贵州省市场监督管理局 发布

202X-XX-XX 实施

* + - * 1. 贵州省质量技术监督局 发布

202X-XX-XX 发布

**土壤和沉积物 烷基汞的测定吹扫捕集-气相色谱-冷原子荧光光谱法**

 Soil and sediment—Determination of Alkyl mercury—Purge and Trap/gas chromatography cold vapor atomic fluorescence spectrometry

**(征求意见稿)**

DB52/T XXX —XX

DB52

贵州省地方标准

ICS

备案号：

目 次

[前 言 II](#_Toc101251773)

[1范围 1](#_Toc101251774)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc101251775)

[3 方法 1](#_Toc101251776)

[4 干扰和消除 1](#_Toc101251777)

[5 试剂和材料 2](#_Toc101251778)

[6 仪器和设备 2](#_Toc101251779)

[7 样品 3](#_Toc101251780)

[8 分析 4](#_Toc101251781)

[9 结果计算与表示 5](#_Toc101251782)

[10 精密度和准确度 6](#_Toc101251783)

[11 质量保证和质量控制 7](#_Toc101251784)

[12 废物处理 8](#_Toc101251785)

[13 注意事项 8](#_Toc101251786)

[附录 A （资料性附录） 方法精密度和准确度 9](#_Toc101251787)

# **前 言**

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、HJ 168-2020 《环境监测分析方法标准制订技术导则》的规定起草。

**请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。**

本文件由贵州省生态环境监测中心提出。

本文件由贵州省生态环境厅归口。

本文件起草单位：贵州省生态环境监测中心、

本文件主要起草人：周黔兰、李文举、黄文琥、赵铮、杨民、李海英、徐光军、朱明、龙剑英、申慧滢

土壤和沉积物 烷基汞的测定吹扫捕集-气相色谱-冷原子荧光光谱法

# 1适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中烷基汞的吹扫捕集-气相色谱-冷原子荧光光谱法的方法

本标准适用于土壤和沉积物中烷基汞的测定。

当取样量为0.2 g时，甲基汞和乙基汞的方法检出限分别为0.2 μg/kg和0.3 μg/kg，测定下限分别为0.8 μg/kg和1.2 μg/kg。

# 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

# 3 方法原理

土壤或沉积物样品经超声波碱液提取后，提取液中的甲基汞和乙基汞经四丙基硼化钠衍生，生成挥发性的甲基丙基汞和乙基丙基汞，经吹扫捕集、气相色谱分离后，再高温裂解为汞蒸气，用冷原子荧光光谱仪检测。根据保留时间定性，外标法定量。

# 4 干扰和消除

土壤或沉积物提取液中，当汞含量不超过1.5ng时，对甲基汞和乙基汞的测定无明显影响。当汞含量超过1.5ng时，对甲基汞的测定会产生正干扰，分析时宜稀释提取液或减少提取液。

# 5 试剂和材料

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

5.1 甲醇（CH3OH）：色谱纯。

5.2 无水乙酸：ρ（CH3COOH）=1.05 g/mL，优级纯。

5.3 盐酸：ρ(HCl)=1.19 g/mL，优级纯。

5.4 氢氧化钾（KOH）：优级纯。

5.5 四丙基硼化钠[NaB(C3H7)4]：纯度≥98%，密闭避光保存。

5.6 乙酸钠（CH3COONa）：优级纯。

5.7 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：c=2 mol/L。

称取16.4 g乙酸钠（5.6）和11.8 mL无水乙酸（5.2）溶于实验用水中，定容至100 mL

5.8 25%（m/V）氢氧化钾-甲醇溶液

称取50.00 g氢氧化钾（5.4）至200mL甲醇（5.1）中，盖紧盖子，超声溶解20 min至溶液为乳白色即可。

注：临用前超声混匀。

5.9 四丙基硼化钠溶液：*ρ*[NaB(C3H7)4]=10 g/L

称取2.00 g氢氧化钾（5.4）至100 mL带盖塑料瓶中，然后移取100 mL实验用水加入瓶中，加盖混匀，放入冰箱冷却至0℃（直至出现冰晶）后，迅速加入1.0 g四丙基硼化钠（5.5），摇匀，快速分装至多个5.0 mL带密封垫的螺口玻璃瓶中，上盖旋紧，于-18℃±2℃冷冻，可保存6个月。临用时，取出一小瓶试剂，瓶内冰块融化约一半时使用。

5.10 0.5%（V/V）乙酸-0.2%（V/V）盐酸溶液

量取无水乙酸（5.2）5 mL、盐酸（5.3）2 mL用实验用水稀释至1 L。

5.11 甲基汞标准贮备液：*ρ*(CH3Hg+)=1.00 mg/L。

购买市售以甲醇、丙酮等为溶剂的有证标准溶液，开封后于4 ℃以下冷藏、避光、密封可保存8个月。

5.12 乙基汞标准贮备液：*ρ*(C2H5Hg+)=1.00 mg/L。

购买市售以甲醇、丙酮等为溶剂的有证标准溶液，开封后于4℃以下冷藏、避光、密封可保存8个月。

5.13 混合标准中间液：*ρ*=10.0μg/L。

分别移取500 μL甲基汞标准贮备液（5.11）和乙基汞标准贮备液（5.12）于50 mL容量瓶中，用0.5%（V/V）乙酸-0.2%（V/V）盐酸溶液（5.10）定容至标线。

5.14 混合标准使用液：*ρ*=1.00 μg/L。

根据实验需要，移取适量混合标准中间液（5.13），用0.5%（V/V）乙酸-0.2%（V/V）盐酸溶液（5.10）配制成1.00 μg/L的标准使用液，建议临用现配。

5.15 氩气：纯度≥99.999%

5.16 氮气：纯度≥99.99%

# 6 仪器和设备

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

6.2 气相色谱仪。

6.3 色谱柱。

填充柱：填料固定液为OV-3，柱长340 mm，内径1.59 mm，或其它等效色谱柱。

6.4 裂解装置。

6.5 冷原子荧光光谱仪。

6.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达13 Pa以下。

6.7 分析天平：感量为0.1 mg。

6.8 离心机：频率可控制在3000～5000 r/min。

6.9 超声波清洗仪（水浴）：温度可控制在60±5 ℃，频率可控制在150～170 r/min。

6.10 涡旋振荡器。

6.11 尼龙筛：孔径0.15 mm（100目）和2 mm（80目）。

6.12 离心管：聚丙烯材质，50 mL，带螺旋盖。

6.13 进样瓶：带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色玻璃瓶，60 mL（异位吹扫40 mL）。

6.14 一般实验室常用仪器和设备

# 7 样品

## 7.1样品的采集和保存

土壤样品按照HJ/T 166和HJ 25.2的要求采集，水体沉积物样品按照HJ 494-2009的相要求采集，海洋沉积物样品按照GB 17378.3-2007的要求采集。

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

## 7.2 样品的制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照HJ/T 166进行四分法粗分，取适量混匀后的样品，自然风干或放入真空冷冻干燥仪（6.6）中干燥脱水，干燥后的样品研磨后通过2 mm尼龙筛（除去2 mm以上的沙砾），混匀，再用玛瑙研钵将上述样品研磨至全部通过0.15 mm尼龙筛，分装备用。

## 7.3 水分的测定

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

## 7.4 试样的制备

称取0.1 g制备的样品（精确到0.1 mg）（7.2），放入50mL离心管（6.12）中，加入3.0 mL 25%氢氧化钾-甲醇溶液（5.8）后，盖紧盖子，用涡旋振荡器（6.10）混匀。将样品放入超声仪（6.9）中（保证水浴液面没过管内溶液），待温度升至50 ℃后，开始超声20 min，10 min时快速取出涡旋30 s。待超声完成后，取出样品，冷却至室温，加入7.00 mL实验室用水混匀。然后将样品放入到离心机（6.8）中，于4000 r/min离心3 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之内完成测定。

## 7.5 空白试样的制备

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

# 8 分析

## 8.1 仪器参考条件

## 8.1.1 吹扫捕集热脱附

吹扫气：高纯氩（5.15）或氮气（5.16）；吹扫捕集气流速：330 mL/min（高纯氩）或350 mL/min（氮气）；吹扫时间：9 min；载气：高纯氩（5.15）35 mL/min；热脱附温度：150 ℃；热脱附时间10 s。

## 8.1.2 色谱与裂解

应符合以下参考条件

a） 填充柱：柱温56 ℃。

b） 载气流速：35 mL/min。

c） 裂解温度：750 ℃。

## 8.1.3 冷原子荧光光谱仪

光电倍增管负高压：650 V；其他按照仪器操作说明书进行设定。

## 8.2 工作曲线的建立

分取8个60 mL棕色进样瓶（6.13），分别加入实验用水约30 mL，再分别加入适量的混合标准使用液（5.14），由低含量到高含量依次配制标准系列溶液，目标化合物含量建议为0 pg，5 pg，10 pg，20 pg，50 pg，100 pg，200 pg，500 pg的标准系列，然后加入300μL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.7）及50μL四丙基硼化钠溶液（5.9），迅速加入实验用水至瓶满，不留空隙，盖紧盖子静置10～15min。

按照仪器参考条件（8.1），由低含量到高含量依次对标准系列溶液进行测定。以标准系列溶液中目标化合物的含量（pg）为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立甲基汞和乙基汞的工作曲线。

## 8.3试样测定

于60 mL进样瓶（6.13）中加入实验用水约30 mL，取试样（7.4）200 μL至进样瓶中，依次加入300 μL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.7）及50 μL四丙基硼化钠溶液（5.9），最后迅速盖紧盖子静置20～30 min。按照与工作曲线的建立（8.2）相同的操作步骤和和仪器分析条件进行试样的测定

## 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的操作步骤和条件进行空白试样（7.4）的测定。

# 9 结果计算与表示

## 9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间定性。甲基汞和乙基汞衍生

物的标准色谱图见图1。



图1.甲基汞和乙基汞衍生物的标准色谱图

## 9.2 结果计算

线性回归法

土壤中甲基汞、乙基汞含量w1(μg/kg)按公式（1）进行计算：

$$w\_{1}=\frac{\left(m\_{1}−m\_{0}\right)×V\_{1}}{m×w\_{dm}×V\_{2}×1000} （1）$$

式中：w1——土壤中甲基汞或乙基汞的质量浓度，μg/kg；

m1——由工作曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

m0——由工作曲线计算空白中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

m——提取样品的质量，g；

wdm——土壤样品的干物质含量，%；

V1——提取液体积，mL；

V2——提取液的取样体积，mL。

沉积物中甲基汞、 乙基汞含量 w2 (μg/kg)按公式（2） 进行计算：

$$w\_{2}=\frac{\left(m\_{1}−m\_{0}\right)×V\_{1}}{m×(1−w\_{H2o)}×V\_{2}×1000} （2）$$

式中： w2——沉积物中甲基汞或乙基汞的质量浓度，μg/kg；

m1——由工作曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

m0——由工作曲线计算空白中甲基汞或乙基汞的质量，pg；

m——提取样品的质量，g；

wH2O——沉积物样品的含水率，%；

V1——提取液体积，mL；

V2——提取液的取样体积，mL。

## 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

# 10 精密度和正确度

## 10.1 精密度

七家实验室对甲基汞和乙基汞不同浓度水平的三种土壤和三种沉积物统一样品进行了测试，方法精密度测试结果参见附录A中的表A.1。

七家实验室对含甲基汞1.74 μg/kg、1.38 μg/kg、1.78 μg/kg的三种土壤统一样品，含甲基汞2.50 μg/kg、1.13 μg/kg、1.21 μg/kg的三种沉积物统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为1.23%～5.75%、1.99%～5.93%、1.44%～9.61%；1.03%～9.38%、0.85%～9.97%、2.72%～9.99%；

实验室间相对标准偏差分别为14.7%、12.1%、15.8%、27.5%、23.8%、18.9%；重复性限分别为0.2 μg/kg、0.2 μg/kg、0.3 μg/kg、0.3 μg/kg、0.2 μg/kg、0.3 μg/kg；再现性限分别为0.7 μg/kg、0.4 μg/kg、0.7 μg/kg、2.2 μg/kg、1.0 μg/kg、1.0 μg/kg。

七家实验室对含乙基汞4.15μg/kg、5.28μg/kg、16.48μg/kg的三种土壤统一样品，含乙基汞6.69μg/kg、3.38μg/kg、2.52μg/kg的三种沉积物统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为1.05%～5.27%、1.59%～6.07%、1.49%～7.22%；1.90%～9.84%、0.93%～9.72%、2.45%～9.99%；实验室间相对标准偏差分别为34.3%、40.1%、12.4%、23.4%、30.1%、26.3%；重复性限分别为0.4μg/kg、0.7μg/kg、2.2μg/kg、1.6μg/kg、0.5μg/kg、0.4μg/kg；再现性限分别为4.0μg/kg、5.9μg/kg、5.2μg/kg、6.1μg/kg、3.3μg/kg、2.3μg/kg。

## 10.2 正确度

七家实验室对一种有证标准样品进行了测试；对三种土壤和三种沉积物统一样品进行了加标回收测试，方法准确度测试数据参见附录A中的表A.2。

七家实验室对土壤中甲基汞，乙基汞的有证标准物质（甲基汞浓度781 μg/kg±133 μg/kg，乙基汞浓度：394±68.9μg/kg）测定结果的相对误差最终值为-2.3±17.4，7.5±4.04。

七家实验室对沉积物中甲基汞的有证标准物质（甲基汞浓度75 μg/kg±4 μg/kg）测定结果的相对误差最终值为7.5±4.0。

七家实验室对三种土壤和沉积物统一样品进行了加标回收测试，甲基汞和乙基汞加标量分别为2.00 μg/kg、2.00 μg/kg、2.00 μg/kg、2.00 μg/kg、2.00 μg/kg、20.00 μg/kg，甲基汞的加标回收率分别为73.5%～103.2%、84.5%～116.3%**、**69.5%～97.5%、63.0%～119%、62.5%～108.0%、65.0%～90.5%；加标回收率最终值分别为87.3%±18.8%、99.0%±23.8%、89.6%±18.8%、100.4%±34.6%、86.2%±36.0%、75.5%±17.6%。乙基汞的加标回收率分别为63.0%～100%、66.5%～105%、75.8%～102.4%、64.5%～119.4%、68.1%～107.8%、69.5%～110.0%加标回收率最终值分别为84.1%±30.8%、89.7%±42.0%、88.3%±18.2%、104.7%±38.0%、76.6%±28.8%、88.7%±29.0%。

# 11 质量保证和质量控制

## 11.1 空白

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

## 11.2 校准

通常情况下，每次分析样品前均应建立工作曲线，采用线性回归法进行结果计算，曲线的相关系数≥0.995；工作曲线绘制后，每批样品测定时需要测定工作曲线中间浓度点的标准溶液，其相对误差值应该控制在±20%以内。否则，需重新绘制工作曲线。

## 11.3 平行样

每20个或每批次样品（＜20个/批）应至少测定一个平行双样，当样品浓度大于测定下限时，实验室内平行双样测定结果的相对偏差应≤30%。

## 11.4 基体加标

每20个样品或每批次样品（＜20个/批）应至少测定一个基体加标样品或一个土壤或沉积物的有证标准物质。甲基汞加标回收率控制在60 %～120 %之间；乙基汞加标回收率控制在60 %～120 %之间。若不在范围内，应考虑存在基体干扰，可采用对提取液进行稀释或减少提取液的取样量的方法减少干扰。

# 12 废物处理

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

# 13 注意事项

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

13.2 每次测定高浓度样品后，应进行空白测定，直至空白样品浓度低于检出限，才可进行后续分析。进样针要定期清洗，以清除实验中可能带进去的土壤或沉积物细小颗粒。

13.3 失效的四丙基硼化钠溶液，应放入盛有（1+1）盐酸溶液的大烧杯中，于80 ℃加热分解残留物，收集剩余的废酸液， 统一处置。

附录 A
（资料性附录）
方法精密度和准确度

本方法的方法精密度和准确度汇总数据如下表。

表A.1方法精密度汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 样品类型 | 平均值（μg/kg） | 实验室内相对标准偏差范围（%） | 实验室间相对标准偏差（%） | 重复性限r(μg/kg) | 再现性限R（μg/kg） |
| 甲基汞 | 土壤 | 1.74 | 1.23%～5.75% | 14.7% | 0.2 | 0.7 |
| 1.38 | 1.99%～5.93% | 12.1% | 0.2 | 0.4 |
| 1.78 | 1.44%～9.61% | 15.8% | 0.3 | 0.7 |
| 沉积物 | 2.50 | 1.03%～9.38% | 27.5% | 0.3 | 2.2 |
| 1.13 | 0.85%～9.97% | 23.8% | 0.2 | 1.0 |
| 1.21 | 2.72%～9.99% | 18.9% | 0.3 | 1.0 |
| 乙基汞 | 土壤 | 4.15 | 1.05%～5.27% | 34.3% | 0.4 | 4.0 |
| 5.28 | 1.59%～6.07% | 40.1% | 0.7 | 5.9 |
| 16.48 | 1.49%～7.22% | 12.4% | 2.2 | 5.2 |
| 沉积物 | 6.69 | 1.90%～9.84% | 23.1% | 1.6 | 6.1 |
| 3.38 | 0.93%～9.72% | 30.1% | 0.5 | 3.3 |
| 2.52 | 2.45%～9.99% | 26.3% | 0.4 | 2.3 |

表A.2方法准确度汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 样品类型 | 样品编号 | 有证标准物质浓度（μg/kg） | $$\overline{RE}$$ | $S\_{\overline{RE}}$(%) | $\overline{RE}\pm 2S\_{\overline{RE}}$(%) |
| 甲基汞 | 土壤 | SQC977 | 781±133 | -2.3 | 8.7 | -2.3±17.4 |
| 沉积物 | cc580 | 75±4 | 2.6 | 2.2 | 2.6±4.4 |
| 乙基汞 | 土壤 | SQC977 | 394±68.9 | 7.5 | 2.0 | 7.5±4.0 |
| 沉积物 | -- | -- | -- | -- | -- |

表A.3方法准确度汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称 | 样品类型 | 样品浓度（μg/kg） | 加标浓度（μg/kg） | 加标回收率范围(％) | $$\overline{P}$$ | $S\_{\overline{P}}$(%) | ‾$\overline{P}$±$2S\_{\overline{P}}$(%) |
| 甲基汞 | 土壤 | 1.74 | 2 | 73.5～103.2 | 87.3 | 9.4 | 87.3±18.8 |
| 1.38 | 2 | 84.5～116.3 | 99.0 | 11.9 | 99.0±23.8 |
| 1.78 | 2 | 69.5～97.5 | 89.6 | 9.4 | 89.6±18.8 |
| 沉积物 | 2.50 | 2 | 63.0～119.0 | 100.4 | 17.3 | 100±34.6 |
| 1.13 | 2 | 62.5～108.0 | 86.2 | 18.0 | 86.2±36.0 |
| 1.21 | 2 | 65.0～90.5 | 75.5 | 8.8 | 75.5±17.6 |
| 乙基汞 | 土壤 | 4.15 | 2 | 63.0～100.0 | 84.1 | 15.4 | 84.1±30.8 |
| 5.28 | 2 | 66.5～105.0 | 89.7 | 21.0 | 89.7±42.0 |
| 16.48 | 20 | 75.8～102.4 | 88.3 | 9.1 | 88.3±18.2 |
| 沉积物 | 6.69 | 2 | 64.5～119.4 | 104.7 | 19.0 | 104.7±38.0 |
| 3.38 | 2 | 68.1～107.8 | 76.6 | 14.4 | 76.6±28.8 |
| 2.52 | 2 | 69.5～110.0 | 88.7 | 14.5 | 88.2±29.0 |