

附件 5

《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子
荧光法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》

标准编制组

2020 年 12 月

项目名称：水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

项目统一编号：2016-16

项目承担单位：山东省青岛生态环境监测中心

编制组主要成员：谭丕功、张婷婷、王昱璿、未敏、宣肇菲、张丽、
温丰功

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

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.....	2
2.1	烷基汞的理化性质.....	2
2.2	烷基汞的来源.....	3
2.3	烷基汞的主要危害.....	4
2.4	我国水体中烷基汞的含量水平.....	5
2.5	相关环境保护标准和环境保护工作的需要.....	5
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分析方法研究.....	7
3.2	国内相关标准及分析方法研究.....	9
3.3	本标准与国内外相关标准的关系.....	12
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	12
4.1	标准制订的基本原则.....	12
4.2	标准制订的技术路线.....	13
5	方法研究报告.....	14
5.1	方法研究的目标.....	14
5.2	方法原理.....	14
5.3	前处理方法的选择.....	15
5.4	试剂和材料.....	18
5.5	仪器和设备.....	19
5.6	样品.....	19
5.7	分析步骤.....	21
5.8	结果计算与表示.....	37
5.9	质量保证与质量控制.....	38
6	方法比对.....	39
6.1	方法比对方案.....	39
6.2	方法比对过程.....	39
7	方法验证.....	40
7.1	方法验证方案.....	40
7.2	方法验证过程.....	41
8	与开题报告的差异说明.....	42
9	参考文献.....	42
附一	方法验证报告.....	45

1	原始测试数据.....	46
1.1	实验室基本情况.....	46
1.2	方法检出限、测定下限测试数据.....	48
1.3	方法精密度测试数据.....	51
1.4	方法准确度测试数据.....	55
2	方法验证数据汇总.....	62
2.1	方法检出限、测定下限汇总.....	62
2.2	方法精密度汇总.....	62
2.3	方法准确度汇总.....	65
3	方法验证结论.....	65

《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016年4月，原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制修订项目工作的通知》（环办函〔2016〕633号），《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》由青岛市环境监测中心站承担，项目统一编号2016-16。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

青岛市环境监测中心站接到任务后，立即成立标准编制组，标准编制组根据制修订项目计划要求，查阅和研究了国内外相关标准以及相关分析方法文献，在试验的基础上，确定标准的技术路线。

1.2.2 前期实验工作

2016年6月~2017年2月，编制组开展了初步实验研究，比较了液液萃取、固相萃取等几种不同的前处理方式，确定前处理方式为二氯甲烷液液萃取。调研了目前市场上主要品牌的液相色谱-原子荧光光谱仪的生产企业。初步开展了方法检出限、精密度和准确度以及不同水质的适用性研究，形成了标准的开题报告和标准草案。

1.2.3 开题论证会

2017年2月17日，在北京由原环境保护部环境监测司主持召开了标准的开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，通过了该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：

① 明确烷基汞的定义，目标化合物确定为甲基汞和乙基汞；补充环境中烷基汞的来源和存在形态；进一步优化样品萃取和反萃取条件等，补充样品保存条件实验；合理选择方法验证实验室；

② 完善文本中方法原理的表述，仪器设备的要求和分析参考条件，增加警告和废物处理；完善标准溶液的配制等；

③ 方法验证选择有代表性的实际样品（地表水、生活污水、工业废水等）；

④ 通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标；

2017年3月~2018年6月，根据开题验证会上专家的意见和建议。对方法前处理条件及仪器参数进行优化，用实际水样验证了方法的精密度和准确度，并确定了方法验证方案。

1.2.4 方法验证

2019年3月~2019年7月，组织了六家有资质的实验室进行方法验证，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》验证汇总报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明初稿

2019年6月~2019年8月，标准编制组根据方法研究结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，编制完成了《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》征求意见稿的标准文本及编制说明。

1.2.6 标准征求意见稿技术审查会

2019年12月13日，在北京由生态环境部生态环境监测司主持召开了标准征求意见稿技术审查会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准征求意见稿和编制说明的内容介绍，通过了标准征求意见稿的技术审查，并提出了以下具体修改意见和建议：

1、编制说明中补充条件实验的相关数据、实际样品的色谱图、选择液液萃取的理由、与《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 14204-1993）的比对试验数据，进一步确认在线紫外消解的必要性。

2、标准文本中补充烷基汞的定义；完善计算公式；规范精密度的有效数字位数。

3、按照《环境监测分析方法制修订技术导则》（HJ 160-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2020年1月~2020年9月，编制组根据审查意见进行了方法比对实验，并补充了实际样品的色谱图和选择液液萃取的理由，对标准文本和编制说明进行了修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 烷基汞的理化性质

汞是工业生产和生活中的使用较广泛的金属元素，据报道全世界每年有将近5000吨的各种形态的汞被排放到环境中。

汞在环境中主要以元素汞、无机汞和有机汞三种形态存在。有机汞主要包括烷基汞和苯基汞。烷基汞包括甲基汞和乙基汞，甲基汞分为一甲基汞（氯化甲基汞、碘化甲基汞等）和二甲基汞，乙基汞分为一乙基汞和二乙基汞。尽管二甲基汞和二乙基汞也具有较高的毒性，但它们的化学性质不稳定，在环境中很容易转化，因此，在相关标准中所表述的烷基汞即为一甲基汞和二甲基汞。我国目前已制定的6个国家排放标准和9个地方污染物排放标准中测定的烷基汞主要依据《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 14204-93），该标准中的烷基汞就是特指甲基汞和乙基汞。本标准中的甲基汞和乙基汞分别特指一甲基汞和一乙基汞，烷基汞指总烷基汞，即水样不经过滤测得的甲基汞和乙基汞，它包括水溶性的甲基汞和乙基汞、有机络合甲基汞和乙基汞化合物、颗粒吸附的甲基汞和乙基汞以及微生物结合的甲基汞和乙基汞。有机汞的理化性质见表1。

2.2 烷基汞的来源

甲基汞：环境中任何形式的汞（金属汞、二价无机汞和烷基汞等）均可在一定条件下转化为甲基汞，称为汞的甲基化，汞的甲基化反应主要发生在水体、底泥与水体的交换、水体与生物体之间的交换。另外由于人类生产和生活产生的废水和污水排放的最终受体是自然水体，废水和污水中携带的甲基汞也会进入到自然水体中，并在食物链中富集，对人类及水生动物产生严重危害，其中最为典型的发生在日本熊本县的水俣病事件就是由于当地居民长期食用受甲基汞污染的鱼贝类而引起的^[1]；水中甲基汞在 pH 较低和氯离子存在情况下，主要以 CH₃HgCl（氯化甲基汞）的形态存在，在 pH 较高的条件下，甲基汞主要以 CH₃HgOH（羟基甲基汞）形态存在。

乙基汞：乙基汞在自然环境条件下也能产生，但环境中的乙基汞主要来源于人为排放，其中以人工合成的硫柳汞代谢排放为主，而硫柳汞长期以来一直被用做生物制品（抗菌剂、消毒剂、农用杀菌剂）及药物制剂，其中包括许多疫苗的防腐剂（包括预防白喉、破伤风和百日咳（DTP）、乙型肝炎、B 型流感嗜血杆菌、狂犬病、流感和脑膜炎球菌病的疫苗）。

其他有机汞：有机汞除甲基汞和乙基汞外，还有丙基汞和苯基汞。丙基汞和苯基汞苯在环境中的含量低且不稳定，文献和资料中均缺乏对环境中丙基汞和苯基汞含量水平的报道。

表 1 有机汞的物理性质及对人体危害

化合物名称	化学式	分子量	物理性质	对人体危害
甲基汞 (Methyl mercury) CAS: 22967-92-6	CH ₃ Hg ⁺	215.63	红色结晶，具有特殊臭味，熔点：170℃；密度：4.06，可燃。	引发口腔炎，口服引起急性胃肠炎；神经精神症状有神经衰弱综合征，精神障碍等；可发生肾脏损害，重者可致急性肾功能衰竭。
氯化甲基汞 (Methyl mercury chloride) CAS: 115-09-3	CH ₃ HgCl	251.08	为红色结晶，具有特殊臭味。遇明火、高热可燃。受高热分解产生有毒的腐蚀性烟气。蒸气压：0.085 mmHg，熔点：170℃；密度：4.06，可燃。	主要侵犯神经系统。无论任何途径侵入，均可发生口腔炎，口服引起急性胃肠炎；神经精神症状有神经衰弱综合征、精神障碍、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。
氯化乙基汞 (Mercuric ethyl chloride) CAS: 107-27-7	C ₂ H ₅ HgCl	265.13	白、黄、灰、棕色粉末或结晶，遇热有挥发性，遇光易分解。熔点：192.5℃，相对密度（水=1）：3.482。	1.急性毒性 LD ₅₀ : 59.3 mg/kg（大鼠经口），LC ₅₀ : 49.8 mg/m ³ （大鼠吸入）。 2.大鼠经口最低中毒剂量（TDLo）：9 mg/kg（交配前 14d/孕 1~22d），引起植入前死亡率升高，胚胎毒性和死胎。
二甲基汞	(CH ₃) ₂ Hg ⁺	230.6	常温常压下为无色液	是已知最危险的有机汞化合

化合物名称	化学式	分子量	物理性质	对人体危害
(Dimethyl mercury) CAS: 627-44-1			体, 具有挥发性、易燃、味带甜、有毒、易溶于乙醇和乙醚, 不溶于水, 密度: 3.1874 (20℃), 沸点: 92℃, 熔点: -43℃。	物, 对胎儿的神经系统、智商和记忆等有危害, 数微升即可致死。
二乙基汞 (Diethyl mercury) CAS: 627-44-1	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}^+$	258.73	无色液体, 沸点: 159℃, 密度: 2.47。具有刺激性气味, 遇明火燃烧, 不溶于水, 微溶于乙醇, 易溶于乙醚。	吸入可引起共济失调和呼吸困难。 急性毒性: LD ₅₀ : 51 mg/kg (大鼠经口); 44 mg/kg (小鼠经口); LC ₅₀ : 258 mg/m ³ (大鼠吸入)。
氯化苯基汞 (Phenylmercury chloride) CAS: 100-56-1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$	277.79	熔点: 248~250℃。	急性毒性: LD ₅₀ : 60 mg/kg (大鼠经口)
二苯基汞 (Diphenylmercury) CAS: 587-85-9	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}^+$	354.79	白色结晶, 熔点: 128~129℃, 沸点: 204℃ (1.40 kPa), 相对密度: 2.32, 不溶于水, 微溶于乙醇, 溶于氯仿、苯、二硫化碳。	LD ₅₀ : 500 mg/kg (大鼠经口)

2.3 烷基汞的主要危害

烷基汞（甲基汞、乙基汞）是一类毒性较大的有机金属化合物。甲基汞的毒性是无机汞的10~100倍，在环境和生物体中，甲基汞是最常见并且也是毒性最大的物质，而乙基汞和苯基汞则较少出现。甲基汞主要损害人的神经系统，由于其脂溶性强，容易进入脑的血细胞膜。环境中的甲基汞可以通过生物富集作用进入人体和生物体，其在血液中的半衰期可以长达120天。甲基汞可以与含巯基的物质结合生成汞的硫醇盐复合物，从而引起与巯基有关的代谢发生紊乱，导致细胞损伤。另外，甲基汞在体内代谢过程中C-Hg键的断裂能产生自由基，在蛋白质、核酸等生物大分子的局部引发自由基反应，造成生物大分子的结构破坏，导致DNA链断裂、碱基与核糖氧化。甲基汞主要损害人体的心血管系统、免疫系统、神经系统，并可通过呼吸道、肠胃及皮肤吸收，其中经肠道吸收率很高。无论何种途径摄入甲基汞，均可导致发生口腔炎；口服可引起急性肠胃炎；甲基汞的神经精神症状有神经衰弱综合症、精神障碍、瘫痪、震颤等；甲基汞中毒可导致肾脏损害，重者可致急性肾功能衰竭。此外甲基汞也可随血液透过胎盘屏障，侵入胎儿脑组织，对胎儿的记忆力及语言能力造成损伤。

乙基汞被认为具有和甲基汞相似的生物毒性，会对人的中枢神经系统、肾脏和免疫系统造成危害。最初有关硫柳汞安全性的理论担忧始于 20 世纪 90 年代末期，其根据是经过计算，婴儿计划免疫规程中的累积汞含量可能超过美国政府机构设定的甲基汞建议阈值。然而，硫柳汞中所含的是乙基汞，与甲基汞容易在人体内富集不同，乙基汞却可以通过肠道排除体外，因此对于低剂量乙基汞暴露，其毒性影响目前尚并不清晰，但在大剂量乙基汞的暴露下仍可以致死。目前硫柳汞的生理毒性还存在争议，并没有明确的证据表明硫柳汞会对受其暴露的婴儿、儿童或成人产生毒性。因此，世界卫生组织仍支持继续利用硫柳汞作为灭活剂和疫苗防腐剂。

2.4 我国水体中烷基汞的含量水平

我国科研人员对我国环境水体（包括江河、湖泊、海）中总汞和烷基汞做过大量的研究，不同地方烷基汞的浓度相差很大。地表水中甲基汞浓度范围为 0.09 ng/L~1.30 ng/L，污水处理厂出水甲基汞的浓度 0.024 ng/L~5.72 ng/L。而乙基汞文献报道较少，地表水中基本未检出，吉林省部分污水处理厂乙基汞的浓度在 1.24 ng/L~1.46 ng/L 之间，贵州省部分污水处理厂乙基汞的浓度在 0.22 ng/L~0.74 ng/L 之间。目前严重缺乏水体中丙基汞和苯基汞浓度水平的报道，只有部分针对苯基汞分析方法的文献，主要应用 HPLC-ICP-MS 进行检测^[1-2]。总体上，我国不同水体中甲基汞含量占总汞含量比例范围在 0.79%~11%之间，其中近海岸海水和水库中甲基汞含量与总汞含量的比值较高，平均值分别约为 5.85%和 4.98%，而江水与污水平均值分别为 2.11%和 1.16%，这主要是因为水库属于封闭或半封闭水体，水生环境比较稳定，该生态系统条件有利于甲基汞的生成。而近岸海水由于受人类排放污水等的影响，导致甲基汞含量较高。污水则主要是因为水体中总汞含量较高从而降低了甲基汞占比，另外不同区域海水以及污水处理厂中甲基汞含量占总汞含量比例差别较大，可能与不同地区海水以及污水的污染程度不同有关。

2.5 相关环境保护标准和环境保护工作的需要

2.5.1 环境质量和污染物排放标准对烷基汞的要求

国内外相关环境标准中涉及到烷基汞的水环境质量和排放标准见表2。由表2可见，在环境质量标准中只有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定了甲基汞的标准限值，我国的《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）和《海水水质标准》（GB 3097-1997）中没有针对烷基汞的限值要求。在污染物排放标准中，已颁布的国家污染物排放标准和地方污染物排放标准列出烷基汞的排放要求均为不得检出，其检出限为GB/T 14204-93给出的检出限。对于烷基汞，除前苏联关注乙基汞外，其他国家及国际组织标准中只关注甲基汞，一些食品、粮食及生物体限量标准中只规定了甲基汞的限值标准。

表 2 相关环境保护标准中烷基汞的标准限值

标准名称	标准编号	标准制定机构	污染物项目	推荐的监测方法	浓度限值 (ng/L)
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	国家	甲基汞	GB/T 17132-1997	1.0
生活饮用水卫生标准	GB 5749-2006	国家	氯化乙基汞	-	<0.0001 mg/L
污水综合排放标准	GB 8978-1996	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出

标准名称	标准编号	标准制定机构	污染物项目	推荐的监测方法	浓度限值 (ng/L)
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918-2002	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
化学合成类制药工业水污染物排放标准	GB 21904-2008	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
油墨工业水污染物排放标准	GB 25463-2010	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
危险废物填埋污染控制标准	GB 18598-2019	国家	有机汞	GB/T 14204-93	不得检出
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	GB 5085.3-2007	国家	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
污水排入城镇下水道水质标准	DB 31/ 445-2009	上海	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
上海市污水综合排放标准	DB 31/ 199-2009	上海	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
水污染物排放限值	DB 44/ 26-2001	广东	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
化学工业主要污水排放标准	DB 32/ 939-2006	江苏	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
水污染物排放标准	DB 11/ 307-2005	北京	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
山东省海河流域水污染物综合排放标准	DB 37/ 675-2007	山东	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
山东省半岛流域水污染物综合排放标准	DB 37/676-2007	山东	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
山东省小清河流域水污染物综合排放标准	DB 37/656-2006	山东	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
山东省南水北调沿线水污染物综合排放标准	DB 37/599-2006	山东	烷基汞	GB/T 14204-93	不得检出
日本保障人体健康的水质标准 (1979年)	甲基汞不得检出				
前苏联 (1978) 生活饮用水和娱乐用水水体中有害物质的最大允许浓度	乙基汞 0.0001 mg/L				
前苏联 (1975) 污水排放标准	乙基汞 0.001 mg/L				
韩国水质环境标准	甲基汞不得检出				
美国 EPA 国家水质优先控制污染物推荐标准 (2009)	人类消费的生物质含量甲基汞限值为 0.3 mg/kg				
注: GB/T 14204-93 中甲基汞的方法检出限为 10 ng/L, 乙基汞的方法检出限为 20 ng/L。					

2.5.2 环境保护重点工作的需要

汞是我国重点管控的五种重金属之一，而有机汞毒性远高于无机汞。烷基汞是主要的有机汞形态，自然界中含量水平较其他有机汞高，且在人类历史上甲基汞造成过严重的污染事件（日本水俣病）而受到全世界的广泛关注。汞是烷基汞形成必不可少的元素，对于烷基汞的控制必须首先控制汞的污染。联合国环境规划署（UNEP）于2001年对汞及其化合物进行了全球汞评估，并于2010~2013年间经过5次政府间谈判委员会达成全球具有法律约束力的《关于汞的水俣公约》，公约包括35条正文，5个附件，从全生命周期对汞的排放提出管理要求，涵盖汞的供应、汞在产品和工艺中的使用、汞大气排放及其向土壤水体释放、废物及污染场地等领域。我国是世界上最大的汞生产、使用及排放国，2013年10月10日，我国政府签署了《水俣公约》，并于2016年4月28日经全国人大常委会批准，我国成为第三十个《水俣公约》的批约国。

由于水质中的烷基汞浓度为痕量，我国早期的气相色谱法测定水中烷基汞灵敏度低、重现性差。新颁布的《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/冷原子荧光光谱法》尽管方法灵敏度高，但仪器价格昂贵，通用性差。液相色谱原子荧光法测定烷基汞方法灵敏度高，重现性好，我国的原子荧光光谱仪的技术世界领先。因此本标准的编制对控制烷基汞的污染，发挥我国的仪器优势、保护环境、保障人民健康，具有重大意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外相关烷基汞分析方法的特点、应用情况

国外已颁布的水质有机汞的测定方法标准只测定甲基汞，主要有美国 EPA Method 1630-2001^[3]、Method 3200^[4]和 EPA-823-R-01-001^[5]和日本的《汞的分析手册》。其中 Method 1630 是基于水中甲基汞先在 N₂ 流中 125℃ 蒸馏，然后乙基化衍生，最后用 N₂ 吹扫，用石墨炭黑捕集管捕集，热脱附后进行气相色谱分离-冷原子荧光光谱法（CVAFS）测定。该方法灵敏度低，检出限低至 0.02 ng/L，且方法不易受干扰，但是仪器价格昂贵，操作也比较复杂。

EPA Method 3200（Mercury Species Fractionation and Quantification by Microwave Assisted Extraction, Selective Solvent Extraction and/or Solid Phase Extraction），该标准是通过不同的步骤测定固体样品中各种形态汞。其中采用微波萃取、超声萃取或固相萃取法提取有机汞，然后用巯基棉固相萃取经原子吸收或是过 C₁₈ 柱经 HPLC-ICP-MS 分析。

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

取 2 L 水样于 2 L 分液漏斗中，先在酸性条件下用 KMnO₄ 氧化，然后用盐酸羟胺溶液还原，再用 0.01% 双硫脲-甲苯震荡萃取，最后离心分析，有机相通过气相色谱-电子捕获（GC-ECD）进行测定。其测定方法相当麻烦，该手册并未给出方法检出限、精密度、准确度以及质控措施等相关信息。

3.1.2 国外文献有关烷基汞分析方法研究

国外文献报道相关甲基汞和乙基汞的分析方法主要有气相色谱-质谱法,冷原子吸收光谱法、液相色谱与 ICP-MS 联用技术等(见表 3)。其中相关的前处理方法有蒸馏法、固相萃取、固相微萃取和液液微萃取等方法。

表 3 国外有关烷基汞测定的研究

序号	前处理方法	测定方法	目标化合物	主要研究内容	文献来源
1	水蒸气蒸馏法	GC-CVAFS	甲基汞	发现 N ₂ 蒸馏存在着甲基化反应,使用蒸汽作载体可解决该问题,避免消解试剂与甲基汞共蒸馏,防止 pH 值过低而影响后续乙基化反应。	Horvat M, Bloom N S, Liang L ^[6]
2	四乙基硼酸钠衍生化后顶空微萃取直接萃取法	GC/MS	甲基汞	顶空法和直接萃取法的的甲基汞检出限分别为 7.5 ng/L 和 6.7 ng/L。	Cai Y, Jm. B ^[7]
3	C60 富勒烯柱吸附	GC/MS	甲基汞和乙基汞	烷基汞首先与 DDTC 络合,再用 C60 富勒烯柱吸附,甲基汞和乙基汞的富集倍数均达到 1000 以上。	Munoz J, Gallego M, Valcárcel M ^[8]
4	巯基棉固相萃取	GC/AFS	甲基汞	研究了溶解性有机碳浓度与汞的甲基化反应之间的联系。	Valbona Celol ^[9]
5	浊点萃取毛细管电泳紫外法测定	CE-UV	甲基汞、乙基汞和苯基汞	其检出限在 0.23 μg/L~47.5 μg/L(以 Hg 计)之间。	Xue-Bo Y ^[10]
6	固相萃取法	GC/MS	无机汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞	开发了以 EDTA、碘化钾为络合剂,交联壳聚糖选择性富集分离无机汞、甲基汞、乙基汞和苯基汞	Xiaoguo M A, Huang B, Cheng M ^[11]
7	液液微萃取	毛细管电泳	甲基汞和苯基汞	甲基汞和苯基汞的检出限分别为 0.94 ng/L 和 0.43 ng/L。	Zhefeng Fan ^[12]
8	DTPA 络合	阳极溶出伏安法	甲基汞	线性范围: 5×10 ⁻⁹ mol/L~1×10 ⁻⁷ mol/L, 甲基汞检出限为: 2.3×10 ⁻⁹ mol/L。	Mieczyslaw Korolczuk ^[13]
9	吹扫乙基化	GC-AFS	甲基汞	在乙基化衍生过程中加入 CuSO ₄ -Na ₂ CO ₄ 掩蔽系统可消除硫化物的干扰。	Yang D Y ^[14]
10	N ₂ 蒸馏-同位素稀释在线吹扫捕集	GC-ICP-MS	甲基汞	天然水体中甲基汞, 20 ml 水样的方法检出限为 0.05 ng/L。	Pietilä H ^[15]
11	在线阴离子交换柱预浓缩	HPLC-ICP-MS	甲基汞	饮用水, 甲基汞的检出限为 0.14 ng/L。	Heyong Cheng ^[16]

3.2 国内相关标准及分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法标准及存在的问题

国内已颁布的水质烷基汞监测方法标准见表4。其中国家标准有三个,分别是 GB/T 14204-93、GB/T 17132-1997 和 HJ 977-2018。GB/T 14204-93、GB/T 17132-1997 两个标准采用巯基棉富集和巯基棉-巯基纱布富集水样,气相色谱-电子捕获器(GC-ECD)测定。使用的色谱柱为填充柱。两个方法共同的问题是烷基汞在进样口和色谱柱上的吸附严重,进样口和色谱柱必须先使汞的吸附达到饱和,否则会出现初次分析标准时不出峰或灵敏度低,如果使用巯基棉对水样富集,水中的含硫化合物如硫醚、噻吩均可被富集,造成干扰测定或导致色谱柱分离效率下降,出现峰拖尾或甲基汞的保留时间变化较大等问题。实际上该方法最大的问题是巯基棉吸附效率特别不稳定,由于使用手工制作,方法的重现性差。国标 GB/T 17132-1997 为达到满足测定地表水环境质量标准的要求,需要富集 10 L 的样品,不适合大批样品的同时处理,且使用苯、甲苯等毒性较大溶剂。HJ 977-2018 是最新发布的测定水质烷基汞的标准,该方法灵敏度高,目前只有国外两个公司和国内一个公司生产该类仪器,仪器价格昂贵,使用的烷基化试剂需要进口,并且不好操作。

除国标之外,还颁布了三个地方标准,福建省地标《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),该标准直接进样/高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)测定水中甲基汞、乙基汞,方法的检出限为甲基汞 0.05 $\mu\text{g/L}$,既满足不了地表水环境质量标准,也满足不了污水的排放标准。陕西省地标《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光联用法》(DB61/T 562-2013)采用改性的 C_{18} 固相萃取柱萃取,液相色谱-原子荧光串联法(LC-AFS)测定水中甲基汞、乙基汞,适用范围为饮用水及地表水,甲基汞的检出限为 0.56 ng/L ,但由于 SPE 柱易堵,满足不了污水的要求。吉林省地标《废水 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》(DB22/T 2205-2014)采用改性的 C_{18} 固相萃取盘富集,液相色谱-原子荧光法(LC-AFS)测定污水中甲基汞、乙基汞,甲基汞的检出限为 1.78 ng/L ,满足不了地表水环境质量标准的要求。由于使用固相萃取盘,其测定成本很高。

表4 国内发布的烷基汞的分析方法标准

标准名称	标准编号	测定体积	方法检出限	适用范围
水质 烷基汞的测定 气相色谱法	GB/T 14204-1993	1 L	甲基汞 10 ng/L 乙基汞 20 ng/L	地表水、污水中甲基汞、乙基汞
环境 甲基汞的测定 气相色谱法	GB/T 17132-1997	10 L	甲基汞 0.01 ng/L	地面水、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
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	45 ml	0.02 ng/L	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的烷基汞的测定
环境样品中甲基汞、乙基汞及无机汞高效液	DB35/T 895-2009 福建省地标	直接进样	甲基汞 0.05 $\mu\text{g/L}$ 乙基汞 0.1 $\mu\text{g/L}$	地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水、

标准名称	标准编号	测定体积	方法检出限	适用范围
相色谱-电感耦合等离子体质谱法 (HPLC-ICP-MS)测定				藻类、鱼体中甲基汞、乙基汞和无机汞。
水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光联用法	DB61/T 562-2013 陕西省地标	500 ml	甲基汞 0.56 ng/L 乙基汞 0.85 ng/L	饮用水及地表水中甲基汞与乙基汞
废水 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法	DB22/T 2205-2014 吉林省地标	1 L	甲基汞 1.78 ng/L 乙基汞 2.26 ng/L	废水中甲基汞、乙基汞
食品中总汞及有机汞的测定(食品中甲基汞的测定)	GB 5009.17 -2014	当称样量为 1 g, 定容体积为 10 ml 时, 方法检出限为 0.008 mg/kg		食品
出口产品中无机砷、甲基汞、乙基汞的测定液相色谱原子荧光联用法	SN/T 3034-2011	取 0.25 g 样品, 提取后定容 10 ml, 甲基汞和乙基汞的方法检出限均为 0.05 mg/kg		水产品
蜂产品中砷和汞的形态分析原子荧光法	NY/T 2822-2015	方法定量限甲基汞 2.4 μg/kg, 乙基汞 0.3 μg/kg。		蜂产品

3.2.2 国内相关的分析方法研究

国内有关烷基汞测定方法的研究主要有气相色谱法及其联用技术、高效液相色谱法及其联用技术等(见表 5、表 6)。

表 5 气相色谱及其联用技术测定烷基汞的相关研究

作者	前处理方法	测定方法	性能指标
李新纪 ^[17]	巯基棉富集	填充柱和毛细管柱, GC-ECD	填充柱: 甲基汞检出限为 1×10^{-3} ng, 乙基汞的检出限为 1.5×10^{-3} ng。
韩润平等 ^[18]	巯基棉富集	GC-ECD, 玻璃填充柱	废水, 2.5 L 水样, 单一烷基汞检测限为 0.34 ng/L。
陈建华等 ^[19]	巯基棉富集	GC-ECD	河水, 填充柱法甲基汞检测限为 2 pg, 毛细管柱法为 0.5 pg。
林芳等 ^[20]	巯基棉富集	GC-ECD, 毛细管柱, DB-1701	地表水, 取 5 L 水样, 甲基汞的最低检测浓度为 0.1 ng/L。
刘保献等 ^[21]	巯基棉多通道 固相萃取	GC-ECD	饮用水, 线性范围: 0.050 mg/L~1.00 mg/L, 采样体积为 1.0 L, 检出限为 0.03 ng/L。加标回收率大于 80%。
丁曦宁 ^[22]	巯基棉固相萃 取小柱富集	GC-ECD	地表水, 加标回收率为 69.2%~92.6%。
颜慧等 ^[23]	巯基棉固相萃 取	GC-ECD	饮用水, 线性范围: 10.0 μg/L~50.0 μg/L, 取样体积 1.0 L, 甲基汞检出限: 0.06 ng/L, 回收率在 79.6%~82.8%之间。
张伟等 ^[24]	巯基棉富集	GC-ECD	油气田水样, 取样体积 1 L, 甲基汞含量为 0.15 ng/L, 乙基汞含量在 57.15 ng/L~76.15 ng/L 之

作者	前处理方法	测定方法	性能指标
			间。
张继蓉等 ^[25]	巯基棉富集	GC-ECD	城市污水,取水样 1L,甲基汞检出限为 6.9 ng/L,乙基汞检出限为 4.4 ng/L,加标回收率在 90%~105%之间。
马成等 ^[26]	巯基棉富集	四甲氧基硼酸钠衍生,顶空浓缩,GC/MS 测定	甲基汞检出限: 8.5 ng/L,加标回收率: 61%~75%之间。
刘浩等 ^[27]	巯基棉固相萃取小柱	GC/MS	饮用水,5 L 水样,检出限达到 3×10^{-4} $\mu\text{g/L}$ 。回收率大于 70%。
刘平年等 ^[28]	巯基棉富集,四乙基硼化钠衍生	GC/MS	线性范围: 10 ng/L~150 ng/L,甲基汞和乙基汞的回收率分比为: 99.0%~103%, 85.4%~97.6%。
潘怡等 ^[29]	四丙基硼化钠在线衍生	吹扫捕集 GC/MS	线性范围: 10 ng/L~200 ng/L,甲基汞乙基汞的检出限分别为: 0.69 ng/L 和 1.96 ng/L。
黄卓尔 ^[30]	蒸馏-乙基化	GC-CVAFS	检出限为 0.5 $\mu\text{g Hg}$ 。
蒋红梅等 ^[31]	蒸馏-乙基化	GC-CVAFS	淡水,海水,回收率为 88.2%~108%,甲基汞的最低检出限为 0.009 ng/L。
刘金玲等 ^[32]	薄膜扩散原位富集(DGT)	GC-CVAFS	典型 DGT 单元的最低检出限为 0.014 ng/L。
吴建刚等 ^[33]	四丙基硼化钠衍生,吹扫捕集	P&T-GC-CVAFC	线性: 甲基汞: 0.02 ng/L~5.95 ng/L,乙基汞: 0.01 ng/L~5.95 ng/L,检出限分别是 0.01 ng/L 和 6.43×10^{-3} ng/L。

表 6 液相色谱及其联用技术测定烷基汞的相关研究

作者	前处理方法	测定方法	性能指标
张兰等 ^[34]	仅研究仪器分析条件	HPLC-ICP-MS	甲基汞、乙基汞和苯基汞的检出限分别为: 0.022 ng/ml、0.028 ng/ml、0.041 ng/ml。
王征等 ^[35]	0.22 mm 醋酸纤维滤膜过滤,直接进样	HPLC-ICP/MS	色谱柱为 C18 反相柱。甲基汞和乙基汞的检出限分别为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 和 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。
王琳等 ^[36]	0.45 μm 微孔纤维滤膜过滤	HPLC-ICP/MS	甲基汞和乙基汞的线性范围: 0.500 $\mu\text{g/L}$ ~25.0 $\mu\text{g/L}$; 检出限分别为: 0.03 $\mu\text{g/L}$ 和 0.07 $\mu\text{g/L}$ 。
陈玉红等 ^[37]	0.22 μm 微孔纤维膜过滤直接进样	HPLC-ICP/MS	甲基汞和乙基汞检出限分别为 5.8 ng/g 和 7.9 ng/g。
王炜等 ^[38]	二氯甲烷萃取,1%半胱氨酸+0.8%乙酸铵反萃取	HPLC-AFS	甲基汞、乙基汞、苯基汞的线性范围: 0.50 $\mu\text{g/L}$ ~50.0 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.4×10^{-6} mg/L ~ 0.6×10^{-6} mg/L 。
杨正标等 ^[39]	Cleanert SH-SPE 型固相萃取柱萃取	HPLC-AFS	1 L 水样,甲基汞和乙基汞的检出限分别为 0.5 ng/L 和 0.7 ng/L。
陈贺等 ^[40]	二氯甲烷萃取,半胱氨酸-乙酸铵反萃取	HPLC-AFS	取样量为 1 L 时,方法检出限为 0.1 ng/L。
陈绍鹏等 ^[41]	二氯甲烷萃取,半胱氨酸+乙酸铵反萃取	HPLC-AFS	线性范围: 甲基汞乙基汞在 1 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$; 检出限为分别为 0.4 ng/L 和 0.7 ng/L。

作者	前处理方法	测定方法	性能指标
李莉等 ^[42]	二氯甲烷萃取, L-半胱氨酸反萃取	HPLC-AFS	甲基汞检出限为 5.0 ng/L。
赵云芝等 ^[43]	二氯甲烷萃取, L-半胱氨酸反萃取	HPLC-AFS	1 L 水样, 甲基汞和乙基汞的检出限分别为 0.3 ng/L 和 0.6 ng/L。

综上所述, 气相色谱法存在前处理繁琐, 基体干扰严重, 分析结果的重现性差。HPLC 与 AFS、ICP-MS 等元素分析仪器的联用技术发展日趋完善, 已广泛应用于环境和食品中汞的形态分析。液相色谱联用技术具有接口简单, 应用范围广, 可以串联多检测器, 室温下即可实现汞形态分离, 避免因高温带来的汞分解及溶剂的挥发, 因此对复杂环境样品中汞的分离效果比 GC 更优。其中 HPLC-ICP-MS 具有低的检出限、宽的线性范围, 相对少的干扰, 在元素的形态分析中已有不少应用。但 ICP-MS 仪器价格昂贵, 运行成本较高, 不易广泛普及。相比之下, AFS 具有价格便宜, 运行成本低, 操作简单等优势, 更重要的是, AFS 是我国拥有自主知识产权, 达到世界先进水平的分析仪器。我国已颁布有关烷基汞测定的标准有食品安全国家标准《食品中总汞及有机汞的测定》(GB 5009.17-2014)、《出口产品中无机砷、甲基汞、乙基汞的测定液相色谱原子荧光联用法》(SN/T 3034-2011)、《蜂产品中砷和汞的形态分析原子荧光法》(NY/T 2822-2015), 具有较广泛的应用基础。

3.3 本标准与国内外相关标准的关系

本标准使用二氯甲烷液液萃取, 高效液相色谱-原子荧光法测定水中的烷基汞, 该方法尚未见国内外有相关的标准, 国内尽管陕西省和吉林省颁布了高效液相色谱-原子荧光法测定水中的烷基汞, 但两个省地标使用的萃取方法也存在重现性差的问题, 本标准借鉴国内研究使用二氯甲烷萃取高效液相色谱-原子荧光法测定水中的烷基汞的研究成果, 在此基础上进行进一步的条件优化, 建立了灵敏度高、方法稳定性好, 适合地表水、地下水、生活污水和工业废水中烷基汞的分析方法标准。

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

本方法制订过程中严格遵守《环境监测 分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2010) 的要求。以下为本标准制订的基本原则:

(1) 本标准的编制原则是既参考国外最新和应用最广的分析技术, 又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况, 方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 等相关环境保护标准和环境保护工作的要求。

(2) 制定的方法准确可靠, 各项方法特性指标满足地表水和污水中烷基汞测定的方法要求。

(3) 方法具有一定普遍适用性, 所用试剂价格合理, 相关仪器设备国内使用广泛, 验证仪器覆盖主流仪器设备, 易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 标准制定的技术路线

(1) 前处理方法

目前常用的水中烷基汞测定的前处理方式主要有改性 C18 固相萃取小柱、改性 C18 固相萃取膜、二氯甲烷液液萃取法、巯基棉固相萃取等方法。标准编制组通过对比四种方法的加标回收率、检出限、操作难易程度、耗时时间长短、材料成本等方面因素筛选出简单、实用、方法稳定、可操作性强的前处理方法。

(2) 仪器条件

进一步优化液相色谱的流动相组成、原子荧光测定烷基汞的仪器条件，达到灵敏度高，分离效果好的目的。

(3) 方法特性指标的研究

在确定萃取条件和仪器条件的基础上，开展方法的线性范围、方法检出限、精密度和准确度研究，以及各类水体的适用性研究，并进行六家实验室的方法验证。

(4) 确定质量控制指标

根据实验研究和方法验证结果，确定方法的质量控制指标。详细的技术路线见图 1。

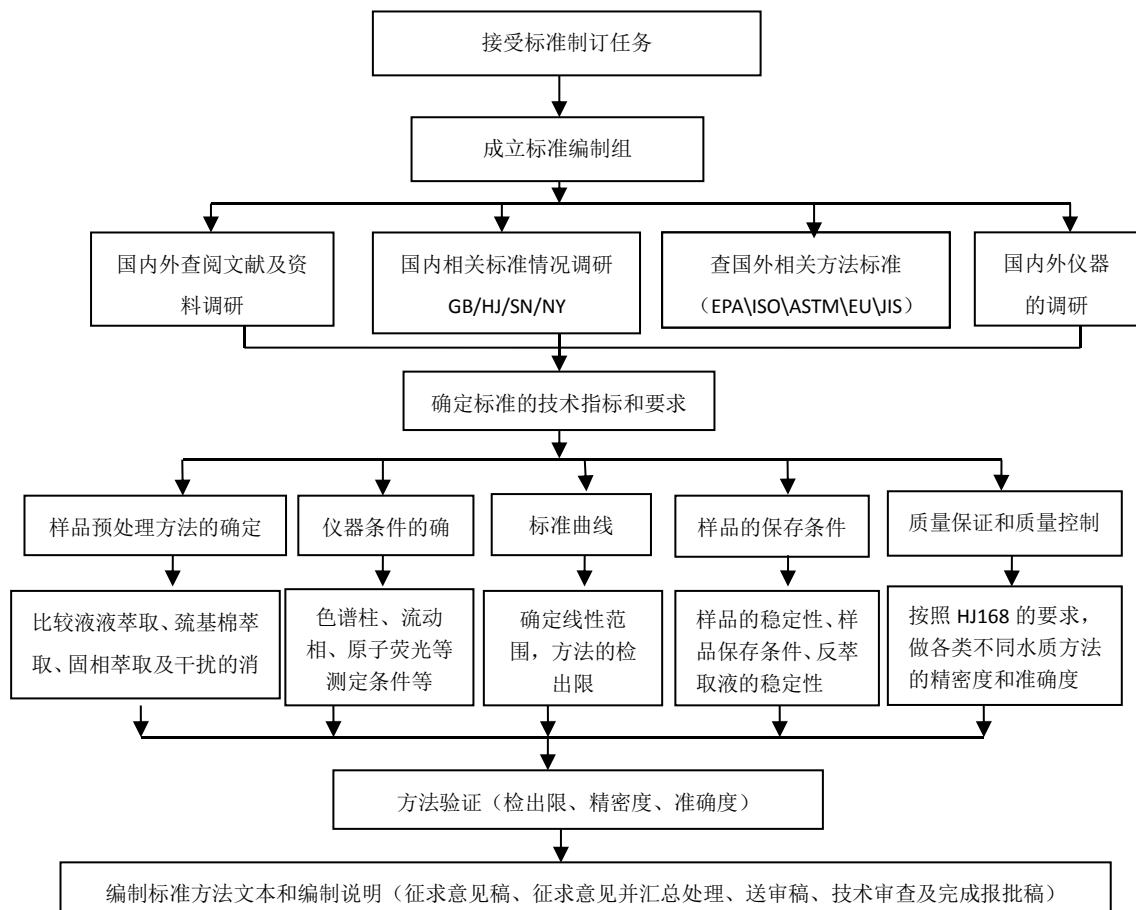


图 1 标准制定的技术路线图

4.2.2 前景分析

目前我国几乎所有的生态环境监测部门和社会化环境检测机构均使用原子荧光光谱法测定汞，原子荧光光谱法是我国仅有几种具有世界领先水平的国产仪器。目前已有5家企业生产液相色谱-原子荧光联用仪。高效液相色谱-原子荧光光谱法具有接口简单、价格低、灵敏度高、线性范围宽、检出限低、抗干扰能力强等优点，成为汞形态分析的首选技术。我国已有多项食品检测标准采用高效液相色谱-原子荧光光谱法测定甲基汞，因此具有一定的市场基础。烷基汞作为一种毒性较大的污染物，已列入相关的控制标准中，因此建立高效液相色谱-原子荧光光谱法测定烷基汞有广泛的应用前景。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 目标化合物的确定

目前地表水环境质量标准只列出了甲基汞的环境限值，在21个国家和地方水质排放标准中，只限定甲基汞、乙基汞和氯化乙基汞的标准限值，并且甲基汞和乙基汞的毒性比其他有机汞的毒性大，为使该标准与排放标准相衔接，采用GB/T 14204-1993对烷基汞的定义，经开题论证会专家的论证意见，本标准确定的烷基汞为一甲基汞和一乙基汞，简称为甲基汞和乙基汞。

5.1.2 方法标准适用的范围

目前制定与环境有关的烷基汞标准有地表水环境质量标准（GB 3838-2002）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）以及多项行业污染物排放标准，另外，考虑海洋监测也属于生态环境部门的职责，本标准采用的方法不受海水的影响，因此本标准适用范围为地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水。

5.1.3 方法标准拟达到的特性指标要求

我国地表水质量标准中甲基汞的限值为1.0 ng/L，污水、废水等排放标准均限定烷基汞不得检出，不得检出主要基于GB/T 14204-1993分析方法的检出限（甲基汞：10 ng/L；乙基汞：20 ng/L），根据方法检出限与环境标准值的相互关系，考虑到本标准属ng/L级的测定，因此本方法标准拟达到方法检出限要求为甲基汞 ≤ 0.1 ng/L，参照《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）和《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）中对有机污染物的精密度和准确度的要求，本方法中规定烷基汞的加标回收率范围在60%~130%之间；测定结果相对标准偏差 $\leq 30\%$ 。

5.2 方法原理

水中的烷基汞经二氯甲烷萃取后，用L-半胱氨酸-乙酸铵溶液溶液反萃取，反萃取液中的烷基汞用高效液相色谱（C18柱）分离，柱后流出液先与氧化剂混合，在紫外灯的照射下，将有机汞转化为无机汞。无机汞经还原剂还原成原子态的汞，在汞空心阴极灯照射下，汞原子发射出特征波长的荧光，其荧光强度与汞的含量成正比。根据保留时间定性，外标法定量。

5.3 前处理方法的选择

目前常用的水中烷基汞测定的前处理方式主要有巯基棉固相萃取法、C18固相萃取小柱、C18固相萃取膜、液液萃取法等方法。

5.3.1 巯基棉固相萃取法

巯基棉吸附柱的制备完全按照 GB/T 14204-1993 方法进行。前处理方法为用巯基棉柱富集 1 L 水样（调节 pH=3~4），让水样流速保持在 20 ml/min~25 ml/min，吸附完毕后，用洗耳球压出吸附管内残存的水滴，然后加入 3.0ml 解析液（2 mol/L NaCl+1 mol/L HCl），将巯基棉上吸附的烷基汞解析到 10 ml 具塞离心管中（用吸耳球压出最后一滴解析液），调节水样 pH=6，蒸馏水定容至 5 ml，进 HPLC-AFS 测定。

(1) 方法检出限

水样实际加标后浓度 0.500 ng/L，平行测定 7 次，结果见表 7。

表 7 巯基棉固相萃取方法检出限

序号	甲基汞测定值 (ng/L)	乙基汞测定值 (ng/L)
1	0.619	0.459
2	0.555	0.456
3	0.569	0.525
4	0.584	0.468
5	0.494	0.506
6	0.547	0.562
7	0.582	0.542
平均值	0.564	0.503
标准偏差	0.039	0.043
MDL	0.12	0.14
平均值/MDL	4.7	3.6

(4) 方法精密度和准确度

地表水水样分别加标 2.00 ng/L、200 ng/L，结果见表 8~表 9。

表 8 巯基棉固相萃取浓度为 2.00 ng/L 的甲基汞和乙基汞加标回收率

序号	甲基汞		乙基汞	
	测定值 (ng/L)	回收率 (%)	测定值 (ng/L)	回收率 (%)
1	0.72	35.9	0.72	35.9
2	0.72	36.2	0.57	28.3
3	0.64	31.9	0.43	21.5
4	0.85	42.5	0.66	32.9
5	0.67	33.3	0.84	42.0
6	0.53	26.6	0.41	20.4
平均值	0.69	34.4	0.60	30.2
RSD (%)	15		28	

表 9 巯基棉固相萃取 200 ng/L 的甲基汞和乙基汞加标回收率

序号	甲基汞		乙基汞	
	测定值 (ng/L)	回收率 (%)	测定值 (ng/L)	回收率 (%)
1	111	55.5	137	68.7
2	86.8	43.4	86.4	43.2
3	116	58.0	134	66.8
4	99.4	49.7	108	54.1
5	91.8	45.9	104	51.9
6	94.4	47.2	117	58.5
平均值	99.9	50.0	114	57.2
RSD (%)	11		17	

由表 8~9 可知，甲基汞的回收率在 26.6%~58.0%之间，相对标准偏差为 11%~15%之间；乙基汞的回收率在 20.4%~66.8%之间，相对标准偏差为 17%~28%。为了提高回收率，编制组将巯基棉管中巯基棉的重量由 0.2 g 增加到 0.4 g，并且也购置了商品化的巯基棉富集柱，回收率并没有显著的提高。通过第 6 部分方法比对中的数据也可以看到一般情况下使用巯基棉富集回收率在 50%~60%之间。

5.3.2 四种前处理方法的比较

(1) 加标回收率

标准编制组分别按照吉林省地标和陕西省地标对 C18 小柱和 C18 萃取盘进行了清洁水的加标，四种方法加标回收率结果见表 11。从加标回收率结果可知，二氯甲烷液液萃取法和巯基棉固相萃取法的回收率明显高于 C18 固相萃取小柱和 C18 固相萃取膜。

表 10 四种前处理的加标回收率比较

前处理方式	富集水样 体积	加标浓度	回收率 (%)	
			甲基汞	乙基汞
C18 固相萃取小柱	500 ml	0.032 µg/L	20.4~69.2	5.88~6.88
C18 固相萃取膜	1 L	0.08 µg/L	11.6~25.9	12.5~35.9
巯基棉固相萃取法 (清水)	1 L	1.00 ng/L	92.5~111	88.0~108
		5.00 ng/L	85.3~102	42.8~65.0
		40.0 ng/L	62.5~68.8	18.1~22.5
液液萃取法 (清水、污水)	1 L	0.60 ng/L	71.0~118	76.0~110
		3.00 ng/L	76.5~100	74.0~103
		24.0 ng/L	76.5~106	80.2~101

另外，一些公司开发了巯基填料固相萃取小柱，通过对 1L 水样加标，过固相萃取小柱后衍生化，然后进液相色谱原子荧光法测定，甲基汞和乙基汞的回收率分别为 64.6%和 55.6%。

(2) 方法检出限

四种方法的检出限见表 12。根据《地表水环境质量标准》中甲基汞的限制标准小于 1.0ng/L 的要求，测定方法的检出限应该低于 0.1 ng/L。以上四种方法的检出限，只有巯基棉固相萃取法和二氯甲烷液液萃取法可以满足此要求。

表 11 四种前处理方法的方法检出限比较

前处理方式	富集水样 体积	检出限	
		甲基汞	乙基汞
C18 固相萃取小柱 (DB61/T562-2013)	500 ml	0.56 ng/L	2.24 ng/L
C18 固相萃取膜 (DB22/T2205-2014)	1 L	1.78 ng/L	2.26 ng/L
巯基棉固相萃取法	1 L	0.2 ng/L	0.2 ng/L
液液萃取法	1 L	0.08 ng/L	0.1 ng/L

另外，从操作难易程度看，C18 固相萃取小柱和 C18 固相萃取膜是将小柱或膜先进行活化和改性，然后富集水样，最后用洗脱液洗脱，此过程较繁琐。巯基棉固相萃取法则是直接将水样经巯基棉管富集然后用解析液解析后上机测定，但巯基棉管制备相当繁琐，不易操作。相比

之下，二氯甲烷液液萃取法相对简单，容易操作，将水样用二氯甲烷萃取 2-3 次后用反萃取液反萃取后直接进样分析。

从前处理过程耗时时间（见表 12）来看，巯基棉固相萃取法由于要制备巯基棉管，过程复杂繁琐，耗时很长，并且重现性差，回收率低。C18 萃取小柱和 C18 萃取膜也比液液萃取法耗时时间长。

表 12 四种前处理方式的综合比较

前处理方式	C18 萃取小柱	C18 萃取膜	巯基棉萃取	液液萃取
富集过程	活化，改性，富集水样，洗脱	活化，改性，富集水样，洗脱	巯基棉管制备富集水样，洗脱	二氯甲烷萃取 2~3 次，反萃取
富集过程中样品的流速	5 ml/min	按照固相萃取膜使用说明	30 ml/min~50 ml/min	每次振荡 10 min，停止 10 min
1L 水样的富集时间	3 h	0.5 h	0.5 h~1 h	1 h
价格	25~30 元/个	80~100 元/个	290 元/个（成品）	14 元/个
难易程度	繁琐	繁琐	繁琐	简单
前处理装置	需要	需要	需要	不需要

另外，无论是 C18 萃取柱还是萃取膜，如果悬浮物浓度高，在富集前需要进行过滤，而烷基汞又容易吸附到悬浮物上，所以前处理比较麻烦。因此，综合分析加标回收率、检出限、操作难易程度、耗时时间长短以及材料成本五个方面，二氯甲烷液液萃取法是最理想的前处理方法。

5.4 试剂和材料

5.4.1 烷基汞标准溶液的配制和保存

甲基汞和乙基汞标准溶液可以通过溶解纯氯化甲基汞和氯化乙基汞来配制，这两类化合物均难溶或不溶于水，但可以溶于甲醇、丙酮、乙腈等有机溶液，参考 USEPA Method 1630 方法，可以将其溶于含 0.5% (v/v) 醋酸和 0.2% (v/v) 盐酸的水溶液中。由于利用纯标准品配制氯化甲基汞和氯化乙基汞标准溶液后需要进行溯源。鉴于目前可以方便的得到有证标准溶液，所以推荐直接购买市售有证标准溶液。

标准溶液的稳定性参考 USEPA Method 1630，标准溶液在 0.5% (v/v) 的醋酸和 0.2% (v/v) 的盐酸为介质，保存条件为 4℃ 下冷藏和避光。EPA Method 1630 方法规定浓度为 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。《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-原子荧光法》(HJ 977-2018) 编制组分别在不同时期利用同一瓶标准溶液（甲基汞和乙基汞含量均为 1 mg/L）配制了 1.0 μg/L 和 0.1 μg/L 两种浓度的烷基汞标液（均避光保存在 4℃ 冰箱内），并在相同的时间和分析条件下进行测定，结果表明两种浓度的标准溶液中甲基汞和乙基汞在至少 8 个月内均能保持稳定，并未见明显损失。因此本标准也规定中间液和使用液的有效期均为 8 个月。标准编制组实验了用甲醇配制标准溶液和用醋酸甲醇混合液做介质配制的标准溶液，用高效液相色谱-原子荧光测定时，两种溶剂在相同的浓度下其

响应值完全相同。所以本标准规定的烷基汞的配制方法、保存条件和保存时间与 HJ 977-2018 相同。

5.4.2 其他试剂

乙酸铵、L-半胱氨酸、硼氢化钾 (KBH_4) 和过硫酸钾溶液不稳定，所以由它们所配制的还原剂、氧化剂、反萃取液和流动相需要临用现配。具体试剂的选用和浓度的选择见 5.6.1、5.6.2 和 5.6.3。

5.5 仪器和设备

5.5.1 液相色谱-原子荧光光谱仪

液相色谱和原子荧光光谱仪联用的结构示意图见图 2。由图 2 可知，联用仪主要由液相色谱、蠕动泵、紫外消解器、气液分离器、原子荧光光谱仪和数据处理六个部分组成。由于不同厂家仪器有一些差异，本标准使用北京海光仪器有限公司生产的液相色谱-原子荧光光谱仪进行分析条件的研究。

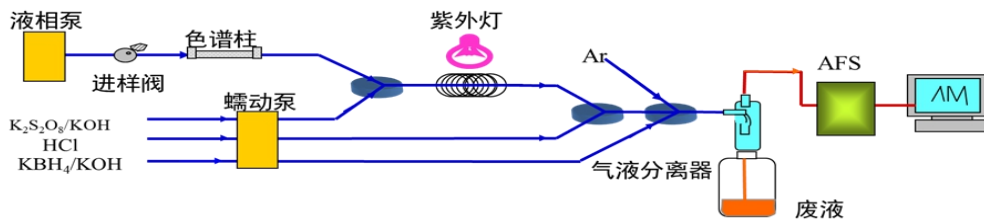


图 2 液相色谱-原子荧光联用仪结构示意图

5.5.2 液相色谱柱

由于最常用的 C18 柱完全能分离甲基汞和乙基汞，因此本标准采用最常用的填料为 $5\ \mu\text{m}$ ODS，柱长 15 cm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱，或其它等效色谱柱。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

样品的采集应按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91)、《污水监测技术规范》(HJ 91.1) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164) 的要求进行，海水的采集应按照《近岸海域环境监测规范》(HJ 442)，《海洋监测技术规范》(GB 17378.3) 这五个标准进行，这些标准详细规定了地表水、地下水、海水和污水采样时的布点和样品采集等具体要求。

5.6.2 采样瓶材质和保存时间

USEPA Method 1630 方法要求采样瓶材质应为氟聚合物或硼硅玻璃瓶，尤其不能用聚乙烯 (PE) 瓶采集样品，而我国目前国标和地标对采样容器要求为塑料瓶，为比较不同采样容器对烷基汞的吸附效果，《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》编制组对

3 种不同材质的采样瓶——玻璃、塑料（PE）和硼硅化玻璃进行了吸附试验。三种 1 L 采样瓶采集江水后，分别加入 4 ml 盐酸和 2 ml 饱和硫酸铜溶液，然后在各个采样瓶中加入 400 pg 的烷基汞，避光保存在 0℃~4℃ 冰箱中。对三种容器盛装的水样分别在采样后的第 2 天，第 3 天，第 5 天和第 8 天进行烷基汞测定分析。测定结果见表 13。

表 13 不同材质采样容器烷基汞的含量变化

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

由表 13 的数据可见，使用三种材质采样瓶保存水样，烷基汞的浓度并未发现明显差异，说明在采样后 8 天内，烷基汞在三种采样容器中的稳定性相同，考虑到采样瓶的成本和实际采样的方便性，可以用塑料瓶或者玻璃瓶采集样品。本方法使用 1 L 的水样，因此样品瓶规定使用 1 L 具螺口的高密度聚乙烯塑料瓶、硼硅玻璃瓶或氟化聚乙烯瓶。

5.6.3 样品的保存时间

US EPA Method 1630 方法提到经过加酸保存的样品（用聚四氟乙烯容器盛装）在阴凉避光保存的条件下可以存放至少 6 个月，但是该保存期限只是针对甲基汞，由于乙基汞的半衰期比甲基汞短，自然界中的乙基汞容易发生降解，因此样品的保存时间主要取决于乙基汞的保存时间。《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》编制组采集了江水、污水和废水三种不同类型的水质各 1 L 于 3 个硼硅玻璃瓶中，并加入 4 ml 盐酸和 2 ml 硫酸铜，分别加入甲基汞和乙基汞标准溶液使水样中的浓度为 0.4 ng/L，摇匀后保存在冷藏避光处。三种实际水样分别于采样后（不含采样当天）第 1 天，第 2 天，第 3 天，第 5 天和第 8 天进行测量。测定结果表明，所有样品甲基汞的浓度在采样后 8 天内保持稳定。而江水和废水中的乙基汞在第 3 天出现明显的损失，其中江水浓度由 0.34 ng/L 下降到 0.28 ng/L（损失 35%），废水浓度由 0.32 ng/L 下降至 0.24 ng/L（损失 41%），随着存放时间的延长，至第 5 天江水和废水中乙基汞损失已经超过 50%，至第 8 天乙基汞损失分别为 83%和 56%，而污水中乙基汞相对比较稳定，第 8 天损失 12%。本标准采用《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》的实验结果，样品的保存条件和保存时间与 HJ 977-2018 一致，即样品采集到 1 L 具螺口的高密度聚乙烯塑料瓶、硼硅玻璃瓶或氟化聚乙烯瓶，每升样品加入 4 ml 浓盐酸和 2 ml 饱和硫酸铜溶液，加酸后的样品 pH 应在 1~2，置于 4℃ 以下冷藏避光保存，避免贮存于高汞环境中或与高浓度汞样品一起保存，3 d 内完成分析。如果只测定甲基汞，可在 8 d 内完成分析。

5.7 分析条件的优化

5.7.1 色谱条件的优化

5.7.1.1 乙酸铵浓度选择

在流动相中加入少量乙酸铵，可以有效的改善峰形。通过比较不同浓度乙酸铵对烷基汞的分离效果发现，随着乙酸铵浓度的增加，烷基汞色谱峰拖尾现象逐渐改善。编制组在固定 L-半胱氨酸浓度为 0.12%，将乙酸铵的浓度 4 mmol/L 变到 20 mmol/L，试验结果见图 3。

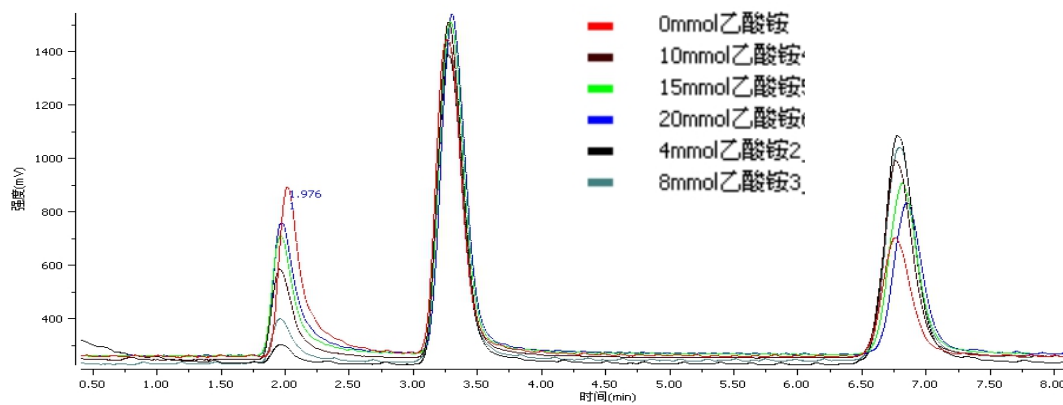


图 3 不同浓度乙酸铵对甲基汞和乙基汞的影响

图 3 的结果表明，乙酸铵的加入量对甲基汞的影响较小，对乙基汞的影响较大。当不加乙酸铵时，乙基汞的峰高明显低于加入乙酸铵的峰高，乙酸铵加入量从 4 mmol/L 到 20 mmol/L，随着加入量增高，峰高降低，综合考虑峰高、峰的不对称因子等因素，最后选择乙酸铵浓度为 8 mmol/L。

5.7.1.2 L-半胱氨酸浓度的选择

由于色谱柱填料上的硅羟基容易吸附汞及其化合物，造成灵敏度降低，因此需要在流动相中加入络合剂以提高流动相的洗脱能力，且使色谱峰形更加对称。

2-巯基乙醇是常用的烷基汞络合剂，但在使用时甲基汞和乙基汞保留时间过长，同时乙基汞拖尾严重，而且 2-巯基乙醇属剧毒管制试剂，毒性较高，有难闻的气味对操作人员危害较大，目前大多数研究都使用 L-半胱氨酸作为络合剂。研究表明 L-半胱氨酸对烷基汞有良好的络合能力，且无毒无害，因此考察了不同浓度 L-半胱氨酸（0.05%~2%）对烷基汞的色谱行为的影响，结果见图 4。由图 4 可见，当 L-半胱氨酸浓度为 0.12% 时，甲基汞和乙基汞的灵敏度均较高。当 L-半胱氨酸浓度大于 0.12% 时，甲基汞和乙基汞的灵敏度明显变低，同时根据文献报道 L-半胱氨酸过高时对色谱柱损害较大，寿命变短。因此选择浓度为 0.12% 的 L-半胱氨酸做流动相。

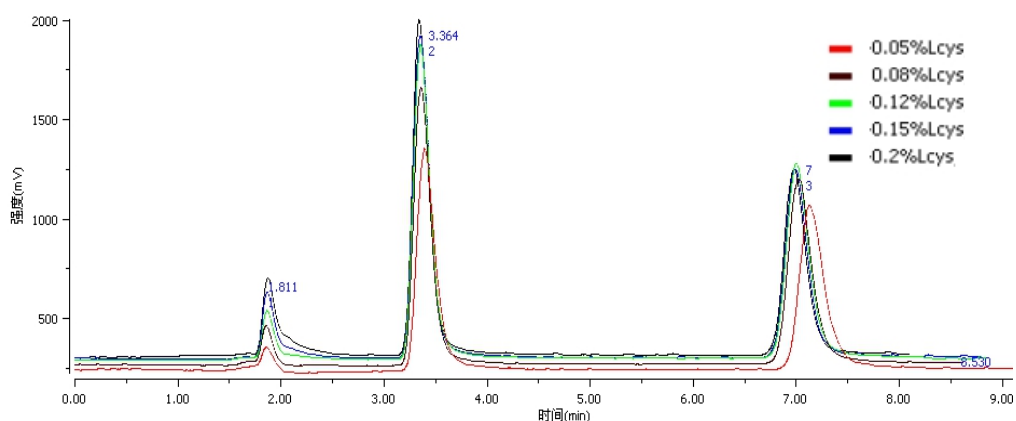


图 4 不同半胱氨酸含量对甲基汞和乙基汞谱图的影响

5.7.1.3 甲醇浓度的选择

分别比较了流动相中甲醇浓度为 4%、5%、6%、8%和 10%时，甲基汞、乙基汞与二甲汞离子的分离情况，见图 5。通过比较谱图可知，随着甲醇浓度增加，甲基汞和乙基汞的灵敏度也随之增加，甲基汞的增长趋势更明显。另外，随着甲醇浓度增加，甲基汞和乙基汞的保留时间明显缩短，使得无机汞与甲基汞、甲基汞与乙基汞之间的分离度变差。如果样品中无机汞浓度较大，可能会造成无机汞与甲基汞分离度差。综合考虑烷基汞灵敏度、分离度以及甲醇用量，选择 8%的甲醇。

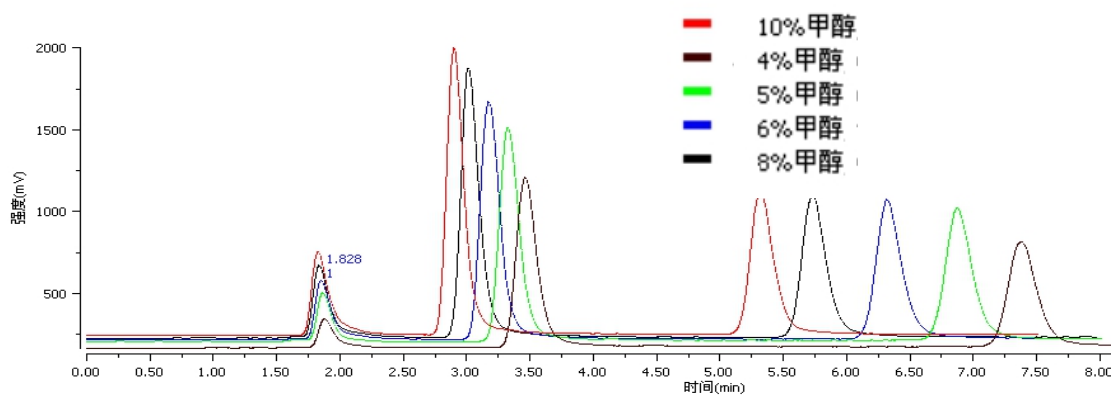


图 5 不同甲醇含量对甲基汞和乙基汞谱图的影响

5.7.1.4 流动相流速的选择

分别比较了流动相的流速为 0.7 ml/min、0.8 ml/min、0.9 ml/min、1.0 ml/min 和 1.1 ml/min 时，烷基汞的峰高、峰面积和峰位置的变化。结果表明当流速为 1.0 ml/min 时，峰高和峰面积最大，甲基汞和乙基汞也能完全分开，所以选择 1.0 ml/min 的流速。见图 6 和表 14。

表 14 不同流动相流速下烷基汞的峰面积

流动相流速 (ml/min)	峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
0.7		
0.8		
0.9		
1.0		
1.1		

0.7	3.9	2.9
0.8	4.2	3.0
0.9	4.3	3.1
1.0	4.8	3.6
1.1	4.5	3.2

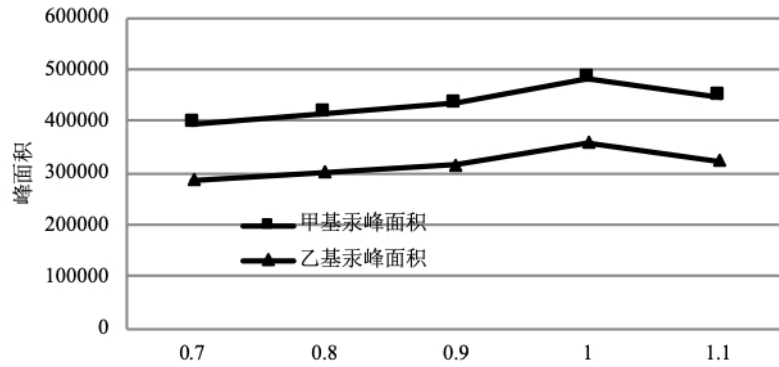


图 6 流动相流速对甲基汞和乙基汞峰面积影响趋势图

5.7.2 在线紫外消解对测定的影响

甲基汞和乙基汞经色谱分离后与氧化剂过硫酸钾溶液混合，然后进入在线紫外消解系统，在紫外光照射条件下，烷基汞变为无机汞。一般常用的氧化剂为碱性过硫酸钾。在国家标准《食品中总汞及有机汞的测定》（GB 5009.17-2014）中，使用 0.5% KOH+0.2% K₂S₂O₈ 作为强氧化剂，并且国家标准《食品中总汞及有机汞的测定》（GB 5009.17-2014）已将在线紫外消解系统作为仪器的组成部分。

本标准研究了带紫外消解功能的仪器在紫外灯开和关时，烷基汞相应值的变化见图 7。由图 7 可见，用紫外灯照射后，烷基汞的信号强度是原来的 1.4 倍，但是不同厂家的仪器，紫外消解所起的作用有一些差异，但总体上使用紫外灯能提高烷基汞测定的灵敏度，并且目前紫外消解装置已成为标准配置，所以本标准在仪器基本要求中提出应带在线紫外消解装置。

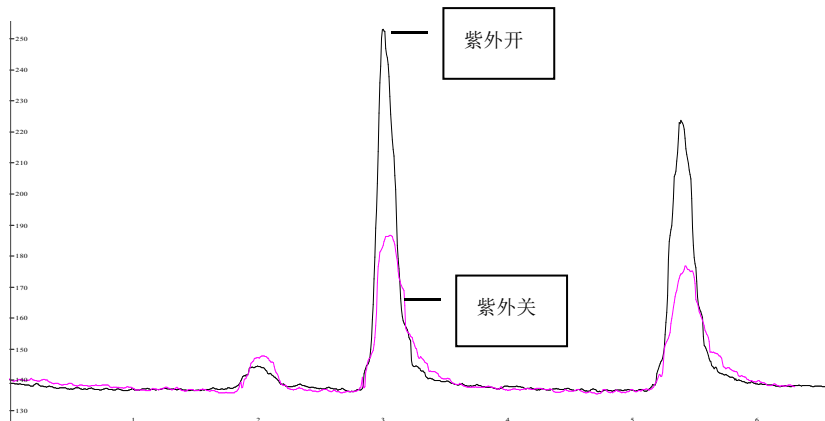


图 7 紫外消解对甲基汞和乙基汞 ($\rho=2.00 \mu\text{g/L}$) 测定灵敏度的影响

5.7.3 原子荧光分析条件的优化

5.7.3.1 载流的优化

分别使用浓度为 4%、5%、6%、7% 的盐酸溶液作为载流进行实验，通过比较甲基汞和乙基汞的峰面积（见表 15 和图 8）可知，使用 5% 的的盐酸时，甲基汞和乙基汞的峰面积最大，所以选择 5% 的盐酸作为载流。

表 15 不同载流浓度下的烷基汞峰面积

盐酸浓度 (%)	峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
4	1.62	1.45
5	1.73	1.52
6	1.56	1.35
7	1.49	1.29

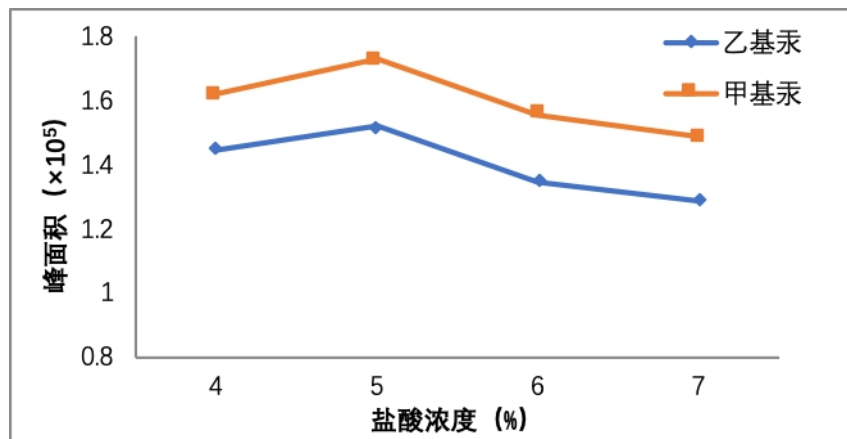


图 8 载流对烷基汞峰面积影响

5.7.3.2 还原剂浓度的选择

原子荧光法一般使用硼氢化钾、硼氢化钠作为还原剂，将二价汞离子还原为元素汞。硼氢化钾与硼氢化钠可互相代替使用，但因钾盐分子量大，故应进行浓度换算以保持硼氢根量的一致，换算系数为 0.7（硼氢化钾溶液 20 g/L 浓度相当于硼氢化钠溶液 14 g/L 的浓度）。目前已颁布用原子荧光法测定的水质（HJ 694-2014）、土壤和沉积物（HJ 680-2013）和固体废物（HJ 702-2014）中的汞均使用碱性 KBH_4 做还原剂。所以在本方法中选择硼氢化钾和氢氧化钾作为还原剂。

在 0.2% KBH_4 溶液中分别加入 0.3%、0.4%、0.5% 和 0.6% 的 KOH 进行实验分析，结果显示，随着 KOH 浓度的增加甲基汞和乙基汞的灵敏度也增加，当 KOH 浓度达到 0.5% 时最高，然后灵敏度开始下降（表 16 和图 9）。因此选择 0.5% 的 KOH 。

表 16 不同 KOH 浓度下的烷基汞峰面积

KOH 浓度 (%)	烷基汞峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
0.3	2.85	2.4
0.4	3.2	2.92
0.5	3.38	3.03
0.6	2.95	2.68

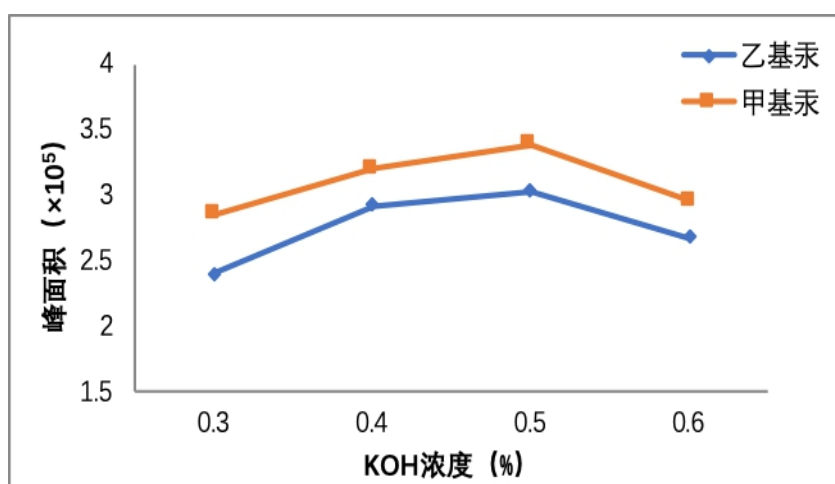


图 9 KOH 浓度对烷基汞峰面积影响

分别使用 0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%和 2.0%的 KBH_4 进行实验，通过比较甲基汞和乙基汞的峰面积可知，使用 0.2%的 KBH_4 时烷基汞的灵敏度最大（见表 17 和图 10）。

表 17 不同 KBH_4 浓度下的烷基汞峰面积

KBH_4 浓度 (%)	烷基汞峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
0.1	2.95	2.73
0.2	3.40	3.10
0.3	2.92	2.68
0.5	2.78	2.55
0.7	2.65	2.44
0.9	2.55	2.38
1.1	2.12	1.94

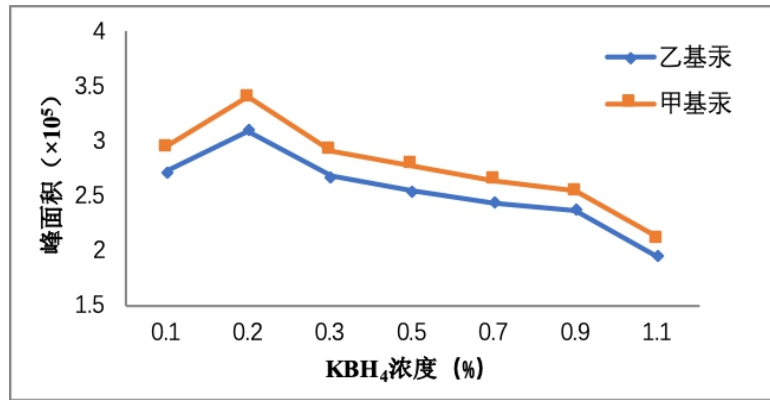


图 10 KBH₄ 浓度对烷基汞峰面积的影响

5.7.3.3 灯电流的选择

通过比较 10、20、30、40 和 50 mA 灯电流时甲基汞的峰面积可知，随着灯电流的增加，峰面积和信噪比急剧增加，但 30 mA 至 40 mA 之间，信噪比下降，之后随着电流的增加，信噪比再次升高。但灯电流越大，汞灯的使用寿命会越短。所以综合灵敏度、信噪比和灯电流等因素，选择 30 mA 的灯电流（见表 18、图 11 和图 12）。

表 18 不同灯电流下的烷基汞峰面积

灯电流 (mA)	烷基汞峰面积 (×10 ⁴)	
	甲基汞	乙基汞
10	0.57	0.71
20	1.16	1.34
30	2.27	2.54
40	2.89	3.18
50	3.63	4.27

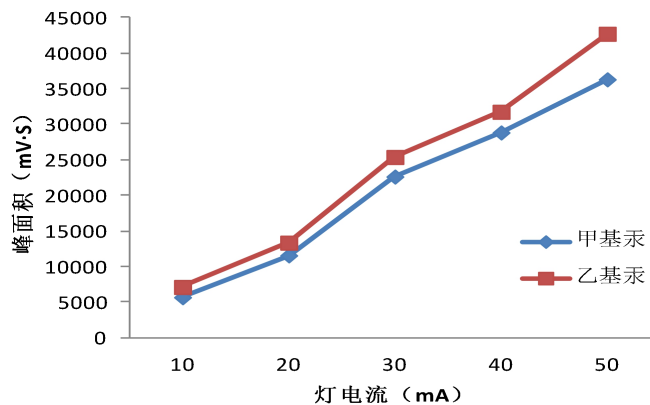


图 11 灯电流对烷基汞峰面积的影响

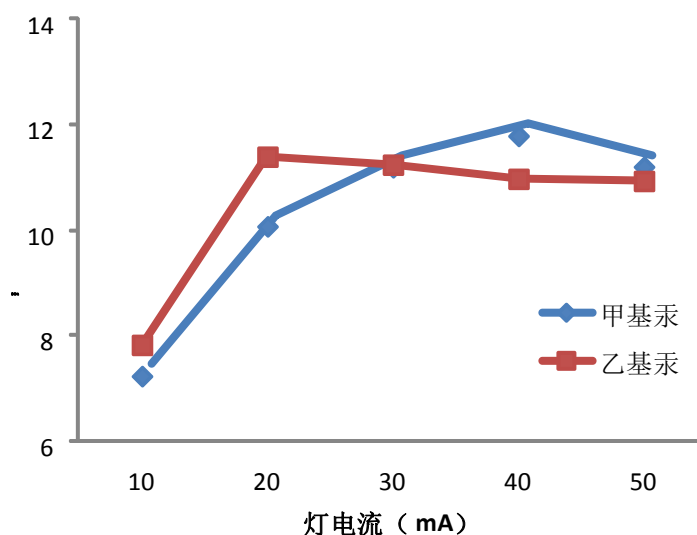


图 12 灯电流对烷基汞信噪比的影响

5.7.3.4 负高压的选择

通过比较 260 V、280 V、300 V、320 V、340 V 负高压时甲基汞和 Hg^{2+} 的峰面积可知，随着负高压的升高，峰面积增大（表 19 和图 13），但同时噪声也在增大。通过比较 5 种负高压时的信噪比（图 14）可知，320 V 时信噪比最大，因此选择负高压 320 V。

表 19 不同负高压下的烷基汞峰面积

负高压 (V)	烷基汞峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
280	1.8	1.71
300	2.2	2.12
320	2.66	2.48
340	3.31	3.08
360	4.13	3.69

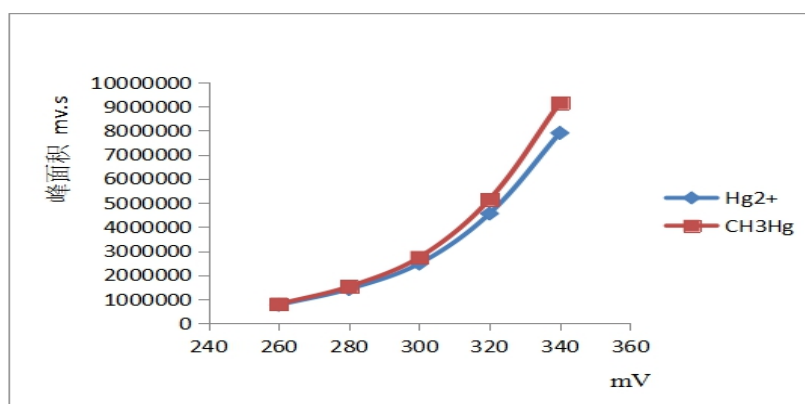


图 13 负高压对甲基汞峰面积的影响

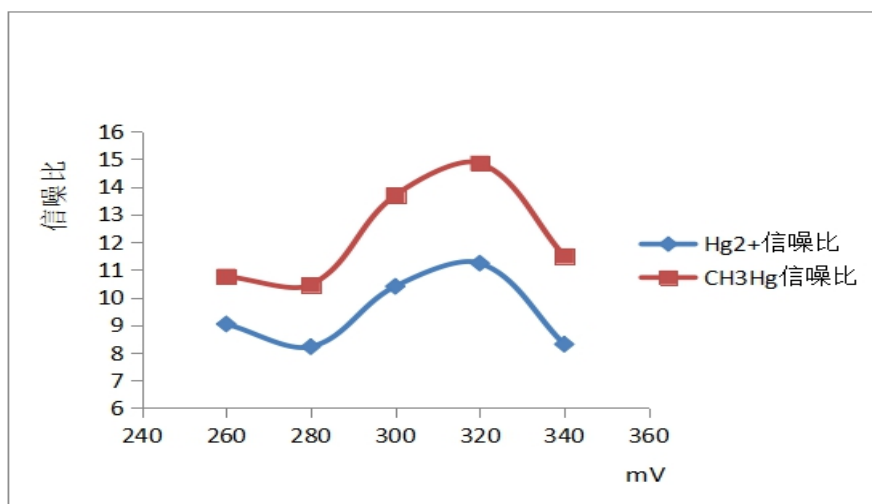


图 14 负高压对甲基汞信噪比的影响

5.7.3.5 载气流量的确定

使用高纯氦气作为载气，通过比较 300 ml/min、400 ml/min、500 ml/min 和 600 ml/min 载气流量对应的甲基汞的峰面积（见表 20 和图 15）可知，随着载气流量的增加，烷基汞峰面积在增大，在 500 ml/min 时峰面积最大，之后随着载气流量的增大峰面积急剧下降，这是因为过高的载气流量稀释了 Hg²⁺ 的浓度降低了灵敏度。所以选择 500 ml/min 的载气流量。

表 20 不同载气下的烷基汞峰面积

载气 (ml/min)	烷基汞峰面积 (×10 ⁴)	
	甲基汞	乙基汞
300	2.89	3.32
400	3.19	3.42
500	3.34	3.84
600	3.29	3.71

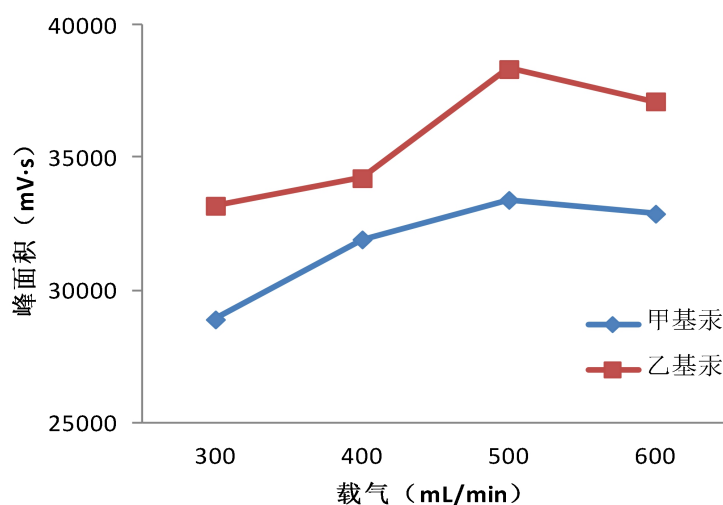


图 15 载气流量对甲基汞的峰面积影响

5.7.3.6 屏蔽气流量的确定

使用高纯氩气作为屏蔽气，屏蔽气的作用是屏蔽周围空气对生成的气态汞原子的干扰，保护火焰稳定，抑制荧光猝灭，稳定原子化环境。通过比较 800 ml/min、900 ml/min、1000 ml/min 和 1100 ml/min 的屏蔽气流量对应的甲基汞和乙基汞的峰面积（见表 21 和图 16）可知，在 800 ml/min~900 ml/min 的流量之间，随着屏蔽气流量的增加，甲基汞和乙基汞的峰面积变化不明显。所以选择屏蔽气流量为 900 ml/min。

表 21 不同屏蔽气下的烷基汞峰面积

屏蔽气 (ml/min)	烷基汞峰面积 ($\times 10^4$)	
	甲基汞	乙基汞
800	3.27	3.79
900	3.69	4.33
1000	3.8	4.21
1100	3.75	4.26

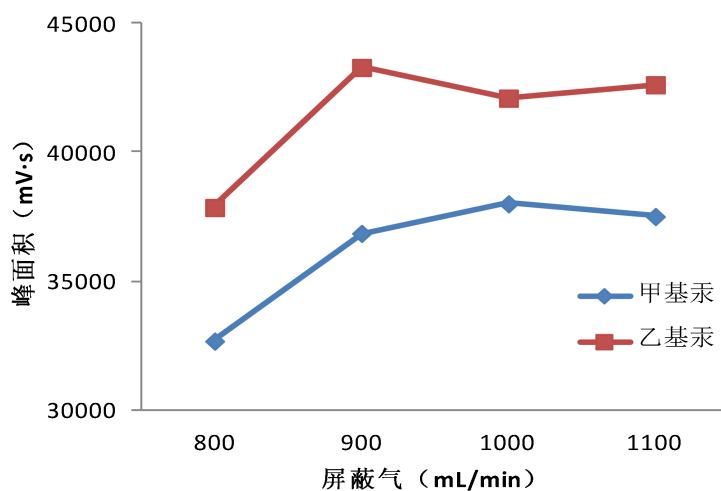


图 16 屏蔽气流量对甲基汞峰面积的影响

5.7.3.7 普析通用仪器有限公司的仪器参数

由于不同厂商仪器设备设计理念不同，原子荧光的技术参数是不同的，编制组用普析通用仪器有限公司生产的液相色谱原子荧光仪（型号：PF52-SA 520）对灯电流、负高压、载气流量和屏蔽气流量进行了条件实验，最佳优化条件见表 22。对比表 23 与 5.7.3.3~5.7.3.6 的数据可以看出，不同厂商的仪器所使用的参数差别较大。因此，在标准文本规定仪器开启待预热稳定后，按照仪器的使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等参数，调节仪器至最佳

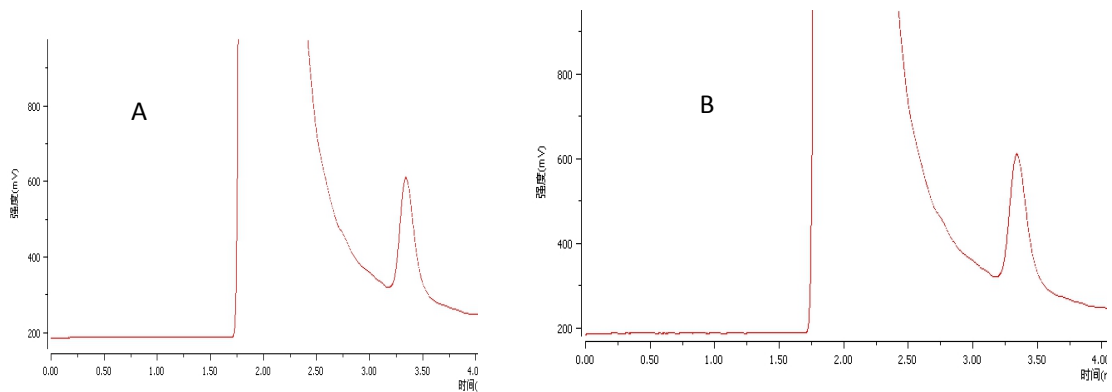
工作状态。

表 22 PF52-SA 520 型液相色谱原子荧光最佳优化值

仪器参数	最佳值
灯电流	50 mA
负高压	340 V
载气	300 ml/min
屏蔽气	600 ml/min

5.7.4 无机汞离子对烷基汞的干扰情况

由于环境中无机汞的浓度要大于烷基汞，在本方法中，无机汞对烷基汞的干扰主要是对甲基汞的干扰，编制组研究了二价汞的浓度与甲基汞的浓度比为 50:1~100:1 时，二价汞对烷基汞的影响情况，见图 17。



A-100 $\mu\text{g/L}$ 二价汞离子, 2 $\mu\text{g/L}$ 甲基汞; B-200 $\mu\text{g/L}$ 二价汞离子, 2 $\mu\text{g/L}$ 甲基汞

图 17 二价汞离子浓度汞对甲基汞的影响

从上图可见，二价汞离子的浓度大于甲基汞 100 倍时，尽管二价汞离子的峰有拖尾，但甲基汞的定量是没有问题的，但如果二价汞离子的浓度太高，要考虑将无机汞与烷基汞进行分离后再进样分析。在本标准中通过萃取的方法，二价汞离子无法被二氯甲烷萃取，则能完全消除无机汞的影响。

5.7.5 萃取条件的优化

5.7.5.1 二氯甲烷萃条件的优化

根据文献检索情况可知，目前水中烷基汞的萃取均使用二氯甲烷做萃取剂。编制组在 1 L 水样中加入甲基汞和乙基汞标准溶液，使水样中甲基汞和乙基汞的浓度为 3.00 ng/L，然后分别使用 40 ml、25 ml、25 ml 二氯甲烷萃取 3 次和 30 ml、30 ml、30 ml 二氯甲烷萃取 3 次，加标回

收率结果见图 18。两种萃取方式相比，三次萃取后乙基汞回收率均可以达到 100%，但使用 30 ml 萃取 3 次的方式，甲基汞回收率低于 96%，所以选择 40 ml、25 ml、25 ml 二氯甲烷萃取 3 次的方式。

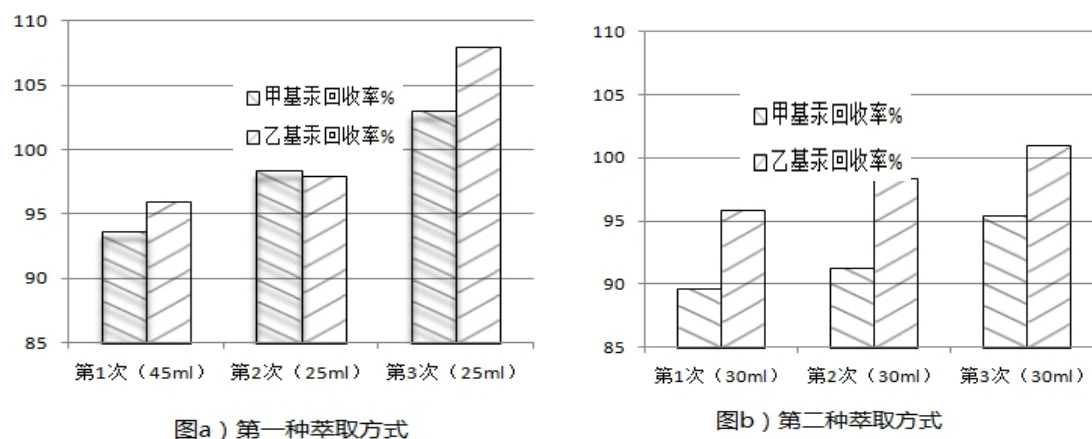


图 18 二氯甲烷萃取条件对烷基汞回收率的影响

5.7.5.2 反萃取条件的优化

对于 90 ml 二氯甲烷萃取液选择了 2 ml、3 ml、4 ml、5 ml、7 ml 和 9 ml 的反萃取溶液进行反萃取，回收率结果见表 23。

表 23 反萃取液体积对回收率的影响

反萃取液体积 (ml)	甲基汞的回收率 (%)	乙基汞的回收率 (%)
2	84.0	65.7
3	104	103
4	109	109
5	98.0	98.8
7	102	102
9	113	106

由表 9 可知，当反萃取液体积在 3 ml 以上时，甲基汞和乙基汞的回收率已达到 100%，考虑到降低检出限的要求，应尽量减少萃取液体积。因此，本标准反萃取液体积选定为 3 ml。

5.7.5.3 样品 pH 的影响

有关文献对样品的 pH 对萃取效率的影响结果差别很大，文献^[44]实验表明 pH=7 时萃取效率最高，而文献^[45]的实验表明 pH=2 时最好。编制组通过改变样品的 pH，用二氯甲烷萃取烷基汞的萃取效率见表 24。

表 24 pH 对烷基汞回收率的影响

pH 值	甲基汞的回收率 (%)	乙基汞的回收率 (%)
2	80.2	72.8
3	84.0	71.9
4	84.3	74.9
5	84.1	78.8
6	85.5	83.5
7	83.7	78.0
8	80.9	74.1
9	79.3	76.8
0.4 mol/L 盐酸	90.3	86.4
0.8 mol/L 硝酸	94.5	98.2

由表 10 可见,在 pH= 9 到 0.8 mol/L 硝酸的酸度下差别不大,并且 0.4 mol/L 盐酸和 0.8 mol/L 硝酸的萃取效率更高,二氯甲烷萃取烷基汞与溶液的酸度无关,本标准采样要求每升样品加 4 ml 盐酸,样品的酸度在 0.13 mol/L,因此水样萃取时不需要再调节样品的 pH 可直接萃取。

5.7.5.4 烷基汞在反萃取溶液中的稳定性

用反萃取液配制 0.500 μg/L 的烷基汞标准溶液,每隔一个小时测定一次烷基汞的响应值,结果见表 25。

表 25 0.500 μg/L 烷基汞标液在反萃取液中的稳定性

序号	累计时间 (h)	甲基汞的浓度 (μg/L)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞的浓度 (μg/L)	乙基汞回收率 (%)
1	0	0.462	100	0.431	100
2	1	0.463	100	0.414	96.1
3	2	0.404	87	0.428	99.3
4	3	0.454	98	0.437	101
5	4	0.414	90	0.375	87.0
6	5	0.449	97	0.458	106
7	6	0.476	103	0.369	85.6
8	7	0.350	76	0.278	64.5
9	8	0.312	68	0.281	65.2

由上表可以看出,烷基汞在反萃取液中甲基汞可以稳定 6 h,乙基汞只能稳定 6 h,因此确定烷基汞反萃取后应在 6 h 内分析完毕。

5.7.6 标准曲线、方法检出限、方法的精密度和准确度

5.7.6.1 标准曲线的线性范围

取适量的烷基汞标准使用液，用反萃取液稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，各点烷基汞的质量浓度分别为 0.100 μg/L、0.200 μg/L、0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L，相当于水样中甲基汞和乙基汞的浓度从 0.33 ng/L~30.0 ng/L。按照建立色谱条件和原子荧光的分析条件，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以烷基汞的质量浓度(μg/L)为横坐标，对应的色谱峰面积或峰高为纵坐标，建立校准曲线（见图 19）。实际自然水体中甲基汞的含量一般低于 1 ng/L，实际操作中标准曲线需包含 0 点在内的至少 6 个浓度点，浓度范围可以根据实际样品情况进行调整。

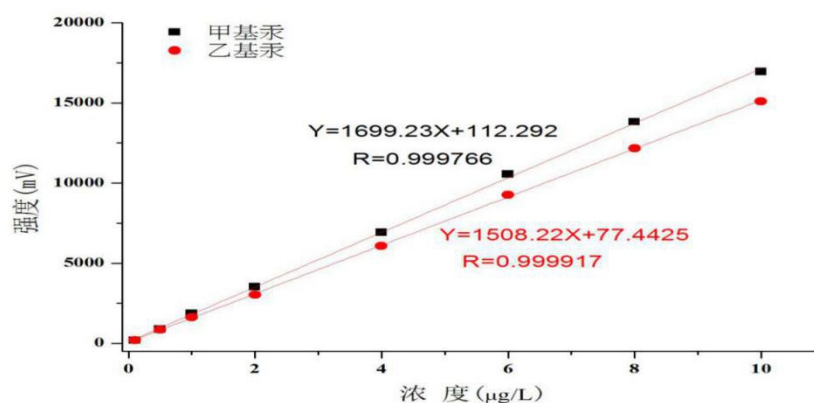


图 19 烷基汞标准曲线图

5.7.6.2 方法的检出限

根据HJ 168-2010的要求，采用空白水加标的方式进行方法检出限的测定。向7份1000 ml空白水样中加入烷基汞，其水样中甲基汞和乙基汞的浓度为0.03 ng/L，7个样品在完全相同的条件下进行分析，计算各个空白水样品中7次结果的标准偏差，方法的检出限和测定下限，见表26。

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

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布（单侧）；

S ——平行测定的标准偏差；

从平均值与检出限的比值结果看，空白加标为 0.03 ng/L 符合做方法检出限的要求。

表 26 方法检出限（取样体积 1000 ml， $n=7$ ）

平行样号	甲基汞的测定浓度 (ng/L)	乙基汞的测定浓度 (ng/L)	
测定结果 (μg/L)	1	0.347	0.328
	2	0.317	0.291
	3	0.329	0.314

平行样号	甲基汞的测定浓度 (ng/L)	乙基汞的测定浓度 (ng/L)
4	0.276	0.368
5	0.313	0.294
6	0.326	0.342
7	0.286	0.320
平均值 \bar{x} (ng/L)	0.313	0.322
标准偏差 S (ng/L)	0.0248	0.0270
t 值	3.143	3.143
方法检出限 (ng/L)	0.08	0.09
测定下限 (ng/L)	0.32	0.36
平均值/检出限	3.9	3.6

5.7.6.3 方法的精密度和准确度

(1) 空白水加标

分别对含甲基汞和乙基汞浓度为 0.600 ng/L、3.00 ng/L、24.0 ng/L 空白加标水样进行了精密度实验（见表 27），每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出，不同浓度的空白加标水样，甲基汞的回收率在 84.3%~90.8%之间，相对标准偏差为 1.3%~2.5%；乙基汞的回收率在 72.3%~82.0%之间，相对标准偏差为 1.8%~4.8%。

表 27 空白水加标测定的精密度和准确度数据

平行号		0.600 ng/L		3.00 ng/L		24.0 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.552	0.501	2.50	2.20	20.4	19.4
	2	0.549	0.501	2.57	2.20	19.7	17.6
	3	0.546	0.489	2.56	2.16	20.9	20.3
	4	0.546	0.498	2.48	2.12	20.8	19.7
	5	0.534	0.483	2.53	2.07	21.0	19.4
	6	0.540	0.480	2.54	2.25	21.0	19.9
平均值 \bar{x} (ng/L)		0.544	0.492	2.53	2.17	20.6	19.4
加标回收率 (%)		90.8	82.0	84.3	72.3	86.0	80.8
相对标准偏差 RSD (%)		1.3	1.8	1.4	2.8	2.5	4.8

(2) 饮用水源地水加标

取青岛市饮用水源地水水样（水样中烷基汞未检出）中加入不同浓度的烷基汞标准溶液，水样中甲基汞和乙基汞的浓度分别为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L。测定值见表 28。

表 28 地表水中加标测定结果的精密度和准确度

平行号		0.600 ng/L		3.00 ng/L		24.0 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.477	0.426	2.42	2.35	19.1	19.6
	2	0.468	0.435	2.24	2.14	20.4	19.1
	3	0.492	0.429	2.26	2.04	20.0	19.9
	4	0.492	0.432	2.36	2.22	20.6	18.4
	5	0.468	0.438	2.21	2.25	20.7	20.1
	6	0.483	0.423	2.25	2.23	20.0	20.3
平均值 \bar{x} (ng/L)		0.48	0.431	2.29	2.20	20.1	19.7
加标回收率 (%)		80.0	71.8	76.3	73.3	83.8	82.1
相对标准偏差 <i>RSD</i> (%)		2.3	1.3	3.5	4.8	2.9	3.7

由表 14 可知，三个不同浓度的加标，甲基汞的回收率在 76.3%~83.8%之间，相对标准偏差为 2.3%~3.5%；乙基汞的回收率在 71.8%~82.1%之间，相对标准偏差为 1.3%~4.8%。

(3) 海水水样加标

取青岛近岸海域海水，水样中烷基汞未检出，加入不同浓度的烷基汞标准溶液使其加标浓度为 0.600 ng/L。测定值见表 29。

表 29 海水水样加标测定结果的精密度和准确度

平行号		0.600 ng/L	
		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.549	0.438
	2	0.546	0.459
	3	0.537	0.441
	4	0.537	0.444
	5	0.531	0.462
	6	0.558	0.450
平均值 \bar{x} (ng/L)		0.543	0.449
加标回收率 (%)		90.5	74.8
相对标准偏差 <i>RSD</i> (%)		1.8	2.2

(4) 污水处理厂污水加标

取青岛市污水处理厂的出口污水，水样中烷基汞未检出，加入不同浓度的甲基汞和乙基汞标准溶液使其加标后水样的浓度分别为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L。测定值见表 30。

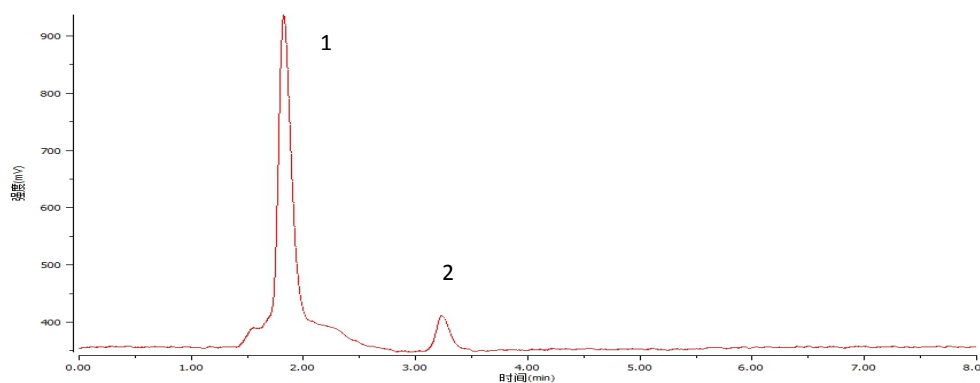
表 30 污水处理厂污水中加标测定结果的精密度和准确度

平行号		0.600 ng/L		3.00 ng/L		24.0 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.526	0.555	2.99	2.45	21.9	20.1
	2	0.666	0.456	3.09	2.72	23.9	24.5
	3	0.608	0.603	3.00	2.57	23.7	20.9
	4	0.636	0.657	3.12	2.73	25.7	24.1
	5	0.612	0.594	2.76	2.22	22.9	20.2
	6	0.531	0.405	3.27	2.84	24.8	23.9
平均值 \bar{x} (ng/L)		0.596	0.545	3.04	2.59	23.8	22.3
加标回收率 (%)		99.4	90.8	101	86.3	99.2	92.8
相对标准偏差 <i>RSD</i> (%)		9.5	18	5.6	8.7	5.6	9.4

由表 30 可知，三个不同浓度的加标，甲基汞的回收率在 99.2%~101%之间，相对标准偏差为 5.6%~9.5%；乙基汞的回收率在 86.3%~92.8%之间，相对标准偏差为 8.7%~18%。

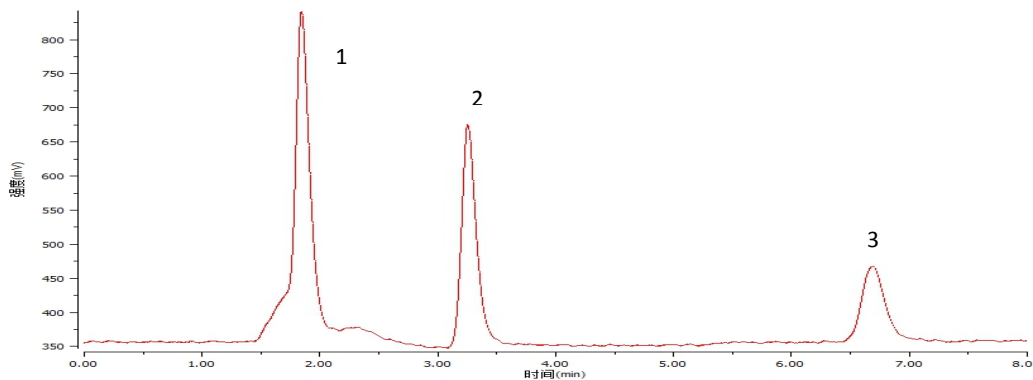
(5) 工业废水加标

采集青岛某抗生素制药厂废水进行烷基汞加标，水样平行测定两次，水样中甲基汞的平均浓度为 6.55 ng/L，乙基汞未检出，加标浓度为 24.0 ng/L。测定值见表 31。废水加标前后的色谱图见图 20 和图 21。



1-二价汞离子；2-甲基汞

图 20 工业废水的色谱图



1-二价汞离子；2-甲基汞；3-乙基汞

图 21 废水加标后的色谱图

表 31 工业废水加标测定结果的精密度和准确度

平行号		甲基汞		乙基汞	
		样品浓度	测定浓度	样品浓度	测定浓度
测定结果 (ng/L)	1	6.55	24.3	ND	17.6
	2	6.55	21.2	ND	17.4
	3	-	25.6	-	20.7
	4	-	25.6	-	21.3
	5	-	25.8	-	21.1
	6	-	25.4	-	19.3
平均值 \bar{x} (ng/L)		6.55	24.7	ND	19.6
加标回收率 (%)		75.6		81.7	
相对标准偏差 RSD (%)		6.6		8.8	

注：ND 表示未检出；-表示未检测。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

本方法根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间进行定性。

5.8.2 定量分析

(1) 结果计算

样品中甲基汞或乙基汞的质量浓度 (ng/L)，按照公式 (1) 进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_i}{V} \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中甲基汞或乙基汞的质量浓度，ng/L；

ρ_i ——由校准曲线得到的试样中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_i ——反萃取液体积，ml；

V ——样品的体积，L；

样品中烷基汞的质量浓度（ng/L），按照公式（2）进行计算：

$$\rho_x = \rho_{\text{甲}} + \rho_{\text{乙}} \quad (2)$$

式中： ρ_x ——样品中烷基汞的质量浓度，ng/L；

$\rho_{\text{甲}}$ ——样品中甲基汞的质量浓度，ng/L；

$\rho_{\text{乙}}$ ——样品中乙基汞的质量浓度，ng/L；

（2）结果表示

测定结果的小数点位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.9 质量保证与质量控制

5.9.1 空白试验

实验证明，一般情况下，在空白试验中烷基汞无检出。参照根据我国目前颁布的同类监测方法标准对空白的要求，每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少做一个实验室空白，空白中烷基汞测定结果应低于方法检出限。

5.9.2 初始校准

用 HPLC-AFS 测定烷基汞时，甲基汞和乙基汞标准曲线的相关系数均大于 0.999，EPA 8000 系列规定用于定量分析时， $r \geq 0.99$ 。结合 EPA 的要求和实验数据，本标准规定校准曲线的线性相关系数 ≥ 0.995 。

5.9.3 中间浓度检验

EPA 8000 系列标准规定，作为一般规则，每 12 h 应该对曲线进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差低于 15% 时，曲线才有效。本标准规定每 10 个样品或每批次（少于 10 个）应进行一次校准曲线中间浓度的检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

5.9.4 平行样

本标准验证的结果表明，6 个实验室内验证数据的最大标准偏差在 9.9%；实验室间最大的标准偏差为 16%；考虑到全国应用和本方法测定浓度为每升纳克级别，最后确定每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应带一个平行样，平行样的偏差 $\leq 30\%$ 。

5.9.5 基体加标

方法验证的数据表明，在三个浓度水平下，甲基汞和乙基汞的回收率均在 66.8%~109% 之间。考虑到全国应用和此方法测定的浓度水平，确定加标回收率基本在 65%~120%。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 选取的比对方法情况

根据 2019 年 12 月 13 日标准征求意见稿技术审查会专家的意见,将《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 14204-1993)做比对标准。该方法适用于地面水及污水中烷基汞的测定。使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 ECD 检测器的气相色谱仪测定。当水样取 1L 时,甲基汞通常检测到 10 ng/L,乙基汞检测到 20 ng/L。

6.1.2 开展方法比对的实际样品的基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168)的要求,对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品,分别采用新方法与比对方法标准进行测定,获得至少 7 组配对测定数据。因此,编制组选取地表水、生活污水、工业废水三种实际样品进行比对。由于三种样品均未检出烷基汞,所以对三种样品分别进行 7 个接近浓度水平的加标。由于本标准与 GB/T 14204-1993 的方法检出限差别较大,并且 GB/T 14204-1993 方法回收率又较低,编制组在进行了大量实验后确定加标的量应达到使用 GB/T 14204-1993 能检出,对地表水的 7 个加标浓度分别为 0.20 μg/L、0.21 μg/L、0.22 μg/L、0.23 μg/L、0.24 μg/L、0.25 μg/L、0.26 μg/L;对生活污水的 7 个加标浓度分别为 0.30 μg/L、0.31 μg/L、0.32 μg/L、0.33 μg/L、0.34 μg/L、0.35 μg/L、0.36 μg/L;对工业废水的 7 个加标浓度分别为 0.30 μg/L、0.31 μg/L、0.32 μg/L、0.33 μg/L、0.34 μg/L、0.35 μg/L、0.36 μg/L。加标的浓度对于 GB/T 14204-1993 属于低浓度,对于本标准已属于高浓度,因此比对时使用 GB/T 14204-1993 富集 1 L 水样,使用本标准只萃取 150 ml 水样。

6.2 方法比对过程

6.2.1 标准曲线的配制

根据《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 14204-1993)标准方法配制浓度为 100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、800 μg/L、1000 μg/L、2000 μg/L 的标准系列,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标建立标准曲线。结果表明在 200.0 μg/L~2000 μg/L 范围内,烷基汞的浓度与峰面积成良好的线性关系,甲基汞和乙基汞的回归方程分别为 $y=79.1x-4293.8$ 和 $y=104x-7010.2$,相关系数分别为 0.998 和 0.996。

6.2.2 方法比对结果

两个标准的比对结果见表 32~表 34。由表可知,本标准与比对标准测定结果的 t 值在 4.656~18.08 之间,均大于 $t_{0.05}(6)=2.447$,这表明本标准与比对标准的测定结果之间存在显著性差异。其差异主要表现在方法的检出限由很大的差异,本标准的方法检出限比比对标准甲基汞低 125 倍,乙基汞低 200 倍。本标准的回收率比比对标准的回收率明显高,本标准的回收率均在 90% 以上,而比对标准的回收率在 50%~60%之间。

表 32 两种方法测定地表水加标的结果比对

目标化合物	方法名称	测定结果 (µg/L)							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
甲基汞	本方法	0.19	0.20	0.20	0.22	0.23	0.21	0.23	12.91
	比对方方法	0.11	0.09	0.13	0.11	0.11	0.12	0.12	
乙基汞	本方法	0.17	0.16	0.19	0.20	0.24	0.26	0.25	4.656
	比对方方法	0.14	0.09	0.15	0.12	0.12	0.15	0.14	

表 33 两种方法测定生活污水加标的结果比对

目标化合物	方法名称	测定结果 (µg/L)							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
甲基汞	本方法	0.27	0.22	0.25	0.29	0.30	0.35	0.35	7.739
	比对方方法	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13	
乙基汞	本方法	0.30	0.31	0.31	0.30	0.29	0.30	0.35	18.08
	比对方方法	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17	0.18	0.17	

表 34 两种方法测定工业废水加标的结果比对

目标化合物	方法名称	测定结果 (µg/L)							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
甲基汞	本方法	0.28	0.29	0.30	0.31	0.30	0.34	0.31	8.875
	比对方方法	0.13	0.13	0.15	0.19	0.18	0.21	0.21	
乙基汞	本方法	0.22	0.27	0.25	0.26	0.31	0.35	0.27	6.625
	比对方方法	0.12	0.12	0.15	0.18	0.13	0.18	0.17	

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证实验室和人员情况

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168)的要求,组织六个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、精密度和准确度等。

7.1.2 方法验证前的准备

为使方法验证更具有代表性，方法验证所用的空白水为实验室自制的水，地表水、生活污水为各验证单位采集当地的水，工业废水为统一废水样品。

7.1.3 方法检出限的验证

方法检出限的验证是选取不含目标物的空白水加标测定，加标浓度选择应达到测定的浓度与方法检出限的比值在 3~5 倍之间，最终确定的加标浓度为 0.03 ng/L。方法检出限的测定完全按照 HJ 168-2010 中有关方法检出限的测定及计算方法。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。

7.1.4 方法精密度和准确度验证

方法精密度的验证是对地表水加标低、中、高三个浓度。根据校准曲线确定加标后水样中甲基汞和乙基汞的浓度分别 0.600 ng/L、3.00 ng/L、24.0 ng/L。海水加标低浓度为 0.600 ng/L，生活污水加标中浓度为 3.00 ng/L，工业废水来自青岛某制药企业，废水加标 24.0 ng/L，样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

7.2 方法验证过程

7.2.1 方法验证的主要工作过程

本标准编制组选取了有资质方法验证单位为：山东省生态环境监测中心、青岛市城市排水监测站、青岛华测检测技术有限公司、青岛京城检测科技有限公司、析致通标技术检测（北京）有限公司和浙江聚光检测技术服务有限公司。

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。仪器设备包括了 4 个厂家，基本涵盖了我国生产液相色谱原子荧光的厂商，具有代表性。开展验证前，编制组通过组织验证单位相关人员到本实验室针对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习。经过互动学习交流和培训，使得参与验证的实验人员熟练掌握了本标准的操作要求，为开展方法的实验室间验证奠定了基础。

7.2.2 方法验证的结论

6 家实验室验证结果表明，甲基汞的方法检出限为 0.08 ng/L，测定下限为 0.32 ng/L；乙基汞的方法检出限范围为 0.1 ng/L，测定下限为 0.4 ng/L。对加标浓度为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L 三个不同浓度的地表水样品、加标浓度为 0.600 ng/L 的海水样品、加标浓度为 3.00 ng/L 生活污水和加标浓度为 24.0 ng/L 的工业废水分别进行测定，实验室间甲基汞重复性限为：0.07 ng/L~3.2 ng/L；乙基汞重复性限为 0.1 ng/L~4.5 ng/L，实验室间甲基汞再现性限为：0.12 ng/L~9.3 ng/L，乙基汞再现性限为 0.2 ng/L~9.0 ng/L；对加标浓度范围为 0.60 ng/L~24.0 ng/L 的不同基体水样进行测定，其甲基汞加标回收率最终值为 75.5%±7.98%~89.2%±18.7%，乙基汞加标回收率最终值为 75.2%±12.1%~86.4%±23.6%。

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一《方法验证报告》。

8 与开题报告的差异说明

本标准的适用范围由“地表水、地下水、生活污水、工业废水”扩展为“地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基汞（甲基汞和乙基汞）的测定”。

9 参考文献

- [1] Heyong Cheng Chunling Wu, Lihuan Shen, Online anion exchange column preconcentration and high performance liquid chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for mercury speciation analysis, *Analytica Chimica Acta*, 828 (2014) 9-16.
- [2] 李新纪, 气相色谱法测定环境水质中的烷基汞[J], *上海环境科学*, 1992,11(12):22-24.
- [3] USEPA 1630. Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS, EPA-821-R-01-020[M], U.S. ,Washington DC, 2001.
- [4] USEPA Method 3200 Mercury Species Fractionation and Quantification by Microwave Assisted Extraction, Selective Solvent Extraction and/or Solid Phase Extraction.
- [5] USEPA. Water quality criterion for the protection of human health methylmercury, EPA-823-R-01-001[M], u.s. , Washington DC, 2001.
- [6] Horvat M, Bloom N S, Liang L. Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methyl mercury compounds in low level environmental samples: Part II. *Water [J] .Anala Chim Acta*, 1993, 281(1):153-168.
- [7] Cai Y, Jm. B. Determination of methylmercury in fish and river water samples using in situ sodium tetraethylborate derivatization following by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 1995, 696(1):113-122.
- [8] Munoz J, Gallego M, Valcárcel M. Solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry using a fullerene sorbent for the determination of inorganic mercury(II), methylmercury(I) and ethylmercury(I) in surface waters at sub-ng/ml levels[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1055(s 1-2):185-190.
- [9] Valbona Celo, Ram V. Ananth, Susannah L. Scott, Methylmercury artifact formation during solid-phase extraction of water samples using sulfhydryl cotton fiber adsorbent *Analytica Chimica Acta* 516(2004):171-177.
- [10] Xue-Bo Y. Dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis speciation analysis of mercury.[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1154(1-2):437-443.
- [11] Xiaoguo M A, Huang B, Cheng M. Analysis of trace mercury in water by solid phase extraction using dithizone modified nanometer titanium dioxide and cold vapor atomic absorption spectrometry[J]. *Rare Metals*, 2007, 26(6):541-546.
- [12] Zhefeng Fan *, Xuejuan Liu, Determination of methylmercury and phenylmercury in watersamples by liquid-liquid-liquid microextraction coupled with capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 1180 (2008) 187-192.
- [13] Mieczyslaw Korolczuk ,Iwona Rutyna, New methodology for anodic stripping voltammetric

- determination of methylmercury , *Electrochemistry Communications*, 10(2008):1024-1026.
- [14] Yang D Y, Truong H Y T, Chen Y W, et al. Improvements of reliability for methylmercury determination in environmental samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 633(2): 157-164.
- [15] Pietilä H, Perämäki P, Piispanen J, et al, Determination of methyl mercury in humic-rich natural water samples using N₂-distillation with isotope dilution and on-line purge and trap GC-ICP-MS , *Microchemical Journal*, 112(2014):113-118.
- [16] Heyong Cheng Chunling Wu, Lihuan Shen, Online anion exchange column preconcentration and high performance liquid chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for mercury speciation analysis, *Analytica Chimica Acta*, 828 (2014) 9-16.
- [17] 李新纪, 气相色谱法测定环境水质中的烷基汞[J], *上海环境科学*, 1992,11(12):22-24.
- [18] 韩润平, 龚书椿, 气相色谱法测定废水中的烷基汞[J], *分析测试学报*, 1996,15(2):28-33.
- [19] 陈建华, 林玉环, 彭安, 毛细柱与填充柱气相色谱法分析环境中甲基汞[J], *环境科学*, 1999,20(4):93-95.
- [20] 林芳, 陆梅, 王芳, 气相色谱法测定地表水中的甲基汞[J], *环境研究与监测*, 2010,23(03):37-38.
- [21] 刘保献, 李新中, 常淼等, 固相萃取-气相色谱法测定饮用水中甲基汞[J], *环境监测管理与技术*, 2011,23(1):54-60.
- [22] 丁曦宁, 气相色谱法测定地表水中的甲基汞[J], *科技传播*, 2011-1:82.
- [23] 颜慧, 徐邴, 张海萍等, 固相萃取-毛细管气相色谱法测定水中的甲基汞[J], *环境科学与管理*, 2013,38(03):114-116.
- [24] 张伟, 黄艺, 陈莹等, 毛细管柱气相色谱法测定油气田水样中烷基汞[J], *矿物学报*, 2013, 增刊:1027-1028.
- [25] 张继蓉, 印成, 周金元, 毛细管柱气相色谱法测定城市污水中烷基汞[J], *广州化工*, 2015,43(12):132-134.
- [26] 马成, 黄野, 付毓, 水相二聚衍生化顶空-GC/MS分析水中甲基汞[J], *中国环境监测*, 2011,27(增刊):1-2.
- [27] 刘浩, 甘志永, 邹塞等, 气相色谱-质谱法分析饮用水源水中甲基汞[J], *环境保护科学*, 2013,39(3):79-81.
- [28] 刘平年, 王珍, GC-MS法测定水体中甲基汞和乙基汞[J], *化学分析计量*, 2013,22(5):41-43.
- [29] 潘怡, 林长青, 高鹏, 在线衍生化吹扫捕集-气相色谱质谱联用法检测地表水中的甲基汞和乙基汞[J], *环境化学*, 2014,33(1):171-172.
- [30] 黄卓尔, 水相乙基化 GC-AFS 测定环境及生物样品中甲基汞 [J], *分析测试学报*, 1998,17(1):22-25.
- [31] 蒋红梅, 冯新斌, 梁槌等, 蒸馏-乙基化GC-CVAFS法测定天然水体中的甲基汞[J], *中国环境科学*, 2004,24(5):568-571.
- [32] 刘金玲, 冯新斌, 仇广乐等, DGT富集-乙基化GC-CVAFS测定天然水体中的甲基汞[J], *地球与环境*, 2011, 39(1):130-134.
- [33] 吴建刚, 赵金平, 赵志南, 四丙基硼化钠衍生吹扫捕集冷原子荧光光谱法同时测定水中的

- 甲基汞和乙基汞[J], 环境化学, 2015, 34(2):390-391.
- [34] 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甲汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J], 环境化学, 2009, 28(5):772-775.
- [35] 王征, 油飞明, 邱秀玉等, HPLC-ICP-MS法测定水样中的甲基汞、乙基汞和无机汞[J], 福建分析测试, 2009, 18(1):28-31.
- [36] 王琳, 耿勇超、董铮等, HPLC-ICP/MS联用测定废水中甲基汞和无机汞[J], 环境监测管理与技术, 2010, 22(4):44-46.
- [37] 陈玉红, 米健秋, 张兰, 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定环境水样中的二甲汞、甲基汞、乙基汞与苯基汞[J], 环境化学, 2011, 30(4):893-896.
- [38] 王伟, 刘景泰, 王晓雯, 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定水中有机汞[J], 中国环境监测, 2014, 30(6):148-152.
- [39] 杨正标, 闻欣, 刘晶等, 固相萃取-HPLC-ICP/MS法测定水中的烷基汞[J], 化学分析计量, 2014, 23(1):39-41.
- [40] 陈贺, 周惠兰, 液液萃取-HPLC-ICPMS联用技术测定水体中甲基汞[J], 中国环境监测, 2015, 31(1):109-112.
- [41] 陈绍鹏, 顾海东, 秦宏兵, 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术测定水中烷基汞[J], 中国环境监测, 2012, 28(5):79-82.
- [42] 李莉, 胡文凌, 叶朝霞等, 液液萃取-原子荧光光谱法测定地表水中的甲基汞[J], 光谱实验室, 2012, 29(4):2410-2413.
- [43] 赵云芝, 钱蜀, 王俊伟等, 高效液相色谱-原子荧光联用测定天然水中烷基汞[J], 中国环境监测, 2011, 27(3):17-23.
- [44] 陈贺, 周慧兰, 液液萃取-HPLC-ICPMS联用技术测定水体中甲基汞[J], 中国环境监测, 2015, 31(1):109-112.
- [45] 李莉, 胡文凌, 叶朝霞等, 液液萃取_原子荧光光谱法测定地表水中的甲基汞 [J], 光谱实验室, 2012, 29(4):2410-2413.

附一

方法验证报告

方法名称： 水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

项目主编单位： 山东省青岛生态环境监测中心

验证单位： 山东省生态环境监测中心、青岛市城市排水监测站、青岛华测检测技术有限公司、青岛京城检测科技有限公司、析致通标技术检测（北京）有限公司和浙江聚光检测技术服务有限公司。

单位项目负责人及职称： 谭丕功（研究员）

通讯地址： 青岛市市南区延安一路 39 号 电话： 13325008290

报告编写人及职称： 谭丕功（研究员）、张婷婷（高级工程师）

报告日期： 2019 年 10 月 16 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见表 1-1~表 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 为青岛市城市排水监测站，编号 3 为青岛华测检测技术有限公司，编号 4 为青岛京城检测科技有限公司，编号 5 为析致通标技术检测（北京）有限公司，编号 6 为浙江聚光检测技术服务有限公司。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	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	张存良	男	34	工程师	环境工程	8
		郭文建	男	35	工程师	分析化学	7
		未敏	女	27	应用工程师	分析化学	1
2	青岛市城市排水监测站	刘永波	男	42	高级工程师	应用化学	20
		杨海月	女	41	高级工程师	海洋生物	18
		任文华	女	36	中级工程师	分析化学	10
		赵萍	女	44	教授级高级工程师	有机化学	15
3	青岛华测检测技术有限公司	阎蕾	女	35	工程师	环境监测	12
		邢燕燕	女	31	工程师	化学	9
		杨杰	男	29	助理工程师	农业资源利用	4
		李久江	男	26	助理工程师	材料化学	4
4	青岛京城检测科技有限公司	李建苹	女	38	工程师	环境工程	12
		王秀娟	女	39	工程师	环境工程	4
		薛旭	女	41	工程师	无机非金属材料	19
		刘芳	女	24	助理工程师	食品营养与检测	3
		刘文丽	女	31	工程师	有机化学	6
5	析致通标技术检测（北京）有限公司	许娟	女	44	室主任	工业分析	21
		任秀清	女	26	助理工程师	化学	1
		赵娜娜	女	24	助理工程师	化学	1
6	浙江聚光检测技术服务有限公司	屈云飞	男	31	工程师	应用化学	8
		李东侠	女	26	助理工程师	生物技术	3
		焦冠男	女	23	助理工程师	环境工程	2
		李晓丽	女	27	助理工程师	应用化学	3

表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器生产企业	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	北京普析通用仪器有限公司	SA7/PF 72	Y00189	良好
2	北京宝德仪器有限公司	BSA-100	100DI201810090026	良好
3	北京普析通用仪器有限公司	PF52-SA 520	TTE20163343	良好
4	北京吉天仪器有限公司	LC-20AD	L21465301761 CD	良好
5	北京普析通用仪器有限公司	SA720	2429620-01-0019	良好
6	北京吉天仪器有限公司	SA50-AFS 9230	/	良好
编制组	北京海光仪器有限公司	LC-AFS 6500	LC-AFS6500/216044	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室名称	试剂名称	厂家、规格	纯度
山东省生态环境监测中心	L-半胱氨酸	默克化工技术（上海）有限公司、	生化试剂
	乙酸铵	国药	优级纯
	氢氧化钾	科密欧	优级纯
	硼氢化钾	科密欧	分析纯
	过硫酸钾	国药	优级纯
	盐酸	国药	优级纯
青岛市城市排水监测站	二氯甲烷	默克化工技术（上海）有限公司	色谱纯
	甲醇	默克化工技术（上海）有限公司	色谱纯
	L-半胱氨酸	Adamas	生化试剂（BR）
	乙酸铵	国药	分析纯
	氢氧化钾	国药	优级纯
	硼氢化钾	山东西亚化学工业有限公司	分析纯
	过硫酸钾	sigma-aldrich	分析纯
	盐酸	国药	优级纯
青岛华测检测技术有限公司	盐酸	国药、500 ml	优级纯
	硝酸	国药、500 ml	优级纯
	氢氧化钾	国药、500 g	优级纯
	L-半胱氨酸	上海蓝季生物、5 g	生化试剂
	乙酸铵	科密欧、500 g	分析纯
	硼氢化钾	科密欧、100 g	优级纯
	过硫酸钾	国药、500 g	优级纯
	甲醇	安谱、4 L	色谱纯
	二氯甲烷	安谱、4 L	色谱纯

实验室名称	试剂名称	厂家、规格	纯度
青岛京城检测科技有限公司	硝酸	国药	优级纯
	氯化钠	科密欧	优级纯
	L-半胱氨酸	上海蓝季生物	生化试剂
	乙酸胺	天津北辰方正	分析纯
	甲醇	CNW、4 L	色谱纯
	二氯甲烷	CNW、4 L	色谱纯
	甲基汞标准储备液	中国计量科学院	标准溶液
	乙基汞标准储备液	中国计量科学院	标准溶液
析致通标技术检测（北京）有限公司	甲基汞溶液标准物质	中国计量科学研究院， 65.0 µg/g	标准溶液
	乙基汞溶液标准物质	中国计量科学研究院， 70.9 µg/g	标准溶液
	L-半胱氨酸	源叶生物， 100 g， (99%)	生化试剂
	乙酸铵	西陇化工股份有限公司， 500 g， (≥98%)	分析纯
	甲醇	MREDA TECHNOLOGY INC, 4 L	色谱纯
	二氯甲烷	MREDA TECHNOLOGY INC, 4 L	色谱纯
	盐酸	北京化工厂， 500 ml	优级纯
	硼氢化钾	西陇科学， 100 g	≥97%
	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司， 500 g	分析纯
	氢氧化钾	北京化工厂	分析纯(AR)
浙江聚光检测技术服务有限公司	二氯甲烷	国药 500 ml	色谱纯
	乙酸铵	国药 500 g	分析纯
	L-半胱氨酸	国药 100 g	生化试剂
	盐酸	国药 500 ml	优级纯
	氢氧化钾	国药 500 g	优级纯
	硼氢化钾	国药 100 g	优级纯
	甲醇	国药 500 ml	色谱纯

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家实验室对加标浓度为0.03 ng/L的空白加标样品按照样品分析的全部步骤进行处理和测定，按照HJ 168-2010计算方法检出限和测定下限，原始测试数据见表1-4~表1-9。

表 1-4 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

测试日期：2018/12/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.324	0.333
	2	0.294	0.327
	3	0.306	0.250
	4	0.342	0.278
	5	0.339	0.327
	6	0.351	0.312
	7	0.345	0.284
平均值 \bar{x}_1 (ng/L)		0.329	0.302
标准偏差 S_1 (ng/L)		0.022	0.031
t 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.07	0.10
测定下限 (ng/L)		0.28	0.40

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2019/4~7/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.291	0.303
	2	0.309	0.315
	3	0.312	0.327
	4	0.276	0.336
	5	0.252	0.327
	6	0.324	0.300
	7	0.294	0.324
平均值 \bar{x}_2 (ng/L)		0.294	0.319
标准偏差 S_2 (ng/L)		0.024	0.013
t 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.08	0.05
测定下限 (ng/L)		0.32	0.20

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019/04/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.191	0.229
	2	0.216	0.230
	3	0.197	0.197
	4	0.218	0.185
	5	0.194	0.207
	6	0.181	0.230
	7	0.215	0.191
平均值 \bar{x}_3 (ng/L)		0.202	0.210
标准偏差 S_3 (ng/L)		0.015	0.020
t 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.05	0.07
测定下限 (ng/L)		0.20	0.28

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2018/09/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.259	0.271
	2	0.273	0.220
	3	0.247	0.240
	4	0.225	0.254
	5	0.260	0.233
	6	0.230	0.226
	7	0.249	0.228
平均值 \bar{x}_4 (ng/L)		0.249	0.239
标准偏差 S_4 (ng/L)		0.017	0.018
t 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.06	0.06
测定下限 (ng/L)		0.24	0.24

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2019/08~12/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.242	0.274
	2	0.228	0.200
	3	0.225	0.192
	4	0.189	0.201
	5	0.204	0.242
	6	0.246	0.247
	7	0.213	0.225
平均值 \bar{x}_5 (ng/L)		0.221	0.226
标准偏差 S_5 (ng/L)		0.020	0.030
t 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.07	0.10
测定下限 (ng/L)		0.28	0.40

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江聚光检测技术服务有限公司

测试日期：2019/03~04/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.250	0.252
	2	0.250	0.237
	3	0.246	0.237
	4	0.286	0.230
	5	0.293	0.214
	6	0.222	0.257
	7	0.261	0.211
平均值 \bar{x}_6 (ng/L)		0.258	0.234
标准偏差 S_6 (ng/L)		0.024	0.017
t 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.08	0.06
测定下限 (ng/L)		0.32	0.24

1.3 方法精密度测试数据

六家实验室按照《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光光谱法》中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品分析6次，分别对地表水加标0.600 ng/L、3.00 ng/L

和24.0 ng/L三个浓度、对海水加标0.600 ng/L、对生活污水加标3.00 ng/L、对工业废水加标24.0 ng/L，其中地表水、海水和工业废水样品未检出，工业废水样品甲基汞平均浓度为8.14 ng/L，乙基汞未检出。测定计算每组的平均值、标准偏差和相对标准偏差。原始测试数据见表1-10~表1-15。

表 1-10 精密度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2018/12/~2019/07/

平行样品编号		地表水						海水		生活污水		工业废水	
		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 ng/L	1	0.543	0.516	2.36	2.44	17.7	21.2	0.549	0.438	2.99	2.86	27.3	18.2
	2	0.486	0.453	2.52	2.59	20.2	24.2	0.546	0.459	2.64	2.84	26.3	19.5
	3	0.528	0.495	2.74	2.63	19.3	23.5	0.537	0.441	3.02	2.92	26.3	18.5
	4	0.513	0.426	2.67	2.06	17.9	23.5	0.537	0.444	2.96	2.71	25.0	16.5
	5	0.576	0.501	2.81	2.63	15.3	16.4	0.531	0.462	2.81	2.33	28.1	19.2
	6	0.492	0.468	2.73	2.21	18.8	23.9	0.558	0.450	3.17	2.63	28.1	18.5
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.523	0.477	2.64	2.43	18.2	22.1	0.543	0.449	2.93	2.72	26.8	18.4
标准偏差 S_i (ng/L)		0.034	0.034	0.168	0.241	1.69	3.00	0.010	0.010	0.184	0.216	1.21	1.05
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.4	7.1	6.4	9.9	9.3	13.5	1.8	2.2	6.3	8.0	4.5	5.7

表 1-11 精密度测试数据表

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2019/04~08/

平行样品编号		地表水						海水		生活污水		工业废水	
		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定 结果 (ng/L)	1	0.552	0.579	2.56	3.58	25.7	22.3	0.543	0.516	2.50	2.36	24.3	17.6
	2	0.579	0.597	2.75	3.33	25.7	24.0	0.495	0.594	3.07	2.42	21.2	17.4
	3	0.567	0.588	2.74	3.10	26.2	23.5	0.513	0.594	2.42	1.91	25.6	20.8
	4	0.603	0.603	2.71	3.63	27.4	23.2	0.561	0.561	2.94	1.92	25.6	21.3
	5	0.576	0.567	2.86	3.17	25.1	21.3	0.603	0.588	2.92	1.86	25.6	21.1
	6	0.594	0.612	2.83	2.84	26.7	23.6	0.546	0.528	3.00	2.14	25.4	19.3
平均值 \bar{x}_2 (ng/L)		0.578	0.591	2.74	3.28	26.1	23.0	0.544	0.564	2.81	2.10	24.6	19.6
标准偏差 S_2 (ng/L)		0.018	0.016	0.106	0.301	0.821	1.00	0.038	0.035	0.276	0.244	1.75	1.76
相对标准偏差 RSD_2 (%)		3.2	2.8	3.9	9.2	3.1	4.4	7.0	6.1	9.8	11.6	7.1	9.0

表 1-12 精密度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019/04~07/

平行样品编号		地表水						海水		生活污水		工业废水	
		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定 结果 (ng/L)	1	0.516	0.438	2.12	2.15	19.5	17.1	0.456	0.447	2.47	2.51	22.2	14.2
	2	0.468	0.510	2.13	2.26	21.0	17.3	0.408	0.429	2.60	2.22	23.0	15.9
	3	0.549	0.471	2.28	2.39	19.9	16.1	0.465	0.477	2.30	2.39	22.2	15.1
	4	0.483	0.531	2.11	2.26	20.6	17.5	0.480	0.459	2.34	2.26	21.5	17.1
	5	0.525	0.453	2.25	2.36	21.8	18.9	0.450	0.414	2.29	2.52	22.8	16.6
	6	0.495	0.462	2.36	2.27	21.0	17.7	0.444	0.393	2.48	2.09	21.9	17.3
平均值 \bar{x}_3 (ng/L)		0.506	0.478	2.21	2.28	20.6	17.4	0.451	0.436	2.41	2.33	22.3	16.0
标准偏差 S_3 (ng/L)		0.030	0.036	0.103	0.085	0.831	0.909	0.024	0.031	0.123	0.171	0.557	1.21
相对标准偏差 RSD_3 (%)		5.9	7.5	4.7	3.7	4.0	5.2	5.4	7.0	5.1	7.3	2.5	7.5

表 1-13 精密度测试数据表

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2018/09/~2018/07/

平行样品编号		地表水						海水		生活污水		工业废水	
		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定 结果 (ng/L)	1	0.472	0.525	2.69	2.55	19.2	20.9	0.548	0.522	2.47	2.80	23.3	19.8
	2	0.458	0.487	2.37	2.24	20.4	21.6	0.556	0.520	2.49	2.46	24.2	22.0
	3	0.465	0.496	2.45	2.40	21.5	20.8	0.597	0.533	2.66	2.65	22.6	17.7
	4	0.476	0.457	2.32	2.26	19.0	21.0	0.576	0.544	2.58	2.70	22.6	17.8
	5	0.461	0.463	2.43	2.67	18.8	18.9	0.578	0.580	2.40	2.55	23.4	20.4
	6	0.473	0.464	2.36	2.26	19.1	21.1	0.537	0.573	2.67	2.84	22.4	20.4
平均值 \bar{x}_4 (ng/L)		0.468	0.482	2.44	2.40	19.7	20.7	0.565	0.545	2.54	2.67	23.1	19.7
标准偏差 S_4 (ng/L)		0.007	0.026	0.133	0.179	1.06	0.933	0.022	0.026	0.109	0.145	0.682	1.67
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.5	5.4	5.5	7.5	5.4	4.5	3.9	4.7	4.3	5.4	3.0	8.5

表 1-14 精密度测试数据表

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2018/08~12/

平行样品编号		地表水						海水		生活污水		工业废水	
		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定 结果 (ng/L)	1	0.489	0.450	2.58	2.17	16.4	17.7	0.477	0.534	2.20	2.05	19.6	17.8
	2	0.543	0.423	2.55	2.41	17.1	16.9	0.501	0.498	2.24	2.17	18.6	14.1
	3	0.513	0.453	2.65	2.25	16.9	17.8	0.513	0.510	2.12	1.98	19.8	18.0
	4	0.519	0.429	2.63	2.13	16.8	17.2	0.474	0.459	2.05	2.29	20.7	17.6
	5	0.540	0.426	2.63	2.46	17.1	15.6	0.477	0.483	1.99	2.08	22.0	18.0
	6	0.501	0.477	2.45	2.38	17.8	18.2	0.519	0.552	2.21	2.09	17.7	18.0
平均值 \bar{x}_5 (ng/L)		0.518	0.443	2.58	2.30	17.0	17.2	0.494	0.506	2.14	2.11	19.7	17.2
标准偏差 S_5 (ng/L)		0.021	0.021	0.074	0.136	0.462	0.922	0.020	0.034	0.099	0.108	1.518	1.551
相对标准偏差 RSD_5 (%)		4.1	4.7	2.9	5.9	2.7	5.4	4.1	6.7	4.7	5.1	7.7	9.0

表 1-15 精密度测试数据表

验证单位：浙江聚光检测技术服务有限公司

测试日期：2019/03~07/

平行样品编号		地表水						海水		生活污水		工业废水	
		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)		浓度 1 (0.600 ng/L)		浓度 2 (3.00 ng/L)		浓度 3 (24.0 ng/L)	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定 结果 (ng/L)	1	0.552	0.514	2.63	2.23	19.8	22.8	0.595	0.481	3.19	2.82	23.9	14.9
	2	0.488	0.513	2.78	2.21	18.9	24.3	0.566	0.474	3.01	2.53	25.1	17.6
	3	0.512	0.498	2.93	2.38	22.7	25.4	0.625	0.464	2.64	2.40	24.6	17.5
	4	0.518	0.478	2.63	2.33	19.6	21.3	0.663	0.511	2.84	2.41	24.8	15.5
	5	0.466	0.480	2.92	2.54	20.3	23.7	0.580	0.479	3.22	2.49	24.3	19.2
	6	0.563	0.555	2.59	2.20	21.8	26.0	0.661	0.554	2.93	2.53	24.5	19.1
平均值 \bar{x}_6 (ng/L)		0.516	0.506	2.75	2.32	20.5	23.9	0.615	0.494	2.97	2.53	24.5	17.3
标准偏差 S_6 (ng/L)		0.037	0.028	0.153	0.132	1.44	1.72	0.041	0.033	0.219	0.153	0.413	1.788
相对标准偏差 RSD_6 (%)		7.1	5.6	5.6	5.7	7.0	7.2	6.7	6.8	7.4	6.0	1.7	10.3

1.4 方法准确度测试数据

六家实验室对地表水、海水、生活污水以及工业废水进行了加标测定，其中工业废水原水样进行了2次平行测定，计算每个样品的平均值和加标回收率。原始测试数据见表1-16~表1-33。

表 1-16 地表水准确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2018/12/～2019/07/

平行号	地表水 1				地表水 2				地表水 3				
	甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.543	ND	0.516	ND	2.36	ND	2.44	ND	17.7	ND	21.2
	2	ND	0.486	ND	0.453	ND	2.52	ND	2.59	ND	20.2	ND	24.2
	3	ND	0.528	ND	0.495	ND	2.74	ND	2.63	ND	19.3	ND	23.5
	4	ND	0.513	ND	0.426	ND	2.67	ND	2.06	ND	17.9	ND	23.5
	5	ND	0.576	ND	0.501	ND	2.81	ND	2.63	ND	15.3	ND	16.4
	6	ND	0.492	ND	0.468	ND	2.73	ND	2.21	ND	18.8	ND	23.9
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (ng/L)	ND	0.523	ND	0.477	ND	2.64	ND	2.43	ND	18.2	ND	22.1	
加标量 μ (ng/L)	0.60		0.60		3.00		3.00		24.0		24.0		
加标回收率 P_1 (%)	87.2		79.5		87.9		80.9		75.8		92.2		

注：ND 表示未检出。

表 1-17 海水、生活污水和工业废水准确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2018/12/～2019/07/

平行号	海水				生活污水				工业废水				
	甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.549	ND	0.438	ND	2.99	ND	2.86	8.16	27.3	ND	18.2
	2	ND	0.546	ND	0.459	ND	2.64	ND	2.84	8.12	26.3	ND	19.5
	3	ND	0.537	ND	0.441	ND	3.02	ND	2.92	-	26.3	-	18.5
	4	ND	0.537	ND	0.444	ND	2.96	ND	2.71	-	25.0	-	16.5
	5	ND	0.531	ND	0.462	ND	2.81	ND	2.33	-	28.1	-	19.2
	6	ND	0.558	ND	0.45	ND	3.17	ND	2.63	-	28.1	-	18.5
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (ng/L)	ND	0.543	ND	0.449	ND	2.93	ND	2.72	8.14	26.8	ND	18.4	
加标量 μ (ng/L)	0.600		0.600		3.00		3.00		24.0		24.0		
加标回收率 P_1 (%)	90.5		74.8		97.7		90.7		77.8		76.7		

注：ND 表示未检出；-表示未检测。

表 1-18 地表水准确度测试数据表

验证单位：青岛城市排水监测站

测试日期：2019/04~08/

平行号		地表水 1				地表水 2				地表水 3			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品 0.60	样品	加标样品 0.60	样品	加标样品 3.00	样品	加标样品 3.00	样品	加标样品 24.0	样品	加标样品 24.0
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.552	ND	0.579	ND	2.56	ND	3.58	ND	25.7	ND	22.3
	2	ND	0.579	ND	0.597	ND	2.75	ND	3.33	ND	25.7	ND	24.0
	3	ND	0.567	ND	0.588	ND	2.74	ND	3.10	ND	26.2	ND	23.5
	4	ND	0.603	ND	0.603	ND	2.71	ND	3.63	ND	27.4	ND	23.2
	5	ND	0.576	ND	0.567	ND	2.86	ND	3.17	ND	25.1	ND	21.3
	6	ND	0.594	ND	0.612	ND	2.83	ND	2.84	ND	26.8	ND	23.6
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (ng/L)		ND	0.578	ND	0.591	ND	2.74	ND	3.28	ND	26.1	ND	23.0
加标量 μ_2 (ng/L)		0.60		0.60		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_2 (%)		96.4		98.5		91.4		109		109		95.8	

注：ND 表示未检出。

表 1-19 海水、生活污水和工业废水准确度测试数据表

验证单位：青岛城市排水监测站

测试日期：2019/04~08/

平行号		海水				生活污水				工业废水			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.543	ND	0.516	ND	2.50	ND	2.36	6.55	24.3	ND	17.6
	2	ND	0.495	ND	0.594	ND	3.07	ND	2.42	6.55	21.2	ND	17.4
	3	ND	0.513	ND	0.594	ND	2.42	ND	1.91	-	25.6	-	20.8
	4	ND	0.561	ND	0.561	ND	2.94	ND	1.92	-	25.6	-	21.3
	5	ND	0.603	ND	0.588	ND	2.92	ND	1.86	-	25.6	-	21.1
	6	ND	0.546	ND	0.528	ND	3.00	ND	2.14	-	25.4	-	19.3
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (ng/L)		ND	0.544	ND	0.564	ND	2.81	ND	2.10	6.55	24.6	ND	19.6
加标量 μ (ng/L)		0.600		0.600		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_1 (%)		90.7		94.0		93.6		70.1		75.2		81.7	

注：ND 表示未检出；-表示未检测。

表 1-20 地表水准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019/04~07/

平行号	地表水 1				地表水 2				地表水 3				
	甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.516	ND	0.438	ND	2.12	ND	2.15	ND	19.5	ND	17.1
	2	ND	0.468	ND	0.510	ND	2.13	ND	2.26	ND	21.0	ND	17.3
	3	ND	0.549	ND	0.471	ND	2.28	ND	2.39	ND	19.9	ND	16.1
	4	ND	0.483	ND	0.531	ND	2.11	ND	2.26	ND	20.6	ND	17.5
	5	ND	0.525	ND	0.453	ND	2.25	ND	2.36	ND	21.8	ND	18.9
	6	ND	0.495	ND	0.462	ND	2.36	ND	2.27	ND	21.0	ND	17.7
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (ng/L)	ND	0.506	ND	0.478	ND	2.21	ND	2.28	ND	20.6	ND	17.4	
加标量 μ_3 (ng/L)	0.60		0.60		3.00		3.00		24.0		24.0		
加标回收率 P_3 (%)	84.3		79.6		73.6		76.1		85.9		72.7		

注：ND 表示未检出。

表 1-21 海水、生活污水和工业废水准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019/04~07/

平行号	海水				生活污水				工业废水				
	甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.456	ND	0.447	ND	2.47	ND	2.51	3.01	22.2	ND	14.2
	2	ND	0.408	ND	0.429	ND	2.60	ND	2.22	2.98	23.0	ND	15.9
	3	ND	0.465	ND	0.477	ND	2.30	ND	2.39	-	22.2	-	15.1
	4	ND	0.480	ND	0.459	ND	2.34	ND	2.26	-	21.5	-	17.1
	5	ND	0.450	ND	0.414	ND	2.29	ND	2.52	-	22.8	-	16.6
	6	ND	0.444	ND	0.393	ND	2.48	ND	2.09	-	21.9	-	17.3
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (ng/L)	ND	0.451	ND	0.436	ND	2.41	ND	2.33	2.99	22.3	ND	16.0	
加标量 μ (ng/L)	0.600		0.600		3.00		3.00		24.0		24.0		
加标回收率 P_1 (%)	75.2		72.7		80.3		77.7		80.3		66.8		

注：ND 表示未检出；-表示未检测。

表 1-22 地表水准确度测试数据表

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2018/09/～2018/07/

平行号		地表水 1				地表水 2				地表水 3			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.472	ND	0.525	ND	2.69	ND	2.55	ND	19.2	ND	20.9
	2	ND	0.458	ND	0.487	ND	2.37	ND	2.24	ND	20.4	ND	21.6
	3	ND	0.465	ND	0.496	ND	2.45	ND	2.40	ND	21.5	ND	20.8
	4	ND	0.476	ND	0.457	ND	2.32	ND	2.26	ND	19.0	ND	21.0
	5	ND	0.461	ND	0.463	ND	2.43	ND	2.67	ND	18.8	ND	18.9
	6	ND	0.473	ND	0.464	ND	2.36	ND	2.26	ND	19.1	ND	21.1
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (ng/L)		ND	0.468	ND	0.482	ND	2.44	ND	2.40	ND	19.7	ND	20.7
加标量 μ_4 (ng/L)		0.60		0.60		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_4 (%)		78.0		80.3		81.3		80.0		82.1		86.3	

注：ND 表示未检出。

表 1-23 海水、生活污水和工业废水准确度测试数据表

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2018/09/～2018/07/

平行号		海水				生活污水				工业废水			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.548	ND	0.522	ND	2.47	ND	2.80	5.26	23.3	ND	19.8
	2	ND	0.556	ND	0.520	ND	2.49	ND	2.46	5.42	24.2	ND	22.0
	3	ND	0.597	ND	0.533	ND	2.66	ND	2.65	-	22.6	-	17.7
	4	ND	0.576	ND	0.544	ND	2.58	ND	2.70	-	22.6	-	17.8
	5	ND	0.578	ND	0.580	ND	2.40	ND	2.55	-	23.4	-	20.4
	6	ND	0.537	ND	0.573	ND	2.67	ND	2.84	-	22.4	-	20.4
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (ng/L)		ND	0.565	ND	0.545	ND	2.54	ND	2.67	5.34	23.1	ND	19.7
加标量 μ (ng/L)		0.600		0.600		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_1 (%)		94.2		90.8		84.7		89.0		74.0		82.1	

注：ND 表示未检出；-表示未检测。

表 1-24 地表水准确度测试数据表

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2018/08~12/

平行号		地表水 1				地表水 2				地表水 3			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.489	ND	0.450	ND	2.58	ND	2.17	ND	16.4	ND	17.7
	2	ND	0.543	ND	0.423	ND	2.55	ND	2.41	ND	17.1	ND	16.9
	3	ND	0.513	ND	0.453	ND	2.65	ND	2.25	ND	16.9	ND	17.8
	4	ND	0.519	ND	0.429	ND	2.63	ND	2.13	ND	16.8	ND	17.2
	5	ND	0.540	ND	0.426	ND	2.63	ND	2.46	ND	17.1	ND	15.6
	6	ND	0.501	ND	0.477	ND	2.45	ND	2.38	ND	17.8	ND	18.2
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (ng/L)		ND	0.518	ND	0.443	ND	2.58	ND	2.30	ND	17.0	ND	17.2
加标量 μ_5 (ng/L)		0.60		0.60		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_5 (%)		86.3		73.8		86.0		76.7		70.8		71.7	

注：ND 表示未检出。

表 1-25 海水、生活污水和工业废水准确度测试数据表

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2018/08~12/

平行号		海水				生活污水				工业废水			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.477	ND	0.534	ND	2.20	ND	2.05	3.24	19.6	ND	17.8
	2	ND	0.501	ND	0.498	ND	2.24	ND	2.17	3.19	18.6	ND	14.1
	3	ND	0.513	ND	0.510	ND	2.12	ND	1.98	-	19.8	-	18.0
	4	ND	0.474	ND	0.459	ND	2.05	ND	2.29	-	20.6	-	17.6
	5	ND	0.477	ND	0.483	ND	1.99	ND	2.08	-	21.9	-	18.0
	6	ND	0.519	ND	0.552	ND	2.21	ND	2.09	-	17.7	-	18.0
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (ng/L)		ND	0.494	ND	0.506	ND	2.14	ND	2.11	3.22	19.7	ND	17.2
加标量 μ (ng/L)		0.600		0.600		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_1 (%)		82.3		84.3		71.3		70.3		68.7		71.8	

注：ND 表示未检出；-表示未检测。

表 1-26 地表水准确度测试数据表

验证单位：浙江聚光检测技术服务有限公司

测试日期：2019/03~07/

平行号		地表水 1				地表水 2				地表水 3			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.552	ND	0.514	ND	2.63	ND	2.23	ND	19.8	ND	22.8
	2	ND	0.488	ND	0.513	ND	2.78	ND	2.21	ND	18.9	ND	24.3
	3	ND	0.512	ND	0.498	ND	2.93	ND	2.38	ND	22.7	ND	25.4
	4	ND	0.518	ND	0.478	ND	2.63	ND	2.33	ND	19.6	ND	21.3
	5	ND	0.466	ND	0.480	ND	2.92	ND	2.54	ND	20.3	ND	23.7
	6	ND	0.563	ND	0.555	ND	2.59	ND	2.20	ND	21.8	ND	26.0
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (ng/L)		ND	0.516	ND	0.506	ND	2.75	ND	2.32	ND	20.5	ND	23.9
加标量 μ_6 (ng/L)		0.60		0.60		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_6 (%)		86.0		84.4		91.5		77.3		85.5		99.6	

注：ND 表示未检出。

表 1-27 海水、生活污水和工业废水准确度测试数据表

验证单位：浙江聚光检测技术服务有限公司

测试日期：2019/03~07/

平行号		海水				生活污水				工业废水			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (ng/L)	1	ND	0.595	ND	0.481	ND	3.19	ND	2.82	5.89	23.9	ND	17.8
	2	ND	0.566	ND	0.474	ND	3.01	ND	2.53	6.08	25.1	ND	14.1
	3	ND	0.625	ND	0.464	ND	2.64	ND	2.40	-	24.6	-	18.0
	4	ND	0.663	ND	0.511	ND	2.84	ND	2.41	-	24.8	-	17.6
	5	ND	0.580	ND	0.479	ND	3.22	ND	2.49	-	24.3	-	18.0
	6	ND	0.661	ND	0.554	ND	2.93	ND	2.53	-	24.5	-	18.0
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (ng/L)		ND	0.615	ND	0.494	ND	2.97	ND	2.53	5.99	24.5	ND	17.3
加标量 μ (ng/L)		0.600		0.600		3.00		3.00		24.0		24.0	
加标回收率 P_1 (%)		102		82.3		99.0		84.3		77.1		72.1	

注：ND 表示未检出；-表示未检测。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表2-1为6家实验室及编制组进行方法检出限、测定下限汇总表。

表 2-1 检出限测试数据汇总表

实验室号	检出限 (ng/L)		测定下限 (ng/L)	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
1	0.07	0.10	0.28	0.40
2	0.08	0.05	0.32	0.20
3	0.05	0.07	0.20	0.28
4	0.06	0.06	0.24	0.24
5	0.07	0.10	0.28	0.40
6	0.08	0.06	0.32	0.24
编制组	0.08	0.09	0.32	0.36
最终值	0.08	0.1	0.32	0.4

结论: 在没有离群值的情况下, 选取检出限最大值为方法检出限, 检出限的 4 倍为测定下限, 本标准测定的甲基汞方法检出限为 0.08 ng/L, 乙基汞方法检出限均为 0.1 ng/L, 测定下限分别为 0.32 ng/L 和 0.4 ng/L。

2.2 方法精密度汇总

表2-2至表2-5为6家实验室方法精密度方法验证数据汇总情况。

结论: 六家实验室对甲基汞加标浓度为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L 的地表水样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~7.1%、2.9%~6.4%和 2.7%~9.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.8%、8.0%和 15.4%; 重复性限为 0.07 ng/L、0.36 ng/L 和 3.2 ng/L; 再现性限为 0.12 ng/L、0.66 ng/L 和 9.3 ng/L。六家实验室对乙基汞加标浓度分别为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L 的地表水样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~7.1%、3.7%~9.9%和 4.4%~13.5%; 实验室间相对标准偏差分别为 10.6%、15.4%和 13.8%; 重复性限为 0.1 ng/L、0.6 ng/L 和 4.5 ng/L; 再现性限为 0.2 ng/L、1.2 ng/L 和 9.0 ng/L。六家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.600 ng/L 的海水样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.0%和 2.2%~7.0%; 实验室间相对标准偏差分别为 10.6%和 10.2%; 重复性限为 0.08 ng/L 和 0.1 ng/L; 再现性限为 0.17 ng/L 和 0.2 ng/L。六家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 3.00 ng/L 的生活污水样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 4.3%~9.8%和 5.4%~12%; 实验室间相对标准偏差分别为 13%和 11%; 重复性限分别为 0.50 ng/L 和 0.5 ng/L; 再现性限分别为 1.0 ng/L 和 0.9 ng/L。六个实验室对含甲基汞浓度约为 6.00 ng/L, 甲基汞和乙基汞加标浓度为 24.0 ng/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~7.7%和 5.7%~

11%；实验室间相对标准偏差分别为 10%和 8.1%；重复性限分别为 3.2 ng/L 和 4.3 ng/L；再现性限分别为 7.4 ng/L 和 5.7 ng/L。

表 2-2 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	甲基汞								
	地表水								
	浓度 1 (0.60 ng/L)			浓度 2 (3.00 ng/L)			浓度 3 (24.0 ng/L)		
	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)
1	0.523	0.034	6.4	2.64	0.168	6.4	18.2	1.69	9.3
2	0.578	0.018	3.2	2.74	0.106	3.9	26.1	0.821	3.1
3	0.506	0.030	5.9	2.21	0.103	4.7	20.6	0.831	4.0
4	0.468	0.007	1.5	2.44	0.133	5.5	19.7	1.06	5.4
5	0.518	0.021	4.1	2.58	0.074	2.9	17.0	0.462	2.7
6	0.516	0.037	7.1	2.75	0.153	5.6	20.5	1.44	7.0
\bar{x} (ng/L)	0.518			2.56			20.4		
S' (ng/L)	0.035			0.206			3.14		
RSD' (%)	6.8			8.0			15		
重复性限 r (ng/L)	0.07			0.36			3.2		
再现性限 R (ng/L)	0.12			0.66			9.3		

表 2-3 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	甲基汞								
	海水			生活污水			工业废水		
	浓度 1 (0.60 ng/L)			浓度 2 (3.00 ng/L)			浓度 3 (24.0 ng/L)		
	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)
1	0.543	0.010	1.8	2.93	0.184	6.3	26.8	1.213	4.5
2	0.544	0.038	7.0	2.81	0.276	9.8	24.6	1.749	7.1
3	0.451	0.024	5.4	2.41	0.123	5.1	22.3	0.557	2.5
4	0.565	0.022	3.9	2.54	0.109	4.3	23.1	0.682	3.0
5	0.494	0.020	4.0	2.14	0.099	4.7	19.7	1.518	7.7
6	0.615	0.041	6.7	2.97	0.219	7.4	24.5	0.413	1.7
\bar{x} (ng/L)	0.535			2.63			23.5		
S' (ng/L)	0.057			0.327			2.41		
RSD' (%)	11			12			10		
重复性限 r (ng/L)	0.08			0.50			3.2		
再现性限 R (ng/L)	0.17			1.0			7.4		

表 2-4 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	乙基汞								
	地表水								
	浓度 1 (0.60 ng/L)			浓度 2 (3.00 ng/L)			浓度 3 (24.0 ng/L)		
	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)
1	0.523	0.034	6.4	2.64	0.168	6.4	18.2	1.69	9.3
2	0.578	0.018	3.2	2.74	0.106	3.9	26.1	0.821	3.1
3	0.506	0.030	5.9	2.21	0.103	4.7	20.6	0.831	4.0
4	0.468	0.007	1.5	2.44	0.133	5.5	19.7	1.06	5.4
5	0.518	0.021	4.1	2.58	0.074	2.9	17.0	0.462	2.7
6	0.516	0.037	7.1	2.75	0.153	5.6	20.5	1.44	7.0
\bar{x} (ng/L)	0.518			2.56			20.4		
S' (ng/L)	0.035			0.206			3.14		
RSD' (%)	6.8			8.0			15		
重复性限 r (ng/L)	0.1			0.4			3.2		
再现性限 R (ng/L)	0.1			0.7			9.3		

表 2-5 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	乙基汞								
	海水			生活污水			工业废水		
	浓度 1 (0.60 ng/L)			浓度 2 (3.00 ng/L)			浓度 3 (24.0 ng/L)		
	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)
1	0.449	0.010	2.2	2.71	0.216	8.0	18.4	1.051	5.7
2	0.564	0.035	6.1	2.10	0.246	11.6	19.6	1.76	9.0
3	0.436	0.031	7.0	2.33	0.172	7.3	16.0	1.21	7.5
4	0.545	0.023	4.7	2.67	0.145	5.4	19.7	1.67	8.5
5	0.506	0.011	6.7	2.11	0.108	5.1	17.2	1.551	9.0
6	0.494	0.034	6.8	2.53	0.153	6.0	17.3	1.788	10.3
\bar{x} (ng/L)	0.499			2.41			18.0		
S' (ng/L)	0.051			0.270			1.47		
RSD' (%)	10			11			8.1		
重复性限 r (ng/L)	0.1			0.5			4.3		

2.3 方法准确度汇总

表2-6为6家实验室方法准确度汇总情况表，具体如下：

表 2-6 方法准确度测试数据汇总表

实验室号	地表水 1		地表水 2		地表水 3		海水		生活污水		工业废水	
	P_i (%)		P_i (%)		P_i (%)		P_i (%)		P_i (%)		P_i (%)	
	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	87.2	79.5	87.9	80.9	75.8	92.2	90.5	74.8	97.7	90.7	77.8	76.7
2	96.4	98.5	91.4	109	109	95.8	90.7	94.0	93.6	70.1	75.2	81.7
3	84.3	79.6	73.6	76.1	85.9	72.7	75.2	72.7	80.3	77.7	80.3	66.8
4	78.0	80.3	81.3	80.0	82.1	86.3	94.2	90.8	84.7	89.0	74.0	82.1
5	86.3	73.8	86.0	76.7	70.8	71.7	82.3	84.3	71.3	70.3	68.7	71.8
6	86.0	84.4	91.5	77.3	85.5	99.6	102	82.3	99.0	84.3	77.1	72.1
\bar{P} (%)	86.4	82.6	85.3	83.3	84.8	86.4	89.2	83.2	87.8	80.4	75.5	75.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.93	8.45	6.87	12.7	13.2	11.8	9.34	8.45	10.9	9.06	3.99	6.06

结论：六家实验室对加标浓度分别为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L 的地表水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 78.0%~96.4%、73.6%~91.5%和 70.8%~109%，加标回收率最终值为 86.4%±11.9%、85.3%±13.7%和 84.8%±26.4%；乙基汞加标回收率分别为 73.8%~98.5%、76.1%~109%和 71.7%~99.6%，加标回收率最终值为 82.6%±16.9%、83.3%±25.4%和 86.4%±23.6%。六家实验室对加标浓度为 0.600 ng/L 的海水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 75.2%~102%，加标回收率最终值分别为 89.2%±18.7%；乙基汞加标回收率分别为 72.7%~94.0%，加标回收率最终值分别为 83.2%±16.9%。六家实验室对加标浓度为 3.00 ng/L 的生活污水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 71.3%~99.1%，加标回收率最终值分别为 87.9%±21.8%；乙基汞加标回收率分别为 70.1%~90.5%，加标回收率最终值分别为 80.3%±18.0%。六家实验室对含甲基汞浓度为 2.99 ng/L~8.14 ng/L 的工业废水加标甲基汞和乙基汞浓度为 24.0 ng/L 的样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 68.7%~80.3%，加标回收率最终值分别为 75.5%±7.98%；乙基汞加标回收率分别为 66.8%~82.1%，加标回收率最终值分别为 75.2%±12.1%。

3 方法验证结论

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

(2) 6家实验室验证结果表明，甲基汞的方法检出限为0.08 ng/L，测定下限为0.32 ng/L；乙基汞的方法检出限范围为0.1 ng/L，测定下限为0.4 ng/L。对加标浓度为0.600 ng/L、3.00 ng/L和24.0 ng/L三个不同浓度梯度的地表水样品、加标浓度为0.600 ng/L的海水样品、加标浓度

为3.00 ng/L生活污水和加标浓度为24.0 ng/L的工业废水分别进行测定，实验室间甲基汞重复性限为：0.07 ng/L~3.2 ng/L；乙基汞重复性限为0.1 ng/L~4.5 ng/L，实验室间甲基汞再现性限为：0.12 ng/L~9.3 ng/L，乙基汞再现性限为0.2 ng/L~9.0 ng/L；对加标浓度范围为0.60 ng/L~24.0 ng/L的不同基体水样进行测定，其甲基汞加标回收率最终值为75.5%±7.98%~89.2%±18.7%，乙基汞加标回收率最终值为75.2%±12.1%~86.4%±23.6%。

(3) 从方法验证结果可以看出，该方法甲基汞和乙基汞检出限分别为0.08 ng/L和0.1 ng/L，远低于我国水环境质量相关评价标准（1 ng/L），也低于我国目前相关排放标准中的相关排放限值（污水综合排放标准，烷基汞以10 ng/L计），所以本方法检出限满足现在及以后环境保护标准的要求，方法的各项特性指标能达到预期要求。

表 3-1 方法精密度测试数据汇总结论

化合物名称	基质	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	平均值 (ng/L)	实验室内标准偏差范围 (%)	实验室间标准偏差 (%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
甲基汞	地表水	ND	0.60	0.518	1.5~7.1	6.8	0.07	0.12
			3.00	2.56	2.9~6.4	8.0	0.36	0.66
			24.0	20.4	2.7~9.3	15.4	3.2	9.3
	海水	ND	0.600	0.535	1.8~7.0	10.6	0.08	0.17
	生活污水	ND	3.00	2.60	4.3~9.8	12.4	0.50	1.0
	工业废水	2.99~8.14	24.0	23.5	2.3~9.8	10.3	3.2	7.4
乙基汞	地表水	ND	0.60	0.496	2.8~7.5	10.2	0.1	0.2
			3.00	2.50	3.7~9.9	15.4	0.5	1.2
			24.0	20.7	4.4~13.5	13.8	4.5	9.0
	海水	ND	0.600	0.499	2.2~7.1	10.2	0.1	0.2
	生活污水	ND	3.00	2.41	5.1~11.7	11.2	0.5	0.9
	工业废水	ND	24.0	18.0	5.8~10.3	8.1	4.3	5.7

表 3-2 方法准确度测试数据汇总结论

化合物名称	基质	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
甲基汞	地表水	ND	0.60	78.0~96.4	86.4	5.90	86.4±11.9
			3.00	73.6~91.5	85.3	6.85	85.3±13.7
			24.0	70.8~109	84.8	13.2	84.8±26.4
	海水	ND	0.600	75.2~102	89.2	9.34	89.2±18.7
	生活污水	ND	3.00	71.3~99.1	87.9	10.9	87.9±21.8
	工业废水	2.99~8.14	24.0	68.7~80.3	75.5	3.99	75.5±7.98
乙基汞	地表水	ND	0.60	73.8~98.5	82.6	8.47	82.6±16.9
			3.00	76.1~109	83.3	12.7	83.3±25.4
			24.0	71.7~99.6	86.4	11.8	86.4±23.6
	海水	ND	0.600	72.7~94.0	83.2	8.45	83.2±16.9
	生活污水	ND	3.00	70.1~90.5	80.3	9.02	80.3±18.0
	工业废水	ND	24.0	66.8~82.1	75.2	6.07	75.2±12.1