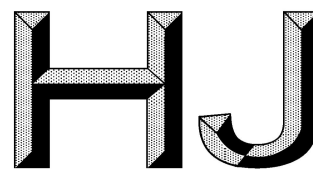


附件4



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—20□□

海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子 荧光光谱法

Seawater—Determination of mercury—Oxidation/purge and trap—Cold
vapor atomic fluorescence spectrometry
(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□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3

8 结果计算与表示4

9 准确度5

10 质量保证和质量控制5

11 注意事项6

前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》，防治海洋生态环境污染，改善生态环境质量，规范海水中汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定海水中汞的氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法。

本标准首次发布。

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：国家海洋环境监测中心、国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、宁夏回族自治区生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站、咸阳市环境监测站和中国海洋大学。

本标准由生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法

警告：硝酸和硫酸具有强腐蚀性和强氧化性，盐酸具有强腐蚀性和强挥发性，氯化汞具有毒性，溶液配制和样品前处理过程应在通风橱中进行，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

本标准规定了测定海水中汞的氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法。

本标准适用于海水中汞的测定。

当进样体积为 15 mL 时，方法的检出限为 0.4 ng/L，测定下限为 1.6 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标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

海水样品中的汞经硫酸-过硫酸钾消解，转化为二价汞离子。在酸性条件下，氯化亚锡将汞离子还原为单质汞。在吹扫气作用下，单质汞气液分离，由金捕集管捕集。加热金捕集管，释放的汞蒸气随载气进入冷原子荧光光谱仪，在 253.7 nm 波长下进行测定，在一定浓度范围内，产生的荧光强度与汞的绝对量成正比。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。实验用水为新制备的不含目标化合物的去离子水。

4.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

4.2 硫酸（H₂SO₄）： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ， $w\in[95.0\%, 98.0\%]$ 。

4.3 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ， $w\in[65.0\%, 68.0\%]$ 。

4.4 盐酸羟胺（NH₂OH·HCl）。

4.5 过硫酸钾（K₂S₂O₈）。

HJ □□□□—20□□

4.6 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

4.7 氢氧化钾 (KOH)。

4.8 氯化汞 (HgCl_2)。

4.9 硫粉：质量分数 90%以上。

4.10 无水氯化钙 (CaCl_2)。

4.11 盐酸溶液。

用盐酸 (4.1) 和水按 1:199 的体积比混合。

4.12 硝酸溶液。

用硝酸 (4.3) 和水按 1:19 的体积比混合。

4.13 过硫酸钾溶液： $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)=50 \text{ g/L}$ 。

称取 50 g 过硫酸钾 (4.5) 用水溶解并稀释至 1000 mL。

4.14 盐酸羟胺溶液： $\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=100 \text{ g/L}$ 。

称取 25 g 盐酸羟胺 (4.4) 溶于水中，稀释至 250 mL。加 1 mL 氯化亚锡溶液 (4.15)，通入氮气 (4.17) 鼓泡吹扫 8 h 以上，以去除痕量汞。

4.15 氯化亚锡溶液： $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=200 \text{ g/L}$ 。

称取 10 g 氯化亚锡 (4.6) 于 5 mL 盐酸 (4.1) 中进行溶解，完全溶解后，再用水稀释至 50 mL，通入氮气 (4.17) 鼓泡吹扫 8 h 以上，以去除痕量汞。临用现配。

4.16 汞标准溶液。

4.16.1 汞标准储备溶液： $\rho(\text{Hg})=100 \text{ mg/L}$ 。

购买符合要求的市售有证标准溶液，或称取 0.1354 g 于硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞 (4.8)，置于 50 mL 的烧杯中，用少量硝酸溶液 (4.12) 溶解后，全量转入 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (4.12) 定容至标线，混匀。4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

4.16.2 汞标准中间溶液 I： $\rho(\text{Hg})=1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取 1.00 mL 汞标准储备溶液 (4.16.1) 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (4.12) 定容至标线，混匀，制备成浓度为 1.00 mg/L 的汞标准中间溶液 I，4 °C 以下冷藏可保存 10 d。

4.16.3 汞标准中间溶液 II： $\rho(\text{Hg})=100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取汞标准中间溶液 I (4.16.2) 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，用盐酸溶液 (4.11) 定容至标线，混匀，制备成浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准中间溶液 II，临用现配。

4.16.4 汞标准使用溶液： $\rho(\text{Hg})=1.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取 1.00 mL 汞标准中间溶液 II (4.16.3) 于 100 mL 容量瓶中，加盐酸溶液 (4.11) 定容至标线，混匀，临用现配。

4.17 氮气：吹扫气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.18 氩气：载气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

- 5.1 样品瓶：100 mL~250 mL，硼硅玻璃瓶或者聚四氟乙烯材质螺口瓶，瓶盖配有聚四氟乙烯衬垫。
- 5.2 配吹扫捕集和热脱附模块的冷原子荧光光谱仪。
- 5.3 吹扫捕集和热脱附模块：包含自动吹扫系统、气体流量计、干燥管、金捕集管、加热系统、冷却系统以及与冷原子荧光光谱仪连接的接口。设备前端配置净化吹扫气和载气的金膜微粒汞富集管。
- 5.4 样品分析瓶：40 mL~60 mL，棕色螺口硼硅玻璃瓶，配备聚四氟乙烯衬垫的标准螺纹顶空盖。
- 5.5 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

样品采集按照 GB 17378.3 和 HJ 442.3 的有关要求执行，使用样品瓶（5.1）至少采集样品 100 mL。

6.2 样品的保存

采集样品后，按体积比 1:50 加硫酸（4.2）保存，拧紧瓶盖，并装在洁净的聚乙烯（PE）密封袋中，常温避光可保存 60 d。

6.3 试样制备

量取 15 mL 样品（6.2）于样品分析瓶（5.4）中，准确记录量取体积 V （精确到 0.01 mL），加入 0.75 mL 过硫酸钾溶液（4.13），拧紧瓶盖，摇匀，在室温下消化 24 h；或用水浴锅在 100℃ 条件下加热消化 3 min，冷却至室温。上机前，加入 0.3 mL 盐酸羟胺溶液（4.14），摇匀静置 5 分钟后进行下一步操作。

6.4 空白试样

用实验用水代替样品，按照与样品保存（6.2）和试样制备（6.3）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器调试

按照仪器说明书连接吹扫捕集和热脱附模块和冷原子荧光光谱仪，开启仪器预热。按照表 1 给出冷原子荧光光谱仪的参考测量条件设置仪器。应根据不同的仪器型号选择最佳的测量条件。

表 1 参考测量条件

测量条件	参考值	测量条件	参考值
检测器 PMT 电压	510 mV~540 mV	吹扫时间	5.0 min~6.0 min
载气流量（氩气）	270 mL/min~310 mL/min	干燥时间	3.0 min
吹扫气流量（氮气）	300 mL/min~500 mL/min	热脱附时间	2.5 min~3.0 min
波长	253.7 nm	冷却时间	1.0 min
出图时间	2.0 min		

7.2 校准曲线的建立

7.2.1 校准系列配制

分别准确量取汞标准使用溶液（4.16.4）0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL 和 1.00 mL 置于样品分析瓶（5.4）中，加入 15 mL 盐酸溶液（4.11），制备成含汞量为 0 ng、0.05 ng、0.10 ng、0.20 ng、0.50 ng 和 1.00 ng 的校准系列。

7.2.2 校准曲线绘制

配制好的校准系列中加入 350 μ L 氯化亚锡溶液（4.15），迅速拧紧瓶盖，摇匀，按照浓度由低到高的顺序，在 30 min 内和最佳测量条件下依次进行吹扫和分析。以荧光峰面积为纵坐标，相应的汞绝对量（ng）为横坐标，绘制校准曲线。

7.3 试样测定

制备完成的试样（6.3），按照与校准曲线绘制（7.2.2）相同的步骤测定，荧光峰面积记录为 I_w 。

7.4 空白试样测定

制备完成的空白试样（6.4），按照与试样测定（7.3）相同的步骤测定，荧光峰面积记录为 I_b 。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

根据公式（1）计算样品中汞质量浓度。

$$\rho = \frac{(I_w - I_b) - a}{b \times V} \times 1000 \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中汞浓度，ng/L；

I_w ——试样荧光值；

I_b ——空白荧光值；
 V ——样品体积，mL；
 a ——截距；
 b ——斜率，1/ng。

8.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数位数与检出限保持一致。

9 准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对汞浓度为 5.0 ng/L、35.0 ng/L、150 ng/L 的标准溶液进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：2.7%~13%，0.60%~5.2%和 0.70%~10%；实验室间相对标准偏差分别为：15%、10%和 8.0%；重复性限分别为 0.9 ng/L、3.0 ng/L 和 22.0 ng/L；再现性限分别为 2.4 ng/L、11.0 ng/L 和 39.0 ng/L。

六家实验室对汞浓度范围为 5.5 ng/L~13.9 ng/L、14.2 ng/L~23.7 ng/L、46.4 ng/L~60.5 ng/L 的海水实际样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为：2.1%~17%，2.1%~17%和 0.60%~10%。

9.2 正确度

六家实验室分别对汞浓度为 $1.64 \mu\text{g/L} \pm 0.19 \mu\text{g/L}$ 、 $5.63 \mu\text{g/L} \pm 0.40 \mu\text{g/L}$ 和 $16.5 \mu\text{g/L} \pm 1.2 \mu\text{g/L}$ 的统一有证标准样品进行 6 次重复测定：相对误差分别为：1.0%~9.0%、0.70%~7.4%，0.60%~8.0%；相对误差的最终值分别为 $4.2\% \pm 7.2\%$ ， $2.7\% \pm 5.6\%$ ， $2.1\% \pm 5.8\%$ 。

六家实验室分别对汞测定浓度范围为 1.3 ng/L~25.5 ng/L，加标浓度分别为 5.0 ng/L、15.0 ng/L 和 50.0 ng/L 的海水实际样品进行 6 次重复测定：加标回收率范围分别为：84.0%~112%、86.0%~110% 和 91.0%~108%。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准曲线

校准系列可根据实际样品的浓度范围进行调整，但至少应保证校准曲线含有 6 个校准点。采用线性回归法进行结果计算，曲线的相关系数 ≥ 0.999 。

10.2 连续校准

校准曲线绘制后，每批样品测定时需要测定校准曲线中间浓度点的标准溶液，其相对误差值应该控制在 $\pm 15\%$ 以内。否则，需重新绘制校准曲线。

10.3 空白

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白或全程序空白，空白值应低于测定下限。

10.4 平行样

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样。当样品浓度大于测定下限时，实验室内平行样测定结果的相对偏差应在 40% 以内。

10.5 基体加标和标准样品

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质，加标回收率控制在 60%~120% 之间，测定汞有证标准物质的结果应在证书标称值范围内。

11 注意事项

11.1 实验室所用的玻璃器皿均需用硝酸溶液（1+3）浸泡 72 h 以上。清洗时依次用自来水、实验用水洗净，并保存在干净的聚乙烯（PE）密封袋中。

11.2 本方法使用的硫酸（4.2）、盐酸溶液（4.11）、过硫酸钾溶液（4.13）在使用前，应开展空白检验，汞浓度若超过方法检出限，则不可使用。

11.3 水蒸气进入荧光光谱仪，能引起散射干扰和荧光猝灭，应使吹扫出的汞蒸气先通过缓冲瓶，再通过填充有 4.10（氯化钙）的干燥管除去水蒸气以消除干扰，当氯化钙出现严重潮解、结块、液化、变色、杂质污染，或空白试验显示除水效果下降、汞背景值异常偏高时，视为失效，应立即更换，严禁继续使用。
