

ICS 71.040.01

N 04



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—202X

直接进样测汞分析方法通则

General Rules for Direct Sampling Mercury Analysis Method

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 录

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 直接进样测汞法的原理与分类 2

5 试剂和材料 2

6 仪器设备 3

7 试样 3

8 分析步骤及方法 4

9 分析结果的报告 6

10 测汞过程的环境和安全 7

附录 A（资料性）仪器参考条件 8

附录 B（规范性）方法性能评价 10

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》的规定起草。

本文件由中华人民共和国科学技术部提出。

本文件由全国仪器分析测试标准化技术委员会（SAC/TC481）归口。

本文件负责起草单位：中国农科院科学院农科院质量标准与检测技术研究所…。

本文件参加起草单位：。

本文件验证试验单位：

本文件起草人：

本文件为首次发布。

直接进样测汞分析方法通则

1 范围

本文件规定了使用直接进样测汞分析方法进行定量分析的一般方法。

本文件适用于直接进样测汞仪的定量分析。

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/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 622-2006 化学试剂 盐酸

GB/T 626-2006 化学试剂 硝酸

GB/T 638-2018 化学试剂 二水合氯化亚锡

GB/T 642-1999 化学试剂 重铬酸钾

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 13966 分析仪器术语

GB/T 27411 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示

JB/T 5228-2018 测汞仪

3 术语和定义

GB/T 13966和GB/T 27411界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

直接进样测汞仪 `direct sampling mercury analyzer`

简称“测汞仪”，是由化学还原法或热解析法实现汞的导入和原子化，用汞齐富集或通过载气直接带入检测器的仪器装置，测量在253.7 nm波长处的原子吸收信号，或测量汞灯激发产生的原子荧光信号。

3.2

直接进样测汞法 `direct sampling mercury analysis method`

固体、液体样品经简单的非消解前处理后，使用直接进样测汞仪对汞进行定量分析的方法，按照仪器类型可以分为原子吸收法和原子荧光法；按照样品导入方式可分为化学还原法和热解析法。

4 直接进样测汞法的原理与分类

直接进样测汞法分类及原理特征见表1。

表1 直接进样测汞法分类及原理特征

测汞法分类			原理特征	应用
热解析测汞法	汞齐测汞法	原子吸收检测器	汞经电热蒸发、催化热解和/或汞齐预富集后进入检测器	适用于各种固体、液体或悬浊液样品
		原子荧光检测器		
	非汞齐测汞法	基于塞曼背景校正原子吸收检测器		
化学还原测汞法	汞齐测汞法	原子吸收检测器	汞经化学还原和/或汞齐预富集后进入检测器	适用于各种液体或部分悬浊液样品
		原子荧光检测器		
	非汞齐测汞法	基于塞曼背景校正原子吸收检测器		

5 试剂和材料

5.1 试验气体

- 5.1.1 空气：可以由仪器自带空气泵或者压缩空气供气，空气中汞的含量应低于仪器检出限。
- 5.1.2 氧气：体积分数≥99.995%。
- 5.1.3 氩气：体积分数≥99.99%。
- 5.1.4 氩氢混合气：氩氢混合气（体积比为 9:1 的氩气和氢气混合气），体积分数≥99.99%。
- 5.1.5 氮气：体积分数≥99.99%。

5.2 常用试剂

- 5.2.1 水：实验用水应符合 GB/T 6682 中二级水规格，进行痕量汞分析时，应符合 GB/T 6682 中一级水规格。
- 5.2.2 盐酸（HCl，CAS 号：7647-01-0）：ρ=1.19 g/mL，应符合 GB/T 622-2006 中优级纯或优级纯以上规格，或经亚沸蒸馏制备。
- 5.2.3 硝酸（HNO₃，CAS 号：7697-37-2）：ρ=1.42 g/mL，应符合 GB/T 626-2006 中优级纯或优级纯以上规格，或经亚沸蒸馏制备。
- 5.2.4 氯化亚锡（SnCl₂·2H₂O，CAS 号：10025-69-1）：应符合 GB/T 638-2018 中分析纯规格。
- 5.2.5 重铬酸钾（K₂Cr₂O₇，CAS 号：7778-50-9）：应符合 GB/T 642-1999 分析纯规格。

5.3 标准物质

- 5.3.1 氯化汞（HgCl₂，CAS 号：7487-94-7）：纯度>99.5%。
- 5.3.2 汞标准溶液：经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的汞标准溶液。
- 5.3.3 含汞基体标准物质：经国家认证并授予标准物质证书的含有一定汞含量的基体标准物质。

5.4 试剂配制

- 5.4.1 硝酸溶液（5+95）：量取 50 mL 硝酸，缓缓倒入 950 mL 水中，混匀。

5.4.2 重铬酸钾溶液（0.5 g/L）：称取 0.5 g 重铬酸钾溶于 1000 mL 硝酸溶液（5.4.1）中。

5.5 标准溶液

5.5.1 汞标准储备液（1000 mg/L）：准确称取 1.3535 g（精确至 0.0001 g）氯化汞（5.3.1），用少量重铬酸钾溶液（5.4.2）溶解，移入 1000 mL 容量瓶，加重铬酸钾溶液（5.4.2）至刻度，混匀。或使用经国家认证并授予标准物质证书的汞标准溶液。

5.5.2 汞标准中间液（100 mg/L）：准确吸取汞标准储备液（5.5.1）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加重铬酸钾溶液（5.4.2）至刻度，混匀。现用现配。

5.5.3 汞一级标准使用液（10 mg/L）：准确吸取汞标准中间液（5.5.2）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加重铬酸钾溶液（5.4.2）至刻度，混匀。现用现配。

5.5.4 汞二级标准使用液（0.1 mg/L）：准确吸取汞一级标准使用液（5.5.3）1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加重铬酸钾溶液（5.4.2）至刻度，混匀。现用现配。

5.5.5 汞三级标准使用液（10 µg/L）：准确吸取汞标准使用液（5.5.4）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加重铬酸钾溶液（5.4.2）至刻度，混匀。现用现配。

5.5.6 汞标准系列溶液：吸取一定量的汞标准使用液（5.5.3）、汞二级标准使用液（5.5.4）或三级标准使用液（5.5.5），用重铬酸钾溶液（5.4.2）逐级稀释成与待测样品中汞含量相匹配的汞标准系列溶液。应根据不同类型样品中汞含量的范围和实际需求，制定汞标准系列溶液配制浓度。

6 仪器设备

按照 JB/T 5228-2018 第 4 章规定，测汞仪性能指标要求见表 2。

表2 测汞仪性能指标要求

波长（nm）	253.7
检出限（mg/L）	原子吸收测汞仪应不大于 1 ng 原子荧光测汞仪应不大于 0.1 ng
重复性（%）	原子吸收测汞仪应不大于 3.0% 原子荧光测汞仪应不大于 4.0%
稳定性（%）	化学还原法仪器在 30 min 内测量 7 次，每次测量间隔不少于 5 min，稳定性不大于 10.0%；热解析法仪器在 60 min 内测量 7 次，每次测量间隔不少于 10 min，稳定性不大于 10.0%
热解炉温度控制	热解炉温度具有监测功能，温度可控。

7 试样

7.1 按相关分析方法标准要求取样。在取样和样品制备过程，应防止样品中 Hg 损失或受到 Hg 污染。

7.2 直接进样测汞法无需对样品进行消解前处理，但对于固体样品应尽量粉碎、均质，保证进样的代表性。

7.3 根据样品类型，宜准确称取 0.01 g~1.0 g（精确至 0.0001 g 或 0.001 g）或 0.01 mL~1.0 mL（精确至 0.0001 mL 或 0.001 mL）样品于样品舟中。

8 分析步骤及方法

8.1 开机预热

首先应确认有足够的工作气体用于连续工作，废液收集桶有足够的空间用于收集废液。打开通风系统，调节工作气体压力输出，打开仪器主机电源，打开计算机电源，进入仪器软件操作界面。预热催化热解系统（通常需要15 min ~20 min）。

8.2 分析条件选择

在样品分析前，应建立分析方法。根据分析需求选择气体流量、积分时间、背景扣除方式、标准溶液的浓度值及干扰系数等参数。选择的原则是保证测量的汞元素信号强、精密度高、干扰少；也可按仪器说明书要求进行仪器信背比（分析线强度/背景强度）试验或检出限试验，以确定仪器的最佳工作条件参见附录A。

8.3 分析条件优化

在进行分析前，用标准溶液或基体标准物质对载气压力及流量、观测位置等参数进行优化，确定仪器的最佳工作条件。

8.4 记忆效应的消除

对于热解析测汞仪，测试前需将样品舟中残留的样品灰烬处理干净，可使用仪器自带加热程序或马弗炉高温灼烧，去除汞残留，使之满足测定要求（在不进试样的情况下测定样品舟的本底空白值）；对于化学还原测汞仪，样品测定前先用空白溶液冲洗系统，直到信号降至最低，待信号稳定后开始测定。

8.5 定量分析

8.5.1 标准溶液法

分别吸取一定量的汞标准系列溶液于样品舟中。按仪器参考条件（附录 A）调整仪器至最佳状态，按照汞含量从低到高的顺序（至少 5 个含量水平），依次进行标准系列溶液的测定，记录测汞仪响应信号。以各标准系列溶液中汞的质量（ng）为横坐标，以其对应的测汞仪响应信号为纵坐标，绘制汞标准曲线、计算回归方程，一次或二次曲线的线性回归系数（ R^2 ）不小于 0.995。依次测定空白样品、试样，从公式（1）计算得出汞元素质量（见图 1）。当试样中汞元素质量高于标准曲线范围时，对于液体样品可以适当稀释，对于固体样品可以适当减少称样量，或者重新制定线性范围更宽的标准曲线重新测定。

$$m_{\text{检}} = \frac{I_{\text{检}} - b}{a} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$m_{\text{检}}$ ——试样中汞元素质量（ng）；

$I_{\text{检}}$ ——试样中汞元素响应信号；

a, b ——回归方程参数。

此方法只适用于无基体干扰情况下的测定，在使用标准曲线法时应注意：

- a) 尽量消除试样中的干扰;
- b) 如果存在严重基体干扰, 应采用基体匹配法或标准加入法。

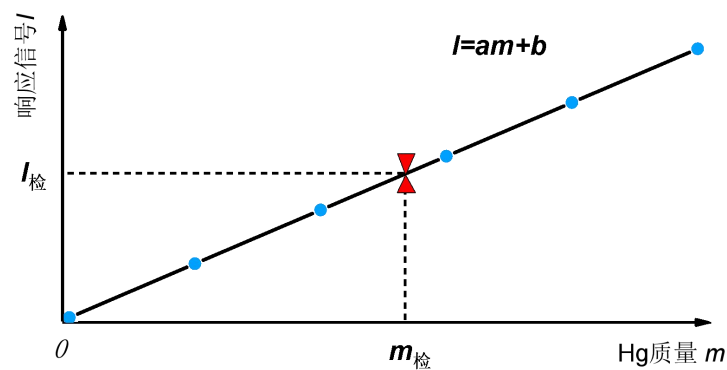


图 1 标准溶液法和基体匹配法标准曲线

8.5.2 基体匹配法

配制 5 个或 5 个以上汞质量水平的相同或类似基质固体/液体样品（已知汞含量），依次进行测定，记录测汞仪的响应信号（见图 1），按照 8.5.1 方法绘制汞标准曲线、计算回归方程，一次或二次曲线的线性回归系数（ R^2 ）不小于 0.995。

8.5.3 标准加入法

当缺少样品基体信息无法进行基体匹配, 或样品的基体效应不能通过进一步稀释或基质分离来避免时, 可以使用标准加入法进行测定。分别取等量的试样 n 份, 一份不加标准溶液, 其余 $n-1$ 份分别按比例加入不同浓度标准溶液, 溶液中汞质量 (ng) 通常分别为 $m_{\text{检}}$ 、 $m_{\text{检}}+m_0$ 、 $m_{\text{检}}+2m_0$ 、...、 $m_{\text{检}}+(n-1)m_0$, 在最优仪器条件下, 依次测定这 n 份溶液汞元素响应信号值, 以加入的汞质量 (ng) 为横坐标, 相应的汞元素响应信号为纵坐标绘制标准曲线, 曲线反向延伸与质量轴的交点的绝对值即为试样中汞元素的质量 $m_{\text{检}}$, 见图 3。线性回归系数（ R^2 ）不小于 0.995。

使用标准加入法时应注意:

- a) 此方法只适用于质量与响应信号呈线性区域;
- b) 至少应采用 4 点（包括试样本身）来绘制外推关系曲线, 同时首次加入标准溶液浓度值应和试样中汞含量值大致相同, 即 $m_{\text{检}}\approx m_0$ 。

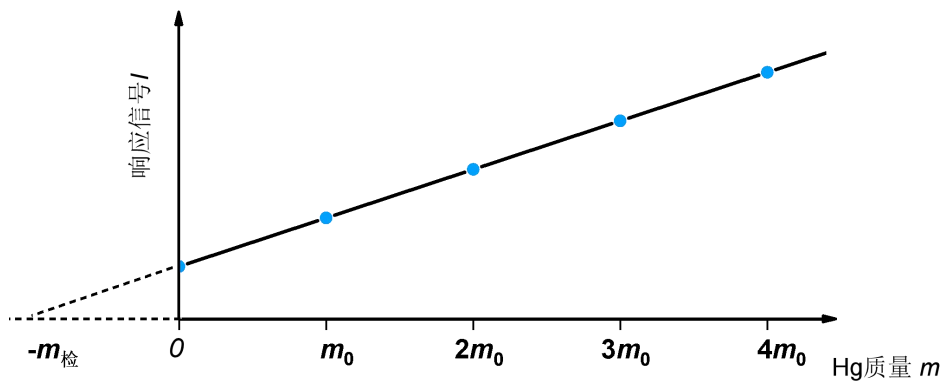


图3 标准加入法标准曲线

8.6 质量控制

应在样品分析过程中添加质控样品。质控样品可采用与分析样品具有相同或相似基质的基体标准物质，将其在相同条件下进行平行分析，并将所得结果与已知含量进行比较；或者在相同或相似基质的真实样品上进行加标回收率测试，以控制分析正确度。

8.7 测试完毕

分析完毕后，按照仪器说明书操作使仪器处于待机状态或关机状态。

9 分析结果的报告

9.1 报告的基本信息

包括但不限于：委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、检测方法（标准）、检测结果、检测人、检测日期等。必要时可给出定量分析方法及结果的评定结果。

9.2 分析结果的表述

在分析中，待测组分*i*的含量一般用质量浓度*X*来表示。常用单位是毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）及相应的倍数单位或分数单位（倍数单位的选取，一般应使量的数值处于0.1~1000之间）。

$$X = \frac{m_{\text{检}} \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X —— 试样中汞的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）及相应的倍数单位或分数单位；

m_检 —— 试样中的汞质量，单位为纳克（ng）；

m —— 试样质量，单位为克（g）。

当汞含量大于等于 1.00 mg/kg（mg/L）时，计算结果保留三位有效数字；当汞含量大于等于 0.010 mg/kg 且小于 1.00 mg/kg（mg/L）时，计算结果保留三位小数；当汞含量小于 0.010 mg/kg（mg/L）时，计算结果保留两位有效数字。倍数单位或分数单位的有效数字按照相关标准要求执行。

9.3 分析方法与测定结果的评价

9.3.1 检出限和定量限

方法检出限和定量限是指特定分析方法中，分析物能够被识别和定量的最低浓度，计算方法见附录 B。

9.3.2 精密度

精密度是指在相同实验条件下，多次重复测定同一量时各测定值彼此相符合的程度，可通过重复性和再现性表示，要求如下：

a) 在同一实验室，由同一操作者使用相同的仪器，按照相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，以两次独立测定结果的绝对差值与算术平均值的比值（相对相差）表示，相对相差计算方法见附录B。相对相差值大于重复性限（ r ）的情况应不超过5%。

b) 在不同实验室，由不同操作者使用不同的仪器，按照相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试，以相对相差表示，计算方法见附录B。相对相差值大于再现性限（ R ）的情况应不超过5%。

c) 重复性限（ r ）和再现性限（ R ）的计算应符合GB/T 6379.1和GB/T 6379.2-2004的要求。

注：精密度与样品类型和汞元素含量有关，报告精密度时应指明获得该精密度的样品类型和汞元素的含量。

9.3.3 正确度

正确度是表示在一定精密度条件下多次测定平均值和被测定的（约定）真值相符合的程度。在实际工作中，可用有证标准物质进行对照试验，或加入被测定组分的纯物质进行回收试验来确定或估计正确度。当有证标准物质来估计正确度时，应满足标准物质的不确定度要求，正确度用绝对误差或相对相差表示；当用回收试验来估计正确度时，以回收率 R 表示，应控制在80%~120%，计算方法见附录B。

9.3.4 测量不确定度

分析结果的测量不确定度按 GB/T 27411 中的评定方法和原则进行评定。

10 测汞过程的环境和安全

10.1 测汞过程的环境要求

- a) 室温或环境温度宜在20℃~30℃，空气相对湿度应小于70%；
- b) 避免仪器震动和阳光直射；
- c) 工作环境应清洁无尘、无腐蚀性气体，无汞污染源，避免高浓度酸碱及有机溶剂蒸气，有良好的通风；
- d) 避免强磁场和电场干扰。

10.2 测汞过程的安全要求

- a) 含汞废气须有收集系统，避免直接排入实验室和大气环境；
- b) 使用热解析直接进样测汞仪时，要避免直接测定易燃易爆样品，如汽油、硝酸铵（氮肥）等，可与适量惰性分散介质混匀处理。

附录 A
(资料性)
仪器参考条件

A.1 催化热解金汞齐冷原子吸收光谱仪参考条件见表 A.1

表A.1 催化热解金汞齐冷原子吸收光谱仪参考条件

步骤/条件	仪器参数	指标值	仪器参数	指标值
1	样品灼烧温度	200~300 °C	样品灼烧时间	30~70 s
2	完全分解温度	650~800 °C	完全分解时间	60~180 s
3	催化热解温度	550~950 °C	/	/
4	汞齐分解温度	600~1000 °C	汞齐分解时间	12~60 s
5	载气流速（氧气） ^a	200~350 mL/min	/	/

^a 空气载气流速可按照氧气流速折算。

A.2 催化热解金汞齐原子荧光光谱仪参考条件见表 A.2

表A.2 催化热解金汞齐原子荧光光谱仪参考条件

步骤/条件	仪器参数	指标值	仪器参数	指标值
1	样品灼烧温度	200~300 °C	样品灼烧时间	30~70 s
2	完全分解温度	650~800 °C	完全分解时间	60~180 s
3	催化热解温度	650~800 °C	/	/
4	汞齐分解温度	600~900 °C	汞齐分解时间	10~30 s
5	载气流速（空气） ^a	500~700 mL/min	载气流速（氙气） ^b	500~700 mL/min

^a 样品灼烧、完全分解、催化热解、金汞齐捕获过程在空气（或氧气）载气条件下完成。

^b 汞齐分解过程在氙气（或氙氢混合气）载气条件下完成。

A.3 催化热解冷原子吸收光谱仪（塞曼效应背景校正）参考条件见表 A.3。

表A.3 催化热解冷原子吸收光谱仪参考条件

推荐运行加热模式	载气（空气） (L/min)	第一热处理室温度(蒸发室) °C	第二热处理室(补燃室) 温度°C	分析单元温度°C
无机成分为主的样品	0.8~1.2	600~750	600~770	680~730
有机成分为主的样品		370~430		
高脂样品		170~230		

A.4 化学还原金汞齐冷原子吸收光谱仪参考条件见表 A.4。

表A.4 化学还原金汞齐冷原子吸收光谱仪测汞仪参考条件

步骤/条件	仪器参数	参考值	仪器参数	指标值
1	样品进样时间	20~60 s	汞齐分解时间	6~12 s
2	载气吹扫时间	20~60 s		
3	清洗时间	20~60 s		
4	汞齐分解温度	600~900 °C		
5	载气流速（氩气、氮气） ^a	200~350 mL/min		

附录 B

(资料性)

方法性能评价

B.1 检出限与定量限

在仪器处于正常工作状态下,连续11次测量空白样品或合适汞含量的样品,以11次空白信号值标准差3倍对应的质量浓度为检出限;以11次空白信号值标准差10倍对应的质量浓度为定量限。

计算公式如下:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中: s ——标准偏差;

x_i ——单次测量的信号值;

$\bar{x}$ ——测量信号平均值;

n ——测量次数, $n=11$ 。

$$LOD = 3s / b \dots\dots\dots (B.2)$$

式中: LOD ——元素检出限,单位为毫克每升或毫克每千克 (mg/L 或 mg/kg);

s ——标准偏差;

b ——工作曲线斜率。

$$LOQ = 10s / b \dots\dots\dots (B.3)$$

式中: LOQ ——元素定量限,单位为毫克每升或毫克每千克 (mg/L 或 mg/kg);

s ——标准偏差;

b ——工作曲线斜率。

B.2 相对相差

在仪器处于正常工作状态下,取代表性样品连续测定两次,并用标准曲线计算测定值,然后以两次独立测定结果的绝对差值与算术平均值的比值表示。计算公式如下:

$$RD\% = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (B.4)$$

式中: $RD\%$ ——相对相差;

x_1 ——第一次测量值,单位为毫克每升或毫克每千克 (mg/L 或 mg/kg);

x_2 ——第二次测量值,单位为毫克每升或毫克每千克 (mg/L 或 mg/kg);

$\bar{x}$ ——测量平均值,单位为毫克每升或毫克每千克 (mg/L 或 mg/kg)。

B.3 加标回收率

在已知汞含量的样品基质中加入定量的汞标准物质,按本文件要求的分析步骤对加标样品进行测定,得到的结果与理论值的比值。计算公式如下:

$$R = \frac{m_i - m_{初}}{m_{加}} \times 100\% \dots\dots\dots (B.5)$$

式中：

$m_{初}$ ——初始测定值，单位为纳克（ng）；

$m_{加}$ ——汞的加入量，单位为纳克（ng）；

m_i ——加入 $m_{加}$ 后汞的测定值，单位为纳克（ng）。
