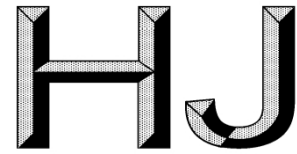


附件 14



中华人民共和国生态环境标准

HJ □□□—202□

固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

Solid waste—Determination of methyl mercury and ethyl
mercury—Liquid chromatography-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 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 校准.....	6
9 结果计算与表示.....	6
10 准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处置.....	9
13 注意事项.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固体废物中甲基汞和乙基汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中甲基汞及固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的液相色谱-原子荧光法。

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：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、国检青岛京诚检测科技有限公司、青岛华测检测技术有限公司、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。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法

警告:实验中使用的硝酸具有强氧化性和腐蚀性,标准溶液和有机溶剂对人体健康有害,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,避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物中甲基汞及固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的液相色谱-原子荧光法。

本标准适用于固体废物中甲基汞及固体废物浸出液中甲基汞和乙基汞的测定。

固体废物取样量为 5.0 g,提取液体积为 40 ml,分取 20 ml 提取液用于萃取,反萃取液体积为 3.0 ml 时,甲基汞的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定下限为 0.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。固体废物浸出液取样量为 250 ml,反萃取液体积为 3.0 ml 时,甲基汞和乙基汞的方法检出限为 0.8 ng/L ,测定下限为 3.2 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。

- HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范
- HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范
- HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
- HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法
- HJ 557 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法
- HJ 1222 固体废物 水分和干物质含量的测定 重量法

3 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。

4 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。

- 4.1 盐酸 (HCl) : $\rho=1.18 \text{ g/ml}$, $w \in [36.0\%, 38.0\%]$, 优级纯。
- 4.2 硝酸 (HNO₃) : $\rho=1.42 \text{ g/ml}$, $w \in [65.0\%, 68.0\%]$, 优级纯。
- 4.3 乙酸 (CH₃COOH) : $\rho=1.05 \text{ g/ml}$, 优级纯。
- 4.4 氯化钠 (NaCl) : 优级纯。
- 4.5 氢氧化钾 (KOH) : 优级纯。
- 4.6 L-半胱氨酸 (C₃H₇NO₂S) : 纯度 $\geq 99\%$ 。
- 4.7 乙酸铵 (CH₃COONH₄) : 优级纯。
- 4.8 硼氢化钾 (KBH₄) : 优级纯。
- 4.9 过硫酸钾 (K₂S₂O₈) : 优级纯。
- 4.10 五水合硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O)。
- 4.11 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

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。

- 4.12 甲醇 (CH₃OH) : 液相色谱纯。
- 4.13 二氯甲烷 (CH₂Cl₂) : 农残级。
- 4.14 正己烷 (C₆H₁₄) : 农残级。
- 4.15 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) \approx 4 \text{ mol/L}$ 。

量取 178 ml 硝酸 (4.2) 用水稀释至 1 L。

- 4.16 硝酸-硫酸铜提取液。

称取 64 g 五水合硫酸铜 (4.10) 用硝酸溶液 (4.15) 溶解并定容至 1 L。

- 4.17 载流: 盐酸溶液。

盐酸 (4.1) 和水按 1:19 体积比混合。

- 4.18 还原剂。

称取 5.0 g 氢氧化钾 (4.5), 溶于少量水中, 加入 2.0 g 硼氢化钾 (4.8), 混匀, 用水定容至 1 L。临用现配。

- 4.19 氧化剂。

称取 5.0 g 氢氧化钾 (4.5), 溶于少量水中, 加入 2.0 g 过硫酸钾 (4.9), 混匀, 用水定容至 1 L。临用现配。

- 4.20 反萃取液。

称取 1.0 g L-半胱氨酸 (4.6) 和 0.8 g 乙酸铵 (4.7), 用水溶解并定容至 100 ml。临用现配。

- 4.21 流动相。

称取 1.2 g L-半胱氨酸(4.6)和 0.62 g 乙酸铵(4.7)溶于少量水中,加入 80 ml 甲醇(4.12), 用水定容至 1 L, 经滤膜 (4.28) 过滤后使用。临用现配。

- 4.22 饱和硫酸铜溶液。

称取 50 g 五水合硫酸铜 (4.10), 溶于 100 ml 水中, 在聚乙烯瓶中保存, 使用时取上清液。

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

购买以甲醇为溶剂的市售有证标准溶液，保存条件及时间参照标准溶液证书。

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

购买以甲醇为溶剂的市售有证标准溶液，保存条件及时间参照标准溶液证书。

注：如标准溶液（4.23、4.24）浓度以氯化甲基汞（CAS No. 115-09-3）或氯化乙基汞（CAS No. 107-27-7）计，则应换算为甲基汞或乙基汞的浓度。

4.25 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（4.23）和乙基汞标准贮备液（4.24）于 50 ml 容量瓶中，加入 100 μl 盐酸（4.1）和 250 μl 乙酸（4.3），用水定容至标线，混匀。于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，4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏可保存 8 个月。

4.26 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（4.25）于 50 ml 容量瓶中，加入 100 μl 盐酸（4.1）和 250 μl 乙酸（4.3），用水定容至标线，混匀，于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，4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏可保存 8 个月。

4.27 石英砂：150 μm ~830 μm （100 目~20 目）。

4.28 滤膜：0.45 μm 醋酸纤维滤膜。

4.29 氙气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 样品瓶：250 ml 和 500 ml 具螺口旋盖的广口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：由液相色谱仪、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} 反相色谱柱或其它等效色谱柱。

5.4 汞空心阴极灯。

5.5 超声波清洗仪：功率 $\geq 360\text{ W}$ 。

5.6 离心机：转速 $\geq 5000\text{ r/min}$ 。

5.7 分液漏斗：125 ml、500 ml。

5.8 离心管：50 ml 具螺口旋盖的聚乙烯离心管。

5.9 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 HJ/T 20、HJ/T 298 的相关规定采集和保存固体废物样品。样品置于洁净的样品瓶（5.1）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 ℃ 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。

6.2 样品的制备

6.2.1 固体废物

固体废物样品的制备按照 HJ/T 20 的相关规定执行。

6.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299、HJ/T 300 或 HJ 557 的相关规定制备固体废物浸出液样品。量取 500 ml 浸出液于样品瓶（5.1）中，加盐酸（4.1）酸化至 $\text{pH} < 2$ ，再加入 1 ml 饱和硫酸铜溶液（4.22），于 4 ℃ 以下冷藏保存，保存时间为 2 d。如果只测定甲基汞，保存时间为 8 d。

6.3 水分的测定

固体废物样品水分的测定按照 HJ 1222 执行。

6.4 试样的制备

6.4.1 固态和半固态废物

称取 5 g（精确到 0.01 g）样品于 50 ml 离心管中（5.8），加入 20.0 ml 硝酸-硫酸铜提取液（4.16）盖紧管盖并充分混匀，置于超声波清洗仪（5.5）中，提取 10 min。提取后，将聚乙烯离心管放入离心机（5.6），以转速 5000 r/min 离心 10 min。转移上清液至另一个离心管（5.8）中。再向含样品的离心管中加入 20.0 ml 硝酸-硫酸铜提取液（4.16）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（5.7）中，加水 230 ml，待萃取。

6.4.2 水性液态固体废物

称取 5 g（精确到 0.01 g）样品，加入 250 ml 水中，混匀后全部转入 500 ml 分液漏斗，待萃取。

6.4.3 油性液态固体废物

称取 2.5 g（精确到 0.01 g）样品于 50 ml 离心管中（5.8），加入 20.0 ml 硝酸-硫酸铜提取液（4.16）盖紧管盖并充分混匀，置于超声波清洗仪（5.5）中，提取 10 min。提取后，将硝酸-硫酸铜提取液和油状固体废物一起倒入 500 ml 分液漏斗中，加水 230 ml，再加入 20 ml 正己烷（4.14），振摇 10 min，静置 10 min，待两相分层后，将水相转移至另一个分液漏斗中，待萃取。

6.4.4 固体废物浸出液

量取 250 ml 浸出液样品至 500 ml 分液漏斗中，待萃取。

6.4.5 萃取

向 6.4.1、6.4.2、6.4.3 或 6.4.4 的试样中，加入 10 g 氯化钠（4.4），溶解并摇匀，再加入 30 ml 二氯甲烷（4.13）萃取，振摇 10 min，静置 10 min，收集下层萃取液于锥形瓶中，再分别用 20 ml 二氯甲烷（4.13）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（4.11）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（4.13）多次冲洗锥形瓶后一并转移至分液漏斗，待反萃取。

注：如萃取过程中乳化现象严重，宜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；

6.4.6 反萃取

向 125 ml 分液漏斗中加入 3 ml 反萃取液（4.20），振摇 5 min，静置 10 min 后，弃去有机相，水相经滤膜（4.28）过滤后，置于样品瓶中，4 °C 以下冷藏保存，6 h 内完成分析。

如只测定甲基汞，反萃取液可以保存 5 d。

6.5 空白试样的制备

6.5.1 固体废物空白试样的制备

用石英砂（4.27）代替样品，按照与固体废物试样的制备（6.4）相同步骤进行固体废物空白试样的制备。

6.5.2 固体废物浸出液空白试样的制备

用石英砂（4.27）代替样品，按照与固体废物浸出液样品制备（6.2.2）、试样制备（6.4）相同步骤进行固体废物浸出液空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 液相色谱条件

液相色谱采用等度分离，流动相：100%流动相（4.21）；流速：1.0 ml/min；柱温：30 °C；进样体积：100 μl。

7.1.2 原子荧光条件

开启仪器，按仪器说明书设定仪器至最佳测量条件，开启紫外消解装置，将载流（4.17）、

还原剂（4.18）和氧化剂（4.19）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

8 校准

8.1 标准曲线的建立

取适量的混合标准使用液（4.26），用反萃取液（4.20）稀释，配制不少于 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 0.000 $\mu\text{g/L}$ 、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，以目标化合物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。

8.2 试样的测定

按照与标准曲线的建立（8.1）相同的条件测定试样（6.4.6）。若试样中甲基汞和乙基汞的浓度超出标准曲线的上限，用反萃取液（4.20）稀释试样后重新测定。

8.3 空白试验

按照与试样的测定（8.2）相同的条件测定空白试样（6.5）。

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。必要时，可采用标准加入法进行辅助定性。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。

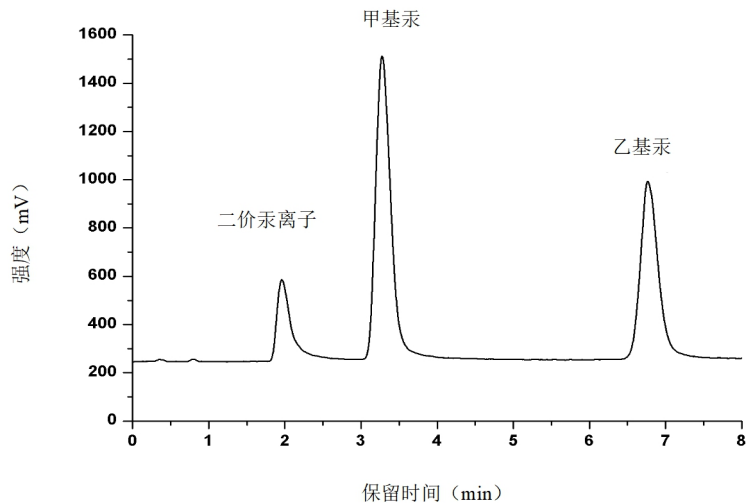


图 1 甲基汞和乙基汞标准色谱图 ($\rho=5.00 \mu\text{g/L}$)

9.2 结果计算

样品中甲基汞的质量分数，按照公式（1 和 2）计算。

$$w = \frac{\rho_1 \times V_1 \times V_2}{V_3 \times m} \quad (1)$$

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

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

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。

$$V_2 = V_4 + \frac{m \times w_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{水}}} \quad (2)$$

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

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。

浸出液样品中甲基汞或乙基汞的质量浓度，按照公式（3）计算：

$$\rho = \frac{\rho_2 \times V_5}{V_6} \quad (3)$$

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， $\mu\text{g/L}$ ；

V_5 ——反萃取液的体积， ml ；

V_6 ——浸出液试样的体积， L 。

9.3 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。

10 准确度

10.1 精密度

7 家实验室对甲基汞和乙基汞加标浓度为 2.40 ng/L 、12.0 ng/L 和 96.0 ng/L 的浸出液空白样品进行了 6 次重复测定：甲基汞的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 ；再现性限分别均为 0.9 ng/L 、2.7 ng/L 和 39 ng/L ；乙基汞的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 ；再现性限分别均为 0.8 ng/L 、2.3 ng/L 和 30 ng/L 。

7 家实验室对污水处理厂生化污泥、物化污泥和含汞污泥浸出液分别加标甲基汞和乙基汞浓度为 12.0 ng/L 、60.0 ng/L 和 180 ng/L 的样品进行了 6 次重复测定，甲基汞的实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~11%、0.57%~13%和 1.6%~10%；实验室间相对标准偏差分别为 9.4%、9.4%和 8.8%。乙基汞的实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~16%、2.4%~7.8%和 1.2%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 17%、7.8%和 13%。

7 家实验室对甲基汞加标浓度为 0.600 $\mu\text{g/kg}$ 、1.20 $\mu\text{g/kg}$ 和 9.60 $\mu\text{g/kg}$ 的空白样品进行了 6 次重复测定：甲基汞的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 $\mu\text{g/kg}$ 、0.19 $\mu\text{g/kg}$ 和 1.5 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别均为 0.16 $\mu\text{g/kg}$ 、0.34 $\mu\text{g/kg}$ 和 2.3 $\mu\text{g/kg}$ 。

7 家实验室对污水处理厂生化污泥、物化污泥、含汞污泥分别加标甲基汞 1.20 $\mu\text{g/kg}$ 、6.00 $\mu\text{g/kg}$ 和 8.40 $\mu\text{g/kg}$ 的样品进行了 6 次重复测定：甲基汞的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~14%、1.3%~10%和 3.0%~7.0%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、5.1%和 13%。

7 家实验室对欧洲河口沉积物标准样品（ERM-CC580）进行了 6 次重复测定：甲基汞的实验室内相对标准偏差为 0.40%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 2.4%；重复性限分别为 14.5 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别均为 33.8 $\mu\text{g/kg}$ 。

10.2 正确度

7 家实验室对加标甲基汞和乙基汞浓度为 2.40 ng/L 、12.0 ng/L 和 96.0 ng/L 的浸出液空白样品进行了 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%；乙基汞加标回收率分别为 75.7%~97.9%、74.2%~88.0%和 73.3%~105%。

7家实验室对污水处理厂生化污泥、物化污泥和含汞污泥浸出液分别加标甲基汞和乙基汞浓度为 2.40 ng/L、12.0 ng/L 和 96.0 ng/L 的样品进行了 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%；乙基汞加标回收率分别为 60.9%~92.0%、68.7%~83.3%和 65.0%~88.9%。

7家实验室对含甲基汞加标浓度为 1.20 μg/kg、6.00 μg/kg 和 8.40 μg/kg 的空白样品进行了 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%。

7家实验室对污水处理厂生化污泥、物化污泥和含汞污泥分别加标甲基汞 1.20 μg/kg、6.00 μg/kg 和 8.40 μg/kg 的统一样品进行了 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%，加标回收率最终值分别为 83.1%±19%、81.3%±15%和 87.2%±22%。

7家实验室对欧洲河口沉积物标准样品（ERM-CC580）进行了 6 次重复测定：甲基汞相对误差的范围分别为 0.40%~4.9%。相对误差最终值分别为：2.4%±3.4%。

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（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。

11.2 标准曲线

标准曲线相关系数应 ≥ 0.995 。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 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。

11.3 准确度

11.3.1 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

11.3.2 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质，毒性物质含量的加标样品回收率应控制在 70%~120%之间。浸出液的加标样品回收率应控制在 65%~120%之间。有证标准物质测定值应在其给出的不确定度范围内。

12 废物处置

实验中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法处置。

13 注意事项

13.1 液相色谱流动相的平衡时间与原子荧光稳定时间相同。

13.2 样品测定完成后，液相色谱柱应使用质量分数为 50%甲醇水至少冲洗 30 min，原子

荧光部分使用纯水至少冲洗 30 min。
