

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1268—2022

水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

Water quality—Determination of methyl mercury and ethyl mercury
—Liquid chromatography - atomic fluorescence spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-12-12 发布

2023-06-15 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处置.....	6
12 注意事项.....	6
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	7



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中甲基汞和乙基汞的测定方法，制定本标准。

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

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：山东省青岛生态环境监测中心。

本标准验证单位：山东省生态环境监测中心、青岛市城市排水监测站、青岛华测检测技术有限公司、中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司、析致通标技术检测（北京）有限公司和浙江聚光检测技术服务有限公司。

本标准生态环境部 2022 年 12 月 12 日批准。

本标准自 2023 年 6 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

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

1 适用范围

本标准规定了测定水中甲基汞和乙基汞的液相色谱-原子荧光法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中甲基汞和乙基汞的测定。

取样体积为 1 L，反萃取液体积为 3.0 ml，进样体积为 100 μ l 时，方法检出限为 0.08 ng/L~0.1 ng/L，测定下限为 0.32 ng/L~0.4 ng/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境质量监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品中的甲基汞和乙基汞经二氯甲烷萃取后，用 L-半胱氨酸-乙酸铵反萃取，反萃取液中的甲基汞和乙基汞与 L-半胱氨酸的络合物经液相色谱分离后，在紫外线的照射下，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。

4 试剂和材料

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

- 4.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.18$ g/ml，优级纯。
- 4.2 乙酸（CH₃COOH）： $\rho=1.05$ g/ml。
- 4.3 氯化钠（NaCl）：优级纯。
- 4.4 氢氧化钾（KOH）：优级纯。
- 4.5 L-半胱氨酸（C₃H₇NO₂S）：纯度 $\geq 99\%$ 。
- 4.6 乙酸铵（CH₃COONH₄）：优级纯。
- 4.7 硼氢化钾（KBH₄）。

4.8 过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$)。

4.9 硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)。

4.10 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

使用前在 400 °C 下灼烧 4 h，冷却后，于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.11 甲醇 (CH_3OH)：高效液相色谱纯。

4.12 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

4.13 载流：盐酸溶液。

用盐酸 (4.1) 和水按 1:19 体积比混合。

4.14 还原剂。

称取 5.0 g 氢氧化钾 (4.4)，用水溶解后，加入 2.0 g 硼氢化钾 (4.7)，混匀，用水定容至 1 L。临用现配。

4.15 氧化剂。

称取 5.0 g 氢氧化钾 (4.4)，用水溶解后，加入 2.0 g 过硫酸钾 (4.8)，混匀，用水定容至 1 L。临用现配。

4.16 反萃取液。

称取 1.0 g L-半胱氨酸 (4.5) 和 0.8 g 乙酸铵 (4.6)，用水溶解后定容至 100 ml。临用现配。

4.17 流动相。

称取 1.2 g L-半胱氨酸 (4.5) 和 0.62 g 乙酸铵 (4.6)，用水溶解后转移至 1000 ml 容量瓶中，再加入 80 ml 甲醇 (4.11)，最后用水定容至标线，经滤膜 (4.23) 过滤后使用。临用现配。

4.18 饱和硫酸铜溶液。

称取 50 g 硫酸铜 (4.9)，溶于 100 ml 水中，在聚乙烯瓶中保存，使用时取上层溶液。

4.19 甲基汞标准贮备液： $\rho(CH_3Hg^+) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

购买以甲醇为溶剂的市售甲基汞有证标准溶液，并参照制造商的产品说明书保存。

4.20 乙基汞标准贮备液： $\rho(C_2H_5Hg^+) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

购买以甲醇为溶剂的市售乙基汞有证标准溶液，并参照制造商的产品说明书保存。

注：如果使用的标准溶液 (4.19、4.20) 浓度是以氯化甲基汞 (CAS No. 115-09-3) 或氯化乙基汞 (CAS No. 107-27-7) 计，应换算成甲基汞或乙基汞的浓度。

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

分别移取 5.00 ml 甲基汞标准贮备液 (4.19) 和乙基汞标准贮备液 (4.20) 于 50 ml 容量瓶中，加入 100 μl 盐酸 (4.1) 和 250 μl 乙酸 (4.2)，用水定容至标线。此溶液在具聚四氟乙烯螺旋盖的棕色玻璃试剂瓶或含氟聚合物试剂瓶中保存，在 4 °C 以下冷藏、避光可保存 8 个月。

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

移取 5.00 ml 混合标准中间液 (4.21) 于 50 ml 容量瓶中，加入 100 μl 盐酸 (4.1) 和 250 μl 乙酸 (4.2)，用水定容至标线。此溶液在具聚四氟乙烯螺旋盖的棕色玻璃试剂瓶或含氟聚合物试剂瓶中保存，在 4 °C 以下冷藏、避光可保存 8 个月。

4.23 滤膜：0.45 μm 醋酸纤维滤膜。

4.24 氙气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：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。

5.2 液相色谱-原子荧光联用仪：由液相色谱系统、在线紫外消解装置及原子荧光光谱仪组成。

5.3 色谱柱：填料粒径为 5 μm ，柱长 15 cm，内径 4.6 mm 的 C_{18} 反相色谱柱，或其他等效色谱柱。

- 5.4 汞空心阴极灯。
- 5.5 分液漏斗：125 ml、250 ml、2 L。
- 5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集与保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。样品采集到采样瓶（5.1）后，用盐酸（4.1）调节样品 pH 值至 1~2，加入 2 ml 饱和硫酸铜溶液（4.18），摇匀，并用干净的聚乙烯袋密封采样瓶，置于 4 ℃ 以下冷藏、避光保存，3 d 内完成分析，避免贮存于高汞环境中或与高浓度汞样品一起保存。若只测定甲基汞，可在 8 d 内完成萃取。

注：对中性样品，每升加入约 4 ml 盐酸（4.1）。

6.2 试样的制备

取 1 L 样品（6.1）置于 2 L 分液漏斗中，加入 30 g 氯化钠（4.3），溶解后摇匀，用 40 ml 二氯甲烷（4.12）萃取，振摇放气后，继续振荡 10 min，静置 10 min，待两相分层后，收集有机相于锥形瓶中。再分别用 25 ml 二氯甲烷（4.12）萃取 2 次，将 3 次萃取所得有机相合并于锥形瓶中，向锥形瓶中加入适量无水硫酸钠（4.10）至呈流沙状。将有机相转移至 125 ml 分液漏斗中，再用少量二氯甲烷（4.12）冲洗锥形瓶后合并至分液漏斗中。用 3 ml 反萃取液（4.16）萃取，振摇放气后，继续振荡 5 min，静置 10 min，待两相分层后弃去有机相，水相经滤膜（4.23）过滤后，置于样品瓶中，在 4 ℃ 以下冷藏，6 h 内完成分析。

注 1：海水样品可不加氯化钠，直接萃取。

注 2：如果萃取过程中乳化现象严重，可采用搅动、离心、玻璃棉过滤等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

注 3：若只测定甲基汞，试样可在 4 ℃ 以下冷藏保存 5 d。

6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.2）相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 液相色谱参考条件

液相色谱采用等度分离，流动相（4.17）流速：1.0 ml/min；柱温：30 ℃；进样体积：100 μl。

7.1.2 原子荧光参考条件

开启仪器，按照仪器操作说明书要求调节仪器至最佳工作状态，开启紫外消解装置，将载流（4.13）、还原剂（4.14）和氧化剂（4.15）泵管插入相应的试剂瓶中，预热稳定后，进样分析。参考测量条件见表 1。

表1 原子荧光参考测量条件

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

7.2 标准曲线的建立

取适量混合标准使用液 (4.22)，用反萃取液 (4.16) 稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，甲基汞和乙基汞的质量浓度分别为 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 、0.500 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ (此为参考浓度)。按照仪器参考条件 (7.1)，由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，以甲基汞和乙基汞的质量浓度为横坐标，对应的色谱峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

7.3 试样测定

按照与标准曲线的建立 (7.2) 相同的条件测定试样 (6.2)。如果试样中甲基汞或乙基汞的浓度超出标准曲线的上限，应减少取样量或用反萃取液 (4.16) 稀释试样后重新测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定 (7.3) 相同的条件测定空白试样 (6.3)。

8 结果计算与表示

8.1 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。在仪器参考条件 (7.1) 下，甲基汞和乙基汞的标准色谱图见图 1。

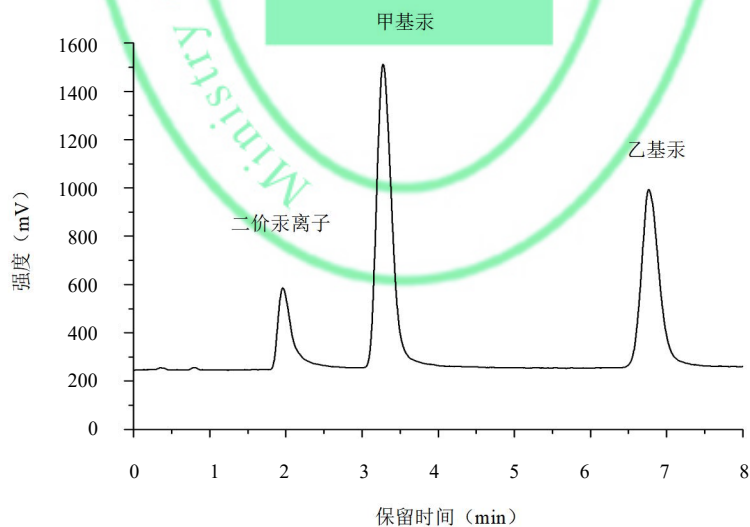


图1 甲基汞和乙基汞标准色谱图 ($\rho = 5.00 \mu\text{g/L}$)

8.2 定量分析

样品中甲基汞或乙基汞的质量浓度按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{s,i} \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中甲基汞或乙基汞的质量浓度，ng/L；

$\rho_{s,i}$ ——由标准曲线得到的试样中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——反萃取液体积，ml；

V ——样品的体积，L。

8.3 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。

9 准确度

9.1 精密度

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L 的地表水样品重复测定 6 次：甲基汞的实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~7.1%、2.9%~6.4%和 2.7%~9.3%；乙基汞的实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~7.1%、3.7%~9.9%和 4.4%~14%。

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.600 ng/L 的海水样品重复测定 6 次：甲基汞和乙基汞的实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.0%和 2.2%~7.0%。

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 3.00 ng/L 的生活污水样品重复测定 6 次：甲基汞和乙基汞的实验室内相对标准偏差分别为 4.3%~9.8%和 5.4%~12%。

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 24.0 ng/L 的工业废水样品（含甲基汞浓度为 2.99 ng/L~8.14 ng/L）重复测定 6 次：甲基汞和乙基汞的实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~7.7%和 5.7%~11%。

9.2 正确度

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.600 ng/L、3.00 ng/L 和 24.0 ng/L 的地表水样品重复测定 6 次：甲基汞加标回收率分别为 78.0%~96.4%、73.6%~91.5%和 70.8%~109%；乙基汞加标回收率分别为 73.8%~98.5%、76.1%~109%和 71.7%~99.6%。

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.600 ng/L 的海水样品重复测定 6 次：甲基汞加标回收率为 75.2%~102%；乙基汞加标回收率为 72.7%~94.0%。

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 3.00 ng/L 的生活污水样品重复测定 6 次：甲基汞加标回收率为 71.3%~99.1%；乙基汞加标回收率为 70.1%~90.5%。

6 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 24.0 ng/L 的工业废水样品（含甲基汞浓度为 2.99 ng/L~8.14 ng/L）重复测定 6 次：甲基汞加标回收率为 68.7%~80.3%；乙基汞加标回收率为 66.8%~82.1%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少做 1 个实验室空白，空白中甲基汞和乙基汞的浓度应低于方法检出限。

10.2 校准

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应测定 1 个标准曲线中间浓度点的标准溶液，测定值与该点标准值的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

10.3 平行样

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。

10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少分析 1 个基体加标样品，基体加标回收率应在 65%~120%之间。

11 废物处置

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

12 注意事项

12.1 液相色谱流动相的平衡时间与原子荧光稳定时间相同。

12.2 样品测定完成后，液相色谱柱应使用体积分数为 50%甲醇水冲洗至少 30 min，原子荧光管路用水冲洗至少 30 min。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 给出了甲基汞和乙基汞的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化学名称	英文名称	CAS No.	方法检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	甲基汞	Methyl mercury	22967-92-6	0.08	0.32
2	乙基汞	Ethyl mercury	16056-37-4	0.1	0.4

