

附件 9

《固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子
吸收分光光度法（征求意见稿）》

编制说明

《固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇一八年三月

项目名称：固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子吸收分光光度法

项目统一编号：1207.5

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：陈素兰、刘雯、孙金丽、王婕、蔡熹、胡冠九、穆肃、丁曦宁、李媛、汪佳佳

标准所技术管理负责人：李琴

环境监测司项目负责人：张宗祥、李江

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	汞的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3	国内外相关分析方法研究.....	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2	国内相关分析方法研究.....	4
3.3	与本标准方法的关系.....	6
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的技术路线.....	6
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	8
5.3	试剂和材料.....	8
5.4	干扰和消除.....	8
5.5	仪器和设备.....	9
5.6	样品.....	9
5.7	分析步骤.....	9
5.8	结果计算与表示.....	15
5.9	质量控制与质量保证.....	16
5.10	注意事项.....	16
6	方法验证.....	16
6.1	方法验证方案.....	16
6.2	方法验证过程.....	17
6.3	方法验证结论.....	17
7	标准审查会情况.....	18
8	参考文献.....	18
	附件一：方法验证报告.....	20
	附件二：专家函审意见和建议处理表.....	30

《固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子吸收分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年2月,国家环境保护总局发布了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2008]44号),下达了编制《固体废物 氢化物发生的测定 催化热解-原子吸收法》项目计划,标准项目承担单位为江苏省环境监测中心,项目统一编号为1207.5。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2008年3月~2008年7月,江苏省环境监测中心接到制订《固体废物 氢化物发生的测定 催化热解-原子吸收法》的任务后,成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料,以及对省内环境监测站的仪器设备进行调研,结合本中心的实际情况以及已有的相关工作经验,确定标准研制方向、标准制订技术路线。同时编写了标准开题论证报告和标准草案。

1.2.2 开题论证会

2009年6月,由环境保护部科技标准司组织召开了《固体废物 氢化物发生的测定 催化热解-原子吸收法》的开题论证会,会上建议将标准名称修改为《固体废物 汞的测定 催化热解-原子吸收法》,并增加浸出毒性样品方法。

1.2.3 实验室内研究工作和组织5家实验室方法验证

2009年7月~2010年10月,编制组结合开题论证会的会议意见,修改完善本标准的技术路线,开展了大量的实验室内方法研究工作,形成了标准草案和编制说明,以及方法验证方案,并组织5家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年11月~12月,标准编制组在标准草案基础上,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关要求,编写完成标准征求意见稿和编制说明。

1.2.5 专家函审,修改标准征求意见稿和编制说明文本

2013年9月,请两位专家对征求意见稿进行函审。标准编制组根据专家审核意见(详见附件)补充了醋酸缓冲溶液浸出试验,并对文本及编制说明进行了修改。2017年12月修改完善标准征求意见稿和编制说明并上报。

1.2.6 征求意见稿技术审查会

2018年1月19日,在北京召开了标准的征求意见稿技术审查会,会上专家建议:标准名称改为“固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子吸收分光光度法”;校准曲线改为工

作曲曲线；汞废气吸收改为用 10%硫化钠溶液；在编制说明中补充用酸消解和本方法测试同一样品的结果对比；根据 HJ 168 和 HJ 565 的要求对标准进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 汞的环境危害

汞是银白色具有光泽的液体金属，比重为 $13.55 \text{ g/cm}^3(20^\circ\text{C})$ 。常温下在空气中不氧化，但易挥发。汞蒸气比空气重 6 倍，吸附力强，有剧毒。汞不溶于盐酸和稀硫酸，与水无反应，能溶于硝酸、热的浓硫酸和氢碘酸，特别易溶于王水。能与钠、锌、金、铜等金属形成液态或固态的汞齐。

我国是世界上仅次于西班牙和意大利的第 3 大产汞国，也是需汞大国。中国汞的主要来源是汞矿开采，其中尤以贵州汞矿多，贵州万山地区号称中国汞都，是中国最大的汞矿区，在开采过程中，由于技术水平较低、环保措施不力等原因对汞矿周边地区造成了较为严重的污染。此外，在我国的吉林、陕西、湖北，辽宁和重庆等地环境汞污染现象也较为严重。其他汞污染来源还有汞电解法生产烧碱、含汞矿石和金矿的开采冶炼、燃煤、医院、电池制造、仪器仪表生产、垃圾焚烧、氯碱工业等。通过排放废水、废渣、废气等方式造成周边地区空气、水体、土壤、植物等的污染。近年来，尽管汞在工业和商业上的应用已经比过去有所减少，但是历史遗留下来的汞污染的矿渣、土壤、沉积物等和工业上正在产生的大量含汞固体废弃物如污泥等等仍然严重威胁着人类的健康，

汞对人体的危害与汞的化学形态、环境条件以及摄入途径和方式有关。当汞蒸气侵入呼吸道后被肺泡完全吸收并经过血液流经全身，从而进入脑组织。在脑组织中被氧化成汞离子，积累在脑组织中而使脑受到损害。主要症状有头痛、头晕、肢体麻木疼痛、肌肉震颤、运动失调等。通过食物和饮水摄入的金属汞，一般不会引起中毒，颗粒态汞进入人体的胃肠道后也难于被吸收，不会对人体构成危害。但是甲基汞通过食物链进入人体后，在人体肠道中极易被吸收并输送到全身各个器官组织，主要是肝、胃、脑组织，引起的症状有：同心性视野缩小、运动失调、肢端感觉障碍等临床表现，严重的可导致死亡。例如 1950 年日本发生的“水俣病”公害事件和 1971 年伊拉克发生大规模的汞中毒事件(中毒人数 6000 人，其中 500 人死亡)，这都是由于甲基汞引起的人为污染结果。

尽管人们早就熟知各种汞化合物引起中毒的情况，但是，汞对环境的污染却是从 1956 年日本的“水俣病”公害事件才开始引起人们的重视和研究。为了解汞对人体和其他生物体的毒害及其机理、汞在自然界中的迁移转化规律，汞的污染及其防治途径等，必须对环境样品中总汞和汞的形态进行分析。因此，汞作为环境污染指标，已成为环境监测的必测项目之一。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《危险废物浸出毒性鉴别标准》(GB 5058.3-2007)中浸出液中汞(以总汞计)浓度限值为 0.1 mg/L ；《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)中浸出液中汞(以总汞计)浓度限值 0.05 mg/L ；《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2001)稳定化控制限值为 0.25 mg/L (浸出浓度)；以上控制标准中均要求测定浸出液中汞。《城镇垃圾农用控制

标准》(GB 8127-87) 总汞限值 ≤ 5 mg/kg;《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84) 中汞及其化合物限值分别为: pH < 6.5 时为 5 mg/kg, pH ≥ 6.5 时为 15 mg/kg。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 标准中, 污泥经过处理后农用时, 总汞控制指标同 GB 4284-84 标准;《城市污水处理厂污染物排放标准》(CJ 3025-93) 中有关污泥排放标准未详细列表, 只是规定用于农业时, 应符合 GB 4284 标准的规定, 用于其它方面时, 应符合相应的有关现行规定。上述标准从指标名称可知测定总汞, 而从规定的检测方法看, 仅 GB 18918-2002 是测定总汞, 标准中规定的检测方法《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 17136-1997)。

具体限值见表 2-1。

表 2-1 涉及汞限值的国家标准

标准名称	排放限值	
危险废物浸出毒性鉴别标准 (GB 5058.3-2007)	0.1 mg/L (浸出浓度, 以总汞计)	
生活垃圾填埋场污染控制标准 (GB 16889-2008)	0.05 mg/L (浸出浓度, 以总汞计)	
危险废物填埋污染控制标准 (GB 18598-2001)	0.25 mg/L (浸出浓度)	
城镇垃圾农用控制标准 (GB 8127-87)	≤ 5 mg/kg (总量)	
农用污泥中污染物控制标准 (GB 4284-84)	pH < 6.5	pH ≥ 6.5
	5 mg/kg (总量)	15 mg/kg (总量)
城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002)	农用时, 同上	
城市污水处理厂污染物排放标准 (CJ 3025-93)	农用时, 同上	

目前固体废弃物监测主要考虑浸出毒性, 仅农用污泥及城镇垃圾农用时测定固体废弃物中总汞。测定固废浸取液中的有害元素, 就其浸取处理方法本身还有部分缺陷, 浸提条件的改变均可使分析测定结果有所差异, 为此不能全面客观的评价固体废弃物对环境潜在影响, 所以对废弃物中有害污染物总量分析很有必要。固体废弃物中有害污染物总量的监测分析, 有利于废弃物资源化处理和处置方法的正确选择。测定固体废弃物中的总汞更具现实意义, 以便更好地为环境保护及环境治理工作提供真实可靠的科学依据。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前国外主要国家、地区以及国际组织有关汞的分析测试方法主要有样品经消解预还原等前处理后冷原子吸收法测定, 及催化热解-汞齐化原子吸收法测定。EPA Method 7470A 法是采用人工冷蒸气发生原子吸收法测定液体废物中的汞, 测定范围为提取液、废水和地表水; EPA Method 7471B 是采用人工冷蒸气发生原子吸收法测定固体或半固体废物中的汞, 上述两方法采用氯化亚锡还原, 检出限均为 0.0002 mg/L。EPA Method 7472 法是采用阳极溶出伏安法(ASV) 测定溶解性有机及无机汞 Hg^{2+} , 适用于饮用水、地表水、海水、

生活污水和工业废水及水浸提土壤浸提液，该方法测定检出限分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ Hg(II) (10 min)、3 $\mu\text{g/L}$ Hg(II) (1 min)，测定范围 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~10000 $\mu\text{g/L}$ 。EPA Method 7473 法是高温催化热解-汞齐化原子吸收法，该类方法通常不需要前处理，可在实验室或现场测定土壤、底泥、沉积物、污泥以及液态废弃物、地表水等中全汞，方法的检出限为 0.01 ng。EPA Method 7474 法是采用原子荧光法测定沉积物及组织样品中的总汞，采用硝酸-盐酸体系微波消解 (EPA Method 3051 的变体)，该方法适用于低浓度汞的样品的测定，测定范围为 1 ppb~1 ppm；EPA Method 3200 是分析汞形态样品前处理方法，采用微波萃取和/或固相萃取提取样品中形态汞。EPA Method 1630：是目前受到广泛认可和应用的汞形态分析方法，其原理为含有甲基汞的水样经蒸馏、乙基衍生化、吹扫捕集及气相色谱分离，转化为元素汞后通过冷原子荧光光谱测定。方法的最低检测限为 0.06 ng/L。

BS EN 13370-2003 法废弃物特征提取物分析-铵、AOX、传导性、汞、苯酚指数、TOC 和易析出的 CN⁻、F⁻的测定，该方法中汞的测定可使用原子荧光法或等离子质谱法；KS MISO 16590-2001 水质 汞的测定 汞齐化的富集法，该方法仅适用于水质样品中汞的测定；台湾地区有 NIEA M 318.0C 方法，该方法使用催化热解原子吸收法测定固体及液体中的总汞，方法原理同 EPA Method 7473。各方法适用范围、检出限等具体见表 3-1。

表 3-1 国外相关标准方法

标准名称	适用范围	原理	检出限
EPA Method 7470A	提取液、废水和地表水	冷原子吸收法	0.0002 mg/L
EPA Method 7471B	固废、半固废	冷原子吸收法	0.0002 mg/L
EPA Method 7472	饮用水、地表水、海水、生活污水、工业废水及水浸提土壤浸提液	阳极溶出伏安法	Hg(II) 0.1 $\mu\text{g/L}$ (10 min) 3 $\mu\text{g/L}$ (1min)
EPA Method 7473	水，土壤，固废	催化裂解-原子吸收法	0.01 ng
EPA Method 7474	沉积物及组织样品	原子荧光法	1 ppb~1 ppm
NIEA M 318.01C	水，土壤，固废	催化裂解-原子吸收法	0.01 ng
BS EN 13370-2003	固废浸出液	原子吸收法	0.1 $\mu\text{g/L}$
KS MISO 16590-2001	水	原子吸收法	0.01 $\mu\text{g/L}$

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内有关固体废物中汞的测定方法有 GB 5085.3-2007，其主要是将固体废物与硫酸硝酸浸提剂(pH=3.20±0.05)按 1:10 比例混合，翻转振荡一定时间后，取其浸取液微波消解处理后，电感耦合等离子体质谱法 (GB 5085.3-2007 附录 B) 进行测定。但是该方法主要有两点不足，一是测定的固体废物中汞非总量，二是电感耦合等离子质谱仪价格昂贵，国内环境监测系统配置该仪器不多，因而此检测方法难以开展。

《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 15555.1-1995) 测定固体

废物浸出液中总汞，高锰酸钾-过硫酸钾消解浸出液，冷原子吸收分光光度法测定。随着 GB 5085.3-2007 取代了 GB 5085.3-1996，该方法在实际应用中较少，仅《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)中浸出液中汞（以总汞计）的测定，仍然使用 GB/T 15555.1-1995 方法。而冷原子吸收法灵敏度较原子荧光法低，且冷原子吸收仪器国内生产厂家极少，因而冷原子吸收法适用范围较窄。

《城镇垃圾农用控制标准》(GB 8127-87)及《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84)中汞的测定方法分别执行《城镇垃圾农用监测方法方法》(GB 8172-1987)及《农用污泥监测方法方法》，其中均为测定汞的总量，采用《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 17136-1997)分析样品，样品经高锰酸钾消解或硝酸-硫酸-五氧化二钒消解后，冷原子吸收分光光度法测定。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中污泥总的测定与上两个控制标准的规定相同，使用 GB/T 17136-1997 法测定。而在《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)中，采用硫酸-硝酸-高锰酸钾常压消解法预处理样品，原子荧光法测总汞。

《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》(HJ 923-2017)于 2017 年 12 月发布，该方法是直接进固体样品，测定土壤和沉积物中的总汞，当取样量为 0.1 g 时，本方法检出限为 0.2 μg/kg，测定范围为 0.8~6.0×10³ μg/kg。

有关国内标准的适用范围及其他相关参数见表 3-2。

表 3-2 国内相关标准方法

标准名称	适用范围	原理	检出限
GB 5085.3-2007	固废浸出液	电感耦合等离子体质谱法	0.2 μg/L
GB/T 15555.1-1995	固废浸出液	冷原子吸收法	0.05 μg/L
GB/T 17136-1997	土壤	冷原子吸收法	0.005 mg/kg
CJ/T 221-2005	城市污泥	原子荧光法	0.005 μg/L (消解液)
HJ 923-2017	土壤和沉积物	催化热解-冷原子吸收分光光度法	0.2 μg/kg

陈朝方等采用高温氧分解-汞齐法快速测定水产品中的总汞含量，刘雯使用该方法测定了土壤中总汞。有关汞的方法还有原子荧光法、冷原子吸收法等，均主要用于土壤、沉积物以及空气和废气中汞的测定。冷原子吸收由于灵敏度相对较低而被原子荧光仪取代，国内现少有厂家生产。原子荧光仪以其灵敏度高、性价比高而广泛应用于环保监测中，但该仪器只能测得液态样品，对于固体样品等需消解处理，操作相对繁琐，且消解过程中待测元素的易损失或污染。

高温催化原子吸收仪测定固体样品，不需对样品进行消解处理等，直接进样，仪器分析过程 5 min/每样，样品分析速度快。

3.3 与本标准方法的关系

目前固体废物中有关汞测定的标准方法及文献资料方法有冷原子吸收法、原子荧光法、等离子体质谱法及催化热解原子吸收法等，由于等离子体质谱仪价格昂贵，因而国内以原子荧光法应用较多，该方法灵敏度高，方法检出限低，缺点是样品需进行前处理。尤其是测定样品中总汞时，样品前处理主要采用酸解体系，即在酸性条件下，使用强氧化剂等消解样品，由于汞自身性质，复杂的前处理极易造成待测元素的损失或沾污，造成测定结果的偏低或偏高。催化热解原子吸收法测定汞，样品不需进行前处理，直接进样，高温及催化剂作用下，样品中的含汞化合物转化汞蒸气，单质汞进入齐化管生成金汞齐，热解后原子吸收法测定。本标准方法考虑测定固体废物浸出液中汞和总量汞，浸出液制备参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)及《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300)，试样测定参照 EPA Method 7473 等相关方法。参考和借鉴国外方法，直接进样，测汞仪测定固体废物或其浸出液中总汞，首次形成了我国催化热解原子吸收法测定固废汞的标准方法，实现了固废样品中汞的直接快速测定方法，方法精密度和检出限与冷原子吸收法相当，为固废管理提供了必要的技术依据和支撑。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技 [2017]1 号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)的要求，参照 EPA Method 7473，以国内外文献为基础而编制。

本方法的检出限不大于 $0.05 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，能够满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《城镇垃圾农用控制标准》(GB 8172-87)、《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84)等环保标准和环保工作的要求；当测定固体废物浸出液时，方法检出限不高于 $0.02 \mu\text{g}/\text{L}$ ，能够满足《危险废物浸出毒性鉴别标准》(GB 5058.3-2007)的要求。

本方法易于推广使用，具有可行性和可操作性。

4.2 标准制修订的技术路线

标准制订技术路线图见图 4-1。

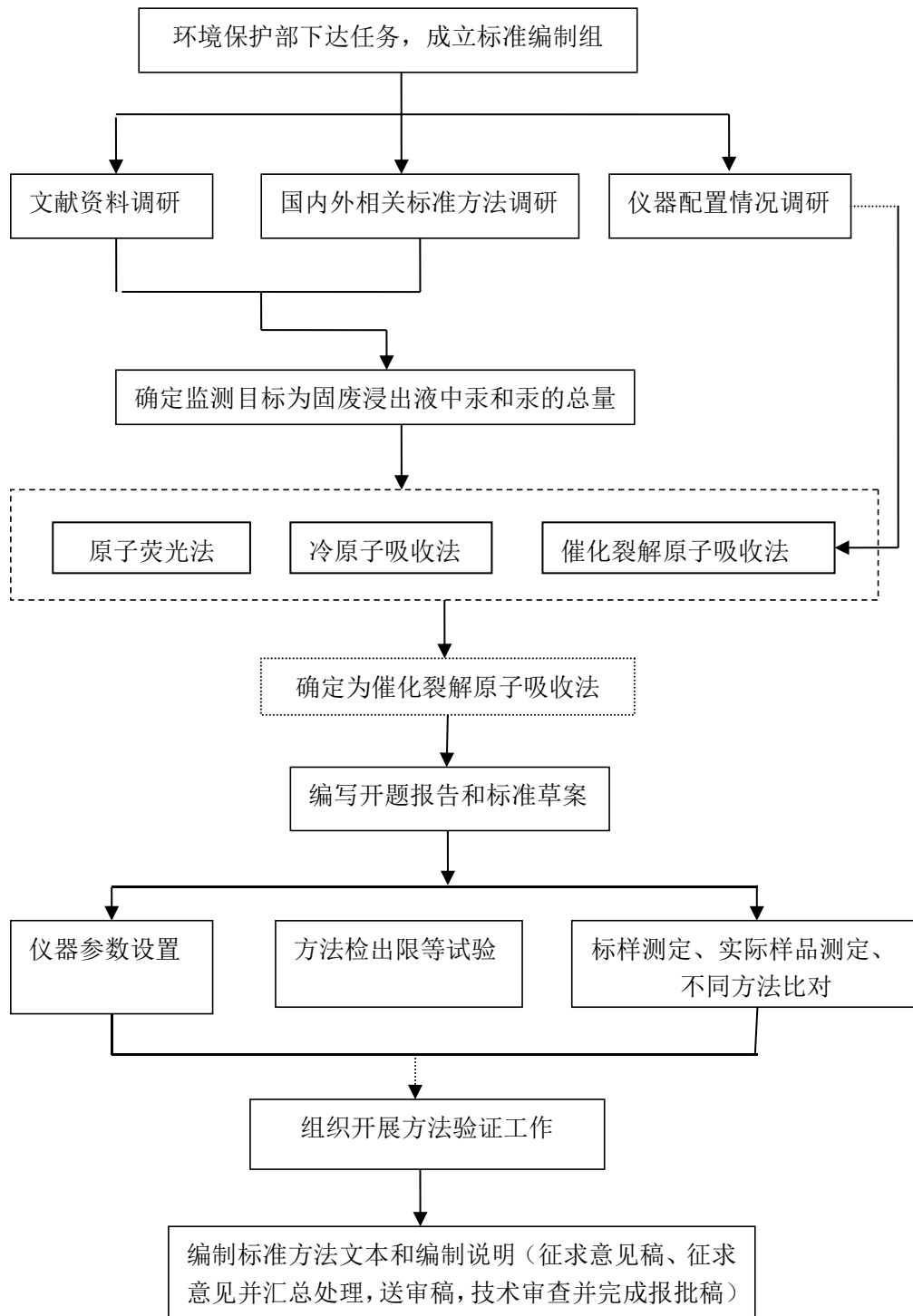


图 4-1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定固体废物中及其浸取液中汞的高温热解-冷原子吸收分光光度法, 本标准适用于固体废物中主要是污泥中汞元素的测定。本方法适用的范围为 0.05 ng~500 ng。当测定固体废物中总汞, 取样量为 300 mg 时, 本方法最低检测限为 0.2 μg/kg, 测定下限为 0.8 μg/kg。当测定固体废物浸出液中总汞, 样品浸出液体积为 1L 左右时, 本方法最低检测限分别为 0.01 μg/L (硫酸-硝酸法)、0.03 μg/L (醋酸缓冲溶液法), 测定下限分别为 0.04 μg/L (硫酸-硝酸法) 及 0.12 μg/L (醋酸缓冲溶液法)。

目前 GB 5085.3-2007 中主要是对固体废物的浸取液有所要求, 其限值为 0.1 mg/L, GB 5085.3-2007 附录 B 的方法检出限为 0.2 μg/L (选择性离子监控模式, 总可回收测定直接分析水样), 能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

5.2 方法原理

准确称取 (或量取) 一定量的样品于样品舟(镍舟、石英舟或磁舟)中, 样品导入燃烧催化炉后, 经干燥、热分解, 各形态汞生成单质汞, 单质汞进入齐化管生成金汞齐, 齐化管快速升温将金汞齐中的汞以蒸气形式释放出来, 汞蒸气被载气带入冷原子吸收分光光度计, 汞蒸气对 253.7 nm 特征谱线产生吸收, 在一定浓度范围内, 吸收强度与汞的浓度成正比。

5.3 试剂和材料

参照 HJ 168 的相关规定, 给出了试剂和材料的引语: “除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准分析纯试剂, 实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水”。

本标准使用的主要试剂硫酸、硝酸和重铬酸钾均要求为优级纯, 氧气为高纯氧 99.999%, 汞标准储备液建议从相应的标准样品研制机构购买, 同时也提供了自配方法。

5.4 干扰和消除

参考 EPA Method 7473 方法及相关实验, 本方法的干扰主要有两方面。

5.4.1 记忆效应

当测定高浓度含汞样品 (汞含量大于 400 ng) 后分析低浓度含汞样品 (汞含量小于 25 ng) 时, 将会有记忆效应影响。分析一批样品时, 应先分析低浓度样品, 以降低记忆效应。或在分析高含量样品后, 进行空白试样测定, 以减少记忆效应。

5.4.2 其他组分的干扰

游离氯气和易挥发有机物 (主要为酸性卤化物)、硫化物、硝化物、水蒸汽等在 253.7 nm 处有吸收而产生干扰。在本方法中, 利用热解催化剂吸附去除这部分分解产物, 金汞齐有选择性地吸附汞蒸气, 从而去除干扰。

5.5 仪器和设备

- 5.5.1 测汞仪：固、液相自动测汞仪，含汞尾气吸收装置，具自动进样系统及计算机控制系统。
- 5.5.2 翻转式振荡器：振荡频率（ 30 ± 2 ）r/min。
- 5.5.3 分析天平：精度为 0.1 mg。
- 5.5.4 筛：非金属筛，0.15 mm（100 目）。
- 5.5.5 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品采集与保存

样品的采集和保存执行《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20) 和《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298)的规定。

5.6.2 试样制备

(1) 固体废物

按照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20)相关规定进行固体废物样品的制备。对于固态或干化的半固态样品，准确称取 10 g(m_1 ，精确至 0.01 g)样品，自然风干或冷冻干燥，再次称重(m_2 ，精确至 0.01 g)，研磨，全部过 100 目筛（6.4）备用。

(2) 固体废物浸出液

浸出液试样制备执行《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299) 或《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300)的规定。

注：样品及试样的保存期均执行 HJ/T 20、HJ/T 299 及 HJ/T 300 中相关规定：HJ/T 20 中样品保存 1 个月。HJ/T 299 及 HJ/T 300 中规定样品的最大保留时间：从野外采集到浸出为 28 日，从预处理到定量分析为 28 日。

(3) 以 3% 硝酸或浸提剂分别代替样品，按与试样制备相同的步骤进行空白试样的制备。

5.7 分析步骤

本标准按照 HJ 168-2010 的要求确定分析步骤，包括仪器调试与校准，测定，空白试验。

5.7.1 样品取样量

样品取样量一般根据仪器样品舟大小及样品含量确认，一类样品舟容量最大为 5.0 g 或 5.00 ml，一类样品舟容量通常为 300~500 mg 或 300~500 μ l，最佳取样量为其测定结果在校准曲线的范围内，尽可能落在校准曲线的中间点附近。

5.7.2 仪器参考测试条件

参照仪器说明书及 EPA Method 7473 方法，除分解温度不可调外（仪器说明书备注），催化温度、汞齐化温度均选择推荐值的中间值，仪器出厂推荐的测试条件见表 5-1。在分解温度及分解时间、催化温度、汞齐化加热温度及加热时间等不变条件下，进行了干燥

温度及干燥时间的试验。干燥时间选择的原则：干燥时间（s）=样品体积（ μl ） $\times 0.6$ 或干燥时间（s）=样品体积（ μl ） $\times 0.6 \times$ 水分（%），对于高含量有机样品，干燥时间一般为 30 s~90 s。分别试验了含 10 ng 标液及实际样品，测定结果见表 5-2。

样品分解温度、汞齐化加热为仪器固化，本方法参考测试条件见表 5-3。

表 5-1 测汞仪说明书推荐的参考测试条件

干燥温度 ($^{\circ}\text{C}$)	干燥时间 (s)	分解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	分解时间 (s)	催化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	汞齐化加热 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	汞齐化加热时 间 (s)
100~300	0~300	850	180	550~650	850~950	12

表 5-2 不同干燥温度测量结果

干燥温度($^{\circ}\text{C}$)	50	100	150	200	250	300	350
吸光值(10ng)	10.11	10.23	10.21	10.11	10.01	9.82	9.02
实际样品 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	26.43	25.12	25.94	26.23	26.33	26.44	26.06

注：样品量分别为 300 μl 、300 mg。

表 5-3 本方法参考测试条件

参数	参考条件	参数	参考条件
干燥温度 ($^{\circ}\text{C}$)	300	干燥时间 (s)	60
热解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	850	热解时间 (s)	180
齐化管加热温度 ($^{\circ}\text{C}$)	900	齐化管加热时间 (s)	12
载气流量 (ml/min)	100	检测波长 (nm)	253.7

5.7.3 校准曲线的建立

5.7.3.1 标准系列溶液的配制

用固定液（5.5）稀释汞标准使用液（5.7）配制标准系列溶液。低浓度标准系列溶液中汞含量：2.50 ng、3.75 ng、5.00 ng、6.25 ng、10.0 ng、15.0 ng、20.0 ng、25.0 ng、30.0 ng、40.0 ng；高浓度标准系列溶液中汞含量：50.0 ng、75.0 ng、100 ng、125 ng、200 ng、300 ng、400 ng、500 ng。

5.7.3.2 校准曲线的建立

分别量取 100 μl 标准系列溶液（5.7.3.1）于样品舟中，按照仪器参考条件依次进行标准系列溶液的测定，记录吸光度值。以各标准系列溶液的汞含量为横坐标，以其对应的吸光度值为纵坐标，分别建立低浓度和高浓度校准曲线。

5.7.4 测试

（1）根据仪器说明书设定系统参数，确定分析条件。

（2）仪器开机预热约 15 分钟，选择校准曲线（第一次分析时，进行校准曲线的绘制），进行样品及质控样分析。

(3) 称取 0.1 g (精确到 0.1 mg) 或量取 100 μl (精确到 1 μl) 试样于样品舟中, 在与建立校准曲线相同的仪器条件下, 测定试样的吸光值。由吸光值在校准曲线上查得汞含量。取样量可根据样品浓度适当调整, 推荐取样量为 0.1 g~0.3 g 和 100 μl ~300 μl 。

(4) 按照与试样测定的相同条件测定空白试样。

5.7.5 方法检出限

(1) 方法检出限的确定方法

按照HJ 168附录A中的规定, 按照样品分析的全部步骤, 重复 n (≥ 7) 次空白试验, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算次平行测定的标准偏差, 按公式计算方法检出限。方法检出限MDL计算公式如下:

$$MDL = t \times SD$$

其中: “ t ”表示研究值的 99%可信度和采用 $n-1$ 自由度的估计的标准偏差, 7 次重复测量时 $t=3.143$; “ SD ”表示重复测定 7 次的标准偏差。

(2) 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在水中加入适量的标准溶液配制空白加标样品, 进行 7 次平行测定, 实验室内方法检出限、测定下限见表 5-5。以固体称样量 300 mg 计, 检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定下限为 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。当测定固体废物浸出液, 样品浸出液体积为 1 L 左右时, 本方法最低检测限分别为 0.007 $\mu\text{g}/\text{L}$ (硫酸-硝酸法)、0.03 $\mu\text{g}/\text{L}$ (醋酸缓冲溶液法), 测定下限分别为 0.03 $\mu\text{g}/\text{L}$ (硫酸-硝酸法) 及 0.12 $\mu\text{g}/\text{L}$ (醋酸缓冲溶液法)。

表 5-5 实验室内检出限、测定下限

平行号		总量	硫酸-硝酸法 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	醋酸法 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
测定结果 (ng)	1	0.0292	0.0328	0.011
	2	0.0378	0.0313	0.022
	3	0.0295	0.0329	0.010
	4	0.0296	0.0267	0.029
	5	0.0297	0.0269	0.018
	6	0.0387	0.0302	0.010
	7	0.0294	0.0289	0.024
平均值 \bar{x}_i (ng)		0.032	0.030	0.018
标准偏差 S_i (ng)		0.004	0.002	0.008
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.2	0.007	0.03
测定下限($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.8	0.025	0.12

5.7.6 精密度与准确度

(1) 方法精密度

实验室内对空白加标样品分别测定 6 次，统计其相对标准偏差，结果见表 5-6。测定了 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品，其相对标准偏差分别为 2.2%、1.6%及 1.0%。

表 5-6 实验室内方法精密度测试数据

样品		1.00 $\mu\text{g/L}$	5.00 $\mu\text{g/L}$	10.00 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.01	4.95	9.98
	2	0.99	4.91	10.13
	3	0.96	5.02	9.91
	4	0.95	5.04	10.02
	5	0.99	4.94	9.78
	6	1.03	5.12	9.82
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.99	4.98	9.95
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.022	0.08	0.10
相对标准偏差 $RSD\%$		2.2	1.6	1.0

分析了固废实际样品，样品 1、2 测定样品总汞，样品 3~6 测定了浸出液中总汞，样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差见表 5-7。由结果可知，分析总量浓度为 1.14 $\mu\text{g/kg}$ ~1.54 $\mu\text{g/kg}$ 的样品，其方法精密度为 5.3%~8.7%；浓度为 0.06 $\mu\text{g/L}$ ~0.23 $\mu\text{g/L}$ （硫酸-硝酸法）的样品，其方法精密度为 5.1%~18.2%；浓度为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ~0.10 $\mu\text{g/L}$ （醋酸缓冲溶液法）的样品，其方法精密度为 11.5%~14.3%，能够满足相关方法的质控要求。

表 5-7 实际样品测定结果

平行号		总量		硫酸-硝酸法	
		样品 1 ($\mu\text{g/kg}$)	样品 2 ($\mu\text{g/kg}$)	样品 3 ($\mu\text{g/L}$)	样品 4 ($\mu\text{g/L}$)
测定结果	1	1.27	1.43	0.23	0.13
	2	1.02	1.63	0.24	0.12
	3	1.14	1.58	0.22	0.14
	4	1.05	1.46	0.24	0.13
	5	1.23	1.61	0.21	0.12
	6	1.10	1.54	0.23	0.13
平均值 \bar{x}_i		1.14	1.54	0.23	0.13
标准偏差 S_i		0.10	0.08	0.01	0.01
相对标准偏差 $RSD\%$		8.7	5.3	5.1	5.9
平行号		硫酸-硝酸法		醋酸缓冲溶液法	
		样品 5 ($\mu\text{g/L}$)	样品 5-1 ($\mu\text{g/L}$)	样品 6 ($\mu\text{g/L}$)	样品 6-1 ($\mu\text{g/L}$)

测定结果	1	0.06	0.07	0.08	0.09
	2	0.07	0.08	0.09	0.10
	3	0.06	0.06	0.10	0.11
	4	0.05	0.05	0.07	0.10
	5	0.07	0.06	0.07	0.12
	6	0.06	0.08	0.08	0.09
平均值 \bar{x}_i		0.06	0.07	0.08	0.10
标准偏差 S_i		0.01	0.01	0.01	0.01
相对标准偏差 $RSD\%$		12.2	18.2	14.3	11.5

(2) 方法准确度

固废有证参考物质有铬渣 (ISS-1) 及锌渣 (ISS-2), 但均未提供汞的有证参考值, 实验室内准确度试验增加了土壤有证标准物质替代。测定了有证标准土壤样品, 其结果见表 5-8。分析了汞含量为 18.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~118 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品, 其相对误差为 1.7%~11.1%。

表 5-8 土壤标准有证物质准确度分析结果

平行号		ESS-1	ESS-3	GSS-15	ISS-1	ISS-2
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	17.9	120	94.9	3.17	95.1
	2	16.7	116	97.2	2.31	96.6
	3	18.8	123	96.5	2.65	93.6
	4	17.4	121	92.3	2.77	91.7
	5	18.3	113	95.0	3.09	91.0
	6	18.0	115	95.9	2.73	92.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		18.0	118	95.3	2.79	93.4
标准物质浓度 (含量) μ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		16 \pm 3 ^A	112 \pm 12 ^A	0.094 \pm 0.004 ^B	2.77 ^C	92.69 ^C
相对误差 $RE_i\%$		11.1	5.4	1.7	0.72	0.79

注: A: ESS-1、ESS-3 的定值方法为原子荧光法 (AF) 和冷原子吸收(AAC), 前处理方法未说明。

B: GSS-15 测定方法为原子荧光法, 前处理方法未说明。

C: 为方法编制组与验证单位测定数据平均值。

对固体废物浸出前与后分别进行加标, 结果见表 5-9、表 5-10。由结果可知, 加标后浸提回收率低于浸提液加标回收率。

表 5-9 实际样品浸出液加标测定结果

样品编号	硫酸-硝酸法				
	样品测定值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标后浸提 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	浸提液加标 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标后浸提 回收率 (%)	浸提液加标 回收率 (%)

1	0.625	1.19	1.54	56.5	91.5
2	0.532	1.21	1.49	67.8	95.8
3	1.202	2.29	2.96	54.4	87.9

注：1、2号加标量 1.00 μg/L，3号加标量 2.00 μg/L。

表 5-10 实际样品浸出液加标测定结果

样品编号	醋酸缓冲溶液法				
	样品测定值 (μg/L)	加标后浸提 (μg/L)	浸提液加标 (μg/L)	加标后浸提 回收率 (%)	浸提液加标 回收率 (%)
1	0.014	0.552	0.855	53.8	84.1
2	0.183	0.826	1.57	64.3	94.5
3	0.646	1.17	1.66	52.4	101.4

注：加标量 1.00 μg/L。

对实际样品（飞灰、污泥等）使用不同浸提方式提取后，使用本法与原子荧光法进行测定，见表 5-11，结果符合相关质控规范要求。

表 5-11 本法与原子荧光法比较

序号	本法 (μg/L)	原子荧光法 (μg/L)	
硫酸硝酸法	1	0.162	0.150
	2	0.158	0.167
	3	3.52	3.69
	4	0.355	0.366
	5	0.423	0.438
醋酸缓冲溶液法	1	0.249	0.261
	2	0.016	0.022
	3	0.059	0.048
	4	1.66	1.72

根据审查会专家建议，采用《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)标准中规定的检测方法《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 17136-1997)测定了固体废物有证参考物质及土壤标准有证物质汞。称取 0.6 g~0.8 g GSS-28 及 NIST 7282 固废样品，硫酸-硝酸-高锰酸钾消解，50 ml 定容，取 200 μl 试样上机测定，结果见表 5-12。由结果可知，两方法无显著性差异。

表 5-12 酸解样品测定与固体样品直接测定比较

样品号	酸消解液测定值 (mg/kg)	固体样品测定值 (mg/kg)	有证参考值 (mg/kg)
GSS-28	0.149 ^A	0.134	0.143±0.013 ^B
	0.131 ^A		
NIST 7282	1.08 ^A	1.13	1.10±0.19
	1.12 ^A		

注：A：每份样品均做消解平行。

B：GSS-28 定值说明中为王水分解，原子荧光法测定。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

(1) 固态或可干化半固态固体废物

固体废物中总汞的含量 ω ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 按公式 (1) 计算：

$$\omega = \frac{m}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (1)$$

式中： ω ——固体废物中总汞的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m ——由校准曲线所得试样中汞的含量， ng ；

m_1 ——固体废物样品的称样量， g ；

m_2 ——风干或冷冻干燥后固体废物样品的重量， g ；

m_3 ——称取的固体废物试样量， mg 。

(2) 液态或无需干化的半固态固体废物

固体废物中总汞的含量 ω ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 按公式 (2) 计算：

$$\omega = \frac{m}{m_3} \quad (2)$$

式中： ω ——固体废物中总汞的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m ——由校准曲线所得试样中总汞的含量， ng ；

m_3 ——称取的试样量， mg 。

(3) 固体废物浸出液

固体废物浸出液中总汞的浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{L}$) 按公式 (3) 计算：

$$\rho = \frac{m - m_0}{V} \quad (3)$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中总汞的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

m ——由校准曲线所得试样中总汞的含量， ng ；

m_0 ——空白浸出液中总汞的含量， ng ；

V ——量取固体废物浸出液的试样体积, ml。

5.8.2 结果表示

测定结果小于 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 结果保留小数点后两位; 当测定结果大于等于 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 结果保留三位有效数字。

5.9 质量控制与质量保证

5.9.1 空白

每批样品须至少测定 2 个实验室空白, 3%硝酸(总量测定)或浸出液空白, 空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因, 重新分析直至合格之后才能测定样品。

5.9.2 校准

校准曲线一般三个月做一次, 在此时间内每次分析样品前, 应用校准曲线的一个高浓度和一个低浓度的校准溶液进行校准曲线核查, 相对偏差应小于 5%, 或分析国家有证标准物质, 其测定结果应在标准偏差范围内, 否则应重新建立校准曲线。

5.9.3 精密度控制

每分析一批样品, 必须分析 20% 的室内平行双样, 样品少于 5 个时, 平行样不少于 1 个。分析总汞时, 当样品含量 $< 0.1 \text{ mg}/\text{kg}$ 时, 最大允许相对偏差应小于 $\pm 30\%$; 当样品含量为 $\geq 0.1 \text{ mg}/\text{kg}$ 时, 最大允许相对偏差应小于 $\pm 20\%$ 。分析浸出液含量时, 平行双样的偏差小于 $\pm 20\%$ 。

5.9.4 准确度控制

必要时, 每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样, 有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内, 实验室自行配制的质控样测试结果应控制在 90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

5.10 注意事项

5.10.1 当更换氧气后, 需重新建立校正曲线。

5.10.2 每次分析样品前, 需检查样品舟的空白值。将空样品舟或加 3%硝酸溶液 300~500 μl 按样品分析程序进行分析, 测定量应低于 0.05 ng, 否则应对样品舟进行除残处理。

5.10.3 测汞仪检测系统一般配置两个光程吸收池的测量量程, 分别对应低浓度和高浓度两个标准系列, 由于两个量程的切换处测量误差相对较大, 因而在进样时要注意取样量, 保证分析试样测量浓度落在两条校准曲线范围内, 如分析试样测量浓度在两条校正曲线交界处, 应重新取样分析。

5.10.4 仪器检测排放的汞废气用 10% 的碱性硫化钠溶液吸收, 吸收液须及时更换。

5.10.5 在汞污染的环境下测定样品, 背景信号显著增高。为了减少环境因素的干扰, 要求实验环境的洁净。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的实验室有镇江市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站、国土资源部华东矿产资源监督检测中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心和江苏省疾病预防控制中心。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。具体验证实验室和人员基本情况见附一。

6.1.2 方法验证方案

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1) 方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，重复 n (≥ 7)次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算次平行测定的标准偏差。按照公式计算方法检出限。

方法检出限MDL计算公式如下：

$$MDL = t \times SD$$

其中：“ t ”表示研究值的99%可信度和采用 $n-1$ 自由度的估计的标准偏差，7次重复测量时 $t=3.143$ ；“ SD ”表示重复测定7次的标准偏差。

(2) 精密度的验证：各验证实验室采用1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液或(固废)有证标准物质(未提供汞标准参考值)平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 准确度的验证：目前固废有证标准物质有铬渣(ISS-1)及锌渣(ISS-2)，但两个标准物质均无汞参考值，故准确度试验评估以测定平均值计算。各验证实验室使用两种国家有证标准物质进行6次平行测定，计算相对误差和相对误差最终值。

6.2 方法验证过程

按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按HJ 168的要求完成方法验证报告。

6.3 方法验证结论

六家实验室验证结果表明，方法检出限分别为0.2 $\mu\text{g/kg}$ (汞总量)、0.01 $\mu\text{g/L}$ (硫酸-硝酸法)及0.03 $\mu\text{g/L}$ (醋酸缓冲溶液法)，测定下限分别为0.8 $\mu\text{g/kg}$ (汞总量)、0.04 $\mu\text{g/L}$ (硫酸-硝酸法)及0.12 $\mu\text{g/L}$ (醋酸缓冲溶液法)。

六家实验室对汞质量浓度为1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为0.50%~4.9%；实验室间相对标准偏差为0.56%~2.6%；重复性限为0.08 $\mu\text{g/L}$ ~0.70 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：0.09 $\mu\text{g/L}$ ~0.95 $\mu\text{g/L}$ 。六家实验室对汞质量分数为608 $\mu\text{g/kg}$ 、284 $\mu\text{g/kg}$ 的固废样品、浸出液质量浓度为0.089 $\mu\text{g/L}$ (硫酸-硝酸法)、0.076 $\mu\text{g/L}$ (醋酸缓冲溶液法)样品进行了分析，实验室内相对标准偏差分别为1.5%~7.7%、5.9%~13%、14%~19%；实验室间相对标准偏差为1.9%~4.2%、16%、4.6%；重复性限为29 $\mu\text{g/kg}$ ~61 $\mu\text{g/kg}$ 、0.029 $\mu\text{g/L}$ 、0.032 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：30 $\mu\text{g/kg}$ ~90 $\mu\text{g/kg}$ 、0.053 $\mu\text{g/L}$ 、0.032 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室分析了不同质量分数（浓度）的有证标准物质。质量分数为2.77 μg/kg、92.6 μg/kg、(0.095±0.004) mg/kg有证标准物质的相对误差为-23%~29%，相对误差最终值分别为(-0.14±45)%、(-0.2±2.2)%、(0.9±2.0)%。对质量浓度为0.114 μg/L（硫酸-硝酸法）、0.076 μg/L（醋酸缓冲溶液法）浸出液相对误差分别为-11%~19%、-10%~7.5%，最终值分别为(0.3±28)%、(-0.2±13)%。

方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。本方法具体的《方法验证报告》，见附一。

7 标准征求意见稿技术审查会情况

2018年1月19日，在北京召开了标准征求意见稿技术审查会，会上各位专家针对标准征求意见稿进行讨论，提出了修改建议，编制组按照专家意见对标准文本及其编制说明进行了修改，见表7-1。

表7-1 国家环境保护标准预审会专家意见处理表

序号	意见和建议	处理意见与理由
1	标准名称改为“固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子吸收分光光度法”；	采纳。见文本及编制说明相关部分。
2	校准曲线改为工作曲线；	未采纳。实际分析时，配制标准系列（标准溶液）上机分析，分析过程类似原子吸收等试样雾化等过程，另已发标准也是校准曲线，故本标准维持校准曲线描述。
3	汞废气吸收改为用 10%硫化钠溶液；	采纳。见文本 13.4。
4	在编制说明中补充用酸消解和本方法测试同一样品的结果对比；	采纳。见编制说明 5.7.2（2）。
5	根据 HJ168 和 HJ565 的要求对标准进行编辑性修改。	采纳。

8 参考文献

- [1] GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
- [2] GB/T 17136-1997 土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- [3] GB 16889-2008 生活垃圾填埋场污染控制标准
- [4] GB 18598-2001 危险废物填埋污染控制标准
- [5] GB 8127-87 城镇垃圾农用控制标准
- [6] GB 4284-84 农用污泥中污染物控制标准
- [7] GB/T 15555.1-1995 固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- [8] HJ/T 20-1998 工业固体废物采样制样技术规范
- [9] 李国刚编著. 固体废物试验与监测分析方法. 北京: 化学工业出版社, 2003

- [10] HJ/T 298-2004危险废物鉴别技术规范
- [11] EPA Method 7470A Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique)
- [12] EPA Method 7471B Mercury in solid or semisolid waste(manual cold – vapor technique)
- [13] EPA Method 7472 Mercury in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry(avs) VOLTAMMETRY (ASV) 1996
- [14] EPA Method 7473 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry
- [15] EPA Method 7474 Mercury in sediment and tissue samples by atomic fluorescence spectrometry
- [16] EPA Method 3200 Mercury species fractionation and quantification by microwave assisted extraction,and/or solid phase extraction
- [17] EPA Method 1630, Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation,Purge and Trap, and CVAFS
- [18] BS EN 13370-2003 Characterization of waste - Analysis of eluates - Determination of Ammonium, AOX, conductivity, Hg, phenol index, TOC, easily liberatable CN-, F-
- [19] 台湾 NIEA M318.0C 固体与液体样品中总汞检测方法-热分解汞齐原子吸收光谱法
- [20] CJ 3025-93 城市污水处理厂污染物排放标准
- [21] CJ/T 221-2005 城市污水处理厂污泥检验方法
- [22] HJ/T 299-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
- [23] HJ/T 300-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法
- [24] 陈朝方,罗玉玮,范稚莉.高温氧分解-汞齐法快速测定水产品中的总汞含量.中国卫生检验杂志,2005,15(1):53-54
- [25] 耿勇超,王建滨,付艳慧.微波消解-原子荧光光度法测定土壤中的汞.江苏环境科技,2008,21(A01) 58-59
- [26] 张美如,谢建茂,许同建等.土壤中汞的检测-氢化物发生原子荧光法.安徽农学通报,2006,12(11) 78-79
- [27] 李仲根,冯新斌,何天容等.王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞.矿物岩石地球化学通报,2005,24(2) 140-143
- [28] 黄卓尔,余斌.王水消化冷原子吸收法测定煤和土壤底质中汞.广州环境科学,2004,19(1) 23-24
- [29] 杨增,籍静钰,谈旭吟等.复合式吸收器采样还原一体化冷原子吸收法测定大气中的汞[J]. 中国环境监测,2000,16(2): 23-25
- [30] HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [31] 李国刚,池靖,夏新等编著.环境监测质量管理工作指南.北京:中国环境科学出版社
- [32] 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

附件一

方法验证报告

方法名称：固体废物 汞的测定 催化热解-原子吸收法

项目承担单位：江苏省环境监测中心

项目负责人及职称：陈素兰(研究员级高工)

验证单位：镇江市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站、国土资源部华东矿产资源监督检测中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、江苏省疾病预防控制中心和江苏省环境监测中心

通讯地址：南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575234

报告编写人及职称：陈素兰(研究员级高工)

报告日期：2010 年 10 月 22 日

1 原始测试数据

1.1 验证实验室基本情况

本次验证的六家有资质实验室的具体情况见附表 1 和附表 2。

附表 1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
镇江市环境监测中心站	耿勇超	男	31	工程师	环境工程	2002 年 7 月
	朱君	女	25	助理工程师	环境工程	2009 年 2 月
	黄晶	女	31	工程师	环境工程	2008 年 6 月
连云港市环境监测中心站	王冬进	男	34	主任	环境工程	1997 年 8 月
	曹雷	男	43	副主任	环境工程	1989 年 8 月
	李丽	女	27	高级工程师	环境工程	2005 年 12 月
中国地质调查局南京地调中心(南京地质矿产研究所)	庞丽琴	女	45	高级工程师	岩矿测试	1988 年
	郑荣华	男	46	高级工程师	岩矿测试	1987 年
国土资源部南京矿产资源监督检测中心	周泳德	男	48	高工	岩矿分析	1984 年
	陈志兵	男	46	高工	分析测试	1983 年
江苏省疾病预防控制中心	王媛	女	37	副主任技师	卫生检验	20 年
	姜新	男	35	副主任技师	卫生检验	11 年
江苏省环境监测中心	陈素兰	女	46	研究员级高工	岩矿测试	1985 年 7 月
	孙金丽	女	47	高级工程师	化工分析	1987 年 7 月
	蔡熹	男	28	工程师	环境科学	2006 年 7 月

附表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
镇江市环境监测中心站	测汞仪	MA-2	7201377	正常
连云港市环境监测中心站	DMA-80 直接测汞仪	DMA-80	7080429	正常
中国地质调查局南京地调中心(南京地质矿产研究所)	DMA-80 直接测汞仪	DMA-80	NDY14	正常

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
国土资源部南京矿产资源监督检测中心	DMA-80 直接测汞仪	DMA-80	02110091	正常
江苏省疾病预防控制中心	DMA-80 直接测汞仪	DMA-80	03-430	正常
江苏省环境监测中心	DMA-80 测汞仪	DMA-80	03010102065 02110091	正常

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家有资质实验室对固废中的汞进行检出限测试，方法检出限、测定下限原始数据见附表3~附表5。

附表3 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（汞总量）

测试日期：2010.3-2010.10

实验室 编号	测定值 (ng)							\bar{x} (ng)	S_i (ng)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.0306	0.0312	0.0308	0.0307	0.0311	0.0309	0.0308	0.030	0.007	0.08	0.3
2	0.0305	0.0309	0.0316	0.0313	0.0313	0.0309	0.0324	0.031	0.019	0.2	0.8
3	0.0348	0.0317	0.0362	0.0274	0.0253	0.0309	0.0291	0.031	0.012	0.2	0.5
4	0.0299	0.0275	0.0353	0.036	0.0316	0.0251	0.0287	0.031	0.013	0.2	0.6
5	0.0312	0.0320	0.0339	0.0291	0.0341	0.0369	0.0323	0.033	0.008	0.09	0.4
6	0.0292	0.0378	0.0295	0.0296	0.0297	0.0387	0.0294	0.032	0.013	0.2	0.6

注：按固体样品称样量 300mg 计。 t 值为 3.143。

附表4 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（硫酸-硝酸法）

测试日期：2010.3-2010.10

实验室 编号	测定值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)							\bar{x} ($\mu\text{g}/\text{L}$)	S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下 限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.0061	0.012	0.008	0.0073	0.0112	0.0091	0.0084	0.009	0.002	0.005	0.02
2	0.1049	0.1087	0.1162	0.1134	0.1128	0.1092	0.1158	0.112	0.003	0.01	0.043
3	0.0218	0.0231	0.0256	0.0277	0.0245	0.0209	0.0197	0.023	0.002	0.007	0.028
4	0.0265	0.0242	0.0312	0.0327	0.0285	0.0226	0.0253	0.027	0.003	0.01	0.038
5	0.0287	0.0296	0.0336	0.0320	0.0287	0.0334	0.0303	0.031	0.002	0.006	0.023
6	0.0328	0.0313	0.0329	0.0267	0.0269	0.0302	0.0289	0.030	0.002	0.007	0.025

注： t 值为 3.143。

附表5 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（醋酸缓冲溶液法）

测试日期：2015.1-2015.4.

实验室 编号	测定值 (μg/L)							\bar{x}	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
1	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.014	0.005	0.02	0.067
2	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.014	0.005	0.02	0.067
3	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.013	0.005	0.02	0.061
4	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.016	0.008	0.03	0.099
5	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.017	0.008	0.03	0.095
6	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.017	0.008	0.03	0.095

注：t值为3.143。

1.3 方法精密度测试数据

6家有资质实验室对三种不同浓度的汞样品（1.00μg/L、5.00μg/L、10.00μg/L，一家为2.00μg/L、10.00μg/L、18.00μg/L）以及实际样品进行了测定，方法精密度测试数据见附表6~附表9。

附表6 验证实验室方法精密度测试数据（0.1C）

单位：μg/L

测试日期：2010.3-2010.10

实验 编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	1.83	1.86	2.07	1.86	1.88	1.82	1.89	0.092	4.9
2	1.02	1.08	1.03	1.04	1.03	0.988	1.03	0.030	2.9
3	0.980	1.05	0.97	1.02	1.01	0.990	1.00	0.029	2.9
4	1.00	0.983	1.01	1.04	1.02	0.974	1.00	0.024	2.4
5	1.03	1.05	0.970	1.04	0.960	1.04	1.02	0.039	3.9
6	1.01	0.99	0.96	0.95	0.99	1.03	0.99	0.022	2.2

附表7 验证实验室方法精密度测试数据（0.5C）

单位：μg/L

测试日期：2010.3-2010.10

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	9.72	9.82	9.62	9.74	10.06	9.88	9.81	0.153	1.6
2	4.99	5.00	5.01	5.10	5.03	5.15	5.05	0.064	1.3

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
3	5.02	4.93	4.97	5.07	5.01	5.05	5.01	0.052	1.0
4	4.96	5.03	5.01	4.93	4.95	5.06	4.99	0.051	1.0
5	4.96	4.92	5.05	5.01	4.93	5.08	4.99	0.066	1.3
6	4.95	4.91	5.02	5.04	4.94	5.12	4.98	0.08	1.6

附表8 验证实验室方法精密度测试数据 (0.9C)

单位: $\mu\text{g/L}$

测试日期: 2010.3-2010.10

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	19.63	19.21	19.78	18.65	19.2	20.17	19.44	0.533	2.7
2	9.99	9.88	9.01	9.11	9.10	9.21	9.38	0.433	4.6
3	10.05	9.74	9.98	10.12	9.51	10.03	9.91	0.233	2.4
4	9.93	10.05	10.02	9.98	9.96	10.07	10.00	0.054	0.50
5	9.82	9.93	10.01	9.85	9.57	9.37	9.76	0.241	2.5
6	9.98	10.13	9.91	10.02	9.78	9.82	9.95	0.1	1.0

附表9 验证实验室实际样品精密度试验

实验编号		测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
1	A	0.601	0.560	0.603	0.556	0.579	0.558	0.576	0.022	3.8
	B	0.292	0.284	0.295	0.285	0.285	0.282	0.287	0.005	1.8
	C	0.013	0.016	0.015	0.017	0.012	0.014	0.015	0.002	12.9
	D	0.090	0.072	0.069	0.061	0.092	0.101	0.081	0.016	19.4
2	A	642	649	654	654	647	628	646	9.77	1.5
	B	285	291	281	286	291	297	289	5.65	2.0
	C	0.123	0.131	0.126	0.151	0.132	0.148	0.135	0.012	8.6
	D	0.082	0.089	0.058	0.079	0.072	0.061	0.074	0.012	16.5
3	A	575	603	670	705	598	614	627	49.7	7.9
	B	278	308	253	254	276	291	277	21.4	7.7
	C	0.110	0.106	0.092	0.096	0.120	0.089	0.102	0.012	11.7
	D	0.081	0.094	0.077	0.074	0.071	0.062	0.077	0.011	14.0
4	A	560	551	610	602	570	605	583	25.96	4.5
	B	276	287	292	293	276	282	284	7.61	2.7
	C	0.121	0.096	0.106	0.111	0.095	0.099	0.10	0.010	9.6

实验 编号		测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
	D	0.082	0.064	0.059	0.071	0.061	0.081	0.070	0.010	14.4
5	A	598	658	598	601	639	614	618	24.9	4.0
	B	285	277	277	266	281	293	280	9.06	3.2
	C	0.092	0.114	0.121	0.089	0.093	0.099	0.10	0.013	13.0
	D	0.082	0.073	0.096	0.058	0.066	0.084	0.077	0.014	17.8
6	A	601	593	623	652	601	621	615	21.6	3.5
	B	291	310	289	277	283	270	287	13.9	4.8
	C	0.133	0.117	0.137	0.126	0.123	0.134	0.128	0.008	5.9
	D	0.084	0.089	0.099	0.072	0.067	0.078	0.082	0.012	14.3

注：A、B-总量，C-硫酸硝酸法，D-醋酸缓冲溶液法。

1.4 方法准确度测试数据

6家有资质实验室对2个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测试数据见附表10。由于目前固废有证参考物质仅有铬渣（ISS-1）及锌渣（ISS-2），但均未有汞的标准参考数据，采用所有验证单位数据平均值统计计算相对误差。

附表10 有证标准物质测试数据

测试日期：2010.3-2010.10

实验室 编号	测定值						\bar{x}_i	$RE_i\%$	有证标准物质测定 平均值
	1	2	3	4	5	6			
1	0.009	0.008	0.008	0.008	0.010	0.010	0.009	/	ISS-1 2.76 μg/kg (2-6号 实验室平均结果)
2	3.38	2.98	3.12	3.05	3.22	3.22	3.16	14.1	
3	2.42	1.84	2.29	2.37	2.11	1.96	2.17	-21.7	
4	3.29	2.22	2.18	1.85	1.71	1.58	2.14	-22.7	
5	3.29	5.02	3.94	3.5	3.12	2.53	3.57	28.9	
6	3.17	2.31	2.65	2.77	3.09	2.73	2.79	0.72	
1	0.092	0.094	0.095	0.092	0.090	0.092	0.093	0.33	ISS-2 92.7 μg/kg (1-6号 实验室平均结果)
2	92.8	95.3	90.8	92.0	91.1	92.6	92.4	-0.31	
3	90.86	91.61	92.34	91.12	91.35	90.58	91.31	-1.5	
4	95.36	105.3	91.93	90.12	90.39	91.62	94.12	1.5	
5	92.67	93.33	91.11	90.79	91.63	91.66	91.87	-0.88	
6	95.1	96.6	93.6	91.7	91.0	92.6	93.4	0.79	
1	0.096	0.097	0.099	0.095	0.095	0.096	0.096	1.3	GSS-15 (0.095±0.004)
2	0.094	0.092	0.096	0.097	0.094	0.093	0.094	-0.7	

3	0.097	0.095	0.099	0.096	0.096	0.096	0.097	1.6	mg/kg
4	0.095	0.096	0.098	0.094	0.096	0.097	0.096	1.2	
5	0.085	0.101	0.092	0.103	0.092	0.094	0.094	-0.70	
6	0.097	0.098	0.099	0.097	0.097	0.097	0.097	2.5	

注: 1 号实验室分析 ISS-1、ISS-2 标准物质结果单位为 mg/kg, 其它实验室分析标准物质结果单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限

六家验证单位进行了检出限的验证工作, 按照验证方案, 平行测定七次, 计算出方法检出限及测定下限, 数据汇总见附表 11。六家单位验证所获得的方法检出限分别为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ (汞总量)、 $0.01 \mu\text{g}/\text{L}$ (硫酸-硝酸法)及 $0.03 \mu\text{g}/\text{L}$ (醋酸缓冲溶液法), 测定下限分别为 $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ (汞总量)、 $0.043 \mu\text{g}/\text{L}$ (硫酸-硝酸法)及 $0.099 \mu\text{g}/\text{L}$ (醋酸缓冲溶液法)。标准编制组及验证单位的方法检出限均低于 GB 5085.3-2007 中等离子发射光谱质谱的检出限(选择性离子监控模式, 总可回收测定直接分析水样 $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$), 同时远低于浸出液中危害成分浓度限值 ($0.1 \text{mg}/\text{L}$) 能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

附表 11 方法检出限、测定下限汇总表

实验 室号	汞总量		硫酸-硝酸法		醋酸缓冲溶液法	
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	0.08	0.3	0.005	0.02	0.02	0.067
2	0.2	0.8	0.01	0.043	0.02	0.067
3	0.2	0.5	0.007	0.028	0.02	0.061
4	0.2	0.6	0.01	0.038	0.03	0.099
5	0.09	0.4	0.006	0.023	0.03	0.095
6	0.2	0.6	0.007	0.025	0.03	0.095
MDL	0.2	0.8	0.01	0.043	0.03	0.099

2.2 方法精密度

六家实验室进行了方法精密度的验证工作。取三种不同浓度 ($1.00 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $5.00 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $10.00 \mu\text{g}/\text{L}$) 的样品, 按照方法样品分析步骤进行分析。数据汇总见附表 12。结果表明: 方法具有较好的重复性和再现性, 实验室间重复性限为: $0.08 \mu\text{g}/\text{L} \sim 0.70 \mu\text{g}/\text{L}$; 再现性限为: $0.09 \mu\text{g}/\text{L} \sim 0.95 \mu\text{g}/\text{L}$, 实验室内及实验室间精密度能满足相关要求。

附表 12 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.1C)			浓度 2 (0.5C)			浓度 3 (0.9C)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	1.89	0.092	4.9	9.81	0.153	1.6	19.44	0.533	2.7
2	1.03	0.030	2.9	5.05	0.064	1.3	9.38	0.433	4.6
3	1.00	0.029	2.9	5.01	0.052	1.0	9.91	0.233	2.4
4	1.00	0.024	2.4	4.99	0.051	1.0	10.00	0.054	0.50
5	1.02	0.039	3.9	4.99	0.066	1.3	9.76	0.241	2.5
6	0.99	0.022	2.2	4.98	0.080	1.6	9.95	0.103	1.0
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	1.01			5.00			9.80		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.02			0.03			0.25		
RSD (%)	1.6			0.56			2.6		
重复性 r ($\mu\text{g/L}$)	0.08			0.18			0.70		
再现性 R ($\mu\text{g/L}$)	0.09			0.18			0.95		

注:因有一家精密度试验浓度与其他验证单位不同,故未参加计算。

六家验证单位分析了实际样品,分别分析样品总量、硫酸-硝酸法浸提液中汞及醋酸缓冲溶液法浸提液中汞,数据结果汇总见附表 13。结果表明:方法具有较好的重复性和再现性,实验室间重复性限分别为:29.3 $\mu\text{g/kg}$ ~61.3 $\mu\text{g/kg}$ (总量)、0.03 $\mu\text{g/L}$ (硫酸-硝酸法)及 0.03 $\mu\text{g/L}$ (醋酸缓冲溶液法);再现性限分别为:30.1 $\mu\text{g/kg}$ ~90.4 $\mu\text{g/kg}$ (总量)、0.1 $\mu\text{g/L}$ (硫酸-硝酸法)及 0.03 $\mu\text{g/L}$ (醋酸缓冲溶液法),实验室内及实验室间精密度能满足相关要求。

附表 13 实际样品精密度测试数据汇总表

实验室号	汞总量			汞总量		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	576	21.6	3.8	287	5.12	1.8
2	646	9.77	1.5	289	5.65	2.0
3	611	31.8	5.2	277	21.4	7.7
4	583	26.0	4.4	284	7.61	2.7
5	618	24.9	4.0	280	9.06	3.2
6	615	21.6	3.5	287	13.9	4.8
\bar{x} ($\mu\text{g/kg}$)	608			284		
S' ($\mu\text{g/kg}$)	25.4			5.30		
RSD (%)	4.2			1.9		
重复性 r ($\mu\text{g/kg}$)	61.3			29.3		
再现性 R ($\mu\text{g/kg}$)	90.4			30.1		

实验室号	硫酸-硝酸法			醋酸缓冲溶液法		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.015	0.002	12.9	0.08	0.015	19.4
2	0.135	0.012	8.6	0.073	0.012	16.5
3	0.102	0.012	11.6	0.075	0.010	14.0
4	0.105	0.010	9.6	0.068	0.010	14.4
5	0.101	0.013	13.0	0.077	0.014	17.8
6	0.128	0.008	5.9	0.082	0.012	14.3
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.114			0.076		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.018			0.0035		
RSD (%)	16.1			4.6		
重复性 r ($\mu\text{g/L}$)	0.029			0.032		
再现性 R ($\mu\text{g/L}$)	0.053			0.032		

2.3 方法准确度

六家有资质实验室测定了固废铬渣(ISS-1)及锌渣(ISS-2)等2个不同浓度水平的有证参考物质, 1个土壤有证参物质, 测试数据汇总见附表14。由于铬渣及锌渣均无有证参考值, 故统计时以测定平均值计算相对误差。有证标准物质的相对误差分别为-22.7%~28.9%、-1.4%~1.6%、-0.7%~2.6%; 对国家有证参考物质分析的相对误差最终值分别为(-0.1±45.0)%。

实际样品浸出液结果见附表15, 取平均值计算相对误差, 硫酸-硝酸法的相对误差最终值为(0.3±28.2)%, 醋酸缓冲溶液法的相对误差最终值为(-0.2±12.6)%。

附表 14 标准物质测试数据汇总表

实验室 编号	ISS-1		ISS-2		GSS-15	
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	RE_i	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	RE_i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	RE_i (%)
1	0.009	/	92.5	-0.12	0.096	1.40
2	3.16	14.1	92.4	-0.19	0.094	-0.70
3	2.17	-21.7	91.3	-1.40	0.097	1.58
4	2.14	-22.7	94.1	1.63	0.096	1.05
5	3.57	28.9	91.9	-0.80	0.095	-0.53
6	2.79	0.72	93.4	0.88	0.098	2.63
\overline{RE}	-0.1		-0.2		0.9	
$S_{\overline{RE}}$	22.5		1.1		1.0	

附表 15 浸出液标准误差测试数据汇总表

实验室编号	硫酸-硝酸法		醋酸缓冲溶液法	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
1	0.015	/	0.080	5.3
2	0.135	18.6	0.073	-3.5
3	0.102	-10.4	0.075	-1.3
4	0.105	-8.2	0.068	-10.1
5	0.101	-11.1	0.077	0.9
6	0.128	12.6	0.082	7.5
\overline{RE}	0.3		-0.2	
S_{RE}	14.1		6.3	

3 方法验证结论

六家实验室验证结果表明，方法检出限分别为0.2 μg/kg(汞总量)、0.01 μg/L（硫酸-硝酸法）及0.03 μg/L（醋酸缓冲溶液法），测定下限分别为0.8 μg/kg(汞总量)、0.04 μg/L（硫酸-硝酸法）及0.12 μg/L（醋酸缓冲溶液法）。

六家实验室对汞质量浓度为1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.00 μg/L的统一标准样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为2.2%~4.9%、1.0%~1.6%、0.50%~4.6%；实验室间相对标准偏差为1.6%、0.56%、2.6%；重复性限为0.08 μg/L、0.18 μg/L、0.70 μg/L；再现性限为：0.09 μg/L、0.18 μg/L、0.95 μg/L。六家实验室对汞质量分数为608 μg/kg、284 μg/kg的固废样品、浸出液质量浓度为0.089 μg/L（硫酸-硝酸法）、0.076 μg/L（醋酸缓冲溶液法）样品进行了分析，实验室内相对标准偏差分别为1.5%~5.2%、1.8%~7.7%、5.9%~13%、14%~19%；实验室间相对标准偏差为4.2%、1.9%、16%、4.6%；重复性限为61 μg/kg、29 μg/kg、0.029 μg/L、0.032 μg/L；再现性限为：90 μg/kg、30 μg/kg、0.053 μg/L、0.032 μg/L。方法具有较好的重复性和再现性。

六家实验室分析了不同质量分数（浓度）的有证标准物质。质量分数为2.77 μg/kg、92.6 μg/kg、(0.095±0.004) mg/kg有证标准物质的相对误差分别为-23%~29%、-1.4%~1.6%、-0.7%~2.6%，相对误差最终值分别为(-0.14±45)%、(-0.2±2.2)%、(0.9±2.0)%。对质量浓度为0.114 μg/L（硫酸-硝酸法）、0.076 μg/L（醋酸缓冲溶液法）浸出液相对误差分别为-11%~19%、-10%~7.5%，最终值分别为(0.3±28)%、(-0.2±13)%。结果表明该方法能够满足相关环境保护标准中固体废物中汞分析测试的需求。

附件二

专家函审意见和建议处理表

序号	函审意见和建议	处理意见与理由
专家1	1. 标准文本 1) 仪器和设备：补充测汞仪原理图； 2) 样品采集与制备：固废中的危废采集时除依据《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20)外，还依据《危险废物鉴别技术规范》(HJT298)中的相关要求，建议补充； 3) 分析步骤：对于测试的叙述要尽可能的详细； 4) 结果与计算：分别补充固废和浸出液的计算公式； 5) 质量保证与质量控制：需进一步完善准确度控制指标； 6) 精密度与准确度：固废和固废浸出液应分别列出，内容应符合HJ168 要求； 7) 其余修改意见详见文本修改页； 8) 按照 HJ 168-2010 的要求对文本进行编辑性修改。	部分采纳。
	2. 编制说明：方法研究报告部分过于简单，建议补充一些支持标准文本的证明或实验性依据。	采纳。
	3. 验证报告 1) 方法验证中每一家验证单位的验证结果应分别给出； 2) 原始测试数据1.3方法精密度测试数据(μg/L)与验证汇总数据2.2方法精密度测试数据(μg/kg)计量单位不一致，需核对，另外方法精密度验证时固废及固废浸出液均要分别验证； 3) 在没有含汞有证固废标准样品的前提下方法准确度固废验证样品建议选择不同汞含量的几种土壤或沉积物标准样品，建议固废浸出液准确度验证可采用加标的形式来进行。	采纳。

专家2	1	<p>一、编制说明：</p> <p>1、补充说明催化热解-原子吸收法仪器的厂商、各仪器厂商仪器的差异；实验验证的单位是5个，不符合HJ168的要求。另外在5个实验室中，有4台仪器是同一型号的，只有MA-4仪器是一家，从精密度实验数据看，该仪器低浓度的数据与其他仪器明显存在差别。说明不同类型的仪器是有差别的，因此应根据仪器种类的调研，选择不同型号的仪器进行验证。</p> <p>2、编制说明中充分说清楚该标准与EPA Method 7473的关系，标准中哪些内容是引用该标准的内容，哪些内容是你们实验室通过条件实验确定的。</p> <p>3、详细说明本标准要求的固体样品的粒径，并通过实验确定不同粒径的差异。</p> <p>4、目前测定固体废物酸消解是要求不破坏晶格测定的金属，而本标准测定的是全量的汞，这就造成如果用酸消解测定汞与本方法可能存在差异，如何解决该问题。但是如何测定土壤和沉积物则不存在该问题。</p> <p>5、在标准曲线部分没有看到做固体和做液体的区别，液体样品最多可以放多大体积？应该把固体和液体分开。固体样品最多应方多大量，这些均没有实验数据。</p> <p>6、使用的两种固废样品没有具体的含量，只能算是精密度实验，准确度可以使用原子荧光或其他方法先进行测定，通过不同的方法比对也能说明一些问题，否则无法说明准确度。</p> <p>7、编制说明的用词应进一步润色。</p>	<p>部分采纳。由于方法验证时，MA-4仪器销售较少，当时仅找到一家。近几年，MA-4改型，两种仪器测定固体汞时，称样量基本相同，仅催化剂一是外加，一是内置。</p> <p>另，目前市售测汞仪对于液体样品的测定，均增加了氢化物发生装置，即将液态还原为气态汞后，经金汞齐吸附，热解析后原吸收法测定。</p> <p>（3）部分采纳。11.2与11.3合并，编写准确度要求。“1.4 每批样品应进行20%的平行样测定，当样品数小于5个时，应至少测定1个平行样。”，此要求同“土壤环境监测技术规范（HJ/T 166-2004）”13.2.1.1 测定率；而在《环境监测质量管理工作指南》中有关精密度控制要求：凡可以进行平行双样分析的项目，每批样品每个项目分析时均须做10%-15%平行样品，5个样品以下，平行双样的测定率应增加到50%以上。本标准执行HJ/T 166-2004。平行双样最大允许相对偏差指南与HJ/T 166-2004相同。</p>
	2	<p>二、标准文本</p> <p>1、引用文件不全；</p> <p>2、重新编写样品的测定和结果的表示。</p> <p>3、在QA/QC中，固体样品有相应的要求，液体样品却没有要求。</p>	<p>采纳。</p>