

附件 15

《固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子
荧光法（征求意见稿）》编制说明

《固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》

标准编制组

二〇二三年九月

项目名称：固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光
法

项目统一编号：2016-27

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、鞠 青、宣肇菲、张婷婷、王昱璿、

房贤文、邱玮茜、徐 静

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、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及来源.....	3
2.2	甲基汞和乙基汞的主要危害.....	5
2.3	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法标准.....	8
3.2	固体废物样品前处理方法研究进展.....	11
3.3	本标准与国内外相关标准的关系.....	14
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	15
4.1	标准制订的基本原则.....	15
4.2	标准制订的技术路线.....	15
5	方法研究报告.....	17
5.1	方法研究的目标.....	17
5.2	方法原理.....	17
5.3	试剂和材料.....	17
5.4	仪器和设备.....	18
5.5	样品.....	19
5.6	色谱条件的优化.....	22
5.7	在线紫外消解对测定的影响.....	24
5.8	原子荧光分析条件的优化.....	25
5.9	固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞前处理方法.....	31
5.10	固体废物毒性物质含量中甲基汞前处理方法.....	34
5.11	二价汞离子和有机物对甲基汞和乙基汞测定的干扰情况.....	44
5.12	编制说明中开展的条件实验汇总.....	47
5.13	标准曲线、方法检出限、方法的准确度.....	49
5.14	浸出液和毒性物质含量测定的实际样品.....	56
5.15	结果计算与表示.....	57
5.16	质量保证与质量控制.....	58
6	方法比对.....	59
6.1	方法比对方案.....	59
6.2	方法比对.....	60
7	方法验证.....	61

7.1	方法验证方案.....	61
7.2	方法验证过程.....	62
8	与开题报告的差异说明.....	63
9	标准实施建议.....	63
10	参考文献.....	64
附件一	方法验证报告.....	66

《固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 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），下达了《固体废物 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》标准制订计划，原青岛市环境监测中心站（现名称为山东省青岛生态环境监测中心）为本项目的承担单位，项目统一编号2016-27。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，进行文献调研和初步研究

原青岛市环境监测中心站接到标准制订任务后，立即成立标准编制组（以下简称“编制组”）。编制组成员均具有多年生态环境标准制修订工作经验。编制组查询和收集国内外相关标准和资料，对国内生产液相色谱-原子荧光的企业进行了现场调研，确定标准编制的技术路线，建立了初步工作方案，在相关实验研究的基础上，编写了开题论证报告和标准草案。

1.2.2 召开开题论证会

2017年6月8日，由原环境保护部环境监测司在北京组织召开了标准开题论证会，论证委员会通过了本标准的开题论证审查，同时提出具体修改意见和建议如下：

- 1、适用范围增加半固态样品；
- 2、补充样品保存条件实验；
- 3、增加有代表性的实际样品进行方法试验；
- 4、适当增加取样量，提高样品的代表性；

5、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求开展实验和标准的编制工作。

编制组根据论证委员会提出的意见和建议，对固体废物的提取、样品的保存等条件进行了进一步的研究。经研究将固体废物的取样量由1.0 g增加到5.0 g。进行方法研究使用了10种不同类型的固体废物样品，基本涵盖主要的固废类别。

1.2.3 开展方法验证

2019年4月~2022年7月，组织了7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《固体废物 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》方法验证汇总报告。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明初稿

2022年1月~2022年7月，编制组在总结分析国内外相关标准的基础上，根据标准研究成果及方法验证数据，编制完成了《固体废物 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。

1.2.5 组织标准研讨会

2023年1月12日，标准承担单位主持召开了《固体废物 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（标准征求意见稿）研讨会，专家组提出以下意见和建议：

- 1、建议去掉毒性物质含量测定部分的目标化合物乙基汞，保留浸出液部分的目标化合物乙基汞；
- 2、完善实际样品类型及来源的说明（代表性、污泥类型及污染来源）；
- 3、进一步完善方法比对部分数据差异性的分析；
- 4、进一步完善标准方法原理部分表述；
- 5、对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组根据专家的意见，汇总了方法研究使用的固体废物样品，完善了方法比对数据的差异性分析，细化了方法原理的表述，修改了标准文本和编制说明中不完善的内容。

1.2.6 组织标准征求意见稿预审

2023年3月16日~17日，生态环境部生态环境监测司组织召开了标准征求意见专家集中审查会，审查会审查意见如下：

一、标准文本问题和建议

规范计算公式中各变量释义的描述。

二、编制说明问题和建议

- 1、条件实验不充分，目前实验采用的固体样品类型较少，代表性不够，补充并明确条件实验中使用的固废样品类型；
- 2、补充固废前处理中针对三种浸出液的提取要求与目前确定的条件数据依据；
- 3、补充研讨会意见及处理问题。

编制组对编制说明提出的问题第1条：条件实验不充分的原因分析为现有的实验样品缺少生活垃圾和医疗废物。编制组补充了生活垃圾样品的实验数据，由于医疗废物已明确是危险废物，且医疗废物均是封闭运输和处置，经与专家沟通最终确定不补充医疗废物样品，并对本标准所涉及的固废种类进行了总结。对于第2条意见，编制说明中已列出了硝酸盐、醋酸和水3种浸出液的加标回收数据，为此对文本进一步进行了修改完善。补充了标准研讨会的意见及处理情况。同时也完善了标准文本中计算公式中各变量释义的描述。

1.2.7 组织二次标准征求意见稿预审

2023年4月25日~17日，生态环境部生态环境监测司再次组织召开了标准征求意见专家集中审查会，审查会审查意见如下：

- 1、对照修改文本和编制说明，并保持图表的一致性，补充说明样品的提取条件、萃取液是否需要

避光及样品的保存时间。

2、进一步完善对3月16-17日专家意见的回复。

经与审查专家沟通，按照专家的要求对编制说明中的图表进行修改；由于浸出液和毒性物质含量中甲基汞和乙基汞的提取测定过程中均没有避光，且取得较好的回收率，因此萃取液不需要避光保存，编制组删除标准文本和编制说明中的避光要求；标准分为浸出液和毒性物质含量两部分测定，样品的保存时间包括样品采集后到前处理的保存时间、浸出液从采集到浸出时间、浸出液的保存时间、反萃取液的保存时间4个部分，按照专家要求，对保存时间进行详细说明。

1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2023年7月17日~17日，生态环境部生态环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会，专家组通过了技术审查，并提出如下的修改建议：

- 1、标准名称修改为《固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》；
- 2、完善污泥和油脂的提取说明，样品制备和浸出液描述；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。

编制组根据专家的意见，增加了样品制备的内容，进一步完善了污泥和油脂提取方法及提取后需用水稀释样品后再进行萃取的原因。

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及来源

汞是最常用的金属，在工业生产和生活中用途广泛，同时也是毒性较大的金属元素，被列为我国重点管控的5种重金属之一。据报道全世界每年有将近5000t各种形态的汞被排放到环境中。

汞在环境中主要以元素汞、无机汞离子和有机汞3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毒性较高，但它们的化学性质不稳定，在环境中很容易转化。因此，在相关标准中所规定的烷基汞为一甲基汞和一乙基汞。由于现有的标准均没有对烷基汞进行明确的定义，为准确表达方法检测的目标化合物，经标准征求意见稿技术审查会专家论证将本标准下达任务的名称《固体废物 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》改为《固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》。

有关有机汞的物理化学性质及对人体的危害见表1。

表1 有机汞的物理化学性质及对人体危害

化合物名称	化学式	分子量	CAS No.	物理性质
甲基汞 (Methyl mercury)	CH ₃ Hg ⁺	215.63	22967-92-6	红色结晶，具有特殊臭味，熔点：170℃；密度：4.06，可燃。
氯化甲基汞	CH ₃ HgCl	251.08	115-09-3	为红色结晶，具有特殊臭味。遇明火、高热可燃。受高热分

化合物名称	化学式	分子量	CAS No.	物理性质
(Methyl mercury chloride)				解产生有毒的腐蚀性烟气。蒸气压：0.085 mmHg，熔点：170 °C；密度：4.06，可燃。
乙基汞 (Ethyl mercury)	$C_2H_5Hg^+$	229.65	16056-37-4	无相关资料。
氯化乙基汞 (Ethyl mercuric chloride)	C_2H_5HgCl	265.13	107-27-7	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 °C，相对密度（水=1）：3.482。
二甲基汞 (Dimethyl mercury)	$(CH_3)_2Hg^+$	230.66	593-74-8	常温常压下为无色液体，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 °C)，沸点：92 °C，熔点：-43 °C。
二乙基汞 (Diethyl mercury)	$(CH_3CH_2)_2Hg^+$	258.71	627-44-1	无色液体，沸点：159 °C，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。
氯化苯基汞 (Phenylmercury chloride)	C_6H_5HgCl	313.15	100-56-1	熔点：248 °C~250 °C。
二苯基汞 (Diphenylmercury)	$(C_6H_5)_2Hg^+$	354.79	587-85-9	白色结晶，熔点：128 °C~129 °C，沸点：204 °C (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。

环境中的有机汞主要来源于早期的农药施用以及汞在环境中的转化。

甲基汞：环境中任何形式的汞（金属汞、二价汞离子、二甲基汞和乙基汞等）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、底泥及水体与底泥的交换、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固体废物的最终受体是自然水体，废水和污水中携带的各种汞转化为甲基汞后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；水中甲基汞在 pH 较低和氯离子存在情况下，主要以 CH_3HgCl （氯化甲基汞）的形态存在，在 pH 较高的条件下，甲基汞主要以 CH_3HgOH （羟基甲基汞）形态存在。

乙基汞：在上世纪 70 年代以前，环境中的乙基汞主要来自有机汞农药的使用，该类农药有氯化乙基汞（西力生）、磷酸乙基汞（新西力生、谷仁乐生），主要用于棉籽、稻谷浸种及防治稻瘟病。但我国于上世纪 70 年代后已禁止生产和使用各种类型的有机汞农药。现在乙基汞来自人工合成的硫柳汞在人体中的代谢为主，而硫柳汞长期以来一直被用作生物制品（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）。但这种用途的硫柳汞通过废水和废物的形式排放到环境的量很少，且毒性较低。

由表 1 可以看到，目前关于乙基汞的理化性质和毒性数据的相关研究较少，而与氯化乙基汞相关的研究较多，结果表明乙基汞较不稳定，环境中的乙基汞主要以氯化乙基汞的形式存在。《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（HJ 1268-2022）的样品保存的实验表明，在加稳定剂的条件下，氯化乙基汞只能稳定 3 d，而甲基汞则可稳定 8 d 以上，表明氯化乙基汞的稳定性也较差。

其他有机汞：除甲基汞和乙基汞外，苯基汞如醋酸苯汞（赛力散）、磺胺汞（富民龙）也曾用做农药，但该类农药于上世纪 70 年代也已禁止生产和使用。丙基汞和苯基汞在环境中的含量低且不稳定，文献资料中均缺乏对环境中丙基汞和苯基汞含量水平的报道。

2.2 甲基汞和乙基汞的主要危害

有机汞的危害性见表 2。甲基汞的毒性是无机汞的 10~100 倍。相对于其他有机汞，在环境和生物体中，甲基汞最为常见且毒性较强。甲基汞的脂溶性强，容易进入脑的血细胞膜，能够对人的神经系统造成严重损伤。环境中的甲基汞可以通过生物富集进入人体和生物体，在血液中的半衰期可以长达 120 d。甲基汞还能通过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。无论何种方式摄入甲基汞，均可引发口腔炎、急性肠胃炎；甲基汞引发的神经精神症状有神经衰弱综合症、精神障碍、瘫痪、震颤等；甲基汞中毒还可导致肾脏损害，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。

乙基汞被认为具有与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。最初有关硫柳汞作为疫苗防腐剂使用的安全性的担忧始于 20 世纪 90 年代末期，其依据是经过计算，婴儿计划免疫规程中所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，硫柳汞在人体中的代谢产物是乙基汞，与甲基汞容易在人体内富集不同，乙基汞可以通过肠道排出体外，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胁迫的婴儿、儿童或成人产生毒性。乙基汞在生物体内的半衰期较短，从成人血液中清除的半衰期为 7 d 至 10 d。因此，世界卫生组织仍支持继续使用硫柳汞作为灭活剂和疫苗防腐剂。

表 2 有机汞的危害性

化合物名称及 CAS No.	对人体危害
甲基汞 CAS No.: 22967-92-6	长期摄入被甲基汞污染的食品能够引起中毒。主要表现是神经系统损害症状，如运动失调、语言障碍、向心性视野缩小、听力障碍、感觉障碍及精神症状，严重者可致瘫痪、肢体变形、吞咽困难和肾脏损害，重者可致急性肾功能衰竭，甚至死亡。 急性毒性口服-大鼠 LD ₅₀ : 25 mg/kg。
氯化甲基汞 CAS No.: 115-09-3	主要侵犯神经系统。无论任何途径摄入，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，可导致肾脏损害。
氯化乙基汞 CAS No.: 107-27-7	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 14 d/孕 1 d~22 d），引起植入前死亡率升高，胚胎毒性和死胎。
二甲基汞 CAS No.: 593-74-8	是已知最危险的有机汞化合物，对胎儿的神经系统、智商和记忆等有危害，数微升即可致死。

化合物名称及 CAS No.	对人体危害
二乙基汞 CAS No.: 627-44-1	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 CAS No.: 100-56-1	吸入、摄入或经皮肤吸收后会中毒。吸入时, 神经系统最早受损; 误服时, 首先出现消化道症状。消化道症状有上腹灼痛、恶心、呕吐、食欲不振、腹泻、口腔炎、甚至便血。神经系统症状有神经衰弱综合征, 重者出现神经障碍、谵妄、昏迷。对肝、肾、心脏有损害。皮肤接触可引起接触性皮炎或毒性皮炎。急性毒性: LD ₅₀ : 60 mg/kg (大鼠经口)。
二苯基汞 CAS No.: 587-85-9	中毒后出现头晕、头疼、共济失调、精神障碍、昏迷、四肢无力、甚至瘫痪。口服出现消化道症状有腹痛、恶心、呕吐、腹泻。对肝、肾、心脏有损害, 可引起接触性皮炎或毒性皮炎。急性毒性: LD ₅₀ : 500 mg/kg (大鼠经口)。

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2020年9月1日施行的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》中对固体废物的定义为: 固体废物, 是指在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质。危险废物, 是指列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险性的固体废物。

危险废物是固体废物中危害较大的废物, 是生态环境管理部门的重要管理对象。我国先后制定了《危险化学品安全管理条例》、《废弃危险化学品污染环境防治办法》以及《国家危险废物名录》(2021年版)和《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-2007~GB 5085.6-2007, GB 5085.7-2019)等法规和标准, 对危险废物的管理和鉴别提出了一系列的管理措施。

我国已颁布有关固体废物鉴别规范类生态环境标准有3个, 分别是《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)、《固体废物鉴别标准 通则》(GB 34330-2017)、《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)。有关危险废物鉴别系列标准包含7个标准, 分别是《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》(GB 5085.1-2007)、《危险废物鉴别标准 急性毒性初筛》(GB 5085.2-2007)、《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)、《危险废物鉴别标准 易燃性鉴别》(GB 5085.4-2007)、《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》(GB 5085.5-2007)、《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)和《危险废物鉴别标准 通则》(GB 5085.7-2019)。

甲基汞和乙基汞是最重要的有机汞形态, 它在自然界中含量水平较其他有机汞高。由于甲基汞造成过严重的污染事件(日本水俣病), 因此受到全世界的广泛关注。联合国环境规划署(UNEP)于2001年对汞及其化合物进行了全球评估, 并于2010年~2013年间经过5次政府间谈判最后达成具有法律约束力的《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、汞的大气排放及其向土壤水体释放、废物及污染场地等领域。而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。

固体废物甲基汞和乙基汞的测定标准主要用于固体废物的鉴别和危险废物填埋,我国已制定的固体废物相关标准中涉及到甲基汞和乙基汞的有《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)和《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2019) 2 个标准。GB 5085.3-2007 规定了固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的浓度限值,用来判别固体废物是否属于危险废物。GB 18598-2019 通过测定危险废物浸出液中甲基汞和乙基汞的浓度,规定了危险废物允许填埋的控制限值。

除此之外,我国制订的涉及到甲基汞和乙基汞限制的标准还有 6 个水质国家标准、9 个地方污水排放标准和 1 个土壤污染风险管控标准,详见表 3。

表 3 相关生态标准中甲基汞和乙基汞的标准限值

标准名称	标准编号	限值标准
危险废物填埋污染控制标准	GB 18598-2019	不得检出*
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	GB 5085.3-2007	不得检出*
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	筛选值中第一类用地标准为 5.0 mg/kg, 第二类用地标准为 45 mg/kg。管制值中第一类用地标准为 10 mg/kg, 第二类用地标准为 120 mg/kg
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	1.0 ng/L (甲基汞)
生活饮用水卫生标准	GB 5749-2022	0.0001 mg/L (氯化乙基汞)
污水综合排放标准	GB 8978-1996	不得检出*
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918-2002	不得检出*
油墨工业水污染物排放标准	GB 25463-2010	不得检出*
化学合成类制药工业水污染物排放标准	GB 21904-2008	不得检出*
石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	不得检出*
水污染物综合排放标准(北京)	DB11/307-2013	不得检出*
污水综合排放标准(上海)	DB31/199-2018	不得检出*
水污染物排放限值(广东)	DB44/26-2001	不得检出*
化学工业水污染物排放标准(江苏)	DB32/939-2020	不得检出*
流域水污染物综合排放标准 第 5 部分: 半岛流域(山东地标)	DB37/3416.5-2018	不得检出*
流域水污染物综合排放标准 第 4 部分: 海河流域(山东地标)	DB37/3416.4-2018	不得检出*
流域水污染物综合排放标准 第 3 部分: 小清河流域(山东地标)	DB37/3416.3-2018	不得检出*
流域水污染物综合排放标准 第 1 部分: 南四湖东平湖流域(山东地标)	DB37/3416.1-2018	不得检出*
注: 标准 GB/T 14204 的检出限为甲基汞: 10 ng/L, 乙基汞: 20 ng/L, 不得检出是指使用 GB/T 14204 测定样品中的甲基汞和乙基汞应低于检出限。		

从上述的标准看,我国相关的生态环境质量标准中,只有《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB

15618-2018) 对其管控的甲基汞或乙基汞给出规定的限值, 其余相关国家标准和地方标准均规定不得检出。目前没有检索到国外颁布有关固体废物中甲基汞和乙基汞的控制标准, 而日本、荷兰和澳大利亚等国家在制定土壤环境标准在对总汞做出规定的同时, 添加了关于有机汞的限值。2007 年布鲁塞尔公约制定的汞废物管理的技术导则“Draft technical guidelines on the environmentally sound management of mercury wastes”将甲基汞纳入汞废物管理的要求中。

由于固体废物中的甲基汞和乙基汞浓度差别很大, 我国早期的气相色谱法测定固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞灵敏度低、重现性差。使用液相色谱原子荧光法测定甲基汞和乙基汞, 方法灵敏度高, 重现性好, 而且我国的原子荧光光谱仪技术在上处于领先水平。因此本标准的编制对固体废物的鉴别, 控制甲基汞和乙基汞的污染, 发挥我国的仪器优势、保护生态环境、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标准

3.1.1 国外相关分析方法标准

目前, 没有检索到国外发布有关固体废物中甲基汞和乙基汞的测定标准, 美国 EPA 和日本环境保护省等制定了针对土壤、水质或鱼类等介质中甲基汞和乙基汞的检测标准。

美国 EPA 颁布的有关甲基汞的测定标准方法有 EPA Method 3200 和 EPA Method 1630。

EPA Method 3200 (Mercury species fractionation and quantification by microwave assisted extraction, selective solvent extraction and/or solid phase extraction^[1]) 使用微波提取、超声提取, 巯基棉固相萃取分离各种形态汞, 样品中各种形态汞经分离后, 采用 HPLC-ICP-MS 等方法进行测定。前处理方法主要包括:

(1) 微波辅助提取: 称取 $1\text{ g} \pm 0.2\text{ g}$ 土壤和沉积物放入消解罐中, 加 10 ml 4 mol/L 的硝酸, 每个样品中加磁力搅拌棒混匀, 密封消解罐, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 微波消解 10 min (持续搅拌), 消解完成后, 冷却消解罐, 用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜过滤消解液, 该消解液在 $<6\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以保存 5 天 。微波辅助提取不会发生甲基汞转化为无机汞的现象。该方法除适合土壤和沉积物样品外, 还适合金枪鱼、原油中甲基汞的测定。该方法对标准油类物质和沉积物样品中甲基汞进行测定, 甲基汞的测定值与标准值相符合, 对金枪鱼标准物质进行测定时, 甲基汞的回收率为 80% 。

(2) 超声波提取: 超声波萃取时使用 2.0% 盐酸- 10% 乙醇做萃取液。称取 $1\text{ g} \pm 0.5\text{ g}$ 土壤和沉积物到离心管中, 加 2 ml 2.0% 盐酸- 10% 乙醇萃取液, 密封离心管, 旋涡 1 min , 离心 1 min , 测定上清液的 pH, 如 $\text{pH} > 3$, 滴加浓盐酸, 直到上清液 pH 达到 $1.5 \sim 3$, 旋涡 1 min , $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴超声 7 min , 然后离心 5 min , 收集上清液, 再重复萃取 1 次 , 再加 2.5 ml 试剂水旋涡 1 min , 离心 1 min , 合并萃取的上清液, 待测。使用该方法对二氧化硅基质的样品、土壤样品和 2 种 油类样品进行测定, 甲基汞和乙基汞的加标回收率均可达到 89% 以上;

(3) 巯基棉固相萃取: 固相萃取法主要用于可提取态汞的分离和浓缩, 使用巯基棉富集后, 用 8 ml 1 mol/L 盐酸和 1 mol/L 氯化钠进行洗脱, 使用该方法对 BCR 580 标准物质 (河口沉积物中甲基汞) 进行测定, 测定值与标准值相符合。

编制组参照该标准微波辅助提取方法进行实验, 发现样品在放入消解管时, 样品极易沾附到消解管

的管壁上，导致沾壁的样品消解不完全，使测定结果重现性较差。

EPA Method 1630 (Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry^[2]) 使用气相色谱-冷原子荧光光谱 (GC-CVAFS) 法测定水中的甲基汞，该方法将水样先在氮气流中 125 °C 蒸馏，然后用四乙基硼化钠衍生生成甲基乙基汞，最后用氮气吹扫，用石墨炭黑捕集管捕集，热脱附后用气相色谱分离冷原子荧光光谱 (GC-CVAFS) 测定，该方法灵敏度高，检出限低至 0.02 ng/L，且方法不易受干扰。

日本环境保护省于 2004 年 3 月颁布了《汞的分析手册》(Mercury Analysis manual)^[3] (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。该手册没有专门针对固体废物的分析方法，对土壤和沉积物中甲基汞的分析步骤如下：

取 0.2 g~0.5 g 样品到 50 ml 离心管中，加 10 ml 1 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液，在振荡器上振荡 20 min，再加 10 ml 1 mol/L 盐酸酸化，使用磁力搅拌器搅拌并以 100 ml/min 流速通氮气 5 min，通气完成后，加入 2 ml 20% 的盐酸羟胺和 2 ml 20% EDTA 并混匀，加 5 ml 0.01% 的双硫脲-甲苯振摇 3 min 萃取甲基汞，取甲苯相净化后用气相色谱-电子捕获检测器进行测定。该标准测定方法步骤复杂，也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 国内相关分析方法标准

我国目前还没有颁布有关固体废物中甲基汞和乙基汞测定的标准方法。已发布的有关甲基汞和乙基汞测定的标准方法有 9 个，涉及水质、海水、土壤和生物体等介质，详见表 4。

表 4 国内已颁布的甲基汞和乙基汞分析方法标准

序号	标准名称与标准号	取样体积	方法检出限	适用范围
1	《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
2	《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
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)	45 ml	0.02 ng/L	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中甲基汞和乙基汞的测定
4	《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》 (HJ 1268-2022)	1 L	甲基汞为 0.08 ng/L; 乙基汞为 0.1 ng/L。	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水
5	《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》 (HJ 1269-2022)	0.5 g	甲基汞和乙基汞均为 0.2 μg/kg	土壤、沉积物
6	《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	直接进样	甲基汞 0.05 μg/L 乙基汞 0.1 μg/L	地表水、生活饮用水、生活污水、工业废水、藻类、鱼体中甲基汞、

	质谱法（HPLC-ICP-MS）测定》 （DB35/T 895-2009）			乙基汞和无机汞
7	《水质 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光联用法》 （DB61/T562-2013）	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
8	《废水 烷基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（DB2/T2205-2014）	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
9	《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》（GB 5009.17-2021）	0.5~2 g	甲基汞 0.008 mg/kg	食品

在上述 9 个标准中，只有《环境甲基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 17132-1997）的使用范围较广，适用于沉积物、鱼体及人发中甲基汞的测定，该方法采用 2 mol/L 的盐酸进行提取。《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》（GB 5009.17-2021）适用于食品中有机汞，该标准使用盐酸浸提的方法，取 0.5 g~2.0 g 样品置于塑料离心管中，加入 10 ml 5 mol/L 盐酸溶液，在室温下超声水浴提取 1 h，取 2.0 ml 上清液，加氢氧化钠溶液使溶液 pH 为 2~7，加入 L-半胱氨酸溶液，最后用水定容至刻度，待测。

新颁布的标准包括《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》（HJ 1269-2022）和《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（HJ 1268-2022）。

《土壤和沉积物 甲基汞和乙基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（HJ 1269-2022）的测定步骤为：准确称取 0.5 g 制备的样品（精确到 0.1 mg），放入 50 ml 离心管中，加入 15.0 ml 25% 氢氧化钾-甲醇溶液，将样品倾斜置于恒温振荡器中，以 150 r/min~170 r/min 的频率加热振荡提取 3 h，加热温度为 60 ℃。振荡提取完成后，取出样品冷却至室温，向样品中加入 15.0 ml 实验用水并混匀。将样品放入离心机于 4000 r/min 离心 2.0 min，将上清液全部转移至新管中，尽快测定。如不能立即测定，可于 4 ℃ 以下避光、密闭保存，3 d 内完成测定。《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（HJ 1268-2022）的操作步骤为：取 1 L 样品，加入 30 g 氯化钠，用 40 ml 二氯甲烷萃取，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 25 ml 二氯甲烷重复萃取 2 次，将 3 次有机相合并于锥形瓶中。将有机相转移至 125 ml 分液漏斗中，用 3 ml 反萃取液萃取，振摇 5 min，静置 10 min，待两相分层后弃去有机相，水相经滤膜过滤后，6 h 内完成分析。

目前国内外测定甲基汞和乙基汞的仪器方法主要有气相色谱法、液相色谱-原子荧光法（LC-AFS）、液相色谱-等离子体质谱法（HPLC-ICP-MS）和吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光法（P&T/GC-CVAFS）4 个方法。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等问题。P&T/GC-CVAFS 方法是专用于测定甲基汞和乙基汞的方法，测定的灵敏度高，但不适合复杂基体的测定。LC-AFS、HPLC-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。液相色谱联用技术接口简单，应用范围广，可以串联多种检测器，室温下即可实现汞形态分离，避免因高温带来的有机汞分解问题，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 具有检出限低、线性范围宽，干扰相对少的优点，在元素的形态分析中已有不少应用。但 HPLC-ICP-MS 仪器价格昂贵，运行成本较高，不易普及。相比之下，LC-AFS 具有价格便宜，运行成本低，操作简单等优势，更重要的是，LC-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。

3.2 固体废物样品前处理方法研究进展

3.2.1 固体废物全量分析样品的前处理方法研究

目前国内外均未发布有关固体废物毒性物质中甲基汞和乙基汞含量测定的标准方法,并且也尚未见到国内外发表有关于固体废物中甲基汞和乙基汞测定方法的研究文献,已发表的文献主要涉及水产品、土壤和沉积物等样品分析方法的研究。土壤和沉积物等固体样品中甲基汞和乙基汞的提取体系可分为酸浸提和碱消化提取两类,提取方法主要有超声波提取、微波辅助提取和振荡提取,此外还有超临界流体萃取法和固相微萃取法等技术。但这些技术没有被任何标准所采用,只是在研究文献中有所涉及。

(1) 酸浸提法

酸浸提法是使用酸从样品中提取甲基汞和乙基汞,主要使用硝酸或盐酸提取体系。Hempel^[4]等人比较了不同的酸从土壤中提取各种有机汞的效率。研究表明,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提取出来,碘化钾-抗坏血酸虽可有效浸提土壤中的甲基汞,但对于乙基汞的提取效率相对较低,只有 32%。不同酸对土壤中有机汞化合物的浸提效率见表 5。

表 5 不同酸对土壤中不同有机汞化合物的浸提效率

浸提剂	甲基汞 (%)	乙基汞 (%)	苯基汞 (%)
盐酸	80	86	0
碘化钾抗坏血酸	78	32	33
草酸	0	0	4
乙酸	83	60	50
半胱氨酸	36	0	0

除硝酸和盐酸提取体系外,史建波^[5]等向样品中加入 KBr/CuSO₄ 并振荡过夜,然后加入二氯甲烷萃取,萃取完成后取二氯甲烷相加入 1 ml Na₂S₂O₃ 溶液反萃取,最后再经二氯甲烷萃取净化,用 GC-AFS 测定,使用该方法测定沉积物样品中甲基汞的加标回收率为 70%,乙基汞为 77%;顾昱晓^[6]等将土壤样品经 KBr/CuSO₄ 溶液提取后,使用二氯甲烷/水萃取与反萃取,在线吹扫捕集进行富集,沉积物标准参考物质(ERM-CC 580)甲基汞的回收率为 104%±15%,3 种实际土壤样品甲基汞的加标回收率为 87%~111%。

(2) 碱消化提取

碱消化提取法是使用 KOH/甲醇溶液,从样品中提取待测物的方法。颜雪^[7]等使用 KOH/甲醇提取液,用微波消解仪进行提取,提取液经二氯甲烷萃取,Na₂S₂O₃ 溶液反萃取,HPLC 测定,该方法测定甲基汞的检出限为 10 ng/g。

有关固体介质中汞形态分析的提取体系、提取方法和目标化合物的回收率等详见表 6。由表 6 可见,汇总的 20 篇文献中有 17 篇文献使用酸性提取液,3 篇文献使用碱性提取液。使用酸性提取液的文献中有 5 篇文献使用硝酸,8 篇文献使用盐酸,3 篇文献使用酸性溴化钾-硫酸铜体系。使用碱性提取液的文献均使用氢氧化钾-乙醇提取体系。

表 6 固态物质中有机汞分析方法汇总

序号	提取介质	提取液	提取方法和分析方法	目标化合物的回收率	文献来源
1	鱼、虾、海螺	0.1 g 样品, 加 10 ml 30%硝酸	60 °C 振荡器; P&T-GC-CVAFS	甲基汞 80.5%~103%, 乙基汞 84.2%~104%	文献[8]
2	人发、鱼、牛肝	0.1 g 样品, 2 ml 6 M 盐酸	超声波; ICP-MS	人发 0.167 mg/kg±0.016 mg/kg (0.18 mg/kg) 鱼 4.344 mg/kg±0.103 mg/kg (4.47 mg/kg±0.32 mg/kg)	文献[9]
3	头发、鱼	0.2 g~0.5 g 样品, 6 ml 5 M 盐酸	超声波; HPLC-ICP-MS	鱼 0.276±0.005 µg/g	文献[10]
4	鱼	5 g 样品, 10 ml (1+1) 硝酸	超声波; LC-AFS	甲基汞 72.3%~85.2%; 乙基汞 72.4%~86.6%; 苯基汞 71.3%±87.2%	文献[11]
5	鱼、虾、贝	1 g~2 g 样品, 10 ml 5 M 盐酸	超声波 (30 min) LC-AFS	甲基汞 NIST 1566b: 13.0 µg/kg±0.6 µg/kg (13.2 µg/kg±0.7 µg/kg); BCR 464: 5430 µg/kg±106 µg/kg(5500 µg/kg±1700 µg/kg); GBW 10029: 832 µg/kg±18 µg/kg (840 µg/kg±30 µg/kg)	文献[12]
6	鱼、扇贝	25%氢氧化钾/甲醇	室温振荡 10 h; LC-AFS	甲基汞 96%±5%	文献[13]
7	鱼肉	0.2 g (湿重 1 g), 5 ml 提取液 (10%盐酸-1%硫脲-0.15%氯化钾)	振荡萃取; LC-AFS	甲基汞: GBW10029: 827.5 µg/kg~848.2 µg/kg (840 µg/kg±30 µg/kg)	文献[14]
8	生物样品和沉积物	生物样品 0.5 g 或沉积物 2 g, 5 ml 水和 4 ml 酸性 (硫酸) KBr -1 ml 硫酸铜	振荡 24 h 二氯甲烷萃取; GC-CVAFS	沉积物: 甲基汞回收率 70%, 乙基汞 77%	文献[5]
9	沉积物	10 g 风干样品, 加入 20 ml 4 M 盐酸搅拌 10 min	搅拌 10 min, 苯萃取; GC-ECD	沉积物: 甲基汞回收率 81%~92%	文献[15]
10	河流底泥	200~300 mg 样品, 加入 3 ml 1.2M HNO ₃	超声波 (30 min); HPLC-ICP-MS	甲基汞 78.0%~92.8%	文献[16]
11	河流沉积物	10.0 g 样品 (湿样), 加入 20 ml (1+1) 盐酸	振荡萃取; GC-ECD	甲基汞 61.0%~89.6% 乙基汞: 61.5%~71.3%	文献[17]
12	土壤、沉积物、油类	1 g 样品, 加入 2.5 ml 2%盐酸和 10% 乙醇	超声波 (5 min); HPLC-ICP-MS	甲基汞、乙基汞: 89%	文献[1]
		1 g 样品, 加入 10 ml 4M 硝酸	微波提取; HPLC-ICP-MS	甲基汞、乙基汞: ERM-CE 464: 80%;	
13	土壤、沉	2 g 样品, 5 ml 水,	振荡过夜;	甲基汞 85%±3%, 乙基汞 81%±6%	文献[18]

序号	提取介质	提取液	提取方法和分析方法	目标化合物的回收率	文献来源
	积物	3 ml 酸性 KBr (硫酸) -1 ml 硫酸铜	HPLC-ICP-MS	IAER-405: 5.63 ng/g ± 0.125 ng/g (5.49 ng/g ± 0.549 ng/g)	
14	土壤、沉积物	5.0 g 样品, 20ml 20%硝酸	超声波 (1 h); LC-AFS	甲基汞 90.0%~108%; 乙基汞 92.3%~107%	文献[19]
15	土壤	0.25 g 样品, 加入 5 ml KBr 和 1 ml CuSO ₄	混匀后静置 1 h 后二氯甲烷萃取; LC-AFS	甲基汞: ERM-CC580: 78.4 μg/kg ± 11.8 μg/kg (75.7 μg/kg ± 3.7 μg/kg); 实际样品加标: 87%~111%	文献[20]
16	沉积物	0.5 g 样品, 加 5 ml 提取液 (10%HCl-1%硫脲-0.15%KCl)	超声波 (1 h); P&T-GC-CVAFS	甲基汞 76.9%; 乙基汞 62.8%	文献[21]
17	植物、土壤、沉积物	25~250 mg 样品, 加入 2 ml 25% KOH 的甲醇溶液	消解 (60 °C 4 h); P&T-GC-CVAFS	测定甲基汞	BROOKS 公司推荐
18	沉积物	0.2 g 样品, 加入 3 ml 2-巯基乙醇,	微波萃取 (80 °C); LC-AFS	甲基汞: ERM-CC 580: 70.4 μg/kg ± 1.4 μg/kg (75.5 μg/kg ± 3.7 μg/kg) IAEA-405: 5.73 μg/kg ± 0.28 μg/kg (5.90 μg/kg ± 0.57 μg/kg)	文献[22]
19	土壤	1.0 g 样品, 5 ml 25% 氢氧化钾/甲醇	微波提取; HPLC	甲基汞 95%~101%	文献[23]
20	鱼肉	25%四甲基氢氧化铵	微波提取; HPLC-ICP-MS	甲基汞 95.2%~102% 乙基汞 96.6%~103%	文献[24]
25	土壤和沉积物	硝酸和硫酸铜提取	离心半小时; P&T-GC-CVAFS	甲基汞 97.8%	文献[25]

从表 6 可见, 硝酸提取体系一般是使用硝酸或硝酸-硫酸铜, 而盐酸提取体系除使用盐酸外, 还有盐酸-硫脲-氯化钾、盐酸-乙醇、盐酸-氯化钠等体系。提取方法主要有振荡提取法、超声波提取法、微波提取法和搅拌提取法。

相关研究表明, 使用硝酸提取体系提取鱼等水产品中甲基汞的回收率为 72.3%~103%, 提取土壤和沉积物中甲基汞的回收率为 90.0%~108%; 乙基汞 92.3%~107%。使用硝酸-硫酸铜提取土壤和沉积物中甲基汞的回收率为 97.8%, 相对标准偏差为 10.2%。

环境和食品中甲基汞的测定 (GB/T 17132-1997 和 GB 5009.17-2021) 两项标准均使用盐酸做为提取体系。有研究表明^[9,10]使用盐酸提取体系测定人发和鱼类甲基汞的标准样品, 其测定结果均能落在标准要求的范围内。张丽华等^[17]使用盐酸体系提取土壤和沉积物中甲基汞的回收率为 61.5%~89.6%, 乙基汞的回收率为 61.5%~71.3%。文献^[18]使用酸性溴化钾-硫酸铜提取体系, 该方法使用振荡方式提取, 土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的回收率分别为 85%±3%和 81%±6%。

使用氢氧化钾-乙醇提取体系, 提取鱼、贝中甲基汞的回收率为 95.2%~102%, 乙基汞的回收率为 96.6%~103%^[24], 土壤甲基汞的回收率为 95%~101%^[23]。

3.2.2 固体废物浸出液分析方法研究

国内没有完全针对固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞测定的研究,有关液相色谱及其联用技术测定水质甲基汞和乙基汞的研究见表7。

表7 液相色谱及其联用技术测定甲基汞和乙基汞的相关研究

序号	前处理方法	测定方法	性能指标	文献来源
1	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。	文献[26]
2	0.22 μm 醋酸纤维滤膜过滤, 直接进样	HPLC-ICP/MS	色谱柱为 C ₁₈ 反相柱。甲基汞和乙基汞的检出限分别为 0.05 μg/L 和 0.10 μg/L。	文献[27]
3	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 μg/L~25.0 μg/L; 检出限分别为: 0.03 μg/L 和 0.07 μg/L。	文献[28]
4	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。	文献[29]
5	二氯甲烷萃取, 1%半胱氨酸 +0.8%乙酸铵反萃取	LC-AFS	甲基汞、乙基汞、苯基汞的线性范围: 0.50 μg/L~50.0 μg/L, 检出限为 0.4×10 ⁻⁶ mg/L~0.6×10 ⁻⁶ mg/L。	文献[30]
6	Cleanert SH-SPE 型固相萃取柱萃取	LC-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。	文献[31]
7	二氯甲烷萃取, 半胱氨酸-乙酸铵反萃取	LC-AFS	取样量为 1 L 时, 方法检出限为 0.1 ng/L。	文献[32]
8	二氯甲烷萃取, 半胱氨酸+乙酸铵反萃取	LC-AFS	线性范围: 甲基汞和乙基汞乙基汞 1 μg/L~50 μg/L; 检出限为分别为 0.4 ng/L 和 0.7 ng/L。	文献[33]
9	二氯甲烷萃取, L-半胱氨酸反萃取	LC-AFS	甲基汞检出限为 5.0 ng/L。	文献[34]
10	二氯甲烷萃取, L-半胱氨酸反萃取	LC-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。	文献[35]

从表7可见,液相色谱-原子荧光法测定水质甲基汞和乙基汞的前处理方法基本为3种,分别是滤膜过滤后直接测定法、固相萃取法和二氯甲烷液液萃取法。使用滤膜过滤后直接测定甲基汞和乙基汞,由于没有前处理步骤,方法简单,但干扰较多,且方法的灵敏度较差。使用固相萃取法,由于悬浮物容易堵塞萃取柱,因此在富集之前,需要进行样品的过滤,而甲基汞和乙基汞非常容易吸附在颗粒物上,导致结果偏低。使用二氯甲烷液液萃取法受悬浮物干扰较少,适合各类水质的测定,新颁布的《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》(HJ 1268-2022)也是采用该方法,但该方法使用有机溶剂,经过萃取反萃取,因此方法操作步骤较多,但抗干扰能力强,回收率较好。

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法萃取固体废物提取液和固体废物浸出液中的甲基汞和乙基汞,并用液相色谱-原子荧光联用仪测定,与生态环境部颁布的《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》(HJ 1268-2022)基本相同。由于尚未见国内外有类似固体废物毒性物质含量甲基汞的测定方

法，本标准参考国内文献及编制组的研究成果，使用硝酸-硫酸铜做提取液、二氯甲烷萃取以及 L-半胱氨酸-乙酸铵反萃取，液相色谱-原子荧光联用仪测定固体废物毒性物质含量中甲基汞的含量，在此基础上进行条件优化，建立了灵敏度高、方法稳定性好，适合固体废物中甲基汞和乙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

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中列出甲基汞和乙基汞的限值为不得检出，引用的监测标准是 GB/T 14204-1993，该标准中甲基汞的检出限为 10 ng/L，乙基汞的检出限为 20 ng/L，因此本标准测定固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的检出限设定为低于 1.0 ng/L。

目前我国制定的《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)中没有甲基汞和乙基汞的限值要求，国外也没有相关的标准规定。《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)规定了 4 个甲基汞的限值，分别为筛选值中第一类用地标准为 5.0 mg/kg，第二类用地标准为 45 mg/kg，管制值中第一类用地标准为 10 mg/kg，第二类用地标准为 120 mg/kg，参考上述标准中甲基汞的限值为 120 mg/kg，本标准设定甲基汞的检出限应低于 12 mg/kg。

(2) 方法具有一定普遍适用性，所用试剂均为常用试剂，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 标准制订的技术路线

(1) 前处理方法的确定

固体废物的测定包含毒性物质含量和浸出液两部分，故本标准的前处理方法分为毒性物质含量的前处理方法和浸出液的前处理方法。由于本标准编制组已完成《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》的编制，对水质前处理方法进行了全面研究，本标准只对使用二氯甲烷萃取固体废物浸出液进行方法适用性的研究。本标准重点进行固体废物毒性物质含量的前处理方法的研究，比较了碱提取和酸提取(包括硝酸和盐酸)两种提取方法，通过对比提取方法，筛选出简单、实用、方法稳定、抗干扰能力和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、原子荧光测定甲基汞和乙基汞的仪器条件，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，开展方法检出限、线性范围、精密度和正确度研究，以及各类不同类型固体废物的适用性研究，并进行 7 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。

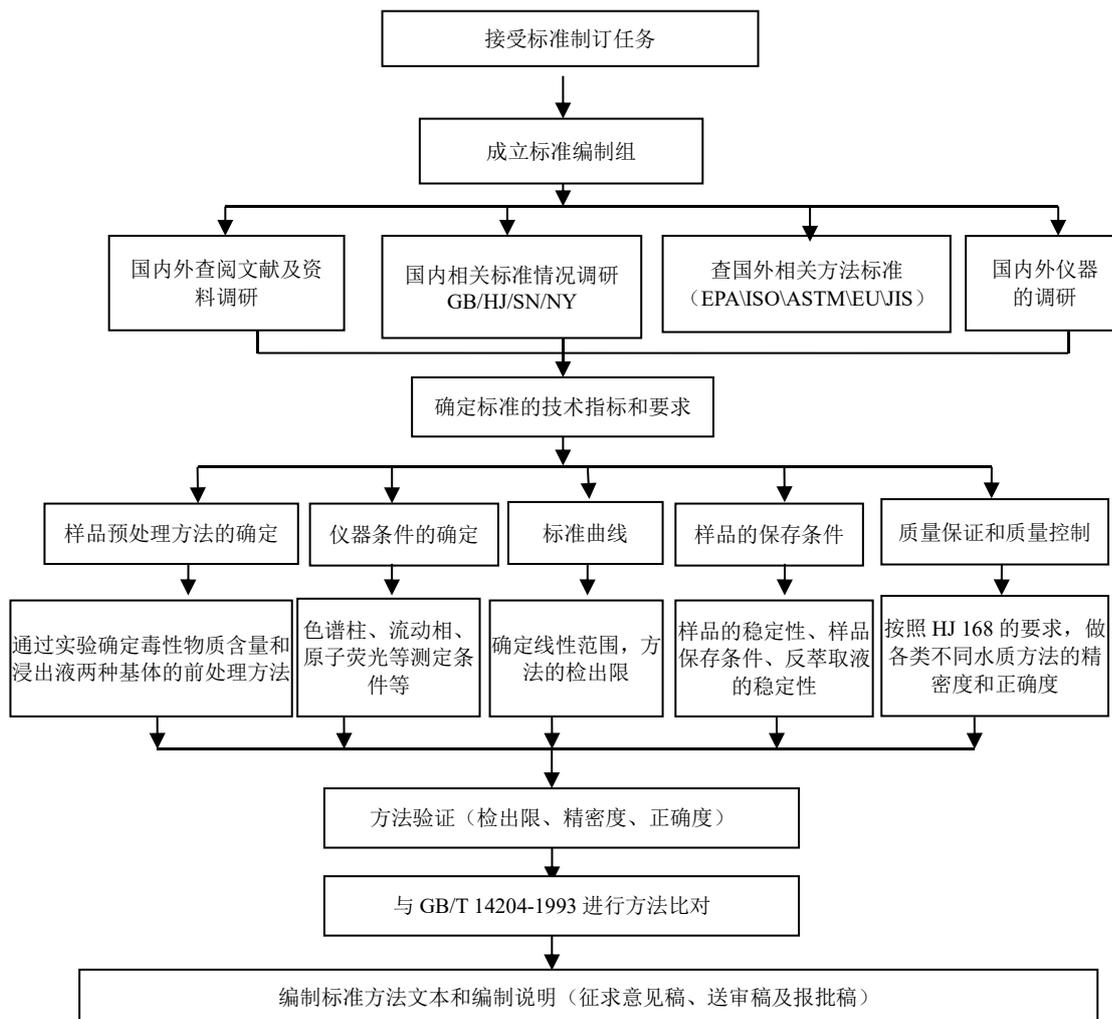


图 1 标准制订的技术路线图

4.2.2 前景分析

危险废物的鉴别工作是落实《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，提高固体废物精细化管理的重要环节，甲基汞和乙基汞作为一种毒性很大的污染物，已列入相关的危险废物控制标准中，固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的测定是固体废物危险性鉴别的重要因子，因此建立液相色谱-原子荧光光谱法测定甲基汞和乙基汞具有广泛的应用前景。

目前，我国大部分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和砷，原子荧光光谱法是我国仅有的几种具有世界领先水平的国产分析仪器。我国生产液相色谱-原子荧光联用仪的公司主要有北京海光仪器有限公司、北京普析通用仪器有限责任公司、北京吉天仪器有限公司、北京宝德仪器有限公司、北京瑞利分析仪器（集团）有限责任公司等。液相色谱-原子荧光光谱法具有接口简单、通用性强、灵敏度高强等优点，成为汞形态分析的首选技术。我国已颁布 LC-AFS 方法测定有机汞的标准有《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（HJ 1268-2022）、《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》（GB 5009.17-2021）、《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（LC-AFS）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)，表明 LC-AFS 方法具有广泛的应用基础。

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

在已颁布的固体废物鉴别标准中只有《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)和《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2019)列出了浸出液中甲基汞和乙基汞的标准限值。为使本标准与相应标准相衔接，本标准测定浸出液中的一甲基汞和一乙基汞，简称为甲基汞和乙基汞。

目前尚无颁布有关有机汞的固体废物毒性物质含量鉴别标准，在《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)中规定了甲基汞的限值。鉴于本标准测定乙基汞的回收率低，且数据重现性差，所以在固体废物毒性物质含量部分只测定甲基汞，详见 5.9.9。

根据方法研究成果及现有污染物排放标准的要求，确定方法适用于固体废物浸出毒性中甲基汞和乙基汞的测定及毒性物质含量中甲基汞的测定。

5.1.2 方法标准拟达到的特性指标要求

在 GB 5085.3-2007 和 GB 18598-2019 中均限定甲基汞和乙基汞不得检出，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，本方法标准拟达到方法检出限要求为甲基汞和乙基汞均 ≤ 1 ng/L。

由于目前没有环境标准对固体废物毒性物质含量中甲基汞做出规定，因此本方法参考了《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)管制值中第二类用地标准为 120 mg/kg，土壤中甲基汞的含量超出管制值后，需要进行修复，修复之前常常需要进行危废鉴别，因此本标准参考第二类管制值 120 mg/kg，本标准的检出限应低于 12 mg/kg。

参照《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)、《固定污染源监测 质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007)以及《土壤监测技术规范》(HJ/T 166-2004)对有机污染物的精密度和正确度的要求，本标准中甲基汞和乙基汞的加标回收率至少应在 60%~130%之间；测定结果相对标准偏差 $\leq 40\%$ 。

5.2 方法原理

固体废物提取液和固体废物浸出液中的甲基汞和乙基汞经二氯甲烷萃取，用 L-半胱氨酸-乙酸铵反萃取，反萃取液中的甲基汞和乙基汞与 L-半胱氨酸的络合物经液相色谱分离，再经紫外线照射，两种络合物被氧化剂氧化，将有机态的汞转化为二价汞离子，二价汞离子被还原剂还原为汞原子，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 试剂和材料

5.3.1 甲基汞和乙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的氯化甲基汞和氯化乙基汞固体来配制，这 2 种化合物均

难溶于水，但可以溶于甲醇、丙酮、乙腈等有机溶液。目前国内生产的甲基汞和乙基汞的标准贮备液包括甲醇和甲苯做为溶剂的两类标准溶液，甲苯为溶剂的标准溶液用于 GC-ECD 测定甲基汞和乙基汞，本标准使用以甲醇作溶剂的标准溶液。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，鉴于目前可以方便地得到有证标准溶液，所以推荐直接购买市售有证标准溶液。对于标准中间液和标准使用液，参考 EPA Method 1630 和 HJ 977-2018 两个方法，使用含 0.5% 乙酸和 0.2% 盐酸的实验用水配制。EPA Method 1630 方法规定浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞标准溶液，以 0.5% 的醋酸和 0.2% 的盐酸为介质，在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏和避光保存时，在含氟聚合物瓶中可保存 1 年以上。《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光法》（HJ 977-2018）编制组使用 0.5% 的醋酸和 0.2% 的盐酸为溶剂配制 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1 $\mu\text{g/L}$ 两种浓度的甲基汞和乙基汞标液（均在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏避光保存），测试结果如图 2 所示，结果表明两种浓度甲基汞和乙基汞的标准溶液在 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保存期均为 8 个月。

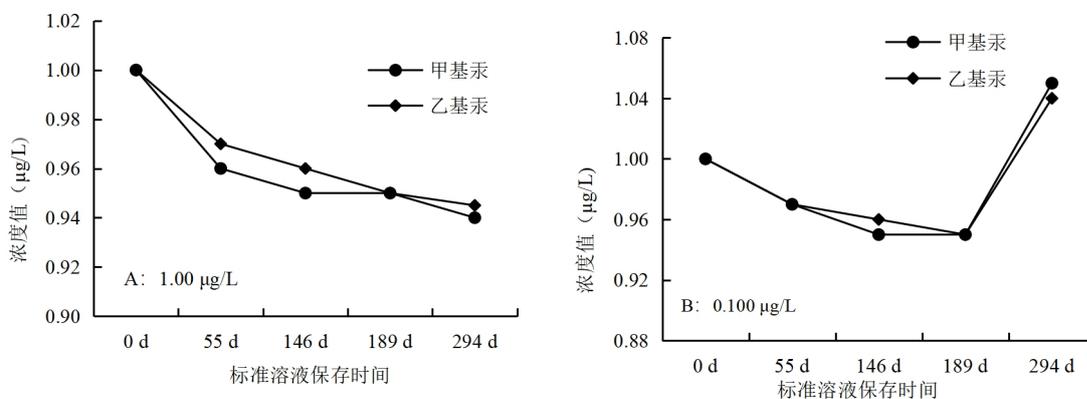


图 2 标准溶液的稳定性（引自 HJ 977-2018）

所以，本标准规定的甲基汞和乙基汞的配制方法、保存条件和保存时间与 HJ 977-2018 和 HJ 1268-2022 相同。

5.3.2 其他试剂

由于乙酸铵、L-半胱氨酸、硼氢化钾和过硫酸钾溶液不稳定，所以使用这些试剂配制的还原剂、氧化剂、反萃取液和流动相需要临用现配。由于甲基汞和乙基汞在 L-半胱氨酸配制的反萃取液中稳定性比 L-半胱氨酸好，因此配制反萃取液和流动相时，均使用 L-半胱氨酸，详见 5.8.2.6。

5.4 仪器和设备

5.4.1 液相色谱-原子荧光联用仪

液相色谱-原子荧光联用仪的结构见图 3。由图 3 可知，仪器主要由液相色谱、蠕动泵、紫外消解装置、气液分离器、原子荧光光谱仪和数据处理 6 个部分组成，但不同厂家仪器稍有差异。

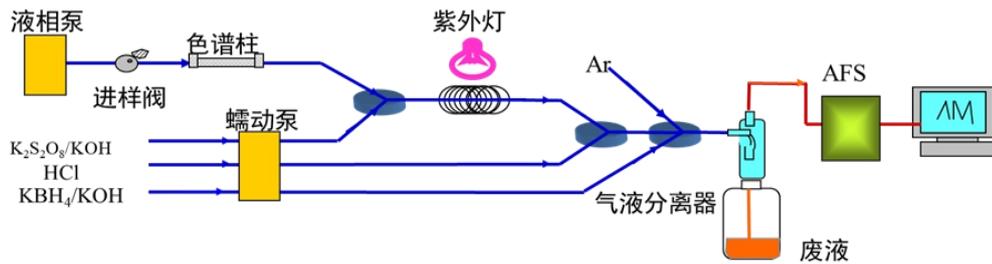


图3 液相色谱-原子荧光联用仪结构示意图

5.4.2 液相色谱柱

由于最常用的 C₁₈ 液相色谱柱能完全分离二价汞离子、甲基汞和乙基汞，因此本标准采用最常用的填料粒径为 5 μm、柱长 15 cm、内径 4.6 mm 的 C₁₈ 反相色谱柱或其它等效色谱柱。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集和制样

《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20-1998）规定了工业固体废物采样和制样的相关技术要求，《危险废物鉴别技术规范》（HJ 298-2019）进一步规定了危险废物鉴别过程中样品采集对象、份样数、份样量、采样时间和频次、不同采样对象的采样方法，因此，固体废物应按照 HJ/T 20 和 HJ 298 的规定进行工业固体废物和危险废物样品的采集和制备。由于固体废物的种类很多，不同类型固体废物的样品制备差异较大，HJ/T 20 规定固体废物制样的方案设计、制样的技术，分别对固体废物、半固体废物和液体废物的制样做了详细的规定。所以本标准将这两个标准作为规范性引用文件，用于样品的采集、制样和样品的保存。

固体废物样品水分的测定按照《固体废物 水分和干物质含量的测定 重量法》（HJ 1222-2021）执行。

5.5.2 样品的保存

5.5.2.1 固体废物毒性物质含量样品保存条件及时间

编制组使用污水处理厂的物化污泥、农田土壤（棕壤土）和黄海沉积物三种加标样品进行毒性物质含量的样品保存时间的实验。其中物化污泥为新鲜样品，土壤和沉积物为风干样品。3 种样品分别在冷冻和冷藏两种条件下存放，以研究甲基汞的保存时间。具体步骤为：分别取 5 g 物化污泥、农田土壤（棕壤土）和黄海海洋沉积物各若干份，向每份样品加入 10 ng 甲基汞标准，即样品加标 2.00 μg/kg 作为制备的实际样品。将准备好的样品分别在冷藏条件和冷冻条件下保存，定期取出样品进行提取和测定。由于本标准测定毒性物质含量样品中乙基汞的回收率和重现性很差，因此只对甲基汞的实验数据进行了汇总，测定结果见表 8。

表 8 样品中甲基汞在冷冻和冷藏条件下的回收率(单位：%)

测定日期	保存天数	物化污泥		农田土壤		海洋沉积物	
		冷藏	冷冻	冷藏	冷冻	冷藏	冷冻

测定日期	保存天数	物化污泥		农田土壤		海洋沉积物	
		冷藏	冷冻	冷藏	冷冻	冷藏	冷冻
2021.9.9	加标后测定	94.1		105		95.9	
2021.9.14	5	84.1	80.7	82.2	95.0	81.6	85.3
2021.9.19	10	87.8	81.3	73.2	98.0	88.1	88.3
2021.9.24	15	86.4	91.4	84.1	91.8	73.5	94.8
2021.9.29	20	119	81.9	70.6	84.0	76.7	93.6
2021.10.4	25	133	91.2	61.5	78.2	38.2	85.5
2021.10.8	30	73.2	84.4	83.4	88.2	41.5	79.5
2021.10.13	35	112	84.6	65.6	75.5	38.4	81.3
2021.10.23	45	94.1	89.3	50.4	53.66	38	82.2
2021.11.11	60	115	89.5	65.7	68.8	19.2	73.4

由表 8 可见，在冷藏和冷冻条件下，物化污泥中的甲基汞均能保存 50 d 以上；农田土壤在冷藏条件下可以保存 15 d，在冷冻条件下可以保存 29 d；海洋沉积物冷藏可以保存 20 d，冷冻可以保存 45 d。

为进一步确定样品的保存时间，编制组查阅了相关标准对测定甲基汞和乙基汞的样品保存时间。《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》（HJ 1269-2022）要求样品采集后，4 °C 冷藏条件下 5 d 之内运送到实验室，若不能及时预处理，应于-15 °C 以下冷冻保存，最长不超过 15 d。

欧洲河口沉积物甲基汞标准样品（ERM-CC 580）证书上推荐甲基汞标准样品在 4 °C 避光保存，保存期为 1 年。我国湖底沉积物中甲基汞及无机元素标准物质 GBW 08308 的证书上要求样品采用棕色玻璃瓶包装，置于 4 °C 冰箱保存，标准物质自定值日期起，有效期 24 个月。

综合实验结果以及标准样品的保存条件和保存时间，结合 5.5.3.2 中相关标准对做浸出液样品保存时间的要求，统一规定固体废物样品在 4 °C 下冷藏，保存时间 14 d，冷冻保存，保存时间 30 d。

5.5.2.2 固体废物浸出液试样保存时间

(1) 对于固体废物浸出液试样，从样品采集到浸出的保存时间规定如下：

现已颁布的固体废物浸出毒性的浸出方法有 4 个，分别是《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300-2007）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299-2007）、《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》（HJ 557-2010）和《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》（GB 5086.1-1997），在 HJ/T 300 和 HJ/T 299 中规定样品从采集到浸出的最大保存时间见表 9。

表 9 样品浸出实验的最大保存时间

物质类型	从野外采集到浸出 (d)	从浸出到预处理 (d)	从预处理到定量分析 (d)	总试验周期 (d)
挥发性物质	14	—	14	28
半挥发性物质	14	7	40	61
汞	28	—	28	56
汞以外的金属	180	—	180	360

由于固体废物样品的多样性及复杂性，并结合 5.5.3.1 毒性物质含量样品保存时间，确定测定甲基汞和乙基汞的固体废物从采样到浸出，要求的时间不能超过 14 d。

综上所述，在标准文本样品的采集与保存中，规定样品置于洁净的样品瓶中，并用干净的聚乙烯袋密封样品瓶，冷藏保存及运输。样品到达实验室后，应尽快分析。如不能及时分析，样品应于 4 °C 下冷藏，保存时间不超过 14 d，或冷冻保存，保存时间不超过 30 d。

(2) 浸出完成后浸出液试样的保存时间

编制组对污水处理厂的物化污泥和生化污泥两种样品进行浸出，制备后的样品用浓盐酸调 pH 为 1~2，每升样品加 2 ml 饱和硫酸铜溶液，并加入甲基汞和乙基汞混合标准溶液，使水样中甲基汞和乙基汞的浓度为 120 ng/L，4 °C 冷藏保存，于第 0、2、3、4、6、8、11 和 14 d 各取 100 ml 样品萃取测定，结果见图 4。

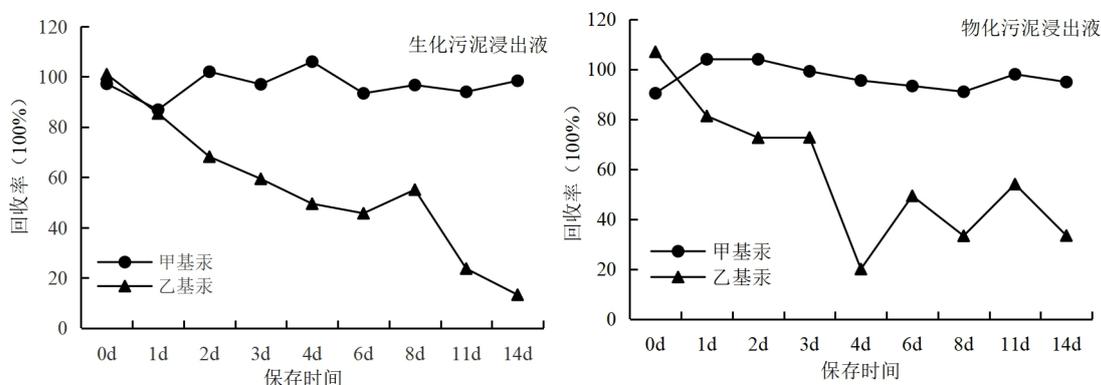


图 4 浸出液试样中甲基汞和乙基汞的保存时间

结果表明，生化污泥和物化污泥样品浸出完成并保存 2 d，乙基汞在生化污泥的浸出液回收率为 68.2%，物化污泥为 72.6%。3 d 后，乙基汞在生化污泥浸出液的回收率为 59.4%，物化污泥为 72.7%。而甲基汞在两种污泥的浸出液保存 14 d 时，回收率均在 90% 以上。《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) 编制组采集了江水、污水和废水 3 种不同类型的水样各 1 L 于 3 个硼硅玻璃瓶中，并加入 4 ml 浓盐酸和 2 ml 饱和硫酸铜，分别加入甲基汞和乙基汞标准溶液使水样中的加标浓度为 0.4 ng/L，摇匀后冷藏避光保存。3 种水样分别于采样后（不含采样当天）第 1 d，第 2 d，第 3 d，第 5 d 和第 8 d 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 d 内保持稳定。而江水和废水中的乙基汞在第 3 d 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 18%），废水浓度由 0.32 ng/L 下降至 0.24 ng/L（损失 25%）；第 5 d 江水损失 30%，废水 32%；第 8 d 江水损失 53%，废水损失 81%。最后规定样品采集到 1 L 具螺口旋盖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 值应在 1~2，置于 4 °C 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 内完成萃取及分析。如果只测定甲基汞，可在 8 d 内完成萃取。

与《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) 相比，本标准做的浸出液保存时间，乙基汞的保存时间为 2 d 的回收率与 HJ 977-2018 第 3 d 相当，大约为 70%。而甲基汞的保存时间比 HJ 977-2018 要长很多，其主要原因可能与甲基汞的稳定性和甲基汞的加标量有关，

HJ 977-2018 实验时的加标浓度为 0.4 ng/L，而本标准的加标浓度为 120 ng/L，鉴于固体废物来源的复杂性，所以本标准最后确定乙基汞的保存时间为 2 d。本标准规定浸出液试样制备后需将样品用浓盐酸调 pH<2，500 ml 样品加 1 ml 饱和硫酸铜溶液，4 ℃ 冷藏保存，2 d 内完成萃取及分析。如只测定甲基汞，样品可保存 8 d，与水质甲基汞的测定方法保持一致。

5.6 色谱条件的优化

5.6.1 乙酸铵浓度的选择

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甲基汞和乙基汞的分离效果发现，随着乙酸铵浓度的增加，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% 的条件下，将乙酸铵的浓度由 4 mmol/L 增加到 20 mmol/L，实验结果见表 10。

表 10 乙酸铵的浓度对甲基汞和乙基汞测定的影响

乙酸铵浓度 (mmol/L)	峰面积 ($\times 10^5$)		峰高 ($\times 10^3$)		不对称因子	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
0	1.67	0.70	1.17	0.44	2.429	2.366
4	1.63	1.39	1.16	0.84	2.593	2.414
8	1.62	1.30	1.18	0.79	2.517	2.330
10	1.75	1.21	1.26	0.74	2.489	2.472
15	1.76	1.04	1.24	0.64	2.380	2.310
20	1.33	0.89	1.27	0.56	2.396	2.310

注：甲基汞和乙基汞的浓度均为 10 $\mu\text{g/L}$ 。

通过分析不同乙酸铵浓度下的甲基汞和乙基汞的峰面积、峰高和不对称因子等参数，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。当不添加乙酸铵时，乙基汞的峰高和峰面积较添加乙酸铵时明显降低。当乙酸铵浓度从 4 mmol/L 增加到 20 mmol/L 的过程中，乙基汞峰高和峰面积逐渐降低，由于 4 mmol/L 时，甲基汞的不对称因子最大，综合实验结果，最后选择乙酸铵浓度为 8 mmol/L。

5.6.2 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，同时使色谱峰峰形更加对称。

2-巯基乙醇是常用的甲基汞和乙基汞络合剂，但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，有难闻的气味且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-半胱氨酸对甲基汞和乙基汞有良好的络合能力，且无毒无害，因此编制组用浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞标准溶液考察了不同浓度 L-半胱氨酸 (0.05%~2%) 对甲基汞和乙基汞的色谱行为的影响，结果见图 5。由图 5 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。同时根据文献报道 L-半胱氨酸浓度过高时对色谱柱损害较大，使色谱柱寿命变短。因此选择浓度为 0.12% 的 L-半胱氨酸做流动相。

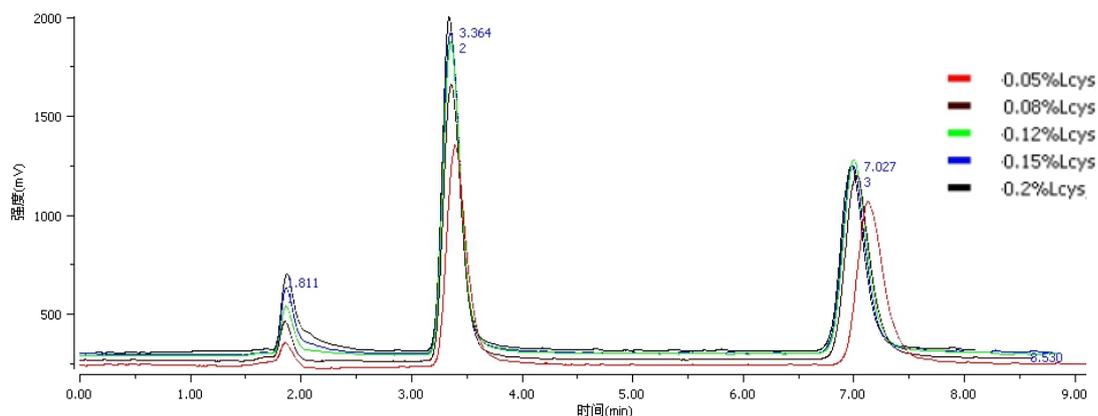


图5 半胱氨酸的浓度对甲基汞和乙基汞测定的影响

5.6.3 甲醇浓度的选择

编制组用浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞标准溶液，分别比较了流动相中甲醇浓度为 4%、5%、6%、8%和 10%时，甲基汞、乙基汞与二价汞离子的分离情况，见图 6 和表 11。

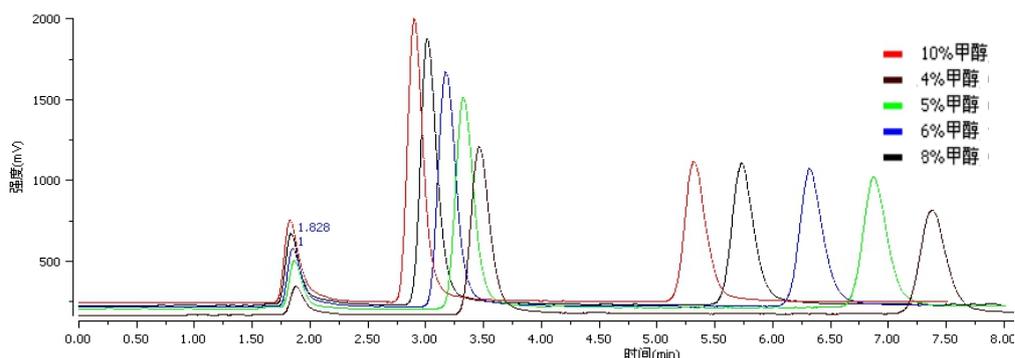


图6 流动相中甲醇浓度对无机汞、甲基汞和乙基汞分离效果的影响

表 11 流动相中甲醇浓度对甲基汞和乙基汞峰面积和分离度的影响

甲醇浓度 (%)	峰面积 ($\times 10^5$)		峰高 ($\times 10^3$)		分离度 (与前峰)	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
4	1.26	1.06	1.04	0.64	5.963	10.72
5	1.53	1.24	1.28	0.81	5.722	10.27
6	1.64	1.24	1.45	0.85	5.071	9.466
8	1.73	1.23	1.65	0.87	4.808	8.864
10	1.77	1.16	1.75	0.87	4.331	8.169

结果表明，随着甲醇浓度增加，甲基汞和乙基汞的峰高、峰面积也随之增加，甲基汞的增长趋势比乙基汞更明显。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，使得二价汞与甲基汞、

甲基汞与乙基汞之间的分离度变差。如果样品中二价汞浓度较大，可能会造成与甲基汞无法完全分离。综合考虑甲基汞和乙基汞灵敏度、分离度以及甲醇用量，本标准选择在流动相中加入 8%的甲醇。

5.6.4 流动相流速的选择

用浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的甲基汞和乙基汞标准溶液，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，甲基汞和乙基汞的峰高、峰面积和保留时间的变化。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基线分离，所以液相流动相选择 1.0 ml/min 的流速。结果见图 7 和表 12。

表 12 不同流动相流速下甲基汞和乙基汞的峰面积

流动相流速 (ml/min)	峰面积 ($\times 10^4$)	
	甲基汞	乙基汞
0.7	1.7	2.0
0.8	1.8	2.1
0.9	2.0	2.4
1.0	2.4	2.7
1.1	2.2	2.5

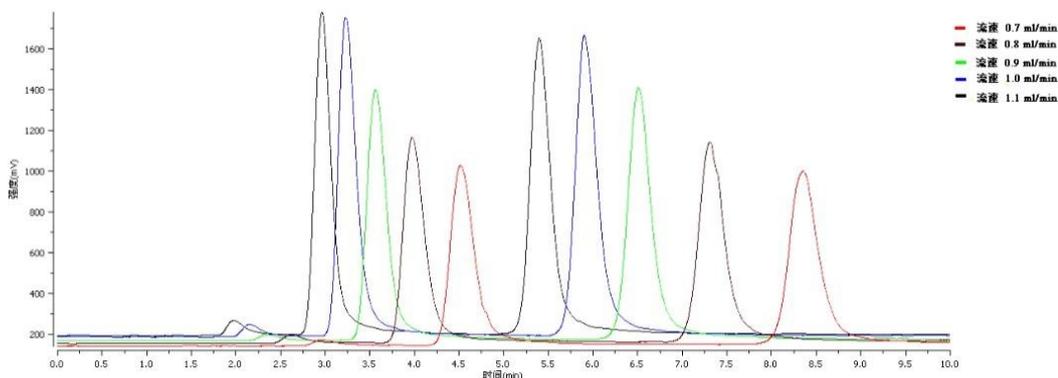


图 7 流动相流速对甲基汞和乙基汞峰面积的影响

5.7 在线紫外消解对测定的影响

甲基汞和乙基汞与 L-半胱氨酸的络合物经色谱分离后与氧化剂（过硫酸钾溶液）混合，进入在线紫外消解装置，在紫外光照射条件下，甲基汞和乙基汞与 L-半胱氨酸的络合物被氧化剂氧化，使有机态的汞变为二价汞离子。一般常用的氧化剂为碱性过硫酸钾。标准《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》（GB 5009.17-2021）中，同样使用 0.5%氢氧化钾+0.2%过硫酸钾作为强氧化剂，并使用配置有在线紫外消解装置的仪器。

本标准研究了带有紫外消解功能的原子荧光光谱仪在紫外灯开和关时，甲基汞和乙基汞响应值的变化。由图 8 可见，紫外消解开启时，甲基汞和乙基汞的信号强度是未用紫外消解的 1.4 倍。虽然对于不同品牌的仪器，紫外消解增强信号的作用有差异，但总体上使用紫外装置能提高甲基汞和乙基汞测定的

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在原子荧光光度计中配备紫外消解装置。

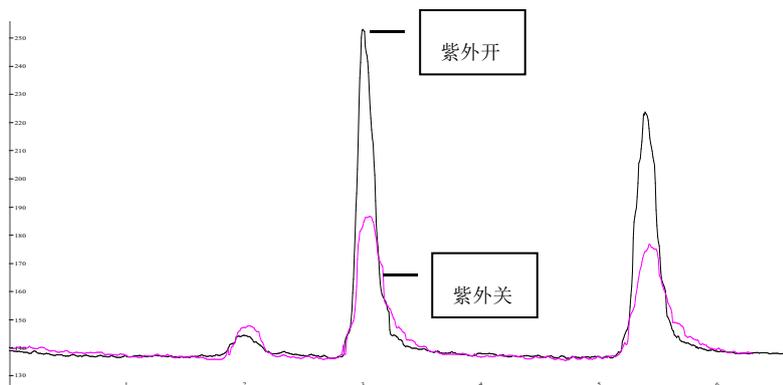


图 8 紫外消解对甲基汞和乙基汞测定灵敏度的影响 ($\rho=2.00 \mu\text{g/L}$)

5.8 原子荧光分析条件的优化

5.8.1 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 13 和图 9）可知，使用 5% 的盐酸时，甲基汞和乙基汞的峰面积最大，故选择 5% 的盐酸作为载流。

表 13 不同载流浓度下的甲基汞和乙基汞峰面积

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

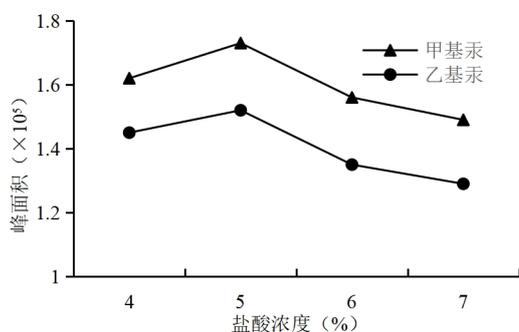


图 9 载流对甲基汞和乙基汞峰面积影响

5.8.2 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水质（HJ 694）、土壤和沉积物（HJ 680）和固体废物（HJ 702）中的汞标准均使用碱性硼氢化钾做还原剂。所以本标准选择碱性硼氢化钾作为还原剂。

在 0.2%硼氢化钾溶液中分别加入 0.3%、0.4%、0.5%和 0.6%的氢氧化钾进行实验分析，结果显示，随着氢氧化钾浓度的增加，甲基汞和乙基汞的灵敏度也增加，当氢氧化钾浓度达到 0.5%时灵敏度最高，随着氢氧化钾浓度继续增加，灵敏度开始降低（表 14 和图 10），故选择在硼氢化钾中加入 0.5%氢氧化钾。

表 14 不同氢氧化钾浓度下的甲基汞和乙基汞峰面积

氢氧化钾浓度 (%)	甲基汞和乙基汞峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
0.3	2.85	2.40
0.4	3.20	2.92
0.5	3.38	3.03
0.6	2.95	2.68

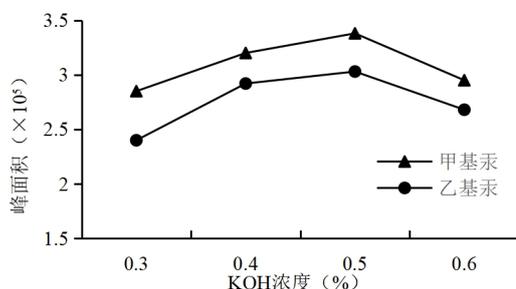


图 10 氢氧化钾浓度对甲基汞和乙基汞峰面积影响

保持氢氧化钾浓度为 0.5%不变，分别使用 0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%和 2.0%的硼氢化钾进行实验，通过比较甲基汞和乙基汞的峰面积可知，使用 0.2%的硼氢化钾时甲基汞和乙基汞的灵敏度最大（见表 15 和图 11）。

表 15 不同硼氢化钾浓度下的甲基汞和乙基汞峰面积

硼氢化钾浓度 (%)	甲基汞和乙基汞峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
0.1	2.95	2.73
0.2	3.40	3.10
0.3	2.92	2.68

硼氢化钾浓度 (%)	甲基汞和乙基汞峰面积 ($\times 10^5$)	
	甲基汞	乙基汞
0.5	2.78	2.55
0.7	2.65	2.44
0.9	2.55	2.38
1.1	2.12	1.94

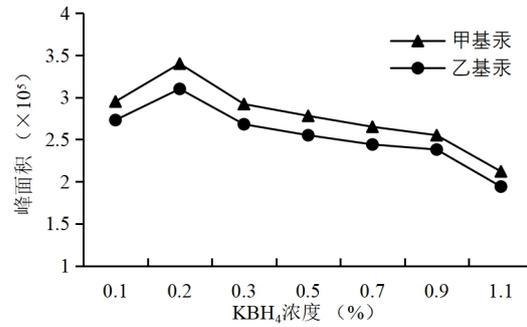


图 11 硼氢化钾浓度对甲基汞和乙基汞峰面积的影响

5.8.3 灯电流的选择

通过比较 10 mA、20 mA、30 mA、40 mA 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，30 mA 信噪比最大，之后随着电流的增加，信噪比下降，超过 40 mA 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 16、图 12 和图 13）。

表 16 不同灯电流下的甲基汞和乙基汞峰面积

灯电流 (mA)	峰面积	
	二价汞离子	甲基汞
10	1058158	887621
20	2091169	1911620
30	3078791	3070901
40	4021105	4176147
50	5092858	6166727

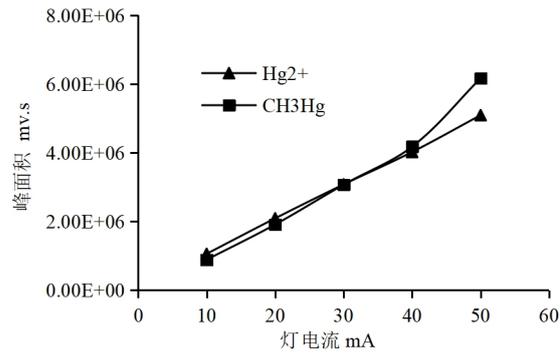


图 12 灯电流对甲基汞和乙基汞峰面积的影响

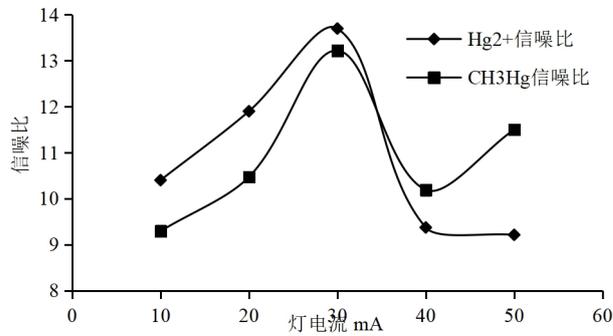


图 13 灯电流对甲基汞和乙基汞信噪比的影响

5.8.4 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 Hg²⁺ 的峰面积可知，随着负高压的升高，峰面积增大（见表 17 和图 14），但同时噪声也在增大。通过比较 5 种负高压时的信噪比（图 15）可知，320 V 时信噪比最大，故选择负高压 320 V。

表 17 不同负高压下的二甲汞离子和甲基汞峰面积

负高压 (V)	峰面积	
	二价汞离子	甲基汞
260	763604	803314
280	1421119	1528068
300	2477914	2737869
320	4555088	5146679
340	7901817	9152190

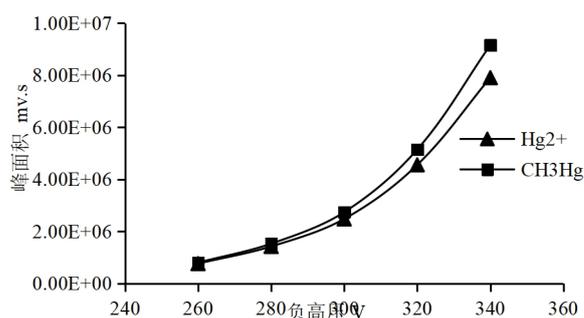


图 14 负高压对甲基汞峰面积的影响

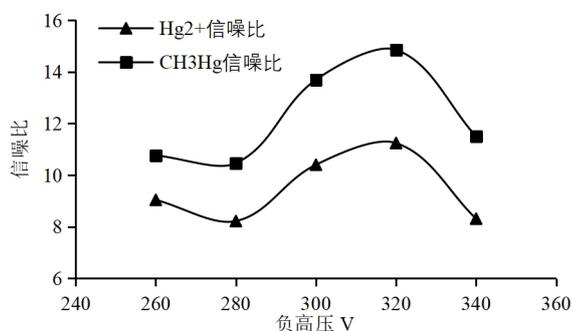


图 15 负高压对甲基汞信噪比的影响

5.8.5 载气流量的确定

使用高纯氩气作为载气，通过比较 300 ml/min、400 ml/min、500 ml/min 和 600 ml/min 载气流量对应甲基汞的峰面积（见表 18 和图 16）可知，随着载气流量的增加，甲基汞和乙基汞峰面积增大，在 400 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。故选择 400 ml/min 的载气流量。

表 18 不同载气流量下的二甲汞离子和甲基汞峰面积

载气 (ml/min)	峰面积	
	二价汞离子	甲基汞
300	3217265	3287045
400	3286005	3466483
500	2861370	2636636
600	2436107	2214622

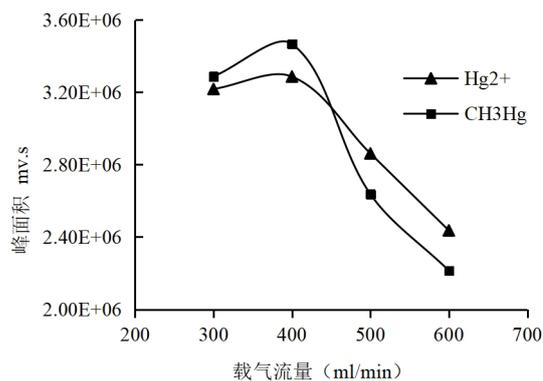


图 16 载气流量对甲基汞的峰面积影响

5.8.6 屏蔽气流量的确定

本方法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 的屏蔽气流量对应二甲汞离子和甲基汞的峰面积(见表 19 和图 17)可知，流量在 800 ml/min~900 ml/min 之间，汞离子和甲基汞的峰面积增加明显，屏蔽气流量大于 900 ml/min 后，随着屏蔽气流量的增加，甲基汞峰面积迅速下降，汞离子的变化不明显。故选择屏蔽气流量为 900 ml/min。

表 19 不同屏蔽气流量下二甲汞离子和甲基汞峰的面积

屏蔽气 (ml/min)	峰面积	
	二价汞离子	甲基汞
800	2996822	3210680
900	3076092	3338958
1000	3051948	2987313
1100	3083997	2898675

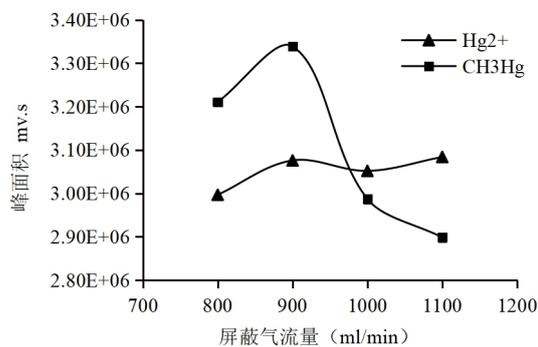


图 17 屏蔽气流量对甲基汞峰面积的影响

5.8.7 不同品牌仪器参数的比较

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也不同，编制组使用两款不同厂家的原

子荧光光谱仪对灯电流、负高压、载气流量和屏蔽气流量等技术参数进行了条件实验，得到的最佳测定条件见表 20。实验结果表明，不同厂商的仪器所使用的参数差别较大。因此，本标准文本规定仪器开启待预热稳定后，按照仪器操作说明书要求调节仪器至最佳工作状态。本标准给定的参数为参考范围。

表 20 不同品牌液相色谱原子荧光最佳测定条件的比较

仪器参数	PF52-SA 520 型液相色谱-原子荧光仪的最佳值	LC-AFS 6500 型液相色谱-原子荧光仪的最佳值	最后标准给出的参考范围
灯电流	50 mA	30 mA	30~50
负高压	340 V	320 V	280~320
载气流量	300 ml/min	500 ml/min	300~500
屏蔽气流量	600 ml/min	900 ml/min	500~900

5.9 固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞前处理方法

5.9.1 浸出液中甲基汞和乙基汞的前处理方法的选择

根据文献的调研及现有标准方法的检索，目前水中甲基汞和乙基汞的萃取方法主要包括：二氯甲烷液液萃取、巯基棉固相萃取、C₁₈固相萃取小柱萃取和 C₁₈萃取盘萃取。实验结果表明，一些固体废物如污泥按 HJ/T 299 进行浸出并用 0.7 μm 的玻璃纤维滤膜过滤后，使用 C₁₈固相萃取小柱萃取和 C₁₈萃取盘萃取时，特别容易堵塞。根据 HJ 1268 的研究结果，用巯基棉固相萃取、C₁₈固相萃取小柱萃取和 C₁₈萃取盘萃取时，3 种方法比二氯甲烷萃取的回收率低、重现性差，因此本标准也采用二氯甲烷液液萃取做为固体废物的前处理方法。

5.9.2 二氯甲烷液液萃取条件的优化

5.9.2.1 萃取次数及萃取液体积对测定结果的影响

文献查阅结果表明，目前水中甲基汞和乙基汞的萃取均使用二氯甲烷做萃取剂。HJ 1268 中选择甲基汞和乙基汞加标浓度为 3.00 ng/L 的 1 L 水样进行萃取效率实验，分别使用 40 ml、25 ml、25 ml 二氯甲烷对水样萃取 3 次，3 次萃取后甲基汞和乙基汞回收率均可以达到 100%，因此水质甲基汞和乙基汞的萃取条件为，40 ml、25 ml、25 ml 二氯甲烷萃取 3 次。

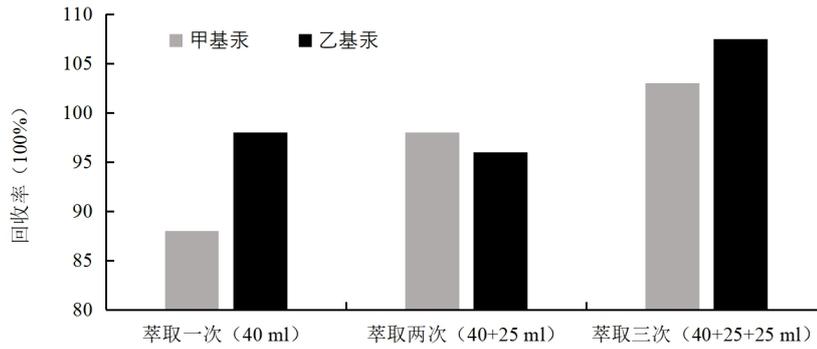


图 18 二氯甲烷萃取次数对甲基汞和乙基汞回收率的影响

固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的测定取样体积为 250 ml，根据 HJ 1268 的萃取条件，加入 10 ml、6 ml、6 ml 二氯甲烷就应该能满足萃取要求。但在实验过程中发现，一些固体废物浸出液如生化污泥的浸出液萃取时乳化现象比废水样品更为严重。因此，经过多次实验确定最后的萃取条件为向 250 ml 浸出液中加入 10 g 氯化钠，摇匀后分别用 30 ml、20 ml、20 ml 二氯甲烷共萃取 3 次。

5.9.2.2 pH 值对回收率的影响

溶液 pH 对二氯甲烷萃取甲基汞和乙基汞的影响见表 21。

表 21 pH 对甲基汞和乙基汞回收率的影响

pH 值	甲基汞的回收率 (%)	乙基汞的回收率 (%)
0.4 mol/L 盐酸	90.3	86.4
0.8 mol/L 硝酸	94.5	98.2
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

由表 21 可见，在 $\text{pH} \leq 9$ 的条件下，二氯甲烷萃取甲基汞和乙基汞的效率与溶液的 pH 无关，即使使用 0.4 mol/L 盐酸和 0.8 mol/L 硝酸提取液，甲基汞和乙基汞回收率也能达到 86.4%~98.2%。这个结果对使用酸提取固体废物中甲基汞和乙基汞非常有利，即用酸提取甲基汞和乙基汞后，不需要调节溶液的 pH 可直接萃取。浸出液需调节 pH 为 1~2 保存，因此样品在萃取过程中，均在酸条件下进行，无需再次调节样品 pH。

5.9.2.3 反萃取溶液萃取体积对测定结果的影响

根据《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》(HJ 1268-2022) 的研究结果，选择

不同体积的反萃取液（2 ml、3 ml、4 ml、5 ml、7 ml 和 9 ml）对 90 ml 二氯甲烷萃取液进行反萃取，回收率结果见表 22。

表 22 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 22 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达到 100%，本标准二氯甲烷的萃取体积为 70 ml，同样选用 3 ml 反萃取液进行反萃取。

5.9.2.4 萃取过程中氯化钠的用量及破乳的方法

萃取过程中加入氯化钠主要是通过盐析作用促进有机相和水相的分层，所以加入氯化钠的量只与萃取剂的种类和水相中氯化钠的浓度有关。已颁布的使用二氯甲烷作为萃取剂的监测标准包括：水质多环芳烃（HJ 478）、苯胺类（HJ 822）、酚类化合物（HJ 676）、氯苯类化合物（HJ 621）等，均在 1 L 水样中加入约 30 g 氯化钠。编制组在水质磺酰脲的萃取实验中发现，水中氯化钠的浓度达到 1% 以上，继续增大氯化钠用量对萃取效果影响不大。根据 HJ 1268 的编制说明，1 L 水样添加 30 g 氯化钠，250 ml 水样加入 10 g 氯化钠，海水样品不添加氯化钠，甲基汞和乙基汞的回收率均在 70% 以上。因此，最终确定 250 ml 浸出液试样加入 10 g 氯化钠，盐度较高的试样不加氯化钠，直接萃取。

液液萃取存在样品容易乳化的缺点，如果萃取过程中乳化现象严重，只通过加氯化钠是无法消除乳化的问题。根据 EPA8270 等 8000 系列标准和国内用二氯甲烷萃取有机物的标准（如《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 822-2017））等，建议采用机械手段完成两相分离，包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

5.9.2.5 甲基汞和乙基汞在反萃取液中的稳定性

用 L-半胱氨酸和 L-半胱氨酸盐酸分别配制反萃取液，两种反萃取液中甲基汞和乙基汞的浓度均为 2.00 μg/L，在常温和 4 °C 下保存，每 2 小时测定 1 次响应值，直到出现明显降低。测定结果见表 23。

表 23 甲基汞和乙基汞标液在反萃取液中的稳定性

保存条件 保存时间 (h)	L-半胱氨酸				L-半胱氨酸盐酸			
	常温		4 °C		常温		4 °C	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
2	115	99	96	110	109	98	94	108
4	108	93	101	97	94	53	103	81
6	104	49	101	102	97	30	97	68

保存条件 保存时间 (h)	L-半胱氨酸				L-半胱氨酸盐酸			
	常温		4 °C		常温		4 °C	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
8	105	48	98	72	93	27	85	55
24	104	0	105	9.0	80	0	93	20
48	102	0	104	0	76	0	98	12
72	89	0	100	0	76	0	83	0
96	93	0	96	0	87	0	91	0
120	95	—	101	—	87	—	98	—
144	61	—	89	—	68	—	84	—

由表 23 可以看出, 甲基汞和乙基汞在 L-半胱氨酸配制的反萃取液中的稳定性优于 L-半胱氨酸盐酸配制的反萃取液。甲基汞在常温和 4 °C 保存条件下在 120 h 内无明显差异, 但是乙基汞在常温下只能稳定 4 h, 在 4 °C 可稳定 6 h, 8 h 后浓度明显降低。综上所述, 在 4 °C 时, 反萃取液中的甲基汞和乙基汞应在 6 h 内分析完毕, 如果只测定甲基汞, 可在 5 d 内分析完毕。

5.9.3 液液萃取对 3 种浸出方法的浸出液萃取效率

尽管《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 引用的浸出方法为硫酸硝酸法, 但目前浸出的方法可分为硫酸硝酸法(HJ/T 299-2007)、醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)和纯水(HJ 557) 3 种, 因此, 编制组对 3 种浸提剂进行加标后, 使用上述萃取条件萃取及测定, 甲基汞和乙基汞的测定结果见表 24。

表 24 二氯甲烷对 3 种浸出液的萃取效率

浸出液	甲基汞回收率 (%)		乙基汞回收率 (%)	
	硫酸硝酸	112	91.3	85.6
醋酸	85.4	74.9	94.2	93.3
水	72.6	87.2	86.2	94.4

注: 取 250 ml 浸出液进行萃取, 甲基汞和乙基汞的浓度为 10 ng/L。

由表 24 可见, 在建立的二氯甲烷萃取条件下, 萃取 3 种浸出液中甲基汞的回收率在 72.6%~112% 之间, 乙基汞的回收率在 77.9%~94.4% 之间。

5.10 固体废物毒性物质含量中甲基汞前处理方法

5.10.1 固体废物毒性物质含量测定的特点

固体废物的主要特点是种类多、成份复杂。固体废物在形态上可分为固态、半固体和液态。即使是同一形态的样品, 由于来源不同, 其基体差异很大, 干扰的因素千差万别。很多固体废物中污染物含量并不是微量, 而是常量或者高含量, 且含量差别很大, 尤其是一些特殊的含无机汞和有机汞的污泥, 其无机汞和有机汞含量相差上万倍。因此, 样品在前处理过程中进行样品的净化非常重要, 净化过程是

固体废物测定的必需步骤，一方面分离有机汞和无机汞，避免高含量的无机汞干扰甲基汞和乙基汞的测定；另一方面净化过程中消除有机物和其他元素的干扰。另外，许多固体废物不均匀，如果取样量小，会使样品缺乏代表性，测定出现较大的偏差。所以固体废物的测定不能像土壤和沉积物那样只用 0.1 g~0.5 g 的样品，应适当增加取样量。

5.10.2 提取方法的选择

由于目前没有可借鉴的标准和方法测定固体废物中甲基汞和乙基汞，为此编制组汇总了已发布的有关土壤、沉积物和海洋水产品中甲基汞和乙基汞测定的前处理方法，见表 5。提取的方法可分为超声波提取、微波辅助提取、加压流体提取法和水平振荡法提取。

微波辅助提取：微波辅助提取的效率高，《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》（HJ 765-2015）使用有机溶剂提取固体废物中的半挥发性有机物，但不适合本标准。EPA 3200^[1]使用 4 mol/L 硝酸微波提取甲基汞，编制组曾参考该方法进行提取，由于样品特别容易粘到消解管的内壁，导致消解不完全，测定数据重现性差，并且微波萃取仪器普及性不高，所以排除了该方法。

水平振荡提取：该方法使用水平振荡器提取，既可以用于碱性提取液，也可以使用酸性提取液，但该方法提取时间很长，《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》（HJ 1269-2022）在提取温度为 60 °C，频率为 150 r/min~170 r/min 加热振荡提取 3 h。文献^[8]使用 10 ml 30%（体积比）硝酸溶液提取 0.1 g 海产品，60 °C 恒温振荡消解 12 h。水平振荡提取法除提取时间之外，还存在样品最大取样量只有 0.5 g 的问题，不能满足固体废物样品的测定，所以也排除了水平振荡器提取的方法。

加压流体提取法：该方法常用于半挥发性有机物的提取，已颁布的《固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 782-2016）适合使用有机溶剂提取固体废物中的半挥发性有机物，而固体废物中甲基汞和乙基汞使用无机酸提取。因此，加压流体提取法不适用于本标准。

超声波提取：超声波提取法是使用最多的提取方法，一般使用超声波清洗仪作为提取仪器，提取时间从 10 min 到 2 h 不等。为此，本标准重点研究超声波提取，其主要原因为超声波是实验室常用的仪器，普及性较好，提取的质量可以达到 20 g~30 g。

5.10.3 提取体系的选择

5.10.3.1 碱提取法

《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》（HJ 1269-2022）编制说明中有关称样量与加标回收率的实验数据见表 25。

表 25 碱提取法称样量对加标回收率的影响

称样量 (g)	甲基汞的回收率 (%)	乙基汞的回收率 (%)
0.50	83.0~87.2	79.5~139
0.75	74.1~80.4	74.2~132
1.00	61.0~76.1	59.1~122

实验结果表明，使用碱提取法随着称样量的增加，甲基汞和乙基汞的回收率显著降低。主要原因是样品量的增加会导致水浴振荡不充分，土壤或沉积物样品在离心管底部堆积，提取不完全，从而导致提取效率低。另外，提取液加入过多也容易导致振荡过程中漏液，影响测定效果。综合考虑称样量对实验结果的影响，HJ 1269 最终确定的最大称样量为 0.50 g。

对于固体废物样品，由于污染物在样品中分布不均匀，在开题论证会论证委员会意见要求“适当增加取样量，提高样品的代表性”，另外，碱消化提取尽管准确性较好，但消解时间长，有干扰物存在时，消除干扰的处理较为复杂。所以本标准不采用碱提取的前处理方法。

5.10.3.2 酸浸提方法的选择

从表 5 的文献看，目前酸浸提方法占主流，该方法操作步骤简单，对标准参考物质分析结果准确，但该方法也存在萃取时容易乳化的问题。

提取甲基汞和乙基汞最常用的酸体系有硝酸提取法、盐酸提取法（包括盐酸-乙醇提取法、盐酸硫脲提取法）和酸性溴化钾-硫酸铜提取法。

(1) 盐酸硫脲提取法

编制组参考文献^[21]的方法，称取 1.00 g 污染土壤样品放入离心管中，加入 20 ml 提取液（10% HCl+1% 硫脲+2% KCl），加入甲基汞和乙基汞标准 0.600 μg，超声 40 min，离心 10 min，取上清液 1 ml，加入 6 ml 反萃取剂萃取，用纯水定容到 10 ml，过滤，上机待测。结果见表 26。

表 26 用盐酸-硫脲提取法提取污染土壤中甲基汞和乙基汞的加标回收率

平行样编号		甲基汞 (ng/ml)	乙基汞 (ng/ml)
测定结果	基体测定结果	4.04	0
		4.24	0
		4.14	0
	基体加标测定结果	6.76	1.70
		6.93	1.74
		6.68	1.76
加标浓度		3.00	3.00
回收率 (%)		90.5	57.7

从表 26 结果看，该方法对甲基汞的提取效率在 90%以上，对乙基汞的提取效率低于 60%，并且由于硫脲与甲基汞和乙基汞生成的络合物溶于水，只适合直接测定提取液中甲基汞和乙基汞，如果使用二氯甲烷进行萃取，其回收率低于 10%，即无法利用萃取反萃取方法分离无机汞等物质的干扰。

(2) 酸性溴化钾-硫酸铜提取法

根据文献^[5,18,20]，称取 2.00 g 污染土壤样品于 50 ml 玻璃离心管中，加入甲基汞和乙基汞标准 0.600 μg，然后向样品中加入 5 ml 去离子水润湿，加入 3 ml 酸性溴化钾溶液，1 ml 硫酸铜溶液，振荡过夜。然后加 6 ml 二氯甲烷，振荡 60 min，使甲基汞和乙基汞进入有机相中。编制组使用该方法提取，甲基汞和乙基汞的回收率低于 20%。另外，振荡提取过程时间太长，最后排除了该方法。

(3) 盐酸提取法

硝酸提取法和盐酸提取法是最常用的提取方法，编制组参考 EPA 3200 方法和文献内容，取 2.0 g 生化污泥样品，分别按照如下 4 种酸体系进行提取，在样品中分别加入 40 ml 浓度为 2 mol/L 盐酸、2.0% 盐酸-10%乙醇混合溶液、10%盐酸-1%硫脲-0.5%氯化钾混合溶液，超声波提取 30 min 后，取 20 ml 上清液，加入 20 ml 二氯甲烷萃取，重复萃取 2 次，合并萃取液，加入 3 ml 反萃取液反萃取 5 min，弃去有机相，水相过 0.45 μm 滤膜后，置于样品瓶中待测。数据见表 27。

表 27 不同酸体系对生化污泥中甲基汞和乙基汞提取效率的影响

酸体系	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
盐酸	57.4	0
盐酸-乙醇	<20	<20
盐酸-硫脲-氯化钾	<20	<20

由表 27 可知，使用盐酸-乙醇体系和盐酸-硫脲-氯化钾体系对固体样品进行提取，回收率低，萃取不完全。因此，重点对盐酸浓度对提取效果的影响进行了进一步研究。

取 0.5 g 生化污泥样品，加标含量为 4.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，分别加入 2 mol/L、4 mol/L、5 mol/L、6 mol/L 4 种浓度的盐酸 20 ml 进行超声波提取 30 min，然后取 10 ml 上清液，加水 100 ml，用 6 mol/L 氢氧化钠调节 pH 至中性，加入 30 ml 二氯甲烷萃取 1 次，再加入 20 ml 二氯甲烷重复萃取 2 次，合并萃取液，加入 3 ml 反萃取液反萃取 5 min，弃去有机相，水相过 0.45 μm 滤膜后，置于样品瓶中待测。测定数据见表 28。

表 28 不同盐酸浓度对生化污泥中甲基汞和乙基汞提取效率的影响

盐酸的浓度 (mol/L)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
2	84	0
4	77	0
5	90	0
6	59	0

由表 28 可知，当盐酸浓度增加到 6 mol/L 时，甲基汞回收率显著降低。在实验过程中也发现，随着盐酸浓度的提高，在二氯甲烷萃取过程中，乳化程度逐渐加重。导致乳化的原因可能是随着酸度的增加，样品中多种干扰物质溶出增多，另一方面也与萃取溶液体积有关，随着用于萃取样品体积的增加，可以降低乳化现象。为了进一步验证萃取溶液体积对萃取效率的影响，取 10 ml 提取液加水至 250 ml，再加入 10 g NaCl，其余步骤同上。甲基汞和乙基汞的测定结果见表 29。

表 29 不同盐酸浓度对生化污泥中甲基汞和乙基汞提取效率的影响

盐酸浓度 (mol/L)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
2	99	0
3	87	0
4	95	0
5	110	0

盐酸浓度 (mol/L)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
6	96	0

由表 29 可知, 当将生化污泥提取液加水至 250 ml 后进行萃取, 甲基汞的回收率显著提高。取污水处理厂污泥, 加标后浓度为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 加入 40 ml 5 mol/L 盐酸, 1 ml 硫酸铜饱和溶液, 超声 40 min, 提取液加水至 250 ml, 甲基汞和乙基汞的回收率见表 30。

表 30 用盐酸提取污水处理厂污泥的结果

测定次数 化合物	1	2	3	平均值	RSD (%)
甲基汞回收率 (%)	107	98.7	86.2	97.3	8.8
乙基汞回收率 (%)	12.0	15.8	12.4	13.4	13

由表 30 的实验结果可见, 用盐酸提取污水处理厂污泥中的甲基汞和乙基汞, 甲基汞回收率为 97.3%, 而乙基汞的回收率只有 13.4%。在实验过程中发现, 随着盐酸浓度的增加, 乳化程度逐渐加深。因此编制组重新选择硝酸作为提取剂, 进行提取效率的研究。

(4) 硝酸作为提取剂对提取效果的影响

取 5.0 g 生化污泥样品, 加入标准溶液使样品中甲基汞和乙基汞的浓度为 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 然后分别加入 20 ml 5 种不同浓度的硝酸 (0.5 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、4 mol/L、6 mol/L) 进行超声波提取 30 min, 取 5 ml 提取后的溶液, 用 6 mol/L 氢氧化钠调节 pH 至中性, 加反萃取液 12.5 ml, 最后用纯水定容至 25.0 ml, 过滤后进行测定, 数据见表 31。

表 31 不同浓度硝酸对生化污泥中甲基汞和乙基汞提取效率的影响

硝酸浓度 (mol/L)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
0.5	80.3	66.8
	74.7	57.3
1	123	57.9
	82.3	57.2
2	76.5	72.6
	89.6	71.2
4	109	57.8
	110	60.5
6	112	58.0
	107	61.2

由表 31 可知, 当提取液的硝酸浓度为 4 mol/L~6 mol/L 之间时, 甲基汞和乙基汞的回收率较高, 但甲基汞的回收率好于乙基汞。平行 2 次测定时, 甲基汞的回收率较为稳定, 而乙基汞的回收率较低, 数据的重现性差。且与同浓度的盐酸相比, 硝酸作为提取剂进行后续萃取实验时, 乳化程度较低, 因此选择硝酸作为毒性物质含量中甲基汞测定的提取剂。

5.10.4 超声波提取条件的优化

5.10.4.1 提取时间的选择

取 5.0 g 生化污泥样品，加入标准溶液使样品中甲基汞和乙基汞的浓度为 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加入 20 ml 6 mol/L 硝酸进行超声波提取，提取时间分别为 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min，然后取 20 ml 上清液，加水定容至 250 ml，加入 30 ml 二氯甲烷萃取 1 次，再加入 20 ml 二氯甲烷重复萃取 2 次，合并萃取液，后用 3 ml 反萃取液反萃取，振摇 5 min，静置后弃去有机相，水相过 0.45 μm 滤膜，置于样品瓶中待测。数据见表 32。

表 32 不同超声时间对提取效果的影响

提取时间 (min)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
5	83.0	69.2
	77.0	55.1
10	101	71.3
	102	58.3
20	98.7	67.8
	101	78.2
30	103	69.2
	108	66.8
40	107	71.7
	107	74.8
50	101	52.7
	119	43.7
60	100	64.5
	93.0	51.4

由表 32 可见，超声波提取时间为 5 min 时，甲基汞和乙基汞的回收率均较低，提取时间为 10 min~60 min 时，甲基汞的回收率几乎相同，乙基汞的回收率波动较大，且规律性不强，但可以看到在 50 min 以后回收率显著降低，原因是萃取时间太长，导致萃取体系温度升高，乙基汞分解产生损失。因此，本标准采用 10 min 作为甲基汞的提取时间。

按上述测定步骤测定样品时，超声波提取过程中，离心管是否加盖对测定的影响见表 33。

表 33 超声提取时是否加盖对测定结果的影响

加盖情况	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
不加盖	73.0	59.6
	56.7	51.3
加盖	82.4	54.7
	86.9	66.0

从表 33 可见，加盖后甲基汞回收率明显高于不加盖的情况，乙基汞的回收率较差，加盖略好于不加盖，因此在后续的测定时使用带盖的塑料离心管进行提取。

5.10.4.2 超声波功率对提取效果的影响

用 4 mol/L 的硝酸对甲基汞和乙基汞加标浓度为 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的生化污泥样品进行提取，使用功率为 360 W 的超声波清洗仪，分别在 40%、60%、80%和 100%功率下超声 10 min，测定甲基汞和乙基汞的加标回收率，结果见表 34。

表 34 超声波功率对提取效果的影响

提取功率	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
40%	57	26
60%	78	44
80%	75	50
100%	74	49

由表 34 可知，当功率大于 60%，即大于 216 W 时，即可对甲基汞和乙基汞进行有效的提取。

5.10.4.3 超声次数对提取效果的影响

用 4 mol/L 的硝酸做提取剂，在 100%功率下（360 W）超声 10 min，分别对 3 种超声方式进行比较试验，超声方式及测定结果见表 35。

表 35 提取次数对提取效果的影响

超声方式	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
加入 40 ml 4 mol/L 硝酸超声 1 次，取 10 ml 上清液进行液液萃取分析，计算硝酸溶液中甲基汞和乙基汞的含量。	77	41
加入 20 ml 4 mol/L 硝酸超声 1 次，将硝酸提取液转移出后，取 10 ml 上清液用二氯甲烷萃取待测；然后样品再加 20 ml 硝酸提取 1 次，提取后再取 10 ml 上清液再用二氯甲烷萃取，分别计算 2 次硝酸溶液中甲基汞和乙基汞的含量。	第 1 次：50	第 1 次：24
	第 2 次：51	第 2 次：19
加入 20 ml 4 mol/L 硝酸超声 1 次，将硝酸提取液转移出；然后样品再加 20 ml 硝酸提取 1 次，将 2 次上清液合并后，取 20 ml 用二氯甲烷萃取。	106	56

由表 35 可知，使用 40 ml 硝酸对生化污泥样品进行两次提取效果好于一次提取。对于乙基汞，由于其回收率不稳定，无法判定一次提取及两次提取的优劣。

5.10.5 硫酸铜对测定结果的影响

理论上，在提取土壤和固体废物中甲基汞和乙基汞之前，向基体加入铜离子时，铜离子可以与硫离子结合形成稳定的硫化铜，即置换了与硫离子结合的甲基汞和乙基汞，有利于提高甲基汞和乙基汞的回收率。相关文献^[5,18,20,25]表明，部分酸性提取体系中添加少量硫酸铜。并且在水质甲基汞和乙基汞测

定的方法中，样品保存同样添加了少量硫酸铜。因此，为研究添加硫酸铜是否能提高甲基汞和乙基汞的回收率，编制组参照文献^[25]用 4 mol/L 硝酸-0.65 mol/L 硫酸铜溶液代替用 4 mol/L 硝酸提进行空白加标和实际样品加标实验，两种方式甲基汞和乙基汞的加标回收率比较见表 36 和表 37。

表 36 硫酸铜对空白加标样品提取效率的影响

样品		未添加硫酸铜				添加硫酸铜			
		甲基汞		乙基汞		甲基汞		乙基汞	
		回收率 (%)	RSD (%)						
空白加标	0.240 µg/kg	94.2	8.5	89.2	47	114	4.9	80.8	7.2
	1.20 µg/kg	92.5	7.1	80.8	29	106	4.9	80.7	6.8
	10.8 µg/kg	93.5	5.4	94.5	20	85.6	4.2	75.9	4.7

表 37 硫酸铜对实际样品加标提取效率的影响

样品		未添加硫酸铜				添加硫酸铜			
		甲基汞 (µg/kg)	甲基汞 回收率 (%)	乙基汞 (µg/kg)	乙基汞 回收率 (%)	甲基汞 (µg/kg)	甲基汞 回收率 (%)	乙基汞 (µg/kg)	乙基汞 回收率 (%)
生化污泥加标 1.20 µg/kg	0.87	72.5	0.48	39.8	1.06	88.2	0.60	49.8	
污染土壤加标 4.80 µg/kg	3.76	94.1	1.13	28.3	5.04	105	3.32	69.2	

从表 36 和表 37 的结果可以看出，在空白加标 3 组样品中，添加硫酸铜能够改善甲基汞和乙基汞测定的回收率和平行性；特别是乙基汞测定的回收率和精密度显著提高。在实际样品加标实验组中，生化污泥和污染土壤中乙基汞的回收率显著提高，但生化污泥中乙基汞的回收率仍然略低，这表明添加硫酸铜能够部分改善甲基汞和乙基汞测定的平行性和回收率，因此建议毒性物质含量测定甲基汞时，提取液中添加硫酸铜的量为 0.65 mol/L。

由于添加硫酸铜并不能提高所有样品中乙基汞的回收率，乙基汞的回收率低可能与基体有关。为究其原因，编制组比较了分别将甲基汞和乙基汞标准溶液直接添加到 4 mol/L 的硝酸溶液和 5 g 生化污泥样品中，再加入 1 ml 饱和硫酸铜溶液，具塞超声 0.5 h，离心后取上清液稀释至 100 ml，用二氯甲烷进行液液萃取和反萃取后测定，测定结果见表 38。

表 38 加标基体对甲基汞和乙基汞回收率的影响

加标基体	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
4 mol/L 硝酸	95.5	93.4
	94.8	104
	83.5	108
	102	107

加标基体	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
5 g 生化污泥	85.4	0
	79.6	0
	94.0	0
	116	0

由表 38 的数据可见，将标准溶液直接加到 4 mol/L 硝酸溶液时，甲基汞和乙基汞的加标回收率分别为 83.5%~102%和 93.4%~108%，生化污泥加标样品中甲基汞的回收率在 79.6%~116%之间，乙基汞的回收率为 0。这说明在整个提取及萃取反萃取过程中，乙基汞没有损失，导致乙基汞损失的主要原因就是基体效应，而甲基汞的测定结果不受基体效应的影响。这也说明了不同的基体，乙基汞的回收率常出现很大的差异的原因。

5.10.6 称样量对测定结果的影响

前处理方法：分别称取 1 g 和 5 g 生化污泥样品，加入甲基汞和乙基汞标准溶液，加标浓度为 0.600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加入 20 ml 6 mol/L 硝酸，具塞超声 0.5 h，离心后取上清液 10 ml，用二氯甲烷进行液液萃取和反萃取后测定，测定结果见表 39。

表 39 称样量对加标回收的影响

称样量 (g)	甲基汞回收率 (%)	乙基汞回收率 (%)
5	95.7	0
	95.5	0
	95.8	11.5
1	84.4	27.3
	93.3	25.2
	91.3	0

由表 39 可见，称样量为 1 g 和 5 g 时，甲基汞的加标回收率几乎相同，乙基汞由于回收率低无法评价。由于液相色谱-原子荧光法测定甲基汞的灵敏度很高，使用 5 g 样品方法的检出限已经达到 0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，远低于方法标准拟达到的特性指标要求的 12 mg/kg 的要求。因此，最后确定称样量为 5 g。

5.10.7 油性液态固体废物中甲基汞和乙基汞的提取

油性液态固体废物也是一类重要的固体废物，为测定油性液态固体废物中的甲基汞和乙基汞，编制组设计了两个前处理方法：1) 取 2.5 g 油性样品加入甲基汞和乙基汞标准溶液，使其加标浓度为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，将加标油性物质直接溶解到二氯甲烷中，然后使用 L-半胱氨酸-氯化铵反萃取液进行萃取；2) 按照固体废物全量测定，取 2.5 g 油性样品加入甲基汞和乙基汞标准溶液，使其加标浓度为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，油性样品加入 20 ml 4 mol/L 硝酸超声 10 min，一起倒入 500 ml 分液漏斗中，加水至 250 ml，先用 20 ml 的正己烷萃取，弃去正己烷相，然后按照全量萃取的方法进行萃取和反萃取。实验表明，使用第一种方法，在反萃取液中含有油与反萃取液形成的混合物，这种混合物不能完全分层，无法进行分析。对于第

二种方法，反萃取液中不含油类物质，可以正常上机测定，测定结果见表 40。

表 40 油性物质中甲基汞和乙基汞测定的加标回收率

样品		甲基汞测定值 (µg/kg)	乙基汞测定值 (µg/kg)
加标样品测定结果	1	4.62	4.38
	2	4.34	3.97
	3	4.52	3.89
	4	4.63	3.83
	5	4.79	4.36
	6	4.23	4.34
平均值 (µg/kg)		4.52	4.13
加标量 (µg/kg)		5.00	5.00
加标回收率 (%)		90.4	82.6
相对标准偏差 (%)		4.6	6.3

由表 40 可见，先用正己烷萃取后再用二氯甲烷萃取，消除了油与反萃取液形成无法分层的混合物的问题，6 次加标回收率测定结果，甲基汞回收率为 90.4%，相对标准偏差为 4.6%，乙基汞回收率为 82.6%，相对标准偏差为 6.3%，这说明用此方法测定油性物质中甲基汞和乙基汞是完全可行的。

5.10.8 最终确定的毒性物质含量前处理步骤

称取 5 g (精确到 0.01 g) 样品于 50 ml 带盖的聚乙烯离心管中，加入 20.0 ml 硝酸-硫酸铜提取液盖紧管盖并充分混匀，置于超声波清洗仪中，提取 10 min。提取后，将聚乙烯离心管放入离心机，以转速 5000 r/min 离心 10 min。转移上清液至另一个聚乙烯离心管中。再向含样品的聚乙烯离心管中加入 20.0 ml 硝酸-硫酸铜提取液重复提取 1 次，合并 2 次提取液并混匀。准确量取 20.0 ml 混匀后的提取液至 500 ml 分液漏斗中，加水 230 ml，并加入 10 g 氯化钠，溶解并摇匀，再加入 30 ml 二氯甲烷萃取，振摇 10 min，静置 10 min，收集下层萃取液于锥形瓶中，再重复萃取 2 次。合并萃取液于锥形瓶中，向锥形瓶中加入适量无水硫酸钠至呈流沙状。将萃取液转移至 125 ml 分液漏斗中，并用少量二氯甲烷多次冲洗锥形瓶后一并转移至分液漏斗。向 125 ml 分液漏斗中加入 3 ml 反萃取液，振摇 5 min，静置 10 min 后，弃去有机相，水相经滤膜过滤后，置于样品瓶中待测。

5.10.9 固体废物毒性物质含量中只测定甲基汞的合理性分析

通过固体废物毒性物质含量中甲基汞和乙基汞提取方法的研究，最后确定本标准对固体废物毒性物质含量的测定只保留甲基汞的测定。主要的理由有以下几个方面：

(1) 不测定乙基汞对相关标准的实施和环境管理的需求无影响

目前环境管理中测定固体废物中甲基汞和乙基汞主要用于固体废物危险特性的鉴别及履约，危险废物的鉴别包括浸出液和毒性物质含量两个方面，浸出液的鉴别使用《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)，该标准对乙基汞有鉴别要求，本标准在浸出液的测定中包括乙基汞。对毒性物质含量的鉴别使用标准为《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)，但该标准没有

将甲基汞和乙基汞纳入鉴别的要求中；对于污染土壤的危险特性鉴别，《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）中只列出甲基汞的标准限值，没有乙基汞的标准限值。国际《关于汞的水俣公约》中也只提出对甲基汞的管理要求，没有对乙基汞做出要求。因此，不测定固体废物毒性物质含量中乙基汞不影响当前环境管理的需求。

（2）从污染物的排放角度看，乙基汞不是必须控制的污染物

由于自上世纪 70 年代以后，我国禁止生产和使用有机汞农药（主要是乙基汞），目前使用乙基汞的行业主要是疫苗行业，其中以人工合成的硫柳汞为主，该物质经人体代谢的产物是乙基汞。硫柳汞主要作为防腐剂用于多种灭活疫苗中，其在药品和生物制品中的浓度一般在 0.02%~0.05%，世界卫生组织（WHO）研究认为在 0.1% 的浓度范围内硫柳汞对人体没有毒性。除了用作疫苗防腐剂外，目前未见其他的应用。由于硫柳汞产量少且毒性低，所以乙基汞不是需要控制的污染物。

（3）将来一段时间内将乙基汞纳入毒性物质环境管理的可能性较低

与甲基汞不同，乙基汞对人体健康的危害很低，乙基汞并没有发现具有生物累积性，在人体内很容易代谢，且乙基汞在生物体内的半衰期较短，从成人血液中清除的半衰期为 7 至 10 天。食品法典委员会（CAC）颁布的 CODEX STAN 193-1995《食品中污染物和毒素通用标准》、欧盟食品安全指令（EC）No 466/2001、美国 FDA、日本和韩国等国外标准中主要控制的是甲基汞，没有对乙基汞提出限值要求。所以将来一段时间内将乙基汞纳入毒性物质环境管理的可能性较低。

（4）乙基汞测定的结果受基体影响很大，结果的稳定性差

通过 5.9.5 可以看到，编制组查阅大量国内外文献，先后对已发表的测定土壤和水产品中乙基汞的提取方法逐个进行方法验证，但都没有取得预期的效果，由于受基体的影响太大，造成测定的回收率很差。固体废物基体非常复杂，目前需要进行危废鉴别的固体废物主要包含污水处理厂的污泥、废盐、需要修复的污染土壤、工业生产过程产生的不属于危险废物名录但需要进行危险特性鉴别的物质及其他的非法倾倒的废物，所以固体废物的基体是千差万别的。从方法验证单位对生化污泥、物化污泥和含汞污泥 3 个浓度水平的加标回收率看，乙基汞的回收率为 23.9%~43.8%，相对标准偏差 15%~23%；因此，将乙基汞作为毒性物质含量的检测因子是不科学的。

鉴于以上理由，在 2023 年 1 月召开的标准研讨会上，编制组提出鉴于没有环境管理的需求及测定结果稳定性差等原因，申请固体废物毒性物质含量测定部分去掉乙基汞，只保留甲基汞作为目标化合物，专家组认可了编制组的申请理由。

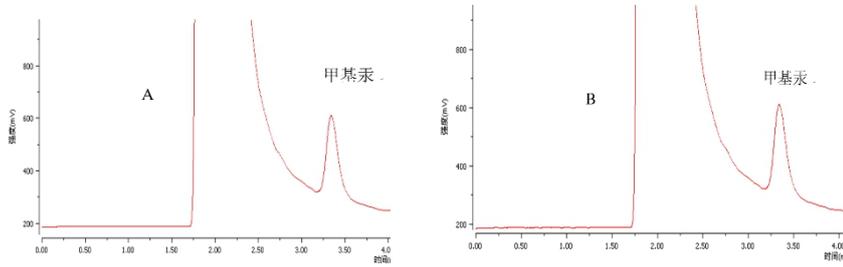
5.11 二价汞离子和有机物对甲基汞和乙基汞测定的干扰情况

5.11.1 二价汞离子对甲基汞和乙基汞测定的干扰情况

由于环境中无机汞的浓度要远大于甲基汞和乙基汞。测定过程中，二价汞离子的色谱峰靠近甲基汞。因此，二价汞离子产生的干扰主要是影响甲基汞的准确定量。为此编制组研究了二价汞离子的浓度与甲基汞的浓度比为 50:1~100:1 时，二价汞离子对甲基汞的测定影响情况，见图 19。

从图 19 可见，当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，但不影响对甲基汞的定量，但如果二价汞离子的浓度过高，应将样品中的二甲汞离子分离后再进行测定。从理论上讲，二价汞离子是水溶性离子，二氯甲烷对二价汞离子的萃取率是很低的，可以通过本标准的萃取与反萃取过程来实现二价汞离子与甲基汞和乙基汞的分离，从而降低二价汞离子对甲基汞定量的影响。图

20 是水样中二价汞离子浓度为 1000 ng/L，甲基汞的浓度为 1.00 ng/L，样品经过萃取和反萃取后的色谱图。由图 20 可见，即使二价汞离子的浓度高于甲基汞的浓度 1000 倍，经萃取后二价汞离子不干扰甲基汞的测定。



A——100 µg/L 二价汞离子，2 µg/L 甲基汞；B——200 µg/L 二价汞离子，2 µg/L 甲基汞。

图 19 二价汞离子

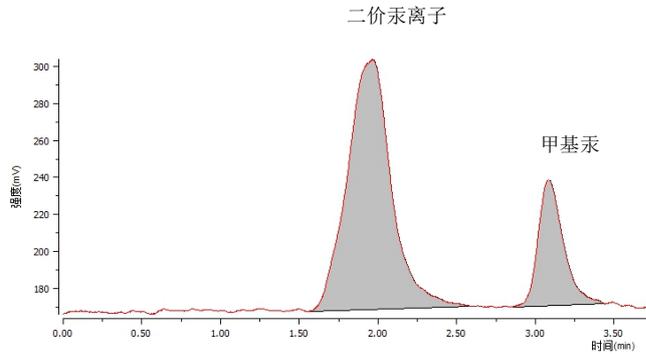


图 20 萃取和反萃取后的色谱图

5.11.2 有机物及重金属离子对甲基汞和乙基汞测定的干扰

研究表明，用原子荧光法测定汞时，溶液中有机的浓度高时，部分有机物尤其是带苯环的物质可能产生荧光猝灭作用，产生负干扰，有些有机物尤其是挥发性有机物也能产生正干扰。另外，根据《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）有关干扰和消除部分，高于一定浓度的铜等过渡金属元素可能对测定有干扰。为了研究有机物及其他元素对甲基汞和乙基汞测定的影响，编制组使用污水处理厂的污泥浸出液和污泥全量进行了实验。称取一定量的生化污泥样品加入 4 mol/L 硝酸溶液进行超声提取，提取液为深黄色溶液，将提取液萃取反萃取后测定（见图 21）。通过图 21 可知，基体复杂的污泥样品经前处理后，尽管影响甲基汞的基线，但甲基汞仍可正常积分和计算。表 41 为油墨企业污泥浸出液甲基汞和乙基汞加标回收率。表 42 为污水处理厂混合污泥、生化污泥和物化污泥毒性物质含量分析时甲基汞的回收率。

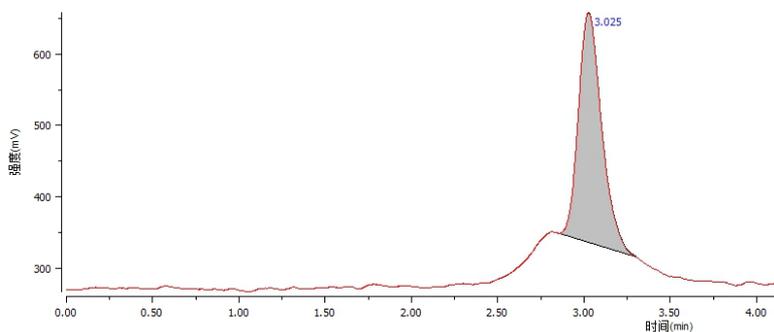


图 21 污泥基质对甲基汞基线的影响

表 41 油墨企业污水处理厂污泥样品浸出液加标回收率

序号	甲基汞		乙基汞	
	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)
1	4.22	84.4	3.05	61.0
2	4.20	84.0	3.13	62.6
3	4.20	84.0	3.61	72.2
4	3.88	77.5	3.49	69.8
5	4.01	80.1	3.65	73.0
6	3.76	75.2	3.59	71.7
平均值	4.04	80.9	3.42	68.4
相对标准偏差 (%)	4.7		7.6	

注：250 ml 浸出液，加标后甲基汞和乙基汞的浓度为 60.0 ng/L，上机浓度为 5.00 μg/L。

表 42 污水厂污泥样品中甲基汞的回收率

样品		混合污泥测定值 (μg/kg)	生化污泥测定值 (μg/kg)	物化污泥测定值 (μg/kg)
测定结果 (μg/L)	1	0.864	0.739	0.511
	2	0.840	0.941	0.521
平均值 (μg/kg)		0.852	0.840	0.516
加标测定结果 (μg/L)	1	1.94	0.838	4.06
	2	1.98	1.01	4.21
	3	1.99	0.988	4.47
	4	1.99	1.04	4.49
	5	2.00	0.967	3.78
	6	1.90	1.02	4.26
平均值 (μg/kg)		1.97	0.977	4.21
加标回收率 (%)		82.1	97.7	84.0

样品	混合污泥测定值 (µg/kg)	生化污泥测定值 (µg/kg)	物化污泥测定值 (µg/kg)
相对标准偏差 (%)	2.1	7.4	6.3
注：由于乙基汞在提取时有损失，所以没有计算乙基汞的数据。			

表 41 的数据表明，尽管油墨企业污泥浸出液颜色很深，但是通过萃取与反萃取操作，甲基汞的回收率在 75.2%~84.4%之间，乙基汞的回收率在 61.0%~73.0%之间。表 42 的数据为测定污泥中甲基汞的加标数据，结果表明来源不同的污水处理厂中混合污泥、生化污泥和物化污泥中甲基汞的加标回收率为 82.1%~97.7%，所以萃取与反萃取过程是一个比较好的净化方式。

为验证复杂基体尤其是高含量油类和重金属离子样品对甲基汞测定的影响，编制组选择了精密冷轧薄板（带）生产企业污水处理厂生化污泥样品进行加标测定。污水处理厂污泥毒性物质含量见表 43，甲基汞的回收率见表 44。

表 43 生化污泥毒性物质含量

检测项目	汞	砷	钡	镉	钴	镍	铅	氟化物	石油溶剂
含量 (mg/kg)	0.008	40.1	42.5	0.8	14.2	49.9	2.9	320	3.66×10^4

表 44 生化污泥中甲基汞的回收率

检测项目	样品的浓度 (µg/kg)	加标量 (ng)	加标后测定值 1 (µg/kg)	加标后测定值 2 (µg/kg)	平均回收率 (%)	相对偏差 (%)
测定值	0.78	15.0	3.21	3.27	85.7	0.93

从表 43、表 44 的检测数据可见，尽管该样品基质很复杂，石油溶剂的含量高达 3.66×10^4 mg/kg，但甲基汞加标回收率平均值为 85.7%，平行样测定值的偏差为 0.93%。结果表明，本标准的前处理方法能够排除复杂的基体干扰，得到较好的甲基汞回收率。

5.12 编制说明中开展的条件实验汇总

由于本标准分为固体废物浸出液和毒性物质含量测定 2 部分，由于文本中章节和内容较多，为方便阅读编制说明，在短时间内能理顺文本内容。因此编制组编制了思维导图，如图 22。

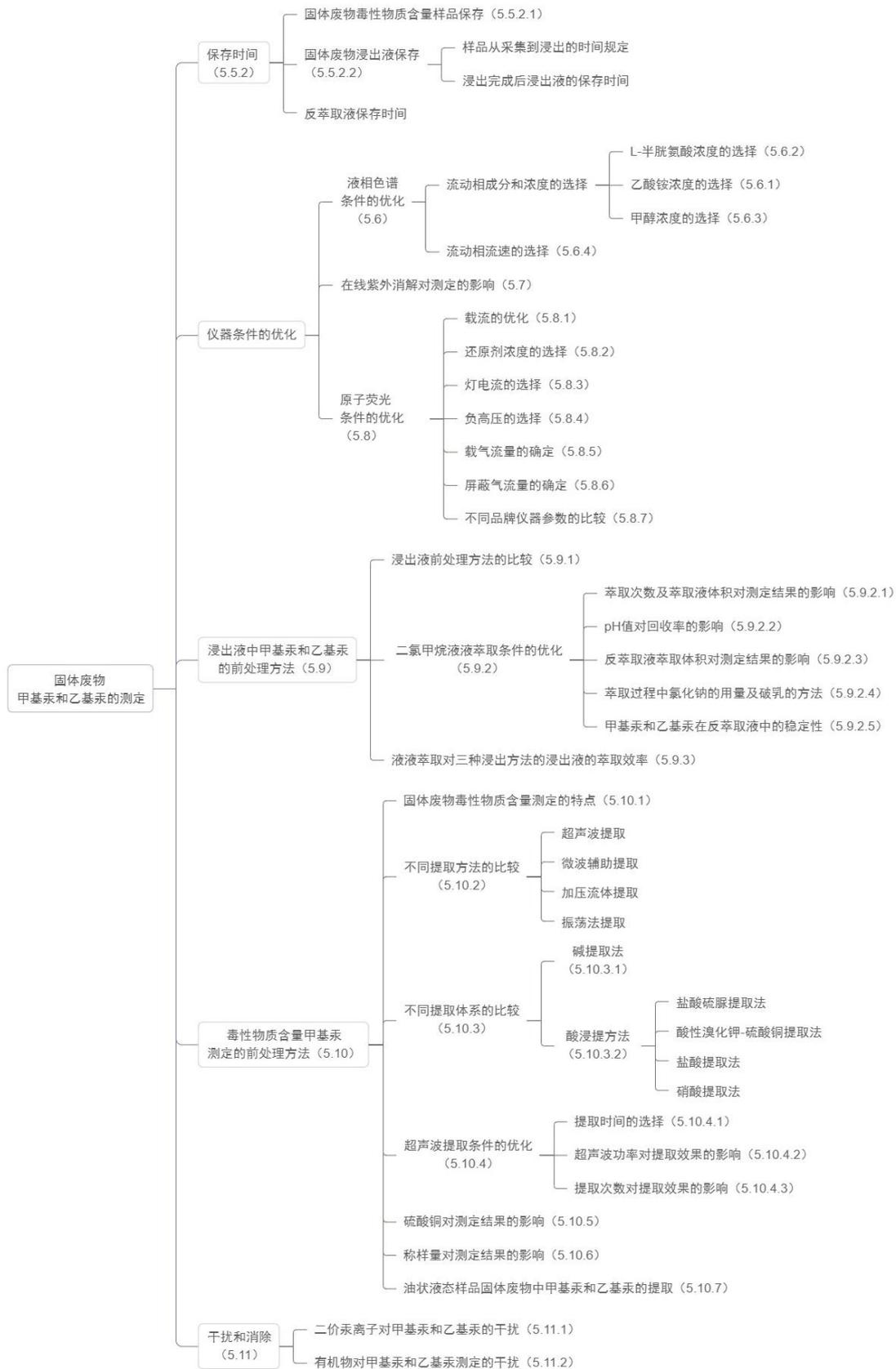


图 22 固体废物中甲基汞以及固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的测定条件实验汇总

5.13 标准曲线、方法检出限、方法的准确度

5.13.1 标准曲线的线性范围

取适量的甲基汞和乙基汞标准使用液，用反萃取液稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，各点甲基汞和乙基汞的质量浓度为 0.000 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。按照所建立的色谱条件和原子荧光分析条件，对标准系列溶液由低浓度到高浓度依次进样，以甲基汞和乙基汞的质量浓度（μg/L）为横坐标，对应的色谱峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线（见图 23）。甲基汞和乙基汞的相关系数分别为 0.9998 和 0.9999。

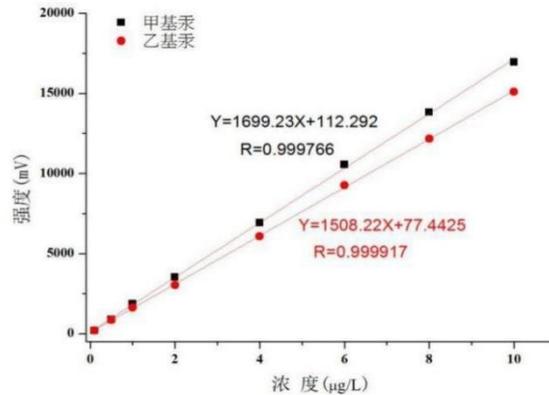


图 23 甲基汞和乙基汞标准曲线图

5.13.2 方法的检出限

5.13.2.1 毒性物质含量中甲基汞的方法检出限

按照 HJ 168-2020 的要求，采用空白石英砂加标的方式进行方法检出限的测定。向 7 份 5.0 g 石英砂中加入甲基汞标准溶液，使石英砂中甲基汞的浓度为 0.240 μg/kg，7 个样品在完全相同的条件下进行分析，按公式（1）计算方法的检出限，见表 45。

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

式中：MDL——方法检出限；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

n ——样品的平行测定次数；

S ——平行测定的标准偏差。

表 45 毒性物质含量中甲基汞的方法检出限及测定下限

测定次数	甲基汞的测定值 (μg/kg)
1	0.202
2	0.224
3	0.238
4	0.258
5	0.204

测定次数	甲基汞的测定值 (μg/kg)
6	0.223
7	0.259
平均值 (μg/kg)	0.230
标准偏差 (μg/kg)	0.023
方法检出限 (μg/kg)	0.07
测定下限 (μg/kg)	0.28
平均值/检出限	3

从平均值与检出限的比值结果看，计算所得的检出限为 0.07 μg/kg，符合 HJ 168-2020 对方法检出限的要求。

5.13.2.2 浸出液中甲基汞和乙基汞方法检出限

在 250 ml 硫酸硝酸浸出液中加入甲基汞和乙基汞混标，使浸出液中甲基汞和乙基汞的浓度为 2.40 ng/L，反萃取液体积 3 ml，平行测定 7 次，结果见表 46。

表 46 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限和测定下限

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	2.17	2.21
	2	2.43	1.89
	3	2.38	2.18
	4	2.52	2.41
	5	2.49	2.05
	6	2.61	2.24
	7	2.63	2.40
平均值 (ng/L)		2.46	2.20
标准偏差 (ng/L)		0.159	0.184
<i>t</i> 值		3.143	3.143
方法检出限 (ng/L)		0.5	0.6
测定下限 (ng/L)		2.0	2.4
平均值/检出限		5	4

甲基汞的方法检出限为 0.5 ng/L，乙基汞的方法检出限为 0.6 ng/L，完全能满足浸出毒性鉴别标准中甲基汞 10 ng/L 和乙基汞 20 ng/L 的限值要求。

5.13.3 测定浸出液中甲基汞和乙基汞的方法准确度

5.13.3.1 硫酸硝酸浸出液中甲基汞和乙基汞的准确度

由于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中规范性引用的浸出方法为《固体

废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)，因此本标准重点研究使用硫酸硝酸法浸出液中甲基汞和乙基汞测定方法的准确度。取 250 ml 硫酸硝酸浸出液加入甲基汞和乙基汞混标，使浸出液中甲基汞和乙基汞的浓度为 2.4 ng/L (低浓度，测定浓度 0.200 μg/L)、12.0 ng/L (中浓度，测定浓度 1.00 μg/L) 和 96.0 ng/L (高浓度，测定浓度 8.00 μg/L)。分别平行测定 6 次，测定结果见表 47。

表 47 浸出液中甲基汞和乙基汞测定的准确度

平行号		甲基汞			乙基汞		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
测定值 (ng/L)	1	2.20	12.8	81.8	2.06	13.1	88.3
	2	2.24	12.9	75.7	2.20	13.2	86.6
	3	2.22	14.1	82.1	2.18	12.3	91.8
	4	2.28	12.8	77.1	2.14	12.1	91.5
	5	2.30	12.7	82.5	2.21	12.6	82.6
	6	2.28	12.8	78.7	2.18	12.1	74.5
平均值 (ng/L)		2.25	13.0	79.6	2.16	12.6	85.9
加标浓度 (ng/L)		2.40	12.0	96.0	2.40	12.0	96.0
加标回收率 (%)		93.9	108	83.0	90.1	105	89.5
标准偏差 (ng/L)		0.041	0.54	2.90	0.054	0.49	6.52
相对标准偏差 (%)		1.8	4.2	3.6	2.5	3.9	7.6

由表 47 可知，在低、中、高 3 个不同浓度水平的加标实验中，甲基汞的回收率在 83.0%~108%，相对标准偏差为 1.8%~4.2%；乙基汞的回收率在 89.5%~105%，相对标准偏差为 2.5%~7.6%。

5.13.3.2 实际样品浸出液中甲基汞和乙基汞的准确度

编制组选择了污水处理厂的生化污泥样品、物化污泥样品、含汞污泥样品、油墨企业污水处理厂污泥和生活垃圾样品，按照 HJ/T 299 的浸出方法进行浸出，然后向浸出液进行加标，加标回收率的测定见表 48~表 50

表 48 生化污泥样品浸出液烷测定的准确度

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	5.40	90.0	5.04	84.0
2	5.40	90.0	4.80	80.0
3	5.16	86.0	4.68	78.0
4	5.16	86.0	4.80	80.0
5	5.40	90.0	4.68	74.0
6	5.40	90.0	4.32	72.0
平均值 (ng/L)	5.32	88.7	4.68	78.0
相对标准偏差 (%)	2.3		5.6	

序号	甲基汞		乙基汞	
	测定值 (ng/L)	回收率 (%)	测定值 (ng/L)	回收率 (%)
注：250 ml 浸出液，加标浓度 6.00 ng/L，上机测定真实浓度为 0.50 μg/L。				

表 49 物化污泥浸出液测定的准确度

序号	甲基汞		乙基汞	
	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)
1	18.1	75.3	19.1	79.4
2	17.8	74.1	20.1	83.6
3	16.3	67.7	21.5	89.5
4	17.9	74.7	20.3	84.7
5	18.6	77.5	20.0	83.4
6	16.8	70.1	20.6	86.0
平均值 (ng/L)	17.6	73.2	20.3	84.4
相对标准偏差 (%)	4.9		3.9	
注：250 ml 浸出液，加标浓度 24 ng/L，上机测定浓度 2.00 μg/L。				

表 50 含汞污泥浸出液测定的准确度

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	71.4	99.1	66.2	91.9
2	78.4	109	67.7	94.1
3	72.7	101	67.0	93.1
4	67.6	93.9	60.9	84.6
5	66.5	92.3	62.2	86.4
6	68.4	95.1	63.9	88.7
平均值 (ng/L)	70.8	98.4	64.7	89.8
相对标准偏差 (%)	6.2		4.3	
注：250 ml 浸出液，甲基汞和乙基汞的加标浓度 72 ng/L，上机测定浓度 6.00 μg/L。				

表 51 生活垃圾浸出液测定的准确度

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	104	86.3	107	88.8

序号	甲基汞		乙基汞	
	测定值 (ng/L)	回收率 (%)	测定值 (ng/L)	回收率 (%)
2	93.0	77.5	90.3	75.2
3	93.6	77.9	98.7	82.3
4	101	84.2	91.5	76.1
5	100	83.5	95.7	79.7
6	102	85.0	102	85.0
平均值 (ng/L)	98.9	82.4	97.5	81.2
相对标准偏差 (%)	4.6		6.5	

注：100 ml 浸出液定容至 250 ml，甲基汞和乙基汞的加标浓度 120 ng/L，上机测定浓度 4.00 μg/L。

由表 48~表 51 可见，对于生化污泥浸出液试样，甲基汞回收率为 88.7%，相对标准偏差为 2.3%，乙基汞回收率为 78.0%，相对标准偏差为 5.6%。对于物化污泥浸出液试样，甲基汞回收率为 73.2%，相对标准偏差为 4.9%，乙基汞回收率为 84.4%，相对标准偏差为 3.9%。对于含汞污泥浸出液，甲基汞回收率为 98.4%，相对标准偏差为 6.2%，乙基汞回收率为 89.8%，相对标准偏差为 4.3%。对于生活垃圾浸出液，甲基汞回收率为 82.4%，相对标准偏差为 4.6%，乙基汞回收率为 81.2%，相对标准偏差为 6.5%。

5.13.4 毒性物质含量中甲基汞的准确度

5.13.4.1 空白加标

分别对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.60 μg/kg、1.20 μg/kg、9.60 μg/kg 的空白石英砂样品进行提取和测定（见表 52），每个浓度配制 6 份平行样品。由表 52 可见，不同浓度的空白加标样品，甲基汞的回收率为 96.3%~114%，相对标准偏差为 4.2%~5.0%；乙基汞的回收率为 80.7%~85.4%，相对标准偏差为 4.7%~7.0%。

表 52 空白石英砂加标样品测定的准确度

平行号		0.60 μg/kg		1.20 μg/kg		10.8 μg/kg	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果 (μg/kg)	1	0.65	0.44	1.31	0.95	8.84	8.03
	2	0.72	0.53	1.34	0.98	9.12	8.42
	3	0.72	0.52	1.32	1.08	9.72	7.51
	4	0.71	0.49	1.20	0.88	9.74	8.62
	5	0.65	0.47	1.24	0.94	8.98	8.33
	6	0.67	0.46	1.20	0.98	9.05	8.27
平均值 (μg/kg)		0.69	1.27	9.24	0.48	0.97	8.20
加标回收率 (%)		114	106	96.3	80.7	80.7	85.4
相对标准偏差 (%)		5.0	5.0	4.2	7.0	7.0	4.7

5.13.4.2 实际样品的测定

编制组选取具有代表性的3种不同的污泥样品、生活垃圾样品和污染土壤样品对方法准确度进行考察。3种污泥分别为生化污泥、物化污泥和含汞污泥，生活垃圾取自垃圾填埋场。分别称取5g不同的固体废物样品于50ml聚丙烯离心管中，添加标准溶液使污泥中甲基汞和乙基汞浓度分别为1.2 μg/kg、6.0 μg/kg、8.4 μg/kg、2.4 μg/kg和4.8 μg/kg，每个样品平行加标6个，测定结果见表53~表58。甲基汞回收率为82.1%~97.7%，乙基汞回收率为11.4%~68.4%。

表 53 生化污泥样品中甲基汞和乙基汞的回收率

样品		甲基汞测定值 (μg/kg)	乙基汞测定值 (μg/kg)
生化污泥	1	0.887	0.00
	2	1.13	0.00
平均值 (μg/kg)		1.01	0.00
生化污泥加标	1	1.01	0.362
	2	1.21	0.278
	3	1.19	0.316
	4	1.25	0.341
	5	1.16	0.191
	6	1.22	0.232
平均值 (μg/kg)		1.17	0.287
加标回收率 (%)		97.7	23.9
相对标准偏差 (%)		7.5	23

表 54 物化污泥样品中甲基汞和乙基汞的回收率

样品		甲基汞测定值 (μg/kg)	乙基汞测定值 (μg/kg)
物化污泥	1	0.613	0.00
	2	0.626	0.00
平均值 (μg/kg)		0.516	0.00
物化污泥加标	1	4.52	1.63
	2	4.87	1.91
	3	5.05	1.96
	4	5.36	1.82
	5	5.39	2.69
	6	4.54	1.61
平均值 (μg/kg)		4.96	1.84

加标回收率 (%)	82.7	30.7
相对标准偏差 (%)	7.7	21

表 55 含汞污泥样品中甲基汞和乙基汞的回收率

样品		甲基汞测定值 (µg/kg)	乙基汞测定值 (µg/kg)
含汞污泥	1	2.44	0.00
	2	2.53	0.00
平均值 (µg/kg)		2.49	0.00
含汞污泥加标	1	9.30	3.26
	2	9.05	3.44
	3	8.62	4.33
	4	9.35	4.39
	5	8.68	3.19
	6	7.96	3.46
平均值 (µg/kg)		8.82	3.68
加标回收率 (%)		105	43.8
相对标准偏差 (%)		5.9	15

表 56 生活垃圾样品中甲基汞和乙基汞的回收率

样品		甲基汞测定值 (µg/kg)	乙基汞测定值 (µg/kg)
生活垃圾	1	0.12	0.00
	2	0.12	0.00
平均值 (µg/kg)		0.12	0.00
生活垃圾加标	1	2.14	1.80
	2	2.23	1.72
	3	2.00	1.64
	4	2.38	1.50
	5	2.29	1.69
	6	2.27	1.50
平均值 (µg/kg)		2.22	1.64
加标回收率 (%)		92.5	68.4
相对标准偏差 (%)		6.0	7.4

表 57 污染土壤样品中甲基汞和乙基汞的回收率

样品		甲基汞测定值 (µg/kg)
污染土壤	1	1.86
	2	1.57
平均值 (µg/kg)		1.72
污染土壤加标	1	4.81
	2	4.38
	3	4.03
	4	4.50
	5	4.79
	6	4.58
平均值 (µg/kg)		4.52
加标回收率 (%)		94.2
相对标准偏差 (%)		6.4

表 58 沉积物标准样品 (ERM-CC 580) 甲基汞的测定结果

样品		甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	74.4
	2	76.8
	3	78.0
	4	73.0
	5	73.7
	6	75.1
	7	75.6
	8	72.6
平均值 (µg/kg)		74.9
标准值 (µg/kg)		75±4
相对标准偏差 (%)		2.5

5.14 用于浸出液和毒性物质含量测定的实际样品汇总

固体废物的种类繁多，基体较为复杂。但大体可分为工业废物、农业废物、生活废弃物和医疗废物 4 大类。由于农业废弃物不需要进行危废鉴别，医疗废物是一类特殊的危险废物，种类很多，目前要求封闭运输，专业处理，同样不需要进行危废鉴别，也无法采集代表性样品。因此编制组为确定方法的普遍适用性，选取多种固体废物样品进行加标实验。选取的样品及回收率见表 59。其中生化污泥和物化污泥采自生活污水处理厂，含汞污泥为汞矿工业矿渣，生活垃圾采自青岛小涧溪垃圾填埋场，标准样品为欧洲标准局的沉积物标准样品。结果表明，本方法能够测定多种基体的加标样品，普适性较强。

表 59 各种基体样品的测定结果

样品		甲基汞		乙基汞		样品来源
		相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	
浸出液试样	油墨企业污水处理厂污泥	4.7	80.9	7.6	68.4	青岛某油墨生产企业
	生化污泥	2.3	88.7	5.6	78.0	综合生活污水处理厂
	物化污泥	4.9	73.2	3.9	84.4	综合生活污水处理厂
	含汞污泥	6.2	98.4	4.3	89.8	国家汞技术中心提供
	生活垃圾	4.6	82.4	6.5	81.2	青岛某垃圾填埋场
毒性物质含量样品	生化污泥	7.5	97.7	23	23.9	综合生活污水处理厂
	物化污泥	7.7	82.7	21	30.7	
	含汞污泥	5.9	105	15	43.8	国家汞技术中心提供
	生活垃圾	6.0	92.5	7.4	68.4	青岛某垃圾填埋场
	污染土壤	6.4	94.2	—	—	青岛某污染的地块
	污水处理厂生化污泥	0.93	85.7	—	—	山东济宁某冷轧薄板(带)生产企业
	沉积物标准样品	2.5	99.9	—	—	欧洲标准局标准样品
	油状液态固体废物	4.6	90.4	6.3	82.6	以植物油为主的油状废物

5.15 结果计算与表示

5.15.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间定性。必要时,可采用标准加入法辅助定性。

5.15.2 结果计算

样品中甲基汞的质量分数按照公式(2)和公式(3)计算。

$$w = \frac{\rho_1 \times V_1 \times V_2}{V_3 \times m} \quad (2)$$

式中: w ——样品中甲基汞的质量分数, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

ρ_1 ——由标准曲线计算试样中甲基汞的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

V_1 ——反萃取液的体积, ml ;

V_2 ——提取液总体积, ml ;

V_3 ——用于分取萃取的提取液体积, ml ;

m ——样品的称样量(湿重), g 。

$$V_2 = V_4 + \frac{m \times w_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{水}}} \quad (3)$$

式中： V_2 ——提取液总体积，ml； w ——样品中甲基汞的质量分数， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

V_4 ——硝酸-硫酸铜提取液加入体积，ml；。

m ——样品的称样量（湿重），g；

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——样品的水分含量，%；

$\rho_{\text{水}}$ ——水的密度，g/ml。

浸出液试样中甲基汞或乙基汞的质量浓度按照公式（4）计算。

$$\rho = \frac{\rho_2 \times V_5}{V_6} \quad (4)$$

式中： ρ ——试样中甲基汞或乙基汞的质量浓度，ng/L；

ρ_2 ——由标准曲线计算的试样中甲基汞或乙基汞的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V_5 ——反萃取液的体积，ml；

V_6 ——浸出液试样的体积，L。

（2）结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后的位数与方法检出限一致。

5.16 质量保证与质量控制

5.16.1 空白实验

实验证明，一般情况下，空白样品中均不能检出甲基汞和乙基汞。参照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 1 个空白实验，空白实验中甲基汞和乙基汞测定结果应低于方法检出限。

5.16.2 初始校准

用 LC-AFS 测定甲基汞和乙基汞时，6 个验证单位标准曲线的吸光系数甲基汞为 0.9991~0.9999，乙基汞为 0.9992~0.9999，EPA 8000 系列规定用于定量分析时，曲线的相关系数 ≥ 0.99 。结合 EPA 的要求和实验验证数据，本标准规定校准曲线的线性相关系数 ≥ 0.995 。

5.16.3 中间浓度检验

EPA 8000 系列标准规定，每 12 h 应对曲线进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与理论浓度值相对偏差低于 15%时，曲线才有效。本标准方法验证结果表明，中间浓度检验的相对偏差在-5.7%~12%之间，因此规定每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应进行 1 次校准曲线中间浓度的检验，中间浓度的测定值与标准值相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内，否则应建立新的校准曲线。

5.16.4 平行样

对于浸出液中甲基汞和乙基汞的测定，方法验证的数据表明，在 3 个浓度水平下，甲基汞和乙基汞

实验室内的最大相对标准偏差为 9.3%，实验室间的最大相对标准偏差为 16%。《固定污染源监测质量保证和质量控制技术规范》（HJ 373-2007）要求废水监测总汞的浓度低于 0.001 mg/L 时，允许相对偏差 \leq 30%。鉴于本标准使用原子荧光法测定汞，并且甲基汞和乙基汞的浓度一般为 ng/L 的水平，固体废物具有不均匀性的特点，所以最后确定每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少测定 1 个平行样，平行样的相对偏差应在 \pm 30%以内。

5.16.5 基体加标

对于浸出液的测定，方法验证的数据表明，在 3 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，确定加标回收率在 65%~120%之间。

对于固体废物毒性物质含量的测定，方法验证的数据表明，在 3 个浓度水平下，甲基汞的回收率均在 70%~120%之间。

5.16.6 标准样品的测定

7 家实验室对甲基汞浓度为 75.5 $\mu\text{g}/\text{kg} \pm 4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的河口沉积物标准物质（编号 ERM-CC 580）的验证结果表明，甲基汞的实验室内相对误差为 0.40%~4.9%，相对误差最终值为 2.4% \pm 3.4%。测定结果均在标准物质要求的范围内，因此规定有证标准物质的测定值应在其给出的不确定度范围内。

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

目前有关固体废物甲基汞和乙基汞的测定只有《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）中引用 GB/T 14204-1993 测定浸出液中甲基汞和乙基汞。为此选用 GB/T 14204-1993 作为浸出液的比对方法。

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 168-2020）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，分别采用本标准与比对方法进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。编制组选取工业废水、含汞污泥浸出液和污水处理厂物化污泥浸出液加标样品进行比对。由于本标准与 GB/T 14204-1993 的方法检出限差别较大，编制组在进行了大量实验后确定加标的量应达到 GB/T 14204-1993 的适用范围，对工业废水的 7 个加标浓度分别为 0.30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.31 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.32 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.34 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.35 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.36 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；对含汞污泥浸出液加标浓度分别为 0.20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.21 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.22 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.23 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.24 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.26 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；对物化污泥浸出液加标浓度分别为 0.21 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.22 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.24 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.26 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.28 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。由于加标的浓度对于 GB/T 14204-1993 属于低浓度，对于本标准已属于高浓度，因此比对中使用 GB/T 14204-1993 时取样体积为 1 L，采用本标准时取样体积为 100 ml。

6.2 方法比对

6.2.1 与 GB/T 14204 的比对

《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 14204-1993)是目前测定固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞检测方法,本标准分别从标准曲线、方法检出限、相同样品测定结果是否存在显著性差异方面进行比对。

6.2.1.1 标准曲线及方法检出限

表 60 为两种方法标准曲线的线性范围及相关系数。从表 60 可见,本标准甲基汞的检出限比对比方法低 125 倍,乙基汞低 200 倍,两个方法的灵敏度差别很大。

表 60 两种方法标准曲线的线性范围、相关系数及方法检出限的比较

目标化合物	方法名称	线性范围 (μg/L)	相关系数	方法检出限 (ng/L)
甲基汞	本标准	0.200~10.0	0.9998	0.08
	GB/T 14204	200~2000	0.998	10
乙基汞	本标准	0.200~10.0	0.9999	0.1
	GB/T 14204	200~2000	0.996	20

6.2.1.2 方法比对结果

两个标准的比对结果见表 61~表 63。由表可知,本标准与 GB/T 14204-1993 测定结果的 t 值在 2.774~13.96 之间,均大于 $t_{0.05,6}=2.447$,这表明本标准与对比标准的测定结果之间存在显著性差异。其主要差异是方法的检出限和回收率,本标准的方法检出限比 GB/T 14204-1993 甲基汞的检出限低 125 倍,乙基汞低 200 倍。因此使用方法 GB/T 14204-1993 测定结果为未检出的低浓度试样,使用本标准能够测定其甲基汞和乙基汞的准确浓度。同时本标准测定对比样品的回收率均在 90%以上,而 GB/T 14204-1993 的回收率在 50%~60%之间。因此测定同样的对比样品,两种方法存在显著差异。

表 61 两种方法测定污水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	本标准	0.28	0.29	0.30	0.31	0.30	0.34	0.31	8.875
	对比方法	0.13	0.13	0.15	0.19	0.18	0.21	0.21	
乙基汞	本标准	0.22	0.27	0.25	0.26	0.31	0.35	0.27	6.625
	对比方法	0.12	0.12	0.15	0.18	0.13	0.18	0.17	

表 62 两种方法测定含汞污泥浸出液加标的结果比对

目标化	方法名称	测定结果 (μg/L)	t 值
-----	------	-------------	-------

		1	2	3	4	5	6	7	
甲基汞	本标准	0.17	0.18	0.20	0.21	0.22	0.24	0.25	13.96
	比对方法	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	
乙基汞	本标准	0.16	0.17	0.17	0.20	0.20	0.20	0.22	7.231
	比对方法	0.14	0.14	0.15	0.14	0.16	0.17	0.16	

表 63 两种方法测定物化污泥浸出液加标的结果比对

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	本标准	0.16	0.17	0.24	0.23	0.21	0.23	0.25	10.26
	比对方法	0.10	0.07	0.08	0.10	0.09	0.09	0.12	
乙基汞	本标准	0.15	0.14	0.20	0.21	0.24	0.22	0.19	2.774
	比对方法	0.13	0.13	0.15	0.17	0.18	0.17	0.20	

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 168-2020)的要求,组织 7 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正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、精密度和正确度等。

7.1.2 方法检出限的验证

7.1.2.1 浸出液中甲基汞和乙基汞的测定

在 250 ml 硫酸硝酸浸出液中加入甲基汞和乙基汞混标,使浸出液中甲基汞和乙基汞的浓度为 2.40 ng/L,反萃取液体积为 3 ml,平行测定 7 次。

7.1.2.2 固体废物毒性物质含量中甲基汞的测定

采用空白石英砂加标的方式进行方法检出限的测定。向 7 份 5.0 g 石英砂中加入甲基汞标准溶液,使石英砂中甲基汞的浓度为 0.240 µg/kg,反萃取液体积为 3 ml,按照固体废物毒性物质含量中甲基汞的测定方法进行提取分析。

7.1.3 方法精密度和正确度验证

7.1.3.1 固体废物毒性物质含量中甲基汞的测定

(1) 石英砂加标:取 6 份 5.0 g 空白石英砂为 1 组,共取 3 组,分别加入甲基汞标准溶液,加标后

石英砂中甲基汞浓度分别为 0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （低浓度）、1.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （中浓度）、9.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （高浓度），按照毒性物质含量中甲基汞的测定方法分别进行测定；

（2）实际样品的测定

首先，按照毒性物质含量中甲基汞测定方法测定污泥中的甲基汞浓度（所有验证单位使用的生化污泥、物化污泥和含汞污泥样品为统一样品，但测定时间不同），然后再取 5.0 g 污水处理厂生化污泥、物化污泥和含汞污泥样品各 6 份，分别加入甲基汞标准溶液，使样品中甲基汞浓度分别为 1.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、6.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 8.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，然后根据毒性物质含量中甲基汞的测定步骤进行分析测定。分别计算各加标样品的相对标准偏差及加标回收率。

7.1.3.2 浸出液中甲基汞和乙基汞的测定

（1）空白加标：取 3 组样品，每组 6 份 250 ml 硫酸硝酸浸出液，分别加入甲基汞和乙基汞混标，使浸出液中甲基汞和乙基汞的浓度为 2.40 ng/L、12.0 ng/L 和 96.0 ng/L，分别进行测定。

（2）实际样品加标：

各取生化污泥浸出液、物化污泥浸出液和含汞污泥浸出液统一样品，生化污泥、物化污泥和含汞污泥来源与固体废物毒性物质含量测定样品相同，测定样品中甲基汞和乙基汞的浓度。再取 3 组，每组 6 份固体废物浸出液统一样品，对生化污泥浸出液试样加标 15.0 ng/L，物化污泥浸出液试样加标 60.0 ng/L，含汞污泥浸出液加标 180 ng/L，按照固体废物浸出液甲基汞和乙基汞的测定方法进行处理和测定。

7.1.3.3 河口沉积物标准样品中甲基汞的测定

取 6 份 0.5 g 标准土样（ERM-CC 580），然后按照毒性物质含量中甲基汞测定方法分析样品中甲基汞的浓度。

7.2 方法验证过程

7.2.1 方法验证的主要工作过程

编制组选取 7 家有资质的方法验证单位：贵州省生态环境监测中心、青岛市城市排水监测站、青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司、青岛华测检测技术有限公司、青岛京诚检测科技有限公司、析致通标技术检测（北京）有限公司和北京新奥环标技术服务有限公司。

方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器及设备与分析步骤符合方法相关要求。仪器涵盖了 4 个厂家，代表了液相色谱-原子荧光联用仪的主要厂商。开展验证前，编制组对验证单位的实验人员进行了培训，参与验证的实验人员熟练掌握本标准的操作要求，为开展方法的实验室间验证奠定了基础。

7.2.2 方法验证的结论

7.2.2.1 浸出液中甲基汞和乙基汞的测定方法验证结论

7 家实验室验证结果表明，甲基汞的方法检出限为 0.8 ng/L，乙基汞方法检出限为 0.8 ng/L，测定下限为 3.2 ng/L。对甲基汞和乙基汞加标浓度为 12.0 ng/L 的生化污泥浸出液试样，加标浓度为 60.0 ng/L 的物化污泥浸出液试样，加标浓度为 180 ng/L 的工业废水样品分别进行 6 次重复测定。实验室间甲基汞重复性限为 2.6 ng/L~23 ng/L；乙基汞重复性限为 2.8 ng/L~24 ng/L，实验室间甲基汞再现性限为 4.2

ng/L~48 ng/L, 乙基汞再现性限为 5.7 ng/L~52 ng/L; 对加标浓度范围为 12.0 ng/L~180 ng/L 的不同浸出液试样进行测定, 甲基汞加标回收率最终值为 85.0%±16%~94.6%±17%, 乙基汞加标回收率最终值为 72.6%±24%~76.7%±12%。

7.2.2.2 固体废物毒性物质含量中甲基汞的测定方法验证结论

7 家实验室验证结果表明, 甲基汞方法检出限为 0.07 µg/kg, 测定下限为 0.28 µg/kg, 对甲基汞加标浓度为 1.20 µg/kg 的生化污泥样品, 加标浓度为 6.00 µg/kg 的物化污泥样品, 加标浓度为 8.40 µg/kg 的含汞污泥样品分别进行 6 次重复测定, 实验室间甲基汞重复性限为 0.24 µg/kg~1.1 µg/kg; 再现性限分别为 0.36 µg/kg~2.7 µg/kg。对加标浓度范围为 1.20 µg/kg~8.40µg/kg 的不同基体水样进行测定, 甲基汞加标回收率最终值为 81.3%±15%~87.2%±22%。

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一《方法验证报告》。

8 与开题报告的差异说明

将浸出液部分的目标化合物限定为甲基汞和乙基汞; 固体废物毒性物质含量的目标化合物限定为甲基汞。

9 标准实施建议

由于本标准测定浸出液中甲基汞和乙基汞的回收率要高于《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 14204-1993), 在方法研究过程中也发现一些污水处理厂污泥使用《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》(GB/T 14204-1993) 测定浸出液中甲基汞没有超过 GB 5085.3 的限值, 但使用本标准出现超出限值的现象, 将来使用本标准进行固体废物危险特性鉴别时会导致两个方法出现差异。

10 参考文献

- [1] EPA Method 3200, Mercury species fractionation and quantification by microwave assisted extraction, selective solvent extraction and/or solid phase extraction [S].
- [2] USEPA Method 1630, Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS[S].
- [3] 《MERCURY ANALYSIS MANUAL》, Ministry of the Environment, Japan, 2004.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 崔颖, 肖亚兵, 王禹, 高健会, P&T- GC- CVAFS 法测定海产动物中的甲基汞和乙基汞[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(1): 145-148.
- [9] 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.
- [10] 彭国俊, 朱晓燕, 陈建国, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用快速测定水样和生物样品中的 4 种汞形态[J]. 分析实验室, 2015, 34(1): 44-48.
- [11] 袁洁, 罗海英, 洗燕萍, 等. 高效液相色谱串联原子荧光光度计法测定鱼肉中甲基汞、乙基汞和苯基汞[J]. 现代食品科技, 2009, 25(7): 838-840.
- [12] 尚晓虹, 赵云峰, 张磊, 等. 水产品中甲基汞测定的液相色谱 -原子荧光光谱联用方法的改进[J]. 色谱, 2011, 29(7): 667-672.
- [13] 刘庆阳, 何滨, 胡敬田, 等. 高效液相色谱与原子荧光光谱联用分析海产品中的甲基汞[J]. 分析实验室, 2009, 28(5): 41-44.
- [14] 毛红, 秦德元. 高效液相色谱-原子荧光光谱法测定英国 FAPAS 鱼肉中甲基汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(10): 2246-2247.
- [15] 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.
- [16] 王亚宁, 李琳. HPLC-ICP/MS 法测定底泥中的甲基汞和无机汞[J]. 黑龙江环境通报, 2015, 39(4): 32-34.
- [17] 张丽华, 胥学鹏, 史宝成, 等. 河流底泥中甲基汞、乙基汞的测定[J]. 中国环境监测, 2005, 21(2):14-17.
- [18] 高尔乐, 何滨, 江桂斌, 等. 酸浸提-HPLC-ICP-MS 系统测定土壤与底泥样品中的甲基汞、乙基汞[J]. 环境化学, 2008, 27(5): 698-700.
- [19] 伍伟超, 李梅. 土壤中甲基汞和乙基汞的测定液相色谱-原子荧光联用法[J], 广东化工, 2021, 48(8): 275-278.

- [20] 祁小婷. 高效液相色谱原子荧光法测定水和沉积物中汞形态方法研究[D]. 湖北大学, 2013, 5, 20—32.
- [21] 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.
- [22] 冷庚, 王俊伟, 万旭. 微波萃取高效液相色谱-冷原子荧光光谱法测定沉积物中甲基汞和无机汞[J]. 分析化学, 2012, 2(40): 191-195.
- [23] 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- 93
- [24] 张学, 朱建民. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定鱼肉中的3种汞形态[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(6), 803-807.
- [25] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 萃取-乙基化结合GC-CVAFS法测定沉积物及土壤中的甲基汞[J]. 地球与环境, 2004,32(2): 83-86.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 王炜, 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.

附件一

方法验证报告

方法名称：固体废物 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：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司、中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司、青岛华测检测技术有限公司、贵州省生态环境监测中心、青岛市城市排水监测站、析致通标技术检测（北京）有限公司和北京新奥环标技术服务有限公司。

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）、鞠青（高级工程师）

报告日期：2022 年 5 月 31 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 为青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司, 编号 2 为中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司, 编号 3 为青岛华测检测技术有限公司, 编号 4 为贵州省生态环境监测中心, 编号 5 为青岛市城市排水监测站, 编号 6 为析致通标技术检测(北京)有限公司, 编号 7 为北京新奥环标技术服务有限公司。

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	青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司	王云鹏	男	27	初级工程师	环境工程	3
		王艺琪	女	25	初级工程师	环境工程	1
2	中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司	李建苹	女	42	高级工程师	环境工程	16
		李修龙	男	30	工程师	化学	8
		张范	女	33	工程师	材料科学与工程	3
		彭倩倩	女	34	工程师	环境工程	12
3	青岛华测检测技术有限公司	阎蕾	女	40	中级工程师	环境监测	15
		邢燕燕	女	36	中级工程师	化学	12
		曹双双	女	32	中级工程师	食品检测	9
		郇立超	男	24	助理工程师	环境工程	4
4	贵州省生态环境监测中心	李扬	男	31	工程师	分析化学	6
		杨民	男	42	高级工程师	环境科学	18
5	青岛市城市排水监测站	刘学龙	男	31	初级工程师	化学工程与技术	3
		王晓芳	女	38	中级工程师	分析化学	13
6	析致通标技术检测(北京)有限公司	许娟	女	48	室主任	工业分析	25
		赵婉荣	女	28	应用工程师	化学	4
		高鹏飞	男	27	应用工程师	化学工程与工艺	4
7	北京新奥环标技术服务有限公司	李晓丽	女	32	应用主管	应用化学	8
		张士杰	男	37	化学分析工程师	材料化学	12
		刘源洋	女	25	应用工程师	食品卫生与营养学	3
		焦冠男	女	27	应用工程师	环境工程	5

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	北京吉天仪器有限公司	SA50-AFS-933	SVP50LC-2101245B	良好
2	北京吉天仪器有限公司	LC-20AD	L21465301761 CD	良好

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
3	北京普析通用仪器有限责任公司	SA520-PF52	2629622-01-0020/ 25A1705-01-0009	良好
4	北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司	AF-3320A SY-9100	AF-3320A/22200015 SY-9100/22700011	良好
5	北京宝德仪器有限公司	BSA-100C	100DI1910150024	良好
6	北京普析通用仪器有限公司	SA720	2429620-01-0019	良好
7	北京吉天仪器有限公司	SAP-50	SAP50LC-2006237BB	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
青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司	二氯甲烷	上海星可试剂有限公司	色谱纯
	甲醇	上海星可试剂有限公司	液相色谱纯
	硝酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml	优级纯
	L-半胱氨酸	默克化工技术(上海)有限公司	生化试剂
	乙酸铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯
	硼氢化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯
	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司	二氯甲烷	上海氟霓生物科技有限公司	农残级
	甲醇	上海氟霓生物科技有限公司	色谱纯
	硝酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml	优级纯
	L-半胱氨酸	天津博迪化工股份有限公司	生化试剂
	乙酸铵	天津光复化学试剂有限公司	分析纯
	氢氧化钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	硼氢化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯
	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	盐酸	成都市科隆化学品有限公司	优级纯
青岛华测检测技术有限公司	盐酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml	优级纯
	硝酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml	优级纯
	氢氧化钾	国药集团化学试剂有限公司、500 g	优级纯
	L-半胱氨酸	国药集团化学试剂有限公司、25 g	生化试剂
	乙酸铵	国药集团化学试剂有限公司、500 g	分析纯
	硼氢化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯
	过硫酸钾	上海安谱、500 g	优级纯
	甲醇	上海星可高纯溶剂有限公司 4 L	色谱纯
	二氯甲烷	上海星可高纯溶剂有限公司 4 L	色谱纯
贵州省生态环境监测中	盐酸	北京益利精细化工	优级纯

实验室名称	试剂名称	厂家、规格	纯度
心	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	氢氧化钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	硼氢化钾	福晨化学试剂有限公司	分析纯
	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯
	氯化钠	艾科试剂	优级纯
	无水硫酸钠	艾科试剂	优级纯
	L-半胱氨酸	艾科试剂	生化试剂
	乙酸铵	艾科试剂	优级纯
	甲醇	CNW	色谱纯
	二氯甲烷	麦克林化学试剂有限公司	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
青岛市城市排水监测站	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	国药集团化学试剂有限公司, 25 g	生化试剂
	乙酸铵	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	分析纯
	甲醇	Fisher chemical, 4 L	色谱纯
	二氯甲烷	麦克林化学试剂有限公司, 4 L	色谱纯
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml	优级纯
	硼氢化钾	天津南开允公合成技术有限公司, 100 g	优级纯
	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	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	优级纯
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, 99.9%)	色谱纯
	二氯甲烷	MREDA TECHNOLOGY INC, 4 L, (色谱纯, ≥99.9%)	色谱纯
	盐酸	北京化工厂, 500 ml	优级纯
	硼氢化钾	西陇科学股份有限公司, 100 g	≥97%
	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	分析纯
	氯化钠	北京化工厂	分析纯(
	无水硫酸钠	北京化工厂	分析纯
	氢氧化钾	北京化工厂	分析纯
北京新奥环标技术服务 有限公司	盐酸	北京益利精细化学品有限公司, 500 ml	优级纯
	硝酸	北京益利精细化学品有限公司, 500 ml	优级纯
	甲醇	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml	优级纯
	二氯甲烷	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml	优级纯
	氢氧化钾	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	优级纯

实验室名称	试剂名称	厂家、规格	纯度
	硼氢化钠	国药集团化学试剂有限公司, 100 g	
	乙酸铵	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	分析纯
	L-半胱氨酸	国药集团化学试剂有限公司, 100 g	
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	优级纯
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 500 g	分析纯
	甲基汞标准溶液 GBW 08675	中国计量科学院 1.5 mL 浓度: 63.5 $\mu\text{g/g} \pm 2.4 \mu\text{g/g}$	
	乙基汞标准溶液 GBW(E) 081524	中国计量科学院 1.5 mL 浓度: 70.8 $\mu\text{g/g} \pm 2.6 \mu\text{g/g}$	

1.1

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 毒性物质含量中甲基汞的方法检出限、测定下限

根据 HJ 168-2020 的要求, 采用空白石英砂加标的方式进行方法检出限的测定。向 7 份 5.0 g 石英砂中加入甲基汞标准溶液, 使石英砂中甲基汞的浓度为 0.240 $\mu\text{g/kg}$, 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, 原始测试数据见表 1-4~表 1-10。

表 1-4 毒性物质含量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期: 2022/5/

平行样品编号	甲基汞	
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	0.232
	2	0.205
	3	0.208
	4	0.205
	5	0.206
	6	0.224
	7	0.194
平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	0.210	
标准偏差 ($\mu\text{g/kg}$)	0.014	
t 值	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	0.05	
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)	0.20	

表 1-5 毒性物质含量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号	甲基汞	
测定结果 (ng/L)	1	0.245
	2	0.269
	3	0.259
	4	0.251
	5	0.240
	6	0.252
	7	0.300
平均值 (μg/kg)	0.259	
标准偏差 (μg/kg)	0.020	
<i>t</i> 值	3.143	
检出限 (μg/kg)	0.07	
测定下限 (μg/kg)	0.28	

表 1-6 毒性物质含量方法检出限、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：2022/5/

平行样品编号	甲基汞	
测定结果 (μg/kg)	1	0.206
	2	0.214
	3	0.182
	4	0.215
	5	0.191
	6	0.204
	7	0.201
平均值 (μg/kg)	0.202	
标准偏差 (μg/kg)	0.012	
<i>t</i> 值	3.143	
检出限 (μg/kg)	0.04	
测定下限 (μg/kg)	0.16	

表 1-7 毒性物质含量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行样品编号	甲基汞
--------	-----

平行样品编号		甲基汞
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.175
	2	0.158
	3	0.148
	4	0.196
	5	0.169
	6	0.172
	7	0.178
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.171
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.015
t 值		3.143
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.05
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.20

表 1-8 毒性物质含量方法检出限、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：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定结果 (ng/L)	1	0.19
	2	0.20
	3	0.19
	4	0.21
	5	0.22
	6	0.23
	7	0.21
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.207
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.015
t 值		3.143
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.05
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.20

表 1-9 毒性物质含量方法检出限、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：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.286
	2	0.245

平行样品编号	甲基汞
3	0.266
4	0.283
5	0.260
6	0.244
7	0.280
平均值 (μg/kg)	0.266
标准偏差 (μg/kg)	0.018
<i>t</i> 值	3.143
检出限 (μg/kg)	0.06
测定下限 (μg/kg)	0.24

表 1-10 毒性物质含量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号	甲基汞
1	0.220
2	0.189
3	0.187
4	0.202
5	0.210
6	0.214
7	0.189
平均值 \bar{x}_7 (μg/kg)	0.202
标准偏差 S_7 (μg/kg)	0.014
<i>t</i> 值	3.143
检出限 (μg/kg)	0.05
测定下限 (μg/kg)	0.20

1.1.1

1.2.2 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、测定下限

在 250 ml 硫酸硝酸浸出液中加入甲基汞和乙基汞混标，使浸出液中甲基汞和乙基汞的浓度为 2.40 ng/L，反萃取体积 3 ml，平行测定 7 次，计算 7 次结果的标准偏差，按照 HJ 168 计算方法的检出限和测定下限，原始测试数据见表 1-11~表 1-17。

表 1-11 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	2.64	2.48
	2	3.26	2.96
	3	2.68	2.48
	4	2.58	2.27
	5	2.83	2.77
	6	2.52	2.44
	7	2.62	2.47
平均值 (ng/L)		2.73	2.55
标准偏差 (ng/L)		0.25	0.26
<i>t</i> 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.8	0.8
测定下限 (ng/L)		3.2	3.2

表 1-12 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	2.72	2.72
	2	2.75	2.75
	3	3.21	3.21
	4	2.90	2.90
	5	2.66	2.66
	6	3.15	3.15
	7	3.21	3.21
平均值 (ng/L)		2.94	2.94
标准偏差 (ng/L)		0.243	0.243
<i>t</i> 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.8	0.8
测定下限 (ng/L)		3.2	3.2

表 1-13 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、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：2022/5/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	2.60	2.77
	2	2.41	2.34

平行样品编号	甲基汞	乙基汞	
	3	2.68	2.63
	4	2.64	2.38
	5	2.87	2.37
	6	2.68	2.87
	7	2.29	2.52
平均值 (ng/L)	2.59	2.55	
标准偏差 (ng/L)	0.190	0.209	
<i>t</i> 值	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.6	0.7	
测定下限 (ng/L)	2.4	2.8	

表 1-14 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行样品编号	甲基汞	乙基汞	
测定结果 (ng/L)	1	2.07	1.76
	2	2.02	1.69
	3	1.97	1.87
	4	2.45	2.11
	5	2.41	1.97
	6	2.34	1.95
	7	1.98	1.83
平均值 (ng/L)	2.18	1.88	
标准偏差 (ng/L)	0.21	0.14	
<i>t</i> 值	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.7	0.5	
测定下限 (ng/L)	2.8	2.0	

表 1-15 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、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：2022/5/

平行样品编号	甲基汞	乙基汞	
测定结果 (ng/L)	1	2.76	2.40
	2	2.76	2.28
	3	2.28	1.92
	4	2.76	2.40

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
	5	2.64	2.16
	6	2.64	2.04
	7	2.76	1.92
平均值 (ng/L)		2.66	2.16
标准偏差 (ng/L)		0.18	0.21
<i>t</i> 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.6	0.7
测定下限 (ng/L)		2.4	2.8

表 1-16 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、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：2022/5/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	2.58	2.50
	2	2.40	2.18
	3	2.87	2.71
	4	2.82	2.57
	5	2.69	2.29
	6	2.88	2.10
	7	2.54	2.26
平均值 (ng/L)		2.68	2.37
标准偏差 (ng/L)		0.18	0.22
<i>t</i> 值		3.143	3.143
检出限 (ng/L)		0.6	0.7
测定下限 (ng/L)		2.4	2.8

表 1-17 浸出液中甲基汞和乙基汞的方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞	乙基汞
测定结果 (ng/L)	1	3.24	3.48
	2	3.21	3.24
	3	2.88	3.24
	4	3.60	3.18
	5	3.30	3.00
	6	3.06	3.42
	7	3.33	2.88

平行样品编号	甲基汞	乙基汞
平均值 (ng/L)	3.23	3.21
标准偏差 (ng/L)	0.226	0.213
<i>t</i> 值	3.143	3.143
检出限 (ng/L)	0.7	0.7
测定下限 (ng/L)	2.8	2.8

1.2

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 毒性物质含量中甲基汞的精密度数据

各取三组每组 6 份 5.0 g 空白石英砂，分别加入甲基汞和乙基汞混标，使加标后空白石英砂中甲基汞浓度为低浓度 0.60 μg/kg、中浓度 1.20 μg/kg、高浓度 9.60 μg/kg，按照全量甲基汞的测定方法分别进行测定；各取 5.0 g 污水处理厂生化污泥、物化污泥和含汞污泥样品（所有验证单位使用的生化污泥、物化污泥和混合污泥样品为统一样品，但测定时间不同），测定样品中甲基汞的浓度。再取 5.0 g 污水处理厂生化污泥、物化污泥和含汞污泥样品各 6 份，分别加入甲基汞标准，使样品中甲基汞浓度分别为低浓度 1.20 μg/kg、中浓度 6.00 μg/kg 和高浓度 8.40 μg/kg，然后根据全量甲基汞的测定步骤进行分析测定。其中生化污泥样品甲基汞浓度为 0.12 μg/kg~1.91 μg/kg，乙基汞未检出，物化污泥样品甲基汞浓度为 0.24 μg/kg~1.07 μg/kg，乙基汞未检出，含汞污泥浸出液试样甲基汞浓度为 0.24 μg/kg~5.32 μg/kg，乙基汞未检出。分别计算各加标样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

表 1-18 石英砂空白加标甲基汞样品测定的精密度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 0.60 μg/kg	中浓度 1.20 μg/kg	高浓度 9.60 μg/kg	
测定结果 (μg/kg)	1	0.41	1.19	6.92
	2	0.41	0.90	7.12
	3	0.47	1.12	7.76
	4	0.45	1.01	6.88
	5	0.46	0.96	10.0
	6	0.45	1.16	8.66
平均值 (μg/kg)	0.44	1.06	7.89	
标准偏差 (μg/kg)	0.026	0.12	1.2	
相对标准偏差 (%)	5.9	11	15	

表 1-19 石英砂空白加标甲基汞样品测定的精密度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 μg/kg	中浓度 1.20 μg/kg	高浓度 9.60 μg/kg
测定结果 (μg/kg)	1	0.65	1.08	9.32
	2	0.68	1.28	9.07
	3	0.63	1.14	9.06
	4	0.68	1.12	10.6
	5	0.67	1.28	9.06
	6	0.70	1.10	9.18
平均值 (μg/kg)		0.67	1.17	9.38
标准偏差 (μg/kg)		0.025	0.090	0.61
相对标准偏差 (%)		3.7	7.7	6.5

表 1-20 石英砂空白加标甲基汞样品测定的精密度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 μg/kg	中浓度 1.20 μg/kg	高浓度 9.60 μg/kg
测定结果 (μg/kg)	1	0.51	1.05	8.49
	2	0.49	1.02	8.54
	3	0.52	1.07	8.54
	4	0.51	1.02	8.42
	5	0.52	1.04	8.49
	6	0.52	1.06	8.24
平均值 (μg/kg)		0.51	1.04	8.45
标准偏差 (μg/kg)		0.012	0.021	0.11
相对标准偏差 (%)		2.3	2.0	1.3

表 1-21 石英砂空白加标甲基汞样品测定的精密度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 μg/kg	中浓度 1.20 μg/kg	高浓度 9.60 μg/kg
测定结果 (μg/kg)	1	0.54	0.93	9.73
	2	0.59	0.88	9.17
	3	0.54	0.94	8.98
	4	0.65	0.87	9.60
	5	0.6	0.87	9.01
	6	0.62	0.89	9.65
平均值 (μg/kg)		0.59	0.90	9.36

平行号	低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
标准偏差 (µg/kg)	0.044	0.031	0.34
相对标准偏差 (%)	7.5	3.4	3.6

表 1-22 石英砂空白加标甲基汞样品测定的精密度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg	
测定结果 (µg/kg)	1	0.56	0.96	8.90
	2	0.54	1.03	8.68
	3	0.52	1.03	8.78
	4	0.54	1.02	8.87
	5	0.54	1.01	9.02
	6	0.53	1.02	9.04
平均值 (µg/kg)	0.54	1.01	8.88	
标准偏差 (µg/kg)	0.013	0.026	0.14	
相对标准偏差 (%)	2.4	2.6	1.6	

表 1-23 石英砂空白加标甲基汞样品测定的精密度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg	
测定结果 (µg/kg)	1	0.64	1.07	9.08
	2	0.66	1.22	9.44
	3	0.62	1.15	9.48
	4	0.64	1.22	9.55
	5	0.66	1.22	9.51
	6	0.67	1.22	9.50
平均值 (µg/kg)	0.65	1.18	9.43	
标准偏差 (µg/kg)	0.018	0.062	0.17	
相对标准偏差 (%)	2.8	5.3	1.8	

表 1-24 石英砂空白加标甲基汞样品测定的精密度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
测定结果 (µg/kg)	1	0.64	1.24	8.07
	2	0.62	1.22	8.11
	3	0.59	1.19	8.16
	4	0.60	1.18	7.95
	5	0.58	1.11	8.12
	6	0.58	1.10	7.72
平均值 (µg/kg)		0.60	1.17	8.02
标准偏差 (µg/kg)		0.024	0.057	0.16
相对标准偏差 (%)		4.0	4.9	2.0

表 1-25 实际样品加标甲基汞测定的精密度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
测定结果 (µg/kg)	1	1.03	4.55	6.28
	2	1.00	4.47	6.30
	3	0.98	4.81	6.61
	4	0.94	4.62	6.97
	5	0.82	5.13	6.86
	6	0.68	4.60	7.13
平均值 (µg/kg)		0.91	4.70	6.70
标准偏差 (µg/kg)		0.13	0.24	0.35
相对标准偏差 (%)		14	5.1	5.2
样品本底值 (µg/kg)		0.12	0.97	0.24

表 1-26 实际样品加标甲基汞测定的精密度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
测定结果 (µg/kg)	1	0.97	4.21	8.40
	2	0.90	4.44	7.90
	3	1.04	4.26	8.10
	4	0.82	4.25	7.80
	5	0.85	5.30	6.85

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
	6	0.87	5.10	8.20
平均值 (µg/kg)		0.91	4.59	7.88
标准偏差 (µg/kg)		0.082	0.48	0.55
相对标准偏差 (%)		9.0	10	7.0
样品本底值 (µg/kg)		0.72	0.24	2.25

表 1-27 实际样品加标甲基汞测定的精密度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
测定结果 (µg/kg)	1	0.89	4.73	6.17
	2	0.87	4.71	6.66
	3	0.88	4.81	6.83
	4	0.88	4.78	7.33
	5	0.87	4.88	7.27
	6	0.9	4.78	7.47
平均值 (µg/kg)		0.88	4.78	6.96
标准偏差 (µg/kg)		0.012	0.060	0.45
相对标准偏差 (%)		1.4	1.3	6.5
样品本底值 (µg/kg)		0.35	0.60	2.34

表 1-28 实际样品加标甲基汞测定的精密度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
测定结果 (µg/kg)	1	1.32	5.22	9.17
	2	1.26	5.48	9.09
	3	1.34	4.58	8.71
	4	1.14	4.18	8.72
	5	1.15	4.91	8.53
	6	0.99	4.38	8.61
平均值 (µg/kg)		1.20	4.79	8.81
标准偏差 (µg/kg)		0.13	0.50	0.26

平行号	生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
相对标准偏差 (%)	11	10	3.0
样品本底值 (µg/kg)	0.98	0.95	2.20

表 1-29 实际样品加标甲基汞测定的精密度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号	生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg	
测定结果 (µg/kg)	1	0.94	4.30	5.87
	2	0.93	4.38	5.77
	3	1.05	4.07	6.61
	4	0.93	4.49	5.74
	5	0.98	4.62	6.48
	6	0.97	4.63	5.90
平均值 (µg/kg)	1.00	4.42	6.06	
标准偏差 (µg/kg)	0.046	0.21	0.38	
相对标准偏差 (%)	4.6	4.8	6.3	
样品本底值 (µg/kg)	0.64	0.88	1.84	

表 1-30 实际样品加标甲基汞测定的精密度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg	
测定结果 (µg/kg)	1	1.05	5.15	6.92
	2	1.17	5.14	7.14
	3	0.92	5.01	7.2
	4	1.11	5.13	6.65
	5	0.98	5.01	7.38
	6	1.12	5.39	7.06
平均值 (µg/kg)	1.06	5.14	7.06	
标准偏差 (µg/kg)	0.094	0.14	0.25	
相对标准偏差 (%)	8.8	2.7	3.6	
样品本底值 (µg/kg)	1.91	1.07	3.79	

表 1-31 实际样品加标甲基汞测定的精密度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
测定结果 (µg/kg)	1	0.98	5.58	8.30
	2	1.05	6.06	8.18
	3	0.99	5.95	7.79
	4	1.07	5.64	7.62
	5	1.11	5.48	7.46
	6	1.08	5.72	7.44
平均值 (µg/kg)		1.06	5.14	7.06
标准偏差 (µg/kg)		0.052	0.22	0.37
相对标准偏差 (%)		5.0	3.8	4.7
样品本底值 (µg/kg)		0.53	0.50	5.32

1.2.1

1.3.2 浸出液中甲基汞和乙基汞的精密度数据

各取三组，每组 6 份 250 ml 硫酸硝酸浸出液，分别加入甲基汞和乙基汞标准溶液，使浸出液中甲基汞和乙基汞的加标浓度为低浓度 2.40 ng/L、中浓度 12.0 ng/L 和高浓度 96.0 ng/L；各取生化污泥浸出液、物化污泥浸出液和含汞污泥浸出液统一样品，测定样品中甲基汞和乙基汞的浓度。再取三组，每组 6 份固体废物浸出液统一样品，对生化污泥浸出液试样加标 15.0 ng/L，物化污泥浸出液试样加标 60.0 ng/L 和含汞污泥浸出液加标 180 ng/L，按照固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的测定方法进行处理和测定，其中物化污泥浸出液试样中甲基汞和乙基汞未检出，生化污泥浸出液试样甲基汞浓度为 1.68 ng/L ~35.4 ng/L，乙基汞未检出，含汞污泥浸出液试样甲基汞平均浓度为 20.4 ng/L ~70.5 ng/L，乙基汞未检出。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 1-32~表 1-45。

表 1-32 硫酸硝酸浸出液空白加标测定的精密度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.20	2.22	9.33	10.6	105	102
	2	2.64	2.16	9.30	10.9	107	99.8
	3	3.26	2.96	9.45	12.3	111	100
	4	2.68	2.48	9.97	10.7	106	100
	5	2.58	2.27	9.98	8.96	112	105
	6	2.38	1.74	10.6	9.87	120	97.4

平行号	低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 ng/L	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
平均值 (ng/L)	2.62	2.31	9.77	10.6	110	101
标准偏差 (ng/L)	0.36	0.40	0.51	1.1	5.3	2.6
相对标准偏差 (%)	14	17	5.2	10	4.8	2.6

表 1-33 硫酸硝酸浸出液空白加标测定的精密度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.06	1.99	9.08	9.04	80.8	78.0
	2	2.08	2.11	10.5	9.04	80.7	81.8
	3	2.23	1.95	9.03	10.1	91.3	91.3
	4	2.20	2.27	10.2	10.3	89.4	90.0
	5	2.07	1.98	9.02	9.03	90.9	85.0
	6	2.04	1.98	9.04	10.3	79.6	77.5
平均值 (ng/L)	2.11	2.05	9.46	9.63	85.4	83.9	
标准偏差 (ng/L)	0.08	0.12	0.68	0.616	5.6	5.9	
相对标准偏差 (%)	3.8	5.9	7.2	6.9	6.6	7.0	

表 1-34 硫酸硝酸浸出液空白加标测定的精密度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.04	1.87	9.02	9.32	81.0	77.2
	2	1.76	1.81	8.42	8.20	70.3	68.0
	3	2.03	1.96	9.20	8.41	78.7	72.3
	4	1.82	1.79	8.92	9.48	70.4	74.2
	5	2.00	1.86	8.99	9.48	80.3	70.7
	6	1.92	1.81	9.05	8.50	75.7	76.9
平均值 (ng/L)	1.93	1.85	8.93	8.90	76.0	73.2	
标准偏差 (ng/L)	0.12	0.061	0.27	0.59	4.8	3.6	
相对标准偏差 (%)	6.2	3.3	3.0	6.6	6.3	4.9	

表 1-35 硫酸硝酸浸出液空白加标测定的精密度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.75	1.91	11.1	9.99	104	88.9
	2	2.93	1.83	10.7	9.75	97.9	84.8
	3	2.76	1.83	11.3	9.66	95.8	86.1
	4	3.12	1.73	10.5	10.6	102	90.8
	5	2.96	1.87	11.1	9.56	96.1	79.0
	6	3.00	1.74	10.8	10.7	103	84.1
平均值 (ng/L)		2.92	1.82	10.9	10.0	99.8	85.6
标准偏差 (ng/L)		0.14	0.073	0.30	0.50	3.6	4.1
相对标准偏差 (%)		4.8	4.0	2.8	5.0	3.6	4.8

表 1-36 硫酸硝酸浸出液空白加标测定的精密度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.40	2.28	11.0	9.24	88.9	77.6
	2	2.28	2.16	11.2	9.00	88.2	76.8
	3	2.28	2.16	11.2	9.24	89.4	82.9
	4	2.28	2.28	11.0	9.00	90.1	82.6
	5	2.4	2.28	10.8	9.12	91.3	77.5
	6	2.28	2.28	11.0	8.76	87.4	77.6
平均值 (ng/L)		2.32	2.24	11.0	9.06	89.6	79.5
标准偏差 (ng/L)		0.062	0.062	0.13	0.18	1.4	2.8
相对标准偏差 (%)		2.7	2.8	1.2	2.0	1.6	3.5

表 1-37 硫酸硝酸浸出液空白加标测定的精密度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.69	2.48	9.71	9.56	80.1	78.3
	2	2.65	2.30	10.2	9.96	67.8	65.9
	3	2.72	2.41	9.88	10.2	78.9	72.9
	4	2.78	2.52	8.87	8.64	75.6	63.7

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
	5	2.84	2.29	10.04	9.64	76.0	74.1
	6	2.53	2.10	10.82	9.92	69.8	67.1
平均值 (ng/L)		2.7	2.35	9.92	9.65	74.7	70.3
标准偏差 (ng/L)		0.11	0.15	0.64	0.54	4.9	5.6
相对标准偏差 (%)		4.1	6.4	6.5	5.6	6.6	8.0

表 1-38 硫酸硝酸浸出液空白加标测定的精密度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.11	2.22	8.59	9.12	76.4	77.3
	2	1.94	2.16	9.18	8.92	77.8	78.8
	3	2.07	2.27	8.48	8.90	74.9	76.2
	4	2.18	2.26	8.53	9.10	78.5	78.6
	5	2.19	2.07	8.80	9.17	79.6	79.1
	6	2.39	2.19	8.96	9.07	80.3	80.6
平均值 (ng/L)		2.15	2.20	8.76	9.05	77.9	78.4
标准偏差 (ng/L)		0.15	0.080	0.28	0.11	2.0	1.5
相对标准偏差 (%)		7.0	3.6	3.2	1.2	2.6	1.9

表 1-39 实际样品浸出液加标测定的精密度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 180 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	12.0	9.60	56.4	51.6	167	143
	2	15.9	12.9	42.6	45.3	194	174
	3	14.1	11.4	53.1	54.6	160	172
	4	13.5	14.4	63.0	49.2	164	142
	5	13.8	15.3	49.8	46.8	157	151
	6	13.8	12.9	54.9	52.2	198	180
平均值 (ng/L)		13.9	12.8	53.3	50	173	160
标准偏差 (ng/L)		1.3	2.1	6.8	3.5	18	17
相对标准偏差 (%)		9.4	16	13	7.0	10	11

平行号	生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 180 ng/L	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
样品本底值 (ng/L)	3.9	-	-	-	49.5	

表 1-40 实际样品浸出液加标测定的精密度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 180 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	11.1	14.7	64.6	49.2	173	131
	2	11.4	14.0	64.6	45.0	176	128
	3	12.8	11.5	65.2	46.2	170	128
	4	11.1	14.9	74.1	50.2	184	123
	5	10.1	14.2	65.0	47.4	183	139
	6	11.7	13.2	60.2	42.9	170	137
平均值 (ng/L)	11.4	13.8	65.6	46.8	176	131	
标准偏差 (ng/L)	0.88	1.3	4.6	2.7	6.2	6.0	
相对标准偏差 (%)	7.7	9.4	7.0	5.8	3.5	4.6	
样品本底值 (ng/L)	33.9	-	-	-	70.5	-	

表 1-41 实际样品浸出液加标测定的精密度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 180 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	12.2	9.37	55.4	45.3	156	140
	2	12.8	9.47	54.2	45.2	166	139
	3	12.3	9.20	53.1	44.9	168	134
	4	12.3	9.95	52.9	46.9	165	134
	5	12.8	9.08	52.2	44.5	163	140
	6	11.9	9.91	55.0	43.4	159	138
平均值 (ng/L)	12.4	9.50	53.8	45.0	163	138	
标准偏差 (ng/L)	0.35	0.36	1.3	1.1	4.5	2.8	
相对标准偏差 (%)	2.8	3.8	2.4	2.4	2.8	2.0	
样品本底值 (ng/L)	13.2	-	-	-	50.3	-	

表 1-42 实际样品浸出液加标测定的精密度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标		物化污泥浸出液加标		含汞污泥浸出液加标	
		15.0 ng/L		60.0 ng/L		180 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	15.3	8.67	59.6	42.9	185	125
	2	15.5	9.31	61.4	43.7	181	114
	3	12.3	9.73	58.3	49.0	188	114
	4	15.9	8.33	59.5	52.1	171	108
	5	12.6	9.18	58.7	48.3	189	123
	6	13.7	9.56	61.2	50.3	186	117
平均值 (ng/L)		14.2	9.13	59.8	47.7	183	117
标准偏差 (ng/L)		1.6	0.54	1.3	3.7	6.7	6.4
相对标准偏差 (%)		11	5.9	2.2	7.8	3.7	5.5
样品本底值 (ng/L)		15.1	-	-	-	56.7	-

表 1-43 实际样品浸出液加标测定的精密度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标		物化污泥浸出液加标		含汞污泥浸出液加标	
		15.0 ng/L		60.0 ng/L		180 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	14.1	10.5	54.0	49.8	155	155
	2	14.1	10.2	54.3	50.7	153	155
	3	13.8	10.2	54.0	51.0	152	159
	4	14.1	10.2	54.0	49.8	150	157
	5	13.5	9.9	54.6	48.0	150	154
	6	13.2	10.5	53.7	50.4	156	155
平均值 (ng/L)		13.8	10.3	54.1	50.0	153	156
标准偏差 (ng/L)		0.38	0.23	0.31	1.1	2.5	1.8
相对标准偏差 (%)		2.8	2.2	0.57	2.2	1.6	1.2
样品本底值 (ng/L)		14.7	-	-	-	15.9	-

表 1-44 实际样品浸出液加标测定的精密度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标		物化污泥浸出液加标		含汞污泥浸出液加标	
		15.0 ng/L		60.0 ng/L		180 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	12.6	9.15	58.8	45.4	187	117
	2	12.1	10.4	57.1	43.1	187	117
	3	12.0	9.21	59.7	37.6	196	147
	4	12.4	10.0	59.2	42.2	201	121
	5	10.6	9.42	60.3	38.4	193	136
	6	11.7	9.93	58.6	42.9	185	134
平均值 (ng/L)		11.9	9.69	59	41.6	192	132
标准偏差 (ng/L)		0.71	0.5	1.1	3.0	6.0	11
相对标准偏差 (%)		6.0	5.2	1.9	7.2	3.1	8.3
样品本底值 (ng/L)		35.4	-	-	-	35.6	-

表 1-45 实际样品浸出液加标测定的精密度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标		物化污泥浸出液加标		含汞污泥浸出液加标	
		15.0 ng/L		60.0 ng/L		180 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	11.5	11.3	50.7	39.2	149	120
	2	12.2	10.2	51.9	43.7	149	118
	3	11.5	11.3	47.0	41.6	157	116
	4	11.4	10.5	50.9	43.3	154	120
	5	11.9	11.5	48.6	39.9	145	120
	6	11.2	10.9	50.0	39.2	151	118
平均值 \bar{x}_7 (ng/L)		11.6	11.0	50.1	41.2	151	119
标准偏差 S_7 (ng/L)		0.37	0.51	1.8	2.0	4.2	1.6
相对标准偏差 RSD_7 (%)		3.2	4.6	3.6	4.9	2.8	1.3
样品本底值 (ng/L)		1.68	-	-	-	20.4	-

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 固体废物中甲基汞的正确度数据

向空白石英砂中分别加入低、中和高三种浓度的甲基汞、乙基汞混标，按照全量甲基汞的测定方法分别进行测定；各取污水处理厂生化污泥、物化污泥和混合污泥样品，测定其本底值后，按照低、中、高三种浓度加标，然后根据全量甲基汞的测定步骤进行分析测定。分别计算各加标样品的平均值和加标回收率。

表 1-46 石英砂空白加标甲基汞样品测定的正确度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.41	1.19	6.92
	2	0.41	0.90	7.12
	3	0.47	1.12	7.76
	4	0.45	1.01	6.88
	5	0.46	0.96	10.0
	6	0.45	1.16	8.66
平均值 (µg/kg)		0.44	1.06	7.89
加标量 (µg/kg)		0.60	1.20	9.60
加标回收率 (%)		73.3	88.3	82.1

表 1-47 石英砂空白加标甲基汞样品测定的正确度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.65	1.08	9.32
	2	0.68	1.28	9.07
	3	0.63	1.14	9.06
	4	0.68	1.12	10.6
	5	0.67	1.28	9.06
	6	0.70	1.10	9.18
平均值 (µg/kg)		0.67	1.17	9.38
加标量 (µg/kg)		0.60	1.20	9.60
加标回收 (%)		112	97.5	97.7

表 1-48 石英砂空白加标甲基汞样品测定的正确度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.51	1.05	8.49
	2	0.49	1.02	8.54

平行号		低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
	3	0.52	1.07	8.54
	4	0.51	1.02	8.42
	5	0.52	1.04	8.49
	6	0.52	1.06	8.24
平均值 (µg/kg)		0.51	1.04	8.45
加标量 (µg/kg)		0.60	1.20	9.60
加标回收率 (%)		85.0	86.7	88.0

表 1-49 石英砂空白加标甲基汞样品测定的正确度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.54	0.93	9.73
	2	0.59	0.88	9.17
	3	0.54	0.94	8.98
	4	0.65	0.87	9.60
	5	0.60	0.87	9.01
	6	0.62	0.89	9.65
平均值 (µg/kg)		0.59	0.90	9.36
加标量 (µg/kg)		0.60	1.20	9.60
加标回收率 (%)		98.3	75.0	97.5

表 1-50 石英砂空白加标甲基汞样品测定的正确度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.56	0.96	8.90
	2	0.54	1.03	8.68
	3	0.52	1.03	8.78
	4	0.54	1.02	8.87
	5	0.54	1.01	9.02
	6	0.53	1.02	9.04
平均值 (µg/kg)		0.54	1.01	8.88
加标量 (µg/kg)		0.60	1.20	9.60

平行号	低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg
	甲基汞	甲基汞	甲基汞
加标回收率 (%)	90.0	84.2	92.5

表 1-51 石英砂空白加标甲基汞样品测定的正确度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg	
	甲基汞	甲基汞	甲基汞	
测定结果 (µg/kg)	1	0.64	1.07	9.08
	2	0.66	1.22	9.44
	3	0.62	1.15	9.48
	4	0.64	1.22	9.55
	5	0.66	1.22	9.51
	6	0.67	1.22	9.50
平均值 (µg/kg)	0.65	1.18	9.43	
加标量 (µg/kg)	0.60	1.20	9.60	
加标回收率 (%)	108	98.3	98.2	

表 1-52 石英砂空白加标甲基汞样品测定的正确度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 0.60 µg/kg	中浓度 1.20 µg/kg	高浓度 9.60 µg/kg	
	甲基汞	甲基汞	甲基汞	
测定结果 (µg/kg)	1	0.64	1.24	8.07
	2	0.62	1.22	8.11
	3	0.59	1.19	8.16
	4	0.60	1.18	7.95
	5	0.58	1.11	8.12
	6	0.58	1.10	7.72
平均值 (µg/kg)	0.60	1.17	8.02	
加标量 (µg/kg)	0.60	1.20	9.60	
加标回收率 (%)	100	97.5	83.5	

表 1-53 实际样品加标甲基汞测定的正确度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标	物化污泥加标	混合污泥加标
		1.20 µg/kg	6.00 µg/kg	8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	1.03	4.55	6.28
	2	1.00	4.47	6.30
	3	0.98	4.81	6.61
	4	0.94	4.62	6.97
	5	0.82	5.13	6.86
	6	0.68	4.60	7.13
平均值 (µg/kg)		0.91	4.70	6.70
加标量 (µg/kg)		1.20	6.00	8.40
样品本底值 (µg/kg)		0.12	0.97	0.24
加标回收率 (%)		75.8	78.3	79.8

表 1-54 实际样品加标甲基汞测定的正确度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标	物化污泥加标	混合污泥加标
		1.20 µg/kg	6.00 µg/kg	8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.97	4.21	8.40
	2	0.90	4.44	7.90
	3	1.04	4.26	8.10
	4	0.82	4.25	7.80
	5	0.85	5.30	6.85
	6	0.87	5.10	8.20
平均值 (µg/kg)		0.91	4.59	7.88
加标量 (µg/kg)		1.20	6.00	8.40
样品本底值 (µg/kg)		0.72	0.24	2.25
加标回收率 (%)		75.8	76.5	93.8

表 1-55 实际样品加标甲基汞测定的正确度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标	物化污泥加标	混合污泥加标
		1.20 µg/kg	6.00 µg/kg	8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果	1	0.89	4.73	6.17

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
(µg/kg)	2	0.87	4.71	6.66
	3	0.88	4.81	6.83
	4	0.88	4.78	7.33
	5	0.87	4.88	7.27
	6	0.90	4.78	7.47
平均值 (µg/kg)		0.88	4.78	6.96
加标量 (µg/kg)		1.20	6.00	8.40
样品本底值 (µg/kg)		0.35	0.60	2.34
加标回收率 (%)		73.3	79.7	82.9

表 1-56 实际样品加标甲基汞测定的正确度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	1.32	5.22	9.17
	2	1.26	5.48	9.09
	3	1.34	4.58	8.71
	4	1.14	4.18	8.72
	5	1.15	4.91	8.53
	6	0.99	4.38	8.61
平均值 (µg/kg)		1.20	4.79	8.81
加标量 (µg/kg)		1.20	6.00	8.40
样品本底值 (µg/kg)		0.98	0.95	2.20
加标回收率 (%)		100	79.8	105

表 1-57 实际样品加标甲基汞测定的正确度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.94	4.30	5.87
	2	0.93	4.38	5.77

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	3	1.05	4.07	6.61
	4	0.93	4.49	5.74
	5	0.98	4.62	6.48
	6	0.97	4.63	5.90
平均值 (µg/kg)		0.97	4.42	6.06
加标量 (µg/kg)		1.20	6.00	8.40
样品本底值 (µg/kg)		0.64	0.88	1.84
加标回收率 (%)		80.8	73.7	72.1

表 1-58 实际样品加标甲基汞测定的正确度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	1.05	5.15	6.92
	2	1.17	5.14	7.14
	3	0.92	5.01	7.20
	4	1.11	5.13	6.65
	5	0.98	5.01	7.38
	6	1.12	5.39	7.06
平均值 (µg/kg)		1.06	5.14	7.06
加标量 (µg/kg)		1.20	6.00	8.40
样品本底值 (µg/kg)		1.91	1.07	3.79
加标回收率 (%)		88.3	85.7	84.0

表 1-59 实际样品加标甲基汞测定的正确度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
测定结果 (µg/kg)	1	0.98	5.58	8.30
	2	1.05	6.06	8.18
	3	0.99	5.95	7.79

平行号		生化污泥加标 1.20 µg/kg	物化污泥加标 6.00 µg/kg	混合污泥加标 8.40 µg/kg
		甲基汞	甲基汞	甲基汞
	4	1.07	5.64	7.62
	5	1.11	5.48	7.46
	6	1.08	5.72	7.44
平均值 (µg/kg)		1.05	5.74	7.80
加标量 (µg/kg)		1.20	6.00	8.40
样品本底值 (µg/kg)		0.53	0.50	5.3220.
加标回收率 (%)		87.5	95.7	92.9

1.4.2 浸出液中甲基汞和乙基汞的正确度数据

向硫酸硝酸浸出液中分别加入低、中、高三种浓度的甲基汞和乙基汞标准使用液；分别测定生化污泥浸出液、物化污泥浸出液和含汞污泥浸出液试样中甲基汞和乙基汞的浓度，再向三种样品中加入低、中、高三个浓度的甲基汞和乙基汞标准，按照固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的测定方法进行处理和测定。计算各加标样品的平均值和加标回收率。原始测试数据见表 1-60~表 1-73。

表 1-60 浸出液空白加标测定的正确度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.20	2.22	9.33	10.6	105	102
	2	2.64	2.16	9.30	10.9	107	99.8
	3	3.26	2.96	9.45	12.3	111	100
	4	2.68	2.48	9.97	10.7	106	100
	5	2.58	2.27	9.98	8.96	112	105
	6	2.38	1.74	10.6	9.87	120	97.4
平均值 (ng/L)		2.62	2.31	9.77	10.6	110	101
加标量 (ng/L)		2.40	2.40	12.0	12.0	96.0	96.0
加标回收率 (%)		109	96.3	81.4	88.3	115	105

表 1-61 浸出液空白加标测定的正确度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.06	1.99	9.08	9.04	80.8	78.0
	2	2.08	2.11	10.5	9.04	80.7	81.8
	3	2.23	1.95	9.03	10.1	91.3	91.3
	4	2.2	2.27	10.2	10.3	89.4	90.0
	5	2.07	1.98	9.02	9.03	90.9	85.0
	6	2.04	1.98	9.04	10.3	79.6	77.5
平均值 (ng/L)		2.11	2.05	9.48	9.64	85.5	83.9
加标量 (ng/L)		2.40	2.40	12.0	12.0	96.0	96.0
加标回收率 (%)		87.9	85.4	79.0	80.3	89.1	87.4

表 1-62 浸出液空白加标测定的正确度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.04	1.87	9.02	9.32	81.0	77.2
	2	1.76	1.81	8.42	8.2	70.3	68.0
	3	2.03	1.96	9.20	8.41	78.7	72.3
	4	1.82	1.79	8.92	9.48	70.4	74.2
	5	2.00	1.86	8.99	9.48	80.3	70.7
	6	1.92	1.81	9.05	8.50	75.7	76.9
平均值 (ng/L)		1.93	1.85	8.93	8.90	76.0	73.2
加标量 (ng/L)		2.40	2.40	12.0	12.0	96.0	96.0
加标回收率 (%)		80.4	77.1	74.4	74.2	79.2	76.3

表 1-63 浸出液空白加标测定的正确度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.75	1.91	11.1	9.99	104	88.9
	2	2.93	1.83	10.7	9.75	97.9	84.8
	3	2.76	1.83	11.3	9.66	95.8	86.1
	4	3.12	1.73	10.5	10.6	102	90.8
	5	2.96	1.87	11.1	9.56	96.1	79.0
	6	3.00	1.74	10.8	10.7	103	84.1

平行号	低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 ng/L	
	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
平均值 (ng/L)	2.92	1.82	10.9	10.0	99.8	85.6
加标量 (ng/L)	2.40	2.40	12.0	12.0	96.0	96.0
加标回收率 (%)	122	75.8	90.8	83.3	104	89.2

表 1-64 浸出液空白加标测定的正确度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.40	2.28	11.0	9.24	88.9	77.6
	2	2.28	2.16	11.2	9.00	88.2	76.8
	3	2.28	2.16	11.2	9.24	89.4	82.9
	4	2.28	2.28	11.0	9.00	90.1	82.6
	5	2.4	2.28	10.8	9.12	91.3	77.5
	6	2.28	2.28	11.0	8.76	87.4	77.6
平均值 (ng/L)	2.32	2.24	11.0	9.06	89.6	79.2	
加标量 (ng/L)	2.40	2.40	12.0	12.0	96.0	96.0	
加标回收率 (%)	96.7	93.3	91.7	75.5	93.3	82.5	

表 1-65 浸出液空白加标测定的正确度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号	低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.69	2.48	9.71	9.56	80.1	78.3
	2	2.65	2.30	10.2	9.96	67.8	65.9
	3	2.72	2.41	9.88	10.2	78.9	72.9
	4	2.78	2.52	8.87	8.64	75.6	63.7
	5	2.84	2.29	10.0	9.64	76.0	74.1
	6	2.53	2.10	10.8	9.92	69.8	67.1
平均值 (ng/L)	2.7	2.35	9.92	9.65	74.7	70.3	
加标量 (ng/L)	2.40	2.40	12.0	12.0	96.0	96.0	
加标回收率 (%)	113	97.9	82.7	80.4	77.8	73.3	

表 1-66 浸出液空白加标测定的正确度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		低浓度 2.40 ng/L		中浓度 12.0 ng/L		高浓度 96.0 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	2.11	2.22	8.59	9.12	76.4	77.3
	2	1.94	2.16	9.18	8.92	77.8	78.8
	3	2.07	2.27	8.48	8.90	74.9	76.2
	4	2.18	2.26	8.53	9.10	78.5	78.6
	5	2.19	2.07	8.80	9.17	79.6	79.1
	6	2.39	2.19	8.96	9.07	80.3	80.6
平均值 (ng/L)		2.15	2.22	8.76	9.05	77.9	78.4
加标量 (ng/L)		2.40	2.40	12.0	12.0	96.0	96.0
加标回收率 (%)		89.6	91.7	73.0	75.4	81.1	81.7

表 1-67 实际样品浸出液加标测定的正确度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 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	12.0	9.60	56.4	51.6	167	143
	2	15.9	12.9	42.6	45.3	194	174
	3	14.1	11.4	53.1	54.6	160	172
	4	13.5	14.4	63.0	49.2	164	142
	5	13.8	15.3	49.8	46.8	157	151
	6	13.8	12.9	54.9	52.2	198	180
平均值 (ng/L)		13.9	12.8	53.3	50	173	160
加标量 (ng/L)		15.0	15.0	60.0	60.0	180	180
样品本底值 (ng/L)		3.9	—	—	—	49.5	—
加标回收率 (%)		92.7	85.3	88.8	83.3	96.1	88.9

表 1-68 实际样品浸出液加标测定的正确度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
测定结果	1	11.1	14.7	64.6	49.2	173	131

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
(ng/L)	2	11.4	14.0	64.6	45.0	176	128
	3	12.8	11.5	65.2	46.2	170	128
	4	11.1	14.9	74.1	50.2	184	123
	5	10.1	14.2	65	47.4	183	139
	6	11.7	13.2	60.2	42.9	170	137
平均值 (ng/L)		11.4	13.8	65.6	46.8	176	131
加标量 (ng/L)		15.0	15.0	60.0	60.0	180	180
样品本底值 (ng/L)		33.9	—	—	—	70.5	—
加标回收率 (%)		76.0	109	97.8	92.0	78	72.8

表 1-69 实际样品浸出液加标测定的正确度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 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	12.2	9.37	55.4	45.3	156	140
	2	12.8	9.47	54.2	45.2	166	139
	3	12.3	9.20	53.1	44.9	168	134
	4	12.3	9.95	52.9	46.9	165	134
	5	12.8	9.08	52.2	44.5	163	140
	6	11.9	9.91	55.0	43.4	159	138
平均值 (ng/L)		12.4	9.50	53.8	45.0	163	138
加标量 (ng/L)		15.0	15.0	60.0	60.0	180	180
样品本底值 (ng/L)		13.2	—	—	—	50.3	—
加标回收率 (%)		82.7	63.3	89.7	75	90.3	76.4

表 1-70 实际样品浸出液加标测定的正确度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 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	15.3	8.67	59.6	42.9	185	125
	2	15.5	9.31	61.4	43.7	181	114

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
	3	12.3	9.73	58.3	49.0	188	114
	4	15.9	8.33	59.5	52.1	171	108
	5	12.6	9.18	58.7	48.3	189	123
	6	13.7	9.56	61.2	50.3	186	117
平均值 (ng/L)		14.2	9.13	59.8	47.7	183	117
加标量 (ng/L)		15.0	15.0	60.0	60.0	180	180
样品本底值 (ng/L)		15.1	—	—	—	56.7	—
加标回收率 (%)		94.7	60.9	99.7	79.5	102	64.7

表 1-71 实际样品浸出液加标测定的正确度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 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	14.1	10.5	54.0	49.8	155	155
	2	14.1	10.2	54.3	50.7	153	155
	3	13.8	10.2	54.0	51.0	152	159
	4	14.1	10.2	54.0	49.8	150	157
	5	13.5	9.90	54.6	48.0	150	154
	6	13.2	10.5	53.7	50.4	156	155
平均值 (ng/L)		14.2	8.65	64.7	35.4	153	156
加标量 (ng/L)		15.0	15.0	60.0	60.0	180	180
样品本底值 (ng/L)		14.7	—	—	—	15.9	—
加标回收率 (%)		92.0	68.7	90.2	83.3	85.0	86.7

表 1-72 实际样品浸出液加标测定的正确度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 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	12.6	9.15	58.8	45.4	187	117
	2	12.1	10.4	57.1	43.1	196	147
	3	12.0	9.21	59.7	37.6	201	121
	4	12.4	10.0	59.2	42.2	193	136

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 ng/L	
		甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞	甲基汞	乙基汞
	5	10.6	9.42	60.3	38.4	185	134
	6	11.7	9.93	58.6	42.9	189	139
平均值 (ng/L)		11.9	9.69	59.0	41.6	192	132
加标量 (ng/L)		15.0	15.0	60.0	60.0	180	180
样品本底值 (ng/L)		35.4	—	—	—	35.6	—
加标回收率 (%)		79.3	64.6	98.3	69.3	107	73.3

表 1-73 实际样品浸出液加标测定的正确度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行号		生化污泥浸出液加标 15.0 ng/L		物化污泥浸出液加标 60.0 ng/L		含汞污泥浸出液加标 360 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	11.5	11.3	50.7	39.2	149	120
	2	12.2	10.2	51.9	43.7	149	118
	3	11.5	11.3	47.0	41.6	157	116
	4	11.4	10.5	50.9	43.3	154	120
	5	11.9	11.5	48.6	39.9	145	120
	6	11.2	10.9	50.0	39.2	151	118
平均值 (ng/L)		11.6	11.0	49.9	41.2	151	119
加标量 (ng/L)		15.0	15.0	60.0	60.0	180	180
样品本底值 (ng/L)		1.68	—	—	—	20.4	—
加标回收率 (%)		77.3	73.3	83.5	68.7	83.9	66.1

1.4.3 河口沉积物标准样品中甲基汞的测定

取 6 份 0.5 g 标准土样 (ERM CC-580)，然后按照全量甲基汞测定方法分析样品中甲基汞的浓度。

表 1-74 标准样品测定的正确度

验证单位：青岛斯坦德衡立环境技术研究院有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定值 (μg/kg)	1	70.5
	2	71.2
	3	72.3

平行样品编号		甲基汞
	4	75.6
	5	70.6
	6	70.3
平均值 (μg/kg)		71.8
标准偏差 (μg/kg)		2.0
相对标准偏差 (%)		2.8
相对误差 (%)		4.9

表 1-75 标准样品测定的正确度

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定值 (μg/kg)	1	60.2
	2	60.4
	3	73.3
	4	75.9
	5	82.4
	6	84.8
平均值 (μg/kg)		72.9
标准偏差 (μg/kg)		11
相对标准偏差 (%)		15
相对误差 (%)		3.4

表 1-76 标准样品测定的正确度

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定值 (μg/kg)	1	73.4
	2	72.7
	3	71.9
	4	71.9
	5	72.3
	6	73.8
平均值 (μg/kg)		72.7
标准偏差 (μg/kg)		0.79
相对标准偏差 (%)		1.1
相对误差 (%)		3.7

表 1-77 标准样品测定的正确度

验证单位：贵州省生态环境监测中心

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	78.3
	2	78.6
	3	71.3
	4	75.2
	5	77.4
	6	74.4
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		75.9
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.8
相对标准偏差 (%)		3.7
相对误差 (%)		0.53

表 1-78 标准样品测定的正确度

验证单位：青岛市城市排水监测站

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	73.6
	2	71.1
	3	73.2
	4	72.8
	5	77.1
	6	74.4
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		73.7
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2
相对标准偏差 (%)		2.7
相对误差 (%)		2.7

表 1-79 标准样品测定的正确度

验证单位：析致通标技术检测（北京）有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	77.1
	2	73.9

平行样品编号		甲基汞
	3	78.2
	4	71.5
	5	78.7
	6	78.5
平均值 (µg/kg)		76.3
标准偏差 (µg/kg)		2.94
相对标准偏差 (%)		3.9
相对误差 (%)		3.85

表 1-80 标准样品测定的正确度

验证单位：北京新奥环标技术服务有限公司

测试日期：2022/5/

平行样品编号		甲基汞
测定值 (µg/kg)	1	77.2
	2	73.5
	3	77.6
	4	75.3
	5	73.3
	6	74.5
平均值 (µg/kg)		75.2
标准偏差 (µg/kg)		1.8
相对标准偏差 (%)		2.2
相对误差 (%)		0.40

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

2.1.2 固体废物中甲基汞的测定方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 为 7 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 固体废物毒性检出限测试数据汇总表

实验室号	检出限 (µg/kg)	测定下限 (µg/kg)
	甲基汞	甲基汞
1	0.05	0.20
2	0.07	0.28
3	0.04	0.16
4	0.05	0.20

实验室号	检出限 (μg/kg)		测定下限 (μg/kg)	
	甲基汞		甲基汞	
5	0.05		0.20	
6	0.06		0.24	
7	0.05		0.20	
编制组	0.07		0.28	
最终值	0.07		0.28	

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 0.07 μg/kg，测定下限分别为 0.28 μg/kg。

2.1.2 浸出液中烷基汞的测定方法检出限、测定下限汇总

表 2-2 为 7 家实验室及编制组进行方法检出限、测定下限汇总表。

表 2-2 浸出液毒性甲基汞和乙基汞的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	0.8	0.8	3.2	3.2
2	0.8	0.8	3.2	3.2
3	0.6	0.7	2.4	2.8
4	0.7	0.5	2.8	2.0
5	0.6	0.7	2.4	2.8
6	0.6	0.7	2.4	2.8
7	0.7	0.7	2.8	2.8
编制组	0.5	0.6	2.0	2.4
最终值	0.8	0.8	3.2	3.2

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 0.8 ng/L，乙基汞方法检出限为 0.8 ng/L，测定下限分别为 3.2 ng/L 和 3.2 ng/L。

2.2 方法精密度汇总

2.2.1 固体废物中甲基汞的测定方法精密度汇总

表2-3~表2-4为7家实验室方法精密度方法验证数据汇总情况。

表 2-3 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	甲基汞	
	空白加标	

	浓度 1 (0.60 µg/kg)			浓度 2 (1.20 µg/kg)			浓度 3 (9.60 µg/kg)		
	\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	0.44	0.026	5.9	1.06	0.12	11	7.89	1.2	15
2	0.67	0.025	3.7	1.17	0.090	7.7	9.38	0.61	6.5
3	0.51	0.012	2.3	1.04	0.021	2.0	8.45	0.11	1.3
4	0.59	0.044	7.5	0.90	0.031	3.4	9.36	0.34	3.6
5	0.54	0.013	2.4	1.01	0.026	2.6	8.88	0.14	1.6
6	0.65	0.018	2.8	1.18	0.062	5.3	9.43	0.17	1.8
7	0.60	0.024	4.0	1.17	0.057	4.9	8.02	0.16	2.0
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	0.57			1.08			8.77		
S' (ng/L)	0.081			0.10			0.66		
RSD' (%)	14			9.3			7.5		
重复性限 (ng/L)	0.07			0.19			1.5		
再现性限 (ng/L)	0.16			0.34			2.3		

表 2-4 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	甲基汞								
	实际样品加标								
	生化污泥 (1.20 µg/kg)			物化污泥 (6.00 µg/kg)			混合污泥 (8.40 µg/kg)		
	\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	0.91	0.13	14	4.70	0.24	5.1	6.70	0.35	5.2
2	0.91	0.082	9.0	4.59	0.48	10	7.88	0.55	7.0
3	0.88	0.012	1.4	4.78	0.060	1.3	6.96	0.45	6.5
4	1.20	0.13	11	4.79	0.50	10	8.81	0.26	3.0
5	1.00	0.046	4.6	4.42	0.21	4.8	6.06	0.38	6.3
6	1.06	0.094	8.8	5.14	0.14	2.7	7.06	0.25	3.6
7	1.04	0.052	5.0	5.74	0.22	3.8	7.06	0.37	4.7
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	1.00			4.88			7.22		
S' (ng/L)	0.11			0.44			0.88		
RSD' (%)	11			5.1			13		
重复性限 (ng/L)	0.24			0.86			1.1		
再现性限 (ng/L)	0.36			1.5			2.7		

结论：7 家实验室对甲基汞加标浓度为 0.60 µg/kg、1.20 µg/kg 和 9.60 µg/kg 的空白石英

砂样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.3%~7.5%、2.0%~11%和1.3%~15%；实验室间相对标准偏差分别为14%、9.3%和7.5%；重复性限分别为0.07 μg/kg、0.19 μg/kg 和 1.5 μg/kg；再现性限分别为0.16 μg/kg、0.34 μg/kg 和 2.3 μg/kg。

7家实验室对含甲基汞浓度约为0.67 μg/kg，甲基汞加标浓度为1.20 μg/kg的生化污泥样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为1.4%~14%；实验室间相对标准偏差为11%；重复性限为0.24 μg/kg；再现性限为0.36 μg/kg。

7家实验室对含甲基汞浓度约为0.85 μg/kg，甲基汞加标浓度为6.00 μg/kg的物化污泥样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为1.3%~10%；实验室间相对标准偏差为5.1%；重复性限为0.86 μg/kg；再现性限为1.5 μg/kg。

7家实验室对含甲基汞浓度约为2.16 μg/kg，甲基汞加标浓度为8.40 μg/kg的混合污泥样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为3.0%~7.0%；实验室间相对标准偏差为13%；重复性限分别为1.1 μg/kg；再现性限为2.7 μg/kg。

2.2.2 浸出液中烷基汞的测定方法精密度汇总

表2-5~表2-8为7家实验室方法精密度方法验证数据汇总情况。

表2-5 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	甲基汞								
	空白加标								
	浓度1 (2.40 ng/L)			浓度2 (12.0 ng/L)			浓度3 (96.0 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	2.62	0.36	14	9.77	0.51	5.2	110.2	5.3	4.8
2	2.11	0.080	3.8	9.46	0.68	7.2	85.4	5.6	6.6
3	1.93	0.12	6.2	8.93	0.27	3.0	76.0	4.8	6.3
4	2.22	0.14	4.8	10.9	0.30	2.8	99.8	3.6	3.6
5	2.32	0.062	2.7	11.0	0.13	1.2	89.6	1.4	1.6
6	2.70	0.11	4.1	9.92	0.64	6.5	74.7	4.9	6.6
7	2.15	0.15	7.0	8.76	0.28	3.2	77.9	2.0	2.6
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	2.29			9.80			87.7		
S' (ng/L)	0.28			0.88			13		
RSD' (%)	12			9.0			15		
重复性限 (ng/L)	0.5			1.2			12		
再现性限 (ng/L)	0.9			2.7			39		

表2-6 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	乙基汞
------	-----

	空白加标								
	浓度 1 (2.40 ng/L)			浓度 2 (12.0 ng/L)			浓度 3 (96.0 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	2.31	0.40	17	10.6	1.0	9.7	101	2.3	2.3
2	2.05	0.12	5.9	9.63	0.66	6.9	83.9	5.9	7.0
3	1.85	0.061	3.3	8.90	0.59	6.6	73.2	3.6	4.9
4	1.82	0.073	4.0	10.0	0.50	5.0	85.6	4.1	4.8
5	2.24	0.062	2.8	9.06	0.18	2.0	79.5	2.8	3.5
6	2.35	0.15	6.4	9.65	0.54	5.6	70.3	5.6	8.0
7	2.20	0.080	3.6	9.05	0.11	1.2	78.4	1.5	1.9
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	2.10			9.64			82.3		
S' (ng/L)	0.22			0.61			10		
RSD' (%)	10			6.4			12		
重复性限 (ng/L)	0.5			1.7			11		
再现性限 (ng/L)	0.8			2.3			30		

表 2-7 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	甲基汞								
	实际样品加标								
	生化污泥浸出液 (12.0 ng/L)			物化污泥浸出液 (60.0 ng/L)			混合污泥浸出液 (180 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	13.9	1.3	9.4	53.3	6.8	13	173	18	10
2	11.4	0.88	7.7	65.6	4.6	7.0	176	6.2	3.5
3	12.4	0.35	2.8	53.8	1.3	2.4	163	4.5	2.8
4	14.2	1.6	11	59.8	1.3	2.2	183	6.7	3.7
5	13.8	0.38	2.8	54.1	0.31	0.57	153	2.5	1.6
6	11.9	0.71	6.0	59.0	1.1	1.9	192	6.0	3.1
7	11.6	0.37	3.2	49.9	1.8	3.6	151	4.2	2.8
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	12.7			56.5			170		
S' (ng/L)	1.2			5.3			15		
RSD' (%)	9.4			9.4			8.8		
重复性限 (ng/L)	2.6			9.2			23		
再现性限 (ng/L)	4.2			17			48		

表 2-8 方法精密度测试数据汇总表

实验室号	乙基汞								
	实际样品加标								
	生化污泥浸出液 (12.0 ng/L)			物化污泥浸出液 (60.0 ng/L)			混合污泥浸出液 (180 ng/L)		
	\bar{x} (ng/L)	<i>S</i> (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	<i>S</i> (ng/L)	RSD (%)	\bar{x} (ng/L)	<i>S</i> (ng/L)	RSD (%)
1	12.8	2.1	16	50	3.5	7.0	160	17	11
2	13.8	1.3	9.4	46.8	2.7	5.8	131	6.0	4.6
3	9.50	0.36	3.8	45.0	1.1	2.4	138	2.8	2.0
4	9.13	0.54	5.9	47.7	3.7	7.8	117	6.4	5.5
5	10.3	0.23	2.2	50.0	1.1	2.2	156	1.8	1.2
6	9.69	0.50	5.2	41.6	3.0	7.2	132	11	8.3
7	11.0	0.51	4.6	41.2	2.0	4.9	119	1.6	1.3
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	10.9			46.0			136		
<i>S'</i> (ng/L)	1.8			3.6			17		
RSD' (%)	17			7.8			13		
重复性限 (ng/L)	2.8			7.4			24		
再现性限 (ng/L)	5.7			12			52		

结论：7家实验室对甲基汞加标浓度为 2.40 ng/L、12.0 ng/L 和 96.0 ng/L 的空白硫酸硝酸浸出液试样进行了 6 次重复测定；实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~14%、1.2%~7.2% 和 1.6%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、9.0%和 15%；重复性限分别为 0.5 ng/L、1.2 ng/L 和 12 ng/L；再现性限分别为 0.9 ng/L、2.7 ng/L 和 39 ng/L。

7家实验室对乙基汞加标浓度分别为 2.40 ng/L、12.0 ng/L 和 96.0 ng/L 的空白硫酸硝酸浸出液试样进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~17%、2.0%~9.7% 和 1.9%~8.0%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、6.4%和 12%；重复性限分别为 0.5 ng/L、1.7 ng/L 和 11 ng/L；再现性限分别为 0.8 ng/L、2.3 ng/L 和 30 ng/L。

7家实验室对含甲基汞浓度约为 16.2 ng/L，甲基汞和乙基汞加标浓度为 12.0 ng/L 的生化污泥浸出液试样进行了 6 次重复测定；实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~11%和 2.2%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 9.4%和 17%；重复性限分别为 2.6 ng/L 和 2.8 ng/L；再现性限分别为 4.2 ng/L 和 5.7 ng/L。

7家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 60.0 ng/L 的物化污泥浸出液试样进行了 6 次重复测定；实验室内相对标准偏差分别为 0.57%~13%和 2.4%~7.8%；实验室间相对标准偏差分别为 9.4%和 7.8%；重复性限分别为 9.2 ng/L 和 7.4 ng/L；再现性限分别为 17 ng/L 和 12 ng/L。

7 个实验室对含甲基汞浓度约为 48.6 ng/L, 甲基汞和乙基汞加标浓度为 180 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 1.6%~10%和 1.2%~11%; 实验室间相对标准偏差分别为 8.8%和 13%; 重复性限分别为 23 ng/L 和 24 ng/L; 再现性限分别为 48 ng/L 和 52 ng/L。

2.3 方法正确度汇总

表2-9~2-10为6家实验室方法正确度汇总情况表, 具体如下:

表 2-9 固体废物方法正确度测试数据汇总表

实验室号	空白加标			实际样品加标		
	浓度 1 (0.60 µg/kg)	浓度 2 (1.20 µg/kg)	浓度 3 (9.60 µg/kg)	生化污泥 (1.20 µg/kg)	物化污泥 (6.00 µg/kg)	混合污泥 (8.40 µg/kg)
	P_i (%)					
	甲基汞	甲基汞	甲基汞	甲基汞	甲基汞	甲基汞
1	73.3	88.3	82.1	75.8	78.3	79.8
2	112	97.5	97.7	75.8	76.5	93.8
3	85.0	86.7	88.0	73.3	79.7	82.9
4	98.3	75.0	97.5	100	79.8	105
5	90.0	84.2	92.5	80.8	73.7	72.1
6	108	98.3	98.2	88.3	85.7	84.0
7	100	97.5	83.5	87.5	95.7	92.9
\bar{P} (%)	95.2	89.6	91.4	83.1	81.3	87.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	13	8.7	6.9	9.5	7.3	11

表 2-10 浸出液方法正确度测试数据汇总表

实验室号	空白加标						实际样品加标					
	浓度 1 (2.40 ng/L)		浓度 2 (12.0 ng/L)		浓度 3 (96.0 ng/L)		生化污泥浸出液 (12.0 ng/L)		物化污泥浸出液 (60.0 ng/L)		混合污泥浸出液 (180 ng/L)	
	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	109	96.3	81.4	88.0	115	105	92.7	85.3	88.8	83.3	96.1	88.9
2	87.9	85.4	79.0	80.3	89.1	87.4	76.0	92.0	109	78.0	97.8	72.8
3	80.4	77.1	74.2	74.2	79.2	76.3	82.7	63.3	89.7	75.0	90.6	76.7
4	122	75.7	90.8	83.7	104	89.2	94.7	60.9	99.7	79.5	102	65.0
5	96.7	93.3	91.7	75.5	92.9	82.5	92.0	68.7	90.2	83.3	85.0	86.7
6	113	97.9	82.7	80.4	77.8	73.3	79.3	64.6	98.3	69.3	107	73.3
7	89.6	91.7	73.0	75.4	81.1	81.7	77.3	73.3	83.2	68.7	83.9	66.1
\bar{P} (%)	99.8	88.2	81.8	79.6	91.3	85.1	85.0	72.6	94.1	76.7	94.6	75.6
$S_{\bar{P}}$ (%)	15	9.0	7.3	5.0	14	10	8.0	12	8.7	6.0	8.6	9.3

结论：7家实验室对加标浓度分别为 0.60 μg/kg、1.20 μg/kg 和 9.60 μg/kg 的固体废物石英砂空白样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 73.3%~108%、75.0%~98.3% 和 82.1%~98.2%，加标回收率最终值为 95.2%±26%、89.6%±17%和 91.4%±14%；对甲基汞加标浓度为 1.20 μg/kg 的生化污泥、加标浓度为 6.00 μg/kg 的物化污泥和加标浓度为 9.60 μg/kg 的混合污泥样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 73.3%~100%、73.7%~95.7%和 72.1%~105%，加标回收率最终值为 83.1%±19%、81.3%±15%和 87.2%±22%。

7家实验室对加标浓度为 2.40 ng/L、12.0 ng/L 和 96.0 ng/L 的空白硝酸硫酸浸出液试样进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 80.4%~122%、73.0%~91.7%和 77.8%~115%，加标回收率最终值分别为 99.8%±30%、81.8%±15%和 91.3%±28%；乙基汞加标回收率分别为 75.7%~97.9%、74.2%~88.0%和 73.3%~105%，加标回收率最终值分别为 88.2%±18%、79.6%±10%和 85.1%±20%。7家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 12.0 ng/L 的生化污泥浸出液试样，加标浓度为 60.0 ng/L 的物化污泥浸出液试样和加标浓度为 180 ng/L 的混合污泥浸出液试样进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率分别为 76.0%~94.7%、83.2%~109%和 83.9%~107%，加标回收率最终值分别为 85.0%±16%、94.1%±17%和 94.6%±17%；乙基汞加标回收率分别为 60.9%~92.0%、68.7%~83.3%和 65.0%~88.9%，加标回收率最终值分别为 72.6%±24%、76.7%±12%和 75.6%±19%。

2.4 河口沉积物标准样品正确度统计

表 2-11 河口沉积物标准样品准确度测试数据汇总表

实验室号		甲基汞
相对误差 (%)	1	4.9
	2	3.4
	3	3.7
	4	0.53
	5	2.4
	6	1.1
	7	0.40
平均值 (%)		2.4
标准偏差		1.7

结论：7家实验室对甲基汞浓度为 75.5±4 μg/kg 的河口沉积物标准物质（编号 ERM-CC 580）进行了 6 次重复测定，甲基汞的实验室内相对误差为 0.40%~4.9%，相对误差最终值为 2.4%±3.4%。

3 方法验证结论

(1) 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) 7家实验室验证结果表明, 固体废物中甲基汞测定方法的检出限为0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定下限为0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对甲基汞加标浓度为0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和9.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个不同浓度的石英砂样品、加标浓度为1.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的生化污泥样品、加标浓度为6.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的物化污泥样品和加标浓度为8.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的混合污泥样品分别进行测定, 实验室间甲基汞重复性限为0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 实验室间甲基汞再现性限为0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 对加标浓度范围为0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~9.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的不同基体水样进行测定, 甲基汞加标回收率最终值为81.3% \pm 15%~95.2% \pm 26%。

浸出液中甲基汞和乙基汞测定方法中甲基汞的方法检出限0.8 ng/L, 测定下限为3.2 ng/L, 乙基汞的方法检出限为0.8 ng/L, 测定下限为3.2 ng/L。对加标浓度为2.40 ng/L、12.0 ng/L和96.0 ng/L三个不同浓度的空白硝酸硫酸浸出液试样、加标浓度为12.0 ng/L的生化污泥浸出液、加标浓度为60.0 ng/L物化污泥浸出液和加标浓度为180 ng/L的混合污泥浸出液试样分别进行测定, 实验室间甲基汞重复性限为0.5 ng/L~23 ng/L; 乙基汞重复性限为0.5 ng/L~24 ng/L, 实验室间甲基汞再现性限为0.9 ng/L~48 ng/L, 乙基汞再现性限为0.8 ng/L~52 ng/L; 对加标浓度范围为2.4 ng/L~180 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81.8% \pm 15%~99.8% \pm 30%, 乙基汞加标回收率最终值为72.6% \pm 24%~88.2% \pm 18%。

(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 0.8 ng/L 和 0.9 ng/L, 低于我国水环境质量相关评价标准 (1 ng/L), 更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, 甲基汞和乙基汞以 10 ng/L 计), 所以本方法检出限满足固体废物检测的要求, 方法的各项特性指标能达到预期要求。

表 3-1 固体废物方法精密度测试数据汇总

化合物名称	基质	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内标准偏差范围 (%)	实验室间标准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
甲基汞	空白石英砂	ND	0.60	0.57	2.3~7.5	14	0.07	0.16
			1.08	1.21	2.0~11	9.3	0.19	0.34
			9.60	8.77	1.3~15	7.5	1.5	2.3
	生化污泥	0.35~0.98	1.20	1.00	1.4~14	11	0.24	0.36
	物化污泥	0.60~0.98	6.00	4.74	1.3~10	5.1	0.86	1.5
混合污泥	1.81~2.34	8.40	7.25	3.0~7.0	13	1.1	2.7	

表 3-2 浸出液方法精密度测试数据汇总

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 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
甲基汞	硝酸硫酸浸出液	ND	2.40	2.29	2.7~14	12	0.5	0.9
			12.0	9.82	1.2~7.2	9.0	1.2	2.7
			96.0	87.7	1.6~6.6	15	12	39
	生化污泥浸出液	3.90~35.4	12.0	12.7	2.8~11	9.4	2.6	4.2
	物化污泥浸出液	ND	60.0	56.5	0.57~13	9.4	9.2	17
	混合污泥浸出液	15.9~70.5	180	170	1.6~10	8.8	23	48
乙基汞	硝酸硫酸浸出液	ND	2.40	2.12	2.8~17	10	0.5	0.8
			12.0	9.56	2.0~10	6.4	1.7	2.3
			96.0	81.7	2.6~8.0	12	11	30
	生化污泥浸出液	ND	12.0	10.5	3.8~22	19	4.2	7.0
	物化污泥浸出液	ND	60.0	45.8	4.8~22	15	16	24
	混合污泥浸出液	ND	180	140	1.2~11	5.7	30	103

表 3-3 固体废物方法正确度测试数据汇总

化合物名称	基质	样品浓度 (μg/kg)	加标浓度 (μg/kg)	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	空白石英砂	ND	0.60	73.3~112	95.2	13	95.2±26
			1.20	75.0~98.3	89.6	8.7	89.6±17
			9.60	82.1~98.2	91.4	6.9	91.4±14
	生化污泥	0.35~0.98	1.20	73.3~100	83.1	9.5	83.1±19
	物化污泥	0.60~0.98	6.00	73.7~95.7	81.3	7.3	81.3±15
	混合污泥	1.81~2.34	8.40	72.1~105	86.7	13	86.7±26

表 3-4 浸出液方法正确度测试数据汇总

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	硝酸硫酸浸出液	ND	2.40	80.4~122	99.8	15	99.8±30
			12.0	81.4~91.7	81.8	7.3	81.8±15
			96.0	77.8~115	91.3	14	91.3±28
	生化污泥	3.90~35.4	12.0	77.3~94.7	85.0	8.0	85.0±16

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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
	浸出液						
	物化污泥浸出液	ND	60.0	83.2~109	94.1	8.7	94.1±17
	混合污泥浸出液	15.9~70.5	180	83.9~107	94.6	8.6	94.6±17
乙基汞	硝酸硫酸浸出液	ND	2.40	75.7~97.9	88.2	9.0	88.2±18
			12.0	74.2~88.0	79.6	5.0	79.6±10
			96.0	73.3~105	85.1	10	85.1±20
	生化污泥浸出液	ND	12.0	60.9~85.3	72.6	12	72.6±24
	物化污泥浸出液	ND	60.0	68.7~83.3	76.7	6.0	76.7±12
	混合污泥浸出液	ND	180	65.0~88.9	75.6	9.3	75.6±19

表 3-5 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	化合物	曲线相关系数	第 10 次相对误差 (%)	第 20 次相对误差 (%)
1	甲基汞	0.9991~0.9995	7~12	—
	乙基汞	0.9992~0.9999	7~12	—
2	甲基汞	0.9992~0.9998	-5.7~7.6	—
	乙基汞	0.9992~0.9996	-5.2~8.1	—
3	甲基汞	0.9994~0.9998	-1.0~4.3	0.15
	乙基汞	0.9990~0.9994	-4.1~3.9	10.1
4	甲基汞	—	4.2	3.4
	乙基汞	—	-3.5	3.4
5	甲基汞	—	0.8	1.2
	乙基汞	—	0.6	1.2
6	甲基汞	0.9994~0.9999	-2.1~2.6	—
	乙基汞	0.9993~0.9999	-2.4~3.1	—
7	甲基汞	0.9992~0.9999	2.0~4.0	—
	乙基汞	0.9992~0.9996	2.0~4.5	—