



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收法

Soil and sediment-Determination of total
mercury—Cold atomic absorption spectrophotometry

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 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	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	2
9 结果计算	3
10 精密度和准确度	3
11 质量保证和质量控制.....	4
12 废物处理	4
13 注意事项	5
附录A（资料性附录）方法的精密度和准确度	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中汞的催化热解—冷原子吸收法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：镇江市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站、江苏省疾病预防控制中心、中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）、国土资源部南京矿产资源监督检查中心、江苏省环境监测中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中总汞的催化热解-冷原子吸收方法。

本标准适用于土壤和沉积物中总汞的测定。

取样量为 0.1 g 时，本标准检出限为 0.2 µg/kg，测定下限为 0.8 µg/kg。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集储存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

GB/T 17136 土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

样品进入催化热解炉，各形态汞还原为单质汞，被金汞齐选择性吸附，混合器快速加温，将汞齐吸附的汞解吸，形成汞蒸汽，进入冷原子吸收光谱仪，在 253.7 nm 下测定其吸光率，吸光率与汞含量成函数关系。

4 干扰和消除

4.1 游离氯气和易挥发性有机物、水蒸汽等物质虽然在 253.7 nm 处有吸收，但金汞齐可以避免水蒸汽等物质的干扰，只选择性地吸附汞蒸汽，因此不影响测定结果。

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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)。

5.2 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42$ g/ml。

5.3 氯化汞 ($HgCl_2$): 在硅胶 (5.6) 干燥器中充分干燥。

5.4 汞标准贮备液: $\rho=100$ mg/L

可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制。

称取 0.1354 g 氯化汞 (5.4)，用固定液 (5.5) 溶解后，转移至 1000 ml 容量瓶，再用固定液 (5.5) 稀释至标线，摇匀。

5.5 汞标准固定液：将 0.5 g 重铬酸钾 (5.1) 溶于 950 ml 蒸馏水中，再加 50 ml 硝酸 (5.2)。

5.6 变色硅胶: $\Phi 3\sim 4$ mm，干燥用。

5.7 高纯氧气 (O_2): 纯度要求 99.999 % 以上，在气源与测汞仪器之间安装一个网孔过滤器，以防止汞蒸汽污染。

6 仪器和设备

- 6.1 测汞仪：具有催化、热分解炉，冷原子吸收光谱仪，金汞齐吸附装置及数据处理系统。
- 6.2 天平：万分之一。
- 6.3 冷冻干燥仪。
- 6.4 玛瑙研钵：带木棒或玛瑙棒。
- 6.5 尼龙筛：100 目（孔径 0.149 mm）。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按 HJ/T 166 的相关要求进行土壤样品的采集和保存。按 GB 17378.3 的相关要求进行沉积物样品的采集和保存。将采集后的土壤和沉积物样品，保存在玻璃瓶中。土壤和沉积物样品 4℃ 以下冷藏的保存时间不超过 28 d。

7.2 样品制备

按 HJ/T 166 和 GB 17378.3 要求将玻璃瓶中样品在实验室中风干、破碎、过筛、备用。

7.3 样品干物质含量和含水率的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品的干物质含量，按照 GB17378.5 测定沉积物样品的含水率。

8 分析步骤

8.1 测试条件

仪器测试条件：建议参照仪器使用说明，选择最佳条件。表 1 仪器测试条件可作参考。

表 1 仪器测试条件

项目	条件
干燥温度（℃）	200
干燥时间（s）	10
分解温度（℃）	700
分解时间（s）	140
催化温度（℃）	600
金汞齐混合加热温度（℃）	900
金汞齐混合加热时间（s）	12

8.2 工作曲线绘制

低浓度工作曲线：取汞标准贮备液（5.4）用固定液（5.5）逐级稀释，将标准中间液滴配置成 0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 mg/L。

高浓度工作曲线：取汞标准贮备液（5.4）用固定液（5.5）逐级稀释，将标准中间液滴配置成 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mg/L。

由低浓度到高浓度顺次进行仪器测量，绘制低或高浓度工作曲线。

8.2 空白试验

空白溶液：15%硝酸代替。

8.5 测定

称取制备后样品 0.100 g (准确到±0.001 g), 记录重量, 并输入仪器, 进行仪器测量。

9 结果计算

9.1 结果计算

测得样品的吸光率, 由计算机依据标准曲线自动计算出样品中的汞含量。

9.1.1 土壤样品的结果计算

土壤中总汞的含量 ω_1 (Hg, $\mu\text{g/kg}$) 按公式 (1) 进行计算:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中: ω_1 ——样品中汞的浓度, $\mu\text{g/kg}$;

m_1 ——仪器计算出的样品中的汞含量, ng;

m ——称取样品的质量, g;

w ——样品的干物质含量, %;

9.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中总汞的含量 ω_2 (Hg, $\mu\text{g/kg}$) 按公式 (2) 进行计算:

$$\omega_2 = \frac{m_1}{m (1 - f)} \quad (2)$$

式中: ω_2 ——样品中汞的浓度, $\mu\text{g/kg}$;

m_1 ——仪器计算出的样品中的汞含量, ng;

m ——称取样品的质量, g;

f ——样品含水率, %。

9.2 结果表示

当计算结果<10.0 时, 小数点后数字最多保留一位; 当计算结果>10.0 时, 保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对土壤、沉积物中汞三种不同浓度的实际样品进行了测定: 实验室内相对标准偏差分别为 6.0%~19.5%、2.6%~12.0%、3.7%~8.6%; 实验室间相对标准偏差分别为 7.3%、5.4%、7.1%; 重复性限为 7.2 $\mu\text{g/kg}$ 、22.8 $\mu\text{g/kg}$ 、7.2 $\mu\text{g/kg}$; 再现性限为 7.8 $\mu\text{g/kg}$ 、27.1 $\mu\text{g/kg}$ 、11.1 $\mu\text{g/kg}$ 。(详见附录 A1)

10.2 准确度

六家实验室分别对土壤中汞浓度为 0.095 ± 0.004 mg/kg、沉积物中汞浓度为 0.022 ± 0.002 mg/kg、 0.083 ± 0.009 mg/kg 的标准样品进行了测定：测定结果的平均值分别为 $95.8 \mu\text{g/kg}$ 、 $23.7 \mu\text{g/kg}$ 、 $86.2 \mu\text{g/kg}$ ；测定结果的标准偏差分别为 $1.24 \mu\text{g/kg}$ 、 $1.46 \mu\text{g/kg}$ 、 $1.99 \mu\text{g/kg}$ ；相对误差分别为 $0.7\% \sim 2.6\%$ 、 $1.5\% \sim 16.7\%$ 、 $0.3\% \sim 6.8\%$ 。（详见附录 A2）

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

11.1.1 样品舟空白

对样品舟进行空白检验，保证样品舟汞的本底值低于检出限。若超过检出限时可使用马弗炉 850°C 灼烧样品舟两小时后，再进行本底测量。

11.1.2 实验室空白

每批样品至少有一个实验室空白（即 15%硝酸溶液）贯穿整个实验过程，空白值的量低于检出限时被认为实验结果可以接受，若空白值高于此结果时，则将空白重新运行一次，若依然高于此结果，则将上一次可接受空白值之后的所有样品再次测量本底与再分析。

11.2 校准

11.2.1 开机校准

依据绘制标准曲线时所用条件，使用涵盖检测范围的高、低浓度标准品来确认标准曲线可以延用。其测量值的相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内，则原标准曲线可以使用。

11.2.2 标准曲线建立要求

仪器开始使用或任何重要部件更换时必须重新绘制标准曲线。

制备标准曲线时，每条标准曲线至少包括五种不同浓度点，标准曲线的相关系数应大于或等于 0.995。

11.2.3 标准曲线核查

每批次分析结束时或每隔 10 个样品后，必须加一标准样品，测量值标准偏差在 10% 以内。

11.3 平行样

每批样品至少要有 10% 的室内平行，当 5 个样品以下时，则至少要做一份室内平行样品，此平行样品的允差应满足表 15 的要求。

表 15 平行双样测定值的精密度和准确度允许误差

样品含量 (mg/kg)	精密度		准确度		
	室内相对标准 偏差 (%)	室间相对标准 偏差 (%)	加标回收率 (%)	室内相对误差 (%)	室间相对误差 (%)
<0.1	± 35	± 40	75~110	± 35	± 40
0.1~0.4	± 30	± 35	85~110	± 30	± 35
>0.4	± 25	± 30	90~105	± 25	± 30

12 废物处理

12.1 仪器产生的汞蒸汽可由碘盐、硫酸、二氧化锰溶液或活性碳 5% 的高锰酸钾溶液吸收，以防止造成二次污染。

12.2 实验过程中产生的废液不可随意倾倒，应按照规定委托有资质的单位进行处置。

13 注意事项

13.1 汞具有高度扩散性和较高脂溶性，实验操作人员应注意实验室的通风，减少汞蒸汽的吸入。

13.2 进行标准溶液配置时使用的浓硝酸具有较强的挥发性，应在通风橱内进行操作。

13.3 由于环境因素的影响，会使仪器汞的背景值明显的增加，因此应避免在汞污染的环境中操作。

13.4 分析时应先分析低浓度汞样品 ($\leq 25 \text{ ng}$)，再分析高浓度汞样品 ($\geq 400 \text{ ng}$)。或在高浓度样品分析之后将 15%硝酸作为样品分析，当其分析结果低于检出限时，再进行下一样品分析。

附录 A

（资料性附录）

方法的精密度和准确度

六家实验室对土壤、沉积物中汞三种不同浓度的样品进行了测定，得出的精密度如表A.1所示。

表 A.1 方法精密度

样品类型	测定次数	含量 (mg/L)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
土壤	6	21.0	6.0~19.5	7.3	7.2	7.8
土壤	6	116	2.6~12.0	5.4	22.8	27.1
沉积物	6	45.0	3.7~8.6	7.1	7.2	11.1

六家实验室对土壤、沉积物中汞三种不同浓度的标准样品进行了测定，得出的准确度如表A.2所示。

表A.2 方法准确度

样品编号	样品类型	测定次数	含量 (μg/kg)	平均值 (μg/kg)	标准偏差 (μg/kg)	相对误差 (%)
GSS-15	土壤	6	95±4	95.8	1.24	0.7~2.6
GBW07333	沉积物	6	22±2	23.7	1.46	1.5~16.7
GSD-9	沉积物	6	83±9	86.2	1.99	0.3~6.8