：可以使用原位吹扫捕集或异位吹扫捕集。捕集管填装有聚 2,6-二苯基-对苯醚吸附剂或其他等效吸附剂，粒径为 150  $\mu\text{m}$ ~180  $\mu\text{m}$ ，具备流量控制器

(2) 气相色谱仪。

(3) 色谱柱：

填充柱：填料为苯基 (10%) 甲基聚硅氧烷，柱长 340 mm，内径 1.59 mm，或其他等效色谱柱；

毛细管柱：固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷，柱长 15 m，内径 0.53 mm，膜厚 0.5  $\mu\text{m}$ ，或其他等效色谱柱。

(4) 裂解装置。

- (5) 冷原子荧光光谱仪。
- (6) 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。
- (7) 分析天平：感量为 0.1 mg。
- (8) 离心机：频率可控制在 3000 r/min~5000 r/min。
- (9) 恒温振荡器(水浴或空气)：温度可控制在  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ ，频率可控制在 150 r/min~170 r/min。
- (10) 涡旋振荡器。
- (11) 尼龙筛：孔径 0.15 mm (100 目) 和 2 mm (80 目)。
- (12) 离心管：聚丙烯材质，50 ml，带螺旋盖。
- (13) 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。
- (14) 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5.2 仪器条件的优化

### (1) 色谱柱的选择

在进行气相色谱分析时，色谱柱的选择至关重要。根据相关文献资料，DB-1，DB-5MS 以及 DB-17 都可被用来有效分离甲基汞、乙基汞和  $\text{Hg}^{2+}$  的衍生化产物。本研究选用改性的 OV-3 填充柱，可以实现  $\text{Hg}^0$ 、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞在柱上的有效分离，而普通 OV-3 填充柱只能有效地分离  $\text{Hg}^0$  和甲基丙基汞，具体见图 5-1。

### (2) 吹扫载气的影响

考察了两种常用吹扫载气对甲基汞和乙基汞分析的影响，如图 5-2 所示。由图 5-2 可以看出，采用氩气作为载气时，分离效果好，目标物的测定灵敏度明显高于以氮气作为载气时的灵敏度；氮气作为载气时，分离效果较好，灵敏度略差一些，但是测试成本较低，而且 HJ 977 编制说明也给出了氮气作为吹扫载气的相关实验结果，本标准以氩气作为吹扫载气开展相关研究。综合考虑测试成本以及与 HJ 977 等方法的结合，方便更多实验室在水、土壤和沉积物等样品测试环节，在仪器和条件上尽量统一，氩气或氮气均可作为载气。

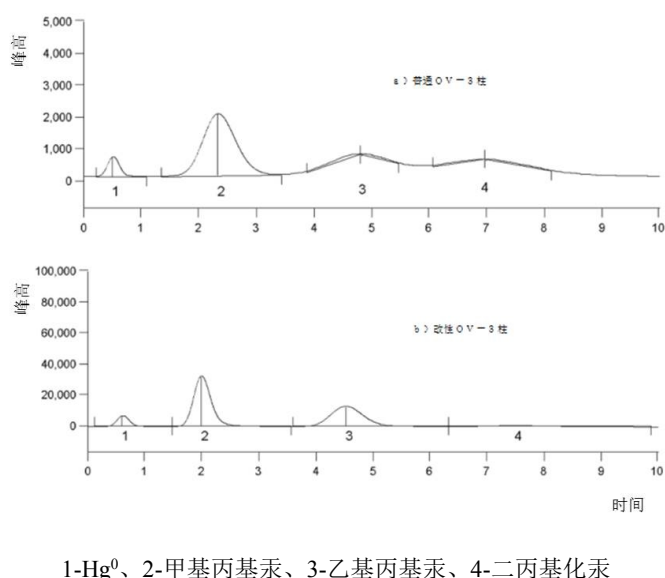
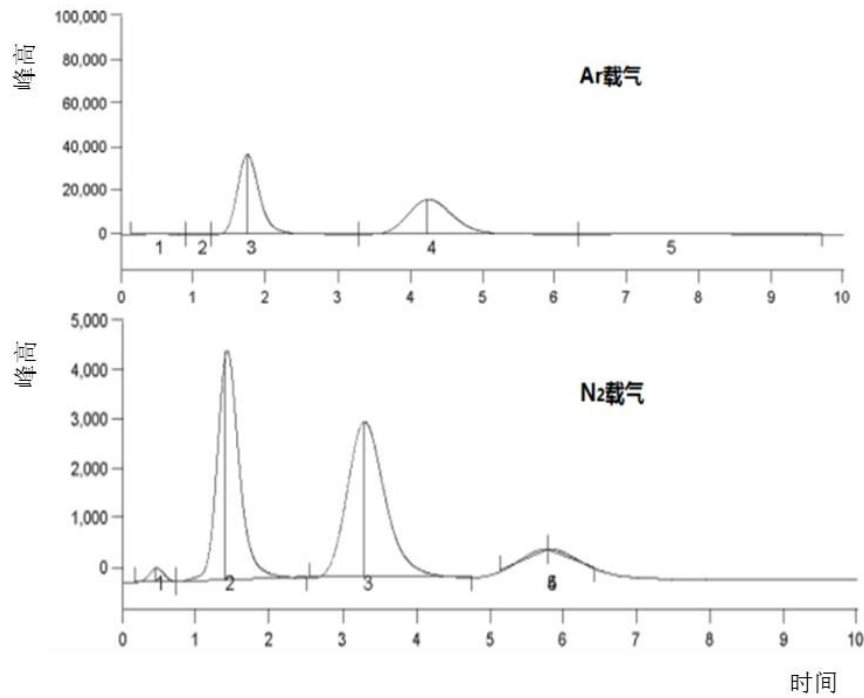


图 5-1 色谱柱对  $\text{Hg}^0$ 、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞分离效果的影响

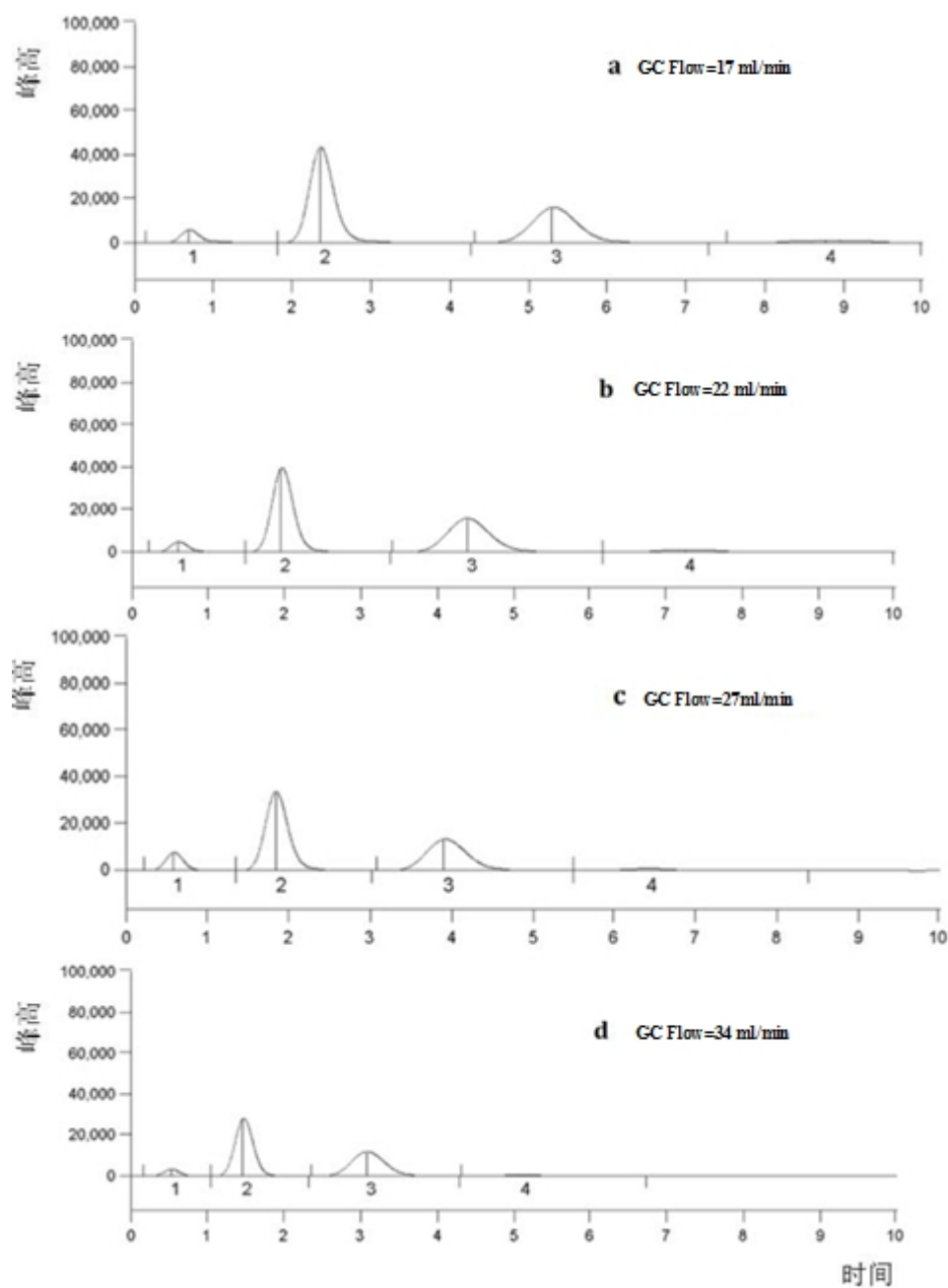


1-Hg<sup>0</sup>、2-甲基丙基汞、3-乙基丙基汞、4-二丙基化汞

图 5-2 载气种类对 Hg<sup>0</sup>、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞测定灵敏度的影响

### (3) 载气流速的影响

载气流速直接影响 Hg<sup>0</sup>、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞在色谱柱上的分离效果。本研究在恒定 46℃ 柱温下，选择不同载气流速进行试验，即 17 ml/min、22 ml/min、27 ml/min 和 34 ml/min，考察 Hg<sup>0</sup>、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞在不同流速下的分离效果，结果见图 5-3。由图 5-3 a 可以看出，当流速较低时，导致 10 min 内各目标物出峰不完全，拖尾严重。由图 5-3 d 可见，当流速较快时，出峰快且各个峰相对密集，一旦待测物质含量过高，各个峰不易完全分开。因此，流速设置在 22~27 ml/min 范围内较为合适。

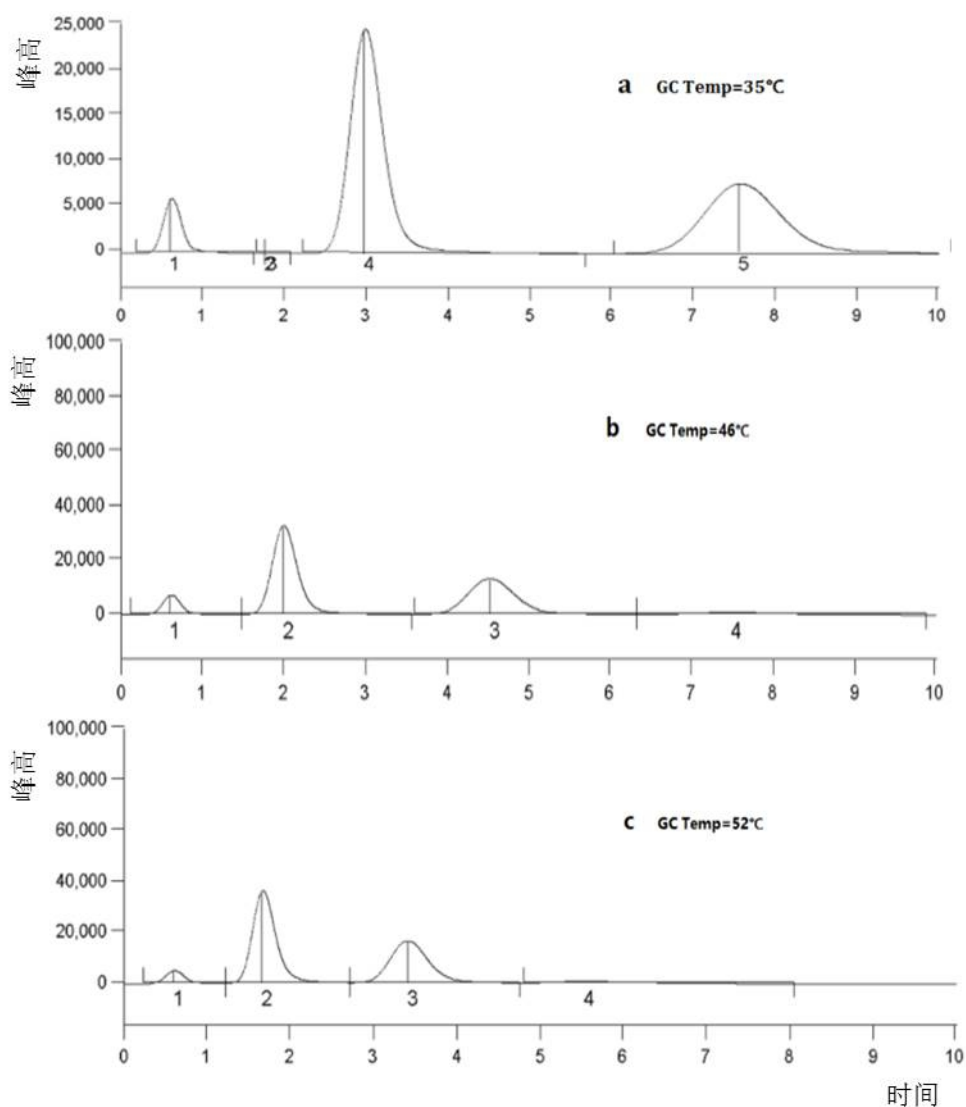


1-Hg<sup>0</sup>、2-甲基丙基汞、3-乙基丙基汞、4-二丙基化汞

图 5-3 载气流速对 Hg<sup>0</sup>、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞测定灵敏度的影响

#### (4) 柱温的选择

柱温直接影响 Hg<sup>0</sup>、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞在 GC 柱上的分离程度。当恒定载气流速为 22 ml/min 时，不同柱温的影响详见图 5-4。由图以看出，当柱温较低时，10 min 内，二丙基化汞不能完全流出；当柱温为 52℃时，出峰速度较快，四个色谱峰相对密集。因此确定柱温为 46℃。



1-Hg<sup>0</sup>、2-甲基丙基汞、3-乙基丙基汞、4-二丙基化汞

图 5-4 柱温不同对 Hg<sup>0</sup>、甲基丙基汞、乙基丙基汞、二丙基化汞分离效果的影响

#### (5) 仪器分析条件

由于本方法在研究阶段采用的仪器是采用的填充柱，考虑到市售其他品牌的仪器，参考了 HJ 977 中关于毛细管柱的条件。冷原子荧光光谱仪不同品牌仪器基本一致。最终确定本方法的仪器参考条件如下。

##### ①吹扫捕集热脱附参考条件

吹扫气：氩气 (16) 或氮气 (17)；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 (16)；热脱附温度：130°C；热脱附时间 9.9 s。

##### ②色谱与裂解参考条件

a) 填充柱：46°C；载气流速：25 ml/min；

b) 毛细管柱：93°C  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  97°C(105 s)  $\xrightarrow{4.5^\circ\text{C}/\text{min}}$  100°C(105 s)；载气流速：15 ml/min；

c) 裂解温度：750℃。

③冷原子荧光光谱仪参考条件

光电倍增管负高压：690 V；载气流速：35 ml/min；其他按照仪器操作说明书进行设定。

## 5.6 样品

### 5.6.1 样品的采集和保存

方法文本中关于样品的采集和保存表述如下：

“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、HJ 494 的相关要求采集，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集。

样品采集后 5 天之内运送到实验室，若不能及时预处理，应于-15℃以下冷冻保存，最长不超过 15 天。”

以上内容的制定，除参考 HJ/T 166、HJ 25.2、GB 17378.3 和 GB 17378.5 等国内的土壤和沉积物采样相关标准外，也考虑到了甲基汞的不稳定性，采取了冷冻干燥的方法进行前处理。参考美国 USGS Method 5 A-7: Method s for the Preparation and Analysis of Solids and Suspended Solids for Methylmercury，是关于固体和悬浮固体中甲基汞的制备和分析方法<sup>[47]</sup>，关于样品采集和保存中的表述为“样品采集后尽快冷冻，通过干冰运送到实验室，并保持在 -15℃或更低的温度直至处理”。

美国 USGS 方法和国内外沉积物中甲基汞标准物质的保存条件和时限进行了规定，即 4℃以下冷藏、避光保存。通过美国国家标准与技术研究院（NIST）认可获得 Hg 认证的冷冻参考物质（CRM）可稳定使用 9 年。本试验研究中，ERM-CC580 证书上推荐 4℃避光保存。我国湖底沉积物中甲基汞及无机元素标准物质 GBW 08308 的证书上，关于样品的包装、储存及使用中规定采用棕色玻璃瓶包装，置于 4℃冰箱保存，标准物质自定值日期起，有效期 24 个月。

综合以上情况，编制组对样品的不同保存方式和保存时间做了相关的实验，具体做法为：选择沉积物样品 GSD-11 作为统一样品分别称取若干份，每一份 0.5 g 置于 50 ml 聚丙烯离心管中，在样品中加入甲基汞和乙基汞的混合标准溶液（100 μg/L）100 μl，即样品加标 20.0 μg/kg，作为制备的实际样品。将准备好的试样分三种情况进行保存：一份常温不避光贮存，一份常温避光贮存，一份冷冻避光贮存，定期取出三份试样对其中的甲基汞和乙基汞进行分析测试，根据样品的回收率确定合适的保存期限。

样品分析的操作步骤为：在样品中加入 15 ml 氢氧化钾-甲醇溶液，涡旋后放入 60℃空气振荡摇床提取 3 h，冷却至常温后，加 15 ml 实验用水混匀，离心后，取 150 μl 上清液于进样瓶中，加入 25 mL 水和 300 μl 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加入 50 μl 四乙基硼化钠溶液，摇匀放置 30 min 后，上机待测。

常温不避光的保存试验结果见表 5-2 和图 5-5。

表 5-2 常温不避光的保存试验结果汇总

时间 (天)	常温不避光			
	样品加标 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$			
	甲基汞 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	甲基汞回收率 (%)	乙基汞 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	乙基汞回收率 (%)
1	19.7	97.7	17.8	87.3
2	19.5	96.7	15.8	77.3
3	18.8	92.9	15.6	76.1
4	18.6	92.2	14.7	71.9
5	18.5	91.6	14.6	71.1
6	18.0	89.4	13.7	67.0

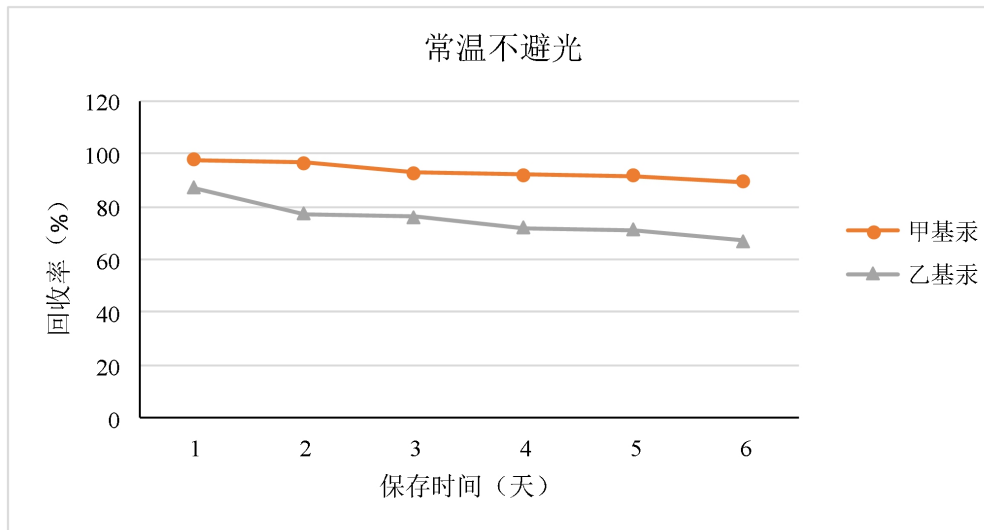


图 5-5 常温不避光保存样品回收率

常温避光的保存试验结果见表 5-3 和图 5-6。

表 5-3 常温避光的保存试验结果汇总

时间 (天)	常温避光			
	样品加标 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$			
	甲基汞 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	甲基汞回收率 (%)	乙基汞 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	乙基汞回收率 (%)
1	19.7	97.5	18.0	88.4
2	19.3	95.8	16.2	79.0
3	19.0	94.1	15.3	74.6
4	18.7	92.6	14.8	72.2
5	18.4	91.1	14.4	70.2
6	18.1	89.9	13.8	67.2

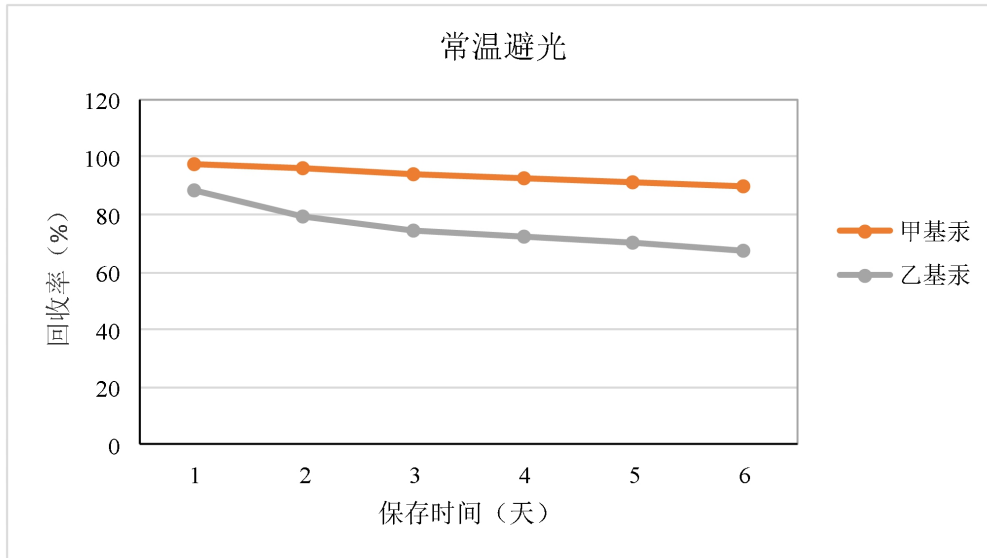


图 5-6 常温避光保存样品回收率

常温避光的保存试验结果见表 5-4 和图 5-7。

表 5-4 冷冻避光的保存试验结果汇总

时间 (天)	冷冻避光			
	样品加标 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$			
	甲基汞 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	甲基汞回收率 (%)	乙基汞 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	乙基汞回收率 (%)
1	19.9	98.1	17.7	86.9
2	19.2	95.0	17.6	86.6
3	19.1	94.5	17.5	85.8
6	18.9	93.5	16.7	81.9
10	17.9	88.5	16.0	78.2
13	16.9	83.7	15.2	73.9
15	16.2	80.1	14.9	72.5
20	14.5	71.5	13.5	65.8



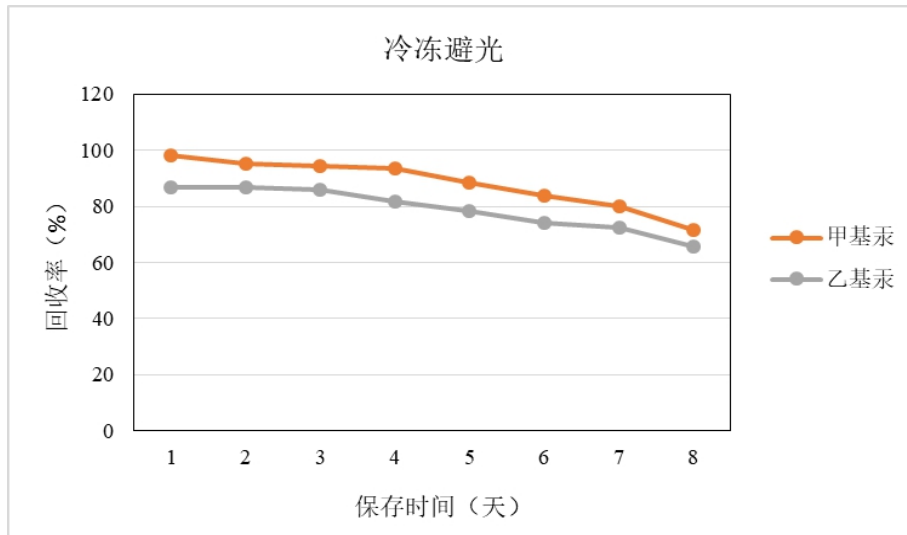


图 5-7 冷冻避光保存样品回收率

将上述三种保存方式的回收率的测定结果汇总（见表 5-5），结果提示，常温状态下样品避光与不避光贮存差别不大，前五天甲基汞回收率稍有降低，但均保持在 90%以上，而乙基汞随着时间的增加回收率有所降低，到了第六天乙基汞回收率下降了 20%左右，只有 67.2%；冷冻避光样品前六天甲基汞和乙基汞回收率稍有降低，但并没有特别显著下降趋势，甲基汞保持在 90%以上，乙基汞保持在 80%以上，第 10 天开始有所下降，二者均下降了 15%左右，第 20 天甲基汞回收率降至 71.5%，乙基汞 65.8%。

表 5-5 常温不避光样品的回收率

时间 (d)	常温不避光 回收率 (%)		常温、避光 回收率 (%)		冷冻、避光 回收率 (%)	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
1	97.7	87.3	97.5	88.4	98.1	86.9
2	96.7	77.3	95.8	79.0	95.0	86.6
3	92.9	76.1	94.1	74.6	94.5	85.8
4	92.2	71.9	92.6	72.2	-	-
5	91.6	71.1	91.1	70.2	-	-
6	89.4	67.0	89.9	67.2	93.5	81.9
10	-	-	-	-	88.5	78.2
13	-	-	-	-	83.7	73.9
15	-	-	-	-	80.1	72.5
20	-	-	-	-	71.5	65.8

通过保存实验的结果表明，常温不避光与避光保存条件下，样品中甲基汞和乙基汞的测定结果差别不大，且甲基汞降解不显著，乙基汞降解比较明显，在冷冻条件下二者均降解缓慢。保存实验考虑到甲基汞和乙基汞应同时满足回收率 70%以上的要求，建议样品采集后 5

天之内运送到实验室，若不能及时预处理，应于-15℃以下冷冻保存，最长不超过 15 天。

## 5.6.2 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 进行四分法粗分，取适量混匀后的样品，放入真空冷冻干燥仪中干燥脱水，干燥后的样品研磨后通过 2 mm 尼龙筛（除去 2 mm 以上的沙砾），混匀，再用玛瑙研钵将上述样品研磨至全部通过 0.15 mm 尼龙筛，分装备用。

## 5.6.3 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。

## 5.6.4 试样的制备

### 5.6.4.1 前处理条件的优化

#### （1）衍生化试剂的选择

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（ $\text{NaBEt}_4$ ）是测定甲基汞最常用的衍生化试剂，但是其无法区分二价汞和乙基汞，因为二者在乙基化衍生化过程中均转化为二乙基汞。四丙基硼化钠和四苯基硼化钠也是常用的汞烷基化试剂，本研究同时测定甲基汞和乙基汞，所以只能选用四丙基硼化钠和四苯基硼化钠作为衍生化试剂，二者能对乙基汞和二价汞进行分离。与四乙基硼化钠相比，四苯基硼化钠和四丙基硼化钠溶液的稳定性更好。

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，衍生产物的沸点高，挥发性较差，因此作为衍生化试剂需要较高的吹扫温度（50℃）和更长的吹扫时间（45 min），这将会大大降低分析效率，因此本研究选择采用四丙基硼化钠作为衍生化试剂。

利用四丙基硼化钠作为衍生化试剂具有更高的效率，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。

由于《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（GB 36600-2018）中仅有甲基汞的控制指标和限值，在实际监测工作中，通常只需要测定土壤中的甲基汞，因此用乙基化试剂进行衍生化反应即可满足测试需求。本研究针对乙基化衍生测定甲基汞，选择土壤实际样品、沉积物实际样品和沉积物标准参考物质 ERM-CC 580 进行了实验研究。选用四乙基硼化钠 $[\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ （纯度 $\geq 98\%$ ，密闭避光保存）作为衍生化试剂，由于其化学性质不稳定，易水解和氧化，配制四乙基硼化钠溶液的方法同标准中衍生化试剂的操作。试样制备和测试的操作步骤为：取 0.5 g 经研磨过筛后的样品于 50 ml 离心管中，加入 15 ml 氢氧化钾-甲醇溶液，涡旋后放入 60℃ 空气振荡摇床提取 3 h，冷却常温，加 15 ml 实验用水混匀，离心后，取 150  $\mu\text{l}$  上清液于进样瓶中，加入 25 mL 水 300  $\mu\text{l}$  乙酸-乙酸钠缓冲溶液，加入 50  $\mu\text{l}$  四乙基硼化钠溶液，摇匀放置 30 min 后，上机待测。土壤和沉积物实际样品分别做 6 个平行样和 6 个加标样，ERM-CC 580 做 3 个平行样，考察方法的精密度和准确度，结果如表 5-6。

表 5-6 样品中甲基汞测定结果

样品名称	样品测定浓度 (ng/L)	样品中甲基汞含量 (μg/kg)	加标量 (ng)	加标样测定浓度 (ng/L)	加标样中甲基汞含量 (μg/kg)	回收率 (%)
土壤 1	0.125	1.88	25	3.168	47.9	91.1
土壤 2	0.132	1.98	25	3.467	52.4	100
土壤 3	0.117	1.75	25	3.040	45.9	87.3
土壤 4	0.139	2.09	25	3.361	50.8	96.9
土壤 5	0.131	1.96	25	3.098	46.8	89.0
土壤 6	0.140	2.09	25	3.330	50.3	96.0
沉积物 1	0.275	4.13	3	0.618	9.33	85.2
沉积物 2	0.276	4.14	3	0.588	8.88	78.1
沉积物 3	0.266	3.99	3	0.630	9.51	92.4
沉积物 4	0.269	4.03	3	0.582	8.79	78.9
沉积物 5	0.269	4.20	3	0.577	8.71	77.8
沉积物 6	0.280	4.09	3	0.655	9.89	93.2
样品名称	样品测定浓度 (ng/L)	样品中甲基汞含量 (μg/kg)	标准值 (μg/kg)	-	-	-
CC580-1	4.909	73.6	75±4	-	-	-
CC580-2	5.036	77.4	75±4	-	-	-
CC580-3	5.055	75.6	75±4	-	-	-

实验结果表明，土壤实际样品中甲基汞的含量即 6 个平行样的均值为 2.01 μg/kg，加标回收率均值为 97.8%，精密度 *RSD* 为 4.6%；沉积物实际样品中甲基汞的含量即 6 个平行样的均值为 4.09 μg/kg，加标回收率均值为 84.3%，精密度 *RSD* 为 2.0%；ERM-CC 580 质控样 3 次平行测定平均值为 75.5 μg/kg，在 75 μg/kg ± 4 μg/kg 的参考范围内。

在标准文本中，将单独测定甲基汞的相关内容作为附录 B 补充列出，供环境监测人员选择使用。

#### (2) pH 对衍生化反应的影响

衍生化反应过程与 pH 有关。据文献报道，低 pH 易使四乙基硼化钠生成 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，而高 pH 下乙基化反应产率较低，乙基化最佳衍生条件是 pH 4~7。本研究通过调节衍生化反应溶液的 pH 在 3、4、5、6 和 7 等条件下，根据甲基汞和乙基汞的回收率变化来评价衍生化情况。图 5-5 给出了甲基汞和乙基汞在 pH 3~7 之间的丙基化衍生效果。由图 5-8 可以看出，甲基汞和乙基汞在 pH 4~6 范围丙基化衍生效率较高。

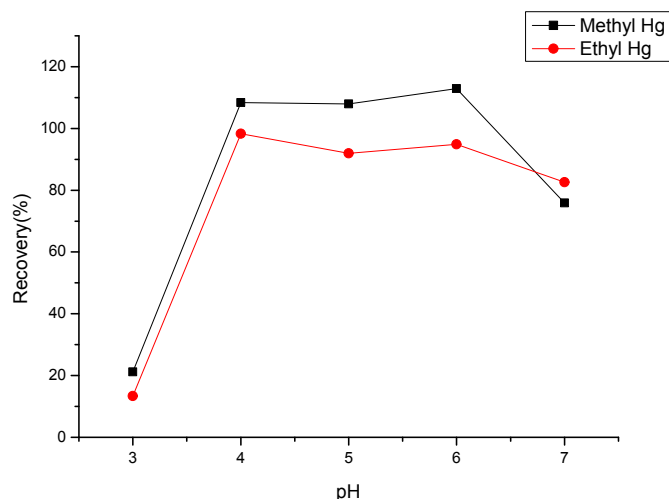


图 5-8 pH 对甲基汞和乙基汞丙基化衍生生化反应效率的影响

稳定调节丙基化衍生反应水相体系的 pH，添加一定体积的乙酸-乙酸钠缓冲溶液是一个有效可行的方式。本研究取一支干净的 50 ml 聚丙烯离心管，加入 25% KOH 溶液 2.5 ml 及超纯水 8 ml，混匀后移取 150  $\mu\text{l}$  加入预先加有 35 ml 实验用水的样品瓶中，然后加入甲基汞和乙基汞标准溶液，使得甲基汞和乙基汞分别为 100  $\mu\text{g}$ ，最后按照标准方法推荐的分析步骤完成后续操作。

图 5-9 给出了衍生反应水相体系 pH 值随缓冲液加入量的变化曲线。由图 5-9 可以看出，当不添加缓冲溶液时，样品瓶中衍生反应水相体系 pH 值为 11.45；当缓冲液加入量为 100  $\mu\text{l}$  时，样品瓶中衍生反应水相体系 pH 值降至 6.03；当缓冲溶液加入量为 300  $\mu\text{l}$  时，样品瓶中衍生反应水相体系 pH 值为 5.03；继续加大缓冲液加入体积，样品瓶中衍生反应水相体系 pH 已趋于稳定，而缓冲溶液本身 pH 为 4.65，说明当缓冲溶液加入量为 300  $\mu\text{l}$  时已达到衍生反应水相体系的最佳 pH 条件。图 5-10 甲基汞和乙基汞的回收率随缓冲液加入量的变化曲线也进一步证实了该结论。

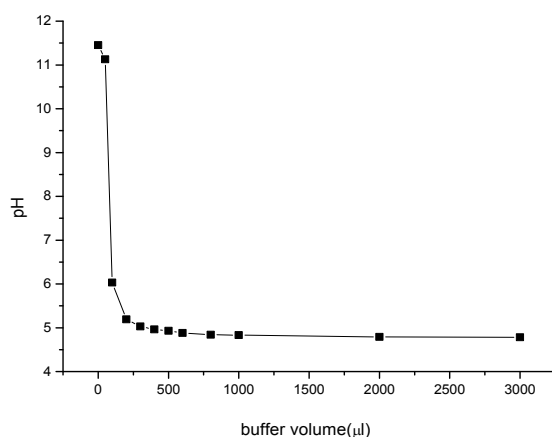


图 5-9 衍生反应水相体系 pH 值随缓冲液加入量的变化曲线

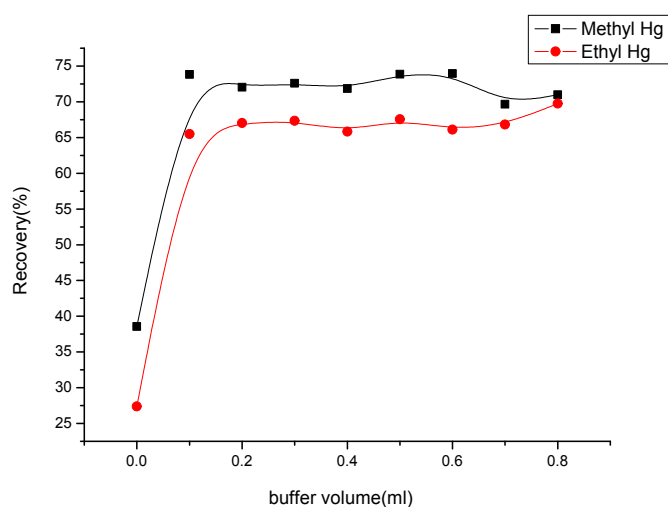


图 5-10 甲基汞和乙基汞的回收率随缓冲液加入量的变化曲线

在实际监测工作中，土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞含量非常低，在不改变样品前处理的条件下，为保证样品的准确检出，加大消解提取液的测定量是一个行之有效的方式。但是，当碱提取液体积明显增大时，可能会因为缓冲溶液原来的加入量不够而导致衍生化反应不能正常发生而影响测定结果。我国土壤的 pH 值普遍为 6~8，只有江西红壤酸性较强（pH 为  $4.71 \pm 0.09$ ），在土壤较少称样量的情况下，土壤基体对水相衍生反应体系的影响很小。图 5-11 给出了当加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液为 300  $\mu\text{l}$  时，样品瓶中水相衍生反应体系 pH 随 ERM-CC580 沉积物提取液测定量增加的变化曲线。

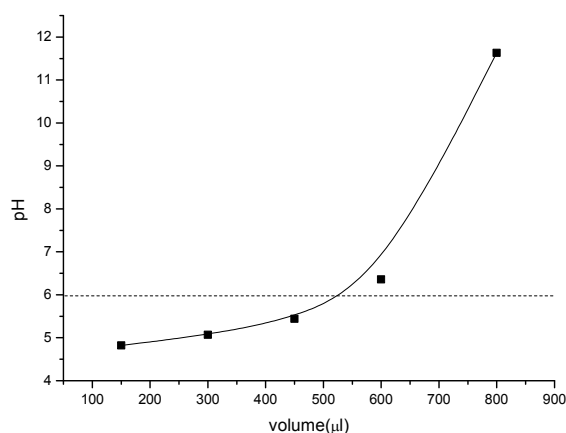


图 5-11 测定量对 pH 的影响

由图 5-11 可以看出，当提取液测定量提高到 600  $\mu\text{l}$  时，水相衍生反应体系 pH 值超过 6，不在最佳反应 pH 范围之内，结果提示乙酸-乙酸钠缓冲溶液的加入量已明显不足。

表 5-7 给出了随提取液测定量的增加，为保证正常衍生化反应，乙酸-乙酸钠缓冲溶液的最少加入体积。

表 5-7 乙酸-乙酸钠缓冲溶液随提取液增加的最少加入体积

提取液体积 (μl)	150	300	450	600	800	1000	1500	2000	3000
缓冲液体积 (ml)	0.3	0.3	0.6	0.7	0.9	1.0	1.5	2.0	3.0
pH	4.82	5.07	4.93	4.98	5.00	5.07	5.08	5.08	5.09

### (3) 衍生化试剂加入量优化

四丙基硼化钠的加入量直接影响衍生化反应效率，加入量过少，衍生化反应不完全，加入量过多，衍生化反应过快容易导致衍生产物挥发损失。图 5-12 给出了当水相中甲基汞和乙基汞含量分别为 1000 pg 时，甲基汞和乙基汞丙基化衍生化产物回收率与四丙基硼化钠加入量的关系曲线。由图 5-12 可以看出，当四丙基硼化钠的加入量为 30~90 μl 时，衍生化效果无显著差异。综合考虑衍生化试剂的稳定性和土壤/沉积物基体的复杂性，本研究确定四丙基硼化钠的加入量为 50 μl。

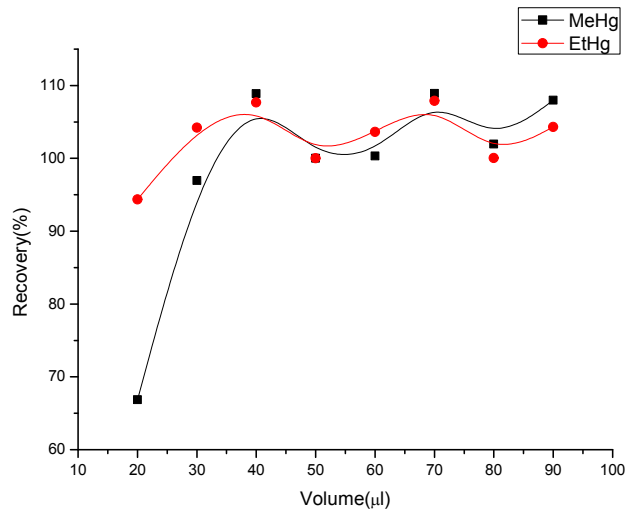


图 5-12 衍生化试剂加入量对甲基汞和乙基汞衍生化效果的影响

### (4) 提取温度及时间的确定

提取温度和提取时间是碱提取前处理的关键参数，直接影响土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的提取效率。分别称取 0.1 g~0.15 g ERM-CC580 于 50 ml 聚丙烯管中，添加 7000 pg 乙基汞标液后加盖漩涡混匀，开盖后加入 2.5 ml 25%氢氧化钾甲醇溶液，再次加盖漩涡混匀。分别置入 50℃、60℃、70℃、80℃和 90℃烘箱，控制每个提取温度下提取时间分别为 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 时将提取样品取出，然后按照实验方法完成后续操作。实验中发现，采用 90℃烘箱提取样品时，聚丙烯管盖子容易受热断裂，直接影响后续实验结果，因此实验考察了 50℃~80℃温度下，甲基汞和乙基汞的回收率随提取时间延长的变化趋势，详见图

5-13。综合考虑提取条件和甲基汞、乙基汞的回收率结果，最终确定的提取温度为 70℃，提取时间为 3 h。

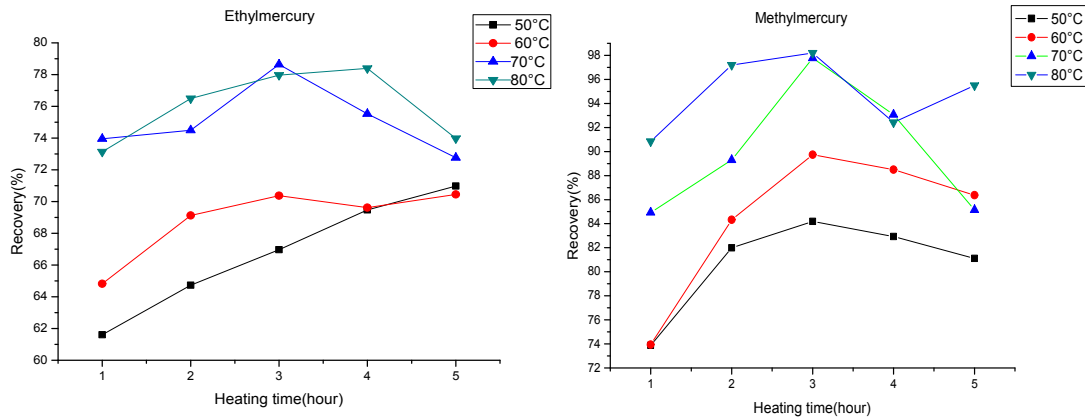


图 5-13 甲基汞和乙基汞的回收率随提取温度和提取时间的变化趋势

在确定了提取时间和温度后，由于开题论证会上专家提出的意见将样品称取量提高，编制组更改了提取方式，采用水浴或空气振荡器，并增加了提取液的加入量，在做前处理时发现，温度设定在 70℃ 进行提取，离心管漏液现象比较严重，而 60℃ 时提取效率满足要求，故最终确定提取温度为 60℃，提取时间为 3 h，并且提取方式由烘箱直接加热改为水浴振荡器提取。

#### (5) 样品量的确定

分别称取 0.50 g、0.75 g、1.00 g ERM-CC580 沉积物样品于 50 ml 聚丙烯离心管中，添加 10 ng 乙基汞标准样品，然后分别加入 10 ml、15 ml、20 ml、25 ml 的 25% 氢氧化钾甲醇溶液进行提取，在水浴振荡器上（60℃、150~170 次/min）提取 3 h，取出冷却，加水定容至 30 mL，涡旋振荡，离心（3500 r/min，2 min）转移上清液，即为提取液。

于 40 ml 棕色样品瓶中加入实验用水约 35 ml 至瓶颈处，吸取提取液 150 μl 至样品瓶，然后依次加入 1.0 mL 缓冲溶液及 50 μl 1% 四丙基硼化钠溶液，最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子摇匀并静置 10~15 min。每个实验平行做两次，结果取平均值。结果见表 5-8 至表 5-10。

表 5-8 称样量为 0.50 g，加入不同提取液的甲基汞和乙基汞回收率

称样量 (g)	提取液加入量 (mL)	甲基汞含量 (μg/kg)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞含量 (μg/kg)	乙基汞回收率 (%)
0.50	10.0	62.3	83.0	15.9	79.5
	15.0	65.0	86.7	23.0	115
	20.0	65.4	87.2	24.8	124
	25.0	65.1	86.8	27.8	139

表 5-9 称样量为 0.75 g，加入不同提取液的甲基汞和乙基汞回收率

称样量 (g)	提取液加入量 (mL)	甲基汞含量 (μg/kg)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞含量 (μg/kg)	乙基汞回收率 (%)
0.75	10.0	55.6	74.1	9.89	74.2
	15.0	59.6	79.5	12.4	92.7
	20.0	59.3	79.1	15.3	115
	25.0	60.3	80.4	17.6	132

表 5-10 称样量为 1.00 g，加入不同提取液的甲基汞和乙基汞回收率

称样量 (g)	提取液加入量 (mL)	甲基汞含量 (μg/kg)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞含量 (μg/kg)	乙基汞回收率 (%)
1.00	10.0	45.8	61.0	5.91	59.1
	15.0	52.5	70.0	7.90	79.0
	20.0	52.7	70.3	10.8	108
	25.0	57.1	76.1	12.2	122

多次实验结果表明，随着称样量的增加，甲基汞和乙基汞的回收率都有所下降。实验过程中发现，样品量的增加会导致水浴振荡不充分，土壤或沉积物样品存在沉底现象，导致提取效果差、提取不完全；提取液加入过多也容易导致振荡过程中漏液，进而影响回收效果。

ERM-CC580 沉积物标准样品的证书上，对样品的称量有明确的规定，即最低称样量为 0.25 g，综合考虑试验本研究的实验结果影响，最终确定标准方法中的称样量为 0.50 g。

#### (6) 提取液加入量的确定

在确定称样量后，对不同提取液加入量进行条件试验，即称量 0.5 g 沉积物标准参考物质 ERM-CC580，添加 10 ng 乙基汞标准样品，加入 10 ml、15 ml、20 ml 和 25 ml 提取液，且分别进行了 3 次重复实验，样品测试结果见表 5-11。

表 5-11 称样量为 0.5 g 时加入不同提取液的甲基汞和乙基汞回收率

消解液加入量(mL)	甲基汞含量 (μg/kg)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞含量 (μg/kg)	乙基汞回收率 (%)
10.0	60.0	80.0	18.5	92.3
	60.8	81.1	14.5	72.4
	61.3	81.7	24.4	122
15.0	61.1	81.4	23.4	117
	62.0	82.7	17.6	88.1
	62.6	83.5	29.8	149
20.0	59.6	79.5	29.8	149
	67.5	90.0	20.6	103
	62.7	83.6	32.8	164
25.0	58.7	78.2	30.4	152
	63.0	84.0	21.6	108
	66.5	88.6	35.0	175



实验结果表明，提取液加入量对甲基汞回收率没有显著影响。乙基汞回收率随着提取液加入量的增加而不断加大，可能产生较大正偏差，且随着提取液的加入量增加，在水浴振荡过程中，离心管更容易产生漏液现象。综合考虑以上影响因素，在称样量为 0.5 g 时，提取液加入量确定为 15 ml。

#### (7) 提取液对 Tenax 管的影响

本方法所用的提取液为 25%氢氧化钾甲醇，考虑到甲醇的用量是否会对 Tenax 管产生影响，试验选择在 40 ml 进样瓶中加入实验用水约 30 ml，分别取 25%氢氧化钾甲醇溶液 75  $\mu$ l、100  $\mu$ l、150  $\mu$ l、200  $\mu$ l、300  $\mu$ l、400  $\mu$ l、500  $\mu$ l 至样品瓶中，添加 100 pg 混合标准液，依次加入 300  $\mu$ l 醋酸-醋酸钠缓冲溶液及 50  $\mu$ l 四丙基硼化钠溶液，最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子摇匀并静置 10~15 min，通过样品测试结果的结果看是否会对结果有影响，甲基汞和乙基汞的测试结果和回收率详见表 5-12。

表 5-12 25%氢氧化钾甲醇溶液对 Tenax 管的影响

提取液加入量 ( $\mu$ l)	甲基汞含量 (pg)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞含量 (pg)	乙基汞回收率 (%)
75	101	101	99	99
100	104	104	100	100
150	103	103	97.2	97.2
200	40.5	40.5	43.3	43.3
300	31.4	31.4	37.4	37.4
400	35.6	35.6	44.5	44.5
500	35.3	35.3	45.9	45.9

实验结果表明，低浓度的 25%氢氧化钾甲醇溶液对对甲基汞、乙基汞回收率没有显著影响。甲基汞、乙基汞回收率随着 25%氢氧化钾甲醇溶液加入量的增加而降低，可能产生较大负偏差，且随着 25%氢氧化钾甲醇溶液的加入量增加，反应水相体系 pH 增高，高 pH 条件下乙基化反应产率较低，从而使样品回收率降低。因此说明 25%氢氧化钾甲醇溶液对 Tenax 管的影响不大。

#### 5.6.4.2 试样前处理

准确称取 0.5 g (精确到 0.1 mg) 土壤或沉积物样品，放入 50 ml 离心管中，加入 15.0 ml 25% 氢氧化钾-甲醇溶液后，盖紧盖子，涡旋混匀。将样品倾斜置于恒温振荡器中（水浴液面没过离心管液面），待温度升至 60℃后，采用 150~170 r/min 的频率加热振荡提取 3 h。提取后取出试样冷却至室温，加入 15.0 ml 实验用水，再次涡旋混匀。将试样放入离心机，于 4000 r/min 离心 2.0 min，转移上清液至新管中，尽快测定。

在前处理过程中，值得注意的是样品放入水浴中需保证水浴液面没过管内溶液。温度升至 60℃后，再次拧紧离心管盖，防止漏液。提取完成必须待其充分冷却后方可加水。离心后需尽快转移上清液，避免土壤或沉积物重新吸附甲基汞和乙基汞。提取液如不能立即测定，

可于 4℃ 以下避光、密闭保存，3 d 之内完成测定。

采用石英砂代替土壤或沉积物样品，按照与试样的制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。且石英砂应通过分析确认甲基汞和乙基汞含量低于方法检出限。

#### 5.6.4.3 提取液的保存

在实际监测工作中，常常会出现大量样品集中采集，并且无法做到及时分析的情况，这时，对于提取液的保存尤为重要，因此，本标准对提取液的保存条件开展了深入研究。称取 0.50 g 沉积物标准参考物质 ERM-CC580 于 50 ml 聚丙烯离心管中，添加 10 ng 乙基汞标准样品，加入 15 ml 的 25% 氢氧化钾甲醇溶液进行提取，在水浴振荡器上（60℃、150~170 次/min）提取 3 h，取出冷却，加水定容至 30 mL，涡旋振荡，离心（3500 r/min，2min）转移上清液至另外一个新的离心管中，即为提取液。将此提取液保存在 4℃ 的冰箱里避光保存，间隔一定时间取出提取液，摇匀，进行测定。测定步骤为：于 40 ml 棕色样品瓶中加入实验用水约 35 ml 至瓶颈处，吸取 150 μl 试样上清液至样品瓶，然后依次加入 1.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液及 50 μl 1% 四丙基硼化钠溶液，最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子摇匀并静置 15~20 min，如不能立即测定，则放入冰箱冷藏、避光保存，试验结果见表 5-13。

表 5-13 不同避光保存时间下提取液中甲基汞与乙基汞的回收率

间隔时间 (d)	甲基汞含量 (μg/kg)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞含量 (μg/kg)	乙基汞回收率 (%)
0	69.9	93.2	21.6	108
1	66.1	88.1	18.0	90
2	65.8	87.7	16.4	82
3	65.2	86.9	15.2	76
4	54.6	72.8	14.6	73
5	53.9	71.9	13.4	67
7	47.9	63.8	12.8	64

注：表中间隔 0 d 为前处理完当天上机分析；1 d 为第二天上机分析，时间均在 24 h 之内分析。

离心后的提取液若不及时从离心管中转移出来，多次试验发现，即使放置冰箱保存第二天上机测定，样品平行性仍很差，分析其原因可能存在着液相与土壤之间的互相迁移转化，且加标回收率也普遍偏低，因此建议要离心后立即转移。

实验结果表明，前三天甲基汞回收率稍有降低，并没有特别显著趋势，但是乙基汞回收率随着时间的增加有所减少。第四天甲基汞和乙基汞回收率分别和第一天相比下降了 20% 和 30%，因此，建议样品消解液尽快测定，或在 4℃ 以下避光、密闭保存时间不超过 3 d。

同时，编制组还对沉积物标准物质 ERM-CC580 加标进行不避光保存时间下的实验，其中甲基汞和乙基汞均加标 50 ng，甲基汞本底值为 70 μg/kg，乙基汞本底值为 11 μg/kg，加标样品加入碱液提取后，提取液于 4℃ 冰箱里不避光保存，分别于第 0 d、1 d、2 d、5 d、10 d 进行回收率测试，每个样品平行测定 6 次取平均值。测定结果见表 5-14。

表 5-14 不避光保存时间下提取液中甲基汞与乙基汞的回收率 (n=6)

间隔时间 (d)	甲基汞含量 (μg/kg)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞含量 (μg/kg)	乙基汞回收率 (%)
0	75.8	101	84.8	76.4
1	74.2	98.9	82.0	73.9
2	69.8	93.1	77.4	69.7
5	59.6	79.5	48.2	43.4
10	47.6	63.4	41.3	37.2

结果表明, 提取液在 4℃ 冰箱里不避光保存 2 d 内, 回收率略有下降; 但在 5 d 时, 甲基汞回收率下降 20% 左右, 而乙基汞回收率下降了 30% 左右; 在 10 d 时, 甲基汞回收率下降了近 40%, 乙基汞回收率下降了 35% 左右。基于此, 建议将样品提取液进行避光、冷藏保存, 并考虑到烷基汞的不稳定性, 建议提取完成后尽快上机测定。

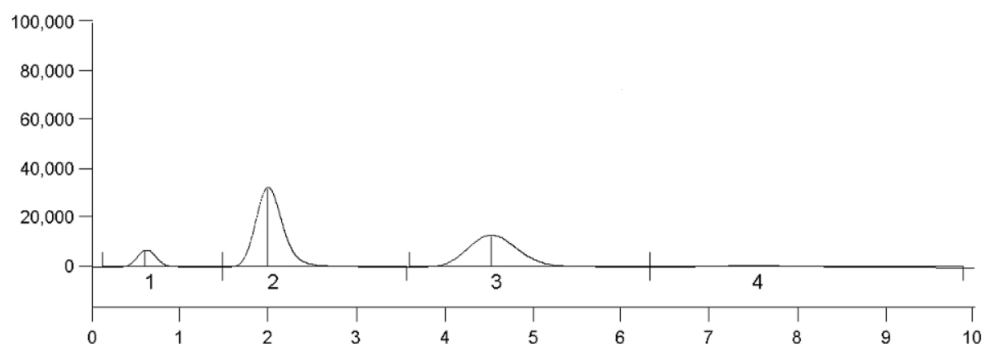
## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 仪器分析条件

见 5.5.2 中的 (5), 根据条件试验最终确定了参考条件, 但不同仪器条件略有不同, 可按照操作说明书进行设定。

### 5.7.2 工作曲线的绘制

分取 8 个 40 ml 棕色样品瓶中加入实验用水约 35 ml, 使用标准使用液配制 0 pg, 2 pg, 5 pg, 10 pg, 50 pg, 100 pg, 500 pg, 1500 pg 的标准系列, 依次加入 300 μl 乙酸-乙酸钠缓冲溶液及 50 μl 1% 四丙基硼化钠溶液后, 迅速加入实验用水至瓶满, 不留空隙, 盖紧盖子摇匀, 静置 10~15 min, 按浓度从低到高的顺序放入自动进样器进行测定。以峰高为纵坐标, 以甲基汞/乙基汞含量 (pg) 为横坐标, 用最小二乘法计算工作曲线的回归方程, 绘制甲基汞和乙基汞的工作曲线。色谱图如图 5-14 所示。图中 2 和 3 两处峰为目标化合物。



1.Hg<sup>0</sup>; 2.甲基丙基汞; 3.乙基丙基汞; 4.二丙基汞

图 5-14 甲基汞和乙基汞衍生物的气相色谱图

### 5.7.3 样品的测定

于 40 ml 棕色样品瓶中加入实验用水约 35 ml 至瓶颈处，加入样品提取液 150  $\mu$ l，然后再依次加入 300  $\mu$ l 乙酸-乙酸钠缓冲溶液及 50  $\mu$ l 1%四丙基硼化钠溶液，最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子摇匀并静置 10~15 min。在与绘制工作曲线相同的条件下，测定样品和空白样品提取液中甲基汞和乙基汞的含量，以保留时间定性，由甲基汞和乙基汞的工作曲线得到甲基汞和乙基汞的含量（pg）。

### 5.7.4 空白试样的制备

采用石英砂代替土壤或沉积物样品，按照与试样的制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

## 5.8 结果计算与表示

### 5.8.1 线性回归法

(1) 土壤中甲基汞、乙基汞含量  $w_1$  ( $\mu$ g/kg)按公式 (1) 进行计算：

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_0) \times V_1}{m \times w_{dm} \times V_2 \times 1000} \quad (1)$$

式中： $w_1$ ——土壤中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu$ g/kg；

$m_1$ ——由工作曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

$m_0$ ——由工作曲线计算空白中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

$m$ ——提取样品的质量，g；

$w_{dm}$ ——土壤样品的干物质含量，%；

$V_1$ ——提取液体积，ml；

$V_2$ ——提取液的取样体积，ml。

(2) 沉积物中甲基汞、乙基汞含量  $w_2$  ( $\mu$ g/kg)按公式 (2) 进行计算：

$$w_2 = \frac{(m_1 - m_0) \times V_1}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times V_2 \times 1000} \quad (2)$$

式中： $w_2$ ——沉积物中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu$ g/kg；

$m_1$ ——由工作曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

$m_0$ ——由工作曲线计算空白中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

$m$ ——提取样品的质量，g；

$w_{H_2O}$ ——沉积物样品的含水率，%；

$V_1$ ——提取液体积，ml；

$V_2$ ——提取液的取样体积，ml。

当待测样品浓度差异较大时，可根据实际情况，分别建立低、高浓度的工作曲线，按对应的曲线进行线性回归，并根据上述公式计算。通常情况下，每次分析样品前均应建立工作曲线，采用线性回归法进行结果计算，曲线的相关系数 $\geq 0.995$

### 5.8.2 响应因子法

当待测样品浓度差异较大，工作曲线系列溶液浓度跨度较大，相差多个数量级，低浓度样品采用线性回归法容易产生偏差，除做不同浓度的工作曲线之外，推荐采用响应因子法。采用响应因子法进行结果计算，要求响应系数  $RSD \leq 15\%$ 。

响应系数  $CC_i$  按公式 (3) 进行计算：

$$CC_i = \frac{m_i}{R_i - R_0} \quad (3)$$

式中： $CC_i$ ——第  $i$  个标准点的响应系数，即单位质量目标物含量所对应的响应值，pg/峰高或峰面积；

$m_i$ ——第  $i$  个标准点的甲基汞或乙基汞的质量，pg；

$R_0$ ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

$R_i$ ——第  $i$  个标准点的甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积。

平均响应因子  $CF$  按公式 (4) 进行计算：

$$CF = \frac{1}{\overline{CC}} \quad (4)$$

式中： $CF$ ——标准点的平均响应因子，pg/峰高或峰面积；

$\overline{CC}$ ——标准点的平均响应系数，pg/峰高或峰面积。

土壤中甲基汞、乙基汞含量  $w_1$  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 按公式 (5) 进行计算：

$$w_1 = \frac{(R_1 - R_0) \times V_1}{m \times w_{dm} \times V_2 \times CF \times 1000} \quad (5)$$

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

$R_1$ ——样品中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

$R_0$ ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

$m$ ——提取样品的质量，g；

$w_{dm}$ ——土壤样品的干物质含量，%；

$CF$ ——标准点的平均响应因子，pg/峰高或峰面积；

$V_1$ ——提取液体积，ml；

$V_2$ ——提取液的取样体积，ml。

沉积物中甲基汞、乙基汞含量  $w_2$  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) 按公式 (2) 进行计算：

$$w_2 = \frac{(R_1 - R_0) \times V_1}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times V_2 \times CF \times 1000} \quad (6)$$

式中： $w_2$ ——沉积物中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

$R_1$ ——样品中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

$R_0$ ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

- $m$ ——提取样品的质量，g；  
 $w_{H_2O}$ ——沉积物样品的含水率，%；  
 $CF$ ——标准点的平均响应因子，pg/峰高或峰面积；  
 $V_1$ ——提取液体积，ml；  
 $V_2$ ——提取液的取样体积，ml。

### 5.8.3 结果表示

当测定结果小于 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，保留小数点后一位；当测定结果大于等于 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，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。

## 5.9 方法特性参数

### 5.9.1 检出限和测定下限

在方法开题论证之前，编制组按照《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，重复分析 9 个接近于检出限浓度的空白加标样品，计算其标准偏差  $S$ 。用公式： $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$ （重复分析 9 个样品，在 99% 的置信区间， $t(8, 0.99) = 2.896$ ）进行计算。其中： $t(n-1, 0.99)$  为置信度为 99%、自由度为  $n-1$  时的  $t$  值； $n$  为重复分析的样品数； $S$  为重复测定 9 次的标准偏差。测定下限为 4 倍检出限。

空白土壤/沉积物样品的主要考虑采用以下 3 种方式获得：

①实际土壤样品，使用前 200℃烘烤 2 h，通过分析测定确认不含甲基汞和乙基汞。

②参考 ISO 10382 方法：以 8 g 无水硫酸钠和 2 g 滑石粉的比例配制空白土样，使用前 200℃烘烤 2 h。

③参考国内标准《土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 703-2014）：以石英砂代替空白土样，使用前 200℃烘烤 2 h。

综上所述考虑到石英砂明显不具有土壤的粘着性，而不含甲基汞和乙基汞的实际土样比较容易获得，因此最初本标准编制组采用经焙烧处理并验证确认不含甲基汞和乙基汞的实际土壤样品作为空白土壤样品。检出限和测定下限数据如表 5-15 所示。

表 5-15 空白土壤样品方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		试样（含 140 pg 甲基汞和 140 pg 乙基汞）	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.90	1.1
	2	0.56	0.96
	3	0.79	1.0
	4	0.67	1.2
	5	0.42	1.1
	6	0.57	1.2
	7	0.33	1.0
	8	0.54	1.3
	9	0.45	1.3

平行样品编号	试样 (含 140 pg 甲基汞和 140 pg 乙基汞)	
	甲基汞	乙基汞
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.58	1.1
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.18	0.11
$t$ 值	2.896	2.896
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.5	0.3
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	2.0	1.2

在标准开题论证会上,专家组要求采用石英砂作为空白样品,用空白加标的方式进行检出限的测定。在重新取样量、确定方法条件参数后,编制组按照样品分析的全步骤,对石英砂样品加标重复测定7次计算甲基汞、乙基汞的检出限,加标量为240 pg (即0.48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),并计算出平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。检出限按HJ 168-2010中检出限的计算公式计算。如按0.48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标浓度计算出的甲基汞、乙基汞检出限,不符合HJ 168-2010附录A.1.1②中的相关规定,调整空白加标浓度直至符合要求为止。编制组在本实验室测定检出限的结果如下表所示。

表 5-16 石英砂空白样品方法检出限

汞形态	测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )							平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
	1	2	3	4	5	6	7				
甲基汞	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.004	0.02	0.08
乙基汞	0.38	0.34	0.32	0.30	0.35	0.30	0.29	0.33	0.031	0.10	0.40

测定结果显示,当取样量为0.50 g时,检出限为甲基汞0.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、乙基汞0.10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,测定下限分别为0.08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。最终方法的检出限为经方法验证后,各实验室所得检出限数据的最高值,并保留一位有效数字,测定下限为检出限值的4倍。

### 5.9.2 精密度

#### (1) 取样量 0.1 g 的精密度试验

在最初确定的分析条件下,称样量为 0.1 g 时,编制组对精密度进行了验证。选取具有代表性的 5 种不同的土壤样品,分别为辽宁棕壤,河南黄潮土,四川紫色土,江西红壤和黑龙江黑土,测得所有土样中均不含有甲基汞和乙基汞。分别称取 0.10~0.15 g 的 5 种不同的土壤样品于 50 ml 聚丙烯管中,添加相同含量的甲基汞和乙基汞标液,分别为 700 pg、14000 pg、31500 pg,加盖漩涡混匀后按照实验方法完成后续操作,每个样品平行处理 8 份。考察甲基汞和乙基汞的精密度,结果详见表 5-17 至 5-21,甲基汞和乙基汞的相对标准偏差分别为 1.3%~16%和 0.94%~15%。

表 5-17 辽宁棕壤精密度测试数据

平行样品编号		辽宁棕壤 (700 pg)		辽宁棕壤 (14000 pg)		辽宁棕壤 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	8.1	6.5	144	143	356	356
	2	7.9	6.8	150	151	318	326
	3	7.9	6.4	148	149	290	288
	4	7.8	6.2	124	124	350	348
	5	7.2	6.4	139	140	352	348
	6	7.4	5.8	143	143	312	320
	7	6.8	5.8	138	141	358	350
	8	8.3	8.9	140	139	335	336
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.7	6.6	141	141	334	141
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.50	1.0	8.0	8.2	25	22
相对标准偏差 $RSD$ (%)		6.5	15	5.7	5.8	7.5	6.6

表 5-18 河南黄潮土精密度测试数据

平行样品编号		河南黄潮土 (700 pg)		河南黄潮土 (14000 pg)		河南黄潮土 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	7.5	6.8	143	148	332	332
	2	6.2	6.3	151	155	327	340
	3	7.9	5.2	147	151	333	330
	4	7.6	6.7	156	158	322	335
	5	7.3	6.8	144	149	314	320
	6	7.6	6.1	154	153	336	343
	7	7.3	6.2	147	158	339	348
	8	7.8	6.1	149	157	334	341
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.4	6.3	149	154	330	336
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.53	0.53	4.6	4.0	8.2	8.8
相对标准偏差 $RSD$ (%)		7.2	8.4	3.1	2.6	2.5	2.6

表 5-19 四川紫色土精密度测试数据



平行样品编号		四川紫色土 (700 pg)		四川紫色土 (14000 pg)		四川紫色土 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	7.2	6	149	151	333	317
	2	7.2	6.2	151	152	330	319
	3	7.5	6	150	153	335	323
	4	7.1	6.1	151	152	336	321
	5	7.1	6	146	151	341	325
	6	6.9	6.1	154	158	330	318
	7	7.3	5.8	137	138	340	322
	8	7.5	6.2	164	159	331	317
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.2	6.0	150	152	334	320
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.2	0.13	7.6	6.4	4.3	3.0
相对标准偏差 $RSD$ (%)		2.8	2.2	5.1	4.2	1.3	0.94

表 5-20 江西红壤精密度测试数据

平行样品编号		江西红壤 (700 pg)		江西红壤 (14000 pg)		江西红壤 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	6.7	5.5	146	139	292	236
	2	6.1	4.6	114	105	307	209
	3	5.6	3.9	147	138	277	239
	4	5.6	3.9	142	132	252	211
	5	6.6	5.1	141	126	299	242
	6	5.5	3.6	160	168	245	218
	7	6.4	5	154	164	281	232
	8	6.9	5.4	165	131	279	244
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		6.7	4.6	146	138	292	236
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.55	0.74	16	20	22	14
相对标准偏差 $RSD$ (%)		8.9	16	11	15	7.9	6.2

表 5-21 黑龙江黑土精密度测试数据

平行样品编号	黑龙江黑土 (700 pg)	黑龙江黑土 (14000 pg)	黑龙江黑土 (31500 pg)
--------	----------------	------------------	------------------

		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	7.8	6.3	153	148	316	300
	2	7.5	6.5	155	152	305	292
	3	7.7	6.3	156	151	311	295
	4	7.6	6.5	153	150	313	299
	5	7.8	6.4	155	147	320	304
	6	7.5	6.2	150	146	321	314
	7	7.6	6.2	151	145	324	311
	8	7.4	6.4	156	152	322	315
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.6	6.4	154	149	316	304
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.15	0.12	2.3	2.8	6.5	8.8
相对标准偏差 $RSD$ (%)		2.0	1.9	1.5	1.9	2.0	2.9

#### (2) 取样量 0.5 g 的精密度试验

开题论证之后，编制组通过条件试验将称样量确定改为 0.5 g，并再次确定分析条件。在新的实验条件下，编制组重新对精密度进行了测试。选取了三种不同土壤样品：河南黄潮土、江西红壤、黑龙江黑土，分别称取 0.5 g 土壤样品于 50 ml 聚丙烯离心管中，添加甲基汞和乙基汞标液，分别为 2 ng、10 ng、20 ng。加入 15 ml 的 25% 氢氧化钾甲醇溶液进行提取，在水浴振荡器上（60℃、150~170 次/min）提取 3 h，取出冷却，加水定容至 30 mL，涡旋振荡，离心（3500 r/min，2min）转移上清液，即为提取液。于 40 ml 棕色样品瓶中加入实验用水约 35 ml 至瓶颈处，吸取经碱提取后的 150  $\mu\text{l}$  试样消解液至样品瓶，然后依次加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液及四丙基硼化钠溶液，最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子摇匀并静置 10~15 min。每个样品平行处理 6 份，考察甲基汞和乙基汞的精密度。结果详见表 5-22 至 5-25。甲基汞和乙基汞的相对标准偏差分别为 0.84%~4.0% 和 1.1%~6.2%。

表 5-22 河南黄潮土精密度测试数据

平行样品编号	河南黄潮土 (2000 pg)		河南黄潮土 (10000 pg)		河南黄潮土 (20000 pg)	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞

测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	3.71	3.74	17.9	19.3	33.2	37.3
	2	3.81	3.87	17.9	18.8	35.3	38.3
	3	3.79	3.74	18.3	19.6	34.5	37.8
	4	3.69	3.89	17.9	19.4	35.6	38.4
	5	3.70	3.84	18.0	19.0	34.7	38.3
	6	3.71	3.71	18.5	19.7	33.5	38.1
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		3.74	3.80	18.1	19.3	34.5	38.0
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.05	0.08	0.26	0.35	0.96	0.42
相对标准偏差 $RSD$ (%)		1.4	2.0	1.4	1.8	2.8	1.1

表 5-23 江西红壤精密度测试数据

平行样品编号		江西红壤 (2000 pg)		江西红壤 (10000 pg)		江西红壤 (20000 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	3.33	3.67	16.5	18.4	30.8	34.3
	2	3.20	3.66	16.4	18.0	33.9	36.6
	3	3.45	3.75	16.6	18.7	33.0	36.2
	4	3.31	3.69	16.8	18.6	33.5	36.1
	5	3.42	3.78	16.5	18.5	34.7	37.7
	6	3.37	3.70	16.6	18.6	33.2	35.8
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		3.35	3.71	16.6	18.5	33.2	36.1
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.09	0.05	0.14	0.25	1.31	1.11
相对标准偏差 $RSD$ (%)		2.7	1.3	0.84	1.4	4.0	3.1

表 5-24 黑龙江黑土精密度测试数据

平行样品编号		黑龙江黑土 (2000 pg)		黑龙江黑土 (10000 pg)		黑龙江黑土 (20000 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	3.77	5.85	18.9	18.2	37.2	37.0
	2	3.95	6.53	18.4	18.0	35.8	35.4

平行样品编号		黑龙江黑土 (2000 pg)		黑龙江黑土 (10000 pg)		黑龙江黑土 (20000 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
	3	3.85	5.96	18.6	18.3	36.4	35.5
	4	3.75	6.39	17.8	18.3	36.6	36.0
	5	3.82	6.80	18.4	18.1	36.8	35.9
	6	3.82	6.74	18.7	19.0	37.6	36.5
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		3.83	6.38	18.5	18.3	36.7	36.1
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.07	0.40	0.38	0.35	0.63	0.61
相对标准偏差 $RSD$ (%)		1.8	6.2	2.0	1.9	1.7	1.7

同时，编制组在最终确定的分析条件下，还对不同浓度的沉积物、土壤实际样品各 3 种分别进行加标，平行测定 6 次 ( $n=6$ )，基于所获得的结果计算方法的精密度，结果见表 5-20。

表 5-25 实际样品精密度测试数据

样品类型	汞形态	测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$RSD$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
土壤 1	甲基汞	1.30	1.35	1.30	1.17	1.28	1.33	1.29	0.061	4.7
	乙基汞	1.18	1.05	1.17	1.10	1.01	1.11	1.10	0.066	6.0
土壤 2	甲基汞	1.50	1.44	1.43	1.40	1.42	1.45	1.44	0.033	2.3
	乙基汞	1.07	1.13	1.17	1.08	1.13	1.17	1.12	0.043	3.8
土壤 3	甲基汞	20.9	19.4	20.5	20.6	20.5	20.3	20.4	0.505	2.5
	乙基汞	13.7	14.8	14.4	14.3	14.1	13.8	14.2	0.399	2.8
沉积物 1	甲基汞	1.67	1.63	1.65	1.63	1.62	1.65	1.64	0.016	1.0
	乙基汞	0.99	0.93	0.96	0.95	0.92	0.95	0.95	0.023	2.5
沉积物 2	甲基汞	6.14	6.18	6.08	6.13	5.79	5.78	6.02	0.181	3.0
	乙基汞	4.48	4.61	4.78	4.64	4.45	4.70	4.61	0.127	2.8
沉积物 3	甲基汞	144	154	149	145	145	149	148	3.57	2.4
	乙基汞	82.5	79.6	81.0	77.1	77.6	82.6	80.1	2.37	3.0

综合以上精密度测定结果，在最终的分析条件下，编制组用本方法测定甲基汞和乙基汞的精密度 ( $RSD$ ) 范围分别为 0.84%~4.7%和 1.1%~6.2%，表现出较高的精密度。

### 5.9.3 准确度

#### (1) 取样量 0.1 g 的准确度试验

在最初确定的分析条件下，称样量为 0.1 g 时，编制组对准确度进行了验证。选取具有代表性的 5 种不同的土壤样品，分别为辽宁棕壤，河南黄潮土，四川紫色土，江西红壤和黑

龙江黑土，测得所有土样中均不含有甲基汞和乙基汞。分别称取 0.10~0.15 g 的 5 种不同的土壤样品于 50 ml 聚丙烯管中，添加相同含量的甲基汞和乙基汞标液，分别为 700 pg、14000 pg、31500 pg，加盖漩涡混匀后按照实验方法完成后续操作，每个样品平行处理 8 份。考察甲基汞和乙基汞的准确度，结果详见表 5-26 至 5-30，甲基汞和乙基汞的平均回收率分别为 88.2%~110%和 66.1%~110%。

表 5-26 辽宁棕壤准确度测试数据

平行样品编号		辽宁棕壤 (700 pg)		辽宁棕壤 (14000 pg)		辽宁棕壤 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	8.1	6.5	144	143	356	356
	2	7.8	6.8	150	151	318	326
	3	7.9	6.5	148	149	290	288
	4	7.8	6.3	124	124	350	348
	5	7.2	6.4	139	140	352	348
	6	7.5	5.8	143	143	312	320
	7	6.8	5.8	138	141	358	350
	8	8.3	8.9	140	139	335	336
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.7	6.6	141	141	334	334
加标量 (pg)		700	700	14000	14000	31500	31500
加标回收率 $P$ (%)		110	94.6	100	101	106	106

表 5-27 河南黄潮土准确度测试数据

平行样品编号		河南黄潮土 (700 pg)		河南黄潮土 (14000 pg)		河南黄潮土 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	7.5	6.8	143	148	332	332
	2	6.2	6.3	151	155	327	340
	3	7.9	5.2	147	151	333	330
	4	7.6	6.7	156	158	322	335
	5	7.3	6.8	144	149	314	320
	6	7.6	6.1	154	153	336	343
	7	7.3	6.2	147	158	339	348
	8	7.8	6.1	149	157	334	341
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.4	6.3	149	154	330	336
加标量 (pg)		700	700	14000	14000	31500	31500
加标回收率 $P$ (%)		106	89.6	106	110	105	107

表 5-28 四川紫色土准确度测试数据

平行样品编号	四川紫色土 (700 pg)	四川紫色土 (14000 pg)	四川紫色土 (31500 pg)
--------	----------------	------------------	------------------

		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	7.2	6	149	151	333	317
	2	7.2	6.2	151	152	330	319
	3	7.5	6	150	153	335	323
	4	7.1	6.1	151	152	336	321
	5	7.1	6	146	151	341	325
	6	6.9	6.1	154	158	330	318
	7	7.3	5.8	137	138	340	322
	8	7.5	6.2	164	159	331	317
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.2	6.1	150	152	335	320
加标量 (pg)		700	700	14000	14000	31500	31500
加标回收率 $P$ (%)		103	86.4	107	108	106	102

表 5-29 江西红壤准确度测试数据

平行样品编号		江西红壤 (700 pg)		江西红壤 (14000 pg)		江西红壤 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	6.7	5.5	146	139	292	236
	2	6.1	4.6	114	105	307	209
	3	5.6	3.9	147	138	277	239
	4	5.6	3.9	142	132	252	211
	5	6.6	5.1	141	126	299	242
	6	5.5	3.6	160	168	245	218
	7	6.4	5	154	164	281	232
	8	6.9	5.4	165	131	279	244
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		6.2	4.6	146	138	279	229
加标量 (pg)		700	700	14000	14000	31500	31500
加标回收率 $P$ (%)		88.2	66.1	104	98.5	88.6	72.6

表 5-30 黑龙江黑土准确度测试数据

平行样品编号		黑龙江黑土 (700 pg)		黑龙江黑土 (14000 pg)		黑龙江黑土 (31500 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	7.8	6.3	153	148	316	300
	2	7.5	6.5	155	152	305	292
	3	7.7	6.3	156	151	311	295
	4	7.6	6.5	153	150	313	299
	5	7.8	6.4	155	147	320	304
	6	7.5	6.2	150	146	321	314

	7	7.6	6.2	151	145	324	311
	8	7.4	6.4	156	152	322	315
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		7.6	6.4	154	149	317	304
加标量 ( $\text{pg}$ )		700	700	14000	14000	31500	31500
加标回收率 $P$ (%)		109	90.7	110	106	100	96.4

开题论证之后，编制组通过条件实验，将称样量确定改为 0.5 g 左右，并再次确定分析条件。在新的实验条件下，编制组重新对准确度进行了测试。选取三种不同土壤样品：河南黄潮土、江西红壤、黑龙江黑土，分别称取 0.5 g 土壤样品于 50 ml 聚丙烯离心管中，添加甲基汞和乙基汞标液，分别为 2 ng、10 ng、20 ng。加入 15 ml 的 25% 氢氧化钾甲醇溶液进行提取，在水浴振荡器上（60℃、150~170 次/min）提取 3 h，取出冷却，加水定容至 30 mL，涡旋振荡，离心（3500 r/min，2 min）转移上清液，即为提取液。于 40 ml 棕色样品瓶中加入实验用水约 35 ml 至瓶颈处，吸取经碱提取后的 150  $\mu\text{l}$  试样提取液至样品瓶，然后依次加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液及四丙基硼化钠溶液，最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子摇匀并静置 10~15 min。每个样品平行处理 6 份，考察甲基汞和乙基汞准确度。结果详见表 5-31 至 5-33。甲基汞和乙基汞的平均回收率分别为 83.0%~95.8% 和 90.3%~160%。

表 5-31 河南黄潮土准确度测试数据

平行样品编号		河南黄潮土 (2000 pg)		河南黄潮土 (10000 pg)		河南黄潮土 (20000 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	3.71	3.74	17.9	19.3	33.2	37.3
	2	3.81	3.87	17.9	18.8	35.3	38.3
	3	3.79	3.74	18.3	19.6	34.5	37.8
	4	3.69	3.89	17.9	19.4	35.6	38.4
	5	3.70	3.84	18.0	19.0	34.7	38.3
	6	3.71	3.71	18.5	19.7	33.5	38.1
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		3.74	3.80	18.1	19.3	34.5	38.0
加标量 ( $\text{pg}$ )		2000	2000	10000	10000	20000	20000
加标回收率 $P$ (%)		93.5	95.0	90.5	96.5	86.3	95.0

表 5-32 江西红壤准确度测试数据

平行样品编号		江西红壤 (2000 pg)		江西红壤 (10000 pg)		江西红壤 (20000 pg)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	3.33	3.67	16.5	18.4	30.8	34.3
	2	3.20	3.66	16.4	18.0	33.9	36.6
	3	3.45	3.75	16.6	18.7	33.0	36.2
	4	3.31	3.69	16.8	18.6	33.5	36.1

	5	3.42	3.78	16.5	18.5	34.7	37.7
	6	3.37	3.70	16.6	18.6	33.2	35.8
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		3.35	3.71	16.6	18.5	33.2	36.1
加标量 ( $\text{pg}$ )		2000	2000	10000	10000	20000	20000
加标回收率 $P$ (%)		83.8	92.8	83.0	92.5	83.0	90.3

表 5-33 黑龙江黑土准确度测试数据

平行样品编号		黑龙江黑土 (2000 $\text{pg}$ )		黑龙江黑土 (10000 $\text{pg}$ )		黑龙江黑土 (20000 $\text{pg}$ )	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	3.77	3.85	18.9	18.2	37.2	37.0
	2	3.95	3.53	18.4	18.0	35.8	35.4
	3	3.85	3.96	18.6	18.3	36.4	35.5
	4	3.75	3.39	17.8	18.3	36.6	36.0
	5	3.82	3.80	18.4	18.1	36.8	35.9
	6	3.82	3.74	18.7	19.0	37.6	36.5
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		3.83	3.71	18.5	18.3	36.7	36.1
加标量 ( $\text{pg}$ )		2000	2000	10000	10000	20000	20000
加标回收率 $P$ (%)		95.8	92.8	92.5	91.5	91.8	90.3

在最终确定的分析条件下，对沉积物标准参考物质 ERM-CC580 平行测定 6 次，根据所得的测定结果计算方法准确度，结果见表 5-34。

表 5-34 方法准确度测试结果

样品名	汞形态	测定值 ( $n=6$ ) ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 (%)	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6					
ERM-CC 580	甲基汞	67.9	66.8	68.5	67.3	66.8	67.8	67.5	75	90.0	0.674	1.0

结果显示标准物测定的回收率为 90.0%，相对误差为 10.0%，相对标准偏差为 1.0%，准确度符合质量控制要求，稳定性好，表现出较好的准确度。

为了进一步验证方法的准确性和适用性，编制组还对两种土壤实际样品和两种沉积物实际样品进行了加标回收率试验，结果见表 5-35。

表 5-35 实际样品加标回收率 ( $n=6$ )

样品名称		土壤 1	土壤 2	沉积物 1	沉积物 2
甲基汞	本底值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.29	0.35	0.59	1.76
	加标量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.0	1.0	1.0	5.0



样品名称		土壤 1	土壤 2	沉积物 1	沉积物 2
	加标后测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.29	1.44	1.64	6.02
	加标回收率 (%)	100	109	105	85.1
	<i>RSD</i> (%)	4.7	2.3	1.0	3.0
乙基汞	本底值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.14	0.16	0.03	0.09
	加标量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.0	1.0	1.0	5.0
	加标后测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.10	1.12	0.95	4.61
	加标回收率 (%)	95.7	96.3	92.3	90.3
	<i>RSD</i> (%)	6.0	3.8	2.5	2.8

根据加标回收情况，实际样品中甲基汞的加标回收率为 85.1%~109%，乙基汞的加标回收率为 90.3%~96.3%，*RSD* 稳定低于 6.0%。

综合以上关于准确度的验证实验结果，在最终的分析条件下，编制组用本方法测定甲基汞和乙基汞的加标回收率范围分别为 83.0%~109%和 90.3%~96.5%。有证标准物测定的回收率为 90.0%，相对误差为 10.0%，相对标准偏差为 1.0%。

## 5.10 质量保证和质量控制

### 5.10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品 (<20 个/批) 应至少做一个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

### 5.10.2 校准

通常情况下，每次分析样品前均应建立工作曲线，采用线性回归法进行结果计算，曲线的相关系数 $\geq 0.995$ ，通过项目组对方法开展的实验研究和 7 家单位的方法验证结果，均能够达到该相关系数的要求，同时也参考了 HJ 977 的相关要求；采用响应因子法进行结果计算，校准系数  $RSD \leq 15\%$ 。工作曲线绘制后，每批样品测定时需要测定工作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，需重新绘制工作曲线。

本节响应因子法的相关内容参考 EPA1630，在本标准做方法验证的时候，推荐采用响应因子法进行计算，而且线性回归法并不适用于 0~1000 pg 跨度很宽范围的计算，会导致低浓度点有很大的偏差。在实际工作中做的加标浓度最低点是 1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，最高点是 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，如果用线性回归法去计算，需要高、低浓度各做一条曲线才能得到准确的值。

### 5.10.3 平行样

每 20 个或每批次样品 (<20 个/批) 应至少测定一个平行双样，当样品浓度大于测定下限时，通过项目组对方法开展的实验研究和 7 家单位的方法验证结果，确定实验室内平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

### 5.10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次样品 (<20 个/批) 应至少测定一个基体加标样品或一个土壤或沉

积物的有证标准物质。通过项目组对方法开展的实验研究和 7 家单位的方法验证结果，确定甲基汞加标回收率控制在 75%~130%之间；乙基汞加标回收率控制在 70%~120%之间。若不在范围内，应考虑存在基体干扰，可采用对提取液进行稀释或减少提取液的取样量的方法减少干扰。

#### 5.10.5 标准物质测定

测定甲基汞有证标准物质的允许相对误差在 -40%~+10%之间。

#### 5.11 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，委托有资质的单位处理。

#### 5.12 注意事项

(1) 汞有较强的吸附性，为保证分析测定所用的器皿无汞的残留干扰，实验所用的器皿（进样瓶、样品管等）应在（1+9）硝酸溶液中浸泡至少 24 h，用水洗净，玻璃瓶放入马弗炉 400℃ 下灼烧 4 h，冷却后待用。

(2) 每次测定高浓度样品后，要用实验用水多次清洗仪器系统。进样针要定期清洗，以清除实验中可能带进去的土壤或沉积物细小颗粒。

(3) 失效的四丙基硼化钠溶液，应放入盛有（1+1）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。

(4) 当待测样品浓度差异较大时，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，推荐采用响应因子法。也可根据实际情况，分别建立低、高浓度的工作曲线，采用线性回归法进行结果计算。

### 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，组织七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、贵阳市环境监测中心站、合肥市环境监测中心站。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、仪器使用情况及试剂使用情况，见附《方法验证报告》。

表 6-1 参加验证的实验室和人员基本情况

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	山东省生态环境监测中心	岳太星	男	42	高级工程师	环境科学	15
		郭文建	男	33	工程师	分析化学	6
		张存良	男	33	工程师	环境工程	7
2	广西壮族自治区生态环境监测中心	何宇	女	32	工程师	应用化学	5
		梁晓曦	女	38	工程师	动物医学	10
3	四川省生态环境监测总站	刘宏	女	38	工程师	分析化学	11
		邓皓珉	男	27	助理工程师	环境工程	6
4	山东省济南生态环境监测中心	井绪丽	女	28	助理工程师	环境工程	2
		杜明月	女	31	工程师	无机化学	4
5	湖南省长沙生态环境监测中心	吴银菊	女	36	工程师	分析化学	10
		李大庆	男	31	工程师	化学	6
		瞿白露	女	36	工程师	分析化学	10
6	贵阳市环境监测中心站	张广龙	男	35	工程师	有机化学	8
		景峰	男	50	高级工程师	电子与通信	28
		鲁立	男	25	助理工程师	化学生物学	4
7	合肥市环境监测中心站	程燕	女	38	工程师	农药学	14
		陈令忠	男	29	助理工程师	化学	4

## 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“《土壤和沉积物甲基汞和乙基汞的测定吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》多家实验室验证说明”，组织七家有资质的实验室，开展方法检出限、精密度和准确性等方法参数的验证。方法验证所用的空白样品为各实验室的石英砂；土壤实际样品采于贵州、沉积物实际样品采于广西。

### 6.1.2.2 方法检出限的验证

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，按照样品分析的全步骤，甲基汞、乙基汞检出限采用对石英砂样品加标重复测定7次，加标量为240 pg（即0.48 μg/kg），计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。检出限

按HJ 168-2010 中检出限的计算公式计算。如按0.48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标浓度计算出的甲基汞、乙基汞检出限，不符合HJ 168-2010附录A.1.1②中的相关规定，调整空白加标浓度直至符合要求为止。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

精密度验证，土壤统一采用3种不同的实际土壤样品，土壤分别为土壤1、土壤2、土壤3，其中对土壤1、土壤2的甲基汞和乙基汞均加标1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 进行测定。沉积物统一采用沉积物标准样品ERM-CC580和2种不同的实际沉积物样品，实际沉积物样品为沉积物1和沉积物2，其中对沉积物1的乙基汞加标5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 进行测定，对沉积物2的甲基汞和乙基汞均加标1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 进行测定。按照样品分析的全步骤每个样品平行测定6次，计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。计算方法详见《环境监测分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）中A.3部分的规定。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

有证标准样品：采用沉积物有证标准样品ERM-CC580进行验证。按全程序平行测定6次，计算平均值、相对误差等参数。计算方法详见《环境监测分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）中A.4部分的规定。

样品加标：标准编制组统一发给验证单位3个土壤实际样品、1个有证标准沉积物样品、2个沉积物实际样品进行加标测定。土壤实际样品分别为土壤1、土壤2、土壤3，加标量分别为1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。有证标准沉积物样品为ERM-CC580，实际沉积物样品为沉积物1和沉积物2，3种沉积物的加标量分别为100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。甲基汞和乙基汞加标量相同。每个样品按照样品分析的全步骤平行测定6次，取平均值作为样品中目标物的本底值。加标后样品按照样品分析的全步骤每个样品平行测定6次，分别计算平均值、加标回收率等参数。计算方法详见《环境监测分析方法标准值修订技术导则》（HJ 168-2010）中A.4部分的规定。

编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率等指标的均值及变动范围。

## 6.2 方法验证过程与结论

### 6.2.1 方法验证的主要工作过程

按照《土壤和沉积物甲基汞和乙基汞的测定吹扫捕集/气相色谱-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。

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

七家实验室验证结果表明，当取样量为 0.5 g 时，甲基汞、乙基汞的方法检出限均为 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 0.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。实验室间甲基汞重复性限为：0.075~8.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；乙基汞重复性限为 0.12~1.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，实验室间甲基汞再现性限为：1.1~26  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，乙基汞再现性限为 0.52~9.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；对不同浓度土壤和沉积物样品进行加标测定，其甲基汞加标回收率最终值为 92.6% $\pm$ 27.6%~102% $\pm$ 30.4%，乙基汞加标回收率最终值为 77.1% $\pm$ 14.1%~97.3% $\pm$ 26.6%。

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件《方法验证报告》。

## 7 与开题报告的差异性说明

(1) 将标准名称修改为《土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光光谱法》。

(2) 在编制说明中进一步补充了甲基汞和乙基汞理化性质和国内外相关标准调研；进一步补充了样品制备和保存方法依据；补充了样品碱提取方法条件实验（样品量、提取液体积和提取方式），将样品称取量修改为 0.50 g；增加了干扰实验。

(3) 方法的精密度和准确度实验室间验证选择了的实际样品包括 3 种类型土壤和 2 种沉积物（干样），准确度使用标准样品和实际样品加标。

(4) 根据国内主要分析仪器数据处理情况，以及 USEPA Method 1630 的计算方法，在结果计算方法中增加了响应因子法。

(5) 根据验证过程中发现的部分问题，进一步细化了实验步骤，注明了注意事项。

## 8 技术审查会情况

2020 年 4 月 28 日，标准编制组以腾讯视频会议的形式组织召开了标准征求意见稿技术审查会，审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。提出了修改建议，标准编制组按照专家意见对标准文本及其编制说明进行了修改，见表 8-1。

表 8-1 国家环境保护标准征求意见稿技术审查会专家意见处理表

序号	意见和建议	处理意见与理由
1	建议方法名称改为《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》；	采纳。见文本及相关编制说明。
2	在标准编制说明中完善条件试验中样品信息，进一步补充完善采用碱液提取方法的依据；	采纳。
3	标准文本中增加只分析样品中甲基汞的方法附录，完善结果计算公式、校准方法、色谱图标识、有效数字保留，引用文件中增加 HJ 25.2，吹扫气增加氮气，细化试样制备的步骤及质控指标；	采纳。见文本及相关编制说明。

序号	意见和建议	处理意见与理由
4	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和编制说明进行编辑性修改。	采纳。

## 9 参考文献

- [1] 王云, 魏复盛等. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [2] 仇广乐, 冯新斌, 王少锋等. 贵州汞矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 550-555.
- [3] Wright D R, Hamilton R D. Release of methylmercury from sediments: effects of mercury concentration, low temperature and nutrient addition [J]. Canadian journal of fisheries and aquatic sciences, 1982, 39:1459-1466.
- [4] Korthals E T, Winfrey M R. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1987, 53:2397-2404.
- [5] 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-电感耦合等离子质谱法(HPLC-ICP-MS)测定[S].
- [6] GB/T 17132-1997, 环境甲基汞的测定气相色谱法[S].
- [7] GB/T 14204-93, 水质烷基汞的测定气相色谱法[S].
- [8] GB 36600-2018, 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [9] DB 61/T 562-2013, 水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光联用法 [S].
- [10] USEPA Method 1630, Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS[S].
- [11] 许秀艳, 朱红霞, 于建钊等. 环境中汞化学形态分析研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1086-1094.
- [12] 史伟玲, 杨静, 李飞鹏等. 环境样品中甲基汞测定方法的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(120): 312-315.
- [13] 王欣悦, 唐振亚, 张成. 长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 910-916.
- [14] HJ 168-2010. 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].
- [15] 史建波, 廖春阳, 王亚伟, 等. 气相色谱和原子荧光联用测定生物和沉积物样品中甲基汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 336-339.
- [16] 顾昱晓, 孟梅, 邵俊娟, 等. 在线吹扫捕集-气相色谱-原子荧光光谱法测定土壤中甲基汞 [J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1754-1757.
- [17] 刘现明, 谢立国. 苯萃取-气相色谱法测定沉积物中的甲基汞[J]. 海洋环境科学, 1996, 15(2): 32-34.
- [18] Hempel M, Hintelmann H, Wilken R D. Determination of organic mercury species in soils by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection[J]. Analyst, 1992,

117(3):669-672.

- [19] 孙瑾, 陈春英, 李玉锋, 等. 超声波辅助溶剂萃取-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中的总汞和甲基汞[J]. 光谱学与光谱分析, 2007,27(1): 173-176.
- [20] Lorenzo R A, Vazquez M J, Carro A M, et al. Methylmercury extraction from aquatic sediments[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1999, 18(6): 410-416.
- [21] 何滨, 江桂斌.固相微萃取毛细管气相色谱-原子吸收联用测定农田土壤中的甲基汞和乙基汞[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 259-262.
- [22] Armstrong H E L, Corns W T, Stockwell P B, et al. Comparison of AFS and ICP-MS detection coupled with gas chromatography for the determination of methylmercury in marine samples[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 390:245-253.
- [23] Harrington C F. The speciation of mercury and organomercury compounds by using high-performance liquid chromatography[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19(23): 167-179.
- [24] Jitaru P, Adama F C. Speciation analysis of mercury by solid-phase microextraction and multicapillary gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma-time-of-flight-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2004, 1055:197-207.
- [25] Fernandez R G, Bayon M M, Garcia J I, et al. Comparison of different derivatization approaches for mercury speciation in biological tissues by gas chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2000, 35: 639-646.
- [26] 朱霞萍, 张勇, 汪模辉, 等.毛细管气相色谱测定生物样品中痕量甲基汞[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(5): 344-346.
- [27] Giuseppe C, Elisa B G, Ignacio G A, et al. Isotope dilution SPME GC/MS for the determination of methylmercury in tuna fish samples[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2006, 41:77-83 .
- [28] Maria J M, Jaime P A, Pablo R G, et al. Simultaneous determination of monomethylmercury, monobutyltin, dibutyltin and tributyltin in environmental samples by multi-elemental-species-specific isotope dilution analysis using electron ionization[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2006,41:1491-1497.
- [29] 梁立娜, 江桂斌. 高效液相色谱及其联用技术在汞形态分析中的应用[J]. 分析科学学报, 2002, 18(4): 338-343.
- [30] Popp M, Hann S, Koellensperger G. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 668:114-129.
- [31] 颜雪, 司友斌, 邹嫣, 等. 碱消解-HPLC 同时测定土壤中的无机汞和甲基汞[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(9): 89-94.
- [32] Timerbaev A R. Element speciation analysis by capillary electrophoresis[J]. Talanta,2000,52: 573-606.
- [33] Peng Z L, Qu F, Song G, et al. Simultaneous separation of organomercury species by

- nonaqueous capillary electrophoresis using methanol containing acetic acid and imidazole[J]. *Electrophoresis*, 2005, 26(17):3333-3340.
- [34] Lai E P C, Zhang W G, Trier X, et al. Speciation of mercury at ng/ml concentration levels by capillary electrophoresis with amperometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 364:63-74.
- [35] Medina I, Rubi E, Mejuto M C, et al. Speciation of organomercurials in marine samples using capillary electrophoresis[J]. *Talanta*, 1993, 40(11):1631-1636.
- [36] Liu W, Lee H K. Simultaneous analysis of inorganic and organic lead, mercury and selenium by capillary electrophoresis with nitrilotriacetic acid as derivation agent[J]. *Journal of Chromatography A*, 199, 796:385-395.
- [37] Liu W, Lee H K. Use of triethylenetetraminehexaacetic acid combined with field-amplified sample injection in speciation analysis by capillary electrophoresis[J]. *Analytical Chemistry*, 1998,70: 2666-2675.
- [38] Liu W, Lee H K. Simultaneous analysis of lead, mercury and selenium species by electrophoresis with combined ethylenediaminetetraacetic acid complexation and field-amplified stacking injection[J]. *Electrophoresis*, 1999, 20:2475-2483.
- [39] 卢瑞宏. 毛细管电泳汞形态分析[J]. *广东化工*, 2006, 33(4): 43-45.
- [40] 梁立娜, 江桂斌, 胡敬田. 冷蒸气发生-原子荧光光谱法测定化工废水中的无机汞和总有机汞[J]. *分析化学*, 2001, 29(4): 403-405.
- [41] Ariane V Z, Sergio C, Carmen I P, et al. Method development for the simultaneous determination of methylmercury and inorganic mercury in seafood[J]. *Food Control*, 2014, 46:351-359.
- [42] 殷学锋, 刘梅. 在线固相萃取预富集-液相色谱分离冷原子吸收联机测定不同形态汞[J]. *分析化学*, 1996, 24(11): 1248-1252.
- [43] 孙维萍, 潘建明, 翁焕新, 等. 环境样品中甲基汞的检测方法综述[J]. *海洋学研究*, 2010, 28(2): 45-51.
- [44] Sommer Y L, Verdon C P, Fresquez M R, et al. Measurement of mercury species in human blood using triple spike isotope dilution with SPME-GC-ICP-DRC-MS[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014,406:5039-5047.
- [45] 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.
- [46] 李保会, 余莉萍. 基于低流速雾化器和可拆卸接口的毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱联用技术应用于汞的形态分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(8): 1336-1338.
- [47] USGS Method 5 A-7: Method s for the Preparation and Analysis of Solids and Suspended Solids for Methylmercury[S].
- [48] Huang JH. Artefact formation of methyl-and ethyl-mercury compounds from inorganic mercury during derivatisation using sodium tetra(n-propyl)borate[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 532:113-120.



附件

# 方法验证报告

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

项目承担单位： 中国环境监测总站

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、贵阳市环境监测中心站、合肥市环境监测中心站

项目负责人及职称： 张霖琳（高级工程师）

通讯地址及电话： 北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院 电话： 010-84943101

报告编写人及职称： 张霖琳（高级工程师）、龙雯琪（工程师）

报告日期： 2018 年 12 月 30 日

## 目 录

1	原始测试数据.....	64
1.1	实验室基本情况.....	64
1.2	方法检出限、测定下限测试数据.....	66
1.3	方法精密度测试数据.....	71
1.4	方法准确度测试数据.....	82
2	方法验证数据汇总.....	103
2.1	方法检出限、测定下限汇总.....	103
2.2	方法精密度汇总.....	104
2.3	方法准确度汇总.....	106
3	方法验证结论.....	108

## 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 为山东省生态环境监测中心，编号 2 为广西壮族自治区生态环境监测中心，编号 3 为四川省生态环境监测总站，编号 4 为山东省济南生态环境监测中心，编号 5 为湖南省长沙生态环境监测中心，编号 6 为贵阳市环境监测中心站，编号 7 为合肥市环境监测中心站。

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	山东省生态环境监测中心	岳太星	男	42	高级工程师	环境科学	15
		郭文建	男	33	工程师	分析化学	6
		张存良	男	33	工程师	环境工程	7
2	广西壮族自治区生态环境监测中心	何宇	女	32	工程师	应用化学	5
		梁晓曦	女	38	工程师	动物医学	10
3	四川省生态环境监测总站	刘宏	女	38	工程师	分析化学	11
		邓皓珉	男	27	助理工程师	环境工程	6
4	山东省济南生态环境监测中心	井绪丽	女	28	助理工程师	环境工程	2
		杜明月	女	31	工程师	无机化学	4
5	湖南省长沙生态环境监测中心	吴银菊	女	36	工程师	分析化学	10
		李大庆	男	31	工程师	化学	6
		瞿白露	女	36	工程师	分析化学	10
6	贵阳市环境监测中心站	张广龙	男	35	工程师	有机化学	8
		景峰	男	50	高级工程师	电子与通信	28
		鲁立	男	25	助理工程师	化学生物学	4
7	合肥市环境监测中心站	程燕	女	38	工程师	农药学	14
		陈令忠	男	29	助理工程师	化学	4

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	BROOKS RAND / MERX	11219401	良好	山东省生态环境 监测中心
全自动烷基汞分析仪	BROOKS RAND / MERX	41527401	良好	广西壮族自治区 生态环境监测中 心
全自动烷基汞分析仪	BROOKS RAND / MERX	11430201	良好	四川省生态环境 监测总站
全自动烷基汞分析仪	Tekran 2700	042	良好	山东省济南生态 环境监测中心
全自动烷基汞分析仪	BROOKS RAND / MERX	11727301	良好	湖南省长沙生态 环境监测中心
全自动烷基汞分析仪	BROOKS RAND / MERX	11622701	良好	贵阳市环境监测 中心站
全自动烷基汞分析仪	BROOKS RAND / MERX	11724801	良好	合肥市环境监测 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	所有验证单位
氯化乙基汞标准溶液	Brooks rand labs , 1 ppm	
四丙基硼化钠	Brooks rand labs、99.9%	
醋酸盐缓冲溶液	Brooks rand labs	山东省生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、合肥市环境监测中心站
冰醋酸	国药, 500 ml, 优级纯	
冰醋酸	光复, 500 ml, 优级纯	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、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳市环境监测中心站
无水乙酸钠	国药, 500 g, 分析纯	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、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳市环境监测中心站
氢氧化钾	国药, 500 g, 优级纯	山东省生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、合肥市环境监测中心站
氢氧化钾	大茂, 500 g, 优级纯	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、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳市环境监测中心站
氢氧化钾	光复, 500 g, 优级纯	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、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳市环境监测中心站
甲醇	赛默飞, 4 L, 色谱纯	山东省生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、合肥市环境监测中心站
甲醇	美国-Fisher, 4 L, 色谱纯	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、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳市环境监测中心站
盐酸	国药, 500 ml, 优级纯	山东省生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、合肥市环境监测中心站
盐酸	德国默克, 2.5 L, 分析纯	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、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳市环境监测中心站

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-2-1至表1-2-8为7家实验室对石英砂加标样品（加标量为240 pg）进行全过程测定的方法检出限和测定下限原始测试数据。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

验证日期：2018 年 10 月 9 日

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.622	0.416
	2	0.612	0.411
	3	0.580	0.401
	4	0.607	0.358
	5	0.584	0.414
	6	0.592	0.432
	7	0.640	0.415
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.605	0.407
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.021	0.023
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.067	0.073
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.268	0.292

附表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 8 日~10 日

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.284	0.359
	2	0.320	0.372
	3	0.322	0.346
	4	0.312	0.375
	5	0.322	0.390
	6	0.272	0.389
	7	0.314	0.332
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.307	0.366
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.020	0.022
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.064	0.068
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.256	0.274

附表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

验证日期：2018 年 10 月 31 日~11 月 6 日

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.295	0.370
	2	0.301	0.375
	3	0.298	0.359
	4	0.308	0.383
	5	0.260	0.361
	6	0.223	0.350
	7	0.266	0.353
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.279	0.364
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.031	0.012
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.096	0.038
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.385	0.152

附表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

验证日期：2018 年 12 月 10 日~14 日

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.446	0.538
	2	0.497	0.584
	3	0.434	0.593
	4	0.508	0.560
	5	0.508	0.618
	6	0.389	0.631
	7	0.393	0.542
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.454	0.581
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.052	0.036
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.164	0.114
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.654	0.454

附表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 5 日~10 日

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.332	0.252
	2	0.323	0.254
	3	0.316	0.267
	4	0.367	0.270
	5	0.364	0.277
	6	0.377	0.284
	7	0.353	0.271
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.347	0.268
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.024	0.011
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.074	0.036
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.297	0.143

附表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：贵阳市环境监测中心站

验证日期：2018 年 10 月 29 日~31 日

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.338	0.313
	2	0.343	0.315
	3	0.366	0.305
	4	0.321	0.310
	5	0.337	0.318
	6	0.346	0.301
	7	0.343	0.342
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.342	0.315
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.013	0.013
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.042	0.042
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.170	0.168



附表 1-2-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：合肥市环境监测中心站

验证日期：2018 年 12 月 5 日~9 日

平行号		标准样品	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.515	0.560
	2	0.499	0.496
	3	0.481	0.498
	4	0.418	0.467
	5	0.464	0.453
	6	0.531	0.422
	7	0.414	0.546
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.475	0.492
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.046	0.049
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.143	0.155
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.573	0.622

附表 1-2-8 方法检出限、测定下限测试数据总表

目标物	实验 室号	平行样 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )							平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
		1	2	3	4	5	6	7				
甲基汞	1	0.622	0.612	0.580	0.607	0.584	0.592	0.640	0.605	0.021	0.067	0.268
	2	0.284	0.320	0.322	0.312	0.322	0.272	0.314	0.307	0.020	0.064	0.256
	3	0.295	0.301	0.298	0.308	0.260	0.223	0.266	0.279	0.031	0.096	0.385
	4	0.446	0.497	0.434	0.508	0.508	0.389	0.393	0.454	0.052	0.164	0.654
	5	0.332	0.323	0.316	0.367	0.364	0.377	0.353	0.347	0.024	0.074	0.297
	6	0.338	0.343	0.366	0.321	0.337	0.346	0.343	0.342	0.013	0.042	0.170
	7	0.515	0.499	0.481	0.418	0.464	0.531	0.414	0.475	0.046	0.143	0.573
乙基汞	1	0.416	0.411	0.401	0.358	0.414	0.432	0.415	0.407	0.023	0.073	0.292
	2	0.359	0.372	0.346	0.375	0.390	0.389	0.332	0.366	0.022	0.068	0.274
	3	0.370	0.375	0.359	0.383	0.361	0.350	0.353	0.364	0.012	0.038	0.152
	4	0.538	0.584	0.593	0.560	0.618	0.631	0.542	0.581	0.036	0.114	0.454
	5	0.252	0.254	0.267	0.270	0.277	0.284	0.271	0.268	0.011	0.036	0.143
	6	0.313	0.315	0.305	0.310	0.318	0.301	0.342	0.315	0.013	0.042	0.168
	7	0.560	0.496	0.498	0.467	0.453	0.422	0.546	0.492	0.049	0.155	0.622

### 1.3 方法精密度测试数据

表3-1至表3-13为7家实验室对3种不同的实际土壤样品（土壤分别为土壤1、土壤2、土壤3，其中对土壤1、土壤2的甲基汞和乙基汞均加标1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）、沉积物标准样品ERM-CC580和2种不同的实际沉积物样品（沉积物1和沉积物2，其中对沉积物1的乙基汞加标5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，对沉积物2的甲基汞和乙基汞均加标1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）进行精密度测定的原始测试数据。

附表 1-3-1 精密度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

验证日期：2018 年 10 月 9 日~11 日

平行号	土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.50	1.07	1.30	1.18	5.68	2.64	62.9	3.13	1.92	4.48	1.67	0.989
	2	1.44	1.13	1.35	1.05	5.30	2.69	66.5	3.38	1.80	4.61	1.63	0.928
	3	1.43	1.17	1.30	1.17	5.60	2.95	59.1	3.45	1.70	4.78	1.65	0.959
	4	1.40	1.08	1.17	0.994	5.38	2.87	68.9	3.67	1.65	4.64	1.63	0.951
	5	1.42	1.13	1.28	1.01	6.22	3.09	67.6	3.64	1.81	4.45	1.62	0.924
	6	1.45	1.17	1.33	1.11	5.57	2.85	61.3	3.29	1.70	4.70	1.65	0.950
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.44	1.12	1.29	1.08	5.62	2.85	64.4	3.43	1.76	4.61	1.64	0.950	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.033	0.043	0.061	0.079	0.322	0.164	3.86	0.207	0.099	0.127	0.016	0.023	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	2.3	3.8	4.7	7.3	5.7	5.8	6.0	6.0	5.6	2.8	1.0	2.5	

附表 1-3-2 精密度测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 8 日~10 日

平行号	土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.29	1.37	1.07	1.12	4.53	3.50	66.3	10.4	2.28	5.47	1.48	0.868
	2	1.43	1.32	1.20	1.10	4.68	3.57	64.3	9.87	2.21	5.36	1.47	0.869
	3	1.39	1.37	1.05	1.12	4.56	3.58	66.7	10.3	2.11	5.26	1.46	0.869
	4	1.30	1.40	1.41	1.09	4.77	3.73	66.6	9.31	2.20	5.34	1.52	0.821
	5	1.28	1.47	1.29	1.09	4.75	3.82	66.0	10.1	2.12	5.33	1.49	0.848
	6	1.37	1.52	1.27	1.12	4.60	3.15	59.8	10.0	2.16	5.42	1.47	0.849
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.34	1.41	1.22	1.11	4.65	3.56	65.0	10.0	2.18	5.36	1.48	0.854
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.062	0.074	0.138	0.015	0.100	0.232	2.67	0.388	0.064	0.073	0.021	0.020
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.6	5.2	11	1.4	2.2	6.5	4.1	3.9	2.9	1.4	1.4	2.3

附表 1-3-3 精密度测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

验证日期：2018 年 10 月 31 日~11 月 6 日

平行号	土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.33	1.14	1.04	1.12	5.65	6.55	69.3	10.6	2.26	5.40	1.58	0.727
	2	1.42	1.14	1.24	0.948	5.45	6.93	71.7	10.9	2.38	6.07	1.59	0.738
	3	1.38	1.12	1.22	0.885	4.74	6.95	69.1	10.1	2.24	5.35	1.67	0.702
	4	1.28	0.931	0.981	0.910	5.10	5.13	70.7	10.4	2.39	5.00	1.60	0.709
	5	1.35	1.16	1.14	0.830	5.38	6.46	69.3	11.0	2.18	5.39	1.58	0.794
	6	1.31	0.998	1.01	0.885	5.50	6.61	70.9	11.1	2.18	5.07	1.62	0.702
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.34	1.08	1.10	0.930	5.30	6.44	70.2	10.7	2.27	5.38	1.60	0.729	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.050	0.094	0.109	0.102	0.330	0.672	1.08	0.387	0.093	0.377	0.036	0.035	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	3.7	8.7	9.8	11	6.2	10	1.5	3.6	4.1	7.0	2.2	4.8	

附表 1-3-4 精密度测试数据表

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

验证日期：2018 年 12 月 10 日~14 日

平行号	土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.31	1.59	1.53	1.44	5.45	5.52	68.4	14.2	1.28	5.17	1.63	1.27
	2	1.29	1.62	1.53	1.46	4.81	5.37	76.3	14.3	1.21	4.99	1.55	1.28
	3	1.35	1.68	1.56	1.49	5.72	5.80	72.4	14.2	1.22	5.25	1.58	1.34
	4	1.31	1.58	1.53	1.48	5.01	6.03	71.1	14.3	1.22	5.30	1.55	1.34
	5	1.33	1.49	1.57	1.39	5.46	5.77	73.3	13.7	1.18	4.96	1.59	1.34
	6	1.34	1.61	1.53	1.45	4.63	5.67	75.7	15.1	1.22	5.38	1.65	1.31
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.32	1.60	1.54	1.45	5.18	5.69	72.9	14.3	1.22	5.17	1.59	1.31	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.023	0.062	0.016	0.035	0.425	0.230	2.93	0.426	0.032	0.170	0.038	0.030	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	1.7	3.9	1.0	2.4	8.2	4.1	4.0	3.0	2.6	3.3	2.4	2.3	

附表 1-3-5 精密度测试数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 5 日~10 日

平行号	土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.345	0.392	0.348	1.36	4.99	4.92	51.4	9.88	1.97	0.247	0.482	0.949
	2	0.291	0.371	0.360	1.36	4.26	4.00	56.9	8.80	1.85	0.249	0.479	0.866
	3	0.311	0.331	0.321	1.27	5.01	4.95	55.5	8.14	1.81	0.350	0.475	0.980
	4	0.305	0.305	0.335	1.22	4.88	4.57	51.1	8.79	1.55	0.353	0.489	0.926
	5	0.325	0.300	0.280	1.21	5.20	4.89	55.5	8.10	1.88	0.273	0.461	0.761
	6	0.269	0.332	0.302	1.10	4.56	4.81	45.9	7.14	1.63	0.283	0.510	0.839
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.307	0.338	0.324	1.25	4.82	4.69	52.7	8.48	1.78	0.292	0.483	0.887	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.026	0.037	0.030	0.097	0.344	0.365	4.10	0.918	0.162	0.048	0.017	0.081	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	8.6	11	9.2	7.7	7.2	7.8	7.8	11	9.1	16	3.4	9.1	

附表 1-3-6 精密度测试数据表

验证单位：贵阳市环境监测中心站

验证日期：2018 年 10 月 29 日~31 日

平行号		土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.07	0.921	0.994	0.865	5.96	4.06	79.2	10.1	2.38	6.08	1.90	1.04
	2	1.08	0.935	1.02	0.898	6.12	3.84	77.6	10.4	2.42	5.98	1.90	1.03
	3	1.05	0.915	1.02	0.833	6.40	3.87	78.9	11.2	2.32	6.16	1.90	1.02
	4	1.06	0.946	1.01	0.914	6.06	4.16	78.2	10.1	2.30	5.90	1.86	1.01
	5	1.08	0.947	1.01	0.857	6.12	3.96	79.3	10.2	2.23	5.76	1.90	1.07
	6	1.04	0.979	1.00	0.843	6.20	3.83	78.7	9.90	2.20	5.75	1.84	1.04
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.06	0.941	1.01	0.868	6.15	3.95	78.6	10.3	2.31	5.94	1.88	1.03
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.016	0.023	0.012	0.032	0.151	0.134	0.647	0.462	0.084	0.168	0.025	0.020
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		1.5	2.4	1.2	3.7	2.4	3.4	0.82	4.5	3.7	2.8	1.3	2.0



附表 1-3-7 精密度测试数据表

验证单位：合肥市环境监测中心站

验证日期：2018 年 12 月 5 日~9 日

平行号		土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.30	0.962	1.22	1.00	5.28	6.26	62.1	7.74	1.56	4.58	1.50	0.943
	2	1.18	0.987	1.26	1.13	5.19	6.59	62.5	7.22	1.50	4.31	1.52	0.934
	3	1.30	0.954	1.28	1.17	4.64	6.20	64.1	6.75	1.37	4.67	1.49	0.969
	4	1.22	0.941	1.32	1.25	5.37	5.96	55.1	6.43	1.55	4.56	1.47	0.854
	5	1.16	0.978	1.29	1.28	4.86	6.71	54.8	7.58	1.54	4.62	1.47	0.841
	6	1.26	1.00	1.29	1.25	5.29	5.35	55.4	7.90	1.44	4.18	1.45	0.920
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.24	0.970	1.28	1.18	5.11	6.18	59.0	7.27	1.49	4.49	1.48	0.910
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.060	0.021	0.034	0.107	0.291	0.488	4.33	0.581	0.075	0.196	0.026	0.051
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.9	2.2	2.6	9.0	5.7	7.9	7.4	8.0	5.0	4.4	1.7	5.6

附表 1-3-8 土壤 1 的精密度测试数据总表

目标物	实验室号	平行样 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	1.50	1.44	1.43	1.40	1.42	1.45	1.44	0.033	2.3
	2	1.29	1.43	1.39	1.30	1.28	1.37	1.34	0.062	4.6
	3	1.33	1.42	1.38	1.28	1.35	1.31	1.34	0.050	3.7
	4	1.31	1.29	1.35	1.31	1.33	1.34	1.32	0.023	1.7
	5	0.345	0.291	0.311	0.305	0.325	0.269	0.307	0.026	8.6
	6	1.07	1.08	1.05	1.06	1.08	1.04	1.06	0.016	1.5
	7	1.30	1.18	1.30	1.22	1.16	1.26	1.24	0.060	4.9
乙基汞	1	1.07	1.13	1.17	1.08	1.13	1.17	1.12	0.043	3.8
	2	1.37	1.32	1.37	1.40	1.47	1.52	1.41	0.074	5.2
	3	1.14	1.14	1.12	0.931	1.16	0.998	1.08	0.094	8.7
	4	1.59	1.62	1.68	1.58	1.49	1.61	1.60	0.062	3.9
	5	0.392	0.371	0.331	0.305	0.300	0.332	0.338	0.037	11
	6	0.921	0.935	0.915	0.946	0.947	0.979	0.941	0.023	2.4
	7	0.962	0.987	0.954	0.941	0.978	1.00	0.970	0.021	2.2

附表 1-3-9 土壤 2 的精密度测试数据总表

目标物	实验室号	平行样 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	1.30	1.35	1.30	1.17	1.28	1.33	1.29	0.061	4.7
	2	1.07	1.20	1.05	1.41	1.29	1.27	1.22	0.138	11
	3	1.04	1.24	1.22	0.981	1.14	1.01	1.10	0.109	9.8
	4	1.53	1.53	1.56	1.53	1.57	1.53	1.54	0.016	1.0
	5	0.348	0.360	0.321	0.335	0.280	0.302	0.324	0.030	9.2
	6	0.994	1.02	1.02	1.01	1.01	1.00	1.01	0.012	1.2
	7	1.22	1.26	1.28	1.32	1.29	1.29	1.28	0.034	2.6
乙基汞	1	1.18	1.05	1.17	0.994	1.01	1.11	1.08	0.079	7.3
	2	1.12	1.10	1.12	1.09	1.09	1.12	1.11	0.015	1.4
	3	1.12	0.948	0.885	0.910	0.830	0.885	0.930	0.102	11
	4	1.44	1.46	1.49	1.48	1.39	1.45	1.45	0.035	2.4
	5	1.36	1.36	1.27	1.22	1.21	1.10	1.25	0.097	7.7
	6	0.865	0.898	0.833	0.914	0.857	0.843	0.868	0.032	3.7
	7	1.00	1.13	1.17	1.25	1.28	1.25	1.18	0.107	9.0

附表 1-3-10 土壤 3 的精密度测试数据总表

目标物	实验室号	平行样 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	5.68	5.30	5.60	5.38	6.22	5.57	5.62	0.322	5.7
	2	4.53	4.68	4.56	4.77	4.75	4.60	4.65	0.100	2.2
	3	5.65	5.45	4.74	5.10	5.38	5.50	5.30	0.330	6.2
	4	5.45	4.81	5.72	5.01	5.46	4.63	5.18	0.425	8.2
	5	4.99	4.26	5.01	4.88	5.20	4.56	4.82	0.344	7.2
	6	5.96	6.12	6.40	6.06	6.12	6.20	6.15	0.151	2.4
	7	5.28	5.19	4.64	5.37	4.86	5.29	5.11	0.291	5.7
乙基汞	1	2.64	2.69	2.95	2.87	3.09	2.85	2.85	0.164	5.8
	2	3.50	3.57	3.58	3.73	3.82	3.15	3.56	0.232	6.5
	3	6.55	6.93	6.95	5.13	6.46	6.61	6.44	0.672	10
	4	5.52	5.37	5.80	6.03	5.77	5.67	5.69	0.230	4.1
	5	4.92	4.00	4.95	4.57	4.89	4.81	4.69	0.365	7.8
	6	4.06	3.84	3.87	4.16	3.96	3.83	3.95	0.134	3.4
	7	6.26	6.59	6.20	5.96	6.71	5.35	6.18	0.488	7.9

附表 1-3-11 ERM-CC580 的精密度测试数据总表

目标物	实验室号	平行样 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	62.9	66.5	59.1	68.9	67.6	61.3	64.4	3.86	6.0
	2	66.3	64.3	66.7	66.6	66.0	59.8	65.0	2.67	4.1
	3	69.3	71.7	69.1	70.7	69.3	70.9	70.2	1.08	1.5
	4	68.4	76.3	72.4	71.1	73.3	75.7	72.9	2.93	4.0
	5	51.4	56.9	55.5	51.1	55.5	45.9	52.7	4.10	7.8
	6	79.2	77.6	78.9	78.2	79.3	78.7	78.6	0.647	0.82
	7	62.1	62.5	64.1	55.1	54.8	55.4	59.0	4.33	7.4
乙基汞	1	3.13	3.38	3.45	3.67	3.64	3.29	3.43	0.207	6.0
	2	10.4	9.87	10.3	9.31	10.1	10.0	10.0	0.388	3.9
	3	10.6	10.9	10.1	10.4	11.0	11.1	10.7	0.387	3.6
	4	14.2	14.3	14.2	14.3	13.7	15.1	14.3	0.426	3.0
	5	9.88	8.80	8.14	8.79	8.10	7.14	8.48	0.918	11
	6	10.1	10.4	11.2	10.1	10.2	9.90	10.3	0.462	4.5
	7	7.74	7.22	6.75	6.43	7.58	7.90	7.27	0.581	8.0

附表 1-3-12 沉积物 1 的精密度测试数据总表

目标物	实验室号	平行样 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	1.92	1.80	1.70	1.65	1.81	1.70	1.76	0.099	5.6
	2	2.28	2.21	2.11	2.20	2.12	2.16	2.18	0.064	2.9
	3	2.26	2.38	2.24	2.39	2.18	2.18	2.27	0.093	4.1
	4	1.28	1.21	1.22	1.22	1.18	1.22	1.22	0.032	2.6
	5	1.97	1.85	1.81	1.55	1.88	1.63	1.78	0.162	9.1
	6	2.38	2.42	2.32	2.30	2.23	2.20	2.31	0.084	3.7
	7	1.56	1.50	1.37	1.55	1.54	1.44	1.49	0.075	5.0
乙基汞	1	4.48	4.61	4.78	4.64	4.45	4.70	4.61	0.127	2.8
	2	5.47	5.36	5.26	5.34	5.33	5.42	5.36	0.073	1.4
	3	5.40	6.07	5.35	5.00	5.39	5.07	5.38	0.377	7.0
	4	5.17	4.99	5.25	5.30	4.96	5.38	5.17	0.170	3.3
	5	0.247	0.249	0.35	0.353	0.273	0.283	0.292	0.048	16
	6	6.08	5.98	6.16	5.90	5.76	5.75	5.94	0.168	2.8
	7	4.58	4.31	4.67	4.56	4.62	4.18	4.49	0.196	4.4

附表 1-3-13 沉积物 2 的精密度测试数据总表

目标物	实验室号	平行样 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
甲基汞	1	1.67	1.63	1.65	1.63	1.62	1.65	1.64	0.016	1.0
	2	1.48	1.47	1.46	1.52	1.49	1.47	1.48	0.021	1.4
	3	1.58	1.59	1.67	1.6	1.58	1.62	1.6	0.036	2.2
	4	1.63	1.55	1.58	1.55	1.59	1.65	1.59	0.038	2.4
	5	0.482	0.479	0.475	0.489	0.461	0.510	0.483	0.017	3.4
	6	1.90	1.90	1.90	1.86	1.90	1.84	1.88	0.025	1.3
	7	1.50	1.52	1.49	1.47	1.47	1.45	1.48	0.026	1.7
乙基汞	1	0.989	0.928	0.959	0.951	0.924	0.950	0.950	0.023	2.5
	2	0.869	0.869	0.869	0.821	0.848	0.849	0.854	0.020	2.3
	3	0.727	0.738	0.702	0.709	0.794	0.702	0.729	0.035	4.8
	4	1.27	1.28	1.34	1.34	1.34	1.31	1.31	0.030	2.3
	5	0.949	0.866	0.98	0.926	0.761	0.839	0.887	0.081	9.1
	6	1.04	1.03	1.02	1.01	1.07	1.04	1.03	0.02	2.0
	7	0.943	0.934	0.969	0.854	0.841	0.920	0.910	0.051	5.6

#### 1.4 方法准确度测试数据

##### 1.4.1 有证标准物质准确度测试数据

附表1-4-1为7家实验室对沉积物有证标准样品ERM-CC580进行准确度验证原始测试数据。

附表 1-4-1 有证标准物质准确度测试数据表

实验室号		甲基汞						
		1	2	3	4	5	6	7
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	62.8	66.3	69.3	68.4	51.4	79.2	62.1
	2	66.5	64.3	71.7	76.3	56.9	77.6	62.5
	3	59.1	66.7	69.1	72.4	55.5	78.9	64.1
	4	68.9	66.6	70.7	71.1	51.1	78.2	48.3
	5	67.6	66.0	69.3	73.3	55.5	79.3	54.8
	6	61.3	59.8	70.9	75.7	45.9	78.7	52.5
平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		64.4	65.0	70.2	72.9	52.7	78.6	57.4
标准样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		75 $\pm$ 4						
相对误差 (%)		-14.1	-13.3	-6.4	-2.8	29.7	4.8	-23.5

##### 1.4.2 样品加标准准确度测试数据

附表1-4-2至表1-4-21为7家实验室对3个土壤实际样品、1个有证标准沉积物样品和2个沉积物实际样品进行加标测定的原始测试数据。土壤实际样品分

别为土壤1、土壤2、土壤3，加标量分别为1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。有证标准沉积物样品为ERM-CC580，实际沉积物样品为沉积物1和沉积物2，3种沉积物的加标量分别为100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。甲基汞和乙基汞加标量相同。

附表 1-4-2 准确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

验证日期：2018年10月9日~11日

平行号		土壤样品											
		土壤 1				土壤 2				土壤 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.351	0.170	1.50	1.07	0.358	0.168	1.30	1.18	5.68	2.64	20.9	13.7
	2	0.320	0.146	1.44	1.13	0.253	0.165	1.35	1.05	5.30	2.69	19.4	14.8
	3	0.368	0.177	1.43	1.17	0.313	0.089	1.30	1.17	5.60	2.95	20.5	14.4
	4	0.335	0.163	1.40	1.08	0.243	0.151	1.17	0.99	5.38	2.87	20.6	14.3
	5	0.376	0.137	1.42	1.13	0.233	0.105	1.28	1.01	6.22	3.09	20.5	14.1
	6	0.371	0.168	1.45	1.17	0.323	0.190	1.33	1.11	5.57	2.85	20.3	13.8
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.354	0.160	1.44	1.12	0.287	0.145	1.29	1.09	5.62	2.85	20.4	14.2
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.00				1.00				15.0			
加标回收率 $P_i$				109%	96.3%			100%	94.0%			98.3%	75.6%

附表 1-4-3 准确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

验证日期：2018 年 10 月 9 日~11 日

平行号		沉积物样品											
		ERM-CC580				沉积物 1				沉积物 2			
		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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	62.9	3.13	144	82.5	1.92	0.084	6.14	4.48	0.589	0.014	1.67	0.989
	2	66.5	3.38	154	79.6	1.80	0.089	6.18	4.61	0.585	0.014	1.63	0.928
	3	59.1	3.45	149	81.0	1.70	0.119	6.08	4.78	0.582	0.043	1.65	0.959
	4	68.9	3.67	145	77.1	1.65	0.114	6.13	4.64	0.632	0.007	1.63	0.951
	5	67.6	3.64	145	77.6	1.81	0.074	5.79	4.45	0.584	0.038	1.62	0.924
	6	61.3	3.29	149	82.6	1.70	0.089	5.78	4.70	0.574	0.046	1.65	0.950
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		64.4	3.43	148	80.1	1.76	0.095	6.02	4.61	0.591	0.027	1.64	0.950
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		100				5.00				1.00			
加标回收率 $P_i$				83.2%	76.6%			85.1%	90.3%			105%	92.3%

附表 1-4-4 准确度测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 8 日~10 日

平行号		土壤样品											
		土壤 1				土壤 2				土壤 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.279	0.412	1.29	1.37	0.226	0.125	1.07	1.12	4.53	3.50	19.1	14.4
	2	0.285	0.424	1.43	1.32	0.240	0.110	1.20	1.10	4.68	3.57	19.2	14.5
	3	0.293	0.403	1.39	1.37	0.249	0.105	1.05	1.12	4.56	3.58	19.3	14.4
	4	0.298	0.381	1.30	1.40	0.235	0.109	1.41	1.09	4.77	3.73	19.1	14.8
	5	0.289	0.400	1.28	1.47	0.264	0.109	1.29	1.09	4.75	3.82	19.0	14.1
	6	0.311	0.407	1.37	1.52	0.258	0.112	1.27	1.12	4.60	3.15	19.6	14.4
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.292	0.404	1.34	1.41	0.245	0.112	1.21	1.11	4.65	3.56	19.2	14.4
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.00				1.00				15.0			
加标回收率 $P_i$				105%	100%			97.0%	99.5%			97.1%	72.5%



附表 1-4-5 准确度测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 8 日~10 日

平行号		沉积物样品											
		ERM-CC580				沉积物 1				沉积物 2			
		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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	66.3	10.4	159	88.0	2.28	0.518	7.43	5.47	0.539	ND	1.48	0.868
	2	64.3	9.87	162	84.6	2.21	0.513	7.46	5.36	0.513	ND	1.47	0.869
	3	66.7	10.3	161	86.6	2.11	0.511	7.22	5.26	0.539	ND	1.46	0.869
	4	66.6	9.31	154	84.9	2.20	0.507	7.25	5.34	0.520	ND	1.52	0.821
	5	66.0	10.1	158	88.4	2.12	0.502	7.28	5.33	0.540	ND	1.49	0.848
	6	59.8	10.0	159	88.8	2.16	0.512	7.36	5.42	0.501	ND	1.47	0.849
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		64.9	9.99	159	86.9	2.18	0.510	7.33	5.36	0.525	ND	1.48	0.854
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		100				5.00				1.00			
加标回收率 $P_i$				93.9%	76.9%			103%	97.1%			95.6%	85.4%
ND: 未检出													

附表 1-4-6 准确度测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

验证日期：2018 年 10 月 31 日~11 月 6 日

平行号		土壤样品											
		土壤 1				土壤 2				土壤 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.332	0.079	1.33	1.14	0.257	ND	1.04	1.12	5.65	6.55	21.5	18.2
	2	0.267	0.065	1.42	1.14	0.228	ND	1.24	0.948	5.45	6.93	21.4	17.7
	3	0.315	0.098	1.38	1.12	0.287	ND	1.22	0.885	4.74	6.95	21.1	18.0
	4	0.306	0.086	1.28	0.931	0.263	ND	0.981	0.910	5.10	5.13	20.0	17.5
	5	0.295	0.087	1.35	1.16	0.283	ND	1.14	0.830	5.38	6.46	21.3	19.2
	6	0.306	0.086	1.31	1.00	0.289	ND	1.01	0.885	5.50	6.61	21.6	17.2
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.303	0.084	1.34	1.08	0.268	ND	1.10	0.930	5.30	6.44	21.2	18.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.00				1.00				15.0			
加标回收率 $P_i$				104%	99.8%			83.7%	93.0%			106%	77.0%
ND: 未检出													

附表 1-4-7 准确度测试数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

验证日期：2018 年 10 月 31 日~11 月 6 日

平行号		沉积物样品											
		ERM-CC580				沉积物 1				沉积物 2			
		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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	69.3	10.6	165	79.0	2.26	0.115	7.83	5.40	0.529	ND	1.58	0.727
	2	71.7	10.9	169	82.8	2.38	0.137	6.61	6.07	0.556	ND	1.59	0.738
	3	69.1	10.1	167	80.0	2.24	0.133	7.62	5.35	0.561	ND	1.67	0.702
	4	70.7	10.4	165	79.5	2.39	0.171	7.38	5.00	0.514	ND	1.60	0.709
	5	69.3	11.0	162	78.2	2.18	0.157	7.68	5.39	0.588	ND	1.58	0.794
	6	70.9	11.1	172	84.3	2.18	0.142	7.19	5.07	0.556	ND	1.62	0.702
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		70.2	10.7	167	80.6	2.27	0.142	7.38	5.38	0.550	ND	1.60	0.729
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		100				5.00				1.00			
加标回收率 $P_i$				96.4%	70.0%			102%	105%			105%	72.9%
ND: 未检出													

附表 1-4-8 准确度测试数据表

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

验证日期：2018 年 12 月 10 日~14 日

平行号		土壤样品											
		土壤 1				土壤 2				土壤 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.333	0.451	1.31	1.59	0.244	0.405	1.53	1.44	5.45	5.52	19.8	18.4
	2	0.355	0.369	1.29	1.62	0.297	0.412	1.53	1.46	4.81	5.37	21.4	18.9
	3	0.481	0.597	1.35	1.68	0.355	0.308	1.56	1.49	5.72	5.80	20.5	18.3
	4	0.407	0.379	1.31	1.58	0.282	0.331	1.53	1.48	5.01	6.03	19.6	19.5
	5	0.331	0.462	1.33	1.49	0.234	0.313	1.57	1.39	5.46	5.77	20.5	18.0
	6	0.325	0.482	1.34	1.61	0.251	0.328	1.53	1.45	4.63	5.67	20.7	18.0
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.372	0.457	1.32	1.60	0.277	0.349	1.54	1.45	5.18	5.69	20.4	18.5
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.00				1.00				15.0			
加标回收率 $P_i$				94.9%	114%			126%	110%			102%	85.4%

附表 1-4-9 准确度测试数据表

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

验证日期：2018 年 12 月 10 日~14 日

平行号		沉积物样品											
		ERM-CC580				沉积物 1				沉积物 2			
		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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	68.4	14.2	160	88.5	1.28	0.382	5.13	5.17	0.680	0.179	1.63	1.27
	2	76.3	14.3	165	89.4	1.21	0.371	5.24	4.99	0.671	0.167	1.55	1.28
	3	72.4	14.2	166	88.8	1.22	0.371	5.45	5.25	0.730	0.197	1.58	1.34
	4	71.1	14.3	167	92.2	1.22	0.437	5.12	5.30	0.667	0.227	1.55	1.34
	5	73.3	13.7	170	92.4	1.18	0.437	5.40	4.96	0.682	0.174	1.59	1.34
	6	75.7	15.1	169	93.4	1.22	0.355	5.45	5.38	0.712	0.184	1.65	1.31
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		72.9	14.3	166	90.8	1.22	0.392	5.30	5.17	0.690	0.188	1.59	1.31
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		100				5.00				1.00			
加标回收率 $P_i$				93.3 %	76.5 %			81.5 %	95.6%			90.2 %	113%

附表 1-4-10 准确度测试数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 5 日~10 日

平行号		土壤样品											
		土壤 1				土壤 2				土壤 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.345	0.392	1.26	1.14	0.348	0.380	1.41	1.36	4.99	4.92	18.0	14.7
	2	0.291	0.371	1.23	1.14	0.360	0.381	1.45	1.36	4.26	4.00	18.1	14.6
	3	0.311	0.331	1.21	1.14	0.321	0.338	1.40	1.27	5.01	4.95	19.0	15.6
	4	0.305	0.305	1.25	1.20	0.335	0.337	1.36	1.22	4.88	4.57	17.2	14.3
	5	0.325	0.300	1.36	1.17	0.280	0.352	1.32	1.21	5.20	4.89	18.2	14.0
	6	0.269	0.332	1.35	1.23	0.302	0.456	1.30	1.10	4.56	4.81	18.5	14.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.307	0.338	1.28	1.17	0.324	0.374	1.37	1.25	4.82	4.69	18.1	14.5
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.00				1.00				15.0			
加标回收率 $P_i$				96.9%	83.0%			105%	88.0%			88.8%	65.6%

附表 1-4-11 准确度测试数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

验证日期：2018 年 11 月 5 日~10 日

平行号	沉积物样品													
	ERM-CC580				沉积物 1				沉积物 2					
	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	乙基汞	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	51.4	9.88	154	83.0	1.97	0.247	5.56	4.12	0.482	ND	1.40	0.949	
	2	56.9	8.80	156	81.4	1.85	0.249	6.22	4.49	0.479	ND	1.58	0.866	
	3	55.5	8.15	151	81.1	1.81	0.350	6.20	4.40	0.475	ND	1.56	0.980	
	4	51.1	8.79	157	81.4	1.55	0.353	5.56	4.77	0.489	ND	1.53	0.926	
	5	55.5	8.10	151	82.1	1.88	0.273	5.48	4.91	0.461	ND	1.29	0.761	
	6	45.9	7.14	153	82.0	1.63	0.283	5.87	4.86	0.510	ND	1.38	0.839	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		52.7	8.48	154	81.8	1.78	0.292	5.81	4.59	0.483	ND	1.46	0.887	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		100				5.00				1.00				
加标回收率 $P_i$				101%	73.4%			80.7%	86.0%			97.3%	88.7%	
ND: 未检出														

附表 1-4-12 准确度测试数据表

验证单位：贵阳市环境监测中心站

验证日期：2018 年 10 月 29 日~31 日

平行号		土壤样品											
		土壤 1				土壤 2				土壤 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.211	0.171	1.07	0.921	0.135	0.090	0.994	0.865	5.96	4.06	22.8	17.9
	2	0.215	0.190	1.08	0.935	0.145	0.083	1.02	0.898	6.12	3.84	24.1	17.6
	3	0.199	0.177	1.05	0.915	0.130	0.085	1.02	0.833	6.41	3.87	22.7	15.8
	4	0.209	0.191	1.06	0.946	0.122	0.078	1.01	0.914	6.06	4.16	23.0	18.1
	5	0.198	0.195	1.08	0.947	0.134	0.080	1.01	0.857	6.12	3.96	23.3	16.3
	6	0.194	0.159	1.04	0.979	0.143	0.075	1.00	0.843	6.20	3.83	22.8	15.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.204	0.180	1.06	0.941	0.135	0.082	1.01	0.868	6.15	3.95	23.1	16.8
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.00				1.00				15.0			
加标回收率 $P_i$				86.0%	76.0%			87.2%	78.6%			113%	85.7%
ND: 未检出													



附表 1-4-13 准确度测试数据表

验证单位：贵阳市环境监测中心站

验证日期：2018 年 10 月 29 日~31 日

平行号	沉积物样品												
	ERM-CC580				沉积物 1				沉积物 2				
	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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	79.2	10.1	188	95.1	2.38	0.541	8.17	6.08	0.692	ND	1.90	1.04
	2	77.6	10.4	193	97.5	2.42	0.595	8.32	5.98	0.696	ND	1.90	1.03
	3	78.9	11.2	189	97.7	2.32	0.525	8.17	6.16	0.697	ND	1.90	1.02
	4	78.2	10.1	197	102	2.30	0.540	7.93	5.90	0.666	ND	1.86	1.01
	5	79.3	10.2	188	93.6	2.23	0.561	7.84	5.76	0.711	ND	1.90	1.07
	6	78.7	9.90	193	99.1	2.20	0.546	7.89	5.75	0.663	ND	1.84	1.04
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	78.6	10.3	192	97.4	2.31	0.551	8.05	5.94	0.688	ND	1.88	1.03	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	100				5.00				1.00				
加标回收率 $P_i$			113%	87.1%			115%	108%			120%	103%	
ND: 未检出													

附表 1-4-14 准确度测试数据表

验证单位：合肥市环境监测中心站

验证日期：2018 年 12 月 5 日~9 日

平行号		土壤样品											
		土壤 1				土壤 2				土壤 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.227	0.083	1.30	0.962	0.076	ND	1.22	1.00	5.28	6.26	19.1	18.5
	2	0.198	0.083	1.18	0.987	0.151	ND	1.26	1.13	5.19	6.59	19.7	17.4
	3	0.169	0.040	1.30	0.954	0.090	ND	1.28	1.17	4.64	6.20	19.1	18.4
	4	0.226	0.057	1.22	0.941	0.067	ND	1.32	1.25	5.37	5.96	19.9	17.1
	5	0.190	0.064	1.16	0.978	0.168	ND	1.29	1.28	4.86	6.71	19.0	18.7
	6	0.267	0.021	1.26	1.00	0.102	ND	1.29	1.25	5.29	5.35	19.4	17.0
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.213	0.058	1.24	0.970	0.109	ND	1.28	1.18	5.11	6.18	19.4	17.8
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.00				1.00				15.0			
加标回收率 $P_i$				102 %	91.2 %			117 %	118 %			95.2 %	77.7 %
ND: 未检出													

附表 1-4-15 准确度测试数据表

验证单位：合肥市环境监测中心站

验证日期：2018 年 12 月 5 日~9 日

平行号	沉积物样品													
	ERM-CC580				沉积物 1				沉积物 2					
	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	乙基汞	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	62.1	7.74	145	83.9	1.56	0.258	4.98	4.58	0.696	ND	1.50	0.943	
	2	62.5	7.22	145	88.4	1.50	0.289	5.65	4.31	0.683	ND	1.52	0.934	
	3	64.1	6.75	145	85.4	1.37	0.279	6.12	4.67	0.792	ND	1.49	0.969	
	4	55.1	6.43	149	84.7	1.55	0.290	6.32	4.56	0.773	ND	1.47	0.854	
	5	54.8	7.58	149	87.4	1.54	0.291	5.19	4.62	0.715	ND	1.47	0.841	
	6	55.4	7.90	149	87.1	1.44	0.231	5.06	4.18	0.688	ND	1.45	0.920	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		59.0	7.27	147	86.2	1.49	0.273	5.55	4.49	0.724	ND	1.48	0.910	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		100				5.00				1.00				
加标回收率 $P_i$				88.0 %	78.9 %			81.2 %	84.3 %			75.7 %	91.0 %	
ND: 未检出														

附表 1-4-16 土壤 1 测定准确度的原始数据总表

目 标 物	实 验 室 号	平行样 (μg/kg)												平均值 (μg/kg)		加 标 量 (μg/kg)	回 收 率 (%)
		1		2		3		4		5		6		样品	加标样		
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样				
甲 基 汞	1	0.351	1.50	0.320	1.44	0.368	1.43	0.335	1.40	0.376	1.42	0.371	1.45	0.354	1.44	1.00	109
	2	0.279	1.29	0.285	1.43	0.293	1.39	0.298	1.30	0.289	1.28	0.311	1.37	0.292	1.34	1.00	105
	3	0.332	1.33	0.267	1.42	0.315	1.38	0.306	1.28	0.295	1.35	0.306	1.31	0.303	1.34	1.00	104
	4	0.333	1.31	0.355	1.29	0.481	1.35	0.407	1.31	0.331	1.33	0.325	1.34	0.372	1.32	1.00	94.9
	5	0.345	1.26	0.291	1.23	0.311	1.21	0.305	1.25	0.325	1.36	0.269	1.35	0.307	1.28	1.00	96.9
	6	0.211	1.07	0.215	1.08	0.199	1.05	0.209	1.06	0.198	1.08	0.194	1.04	0.204	1.06	1.00	86.0
	7	0.227	1.30	0.198	1.18	0.169	1.30	0.226	1.22	0.190	1.16	0.267	1.26	0.213	1.24	1.00	102
乙 基 汞	1	0.170	1.07	0.146	1.13	0.177	1.17	0.163	1.08	0.137	1.13	0.168	1.17	0.160	1.12	1.00	96.3
	2	0.412	1.37	0.424	1.32	0.403	1.37	0.381	1.40	0.400	1.47	0.407	1.52	0.404	1.41	1.00	100
	3	0.079	1.14	0.065	1.14	0.098	1.12	0.086	0.931	0.087	1.16	0.086	1.00	0.084	1.08	1.00	99.8
	4	0.451	1.59	0.369	1.62	0.597	1.68	0.379	1.58	0.462	1.49	0.482	1.61	0.457	1.60	1.00	114
	5	0.392	1.14	0.371	1.14	0.331	1.14	0.305	1.20	0.300	1.17	0.332	1.23	0.338	1.17	1.00	83.0
	6	0.171	0.921	0.190	0.935	0.177	0.915	0.191	0.946	0.195	0.947	0.159	0.979	0.180	0.941	1.00	76.0
	7	0.083	0.962	0.083	0.987	0.040	0.954	0.057	0.941	0.064	0.978	0.021	1.00	0.058	0.970	1.00	91.2

附表 1-4-17 土壤 2 测定准确度的原始数据总表

目标物	实验室号	平行样 (µg/kg)												平均值 (µg/kg)		加标量 (µg/kg)	回收率 (%)
		1		2		3		4		5		6		样品	加标样		
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样				
甲基汞	1	0.358	1.30	0.253	1.35	0.313	1.30	0.243	1.17	0.233	1.28	0.323	1.33	0.287	1.29	1.00	100
	2	0.226	1.07	0.240	1.20	0.249	1.05	0.235	1.41	0.264	1.29	0.258	1.27	0.245	1.21	1.00	97.0
	3	0.257	1.04	0.228	1.24	0.287	1.22	0.263	0.981	0.283	1.14	0.289	1.01	0.268	1.10	1.00	83.7
	4	0.244	1.53	0.297	1.53	0.355	1.56	0.282	1.53	0.234	1.57	0.251	1.53	0.277	1.54	1.00	126
	5	0.348	1.41	0.360	1.45	0.321	1.40	0.335	1.36	0.280	1.32	0.302	1.30	0.324	1.37	1.00	105
	6	0.135	0.994	0.145	1.02	0.130	1.02	0.122	1.01	0.134	1.01	0.143	1.00	0.135	1.01	1.00	87.2
	7	0.076	1.22	0.151	1.26	0.090	1.28	0.067	1.32	0.168	1.29	0.102	1.29	0.109	1.28	1.00	117
乙基汞	1	0.168	1.18	0.165	1.05	0.089	1.17	0.151	0.99	0.105	1.01	0.190	1.11	0.145	1.08	1.00	94.0
	2	0.125	1.12	0.110	1.10	0.105	1.12	0.109	1.09	0.109	1.09	0.112	1.12	0.112	1.11	1.00	99.5
	3	ND	1.12	ND	0.948	ND	0.885	ND	0.910	ND	0.830	ND	0.885	ND	0.930	1.00	93.0
	4	0.405	1.44	0.412	1.46	0.308	1.49	0.331	1.48	0.313	1.39	0.328	1.45	0.349	1.45	1.00	110
	5	0.380	1.36	0.381	1.36	0.338	1.27	0.337	1.22	0.352	1.21	0.456	1.10	0.374	1.25	1.00	88.0
	6	0.090	0.865	0.083	0.898	0.085	0.833	0.078	0.914	0.080	0.857	0.075	0.843	0.082	0.868	1.00	78.6
	7	ND	1.00	ND	1.13	ND	1.17	ND	1.25	ND	1.28	ND	1.25	ND	1.18	1.00	118

ND: 未检出

附表 1-4-18 土壤 3 测定准确度的原始数据总表

目 标 物	实 验 室 号	平行样 (µg/kg)												平均值 (µg/kg)		加 标 量 (µg/kg)	回 收 率 (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样		
甲 基 汞	1	5.68	20.9	5.30	19.4	5.60	20.5	5.38	20.6	6.22	20.5	5.57	20.3	5.62	20.4	15.0	98.3
	2	4.53	19.1	4.68	19.2	4.56	19.3	4.77	19.1	4.75	19.0	4.60	19.6	4.65	19.2	15.0	97.1
	3	5.65	21.5	5.45	21.4	4.74	21.1	5.10	20.0	5.38	21.3	5.50	21.6	5.30	21.2	15.0	106
	4	5.45	19.8	4.81	21.4	5.72	20.5	5.01	19.6	5.46	20.5	4.63	20.7	5.18	20.4	15.0	102
	5	4.99	18.0	4.26	18.1	5.01	19.0	4.88	17.2	5.20	18.2	4.56	18.5	4.82	18.1	15.0	88.8
	6	5.96	22.8	6.12	24.1	6.41	22.7	6.06	23.0	6.12	23.3	6.20	22.8	6.15	23.1	15.0	113
	7	5.28	19.1	5.19	19.7	4.64	19.1	5.37	19.9	4.86	19.0	5.29	19.4	5.11	19.4	15.0	95.2
乙 基 汞	1	2.64	13.7	2.69	14.8	2.95	14.4	2.87	14.3	3.09	14.1	2.85	13.8	2.85	14.2	15.0	75.6
	2	3.50	14.4	3.57	14.5	3.58	14.4	3.73	14.8	3.82	14.1	3.15	14.4	3.56	14.4	15.0	72.5
	3	6.55	18.2	6.93	17.7	6.95	18.0	5.13	17.5	6.46	19.2	6.61	17.2	6.44	18.0	15.0	77.0
	4	5.52	18.4	5.37	18.9	5.80	18.3	6.03	19.5	5.77	18.0	5.67	18.0	5.69	18.5	15.0	85.4
	5	4.92	14.7	4.00	14.6	4.95	15.6	4.57	14.3	4.89	14.0	4.81	14.1	4.69	14.5	15.0	65.6
	6	4.06	17.9	3.84	17.6	3.87	15.8	4.16	18.1	3.96	16.3	3.83	15.1	3.95	16.8	15.0	85.7
	7	6.26	18.5	6.59	17.4	6.20	18.4	5.96	17.1	6.71	18.7	5.35	17.0	6.18	17.8	15.0	77.7

附表 1-4-19 ERM-CC580 测定准确度的原始数据总表

目标物	实验 室号	平行样 (µg/kg)												平均值 (µg/kg)		加标量 (µg/kg)	回收率 (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
甲基汞	1	62.9	144	66.5	154	59.1	149	68.9	145	67.6	145	61.3	149	64.4	148	100	83.2
	2	66.3	159	64.3	162	66.7	161	66.6	154	66.0	158	59.8	159	64.9	159	100	93.9
	3	69.3	165	71.7	169	69.1	167	70.7	165	69.3	162	70.9	172	70.2	167	100	96.4
	4	68.4	160	76.3	165	72.4	166	71.1	167	73.3	170	75.7	169	72.9	166	100	93.3
	5	51.4	154	56.9	156	55.5	151	51.1	157	55.5	151	45.9	153	52.7	154	100	101
	6	79.2	188	77.6	193	78.9	189	78.2	197	79.3	188	78.7	193	78.6	192	100	113
	7	62.1	145	62.5	145	64.1	145	55.1	149	54.8	149	55.4	149	59.0	147	100	88.0
乙基汞	1	3.13	82.5	3.38	79.6	3.45	81.0	3.67	77.1	3.64	77.6	3.29	82.6	3.43	80.1	100	76.6
	2	10.4	88.0	9.87	84.6	10.3	86.6	9.31	84.9	10.1	88.4	10.0	88.8	9.99	86.9	100	76.9
	3	10.6	79.0	10.9	82.8	10.1	80.0	10.4	79.5	11.0	78.2	11.1	84.3	10.7	80.6	100	70.0
	4	14.2	88.5	14.3	89.4	14.2	88.8	14.3	92.2	13.7	92.4	15.1	93.4	14.3	90.8	100	76.5
	5	9.88	83.0	8.80	81.4	8.15	81.1	8.79	81.4	8.10	82.1	7.14	82.0	8.48	81.8	100	73.4
	6	10.1	95.1	10.4	97.5	11.2	97.7	10.1	102	10.2	93.6	9.90	99.1	10.3	97.4	100	87.1
	7	7.74	83.9	7.22	88.4	6.75	85.4	6.43	84.7	7.58	87.4	7.90	87.1	7.27	86.2	100	78.9

附表 1-4-20 沉积物 1 测定准确度的原始数据总表

目 标 物	实 验 室 号	平行样 (µg/kg)												平均值 (µg/kg)		加 标 量 (µg/kg)	回 收 率 (%)
		1		2		3		4		5		6		样品	加标样		
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样				
甲 基 汞	1	1.92	6.14	1.80	6.18	1.70	6.08	1.65	6.13	1.81	5.79	1.70	5.78	1.76	6.02	5.00	85.1
	2	2.28	7.43	2.21	7.46	2.11	7.22	2.20	7.25	2.12	7.28	2.16	7.36	2.18	7.33	5.00	103
	3	2.26	7.83	2.38	6.61	2.24	7.62	2.39	7.38	2.18	7.68	2.18	7.19	2.27	7.38	5.00	102
	4	1.28	5.13	1.21	5.24	1.22	5.45	1.22	5.12	1.18	5.40	1.22	5.45	1.22	5.30	5.00	81.5
	5	1.97	5.56	1.85	6.22	1.81	6.20	1.55	5.56	1.88	5.48	1.63	5.87	1.78	5.81	5.00	80.7
	6	2.38	8.17	2.42	8.32	2.32	8.17	2.30	7.93	2.23	7.84	2.20	7.89	2.31	8.05	5.00	115
	7	1.56	4.98	1.50	5.65	1.37	6.12	1.55	6.32	1.54	5.19	1.44	5.06	1.49	5.55	5.00	81.2
乙 基 汞	1	0.084	4.48	0.089	4.61	0.119	4.78	0.114	4.64	0.074	4.45	0.089	4.70	0.095	4.61	5.00	90.3
	2	0.518	5.47	0.513	5.36	0.511	5.26	0.507	5.34	0.502	5.33	0.512	5.42	0.510	5.36	5.00	97.1
	3	0.115	5.40	0.137	6.07	0.133	5.35	0.171	5.00	0.157	5.39	0.142	5.07	0.142	5.38	5.00	105
	4	0.382	5.17	0.371	4.99	0.371	5.25	0.437	5.30	0.437	4.96	0.355	5.38	0.392	5.17	5.00	95.6
	5	0.247	4.12	0.249	4.49	0.350	4.40	0.353	4.77	0.273	4.91	0.283	4.86	0.292	4.59	5.00	86.0
	6	0.541	6.08	0.595	5.98	0.525	6.16	0.540	5.90	0.561	5.76	0.546	5.75	0.551	5.94	5.00	108
	7	0.258	4.58	0.289	4.31	0.279	4.67	0.290	4.56	0.291	4.62	0.231	4.18	0.273	4.49	5.00	84.3



附表 1-4-21 沉积物 2 测定准确度的原始数据总表

目 标 物	实 验 室 号	平行样 (µg/kg)												平均值 (µg/kg)		加 标 量 (µg/kg)	回 收 率 (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样	样 品	加 标 样		
甲 基 汞	1	0.589	1.67	0.585	1.63	0.582	1.65	0.632	1.63	0.584	1.62	0.574	1.65	0.591	1.64	5.00	105
	2	0.539	1.48	0.513	1.47	0.539	1.46	0.520	1.52	0.540	1.49	0.501	1.47	0.525	1.48	5.00	95.6
	3	0.529	1.58	0.556	1.59	0.561	1.67	0.514	1.60	0.588	1.58	0.556	1.62	0.550	1.60	5.00	105
	4	0.680	1.63	0.671	1.55	0.730	1.58	0.667	1.55	0.682	1.59	0.712	1.65	0.690	1.59	5.00	90.2
	5	0.482	1.40	0.479	1.58	0.475	1.56	0.489	1.53	0.461	1.29	0.510	1.38	0.483	1.46	5.00	97.3
	6	0.692	1.90	0.696	1.90	0.697	1.90	0.666	1.86	0.711	1.90	0.663	1.84	0.688	1.88	5.00	120
	7	0.696	1.50	0.683	1.52	0.792	1.49	0.773	1.47	0.715	1.47	0.688	1.45	0.724	1.48	5.00	75.7
乙 基 汞	1	0.014	0.989	0.014	0.928	0.043	0.959	0.007	0.951	0.038	0.924	0.046	0.950	0.027	0.950	5.00	92.3
	2	ND	0.868	ND	0.869	ND	0.869	ND	0.821	ND	0.848	ND	0.849	ND	0.854	5.00	85.4
	3	ND	0.727	ND	0.738	ND	0.702	ND	0.709	ND	0.794	ND	0.702	ND	0.729	5.00	72.9
	4	0.179	1.27	0.167	1.28	0.197	1.34	0.227	1.34	0.174	1.34	0.184	1.31	0.188	1.31	5.00	113
	5	ND	0.949	ND	0.866	ND	0.980	ND	0.926	ND	0.761	ND	0.839	ND	0.887	5.00	88.7
	6	ND	1.04	ND	1.03	ND	1.02	ND	1.01	ND	1.07	ND	1.04	ND	1.03	5.00	103
	7	ND	0.943	ND	0.934	ND	0.969	ND	0.854	ND	0.841	ND	0.920	ND	0.910	5.00	91.0
ND: 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7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 (µg/kg)		测定下限 (µg/kg)	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
1	0.067	0.073	0.268	0.292
2	0.064	0.068	0.256	0.274
3	0.096	0.038	0.385	0.152
4	0.164	0.114	0.654	0.454
5	0.074	0.036	0.297	0.143
6	0.042	0.042	0.170	0.168
7	0.143	0.155	0.573	0.622

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 (µg/kg)		测定下限 (µg/kg)	
	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	0.042~0.164	0.17	0.170~0.654	0.68
乙基汞	0.036~0.155	0.16	0.143~0.622	0.64

通过对7家实验室的目标化合物检出限数据进行汇总，经计算得出甲基汞的方法检出限为0.17 µg/kg，测定下限为0.68 µg/kg；乙基汞的方法检出限范围为0.16 µg/kg，测定下限为0.64 µg/kg。按照标准方法数据修约要求，检出限保留一位有效数字，进而得到甲基汞、乙基汞最终方法检出限均为0.2 µg/kg，测定下限为0.8 µg/kg。方法检出限满足《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（GB 36600-2018）中甲基汞的相关限值要求，即筛选值第一类用地5.0 mg/kg、第二类用地45 mg/kg，管制值第一类用地10 mg/kg、第二类用地120 mg/kg。

## 2.2 方法精密度汇总

附表2-2-1和附表2-2-3为7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	土壤 1 (µg/kg)						土壤 2 (µg/kg)						土壤 3 (µg/kg)					
	甲基汞			乙基汞			甲基汞			乙基汞			甲基汞			乙基汞		
	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$
1	1.44	0.033	2.3%	1.12	0.043	3.8%	1.29	0.061	4.7%	1.08	0.079	7.3%	5.62	0.322	5.7%	2.85	0.164	5.8%
2	1.34	0.062	4.6%	1.41	0.074	5.2%	1.22	0.138	11%	1.11	0.015	1.4%	4.65	0.100	2.2%	3.56	0.232	6.5%
3	1.34	0.050	3.7%	1.08	0.094	8.7%	1.10	0.109	9.8%	0.930	0.102	11%	5.30	0.330	6.2%	6.44	0.672	10%
4	1.32	0.023	1.7%	1.60	0.062	3.9%	1.54	0.016	1.0%	1.45	0.035	2.4%	5.18	0.425	8.2%	5.69	0.230	4.1%
5	0.307	0.026	8.6%	0.338	0.037	11%	0.324	0.030	9.2%	1.25	0.097	7.7%	4.82	0.344	7.2%	4.69	0.365	7.8%
6	1.06	0.016	1.5%	0.940	0.023	2.4%	1.01	0.012	1.2%	0.868	0.032	3.7%	6.15	0.151	2.4%	3.95	0.134	3.4%
7	1.24	0.060	4.9%	0.970	0.021	2.2%	1.28	0.034	2.6%	1.18	0.107	9.0%	5.11	0.291	5.7%	6.18	0.488	7.9%
$\bar{x}$	1.15			1.07			1.11			1.12			5.26			4.77		
$S'$	0.390			0.400			0.384			0.196			0.503			1.38		
$RSD'$	34%			38%			35%			17%			9.6%			29%		
重复性限 $r$	0.12			0.16			0.20			0.21			0.84			1.0		
再现性限 $R$	1.1			1.1			1.1			0.58			1.6			4.0		

附表 2-2-2 方法精密度测试数据汇总表 2

实验室号	ERM-CC580 (μg/kg)						沉积物 1 (μg/kg)						沉积物 2 (μg/kg)					
	甲基汞			乙基汞			甲基汞			乙基汞			甲基汞			乙基汞		
	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$	$\bar{x}$	$S$	$RSD$
1	64.4	3.86	6.0%	3.43	0.207	6.0%	1.76	0.099	5.6%	4.61	0.127	2.8%	1.64	0.016	1.0%	0.950	0.023	2.5%
2	65.0	2.67	4.1%	10.0	0.388	3.9%	2.18	0.064	2.9%	5.36	0.073	1.4%	1.48	0.021	1.4%	0.854	0.020	2.3%
3	70.2	1.08	1.5%	10.7	0.387	3.6%	2.27	0.093	4.1%	5.38	0.377	7.0%	1.60	0.036	2.2%	0.729	0.035	4.8%
4	72.9	2.93	4.0%	14.3	0.426	3.0%	1.22	0.032	2.6%	5.17	0.170	3.3%	1.59	0.038	2.4%	1.31	0.030	2.3%
5	52.7	4.10	7.8%	8.48	0.918	11%	1.78	0.162	9.1%	0.292	0.048	16%	0.483	0.017	3.4%	0.887	0.081	9.1%
6	78.6	0.647	0.82%	10.3	0.462	4.5%	2.31	0.084	3.7%	5.94	0.168	2.8%	1.88	0.025	1.3%	1.03	0.020	2.0%
7	59.0	4.33	7.4%	7.27	0.581	8.0%	1.49	0.075	5.0%	4.49	0.196	4.4%	1.48	0.026	1.7%	0.910	0.051	5.6%
$\bar{x}$	66.1			9.21			1.86			4.46			1.45			0.953		
$S'$	8.69			3.36			0.416			1.90			0.447			0.182		
$RSD'$	13%			36%			22%			43%			31%			19%		
重复性限 $r$	8.7			1.5			0.26			0.54			0.075			0.12		
再现性限 $R$	26			9.5			1.2			5.3			1.2			0.52		

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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
甲基汞	1.15	1.5~8.6	34	0.12	1.1
	1.11	1.0~11	35	0.20	1.1
	5.26	2.2~8.2	9.6	0.84	1.6
	66.1	0.82~7.8	13	8.7	26
	1.86	2.6~9.1	22	0.26	1.2
	1.45	1.0~3.4	31	0.075	1.2
乙基汞	1.07	2.2~11	38	0.16	1.1
	1.12	1.4~11	17	0.21	0.58
	4.77	3.4~10	29	1.0	4.0
	9.21	3.0~11	36	1.5	9.5
	4.46	1.4~16	43	0.54	5.3
	0.953	2.0~9.1	19	0.12	0.52

七家实验室对含甲基汞 1.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的三种土壤统一样品，含甲基汞 66.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的三种沉积物统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围为 1.5%~8.6%、1.0%~11%、2.2%~8.2%、0.82%~7.8%、2.6%~9.1%、1.0%~3.4%；实验室间相对标准偏差为 34%、35%、9.6%、13%、22%、31%；重复性限为 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  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限为 1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

七家实验室对含乙基汞 1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的三种土壤统一样品，含乙基汞 9.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的三种沉积物统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围为 2.2%~11%、1.4%~11%、3.4%~10%、3.0%~11%、1.4%~16%、2.0%~9.1%；实验室间相对标准偏差为 38%、17%、29%、37%、43%、19%；重复性限为 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限为 1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、9.5

μg/kg、5.4 μg/kg、0.5 μg/kg。

### 2.3 方法准确度汇总

附表2-3-1和附表2-3-2为7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	土壤 1		土壤 2		土壤 3		ERM-CC580		沉积物 1		沉积物 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	109%	96.3%	100%	94.0%	98.3%	75.6%	83.2%	76.6%	85.1%	90.3%	105%	92.3%
2	105%	100%	97.0%	99.5%	97.1%	72.5%	93.9%	76.9%	103%	97.1%	95.6%	85.4%
3	104%	99.8%	83.7%	93.0%	106%	77.0%	96.4%	70.0%	102%	105%	105%	72.9%
4	94.9%	114%	126%	110%	102%	85.4%	93.3%	76.5%	81.5%	95.6%	90.2%	113%
5	96.9%	83.0%	105%	88.0%	88.8%	65.6%	101%	73.4%	80.7%	86.0%	97.3%	88.7%
6	86.0%	76.0%	87.2%	78.6%	113%	85.7%	113%	87.1%	115%	108%	120%	103%
7	102%	91.2%	117%	118%	95.2%	77.7%	88.0%	78.9%	81.2%	84.3%	75.7%	91.0%
$\bar{p}$	100%	94.3%	102%	97.3%	100%	77.1%	95.5%	77.1%	92.6%	95.2%	98.4%	92.3%
$S_p$	7.71%	12.4%	15.2%	13.3%	7.84%	7.06%	9.59%	5.29%	13.8%	9.05%	13.8%	12.8%

附表 2-3-2 方法准确度测试数据汇总表 2

化合物名称	样品	加标回收率范围(%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
甲基汞	土壤 1	86.0~109	100	7.71	100±15.4
	土壤 2	83.7~126	102	15.2	102±30.4
	土壤 3	88.8~113	100	7.84	100±15.7
	ERM-CC580	83.2~113	95.5	9.59	95.5±19.2
	沉积物 1	80.7~115	92.6	13.8	92.6±27.6
	沉积物 2	75.7~120	98.4	13.8	98.4±27.6
乙基汞	土壤 1	76.0~114	94.3	12.4	94.3±24.8
	土壤 2	78.6~118	97.3	13.3	97.3±26.6
	土壤 3	65.6~85.7	77.1	7.06	77.1±14.1
	ERM-CC580	70.0~87.1	77.1	5.29	77.1±10.6
	沉积物 1	84.3~108	95.2	9.05	95.2±18.1
	沉积物 2	72.9~113	92.3	12.8	92.3±25.6

七家实验室对沉积物中甲基汞的有证标准物质（浓度  $75 \pm 4 \mu\text{g}/\text{kg}$ ）测定结果的相对误差为-23.5%~29.7%。

七家实验室对三种土壤和三种沉积物统一样品进行了加标回收测试，甲基汞和乙基汞加标量相同，不同样品加标量分别为  $1.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，甲基汞的加标回收率分别为 86.0%~109%、83.7%~126%、88.8%~113%、83.2%~113%、80.7%~115%、75.7%~120%；加标回收率最终值分别为  $100\% \pm 15.4\%$ 、 $102\% \pm 30.4\%$ 、 $100\% \pm 15.7\%$ 、 $95.5\% \pm 19.2\%$ 、 $92.6\% \pm 27.6\%$ 、 $98.4\% \pm 27.6\%$ 。乙基汞的加标回收率分别为 76.0%~114%、78.6%~118%、65.6%~85.7%、70.0%~87.1%、84.3%~108%、72.9%~113%；加标回收率最终值分别为  $94.3\% \pm 24.8\%$ 、 $97.3\% \pm 26.6\%$ 、 $77.1\% \pm 14.1\%$ 、 $77.1\% \pm 10.6\%$ 、 $95.2\% \pm 18.1\%$ 、 $92.3\% \pm 25.6\%$ 。

### 3 方法验证结论

7家实验室验证结果表明，甲基汞的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；乙基汞的方法检出限范围为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

七家实验室对含甲基汞  $1.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.3 \mu\text{g}/\text{kg}$  的三种土壤统一样品，含甲基汞  $66.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$  的三种沉积物统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围为 1.5%~8.6%、1.0%~11%、2.2%~8.2%、0.82%~7.8%、2.6%~9.1%、1.0%~3.4%；实验室间相对标准偏差为 34%、35%、9.6%、13%、22%、31%；重复性限为  $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $8.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限为  $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

七家实验室对含乙基汞 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的三种土壤统一样品，含乙基汞 $9.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的三种沉积物统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围为 $2.2\% \sim 11\%$ 、 $1.4\% \sim 11\%$ 、 $3.4\% \sim 10\%$ 、 $3.0\% \sim 11\%$ 、 $1.4\% \sim 16\%$ 、 $2.0\% \sim 9.1\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $38\%$ 、 $17\%$ 、 $29\%$ 、 $37\%$ 、 $43\%$ 、 $19\%$ ；重复性限为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.04 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限为 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $3.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $9.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

七家实验室对沉积物中甲基汞的有证标准物质（浓度 $75 \pm 4 \mu\text{g}/\text{kg}$ ）测定结果的相对误差为 $-23.5\% \sim 29.7\%$ 。

七家实验室对三种土壤和三种沉积物统一样品进行了加标回收测试，甲基汞和乙基汞加标量相同，不同样品加标量分别为 $1.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，甲基汞的加标回收率分别为 $86.0\% \sim 109\%$ 、 $83.7\% \sim 126\%$ 、 $88.8\% \sim 113\%$ 、 $83.2\% \sim 113\%$ 、 $80.7\% \sim 115\%$ 、 $75.7\% \sim 120\%$ ；加标回收率最终值分别为 $100\% \pm 15.4\%$ 、 $102\% \pm 30.4\%$ 、 $100\% \pm 15.7\%$ 、 $95.5\% \pm 19.2\%$ 、 $92.6\% \pm 27.6\%$ 、 $98.4\% \pm 27.6\%$ 。乙基汞的加标回收率分别为 $76.0\% \sim 114\%$ 、 $78.6\% \sim 118\%$ 、 $65.6\% \sim 85.7\%$ 、 $70.0\% \sim 87.1\%$ 、 $84.3\% \sim 108\%$ 、 $72.9\% \sim 113\%$ ；加标回收率最终值分别为 $94.3\% \pm 24.8\%$ 、 $97.3\% \pm 26.6\%$ 、 $77.1\% \pm 14.1\%$ 、 $77.1\% \pm 10.6\%$ 、 $95.2\% \pm 18.1\%$ 、 $92.3\% \pm 25.6\%$ 。

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均为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，远低于《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（GB 36600-2018）中的限值要求，即筛选值第一类用地 $5.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 、第二类用地 $45 \text{ mg}/\text{kg}$ ，管制值第一类用地 $10 \text{ mg}/\text{kg}$ 、第二类用地 $120 \text{ mg}/\text{kg}$ ，方法的各项特性指标能达到预期要求。