

中华人民共和国国家标准

《直接进样测汞分析方法通则》（征求意见稿）

## 编制说明

牵头起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所

负责人：毛雪飞

联系电话：010-82106523

邮 箱：mxmf08@163.com

2021年1月

## 一、 制定本标准的背景及任务来源

### （一）背景情况

汞（Mercury, Hg）是自然界中常见的重金属，大多以硫镉汞、氯化甲基汞、硫化汞（俗称朱砂）等化合物形态存在；在《水俣公约》之前，汞还是一种重要的工业原料，在化工、照明、电池、医疗等领域应用广泛，并大量排放进入生态环境、农业生产、食品加工、医疗卫生等系统，已经成为环境质量、食品安全、医疗卫生环节中重金属汞污染的重要来源。通过人类活动以及火山爆发、森林火灾等自然活动排放到生态系统中的 Hg 会在水体、大气、土壤和生物圈中迁移和转化，含量过高不仅会破坏农作物根系结构、抑制作物生长发育，严重影响农作物的产量和品质；对于动物和人类，可以由皮肤接触、呼吸道以及消化道吸收摄入到体内，会以高毒性有机化合物形式对大脑、神经、肾脏和消化系统造成严重危害，众所周知的“水俣病”就是由氯化甲基汞所导致。因此，2016 年 4 月第十二届全国人大常委会第二十次会议批准了《水俣公约》，并于 2017 年 8 月 16 日正式生效，因此我国作为履约国须为应对和妥善解决汞污染问题作出一系列措施努力。

为了在工业、农业、环保、医疗等领域中重金属汞的污染进行防控，我国针对性地制定了一系列汞限量标准。如，饮用水中汞的含量不得超过 1  $\mu\text{g/L}$ （GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》）；农田灌溉水中汞的含量不得超过 1  $\mu\text{g/L}$ （GB 5084-2005《农田灌溉水质标准》）；农用地土壤中汞的风险筛选值不得超过 0.5 mg/kg~3.4 mg/kg（GB 15618-2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》（试行））；水溶肥料中汞的含量不得超过 5 mg/kg（NY 1110-2010《水溶肥料 汞、砷、镉、铅、铬的限量要求》）；食品中总汞的含量不得超过 0.02 mg/kg~0.1 mg/kg（GB 2762-2017《食品中污染物限量》）；等。因此，如何快速、准确的测定各类样品中汞含量，对于履行《水俣公约》显得尤为重要。

目前，用于汞测定的常用分析方法主要有氢化物发生原子荧光光谱法（HG-AFS）、冷蒸气原子吸收光谱法（CVAAS）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）等。这些传统的实验室检测方法具有较高的分析灵敏度高和技术成熟度，但是通常需要复杂的样品前处理，如湿法消解、微波消解、高压密闭罐消解等，耗时、费力，且痕量汞极易在前处理过程中吸附、挥发造成损失，尚无法满足农业样品中汞简单、快速、现场测定的需求。因此，重金属汞的现场快速检测技术是近年来相关领域标准制修订的热点。

汞是一种低温元素，样品中的汞可以在电热蒸发器中以相对较低的温度（600~1000 $^{\circ}\text{C}$ ）实现完全蒸发，从而导入到后续的仪器系统进行检测。电热蒸发（ETV）是一种高效、通用的固体直接进样技术，其利用蒸发器将样品中的待测元素以干燥气溶胶的形式导入原子化器或者激发源中，无需样品消解处理，可与 AAS、AFS、无机质谱（ICP-MS）等多种检测系统联用，还可利用程序升温实现部分基体干扰的消除。石英管（quartz tube, QT）是原子光

谱中常用的原子化器，也可用于 ETV，但受自身材料局限，耐受温度最高仅有 1000℃左右，因此主要适用于 Hg、Cd 等中低温元素。当汞从样品中以原子和分子气溶胶的形式电热蒸发出来，如何保持汞的传输是实现汞定量分析的关键。催化热解技术通过高温催化剂和吸附剂的作用，可以有效保持汞的原子态传输，并可以有效消除基体干扰，从而为汞齐或非汞齐检测提供有效的分析物质，具有灵敏度高、分析速度快、环境友好的特点。

当前，虽然已经制定了部分“直接进样测汞”的方法标准，但是大部分行业还是急缺，市场需求和呼声非常大。（一）“直接测汞分析方法”对样品基质不敏感，通用性强，适合制定《通则》标准引导技术方法的普及。“直接测汞分析方法”因其汞齐技术的使用，抗基体干扰能力较强，因此始于各类基质样品的汞测定，这是“直接测汞分析方法”制定《通则》标准的理论基础，同时这也是为何美国环境保护署制定《通则》类标准 EPA7473 的原因。（二）美国通过 EPA7473 这项通用性方法标准，直接推动了“直接进样测汞技术”在各行业的广泛应用，促进了仪器产业化。《通则》标准比单项样品类型的方法标准更有利于相关技术的推广。美国环境保护署制定了 EPA7473《固体和液体中汞的测定 催化热解—汞齐—原子吸收法》标准，该方法是一项“通则”性标准，制定了适用于固体和液体样品中汞测定的通用性技术要求，可以指导“直接进样测汞”方法在各行各业的应用。该标准对直接进样测汞仪在全球的产业化与推广和应用具有里程碑的意义，很多国家和国际组织参考该“通则标准”制定了具体的方法标准，如 ISO 12846:2012《Water quality -- Determination of mercury -- Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment》。（三）我国在测汞仪方面已经实现了较好的国产化，无论从生产方还是使用方都希望《直接测汞分析方法通则》尽快颁布实施。目前，测汞仪在我国市场的总体规模超过 1000 台套，产值约 3 亿元。近几年，国产测汞仪生产厂商发展势头迅猛，市场份额已经突破 20%，并且呈逐年上升趋势。但是，当前并非各行业均有“直接进样测汞分析方法”标准，造成仪器设备推广难，部分行业认可度不高。例如，农业国家或行业标准体系中至今没有一项关于“直接进样测汞分析方法”的标准，在饲料、肥料、农机等行业都处于技术空白，同时在全国超过 600 家农业质检机构中测汞仪的普及率不及 5%。（四）现已制定的《测汞仪》标准作为一项专用于仪器生产、测试和验收性的指南，无法用于指导样品分析方法的开发和应用。2018 年，JB/T 5228-2017《测汞仪》实施，该项标准规定了测汞仪的要求以及检验规则、标识、包装、运输和贮存条件等，是一项专门用于仪器生产、校准、验收时使用的标准。该标准无法用于实际样品分析的方法开发和应用，因此与《直接进样测汞分析方法通则》并非同类型标准，没有可比性。（五）目前部分行业制定了“直接进样测汞”的方法标准，但是更多行业仍然急缺，因此急需《通则》标准予以系统性指导。目前，部分行业制定了 21 项“直接进样测汞方法”标准，如地矿、大气、土壤、石化、煤炭等行业，具体见表 1。但是，大部分行业依然缺乏“直接进样测汞方法”的技术支持，例如食品、保健品、人体及生物样本、医药器械、饲料、肥料、烟草、日化品、塑料、玩具、废弃物、照明、电池、造纸、服装、材料等行业。

因此,《通则》标准既适合用于指导各行业制定自己的具体方法标准,也适合作为指导文件用于没有标准的特定样品的方法开发,可以极大地推动我国测汞仪技术的推广和普及。

**表 1 目前已有的直接进样测汞分析方法标准**

序号	标准编号	标准名称
1	GB/T 3884.20-2018	铜精矿化学分析方法 第 20 部分:汞量的测定 固体进样直接法
2	GB/T 8914-1988	居住区大气中汞卫生标准检验方法金汞齐富集/原子吸收法
3	GB/T 16781.2-2010	天然气 汞含量的测定 第 2 部分:金-铂合金汞齐化取样法
4	GB/T 31947-2015	铁矿石 汞含量的测定 固体进样直接测定法
5	GB/T 31948-2015	铬矿石 汞含量的测定 固体进样直接测定法
6	GB/T 31949-2015	锰矿石 汞含量的测定 固体进样直接测定法
7	HJ 910-2017	环境空气 气态汞的测定 金膜富集/冷原子吸收分光光度法
8	HJ 917-2017	固定污染源废气 气态汞的测定 活性炭吸附/热裂解原子吸收分光光度法
9	HJ 923-2017	土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法
10	SN/T 0681-2018	出口锌精矿中汞的测定 直接测汞法
11	SN/T 2704.4-2010	切削液和机床排液液 第 4 部分:汞的测定 测汞仪法
12	SN/T 3010-2011	涂料中汞含量的测定.固液进样直接测汞法
13	SN/T 3511-2013	矿物中汞的测定 固体进样直接测汞法通则
14	SN/T 3605-2013	液体石油产品汞含量的测定 直接进样法
15	SN/T 3912.3-2014	进口凝析油中汞含量的测定 直接进样法
16	SN/T 4063-2014	出口植物性中药材中汞含量的测定 直接进样-冷原子吸收光谱法
17	SN/T 4429.1-2016	原油中总汞含量的测定 金汞齐化冷原子吸收光谱法
18	SN/T 4429.2-2016	原油中总汞含量的测定 塞曼校正冷原子吸收光谱法
19	SN/T 4572-2016	铜精矿中汞的测定 固体进样-直接测汞仪法
20	SN/T 4697-2016	纸质包装中汞含量的测定固体进样直接测汞法
21	SN/T 4763-2017	煤中汞含量的测定 固体进样-直接测汞仪法
22	——	化妆品安全技术规范

本项目拟通过制定《直接进样测汞分析方法通则》国家标准,将直接进样测汞的技术标准化,可以最大程度地为履行《水俣公约》提供技术支撑,保障工业安全生产、生态环境质量、食品安全与人体健康。

## (二) 任务来源

《直接进样测汞分析方法通则》等国家标准制修订项目(合同编号 T-XXJS-2020-298)。

## 二、本标准的工作过程

1. 标准立项(2020年4月)。
2. 开展各种类型测汞仪的仪器条件优化与调试(2020年5月—10月)。
3. 针对各行业各类样品开展测汞仪的验证实验(2020年11月—2021年1月)。

4. 完成标准征求意见稿（2020年12月—2021年1月）

5. 完成标准送审稿（待定）。

6. 审定与报批（待定）。

### 三、主要起草人员及其分工

表 2 主要起草人员信息及任务分工（待定）

姓名	单位	职称	专业特长及分工

表 3 验证单位及人员信息（待定）

姓名	单位	职称	验证仪器和样品类型

### 四、标准主要内容的确定

### （一）标准适用范围的说明

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。

### （二）规范性引用文件

文中在术语和定义、测汞仪的使用要求、实验分析方法方面引用了以下标准：

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 测汞仪

### （三）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。除此之外，为了进一步规范本标准的范围，避免使用者对直接进样测汞仪和直接进样测汞法产生歧义。我们针对“直接进样测汞仪”和“直接进样测汞法”的定义进行了概况和归纳。

#### 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，用汞齐富集或直接通过载气带到检测器，在253.7 nm波长处测量汞的原子吸收信号或以汞灯激发检测汞的原子荧光信号的仪器装置。

#### 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，按照仪器方法可以分为原子吸收法和原子荧光法；按照原子化方法可分为化学还原法和热解析法。

### （四）直接进样测汞法的原理与分类

直接进样测汞法的常见分类及原理特征见表4。

**表 4 直接进样测汞法分类及特征**

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 原子荧光检测器	适用于各种固体、液体或悬浊液样品
	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 原子荧光检测器	适用于各种液体或部分悬浊液样品
	非汞齐测汞法	基于塞曼背景校正原子吸收检测器	

催化热解—金汞齐法是利用 ETV 技术，将 ETV-催化热解得到的原子态 Hg 蒸气用金、铂等材质的汞齐装置捕获，再通过汞齐装置快速升温释放 Hg 原子，该过程可以通过分离和预富集过程消除基体干扰、提高分析灵敏度，可与 AAS 和 AFS 检测器联用。金汞齐测汞是一种典型的气相富集（GPE）技术，也是目前商品化最为成功的固体进样重金属速测技术，并已完全国产化，如北京海光仪器有限公司研制的 HGA-100 直接进样测汞仪、长沙开元弘盛仪器有限公司研制的 5E-HGT2321 测汞仪、北京吉天仪器有限公司研制的 DCMA-300 直接进样汞镉测试仪等，已用于食用环境、地矿、农产品、土壤、肥料等多种农业样品中痕量 Hg 的快速测定。

经过催化热解管之后，汞主要以原子态形式存在，这为非汞齐测汞提供了可能。但是，由于催化热解过程并不能完全消除基体干扰物，分析吸收、光散射等非待测原子所产生的干扰都会成为背景吸收，严重干扰原子吸收的测定，而塞曼扣背景技术可以较好的实现背景信号校正。该技术主要用于冷原子吸收，如 Lumex 公司生产的基于塞曼背景校正原理的测汞仪，就是该技术的典型代表。

化学还原测汞法主要是指，利用酸性条件下的氯化亚锡作为还原剂，将试样中的汞直接还原为 Hg<sup>0</sup>；或者其他的还原方式，例如硼氢化钾、硼氢化钠。汞蒸气随着载气，导入到原子吸收或者原子荧光光谱仪进行测定。其中，可以经过汞齐预富集，也可以直接导入到原子吸收检测器进行检测。

## （五）试剂和材料

### 1. 气体条件

空气和氧气，主要用于测汞过程中样品的灰化，以及汞的蒸发。其中，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；氧气：体积分数 ≥

99.995%。

氩气可以用于AFS检测器的载气和屏蔽气；氩气或氮气，可以作为化学还原测汞仪的载气。其中，氩气：体积分数 $\geq 99.99\%$ ；氮气：体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

氩氢混合气主要用于AFS的屏蔽气，可以提供原子化火焰。其中氩氢混合气（体积比为9:1的氩气和氢气混合气），体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

## 2. 常用试剂和材料

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。

2.2 盐酸主要用于化学蒸气发生时提供酸性介质。其中，盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ，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。

2.3 硝酸主要用于汞标准溶液配制，化学蒸气发生时提供酸性介质。其中，硝酸（HNO<sub>3</sub>）： $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ，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。

2.4 氯化亚锡主要用于化学蒸气发生时提供还原剂。其中，氯化亚锡（SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）：应符合GB/T 638-2018中分析纯规格。

2.5 重铬酸钾主要用于汞标准溶液配制。其中，重铬酸钾（K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）：应符合GB/T 642-1999分析纯规格。

## 3. 标准物质

本标准认可高纯度的汞化合物以及汞的溶液标准物质，用于制定标准曲线；含汞的基体标物，用于实验中的基体匹配标线的绘制，或者质量控制。具体要求如下：

3.1 氯化汞（HgCl<sub>2</sub>，CAS号：7487-94-7）：纯度 $> 99.5\%$ 。

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。

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。

## 4. 标准溶液

本标准作为方法通则，涵盖了各行各业的样品，因此汞的含量差异较大，在配制标准溶液时需要覆盖较大浓度梯度，因此本标准制定了标准储备液、中间液、一、二、三和标准使用液共6个水平。具体如下：

4.1 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，用少量酸化重铬酸钾溶液溶解，移入1000 mL容量瓶，加酸化重铬酸钾溶液至刻度，混匀。或使用汞有证标准溶液。



4.2 汞标准中间液（100 mg/L）：准确吸取汞标准储备液10.0 mL于100 mL容量瓶中，加重铬酸钾溶液至刻度，混匀。现用现配。

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

4.4 汞二级标准使用液（0.1 mg/L）：准确吸取汞一级标准使用液1 mL于100 mL容量瓶中，加酸化重铬酸钾溶液至刻度，混匀。现用现配。

4.5 汞三级标准使用液（10 μg/L）：准确吸取汞标准使用液10 mL于100 mL容量瓶中，加酸化重铬酸钾溶液至刻度，混匀。现用现配。

4.6 汞标准系列溶液：吸取一定量的汞标准使用液、汞二级标准使用液或三级标准使用液，用酸化重铬酸钾溶液（0.5 g/L）逐级稀释成与待测样品中汞含量相匹配的汞系列标准溶液。应根据不同类型样品中汞含量的范围和实际需求，制定标准系列溶液配制浓度。

## 5. 试剂配制

硝酸和重铬酸钾溶液的配制，主要用于标准溶液的稀释和定容。具体如下：

5.1 硝酸溶液（5+95）：量取5 mL硝酸，缓缓倒入95 mL水中，混匀。

5.2 重铬酸钾溶液（0.5 g/L）：称取0.05 g 重铬酸钾溶于100 mL 硝酸溶液（5+95）中。

## （五）仪器设备

本标准涉及的主要仪器设备是：直接进样测汞仪。按照JB/T 5228的相关规定，测汞仪性能指标要求见下表。

表5 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。

## （六）样品

本标准中 7.1 和 7.2 为制样的通用要求，具体如下：

1. 按相关样品分析方法标准要求取样。在采样和样品制备过程，注意防止样品受到污染。

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。

由于测汞仪的进样舟容积有限，因此称样量需要有所限制。根据对北京海光、北京吉天、长沙开元、意大利 Milestone、美国 Leeman、俄罗斯 Lumex 所生产的测汞仪进行调研，其样品舟的容积大约在 1.0~1.5 mL。因此，本标准对样品的称量上限规定为 1.0 g 或者 1.0 mL。但是，考虑到特殊样品的需要，如果样品研磨均匀和充分，10 mg 样品或以下同样具有代表性，或者特殊样品取样所需。因此，本标准推荐的称样量范围为 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）。具体表述如下：

3. 根据样品类型，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。

## （七）分析步骤

### 1. 通用分析步骤

经过调研，当前市场上主流测汞仪的分析步骤主要包括开机预热、分析条件选择、分析条件优化、记忆效应消除等。具体的通用要求如下：

#### （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）。

#### （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（或曝光时间）、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。

#### （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，进行自动优化，确定仪器的最佳工作条件。

#### （4）记忆效应消除

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后，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，样品测定前先用清洗空白溶液冲洗系统，直到

信号降至最低，待信号稳定后可以开始测定。

#### (5) 标准曲线制定

主要涉及定量分析，包括标准溶液法、基体匹配法、标准加入法等。具体的要求在下面单独解释。

#### (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。

#### (7) 质量控制

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。

### 2. 标准曲线制定策略

#### 2.1 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。

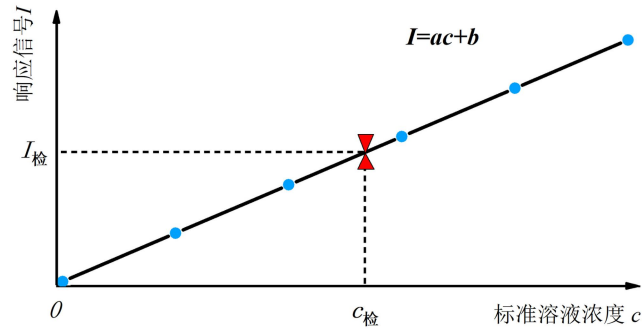
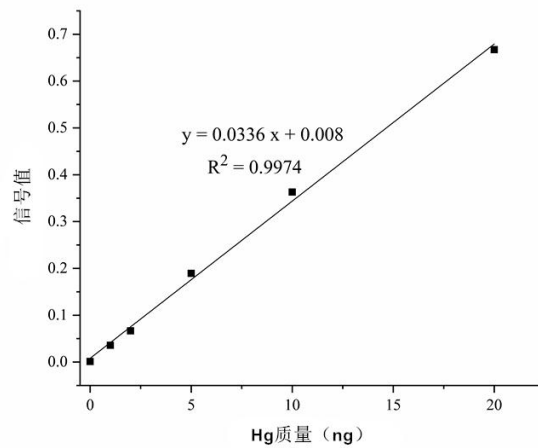


图 1 标准曲线法校准曲线

实际测试的标准溶液曲线如下 (采用北京海光仪器有限公司 HGA-100 直接进样测汞仪):

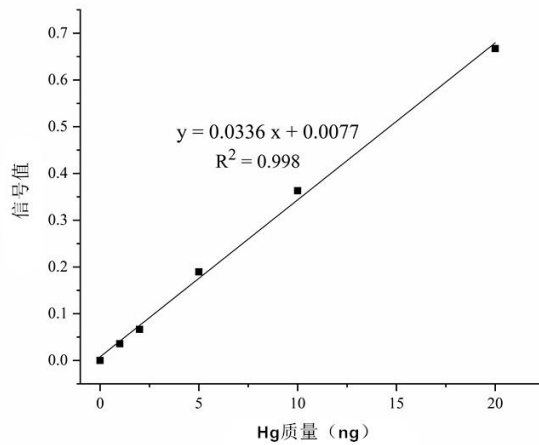


示图 1 测汞仪标准溶液曲线

## 2.2 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。

实际测试的基体匹配标准曲线如下 (采用长沙开元宏盛仪器有限公司 5E-HGT2321 直接进样测汞仪):



示图 2 测汞仪基体匹配标准曲线

### 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 5 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汞含量值大致相同,即  $m_{\text{检}} \approx m_0$ 。

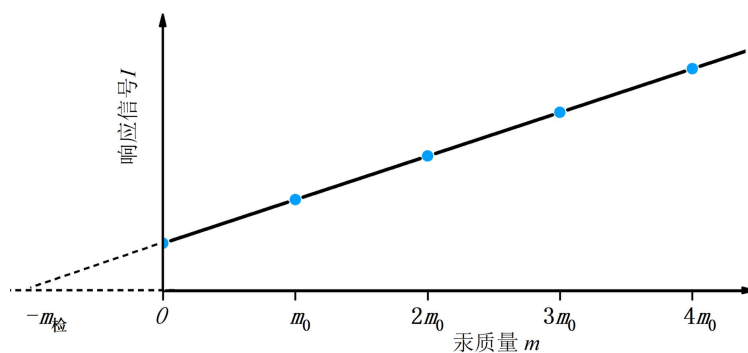
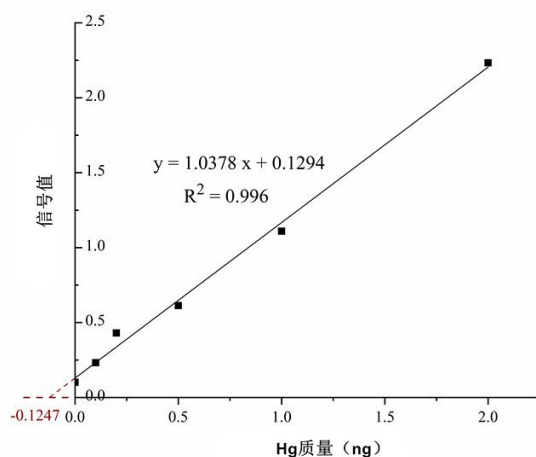


图 3 标准加入法校准曲线

实际测试的标准加入法标准曲线如下（采用长沙开元宏盛仪器有限公司 5E-HGT2321 直接进样测汞仪）：



示图 3 测汞仪标准加入法标准曲线

## （八）分析结果的报告

### 1. 报告的基本信息

一般应包括：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。

### 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）。

$$X = \frac{m_0 \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

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；

$m_{\text{汞}}$  —— 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。

### 3. 分析与测定结果的评价

#### 3.1 方法检出限和定量限

方法检出限是指特定分析方法中，分析物能够被识别的浓度。为获得方法检出限，通常需要测定空白样和合适加标试样至少11次（见附录B）。为了计算检出限，应得到净测量值（扣除空白值后）的标准偏差（ $s$ ），并乘以3，结果值被转化为质量浓度。方法定量限为方法检出限乘以3.3，结果值被转化为质量浓度。

##### (1) 检出限与定量限

测量方式：在仪器处于正常工作状态下，连续10次测量空白样品或合适汞含量的样品，以11次空白强度值标准差3倍对应的质量浓度为检出限；以11次空白强度值标准差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，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： $LOQ$ ——元素检出限，mg/L 或 mg/kg；

$s$ ——标准偏差；

$b$ ——工作曲线斜率。

## (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。相对相差值大于重复性限（ $r$ ）的情况应不超过5%。，相对相差计算方法如下：

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) 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。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。

d) 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。

## (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。正确度用绝对误差或相对误差表示。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；当用回收试验来估计正确度时，以回收率R表示。经过与仪器使用者和生产商方面的调研，回收率控制在80%~120%是较为公认的正确度要求，因此在此规定：回收率R应控制在80%~120%

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：

$$R = \frac{m_i - m_{初}}{m_{加}} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

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）。

#### （4）测量不确定度

分析结果的测量不确定度计算要求没有细致列出，而是引用了 GB/T 27411，要求按照标准中的评定方法和原则进行评定。

### （九）测汞过程的环境和安全

#### 1. 测汞过程的环境要求

参考JB/T 5228 测汞仪中的相关要求，对测汞的环境进行了规定，具体如下：

- 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。

#### 2. 测汞过程的安全要求

考虑到汞是一种必须严格控制的重金属污染物，因此需要将含汞废气收集并妥善处理：

- 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；

此外，固体进样测汞仪采用电热蒸发技术，易燃易爆样品容易在蒸发腔体中发生爆燃，不仅影响检测的准确性，而且容易引发安全隐患，故要求如下：

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。

## 五、标准的验证

### 1. 验证单位信息

为了验证本标准的科学性与可行性，标准制定牵头单位组织了广东省农业科学院农产品公共监测中心、广东省测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、北京海光仪器有限公司、北京吉天仪器有限公司、北京莱伯泰科仪器股份有限公司、北京鲁美科思仪器设备有限公司、长沙开元宏盛仪器有限公司、北京宝德仪器有限公司黑龙江省质量监督检测研究院、上海市化工职业病防治院、陕西省能源质量监督检验所、农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）、农业农村部环境质量监督检验测试中心（北京）等单位对多种典型样品进行了测试分析，对标准中涉及到的仪器条件、标准曲线、检出限、定量限、精密度、正确度等进行了验证。各验证单位涉及到的样品类型如下表所示。

表6 标准验证信息表

序号	验证单位	测汞仪型号	仪器原理	样品类型
1	广东省农业科学院农产品公共监测中心	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	食品
2	广东省测试分析研究所（中国广州分析测试中心）	DMA-80 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	烟草、饲料
3	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	化妆品、矿类、煤炭类、生物样品、食品、水质、土壤、沉积物、中药材
4	北京吉天仪器有限公司	DCMA-300 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子荧光检测器	煤炭类、农产品、土壤、沉积物
5	北京莱伯泰科仪器股份有限公司	DMA-80EVO 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	烟草、生物质燃料、饲料、职业卫生、化妆品
6	北京鲁美科思仪器设备有限公司	RA-915 系列电热解-塞曼原子吸收直接进样测汞仪	热解析测汞法——非汞齐测汞法——基于塞曼背景校正原子吸收检测器	化妆品、矿石、生物质、调味品、土壤
7	长沙开元宏盛仪器有限公司	5E-HGT2321 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	食品、土壤、煤炭
8	北京宝德仪器有限公司	BDHg-60 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	粮食、蔬菜、食用菌、土壤
9	黑龙江省质量监督检测研	DMA-80EVO 型直接	热解析测汞法——汞	化肥、煤炭

	究院	进样测汞仪	齐测汞法——原子吸收检测器	
10	上海市化工职业病防治院	DMA-80EVO 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	生物材料（尿）
11	陕西省能源质量监督检验所	DMA-80EVO 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	煤炭
12	农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）	DCMA-200 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子荧光检测器	水质、土壤
13	农业农村部环境质量监督检验测试中心（北京）	DCMA-200 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子荧光检测器	水质、土壤

## 2. 验证数据基本情况

从表7可以看出，验证试验基本覆盖了本文件所列的典型测汞仪及其方法，涉及到食品、农产品、煤炭、生物材料、地矿、中药材、化妆品、土壤、水质、生物质、烟草、饲料、沉积物等样品，并对标准中涉及到的仪器条件、标准曲线、检出限、定量限、精密度、正确度等进行了验证，具体数据见下表。结果表明，本文件规定试剂材料、标准曲线、检出限和定量限、精密度、正确度的相关要求可以覆盖当前市场主流仪器、主流行业的需求。

表7 标准验证结果汇总表

序号	验证单位	测汞仪型号	仪器原理	样品类型	试剂材料	标准曲线	检出限和定量限	相对相差	正确度	称样量
1	广东农业科学院农产品公共监测中心	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	食品	汞标准溶液，硝酸，重铬酸钾，高纯氧气（99.99%），超纯水	标准溶液法 $r=0.9996$ （低浓度）	LOD=0.11ng/g LOQ=0.33ng/g	大米：4.2% 三文鱼：5.3%	平均值：5.5 $\mu$ g/kg（大米粉 NIST 1568b，5.91 $\pm$ 0.36） 27.5 $\mu$ g/kg（菠菜 NIST 1570，29.7 $\pm$ 2.1）	0.1g
2	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	煤炭	汞标准溶液，硝酸，高纯氩氢气（99.999%），超纯水	标准溶液法， $r=0.9990$ （低浓度）和 $r=0.9999$ （高浓度）	LOD=0.047ng/g ； LOQ=0.156ng/g	煤炭 1：3.8% 煤炭 2：0.15%	平均值：256.4 $\mu$ g/kg（煤炭 1 GBW 110108，250 $\pm$ 200）439.5 $\mu$ g/kg（煤炭 2 GBW 480 $\pm$ 60）	0.1g
3	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	生物	汞标准溶液，硝酸，重铬酸钾，高纯氧气（99.99%），超纯水	标准溶液法 $r=1.0000$ （低浓度）	LOD=0.113ng/mL ； LOQ=0.0377ng/mL	血样：0.1% 尿液：1.6%	回收率：106%（血样） 93.2%（尿样）	0.1mL
4	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	矿类	汞标准溶液，硝酸，高纯氩氢气（99.999%），超纯水	标准溶液法 $r=0.9990$ （低浓度）和 $r=0.9999$ （高浓度）	LOD=0.047ng/g LOQ=0.156ng/g	铁矿石：1.4% 铜矿石：0.8%	平均值：117.4 $\mu$ g/kg（富铅锌矿石 GBW 110108，114 $\pm$ 9） 16.7 $\mu$ g/kg（多金属矿石 GBW 07163 17 $\pm$ 3）	0.1g
5	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	中药材类	汞标准溶液，硝酸，重铬酸钾，高纯氧气（99.99%），超纯水	标准溶液法 $r=0.9999$ （低浓度）	LOD=0.047ng/g LOQ=0.155ng/g	枸杞：3.9% 金银花：5.7%	平均值：166.4 $\mu$ g/kg（柑橘叶，GBW 10020，150 $\pm$ 20） 15.3 $\mu$ g/kg（芹	0.1g

									菜叶, GBW 10048, 14.6±2.4)	
6	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	化妆品	硝酸, 重铬酸钾, 高纯氧气 (99.99%), 超纯水	标准溶液法, r=0.9990 (低浓度) 和 r=0.9999 (高浓度)	LOD=0.047 ng/g ; LOQ=0.156ng/g	化妆品 1 : 1.3%; 化妆品 2: 1.1%	平均值: 1.29μg/kg (霜类化妆品 GBW 09307, 1.35±0.09)	0.1 g
7	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	土壤以及沉积物	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 高纯氧气 (99.99%), 超纯水	标准溶液法 r=0.9990 (低浓度)	LOD=0.047ng/g LOQ=0.155ng/g	土壤: 0.61% 水系沉积物: 0.38%	平均值: 61.9μg/kg (土壤 GSS-7, 61±6) 76.4μg/kg (沉积物 GSD-11, 72±9)	0.1g
8	北京海光仪器有限公司	HGA-100 直接进样测汞仪	热解析测汞法——汞齐测汞法——原子吸收检测器	水质	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 高纯氧气 (99.99%), 超纯水	标准溶液法 r=0.9999 (低浓度)	LOD=0.12ng/mL LOQ=0.42ng/mL	汞标液: 0.8%	平均值: 25.0μg/L (水质汞 B 1908155, 26±3.75)	0.1mL
9	北京吉天仪器有限公司	DCMA-300 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——原子荧光检测器	土壤和沉积物	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 氩氢混合气 (体积比为 9:1 的氩气和氢气混合气, 纯度均为 99.99%, v:v), 超纯水	标准溶液法 R <sup>2</sup> =0.9997	LOD=0.051μg/kg LOQ=0.171μg/kg	土壤 1: 4.27% 土壤 2: 3.01%	平均值: 31.90μg/kg (土壤 GSS-9, 32 ± 3) 41.61μg/kg (土壤 GSS-25, 43± 3)	0.1g
10	北京吉天仪器有限公司	DCMA-300 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——原子荧光检测器	煤炭	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 氧气 (纯度为 99.999%), 超纯水	标准溶液法 R <sup>2</sup> =0.9998	LOD=0.038μg/kg LOQ=0.126μg/kg	煤粉 1: 5.59% 煤粉 2: 0.33%	平均值: 315.1μg/kg (煤粉 GBW 11156, 320±40)	0.1g
11	北京吉天仪器有限公司	DCMA-300 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——原子荧光检测器	食用农产品	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 氩氢混合气 (体积比为 9:1 的氩气和氢气混合气, 纯度均为 99.99%, v:v), 超纯水	标准溶液法 R <sup>2</sup> =0.9997	LOD=0.029μg/kg LOQ=0.097μg/kg	大米: 1.29% 紫菜: 0.99%	平均值: 13.74μg/kg (大葱 GBW 10049, 12±2.3) 12.03μg/kg (圆白菜 GBW 10014, 10.9 ± 1.6) 22.36μg/kg (菠菜 GBW 10015, 20 ± 3)	0.1g
12	北京吉天仪器有限公司	DMA-500 型直接进样测汞仪	热解析测汞法——原子吸收检测器	食用农产品	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 氧气 (纯度为 99.999%), 超纯水	标准溶液法 R <sup>2</sup> =0.9994	LOD=0.036μg/kg LOQ=0.122μg/kg	大米: 1.52% 紫菜: 1.70%	平均值: 5.19μg/kg (大米 GBW 10010, 5.3 ± 0.5) 15.36μg/kg (紫菜 GBW 10023, 16 ± 4)	0.1g
13	北京吉天	DMA-500	热解析测汞法——原	土壤和沉	汞标准溶液, 硝酸,	标准溶液法	LOD=0.026μg/	土壤 1: 3.40%	平均值: 31.68μg/kg (土	0.1g

	仪器有限公司	型直接进样测汞仪	子吸收检测器	积物	重铬酸钾, 氧气 (纯度为 99.999%), 超纯水。	$R^2=0.9995$	kg LOQ=0.087μg/kg	土壤 2: 1.84%	壤 GSS-9, 32 ± 3 ) 41.36μg/kg ( 土壤 GSS-25 , 43± 3 ) 71.59μg/kg ( 土壤 GSS-24, 75 ± 7)	
14	陕西省能源质量监督检验所	DMA-80 型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	煤炭	汞标准溶液, 硝酸, 高纯氧气 (99.999%)	标准溶液法 $r=0.9994$	LOD=0.025μg/kg LOQ=0.083μg/kg	A-1:0% A-2:0%	平均值: 0.131mg/kg ( GBW 11159 , 0.13±0.02 ) 0.008 mg/kg ( GBW 11158 , 0.008±0.002 )	0.1g
15	上海市化工职业病防治院	MILESTONE DMA-80 型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	生物材料 (尿)	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 高纯空气 (≥99.999%), 超纯水	标准溶液法 $r=0.9998$	LOD=0.14μg/L LOQ=0.45μg/L	样品: 0.90%	加标回收率: 100.98%	100μl
16	广东省测试分析研究所 (中国广州分析测试中心)	DMA-80 型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	烟草、饲料	汞标准溶液, 硝酸, 高纯氧气 (99.999%), 超纯水	标准溶液法 $R^2=0.9997$ (0-15ng) $R^2=0.9980$ (0-5ng)	LOD=0.034μg/kg LOQ=0.113μg/kg	烟草 GBW(E)083062 : 1.8% 猪饲料: 3.8% 进口鱼粉 : 0.72%	平均值: 45.1μg/kg (烟草 GBW(E) 083062 , 48±8) 263μg/kg 猪饲料 102.3%; 进口鱼粉 96.2%	0.1g
17	北京市莱伯泰科仪器股份有限公司	DMA-80EVO 型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	生物质燃料、职业卫生、化妆品	汞标准溶液, 硝酸, 高纯氧气 (99.999%), 超纯水	标准溶液法 $R^2=0.9997$ (0-15ng) $R^2=0.9980$ (0-5ng) $R^2=1.0000$ (高浓度)	LOD=0.034μg/kg LOQ=0.113μg/kg	生物质燃料: 2.6% GBW(E)110108 煤 1030# : 0.37% ZK021-1 冻干牛血: 3.6%	平均值: ( GBW(E)110108 煤 1030# , 250±30 ) 10.9μg/kg ( ZK021-1 冻干牛血 , 12±2 ) 1.34μg/kg ( GBW09307 霜类化妆品 * , 1.35±0.9mg/kg ) 加标回收率: 生物质燃料: 106.1%	0.1g
18	黑龙江省质量监督检测研究院	DMA-1 型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	化肥、煤炭类	汞标准溶液, 硝酸, 高纯氧气 (99.999%), 超纯水	标准溶液法 $r=0.9985$ (长池标准曲线) $r=0.9976$ (短池	LOD=0.825μg/kg LOQ=2.75μg/kg	化肥样品: 13.6%	平均值: 0.251μg/kg ( GBW(E) 110109 煤 1030# ) 0.360μg/kg ( GBW(E) 110111 煤	0.1g

						标准曲线)			1048#) 加标回收率：化肥 101.4%	
19	鲁美克斯	RA-915 系列电热解-塞曼原子吸收直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	土壤	1 mg / mL 汞标准溶液(GBW08617), 土壤质控样品 (GSS-7 和 GSS-15)	标准溶液法 r=0.9997	LOD=0.02μg/kg LOQ=0.06μg/kg	土壤 1: 2.7% 土壤 2: 0.9%	平均值: 61.7μg/kg (土壤 GSS-7, 61.0 ) 94.3μg/kg (土壤 GSS-15, 95.0)	0.1g
20	鲁美克斯	RA-915 系列电热解-塞曼原子吸收直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	化妆品	1 mg / mL 汞标准溶液(GBW08617), 霜类化妆品质控物质 ( GBW09306 和 GBW09307)	标准溶液法 r=0.9997	LOD=0.02μg/kg LOQ=0.06μg/kg	样品 1: 1.9% 样品 2: 3.1%	平均值: 663.2μg/kg (GBW 09306, 670±50) 1334.2μg/kg ( GBW 09307, 1350±90)	0.1g
21	鲁美克斯	RA-915 系列电热解-塞曼原子吸收直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	矿石	1 mg / mL 汞标准溶液(GBW08617)	标准溶液法 r=0.9997	LOD=0.02μg/kg LOQ=0.06μg/kg	铅矿石: 1.8% 矿石: 0.3% 锌精矿石: 0.3%	加标回收率: 99.4% (岩石样品)	0.1g
22	鲁美克斯	RA-915 系列电热解-塞曼原子吸收直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	调味品	1 mg / mL 汞标准溶液(GBW08617)	标准溶液法 r=0.9997	LOD=0.02μg/kg LOQ=0.06μg/kg	姜粉: 3.5% 小辣椒: 5.4% 桂皮: 2.8% 麻椒: 2.6%	加标回收率: 101% (米粉)	0.1g
23	鲁美克斯	RA-915 系列电热解-塞曼原子吸收直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	生物质	1 mg / mL 汞标准溶液(GBW08617); 柑橘叶质控物质 (GBW10020); 蒜粉质控物质 (GBW10022)	标准溶液法 r=0.9997	LOD=0.02μg/kg LOQ=0.06μg/kg	木质: 1.85% 紫菜: 0.9% 植物: 2.5% 草类: 2.4%	平均值: 153.32μg/kg (柑橘叶 GBW 10020, 150±20 ) 2.87μg/kg (蒜粉 GBW 10022, 4.0±1.5)	0.1g
24	鲁美克斯	RA-915 系列塞曼原子吸收测汞仪	——非汞齐测汞法——基于塞曼背景校正原子吸收检测器	水质	1 mg / mL 汞标准溶液(GBW08617), 水质控样品 ( GSB-07-3173-2014 )	标准溶液法 r=0.9999	LOD=0.003μg/L LOQ=0.010μg/L	1.1%~1.4%	平均值: 6.48μg/kg (GSB-07-3173-2014, 6.49±0.53)	5 mL
25	北京宝德	BDHg-60 型	热解析测汞法—原	土壤	汞标准溶液, 硝酸,	标准溶液法	LOD=0.056μg/	土 壤	平均值: 69.43μg/kg (土	0.1g

	仪器有限公司	直接进样测汞仪	子吸收检测器		重铬酸钾, 高纯氧气 (99.999%), 超纯水	$R^2=0.9998$	kg LOQ=0.168μg/kg	GSS5:0.45% 土壤 GSS24:3.96%	壤 GSS4a, 72±6) 13.16μg/kg (土壤 GSS2a, 17±4)	
26	北京宝德仪器有限公司	BDHg-60型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	蔬菜与菌类	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 高纯氧气 (99.999%), 超纯水	标准溶液法 $R^2=0.9998$	LOD=0.056μg/kg LOQ=0.168μg/kg	松茸: 0.84% 菠菜: 0.5%	平均值: 44.36μg/kg (猪肝, 45±8) 20.31μg/kg (菠菜, 21±5)	0.1g
27	北京宝德仪器有限公司	BDHg-60型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	粮食	汞标准溶液, 硝酸, 重铬酸钾, 高纯氧气 (99.999%), 超纯水	标准溶液法 $R^2=0.9998$	LOD=0.056μg/kg LOQ=0.168μg/kg	玉米: 2.33% 稻花香大米: 1.64%	平均值: 3.96μg/kg (大米, 4.2±0.6) 20.31μg/kg (菠菜, 21±5)	0.1g
28	长沙开元弘盛科技有限公司	5E-HGT2321型直接进样测汞仪	热解析测汞法—原子吸收检测器	粮食、土壤、沉积物、生物质燃料、煤炭、铜精矿	汞标准溶液, 硝酸, 高纯氧气 (99.999%), 超纯水	标准溶液法 $R^2=0.998$ (0-40ng); $R^2=0.9991$ (0-10ng); $R^2=0.9977$ (40-1000ng)	LOD=0.101μg/kg LOQ=0.338μg/kg	大米粉: 3.2% 鸡肉: 3.5% 土壤: 1.4% 煤炭: 2.8% 生物质燃料: 8% 铜精矿: 1.2%	平均值: 4.9μg/kg (大米 GBW(E) 100348, 5±1) 12.9μg/kg (土壤 GSS-2, 15±3) 313μg/kg (土壤 GSS-5, 290±30) 249.3μg/kg (煤炭 SARM20, 250±30) 加标回收率: 大米粉 101.1%; 生物质燃料 95.8%; 土壤 99.8%	0.1g



### 3. 实验室间对比数据示例

我们选择了水质和土壤作为典型的液体和固体样品，进行了多家实验室的联合比对试验，以系统验证方法的实际应用情况。

#### (1) 水质中汞的实验室间验证情况

采用北京吉天仪器有限公司的DCMA-200型直接进样测汞仪，采集了Hg含量未知的灌溉水、地下水、湖水、河水等典型样品，分为5份。除了本实验室外，选择农业农村部环境质量监督检验测试中心（天津）、农业农村部环境质量监督检验测试中心（北京）、北京吉天仪器有限公司和北京海光仪器有限公司4家机构（依次为外实验室1/2/3/4）作为方法的实验室间验证单位，既包含了承担国家和地方相关任务的质检机构，也涵盖了当前该仪器的部分代表性生产厂商。每家实验室按照标准方法每份样品测定6次。具体数据见下表。

表 8-1 快速筛查方法的实验室间数据——地下水 1

实验室	Hg 含量 (µg/L)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	0.30	0.28	0.29	0.31	0.29	0.28	0.29	4%	0.0001
外实验室 1	0.30	0.31	0.32	0.30	0.32	0.32	0.31	3%	0.0001
外实验室 2	0.33	0.31	0.32	0.30	0.30	0.32	0.31	4%	0.0001
外实验室 3	0.32	0.30	0.31	0.34	0.32	0.33	0.32	4%	0.0002
外实验室 4	0.31	0.32	0.33	0.31	0.32	0.33	0.32	3%	0.0001
组间 RSD							4.0%	—	—

表 8-2 快速筛查方法的实验室间数据——灌溉水 1

实验室	Hg 含量 (µg/L)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	0.48	0.47	0.47	0.47	0.49	0.40	0.46	7%	0.0010
外实验室 1	0.50	0.47	0.47	0.43	0.42	0.45	0.46	6%	0.0009
外实验室 2	0.52	0.46	0.47	0.51	0.48	0.48	0.49	5%	0.0005
外实验室 3	0.45	0.45	0.44	0.49	0.45	0.46	0.46	4%	0.0003
外实验室 4	0.47	0.52	0.48	0.46	0.51	0.52	0.49	5%	0.0007
组间 RSD							3.5%	—	—

表 8-3 快速筛查方法的实验室间数据——湖水 1

实验室	Hg 含量 (µg/L)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	0.33	0.32	0.34	0.34	0.31	<b>0.37</b>	0.34	6%	0.0004
外实验室 1	0.31	0.32	0.32	0.31	0.30	0.31	0.31	2%	0.0001
外实验室 2	0.32	0.34	0.34	0.34	0.32	0.32	0.33	3%	0.0001

表 8-4 快速筛查方法的实验室间数据——河水 1

实验室	Hg 含量 (µg/L)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	0.74	0.86	0.72	0.84	0.90	0.78	0.81	9%	0.0051
外实验室 1	0.86	0.82	0.85	0.82	0.80	0.80	0.83	3%	0.0006
外实验室 2	0.77	0.80	0.87	0.74	0.69	0.69	0.76	9%	0.0048
外实验室 3	0.92	0.91	0.76	0.81	0.85	0.89	0.86	7%	0.0039
外实验室 4	0.79	0.72	0.73	0.81	0.80	0.79	0.77	5%	0.0015
组间 RSD							4.9%	—	—
外实验室 3	0.32	0.34	0.34	0.34	0.32	0.32	0.33	3%	0.0001
外实验室 4	0.33	0.32	0.32	0.31	0.33	0.33	0.32	3%	0.0001
组间 RSD							2.8%	—	—

表 9 方法重复性和再现性相对标准偏差汇总表

样品类型	地下水 1	灌溉水 1	湖水 1	河水 1
Hg 含量总体平均值 (µg/L)	0.31	0.47	0.32	0.8
重复性 RSD	3.37%	5.09%	2.85%	6.39%
再现性 RSD	4.84%	5.94%	3.54%	7.59%

**方法实验室间验证结论：**通过上表可以看出，经过科克伦检验和格布拉斯检验剔除异常实验室数据组和单个数据后，得到的方法重复性RSD均在6.39%之内，表明实验室内的数据重复性良好；再现性RSD均在7.59%之内，表明六家实验室之间的数据再现性在可接受范围内。同时，各实验室的标准曲线 $R^2$ 均在0.998以上。验证实验结果表明，直接进样测汞法能够达到地下水、灌溉水、湖水、河水等主要灌溉用水中痕量汞的检测方法所要求的各项技术指标。

## (2) 土壤中汞的实验室间验证情况

采用北京吉天仪器有限公司的DCMA-200型直接进样测汞仪。我们采集了Hg含量未知的黑土、黄红壤（标物）、内蒙古乌拉特沙化土（标物）、钙质粗骨土、水稻土、棕壤等典型样品，分为5份。除了本实验室外，选择农业部环境质检中心（天津）、农业部环境质检中心（北京）、北京吉天仪器有限公司和北京海光仪器有限公司4家机构（依次为外实验室1/2/3/4）作为方法的实验室间验证单位，每家实验室按照标准方法每份样品测定6次。具体数据见表10-1至表10-6。

表 10-1 快速筛查方法的实验室间数据——黑土

实验室	Hg 含量 (μg/kg)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	14.9	13.8	13.4	14.1	14.2	14.3	14.1	3%	0.2
外实验室 1	15.3	15.3	14.9	15.1	14.7	14.7	15.0	2%	0.1
外实验室 2	14.4	15.7	14.3	14.0	15.1	14.7	14.7	4%	0.4
外实验室 3	14.4	15.7	15.6	15.4	15.1	15.2	15.2	3%	0.2
外实验室 4	15.2	15.5	15.3	14.4	15.9	15.7	15.3	3%	0.3

表 10-2 快速筛查方法的实验室间数据——黄红壤（标物）

实验室	Hg 含量 (μg/kg)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	319	319	309	303	295	319	311	3%	105.0
外实验室 1	316	317	313	305	313	312	313	1%	18.8
外实验室 2	309	297	280	298	304	307	299	3%	107.2
外实验室 3	318	304	317	304	307	315	311	2%	40.3
外实验室 4	317	310	316	313	318	315	315	1%	9.1

表 10-3 快速筛查方法的实验室间数据——内蒙古乌拉特沙化土（标物）

实验室	Hg 含量 (μg/kg)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	8.5	8.3	8.3	8.1	7.9	8.0	8.2	3%	0.1
外实验室 1	6.6	7.2	6.6	6.8	6.9	7.9	7.0	7%	0.3
外实验室 2	7.2	6.7	8.0	7.4	6.6	7.6	7.3	8%	0.3

外实验室 3	6.6	8.2	8.9	8.0	8.3	8.1	8.0	10%	0.6
外实验室 4	8.4	8.3	7.8	8.3	8.4	7.8	8.2	4%	0.1

表 10-4 快速筛查方法的实验室间数据——钙质粗骨土

实验室	Hg 含量 (μg/kg)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	29.9	32.3	27.3	27.4	31.7	31.1	30.0	7%	4.7
外实验室 1	28.5	27.4	27.1	31.3	26.9	26.5	27.9	6%	3.1
外实验室 2	26.0	32.1	32.5	32.5	27.3	32.2	30.4	10%	8.7
外实验室 3	32.1	30.7	29.4	29.2	30.9	34.6	31.1	6%	3.9
外实验室 4	26.6	28.0	29.4	28.4	29.0	30.6	28.7	5%	1.8

表 10-5 快速筛查方法的实验室间数据——水稻土

实验室	Hg 含量 (μg/kg)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	13.8	13.2	15.1	13.7	14.9	12.7	13.9	7%	0.9
外实验室 1	13.2	13.1	13.0	13.8	13.9	12.0	13.2	5%	0.4
外实验室 2	12.1	13.3	12.8	12.1	15.6	13.7	13.3	10%	1.7
外实验室 3	12.8	13.8	13.0	12.7	13.0	12.3	12.9	4%	0.2
外实验室 4	13.4	14.8	12.6	13.2	14.1	11.4	13.2	9%	1.4

表 10-6 快速筛查方法的实验室间数据——棕壤

实验室	Hg 含量 (μg/kg)							RSD	方差 S <sup>2</sup>
	1	2	3	4	5	6	平均值		
本实验室	22.2	22.0	22.8	24.8	24.6	23.9	23.4	5%	1.5

外实验室 1	22.0	21.0	20.2	21.2	22.0	24.4	21.8	7%	2.1
外实验室 2	25.1	22.6	25.5	22.8	24.0	25.8	24.3	6%	1.9
外实验室 3	24.5	24.7	23.4	23.5	22.4	25.5	24.0	5%	1.2
外实验室 4	24.0	21.1	22.1	23.2	22.5	21.3	22.4	5%	1.3

表 11 方法重复性和再现性相对标准偏差汇总表

样品类型	黑土	黄红壤 (标物)	内蒙古乌拉特沙 化土 (标物)	钙质粗骨土	水稻土	棕壤
Hg 含量总体平均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	14.9	310	7.7	29.6	13.3	23.2
重复性 RSD	3.0	1.9	6.1	6.5	6.7	5.0
再现性 RSD	4.3	2.2	9.0	7.4	6.7	6.4

**方法实验室间验证结论:** 通过上表可以看出, 经过科克伦检验和格布拉斯检验剔除异常实验室数据组和单个数据后, 得到的方法重复性 RSD 均在 6.7%之内, 表明实验室内的数据重复性良好; 再现性 RSD 均在 9.0%之内, 表明五家实验室之间的数据再现性在可接受范围内。同时, 各实验室的标准曲线  $R^2$  均在 0.995 以上。验证实验结果表明, 本标准能够达到黑土、黄红壤 (标物)、内蒙古乌拉特沙化土 (标物)、钙质粗骨土、水稻土、棕壤等土壤原料中痕量 Hg 的检测方法所要求的各项技术指标。

## 六、与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

当前, 涉及到直接进样测汞技术的标准见表 1, 但是一直没有《通则》标准。《通则》标准比单项样品类型的方法标准更有利于相关技术的推广。美国环境保护署制定了 EPA7473《固体和液体中汞的测定 催化热解—汞齐—原子吸收法》标准, 该方法是一项“通则”性标准, 制定了适用于固体和液体样品中汞测定的通用性技术要求, 可以指导“直接进样测汞”方法在各行各业的应用。该标准对直接进样测汞仪在全球的产业化与推广和应用具有里程碑的意义, 很多国家和国际组织参考该“通则标准”制定了具体的方法标准, 如 ISO 12846:2012《Water quality -- Determination of mercury -- Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment》。2018 年, JB/T 5228-2017《测汞仪》实施, 该项标准规定了测汞仪的要求以及检验规则、标识、包装、运输和贮存条件等, 是一项专门用于仪器生产、校准、验收时使用的标准。该标准无法用于实际样品分析的方法开发和应用, 因此与《直接进样测汞分析方法通则》并非同类型标准, 没有可比性。因此, 本标准《直接进样测汞分

析方法通则》与其他标准和法律法规无冲突，既适合用于指导各行业制定自己的具体方法标准，也适合作为指导文件用于没有标准的特定样品的方法开发，可以极大地推动我国测汞仪技术的推广和普及。

#### **七、标准作为强制性标准与推荐性标准的建议**

建议本标准作为推荐性国家标准。

《直接进样测汞分析方法通则》标准起草小组

2021年1月