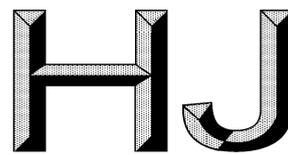


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

Water quality—Determination of alkylmercury—Liquid
chromatography-atomic fluorescence spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中烷基汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基汞的液相色谱-原子荧光法。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：山东省青岛生态环境监测中心。

本标准验证单位：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。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

警告：实验中使用的标准溶液和有机溶剂具有一定的毒性和挥发性，样品前处理过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中烷基汞（甲基汞和乙基汞）的液相色谱-原子荧光法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基汞的测定。

当取样体积为 1 L，反萃取液体积为 3.0 ml，进样体积为 100 μ l 时，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为 0.1 ng/L，测定下限为 0.4 ng/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

烷基汞 Alkylmercury

指一甲基汞和一乙基汞的总和。

4 方法原理

水中的烷基汞经二氯甲烷萃取后，用L-半胱氨酸-乙酸铵反萃取，反萃取液中的烷基汞用液相色谱分离，柱后流出液先与氧化剂混合，在紫外灯的照射下，将烷基汞转化为无机汞。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 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含烷基汞的纯水。

- 5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.18 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.2 冰醋酸： $\rho(\text{CH}_3\text{COOH})=1.05 \text{ g/ml}$ 。
- 5.3 氯化钠（ NaCl ）：优级纯。
- 5.4 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。
- 5.5 氢氧化钾（ KOH ）：优级纯。
- 5.6 L-半胱氨酸（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ）：生化试剂。
- 5.7 乙酸铵（ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ）：优级纯。
- 5.8 硼氢化钾（ KBH_4 ）。
- 5.9 过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）。
- 5.10 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.11 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

使用前在 400°C 下灼烧 2 h，冷却后，于磨口玻璃瓶中密封保存。

- 5.12 甲醇（ CH_3OH ）：液相色谱纯。
- 5.13 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：液相色谱纯。
- 5.14 盐酸溶液：5+95。
- 5.15 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=2 \text{ mol/L}$ 。

量取 62 ml 盐酸（4.1），溶于水并稀释至 1 L。

- 5.16 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=4 \text{ mol/L}$ 。

称取 16 g 氢氧化钠（5.4），溶于水并稀释至 100 ml，在聚乙烯瓶中保存。

- 5.17 还原剂。

称取 5.0 g 氢氧化钾（5.5），用水溶解后，加入 2.0 g 硼氢化钾（5.8），摇匀，用水稀释至 1 L。临用现配。

- 5.18 氧化剂。

称取 5.0 g 氢氧化钾（5.5），用水溶解后，加入 2.0 g 过硫酸钾（5.9），摇匀，用水稀释至 1 L。临用现配。

- 5.19 反萃取液。

称取 1.0 g L-半胱氨酸（5.6）和 0.8 g 乙酸铵（5.7），用水溶解后并稀释至 100 ml。临用现配。

- 5.20 流动相。

称取 1.2 g L-半胱氨酸（5.6）和 0.62 g 乙酸铵（5.7），用水溶解后，转移至 1000 ml 容量瓶中，再加入 80 ml 甲醇（5.12），最后用水稀释定容至标线，经滤膜（5.26）过滤后使用。临用现配。

- 5.21 饱和硫酸铜溶液。

称取 50 g 硫酸铜（5.10），溶于 100 ml 水中，混匀，在聚乙烯瓶中保存，使用时取上

层溶液。

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

购买市售以甲醇为溶剂的氯化甲基汞有证标准溶液。

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

购买市售以甲醇为溶剂的氯化乙基汞有证标准溶液。

注：如果使用的标准溶液（5.22、5.23）浓度是以氯化甲基汞或氯化乙基汞计，应换算成甲基汞或乙基汞的浓度。

5.24 混合标准中间液： $\rho=100 \mu\text{g/L}$ 。

分别移取 5.00 ml 甲基汞标准溶液（5.22）和乙基汞标准溶液（5.23）于 50 ml 容量瓶中，加入 250 μl 冰醋酸（5.2）及 100 μl 盐酸（5.1），用水稀释至标线。此溶液在带聚四氟乙烯螺旋盖的棕色试剂瓶或含氟聚合物试剂瓶中保存，在 4℃ 以下避光、冷藏可保存 8 个月。

5.25 混合标准使用液： $\rho=10.0 \mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 ml 混合标准中间液（5.24）于 50 ml 容量瓶中，加入 250 μl 冰醋酸（5.2）及 100 μl 盐酸（5.1），用水稀释至标线。此溶液在带聚四氟乙烯螺旋盖的棕色试剂瓶或含氟聚合物试剂瓶中保存，在 4℃ 下避光、冷藏可保存 8 个月。

5.26 滤膜：0.45 μm 醋酸纤维滤膜。

5.27 氙气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-原子荧光联用仪：由液相色谱仪、在线紫外消解系统及原子荧光光谱仪组成。

6.2 色谱柱：填料为 5 μm ，柱长 15 cm，内径 4.6 mm 的 C_{18} 反相色谱柱，或其它等效色谱柱。

6.3 汞空心阴极灯。

6.4 采样瓶：1 L 具螺口的高密度硼硅玻璃瓶或氟化聚乙烯瓶。

6.5 分液漏斗：125 ml、250 ml、2 L。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ/T 91、HJ 442 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。样品采集到采样瓶（6.4）后，每升样品加入 4 ml 盐酸（5.1），加酸后的样品 pH 应在 1~2，否则应适当增加盐酸（5.1）的用量，然后加入 2 ml 饱和硫酸铜溶液（5.21），摇匀，并用干净的聚乙烯袋密封采样瓶，置于 4℃ 以下避光、冷藏保存，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。

7.2 试样的制备

取 1 L 样品置于分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠（5.3），溶解后摇匀，用 40 ml 二氯甲烷（5.13）萃取，振摇 10 min，静置 10 min，待两相分层后，收集有机相于锥形瓶中。再用 50 ml 二氯甲烷（5.13）分两次重复上述萃取操作，将三次有机相合并于锥形瓶中，向锥形瓶中加入适量无水硫酸钠（5.11）进行脱水。将有机相转移至 125 ml 分液漏斗中，并用少量二氯甲烷（5.13）涮洗锥形瓶后一并转移至分液漏斗。用 3 ml 反萃取液（5.19）萃取 5 min，静置 10 min 后，待两相分层后弃去有机相，水相经滤膜（5.26）过滤后，置于样品瓶中，6 h 内完成分析。

注：海水样品不加氯化钠，直接萃取。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

液相色谱采用等度分离，流动相（5.20）流速：1.0 ml/min；柱温：30℃；进样体积：100 μl。

8.1.2 原子荧光参考条件

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 1 原子荧光仪参考测量条件

负高压 (V)	灯电流 (mA)	原子化器温度 (℃)	载气流量 (ml/min)	屏蔽气流量 (ml/min)	积分方式
280~320	30~50	200	300~500	500~900	峰面积

8.2 标准曲线的建立

取适量的混合标准使用液（5.25），用反萃取液（5.19）稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，甲基汞和乙基汞的质量浓度分别为 0.200 μg/L、0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以甲基汞和乙基汞的质量浓度为横坐标，对应的色谱峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件进行试样（7.2）的测定。如果样品中甲基汞或乙基汞的浓度超出曲线的上限，应减少取样量。

8.4 空白试验

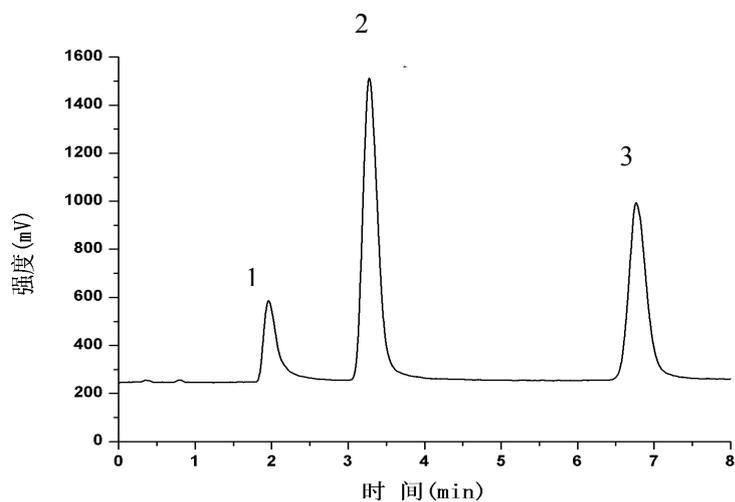
按照与试样的测定（8.3）相同的条件进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性。

在本标准推荐的仪器条件（8.1）下，甲基汞和乙基汞的标准色谱图见图 1。



1—二价汞离子；2—甲基汞；3—乙基汞。

图 1 甲基汞和乙基汞标准色谱图（ $\rho=5.00 \mu\text{g/L}$ ）

9.2 定量分析

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；

9.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 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，甲基汞的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 16%；重复性限 r 为 0.07 ng/L、0.36 ng/L 和 3.2 ng/L；再现性限 R 为 0.12 ng/L、0.66 ng/L 和 9.3 ng/L。乙基汞的实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~7.1%、3.7%~9.9%和 4.4%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、16%和 14%；重复性限 r 分别为 0.1 ng/L、0.6 ng/L 和 4.5 ng/L；再现性限 R 分别为 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：甲基汞和乙基汞的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 11%和 10%；重复性限 r 均为 0.08 ng/L 和 0.1 ng/L；再现性限 R 分别均为 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：甲基汞和乙基汞的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 12%；重复性限 r 均为 0.50 ng/L 和 0.5 ng/L；再现性限 R 分别为 1.0 ng/L 和 0.9 ng/L。

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 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞和乙基汞的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 11%和 8.1%；重复性限 r 分别为 3.2 ng/L 和 4.3 ng/L；再现性限 R 分别为 7.4 ng/L 和 5.7 ng/L。

10.2 准确度

六家实验室对甲基汞和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：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：甲基汞加标回收率为 75.2%~102%，加标回收率最终值为 89.2%±18.7%；乙基汞加标回收率为 72.7%~94.0%，加标回收率最终值为 83.2%±16.9%。

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：甲基汞加标回收率为 71.3%~99.1%，加标回收率最终值为 87.9%±21.8%；乙基汞加标回收率为 70.1%~90.5%，加标回收率最终值为 80.3%±18.0%。

六家实验室对甲基汞含量为 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 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率为 68.7%~80.3%，加标回收率最终值为 75.5%±7.98%；乙基汞加标回收率为 66.8%~82.1%，加标回收率最终值为 75.2%±12.1%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少做一个实验室空白，空白中烷基汞的浓度应低于方法检出限。

11.2 校准

校准曲线的相关系数应≥0.995。每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应测定一个校准曲线中间浓度点的标准系列溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在±15%以内。否则，应建立新的校准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少测定一个平行样，平行样的相对偏差应≤30%。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少进行一个基体加标样品的分析，基体加标回收率应控制在 65%~120%。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集和保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。