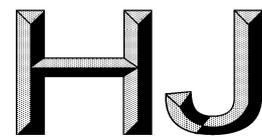


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□—202□

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

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

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（资料性附录） 方法精密度和准确度.....	10
附录 B（资料性附录） 甲基汞测定.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

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：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：山东省生态环境监测中心、广西壮族自治区生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、山东省济南生态环境监测中心、湖南省长沙生态环境监测中心、贵阳市生态环境监测中心站和合肥市环境监测中心站。

本标准生态环境部 2020 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2020 年 00 月 00 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：实验中使用的衍生化试剂和标准物质均有毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中甲基汞和乙基汞的测定。

当取样量为 0.5 g 时，甲基汞和乙基汞的方法检出限均为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限均为 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

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 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

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤或沉积物样品经碱液提取后，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、热脱附和气相色谱分离后，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 ng 时，对甲基汞和乙基汞的测定无明显影响。当汞含量超过 1 ng 时，对甲基汞的测定会产生正干扰，建议分析时稀释提取液或减少提取液的取样体积。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，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 \geq 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 200 ml 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 1.5 ml 带密封垫的螺口玻璃瓶中，上盖旋紧，于 -18℃ \pm 2℃ 冷冻，可保存 6 个月。临用时，取出一小瓶试剂，待瓶内冰块融化约一半时使用。

注：四丙基硼化钠有毒，在空气中暴露数秒即会变质，取用或加入时应快速并及时密封。随取随用，不可在常温下久置。融化后的四丙基硼化钠溶液不稳定，建议一次性使用。

- 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： $\rho=10.0$ μ g/L。

分别移取 500 μ l 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。此溶液在带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色试剂瓶或含氟聚合物瓶中避光 4℃ 以下冷藏可保存 8 个月。

- 5.14 混合标准使用液： $\rho=1.00$ μ g/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 μ g/L 的标准使用液，建议临用现配。

5.15 石英砂：粒径 150 μm ~830 μm （100 目~20 目）。

5.16 高纯氩：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.17 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

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：填料固定液为苯基（10%）甲基聚硅氧烷，柱长 340 mm，内径 1.59 mm，或其他等效色谱柱；

毛细管柱：固定相为 100%二甲基聚硅氧烷，柱长 15 m，内径 0.53 mm，膜厚 0.5 μm ，或其他等效色谱柱。

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 r/min~5000 r/min。

6.9 恒温振荡器（水浴或空气浴）：温度可控制在 $60\pm 5^\circ\text{C}$ ，频率可控制在 150 r/min~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，40 ml 或 60 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 的相关要求采集，水体沉积物样品按照 HJ/T 91、HJ 494 的相关要求采集，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集。

样品采集后 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。

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，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

准确称取 0.5 g 制备的样品 (精确到 0.1 mg) (7.2), 放入 50 ml 离心管 (6.12) 中, 加入 15.0 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。将样品倾斜置于恒温振荡器 (6.9) 中 (保证水浴液面没过管内溶液), 待温度升至 60℃ 后, 采用 150 r/min ~ 170 r/min 的频率加热振荡提取 3 h, 取出样品冷却至室温, 加入 15.0 ml 实验用水, 再次涡旋混匀。将样品放入离心机 (6.8), 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 之内完成测定。

注: 振荡提取时, 待离心管温度升至 60℃ 后, 为防止漏液, 建议再次拧紧盖子。提取后须待其充分冷却后方可加水。离心后需尽快转移上清液, 避免土壤或沉积物重新吸附甲基汞和乙基汞。

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 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集热脱附参考条件

吹扫气: 高纯氩 (5.16) 或氮气 (5.17); 吹扫捕集气流速: 400 ml/min (高纯氩) 或 350 ml/min (氮气); 吹扫时间: 约 9 min; 载气: 高纯氩 (5.16); 热脱附温度: 130℃; 热脱附时间 9.9 s。

8.1.2 色谱与裂解参考条件

- a) 填充柱: 46℃; 载气流速: 25 ml/min;
- b) 毛细管柱: 93℃ $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 97℃ (105 s) $\xrightarrow{4.5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100℃ (105 s); 载气流速: 15 ml/min;
- c) 裂解温度: 750℃。

8.1.3 冷原子荧光光谱仪参考条件

光电倍增管负高压: 690 V; 载气流速: 35 ml/min; 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 40 ml 棕色进样瓶 (6.13), 分别加入实验用水约 35 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, 2.00 pg, 5.00 pg, 10 pg, 50 pg, 100 pg, 500 pg, 1500 pg 的标准系列, 然后加入 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), 迅速加入实验用水至瓶满, 不留空隙, 盖紧盖子静置 10 min ~ 15 min。

注 1：可根据实际情况适当选择或调整合适的标准系列浓度，原位吹扫采用 60 ml 进样瓶，加入 40 ml 上述标准系列溶液。

注 2：如果只进行甲基汞的分析，可加入四乙基硼酸钠溶液进行衍生化反应，具体方法详见附录 B。

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 40 ml 进样瓶（6.13）中加入实验用水约 35 ml 至瓶颈处，取试样（7.3）150 μ l 至进样瓶中，依次加入 300 μ l 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.7）及 50 μ l 四丙基硼化钠溶液（5.9），最后迅速加入实验用水至瓶满，盖紧盖子静置 10 min ~15 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。

注 1：原位吹扫采用 60 ml 进样瓶，加入 40 ml 上述试样。

注 2：可根据实际情况适当调整试样体积和缓冲液体积，对于浓度高的样品也可对提取液进行稀释。

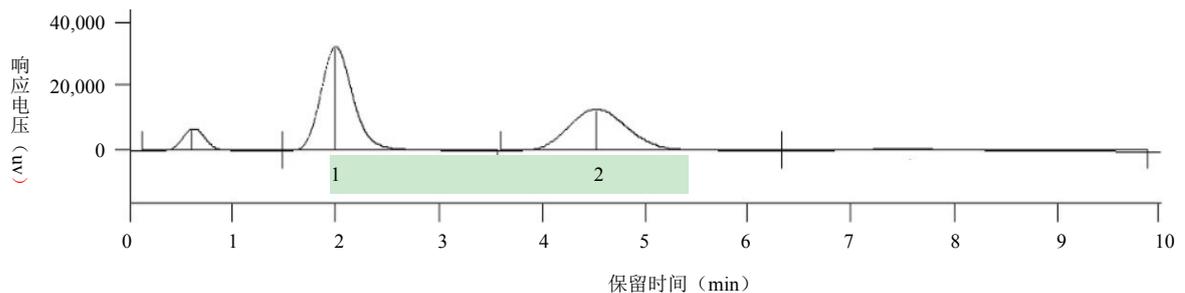
8.4 空白试验

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。



1—甲基丙基汞；2—乙基丙基汞。

图 1 甲基汞和乙基汞衍生物的气相色谱图

9.2 结果计算

9.2.1 线性回归法

土壤中甲基汞、乙基汞含量 w_i (μ g/kg)按公式（1）进行计算：

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_0) \times V_1}{m \times w_{dm} \times V_2 \times 1000} \quad (1)$$

式中： w_1 ——土壤中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 m_1 ——由工作曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量， pg ；
 m_0 ——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 ；
 w_{dm} ——土壤样品的干物质含量， $\%$ ；
 V_1 ——提取液体积， ml ；
 V_2 ——提取液的取样体积， ml 。

沉积物中甲基汞、乙基汞含量 w_2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)按公式 (2) 进行计算：

$$w_2 = \frac{(m_1 - m_0) \times V_1}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times V_2 \times 1000} \quad (2)$$

式中： w_2 ——沉积物中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 m_1 ——由工作曲线计算样品中甲基汞或乙基汞的质量， pg ；
 m_0 ——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 ；
 w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率， $\%$ ；
 V_1 ——提取液体积， ml ；
 V_2 ——提取液的取样体积， ml 。

9.2.2 响应因子法

响应系数 CC_i 按公式 (3) 进行计算：

$$CC_i = \frac{m_i}{R_i - R_0} \quad (3)$$

式中： CC_i ——第 i 个标准点的响应系数，即单位质量目标物含量所对应的响应值， $\text{pg}/\text{峰高或峰面积}$ ；

m_i ——第 i 个标准点的甲基汞或乙基汞的质量， pg ；
 R_0 ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；
 R_i ——第 i 个标准点的甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积。

平均响应因子 CF 按公式 (4) 进行计算：

$$CF = \frac{1}{\overline{CC}} \quad (4)$$

式中： CF ——标准点的平均响应因子， $\text{pg}/\text{峰高或峰面积}$ ；
 \overline{CC} ——标准点的平均响应因子， $\text{pg}/\text{峰高或峰面积}$ 。

土壤中甲基汞、乙基汞含量 w_1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)按公式 (5) 进行计算：

$$w_1 = \frac{(R_1 - R_0) \times V_1}{m \times w_{dm} \times V_2 \times CF \times 1000} \quad (5)$$

式中： w_1 ——土壤中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

R_1 ——样品中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

R_0 ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

m ——提取样品的质量， g ；

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量， $\%$ ；

CF ——标准点的平均响应因子， $\text{pg}/\text{峰高或峰面积}$ ；

V_1 ——提取液体积， ml ；

V_2 ——提取液的取样体积， ml 。

沉积物中甲基汞、乙基汞含量 w_2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)按公式 (2) 进行计算：

$$w_2 = \frac{(R_1 - R_0) \times V_1}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times V_2 \times CF \times 1000} \quad (6)$$

式中： w_2 ——沉积物中甲基汞或乙基汞的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$

R_1 ——样品中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

R_0 ——空白中甲基汞或乙基汞的峰高或峰面积；

m ——提取样品的质量， g ；

w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率， $\%$ ；

CF ——标准点的平均响应因子， $\text{pg}/\text{峰高或峰面积}$ ；

V_1 ——提取液体积， ml ；

V_2 ——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 精密度和准确度

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表 A.1。

七家实验室对含甲基汞 1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的三种土壤统一样品，含甲基汞 66.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 1.5%~8.6%、1.0%~11%、2.2%~8.2%、0.82%~7.8%、2.6%~9.1%、1.0%~3.4%；实验室间相对标准偏差分别为 34%、35%、9.6%、13%、22%、31%；重复性限分别为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、8.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

七家实验室对含乙基汞 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的三种土壤统一样品，含乙基汞

9.2 µg/kg、4.5 µg/kg、1.0 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 2.2%~11%、1.4%~11%、3.4%~10%、3.0%~11%、1.4%~16%、2.0%~9.1%；实验室间相对标准偏差分别为 38%、17%、29%、37%、43%、19%；重复性限分别为 0.2 µg/kg、0.2 µg/kg、1.04 µg/kg、1.5 µg/kg、0.5 µg/kg、0.1 µg/kg；再现性限分别为 1.1 µg/kg、0.6 µg/kg、3.9 µg/kg、9.5 µg/kg、5.4 µg/kg、0.5 µg/kg。

10.2 准确度

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表 A.2。

七家实验室对沉积物中甲基汞的有证标准物质（浓度 75 µg/kg±4 µg/kg）测定结果的相对误差最终值为-11.9%±23.2%。

七家实验室对三种土壤和三种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相同，不同样品加标量分别为 1.00 µg/kg、1.00 µg/kg、15.0 µg/kg、100 µg/kg、5.00 µg/kg、1.00 µg/kg，甲基汞的加标回收率分别为 86%~109%、84%~126%、89%~113%、83%~113%、81%~115%、76%~120%；加标回收率最终值分别为 100%±15%、102%±30%、100%±16%、96%±19%、93%±28%、98%±28%。乙基汞的加标回收率分别为 76%~114%、79%~118%、66%~86%、70%~87%、84%~108%、73%~113%；加标回收率最终值分别为 94%±25%、97%±27%、77%±14%、77%±11%、95%±18%、93%±26%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品（<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 ；采用校准因子法进行结果计算，校准系数 $RSD \leq 15\%$ 。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 $\pm 20\%$ 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 $\leq 30\%$ 。

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 75%~130%之间；乙基汞加标回收率控制在 70%~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。

11.5 标准物质测定

测定甲基汞有证标准物质的允许相对误差在 - 40%~+10%之间。

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，要用实验用水多次清洗仪器系统。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，待烧杯中溶液体积减少 1/2 时，收集剩余的废酸液，统一处置。

13.4 当待测样品浓度差异较大时，需要配制的标准系列溶液浓度跨度较大，低浓度样品采用线性回归法容易产生偏差，推荐采用响应因子法。也可根据实际情况，分别建立低、高浓度的工作曲线，采用线性回归法进行结果计算。

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 A.1 方法精密度汇总表

化合物名称	样品类型	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室内相对标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
甲基汞	土壤	1.2	1.5~8.6	34	0.1	1.1
		1.1	1.0~11	35	0.2	1.1
		5.3	2.2~8.2	9.6	0.8	1.6
	沉积物	66.1	0.82~7.8	13	8.7	26
		1.9	2.6~9.1	22	0.3	1.2
		1.5	1.0~3.4	31	0.1	1.3
乙基汞	土壤	1.1	2.2~11	38	0.2	1.1
		1.1	1.4~11	17	0.2	0.6
		4.8	3.4~10	29	1.0	3.9
	沉积物	9.2	3.0~11	37	1.5	9.5
		4.5	1.4~16	43	0.5	5.4
		1.0	2.0~9.1	19	0.1	0.5

表 A.2 方法准确度汇总表

化合物名称	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}(\%)$	$S_{\bar{P}}(\%)$	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}(\%)$
甲基汞	土壤	1.2	1.00	86~109	100	7.7	100 \pm 15
		1.1	1.00	84~126	102	15	102 \pm 30
		5.3	15.0	89~113	100	7.8	100 \pm 16
	沉积物	66.1	100	83~113	96	9.6	96 \pm 19
		1.9	5.00	81~115	93	14	93 \pm 28
		1.5	1.00	76~120	98	14	98 \pm 28
乙基汞	土壤	1.1	1.00	76~114	94	12	94 \pm 24
		1.1	1.00	79~118	97	13	97 \pm 26
		4.8	15.0	66~86	77	7.1	77 \pm 14
	沉积物	9.2	100	70~87	77	5.3	77 \pm 11
		4.5	5.00	84~108	95	9.1	95 \pm 18
		1.0	1.00	73~113	92	13	92 \pm 26

附录 B
(资料性附录)
甲基汞测定

如果只测定土壤和沉积物中的甲基汞，可选用四乙基硼化钠 $[\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ （纯度 $\geq 98\%$ ，密闭避光保存）作为衍生化试剂，由于其化学性质不稳定，易水解和氧化，配制四乙基硼化钠溶液的方法同 5.9。“8.3 试样测定”部分，将四丙基硼化钠溶液替换为四乙基硼化钠溶液，加入量仍为 50 μl ，其他各步骤和要求均与正文内容相同。
