

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 977-2018

水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

Water quality — Determination of alkylmercury — Purge and
Trap / gas chromatography cold vapor atomic fluorescence spectrometry
(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-11-13 发布

2019-03-01 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.....	4
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
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.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录） 方法精密度和准确度.....	10

前 言

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

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基汞的吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：环境保护部华南环境科学研究所、清远市环境监测站和连州市环境监测站。

本标准验证单位：中国环境科学研究院、广东省环境监测中心、四川省环境监测总站、深圳市环境监测中心站、江门市环境监测中心站和韶关市环境监测中心站。

本标准生态环境部2018年11月13日批准。

本标准自2019年3月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 烷基汞的测定 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为有毒化合物，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中烷基汞的吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基汞（甲基汞、乙基汞）的测定。

当取样体积为 45 ml 时，甲基汞和乙基汞的方法检出限均为 0.02 ng/L，测定下限均为 0.08 ng/L。

2 规范性引用文件

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

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品经蒸馏后，馏出液中的烷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，用冷原子荧光测汞仪检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

4.1 硫化物、水溶性有机质（DOM）和氯离子等对烷基汞的测定有负干扰，对样品进行蒸馏可以去除或减少干扰。

4.2 部分样品（如被油类污染的样品）中的有机小分子会与烷基汞衍生物一起吹扫吸附于捕集管，加热脱附后会对原子荧光信号产生淬灭效应，应稀释后再进行蒸馏和分析。

4.3 样品中 Hg^{2+} 浓度高于 440 ng/L 时对烷基汞测定产生正干扰，应稀释后再进行蒸馏和分析。

注：对于存在严重汞污染的水体不宜采用蒸馏法分离烷基汞和 Hg^{2+} 。

5 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,实验室用水为不含目标化合物的纯水。

5.1 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.2 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3 冰醋酸: $\rho(\text{CH}_3\text{COOH})=1.05\text{ g/ml}$, 优级纯。

5.4 氢氧化钾(KOH)。

5.5 醋酸钠(CH_3COONa)。

5.6 五水硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

5.7 四丙基硼化钠 $[\text{NaB}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]$: 纯度 $\geq 98\%$, 常温密闭避光保存。

5.8 盐酸溶液: 1+1。

5.9 硝酸溶液: 1+9。

5.10 氢氧化钾溶液: $\rho(\text{KOH})=20\text{ g/L}$ 。

称取 2.0 g 氢氧化钾(5.4), 溶于 100 ml 水中, 混匀, 贮存于具螺口的塑料试剂瓶中。

5.11 四丙基硼化钠溶液: $\rho[\text{NaB}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]=10\text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 四丙基硼化钠(5.7), 溶于 100 ml 预先冷却至 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 的氢氧化钾溶液(5.10)中, 摇匀, 快速分装于多个 1.5 ml 带密封垫的螺口玻璃瓶中, 于 $-18^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 冷冻, 可保存 6 个月。临用时, 取一小瓶试剂, 待瓶内冰块融化约一半时使用。融化后的四丙基硼化钠溶液不稳定, 一次性使用。

5.12 醋酸-醋酸钠缓冲溶液: $c=4\text{ mol/L}$, $\text{pH}\approx 6.0$ 。

称取 32.8 g 醋酸钠(5.5), 溶于 80 ml 水中, 加入 2 ml 冰醋酸(5.3), 用水稀释至 100 ml, 存放于塑料试剂瓶中, 临用现配。

5.13 饱和硫酸铜溶液。

称取 50 g 五水硫酸铜(5.6), 溶于 100 ml 水中, 混匀, 存放于塑料试剂瓶中, 使用时取上层溶液。

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

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

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

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

5.16 混合标准中间液: $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

分别移取 500 μl 甲基汞标准贮备液(5.14)和乙基汞标准贮备液(5.15)于 50 ml 容量瓶中, 加入 250 μl 冰醋酸(5.3)及 100 μl 盐酸(5.1), 用水稀释至标线。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°C 以下冷藏可保存 8 个月。

5.17 混合标准使用液 I: $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 ml 混合标准中间液(5.16)于 50 ml 容量瓶中, 加入 250 μl 冰醋酸(5.3)和 100 μl 盐酸(5.1), 用水稀释至标线。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。

5.18 混合标准使用液 II: $\rho=0.10 \mu\text{g/L}$ 。

移取 500 μl 混合标准中间液 (5.16) 于 50 ml 容量瓶中, 加入 250 μl 冰醋酸 (5.3) 和 100 μl 盐酸 (5.1), 用水稀释至标线。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。

5.19 汞标准贮备液: $\rho(\text{Hg}^{2+})=100 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液, 4℃ 以下可存放 2 年。

5.20 汞标准使用液: $\rho(\text{Hg}^{2+})=10.0 \mu\text{g/L}$ 。

移取一定量的汞标准贮备液 (5.19), 用水逐级稀释至 10.0 $\mu\text{g/L}$, 临用现配。

5.21 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.22 氩气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 蒸馏装置: 具有加热和冷凝单元, 加热温度范围为 120℃~150℃。配备相配套的聚四氟乙烯材质的蒸馏瓶、接收瓶和连接管线。

6.2 吹扫捕集装置: 可以使用原位吹扫捕集 (图 1) 或异位吹扫捕集 (图 2), 捕集管填装有聚 2,6-二苯基-对苯醚 (Tenax) 吸附剂, 粒径为 150 μm ~180 μm 。具备流量控制器。

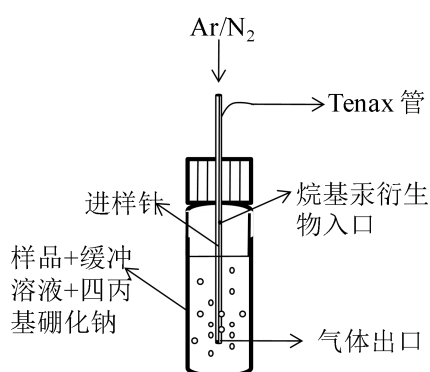


图 1 原位吹扫捕集示意图

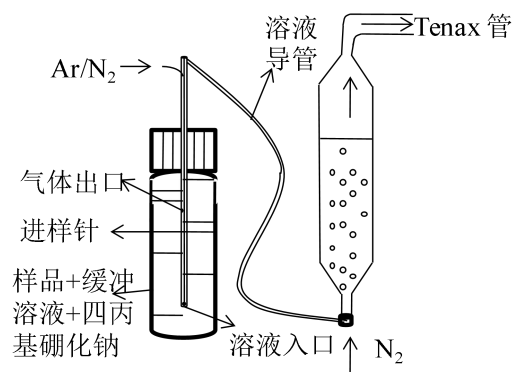


图 2 异位吹扫捕集示意图

6.3 气相色谱。

6.4 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。

6.5 裂解装置。

6.6 冷原子荧光测汞仪。

6.7 采样瓶: 500 ml 或 1 L 具螺口的高密度聚乙烯瓶、硼硅玻璃瓶或氟化聚乙烯瓶。

6.8 进样瓶: 带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色玻璃瓶。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 HJ 442 的相关规定采集样品，样品直接采集至采样瓶（6.7）中。采样后每升样品加入 4 ml 盐酸（5.1），加酸后的样品 pH 值应在 1~2，否则应适当增加盐酸（5.1）的加入量，然后加入 2 ml 饱和硫酸铜溶液（5.13），摇匀，并用干净的聚乙烯袋密封采样瓶，置于 4℃ 以下避光冷藏保存，避免存放在高汞环境中或与高汞浓度样品一起保存，3 d 内完成分析。如果只测定甲基汞，8 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

量取 45 ml 样品于 60 ml 蒸馏瓶中，在接收瓶中加入 4.5 ml 水和 500 μ l 醋酸-醋酸钠缓冲溶液（5.12），摇匀。

预先将加热装置温度设定在 125℃~130℃，用聚四氟乙烯材质管线连接蒸馏瓶和接收瓶，确保蒸馏瓶密封。先放入蒸馏瓶进行加热，待蒸气进入接收瓶时再将接收瓶放入冷却装置，以防止接收瓶中的液体结冰。

当蒸馏出约 80% 的样品量（接收瓶中溶液体积约 41 ml，整个蒸馏过程持续约 3 h~4 h）时，停止蒸馏，此时馏出液 pH 值为 5.0~6.0。蒸馏过程如图 3 所示。如果样品蒸馏量超过 85%，用 pH 试纸检测馏出液的 pH 值，如果小于 5.0，则该样品作废。

注：馏出液在分析前应当室温避光保存，并于 48 h 内进行分析。

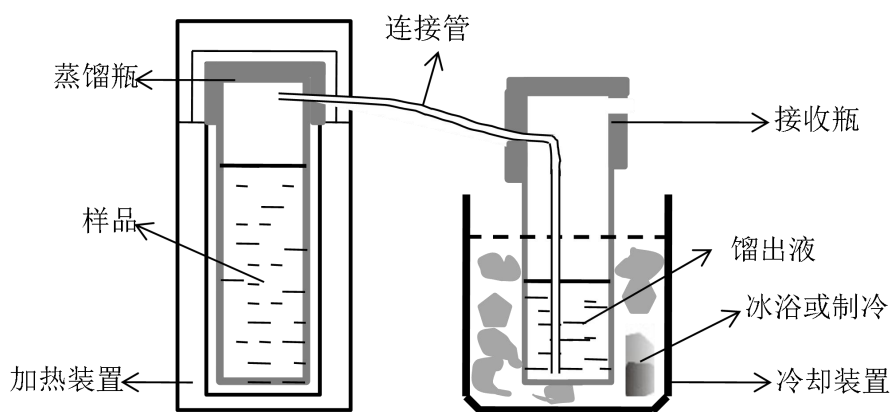


图 3 样品蒸馏示意图

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同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：氮气（5.21）或氩气（5.22）；流速：350 ml/min；吹扫时间：约 10.0 min；载气：氩气（5.22）；热脱附温度：130℃；热脱附时间：10 s（载气流速为 35 ml/min）或 60 s（载气流速为 15 ml/min）。

8.1.2 色谱与裂解参考条件

a) 填充柱：40℃；载气流速：35 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 冷原子荧光测汞仪参考条件

光电倍增管（PMT）负高压：约 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 校准

8.2.1 标准系列的配制

在进样瓶（6.8）中预先加入 40 ml 水和 500 μl 醋酸-醋酸钠缓冲溶液（5.12），再分别加入适量的混合标准使用液 II（5.18）和混合标准使用液 I（5.17），制备至少 6 个浓度点的标准系列，目标化合物含量分别为 0 pg、5.00 pg、10.0 pg、20.0 pg、50.0 pg、100 pg（此为参考含量），分别在每个进样瓶中加入 50 μl 四丙基硼化钠溶液（5.11），密封，反应 20 min；采用异位吹扫捕集进样时，密封前加水至满瓶，反应 20 min。

8.2.2 校准曲线的建立

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含量（pg）为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 试样测定

将试样（7.2）全部转移至进样瓶中（6.8），加入 50 μl 四丙基硼化钠溶液（5.11），按照与校准曲线的建立（8.2.2）相同的操作步骤和仪器分析条件进行试样的测定。

8.4 空白试验

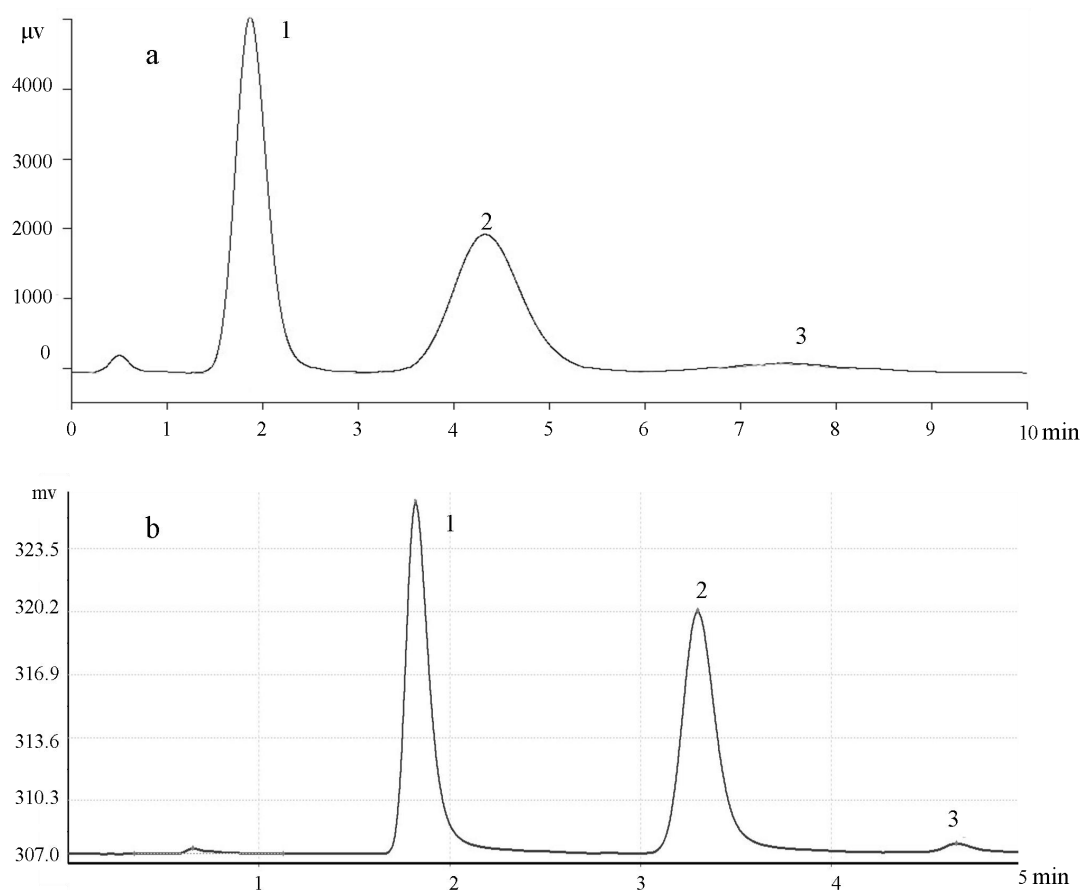
按照与试样测定（8.3）相同的操作步骤和仪器条件进行实验室空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间定性。

在本标准规定的仪器参考条件（8.1）下，1.00 ng/L 的甲基汞和乙基汞的标准色谱图见图 4。



1——甲基汞；2——乙基汞；3——二价汞。

a、色谱柱为填充柱；b、色谱柱为毛细管柱。

图 4 甲基汞和乙基汞的标准色谱图

9.2 结果计算

样品中烷基汞的质量浓度 ρ_i (ng/L)，按照公式 (1) 进行计算：

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \times D \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度，ng/L；

m_i ——由校准曲线计算得到的目标化合物 i 的含量，pg；

V ——样品蒸馏时的取样体积，ml；

D ——样品稀释倍数。

9.3 结果表示

当测定结果小于 1.00 ng/L 时，保留小数点后两位；当测定结果大于等于 1.00 ng/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对含甲基汞和乙基汞浓度分别为 0.10 ng/L、1.00 ng/L 和 4.44 ng/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：甲基汞实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~6.0%、1.3%~6.0% 和 1.1%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、12%和 15%；重复性限为 0.01 ng/L、0.09 ng/L 和 0.34 ng/L；再现性限为 0.03 ng/L、0.33 ng/L 和 1.8 ng/L。乙基汞实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~10%、0.9%~6.9%和 1.7%~4.5%；实验室间相对标准偏差分别为 18%、8.3%和 9.6%；重复性限为 0.02 ng/L、0.10 ng/L 和 0.33 ng/L；再现性限为 0.05 ng/L、0.22 ng/L 和 1.1 ng/L。

方法精密度汇总数据参见附录 A 中表 A.1。

10.2 准确度

六家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.10 ng/L~0.22 ng/L 和 1.00 ng/L 的地表水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率范围分别为 81.7%~106%和 87.8%~112%；加标回收率最终值为 $94.4\% \pm 16.6\%$ 和 $95.2\% \pm 19.0\%$ 。乙基汞加标回收率范围分别为 76.0%~90.4%和 76.3%~94.1%；加标回收率最终值为 $84.0\% \pm 11.0\%$ 和 $84.1\% \pm 12.4\%$ 。

六家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.09 ng/L~0.10 ng/L 和 0.90 ng/L~1.00 ng/L 的生活污水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率范围分别为 75.0%~110%和 84.5%~111%；加标回收率最终值分别为 $96.2\% \pm 25.4\%$ 和 $100\% \pm 22.2\%$ 。乙基汞加标回收率范围分别为 70.2%~91.8%和 74.9%~90.9%；加标回收率最终值分别为 $83.1\% \pm 15.2\%$ 和 $83.9\% \pm 11.0\%$ 。

六家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.09 ng/L~0.10 ng/L 和 0.90 ng/L~1.00 ng/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率范围分别为 88.8%~112%和 83.5%~111%；加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 17.2\%$ 和 $95.9\% \pm 21.4\%$ 。乙基汞加标回收率范围分别为 71.0%~78.7%和 71.2%~90.0%；加标回收率最终值分别为 $75.2\% \pm 5.8\%$ 和 $78.3\% \pm 13.0\%$ 。

实验室内对甲基汞和乙基汞加标浓度为 0.10 ng/L 的海水样品进行了 6 次重复测定：甲基汞加标回收率范围为 87.3%~97.6%；加标回收率最终值为 $91.5\% \pm 7.2\%$ 。乙基汞加标回收率范围为 76.7%~90.2%；加标回收率最终值为 $85.0\% \pm 10.0\%$ 。

方法准确度汇总数据参见附录 A 中表 A.2。

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）应至少做一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

每次分析样品前均应建立校准曲线，曲线的相关系数 ≥ 0.996 。

样品测定期间每日至少测定 1 次曲线中间浓度点的标准系列溶液，测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。否则，须建立新的校准曲线。

11.3 平行双样

每 20 个样品或每批次样品（<20 个/批）应至少测定一个平行双样，其测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

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。甲基汞加标回收率控制在 75%~120%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，可采用稀释样品的方法减少干扰。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，统一保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处置。

13 注意事项

13.1 四丙基硼化钠有毒，取用或加入时应快速并及时密封。失效的四丙基硼化钠溶液，应放入盛有盐酸溶液（5.8）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。

13.2 衍生化前，试样中 Hg^{2+} 含量必须低于 1 ng。在与试样等体积的水中加入 100 μl 汞标准使用液（5.20），按与试样测定相同的操作步骤和仪器条件进行测定，记录峰高或峰面积，以此为参照，判断试样中的 Hg^{2+} 是否超过 1 ng。

13.3 样品蒸馏过程中，应注意观察所有蒸馏瓶中馏出液的体积，避免样品蒸馏过度。蒸馏结束后，应及时将蒸馏瓶与接收瓶之间的连接管线断开，并移出蒸馏瓶。

13.4 试样分析过程中 Hg^{2+} 出现异常高值或在设定时间内无法出峰完全时，应加测一个空白试样，防止影响后续样品的分析。

13.5 实验所用的所有器皿（采样瓶、蒸馏瓶、接收瓶、进样瓶、聚四氟乙烯管等）应在硝酸溶液（5.9）中浸泡至少 24 h，用水洗净。玻璃瓶放入马弗炉于 400℃下灼烧 4 h，冷却后

待用。聚四氟乙烯材质的蒸馏瓶、接收瓶及管线需在洁净实验台上用无汞干燥空气或氮气吹干，然后用干净的双层聚乙烯袋包装，标记之后存放待用。

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 精密度汇总表

化合物名称	平均值 (ng/L)	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 (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
甲基汞	0.10	2.5~6.0	10	0.01	0.03
	0.99	1.3~6.0	12	0.09	0.33
	4.34	1.1~3.9	15	0.34	1.8
乙基汞	0.09	1.3~10	18	0.02	0.05
	0.87	0.9~6.9	8.3	0.10	0.22
	3.84	1.7~4.5	9.6	0.33	1.1

表 A.2 准确度汇总表

化合物名称	样品类型	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 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
甲基汞	地表水	0.08~0.46	0.10~0.22	81.7~106	94.4	8.3	94.4 ± 16.6
			1.00	87.8~112	95.4	9.5	95.2 ± 19.0
	生活污水	0.04~0.17	0.09~0.10	75.0~110	96.2	12.7	96.2 ± 25.4
			0.90~1.00	84.5~111	100	11.1	100 ± 22.2
	工业废水	0.05~0.26	0.09~0.10	88.8~112	101	8.6	101 ± 17.2
			0.90~1.00	83.5~111	95.9	10.7	95.9 ± 21.4
	海水	0.15	0.10	87.3~97.6	91.5	3.6	91.5 ± 7.2
乙基汞	地表水	ND	0.10~0.22	76.0~90.4	84.0	5.5	84.0 ± 11.0
			1.00	76.3~94.1	83.1	6.2	84.1 ± 12.4
	生活污水	ND	0.09~0.10	70.2~91.8	83.1	7.6	83.1 ± 15.2
			0.90~1.00	74.9~90.9	83.9	5.5	83.9 ± 11.0
	工业废水	ND	0.09~0.10	71.0~78.7	75.2	2.9	75.2 ± 5.8
			0.90~1.00	71.2~90.0	78.3	6.5	78.3 ± 13.0
	海水	ND	0.10	76.7~90.2	85.0	5.0	85.5 ± 10.0
注：ND 表示未检出。							