附件5

《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法（征求意见稿）》编制说明

《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》

标准编制组

二〇二六年六月

项目名称：海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法

项目统一编号：2025-7

承担单位：国家海洋环境监测中心、国家环境分析测试中心

编制组主要成员：刘亮、王赛男、王震、许赞、张利飞、赵仕兰、姚子伟、俞奔、姚振童

中国环境监测总站技术管理负责人：陈鑫

生态环境监测司项目管理负责人：仇鹏

目　录

1　项目背景 1
1.1　任务来源 1
1.2　工作过程 1
2　标准制订的必要性分析 3
2.1　相关法律法规要求 3
2.2　汞的环境危害 3
2.3　相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 5
2.4　本标准在框架体系中的定位 10
2.5　现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题 11
3　国内外相关标准和分析方法 12
3.1　主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 12
3.2　国内相关分析方法研究 14
3.3　文献资料研究 18
3.4　国内外相关标准与本标准的关系以及本标准的定位 21
4　标准制订的基本原则和技术路线 23
4.1　标准制订的基本原则 23
4.2　标准制订的技术路线 24
5　方法研究报告 25
5.1　方法定义、适用范围以及研究目标 25
5.2　方法原理 26
5.3　试剂与材料 26
5.4　仪器和设备 28
5.5　干扰和消除 29
5.6　样品 29
5.7　分析步骤 38
5.8　结果计算与表示 50
5.9　质量保证与质量控制 50
5.10　注意事项 51
6　方法比对 51
6.1　方法比对方案 51
6.2　方法比对过程及结论 52
6.3　比对结果原因分析及标准实施建议 54
7　方法验证 55
7.1　验证单位概况 55
7.2　验证方案 57
7.3　验证过程 59

7.4 方法验证结论 59
7.5 其他设备的验证结果 64
8 与开题报告的差异说明 67
参考文献 68
附件一：方法验证报告 70

《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为加强国家生态环境监测标准立项的前期研究和技术储备，提高标准编制质量和效率，生态环境部生态环境监测司组织开展国家生态环境监测标准预研究工作试点。将包括《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》等 20 个项目纳入 2023 年国家生态环境监测标准预研究项目清单（第一批）。2025 年 3 月，该标准通过“2025 年预研究项目结题暨制修订项目开题论证”专家审查会，并正式立项，项目统一编号为 2025-7。该标准的承担单位为国家海洋环境监测中心，协作单位为国家环境分析测试中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

接到国家生态环境监测标准预研究任务后，国家海洋环境监测中心会同协作单位立即成立标准编制组。标准编制组查询、收集了大量国内外相关标准方法和文献资料，明确了标准制订的指导思想。

查阅国内外相关标准方法，确立技术路线和方案。本项任务的开展是与常规工作相结合的。国家海洋环境监测中心分析测试室从 2019 年开始方法调研、试验和摸索。根据《生态环境标准管理办法》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）等文件的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，并进行整理分析，确定了标准编制的主要思路。过程中主要参考美国环保局（EPA）发布的标准方法 Method 1631[1]和国内外相关文献资料，初步确定方法的总体思路为：大体积水样消解-氯化亚锡还原-吹扫捕集进行富集-冷原子荧光法检测。

2024 年 5 月～2024 年 11 月，根据实验室间验证结果，完善了标准文本中关于检出限、精密度和准确度的结果与表述，并同步更新了标准编制说明。另外，在验证的过程中，也发现了新的问题，根据验证单位所提意见，对标准文本和编制说明进一步修改，形成了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.2 预研究项目结题论证暨开题论证审查会

2025 年 3 月，生态环境部生态环境监测司组织召开“预研究项目结题论证暨开题论证审查会”，专家组听取标准主编单位关于《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》的主要技术内容、编制过程的汇报，经质询、讨论，形成以下审查意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整、格式规范。

二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。

三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证的内容较为完善。

专家组通过该标准的开题论证。提出具体修改意见和建议如下：

1、根据现行管理需求，删除溶解态汞的相关内容。

2、完善质量保证和质量控制的内容。

3、删除附录 A 和附录 B。

4、按照 HJ 168 和 HJ 565 对标准文本和编制说明进行规范性编辑。

按照本次会议专家讨论决定的意见，删除溶解态汞的相关内容，补充质量保证和质量控制的内容，删除附录 A 和附录 B，并按照 HJ 168 和 HJ 565 对标准文本和编制说明进行规范性编辑，形成更新的标准征求意见稿和编制说明。

1.2.3 方法验证和比对

（1）实验室内验证工作

2022 年 3 月～6 月，标准编制组开展了相关条件试验的验证工作，摸索仪器设备的运行条件，选择最佳的氧化剂和最合适的还原剂，验证还原时间对样品分析结果的影响，进一步开展酸的纯度、方法空白、精密度和正确度、方法回收率以及实样分析等验证内容，开展了与传统方法的比对。基于以上工作，标准编制组完成全部实验室验证工作，形成标准草案稿。

（2）实验室间验证工作

2023 年 7 月，该项目纳入国家生态环境监测标准预研究项目清单后，正式成立的标准编制组开展了更加系统的编制工作。2023 年 9 月～2024 年 4 月，组织六家符合 HJ 168-2020 相关资质的实验室进行方法验证，于 2024 年 4 月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据汇总和分析整理工作，并编写完成《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》实验室间验证汇总报告。

（3）方法比对

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求开展方法比对工作，2025 年 4 月采集南海北部海域海水样品、2025 年 7 月采集渤海中部海域海水样品，依托现有项目采用 CTD 采水器采集表层海水，按规范完成分装、硫酸固定、低温避光保存，共设置天然海水、海水加标、有证标准样品三大组别；选取 GB 17378.5/1-2007 原子荧光法作为现行仲裁参比方法，对所有试样同步开展比对测定，采用配对 *t* 检验进行结果统计学差异判定。验证结果表明：低浓度海水样品中本方法检出定量能力优于现行原子荧光法，中高浓度加标样品及有证标准样品在 95%置信水平下两种方法无显著性统计学差异，精密度满足规范要求，本方法与现行国标方法具有等效可比性，适用于各海域海水汞常规监测分析。

1.2.4 标准征求意见稿技术审查会

2026 年 4 月，生态环境部生态环境监测司组织召开“标准征求意见稿技术审查会”。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全，内容完整；

二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；

三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容基本完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、进一步完善结果计算方法，在注意事项中补充完善干燥管的维护要求；

2、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 相关法律法规要求

《中华人民共和国生态环境法典》第十七条规定："国务院生态环境主管部门在其职责范围内对全国生态环境保护工作实施统一监督管理，统一政策规划标准制定，统一监测评估，统一监督执法，统一督察问责。地方人民政府生态环境主管部门在其职责范围内对本行政区域生态环境保护工作实施统一监督管理"。第二十一条规定："国家建立健全跨行政区域的重点区域、流域、海域生态环境联合保护协调机制，实行统一规划、统一标准、统一监测、统一保护措施"。第二十四条规定："国家坚持分区域、差异化、精准管控，实施地上地下、陆海统筹、区域联动的生态环境监督管理制度，加强规划、标准、监测等监督管理制度的衔接协调"。第六十八条规定："国家推进生态环境领域标准体系建设，加强标准之间的衔接协调，发挥标准对生态环境保护的支撑作用"。第七十二条规定："制定生态环境领域的标准，应当组织专家进行审查和论证，并征求有关部门、行业协会、企业事业单位和公众等方面的意见，提高标准的科学性"。第七十三条规定："生态环境领域标准的制定机关，应当在其网站上及时公布标准全文，供公众免费查阅、下载"。第七十四条规定："生态环境领域标准的执行情况应当定期进行评估，根据评估结果对标准适时进行修订、废止"。《生态环境监测条例》第四条规定："国家建立健全生态环境监测制度，完善生态环境监测规范和标准。开展生态环境监测应当遵守生态环境监测规范和标准"。因此，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》等法律法规的规定，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范海水中汞的测定，亟须开展氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法测定海水汞标准制订的工作。

2.2 汞的环境危害

（1）汞的理化性质

汞是唯一在常温、常压下呈液态的金属，熔点是－38.87 ℃，沸点 356.6 ℃，密度 13.59 g/cm^3。汞处于第六周期第 IIB 族，具有较高的氧化还原电位。汞及其化合物挥发性较强，共价性强，在自然环境中有较强的迁移和分配能力。汞为"亲硫元素"，极易与硫进行反应，生成的 HgS 不但稳定而且难溶于水，人们所熟知的朱砂就是一种存在于地壳中的天然硫化汞矿石。单质汞、无机汞化合物和有机汞是汞在环境中主要的存在形式，无机汞化合物有一价和二价两种价态，一价汞几乎不溶于水，在环境中不稳定，易转化为单质汞和二价汞；当汞与碳结合时会形成有机汞，有机汞化合物有三种主要形式，分别为苯基汞、甲氧基汞和烷基汞，烷基汞（尤其是甲基汞）是其中毒性最大的一种[2]。有机汞的毒性比元素汞和无机汞

化合物大得多。

甲基汞很少源于直接排放，通常由其他形式的汞在一定条件下转化而来。汞的甲基化过程分为生物甲基化和非生物甲基化两种途径。生物途径的甲基化指的是土壤和沉积物中的汞在硫酸盐还原菌等微生物的作用下转化为甲基汞。非生物途径的甲基化指汞在光的作用下，甲基供体转化为甲基汞的过程。在海洋沉积环境中，汞的甲基化仍以硫酸盐还原菌的生物甲基化过程为主，而海洋环境中大量存在的硫酸盐也能为硫酸盐还原菌的能量循环提供丰富的电子受体，提高了沉积物中硫酸盐还原菌的生物活性，因此，海洋沉积环境是汞甲基化的最主要场所之一。汞的甲基化过程十分复杂，任何影响微生物活性和汞生物可利用性的因素都会对甲基化过程产生影响，包括汞的外界输入、有机质对汞形态分配的影响、硫化物对汞的络合作用、活性有机物的生物可利用性等。

（2）汞的环境危害

汞是一种普遍且持久存在于环境中的毒性物质，毒性极高。甲基汞具有强脂溶性、高神经毒性。甲基汞还具有极强的亲巯基性，能与人体内许多膜蛋白上的巯基结合，使功能蛋白失去活性[3]。存在于生物体内的甲基汞通常形成水溶性复合物或附着在巯基配体硫原子上[4]。当汞处于低剂量时，肾脏是汞的主要靶器官，呈现肾小球免疫性损伤，表现为肾病综合征或肾小球肾炎。当接触高剂量汞时，可以引起机体免疫功能下降和免疫抑制。汞可能会改变巨噬细胞在体液免疫中的重要功能及细胞因子的调节作用，从而影响人体的免疫系统[5]。甲基汞在人体中的半衰期为 44 天～80 天，甲基汞对中枢神经系统毒性作用的大小取决于暴露剂量和暴露时间。高剂量暴露的后果有中枢神经系统功能受损、肾损伤、胃肠道损伤、心血管衰竭，甚至休克和死亡。低剂量暴露将导致小脑共济失调、构音障碍、视野狭窄和听力丧失[4]。美国疾病预防控制中心在 1999 年～2002 年的国家健康和营养调查中发现，约 6%的育龄妇女的血汞水平达到或超过 5.8 μg/L，这使得 30 多万新生儿具有较高的神经紊乱风险。对曾在子宫内接触过甲基汞的儿童进行研究，若母亲头发中的汞浓度大于 6 μg/g，孩子的智商将下降 3%[6]。1953 年在日本水俣湾和 1971 年在伊拉克发生的悲剧表明，食用含甲基汞的鱼和小麦将对胎儿造成永久性的神经损伤。胎儿的母亲仅仅表现出轻微的甲基汞中毒症状，但胎儿却遭受了严重的脑损伤[7]，这些事件也说明甲基汞可以通过产前暴露对胎儿脑部产生严重影响。无机汞进入人体的途径主要通过呼吸、摄入食物和皮肤吸收等，其中，呼吸是最重要的暴露途径。此外，人体暴露于甲基汞主要与食用海鲜鱼类及其他水产品有关，其他来源也有少量报道[3]。

除了对人体健康造成不利影响，还有一些野生动物，尤其是以鱼类为食的野生动物，甲基汞暴露的风险很高。由于汞及其化合物具有很强的生物富集和生物放大效应，人们发现在剑鱼、金枪鱼、鲨鱼等掠食性鱼类体内甲基汞浓度极高[8]。在老鹰、水獭和濒临灭绝的佛罗里达黑豹体内都观察到了甲基汞。甲基汞可能导致野生动物生育率降低、生长受阻甚至死亡。据报道，暴露于甲基汞的鱼类和鸟类的生殖系统也会受到损害[8]。汞不但对人类及动植物存在毒性作用，更严重的是，汞能够导致生态系统功能的退化[9]。汞及其化合物在大气中具有停留时间长、远距离扩散的特点，能被传输到距排放源很远的区域，甚至可传输到远离任何排放源的南北极地区，因此被列为全球性污染物。AMAP 2021 年的研究报告发现，全球每年有 2000 Mg～3000 Mg 的汞经人类活动进入大气。大气中约有 40%的汞沉降在海洋中，60%

沉降在陆地[8]。自工业革命以来，人为活动使得汞的全球循环因子提高了 3 倍～5 倍，上层海洋（＜1000 m）中汞的浓度水平达到了工业革命前的 2.5 倍左右[10-12]。为了在全球范围内控制和减少汞排放，2013 年联合国环境规划署通过《关于汞的水俣公约》，我国为 128 个签约国之一。

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.3.1 生态环境质量管控及国际履约需求

（1）相关生态环境质量标准和生态管理工作对汞分析方法的需求

21 世纪以来，全球海洋环境，特别是海岸带环境整体形势不容乐观，如何有效地保护海洋环境已成为世界各沿海国家共同面临的问题。党中央、国务院高度重视污染物治理，《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定是本方法制定的根本依据，《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》对污染物治理作出明确部署；《生态环境监测规划纲要（2020—2035 年）》《关于推进生态环境监测体系与监测能力现代化的若干意见》等重要文件，对科学谋划海洋污染监测和治理提出新的要求和远景规划。

长久以来，我国被认为是全球范围内最大的汞生产国和排放国，面临巨大的汞污染控制压力。汞污染防控的关键一环就是建立科学、准确的分析技术，获取典型区域具有连续性的环境汞含量的监测数据。这不仅有助于准确判断我国当前海洋汞污染状况的基本形势，也能在海洋生态环境保护和管理中做到区位精准和措施精准，有助于加快推动海洋生态环境领域治理进程，不断改善海洋生态环境质量。

为防治汞污染，我国制订了多项汞的质量标准和排放标准。其中《海水水质标准》（GB 3097-1997）和《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）的第一类水质标准均为 0.00005 mg/L，《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的汞限值为 0.05 mg/L。此外，《食品安全国家标准 食品中污染物限量》（GB 2762-2022）肉食性鱼类及其制品的汞限值为 1.0 mg/kg，详见表 1。我国海洋环境质量评价方法标准《海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范》（HJ 1300-2023）将海水汞作为综合质量评价的主要指标之一。

表 1 汞相关的质量标准、排放标准和评价标准

序号	标准	限值	标准类别	引用分析标准	适用性要求
1	海水水质标准（GB 3097-1997）	第一类标准值 0.00005 mg/L	质量标准	原引用：HY 003.4-91（已废止），现行的替代标准：GB 17378.4-2007（仲裁方法：原子荧光法）	GB 3097-1997 表 2 注：“汞的测定按表 2 所列分析方法进行”，未明示等效方法条款。
2	海洋沉积物质量（GB 18668-2002）	第一类标准值 0.02 mg/kg	质量标准	原引用：GB 17378.5-1998（已废止），现行的替代标	GB 18668-2002 表 2 注：“汞的

				准为 GB 17378.5-2007 （仲裁方法：原子荧光法）	测定按表 2 所列分析方法进行”，未明示等效方法条款。
3	海洋生物质量标准（GB 18421-2001）	第一类标准值 0.05 mg/kg	质量标准	原引用：GB 17378.6-1998（已废止），现行的替代标准：GB 17378.6-2007（仲裁方法：原子荧光法）	GB18421-2001 表 2 注：“汞的测定按表 2 所列分析方法进行”，未明示等效方法条款。
4	地表水环境质量标准（GB 3838-2002）	第一类标准值 0.00005 mg/L	质量标准	原引用 GB 7468-87（已废止），现行的替代标准：HJ 597-2011（冷原子吸收分光光度法）	GB 3838-2002 表 4 注：“暂采用下列分析方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准”。
5	食品安全国家标准 食品中污染物限量（GB 2762-2022）	谷物：0.02 mg/kg；蔬菜及其制品：0.01 mg/kg；肉及肉制品：0.05 mg/kg；乳及乳制品：0.01 mg/kg；蛋及蛋制品：0.05 mg/kg；调味品：0.1 mg/kg；饮料类：0.001 mg/L；特殊膳食用食品：0.002 mg/kg	质量标准	引用 GB 5009.15：原子荧光法/冷原子吸收法	GB 2762-2022 4.1.2 检测方法：包装饮用水按 GB 8538 规定的方法测定，其他食品按 GB 5009.12 规定的方法测定，未明示等效方法条款。
6	生活饮用水卫生标准（GB 5749-2022）	0.001 mg/L	质量标准	引用 GB/T 5750.6：原子荧光法/冷原子吸收法/双硫腙分光光度法/电感耦合等离子体质谱法	GB 5749-2022 第 9 条：“水质检验方法：按照 GB/T 5750.4～GB/T 5750.13 执行”，未明示等效方法条款。
7	污水综合排放标准（GB 8978-1996）	0.05 mg/L	排放标准	原引用 GB 7468-87（已废止），现行的替代标准：HJ	GB 8978-1996 表 6 注：“暂采用下列方

				597-2011（冷原子吸收分光光度法）	法。待国家方法标准发布后，执行国家标准”，未明示等效方法条款。
8	城镇污水处理厂污染物排放标准（GB 18918-2002）	0.001 mg/L	排放标准	原引用 GB 7468-87（已废止），现行的替代标准：HJ 597-2011（冷原子吸收分光光度法）	GB 18918-2002 表 7 注：“暂采用下列方法。待国家方法标准发布后，执行国家标准”，未明示等效方法条款。
9	电镀污染物排放标准（GB 21900-2008）	0.01 mg/L	排放标准	原引用 GB 7468-87（已废止），现行的替代标准：HJ 597-2011（冷原子吸收分光光度法）	GB 21900-2008 表 7 注：“测定暂无适用方法标准的污染物项目，使用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准实施后，停止使用”，未明示等效方法条款。
10	《法规标准锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB 30770-2014）	现有企业 0.05 mg/L	排放标准	引用 HJ 597-2011（冷原子吸收分光光度法）和 HJ 694-2014（原子荧光法）	未明示等效方法条款。
11	《海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范》（HJ 1300-2023）	主要指标第一类限值为 0.00005 mg/L	评价标准	本标准 4.1.2 章节规定开展海水质量评价的数据资料应符合 GB 17378.2 和 HJ 442.3 中水质监测的一般要求。	未明示等效方法条款。

1）目标物管控需求

上述质量标准、排放标准及评价标准中，均将汞列为重点管控污染物，其中海水、地表水等水环境标准明确以汞为核心管控指标。本方法以海水中的汞为目标分析物，目标物种类、存在形态与现行标准管控要求完全一致，可直接支撑海水水质达标判定、海洋环境质量评价

及汞污染防控工作对目标物的监测需求。

2）限值适配需求

根据《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）等标准，一类功能水体中汞的限值低至 0.00005 mg/L，对分析方法的检出能力提出了极高要求。本方法的检出限、测定下限均显著低于上述限值，能够满足低浓度海水样品及限值附近样品的准确定量需求，可支撑各类功能海域的水质评价与监管工作。

3）监测方法适用性要求

《海水水质标准》（GB 3097-1997）明确规定："本标准各项目的监测，按表 2 的分析方法（HY 003.4-91）进行"，且未明示等效方法条款。上述分析方法标准发布较早，已先后被《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-1998）和《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）所替代。当前按照 GB 17378.4-2007 执行。该标准中的原子荧光法测定汞作为仲裁方法已使用二十余年，一直支撑我国海水水质监测与评价。本标准与 GB 17378.4-2007 中规定的汞测定仲裁方法（原子荧光法）进行了系统的比对验证。结果表明，本方法检出限（0.4 ng/L）较现行仲裁方法（7.0 ng/L）显著降低，精密度与准确度水平相当；经配对 *t* 检验及统计学分析，两种方法测定结果无显著性差异。因此，本标准可作为 GB 3097-1997 中汞监测指标的现行等效替代方法使用。

（2）国际履约的需求

2013 年 1 月，旨在控制和削减全球人为汞排放和使用的国际公约《关于汞的水俣公约》（以下简称《汞公约》）获得通过，标志着汞污染已成为当前重要的全球环境问题。《汞公约》自 2017 年 8 月 16 日起生效。该公约列出了有关限制汞排放的清单，包括禁止汞矿的开采、减少汞和汞化合物在生产工艺和产品中的使用、控制含汞和添汞产品的使用、实现汞废物及其他汞的环境无害化管理、减少工业活动向环境中排放的汞、减少小型和土法炼金活动的汞排放、限制或禁止汞的进出口、对汞污染场地进行识别、评估、管理和修复等人为活动，目标是保护人体健康和环境免受汞和汞化合物人为排放的危害。

该公约也明确规定应定期对《汞公约》的履约成效进行评估，在《汞公约》生效后 6 年内开始第一轮成效评估，之后按照所确定的时间间隔定期对《汞公约》的履约成效进行评估。成效评估包括以下方面内容：环境中汞和汞化合物的存在和迁移情况，生物媒介和脆弱群体中观察到的汞和汞化合物的含量变化趋势。《汞公约》缔约方大会第四次会议商定开始进行第一次成效评估，并要求设立不限成员名额科学工作组（OESG），负责编写科学报告。科学工作组根据《汞公约》第四次和第五次缔约方会议的要求，制订了汞现状监测、收集汞的排放和释放数据的计划，并考虑进一步编制完整的科学报告，作为对第四次缔约方会议关于《监测汞及汞化合物以支持汞公约有效性评估的指南》提出的指导性问题的响应，包括国家大气排放、陆地和水体释放数据清单，空气、生物群（动植物）、人体、土壤、沉积物、淡水和海水的观测/监测数据，据此进行数据分析，完成成效评估报告的编写。

但是，我国现有的海水中汞的监测方法，其标准检出限和灵敏度无法满足履约需求。一是检出限高，难以反映海水汞含量的真实水平，许多样品的结果只能呈现"未检出"，进而难以反映海水汞的变化趋势；二是我国海水汞分析方法的检出限为 0.007 μg/L，远高于美国 0.5 ng/L 甚至更低的检出限水平，导致海水汞的监测与国际监测水平不接轨，监测结果不具

有可比性。并且由于以上原因，国家监测的数据难以支撑履约谈判，导致国际机构通常收集研究论文的数据来进行评估，使我国在公约谈判方面显得被动。

我国是《汞公约》签约国。长久以来，我国被认为是全球范围内最大的汞生产国和排放国，面临巨大的汞污染履约压力。当前国际形势复杂多变，全球政治、经济问题与生态环境问题关联密切、深度交织，西方国家大打环境牌。我国应加强基础信息和基础数据的获取，在国际履约和谈判中掌握主动权。因此，获得有信服力、可比的、能反映环境变化趋势的汞监测数据对于国际履约、实现科学治污、精准治污具有十分重要的基础作用。

2.3.2 本标准能够支撑管理标准的需求

1）目标物及技术定义一致性

本标准测定目标物为总汞（Total Mercury）。经逐一核查，《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《海洋沉积物质量》（GB 18668-2002）、《海洋生物质量》（GB 18421-2001）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）、《食品安全国家标准 食品中污染物限量》（GB 2762-2022）以及各类排放标准和评价技术规范（HJ 1300-2023 等）所引用的现行分析方法，均明确以总汞作为汞污染物的管控形态及测定对象。本标准测定的目标物形态与所支撑的各项管理标准所引用分析方法的汞形态完全一致，不存在形态不匹配的问题，能够准确支撑现行环境管理中对汞污染的判定需求。

2）测定下限满足标准限值管控要求

本方法测定下限为 1.6 ng/L，显著低于《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）一类限值（0.00005 mg/L）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）限值（0.001 mg/L）及《海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范》（HJ 1300-2023）一类评价限值（0.00005 mg/L），可对限值附近低浓度海水样品实现精准定量分析，能够有效支撑各类海域水质评价、达标判定及环境质量评价的限值应用需求。

3）监测方法等效可比适配性

本标准测定目标物为总汞（Total Mercury）。经逐一核查，本标准所支撑的《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）及各类排放标准，其引用的分析方法均明确以总汞为管控对象，与本标准目标物形态完全一致，意味着与现行陆地淡水标准保持高度一致，具有良好的衔接性。在方法原理上，本标准采用现行主流方法—原子荧光法，与 GB 17378.4-2007 仲裁法完全一致，且本标准通过新增大体积吹扫与二级金捕集步骤，将检出限由 7 ng/L 优化至 0.4 ng/L，显著提升方法的灵敏度；消解体系、定量原理也与 GB 17378.4-2007 保持完全一致，可满足各类海水样品汞监测需求。

通过与现行海水汞仲裁方法（GB 17378.4-2007）的系统比对，验证了本标准的等效性与先进性。比对数据显示：在低浓度区间（实际海水样品，浓度约 7.0 ng/L），仲裁方法因检出限限制结果为“未检出”，而本标准成功实现精准定量，填补了现行方法在痕量监测中的数据空缺；在中高浓度区间，经配对 t 检验，本标准测定结果与仲裁方法无显著性差异。这表明本标准既突破了现行标准方法对低浓度海水“测不准”的技术瓶颈，又保持了与现行管理体系的数据连续性。在实际应用中，对于高浓度的近岸海域海水，两种方法并行使用；

对于一类海水及浓度较低的近岸以外海域，优先采用本标准。兼顾监测效率与数据准确性，全面支撑海水水质评价及国际履约需求。

表 2　汞相关质量标准限值及本方法支撑性说明

测定下限	相关排放标准、质量标准及限值	支撑管理情况
汞	质量标准 《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002））、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）、《海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范》（HJ 1300-2023）限值依次为：0.00005 mg/L（一类）、0.00005 mg/L（一类）、0.001 mg/L、0.00005 mg/L（一类）。	可支撑海水水质、地表水水质、污水综合排放等质量标准以及海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范的评价标准的监测需求。

2.4　本标准在框架体系中的定位

本标准属于生态环境监测分析方法标准，在生态环境监测标准体系中，主要服务于海水介质的样品分析与处理环节，支撑海水水质评价、海洋环境质量监测及国际履约等工作。在生态环境标准体系中，本标准的定位如表 3 所示。本标准直接支撑《海水水质标准》（GB 3097-1997），与现行《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）为等效衔接关系。同时与《近岸海域环境监测技术规范》（HJ 442.3-2020）和 EPA Method 1631 等国内外相关标准/方法保持良好的衔接性。相较于现行海水分析汞标准（GB 17378.4-2007）（检出限 7 ng/L），本标准采用氧化/吹扫捕集进行富集，将检出限降至 0.4 ng/L，方法灵敏度提升约 17 倍；且本标准有效解决了现行方法在海水高盐基体下的记忆效应与抗干扰短板，实现了与国际先进方法（美国 EPA Method 1631）的技术接轨。

表 3　本标准在生态环境监测标准体系中的定位

维度	大类	细类	相关标准		结论
监测对象	环境质量	海水-总汞	管理标准	管理标准：《海水水质标准》（GB 3097-1997）；现行分析依据：《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）（原 HY-003.4-91 已废止）。	本标准在原理上与 GB 17378.4 仲裁法一致，通过引入二级金捕集与大体积吹扫富集技术，将检出限由 7 ng/L 优化至 0.4 ng/L，进一步提升了方法的灵敏度，经比对验证与仲裁法结果高度可比，具备等效性。
监测流程	网络	仪器设备	仪器要求	GB/T 21191-2007《原子荧光光谱仪》；HJ 694-2014《水	本标准的技术要求、性能指标符合 GB/T 21191-2007 要求；

		要求		质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》；《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）；EPA 1631 Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry.	检测器与 GB 17378.4-2007、HJ 694-2014、EPA 1631 均完全一致；吹扫捕集体系与 EPA 1631 均完全一致。
	运控	样品采集与保存	《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）；《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）。		采样原理、点位布设、采样频次、样品保存等与引用标准衔接一致。
		处理与分析	同类标准	《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析 原子荧光法》GB 17378.4-2007）。	根据 HJ168 规定开展样品比对，经验证本标准与测定结果可比，具有等效性。

经等效性和适用性验证后，本标准可用于海水中汞的测定。

2.5 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

当前水环境中汞的监测方法较为完善，涵盖了不同水体中汞和烷基汞的分析。其中，关于水中烷基汞的分析方法近年来有了较大程度的更新，气相色谱-冷原子荧光法、液相色谱-原子荧光法均被应用于水中烷基汞的分析。水质汞的分析方法包括原子荧光法、原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法以及在线监测等。已有的汞分析标准体系对于陆地淡水环境样品基本满足检测需求，但是对于海水样品中汞的分析仍然存在较大差距。

与淡水环境不同，海水中汞的含量极低，在 ng/L 级别，远海海域则更低。根据近年来我国海洋监测和调查结果，我国海域海水中汞浓度范围为未检出～175 ng/L，浓度均值为 8 ng/L；根据文献调研的结果，我国黄海远海海水汞的浓度水平为 1.69 ng/L±0.35 ng/L[13]，南海远海汞的浓度水平为 1.2 ng/L±0.3 ng/L[14]，东海为 3.9 ng/L±3.3 ng/L。我国远海海水汞的浓度与南大洋、大西洋的浓度水平（0.93 ng/L±0.69 ng/L）比较接近，略高于北大西洋（ND～0.48 ng/L）、北太平洋（ND～0.23 ng/L）和地中海（ND～0.26 ng/L）边缘海的浓度水平，低于黑海沿岸（0.32 ng/L～2.0 ng/L）、的里亚斯特湾（0.18 ng/L～4.9 ng/L）等海域的浓度水平[15-18]。

目前我国海洋环境监测，使用《海洋监测规范》（GB 17378-2007）的原子荧光法分析海水中的汞，该方法在较长时期内发挥了非常重要的作用，也是《海洋监测规范》明确规定的海水水质汞分析的仲裁方法。但是该方法使用过程中主要存在以下方面的问题，对当前形势的适应性不足：1）方法检出限为 7 ng/L，定量限为 28 ng/L，而海水中汞浓度范围为未检出～175 ng/L，大多数点位汞浓度分布在检出限附近。这就意味着，目前我国海水业务监测工作中，许多海水点位的汞无法检出，即使能检出，也未达到定量这个标准。2）海水汞的第一类标准值为 50 ng/L，上述分析标准方法的检出限、定量限与一类标准较为接近，因此，实际应用中并不合适。仅用于判断监测点位的水质是否符合《海水水质标准》（GB 3097），

却很难反映和评价海水水质的变化趋势。3）该法测定水汞极易受到干扰，监测数据可信性较低。

其他有关水中汞的检测方法，如《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）、《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597-2011）和《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）》（HJ/T 341-2007）等均不适用于海水。一则上述方法检出限高，并不适应海水水质的分析；二则上述标准主要针对陆地淡水系统，消解方法等都与海水体系有所不同，均难以应用于海水汞的测定。

3 国内外相关标准和分析方法

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国际汞分析方法特点和应用情况

国际上有关汞分析的标准方法较多，其中以 EPA 的方法标准化最为全面，表 4 列出了部分汞的分析方法。Method 1630 是 EPA 在 1998 年颁布的用于测定水中甲基汞的方法，该方法通过氮气辅助蒸馏进行前处理，然后用乙基化试剂（四乙基硼化钠）对蒸馏处理后的水样进行衍生，在氮气的吹扫下，甲基汞衍生物充分富集，然后快速加热脱附，脱附后的甲基汞衍生物经过高温裂解，成为汞蒸气，最后通过冷原子荧光进行检测。Method 1631 通过氧化、吹扫捕集和冷原子荧光光谱法（CVAFS）测定过滤和未过滤水中的汞。该方法用于 EPA 的《清洁水法》《资源保护和恢复法》《综合环境反应、赔偿和责任法》以及《安全饮用水法》等相关监测计划中。该方法测定海水汞的检测限和最低定量水平通常取决于干扰水平而非仪器本身限制。当没有干扰时，方法检测限为 0.2 ng/L，最低定量水平已确定为 0.5 ng/L。通过使用更大的样品体积、更低的氯化溴水平，低汞样品甚至可以实现低至 0.05 ng/L 的浓度，该方法也要求超净的实验环境。Method 245.1 规定了水质中汞的冷原子吸收测定法，对高锰酸钾-过硫酸钾消解法作了规定。该方法可测量饮用水、地表水、地下水、海水、微咸水、工业和生活废水中的汞。该方法的检测范围为 0.2 μg/L～10 μg/L[19]。通过增加或减少样品量，范围可以扩大到正常范围之上或之下。然而，实际的方法检测限和线性工作范围将取决于样品矩阵、仪器配置类型和选定的操作条件。将水样的已知部分转移到磨砂玻璃塞烧瓶或其他合适的封闭容器，水样在 95 ℃高锰酸钾-过硫酸钾稀溶液中消化氧化两小时，消化水样中的汞通过氯化亚锡还原转化为元素汞，进入常规冷原子吸收仪进行检测。Method 7473 和 Method 7474 分别采用原子吸收光度法和原子荧光光谱法测定固体中的汞。

ISO 12846 标准规定了饮用水、地表水、地下水、雨水和废水中汞含量的测定方法。该方法需在适当预消解后进行，包含两种技术路径：一种是通过金/铂吸附剂对汞进行汞齐化富集，另一种则无需富集步骤。富集法的定量限为 0.008 μg/L，而非富集法的定量限为 0.024 μg/L。ISO 17852 标准采用原子荧光光谱法检测汞，适用于饮用水、地表水、地下水及雨水。其线性动态范围约为 1 ng/L 至 100 ng/L，在使用高纯度试剂的条件下，方法检出限可达 1 ng/L。日本的 JIS K 0222 标准适用于工业排放烟气中汞的测定，包含以下三种方法：湿式吸收-还原气化原子吸收光谱法（测定范围为 1 ng～1000 ng）、金汞齐捕集-加热气化原子吸收光谱法（测定范围 0.01 ng～1000 ng）、连续测定法（测定范围 1 μg/m³～5 mg/m³）。欧盟标准

BS EN 16801 采用同位素稀释-气相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析甲基汞。该方法依据 ISO 5725-2，已在多种冻干生物样品（包括贻贝组织、鱿鱼肌肉、蟹钳肌肉、狗鱼肝脏、鲸鱼肉、鳕鱼肌肉和格陵兰大比目鱼）上得到验证，适用的质量分数范围为 0.04 mg/kg 至 3.6 mg/kg（干重）。ASTM D3223 采用冷原子吸收法测定汞，以过硫酸钾与高锰酸钾为氧化剂，该方法的测定范围为 0.5 μg/L～10 μg/L，适用于淡水、盐水、工业废水、污水中汞的分析。

表 4　主要国家、地区和国际组织关于汞的分析方法汇总表

方法编号	名称	检出限	介质
Method 1630:2001	Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry	0.02 ng/L	淡水、海水、废水
Method 1631:2002	Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry	0.2 ng/L	淡水、海水、废水、地下水
Method 245.1:1994	Determination of Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry	0.2 μg/L	地下水、海水、淡咸水、工业和生活废水
Method 7470A:1994	Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique)	0.2 μg/L	流动性提取物、废水、地下水
Method 7472:2002	Mercury in Aqueous Samples and Extracts by ASV	0.1 μg/L	饮用水、天然地表水、海水、家庭和工业废水、水性提取物
Method 7473:1998	Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry	0.01 ng（绝对质量）	土壤、沉积物、底质和污泥型材料、水废物、地下水
Method 7474:1998	Mercury in Sediment and Tissue Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry	ppb～ppm	沉积物、生物组织
ISO 12846:2012	Water Quality-Determination of Mercury-Method Using Atomic Absorption Spectrometry (AAS) with and without Enrichment	定量限：0.024 μg/L (无富集)；定量限：0.008 μg/L (有富集)	饮用水、地表水、地下水、雨水、废水
ISO 17852:2006	Water Quality-Determination of Mercury Method Using Atomic Fluorescence Spectrometry	1 ng/L	饮用水、地表水、地下水、雨水
JIS K 0222:2022	Methods for Determination of Mercury in Stack Gas	1 ng～1000 ng；0.01 ng～1000 ng；1 μg/m³～5 mg/m³	工业排放烟气
BS EN 16801:2016	Foodstuffs-Determination of Elements and their Chemical Species-Determination of Methylmercury in Foodstuffs of Marine Origin by Isotope Dilution GC-ICP-MS.	0.04 mg/kg～3.6 mg/kg（干重）	海产食品（鱼类、贝类等）
ASTM D3223-2017	Standard Test Method for Total Mercury in Water	0.5 μg/L～10 μg/L	淡水、盐水、工业废水、污水

3.1.2 国际汞分析方法的发展趋势

国际汞分析标准化体系日趋完善，美国 EPA、ISO、欧盟、日本 JIS 及 ASTM 等已形成覆盖水体、大气、固体及生物样品的多介质、多层次检测方法体系。技术层面呈现明显发展趋势：一是检测灵敏度持续向痕量、超痕量级别提升，普遍采用吹扫捕集、金汞齐富集等前处理技术，配合冷原子荧光、原子吸收等检测手段，方法检出限由μg/L 级降至 ng/L 级，可满足海水低浓度汞监测需求；二是由总汞总量检测向汞形态精准分析转变，重点建立甲基汞等有毒形态的专属测定方法，气相色谱、同位素稀释与质谱联用技术应用日益广泛；三是抗基体干扰能力不断强化，通过优化消解体系、控制反应条件及超净实验环境，有效适配海水、高盐废水等复杂基质样品分析；四是方法规范化、体系化特征突出，各类标准方法原理兼容、适用场景互补，技术指标统一，可为全球汞污染防控及《水俣公约》国际履约监测提供统一的技术支撑与数据互认基础。

3.2 国内相关分析方法研究

（1）国内汞分析方法发展历程

20 世纪 80 年代，我国逐步开展汞的监测工作，发布了《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（GB/T 7468-1987）、《水质 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫腙分光光度法》（GB/T 7469-1987）等监测分析标准。环境水质汞测定标准早期以双硫腙分光光度法（GB/T 7469-1987）和冷原子吸收法（GB 7468-87）为主，检出限在 2 μg/L 左右，但存在操作繁琐、抗干扰能力弱等问题。2007 年，HJ/T 341-2007 的冷原子荧光法将灵敏度显著提升，检出限达到 0.0015 μg/L，突破痕量检测瓶颈。2011 年，HJ 597-2011 的冷原子吸收法引入微波消解技术，完善质量控制体系。2014 年，HJ 694-2014 多元素联测标准实现汞、砷等元素同步检测。近年形态分析标准 HJ 977-2018 通过吹扫捕集-色谱联用技术，解决烷基汞检测难题，检出限达 0.02 ng/L。

在海洋领域，与水汞分析相关的技术方法为《海洋监测规范》（GB 17378-2007）的原子荧光法和冷原子吸收分光光度法。海水汞的分析标准也经过了多次变更，经历了灵敏度逐步提升的过程，操作愈加稳定和方便。90 年代初，海水汞分析采用冷原子吸收光度法，依据的标准是《海洋环境监测规范 水质分析》（HY 003.4-1991）。90 年代后期，《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（17378.4-1998）在 HY 003.4-1991 的基础上修订而成，并替代前者。2008 年，《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）又代替 GB 17378.4-1998，增加了汞的原子荧光测定法，作为海水汞分析的仲裁方法，同时取消了汞的双硫腙测定法。自 HY 003.4-1991 开始，海水汞始终监测的是未过滤的汞。

（2）国内汞分析方法的特点和应用情况

水中汞的分析方法多以原子荧光光谱法和原子吸收光谱法两种为主，有机汞分析使用气相色谱法、液相色谱法和电感耦合等离子体质谱法分析。针对无机汞的前处理方法有热消解法、高锰酸钾-过硫酸钾消解法、溴酸钾-溴化钾消解法、微波消解法、干燥热解法、氯化溴氧化法等。有机汞比较新的前处理方法是对样品进行蒸馏冷凝吸收，丙基衍生化后经吹扫捕集富集，色谱柱分离，最后高温热解。老方法是巯基棉富集，酸性氯化钠解析，甲苯提取，色谱柱分离后分析。表 5 列出了我国地表水和海水汞及烷基汞分析标准方法、适用范围及其

检出限。

表 5　我国水质汞的分析方法、适用范围及检出限

序号	介质	标准名称	标准号	指标	检出限
1	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法	HJ 977-2018	烷基汞	当取样体积 45 mL，方法检出限为 0.02 ng/L
2	地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水、沉积物、鱼体及人发和人尿	环境 甲基汞的测定 气相色谱法	GB/T 17132-1997	烷基汞	水、沉积物和尿可检出浓度为 0.01 ng/L、0.02 g/kg 和 2 ng/L
3	地面水及污水	水质 烷基汞的测定 气相色谱法	GB/T 14204-93	烷基汞	取样量 1 L，甲基汞检出限为 10 ng/L，乙基汞检出限为 20 ng/L
4	生活污水、工业废水和受污染的地面水	水质 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫腙分光光度法	GB/T 7469-1987	汞	取 250 mL 测样，检出限是 2 μg/L
5	地表水、地下水和饮用水、生活污水和工业废水	汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法	HJ 926-2017	汞	0 mg/L～0.002 mg/L 0 mg/L～0.1 mg/L
6	地表水、地下水、生活污水和工业废水	水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法	HJ 694-2014	汞	检出限为 0.04 μg/L，测定下限为 0.16 μg/L
7	地表水、地下水、工业废水和生活污水中	水质 汞的测定 冷原子吸收分光光度法	HJ 597-2011	汞	取样量为 100 mL 时，检出限为 0.02 μg/L
8	海水	汞 原子荧光法	GB 17378.4-2007 /5.1	汞	0.007 μg/L
9	海水	汞 冷原子吸收分光光度法	GB 17378.4-2007/5.2	汞	0.001 μg/L
10	海水	汞 金捕集冷原子吸收光度法	GB 17378.4-2007/5.3	汞	0.0027 μg/L
11	地表水、地下水及氯离子含量较低的水样	水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）	HJ/T 341- 2007	汞	最低检出质量浓度为 0.0015 μg/L
12	生活饮用水和水源水	生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标	GB/T 5750.6-2023	汞	取样量为 0.50 mL 时，检出限为 0.1 μg/L
13	地下水资源调查	地下水质分析方法 第 26 部分：汞量的测定冷原子吸收分光光度法	DZ/T 0064.26-2021	汞	定量限为 0.10 μg/L

海水中汞分析使用的仲裁方法是原子荧光法（GB 17378.4-2007）。此外，GB 17378.4-2007还有两种汞分析方法，分别是冷原子吸收分光光度法和金捕集冷原子吸收分光光度法。原子荧光法的检出限为 0.007 μg/L，另外两种方法检出限较原子荧光光谱法低，但是均需要自制汞蒸气发生装置，还需要解决与原子吸收光谱法的接口问题，缺乏规范化的系统，较少使用。

地表水、地下水、生活污水、工业废水、生活饮用水和水源水、地下水资源调查等的汞分析标准方法有《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597-2011）、《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行） 》（HJ/T 341-2007）、《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定原子荧光法》（HJ 694-2014）和《水质 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫腙分光光度法》（GB/T 7469-1987）、《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）、《地下水质分析方法第 26 部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法》（DZ/T 0064.26-2021）等方法。

GB/T 7469-1987 适用于生活污水、工业废水和受汞污染的地面水。取 250 mL 水样测定，汞的最低检出浓度为 2 μg/L，测定上限为 40 μg/L。之前由于仪器条件、实验条件、分析人员技术水平的制约，在我国环境监测分析领域，一般采用双硫腙分光光度法测定水中汞的含量。该方法的灵敏度低，操作步骤比较烦琐，而且在测定过程中还存在较多干扰因子，已难以满足监测要求。近年来，随着我国环境监测领域硬件和软件的不断发展，在监测水环境中痕量汞的过程中，冷原子荧光法和冷原子吸收法得到了更广泛的应用。HJ/T 341-2007 适用于地表水、地下水及氯离子含量较低的水样中汞的测定。方法最低检出浓度为 0.0015 μg/L，测定下限为 0.0060 μg/L，测定上限为 1.0 μg/L。HJ 597-2011 适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中汞的测定。该方法采用高锰酸钾-过硫酸钾消解法和溴酸钾-溴化钾消解法，当取样量为 100 mL 时，检出限为 0.02 μg/L，测定下限为 0.08 μg/L；当取样量为 200 mL 时，检出限为 0.01 μg/L，测定下限为 0.04 μg/L。HJ 694-2014 适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中多种金属的分析，包括汞、砷、硒、铋和锑，检出限为 0.04 μg/L，测定下限为 0.16 μg/L。此外，《汞水质自动在线监测仪技术要求及检测方法》（HJ 926-2017）适用于地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水中汞的在线分析，其检出限为 0 mg/L～0.002 mg/L。GB/T 5750.6-2023 适用于生活饮用水和水源水中汞的测定，最低检出限为 0.05 ng，若取 0.50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.1 μg/L。该方法选用溴酸钾与溴化钾反应生成溴，然后利用溴把样品中的汞转化为二价汞，再用硼氢化钾将二价汞还原成离子态汞。DZ/T 0064.26-2021 适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中痕量汞的测定，方法的定量限为 0.10 μg/L，测定范围为 0.10 μg/L～5.0 μg/L，水样中的汞化合物经酸性高锰酸钾热消解，转化为汞离子。以硫酸亚锡为还原剂，将汞离子还原为单质汞。DZ/T 0279.17-2016 用王水消解样品后，用氯化亚锡还原。

对以上方法进行综合分析，从适用范围来看，仅有 HJ 977-2018、GB 17378.4-2007 /5.1、GB 17378.4-2007/5.2、GB 17378.4-2007/5.3 方法适用于海水，其余的标准均不适用。HJ 977-2018 测定的是烷基汞，其余三个方法测定的是海水中汞。从检出限的角度进行分析，海水环境与淡水环境不同，海水中汞的含量极低，在 ng/L 级别，近岸以外海域则更低。GB 17378.4-2007 /5.1 为仲裁方法，其检出限为 0.007 μg/L。由于检出限过高，在实际的监测工作中，就会出现较多的水质样品分析结果为“未检出”，用于判定海水汞是否超过第一类海

水水质标准尚可，但是进一步分析海水水质的变化趋势，则难以满足需求。另外两种方法检出限较原子荧光光谱法低，但是均需要自制汞蒸气发生装置，还需要解决与原子吸收光谱法的接口问题，缺乏规范化、系统化的配套装置，因此较少使用。HJ/T 341-2007 的检出限也较低，为 0.0015 μg/L，但是该方法只适用于地表水、地下水及氯离子含量较低的水样，因此不适用于海水汞分析。《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）、《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597-2011）也均不适用于海水。

（3）国内监测系统仪器装备现状及国内外设备市场调研

当前国内环境监测系统中，吹扫/捕集-冷原子荧光分析仪系统装备规模充足、分布广泛，经初步调研，与本方法原理相同的国内用户已有 41 家单位，覆盖我国多个省份、重点流域及海域，涵盖国家级、流域级、省市级、地市级各级环境监测机构，包括中国环境监测总站、国家环境分析测试中心等国家级机构，长江流域委员会等流域级机构，以及河南、山西、宁夏等省级监测机构和郑州、宝鸡、北海等地市级监测机构，同时延伸至科研院所、检验检疫、第三方检测等相关配套单位。这 41 家用户中，除涵盖各级环境监测机构及相关配套单位外，还包括中科院生态中心（3 台）、山东大学、中国海洋大学青岛崂山校区、西北大学、无锡淡水渔业研究所等科研及相关单位，目前这些单位主要受限于国内尚未出台采用吹扫捕集-金汞齐富集技术的相关环境监测标准，未能充分发挥仪器效能。总体而言，该类仪器已形成全国范围内的广泛布局，为本次总汞监测方法标准的落地实施提供了坚实的设备支撑，也为标准实施后的推广应用奠定了良好基础。

本研究计划采用冷原子荧光光谱法检验海水中的汞，因此重点调研基于冷原子荧光光谱法检测的国内外设备，特别需要考虑配合吹扫捕集和金管富集系统。系统调研和筛选了我国市场化的汞分析设备，核心筛选标准为：1) 配置氮气吹扫捕集系统；2) 具备金汞齐富集模块；3) 采用冷原子荧光检测技术。经严格筛选，共考察国内外 7 家仪器厂商，具体技术参数对比见表 6。其中，国内 2 家和国外 1 家设备的原理和性能相同。

表 6　国内外仪器设备具体技术参数对比

序号	品牌	品名	型号	简介	原理异同
1	普立泰科	全自动烷基汞分析仪	MMA72	依据 EPA Method 1630，超痕量检出限满足国内烷基汞的检测需求，可选配汞分析模块，具备吹扫模块和金捕集富集系统，采用冷原子荧光结合的技术。	是
2	河北汇谱分析	多功能烷基汞分析仪	Multi-2025	采用吹扫捕集/气相色谱−冷原子荧光光谱法原理，用于样品中痕量烷基汞的测定；可以测汞但未与吹扫捕集联用过。	否
3	北分瑞利	吹扫捕集气相色谱-冷原子荧光分析仪	SP-3530	可测定汞，但是采用气相的方式，需要换气相色谱柱来满足汞分析的要求。	否
4	天津众昇仪器	全自动烷基汞分析仪	ZSMA	采用吹扫捕集与冷原子荧光联用测定汞，需单独购置汞模块，具备吹扫模块和金捕集富集与	是

序号	品牌	品名	型号	简介	原理异同
				冷原子荧光结合的技术。	
5	北京海光仪器有限公司	原子荧光光度计	AFS-9750	测定汞的方法为传统的原子荧光仪器	否
6	北京吉天仪器有限公司	原子荧光光度计	Kylin	测定汞的方法为传统的原子荧光仪器。	否
7	美国	痕量汞分析仪	Brooks Rand	采用吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法原理，具备吹扫模块和金捕集富集与冷原子荧光结合的技术。	是

综上所述，我国水质汞的分析方法体系总体较为完善，国内环境监测系统已具备充足的吹扫捕集-冷原子荧光联用仪器装备规模与广泛的应用布局，可支撑相关监测方法的落地实施；但是海水中汞由于其极低的浓度水平，对分析方法的要求更高。现有的方法或者检出限太高，灵敏度难以满足监测和履约需求，与国际上海水中汞的监测水平不接轨，或者对高盐、高氯离子的海水不适用，因此亟须建立更有效的海水中汞的标准分析方法。

3.3 文献资料研究

本次文献资料研究围绕海水汞监测相关技术开展系统调研，重点从三个方面有序推进：一是水中痕量汞检测方法调研，重点梳理了冷原子吸收光谱法、冷原子荧光光谱法等主流光学分析方法的原理、性能指标、适用场景及相关标准应用情况，明确了各类方法的优势与潜在干扰因素；二是消解体系及富集方法调研，系统分析了天然水体中汞的形态特征，对比了不同消解体系的适用性与可靠性，筛选并分析了各类痕量汞分离富集技术的性能特点及应用局限；三是海水汞保存方法调研，总结了不同样品瓶材质、保存剂类型及保存条件对海水汞样品稳定性的影响，梳理了国内外相关标准对海水汞样品保存的具体要求，为后续实验方案的制定提供了全面、可靠的文献支撑。

3.3.1 检测方法调研

光学分析方法仍然是水中痕量汞分析的主流方法，特别是冷原子吸收光谱法和冷原子荧光光谱法，在汞含量的分析方面具有不可撼动的主导地位。

原子吸收光谱法测定汞的基本原理是：处于基态的汞原子吸收特征谱线发生能级跃迁，特征谱线的强度因而发生改变，从而实现对汞的定量分析。该方法常用的原子化技术有火焰原子化、石墨炉原子化和冷蒸气原子化等技术，冷蒸气原子化法是一种低温非火焰的原子化技术，仅用于汞的检测。原子吸收光谱法对实验室环境的要求不高，因此在无法控制环境温、湿度的前提下，使用原子吸收光谱法测定水中汞含量，不仅能得到较可靠的数据，而且极大缩短了仪器的预热时间，实验周期短。原子吸收光谱法的线性范围为 0 μg/L～8.0 μg/L，检出限为 0.02 μg/L，平行检测 11 次得到的标准偏差为 0.05 μg/L，相对标准偏差为 0.7%。该方法具有较高的灵敏度、较低的检出限和测定下限，且操作简便，是当今痕量汞测定最普遍

使用的方法之一。冷原子吸收光谱法的主要干扰因素是试剂中的微量汞。有研究证明，消解水样时的硫酸和高锰酸钾均含有微量的汞，可能会使测定结果偏高。我国生态环境标准《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597-2011）、《地下水质分析方法第 26 部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法》（DZ/T 0064.26-2021）即采用冷原子吸收光谱法进行水中汞的分析。

原子荧光光谱法的基本原理是：气态自由原子吸收光源的特征辐射后，原子的外层电子跃迁到较高能级，然后又跃迁返回基态或较低能级，同时发射出与原激发波长相同或不同的光，即为原子荧光。原子荧光是光致发光，也是二次发光，利用荧光强度在一定范围内与汞含量成正比的关系计算样品中汞的含量。利用原子荧光光谱法对不同环境下的汞进行监测，发现该方法分析汞具有较低的检出限和优良的回收率。原子荧光光谱法测定汞主要有 2 种模式：原子荧光光谱法（热汞法）和冷原子荧光光谱法（冷汞法）。相比于热汞法，冷汞法的检出限更低、灵敏度更高，干扰因素也更少，目前冷汞法已被列为汞测定的标准方法之一。冷原子荧光光谱法测汞，灵敏度比冷原子吸收光谱法高，而且具有线性范围宽、系统记忆效应小等优点，也成为水汞分析的最主流的方法，如《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）》（HJ/T 341-2007）、《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）、海洋监测技术规范（GB 17378-2007）、《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）等多项标准均采用原子荧光光谱法。冷原子荧光光谱法的主要干扰因素有：①荧光猝灭。当载气纯度不足时，载气中氧气、一氧化碳、二氧化碳等气体含量相对较高，激发态的汞原子易与这些气体粒子发生碰撞而造成荧光猝灭，最终使测定结果偏低。②水汽干扰。如果仪器长时间不用，内部荧光池会潮湿，氯化亚锡与强碱性样品反应时，反应的热量也会导致大量水汽出现，对光源产生散射作用，从而对荧光信号的测定产生很大干扰。

3.3.2 消解体系以及富集方法调研

天然水体中广泛存在大量 Cl^-、OH^-、SO_4^{2-}等阴离子，以及腐殖酸、悬浮颗粒物和各种微生物。这些物质可通过物理或化学吸附作用，与不同价态汞发生结合，形成 Hg^0、Hg^{2+}、$Hg(OH)_n$、$HgCl_n$、HgO、HgS、CH_3Hg^+、$CH_3Hg(OH)$、CH_3HgCl 等多种形态的汞化合物，共同构成环境中复杂且动态的汞形态体系。目前，水中汞的常用检测方法有冷原子吸收法、冷原子荧光法、原子荧光法、双硫腙分光光度法，电感耦合等离子体质谱法也已在相关检测场景中得到应用。值得注意的是，无论采用上述何种测定方法，均需先将样品中各种形态的汞转变为 Hg^{2+}，才能确保检测结果的准确性和可比性，这一预处理步骤是检测汞含量的关键环节。经调研和实践验证，水样消解常用的体系主要包括三类：一是混合氧化剂体系，如高锰酸钾+过硫酸钾、溴酸钾+溴化钾、过硫酸钾+硫酸；二是单一或复合酸氧化体系，例如仅采用 HNO_3，或 HNO_3-HF-$HClO_4$、HNO_3-H_2O_2等复合酸体系，相关研究已证实这类体系的消解有效性。

本研究在消解体系选择上，综合参考了国内外成熟的汞测定分析方法，重点借鉴了四类具有代表性的体系：①EPA Method 1631 标准中的氯化溴消解体系，该体系在国际汞检测领域具有广泛认可度；②《海洋监测规范》（GB 17378-2007）规定的硫酸-过硫酸钾消解体系，

适用于海洋及咸淡水环境样品；③《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）》（HJ/T 341-2007）推荐的硫酸-高锰酸钾体系，是水质汞检测的经典成熟体系；④相关学术研究中已得到验证的盐酸-硝酸消解体系，具有适用性广、操作便捷的特点。选择上述体系的核心依据在于，行业标准方法与权威规范所推荐的消解体系经过了长期实践验证，具有更高的可靠性、稳定性和通用性，能够有效应对天然水体中复杂汞形态的消解需求，为后续检测提供准确的预处理基础。

需要特别强调的是，天然水体中汞的含量多处于微量或痕量水平，部分场景下甚至低于常规分析方法的检出限，直接检测易导致结果偏差；若样品中存在腐殖酸、共存金属离子等干扰物质，或实验试剂纯度不足引入污染，会进一步加剧检测误差。因此，对于痕量汞的测定，除消解预处理外，还需通过分离富集步骤实现双重目标：一是去除试剂本底汞与样品中的干扰组分，二是浓缩待测汞组分以降低方法检出限，最终提升分析结果的精密度与准确度，扩大检测技术对低含量汞样品的适用范围。选用性能适配的分离富集方法成为痕量汞检测的另一关键环节。目前，痕量汞分离富集的成熟技术主要包括以下三类：①改性天然高分子吸附剂，如巯基棉、巯基葡聚糖、羧甲基壳聚糖等。这类材料通过功能基团与汞离子的特异性结合实现富集，其中巯基棉对不同浓度汞及多种金属离子均表现出较快的吸附速率，吸附率可达 99.2%，在痕量汞富集分离中应用较为广泛，但存在吸附容量有限、再生性能不佳等问题。②改性树脂：研究者已开发奎宁负载树脂（QCR）等专用材料，通过离子交换或螯合作用吸附汞，结合氢化物发生-ICP-AES 法可实现汞的精准测定，在最佳实验条件下 QCR 对汞的吸附容量达 19.7mg/g，但其制备工艺复杂，成本较高，且对复杂基质样品的抗干扰能力有待提升。③吹扫捕集-金汞齐富集法：该技术集成自动吹扫系统、气体流量计、干燥管、多级金捕集管、控温系统及冷原子荧光光谱仪接口，具体流程为：样品还原转化为汞蒸气；通过氮气吹扫样品瓶，使汞蒸气经由载气载入金捕集管，汞与金发生合金化反应（金汞齐）实现富集；捕集管快速升温使汞脱附，进入二级分析型金捕集管进一步纯化浓缩；多级捕集设计可有效改善色谱峰型、提升检测灵敏度，克服了单级捕集因脱附时间长导致的峰展宽问题；最终金捕集管加热脱附，汞蒸气进入冷原子荧光光谱仪完成检测。综合对比三类技术的性能特点，本研究最终选用吹扫捕集-金汞齐富集法，核心原因如下：①该方法通过物理吹扫与化学富集结合，可最大程度减少复杂基质中干扰组分的影响，且金捕集管对汞具有极高的选择性，有效提升了方法灵敏度与抗干扰能力；②系统采用封闭设计，避免了样品转移过程中的汞损失与环境污染，保证了检测系统的洁净度，降低了试剂本底带来的误差；③自动化程度高、操作流程标准化，适用于大批量样品的高效检测，具有广泛的实际应用前景。

3.3.3 海水汞的保存方法调研

一般情况下，汞在海水中的含量极低，属于痕量元素，且稳定性差。从 20 世纪 70 年代以来，国内外关于水体中汞的样品采集、保存和检测方法的研究较多。有研究者试验了玻璃瓶、聚乙烯瓶、聚四氟乙烯瓶等容器保存 ng/L 级汞天然海水样品的效果，发现玻璃瓶和聚四氟乙烯瓶适合较长期保存汞样品，聚乙烯瓶则效果一般。也有研究对硝酸钾、重铬酸钾和过硫酸钾作固体保存剂，进行海水中汞样品保存的对比实验，发现 0.1%过硫酸钾作为保存剂效果较好，可保存 3 个月，硝酸钾不宜用作海水中汞的保存剂。潜琬英等试验了六种不同

固定剂对近岸海水样品和放置澄清的海水样品的保存效果，发现所试验的几种试剂对未过滤的近岸海水样品均没有明显的稳定作用。标准 HJ 442.3 和 GB 17378.4 要求使用硼硅玻璃、硬质玻璃样品瓶，Method 1631 要求使用硼硅玻璃样品瓶和氟聚合物样品瓶，HJ 977-2018 要求使用高密度聚乙烯样品瓶，HJ 694-2014 要求使用聚乙烯样品瓶。《海洋监测规范》（GB 17378-2007）中规定用玻璃瓶盛装海水汞样品，样品不过滤，现场加浓硫酸至 pH＜2，可以保存 13 天。HJ 442.3 的要求加酸保存，拧紧瓶盖，并装在洁净的密封袋中。本方法根据以上调研，选择硼硅玻璃样品瓶（标准 HJ 442.3 和 Method 1631 使用）、氟聚合物样品瓶（Method 1631 使用）、高密度聚乙烯样品瓶（HJ 977-2018 使用）以及聚乙烯样品瓶（HJ 694-2014 使用）开展加标回收实验，最终确定样品瓶材质。

3.4 国内外相关标准与本标准的关系以及本标准定位

3.4.1 国内外相关标准与本标准的关系

国内外相关标准中，本方法在检测方法上与国内主流冷原子荧光光谱法、海洋汞分析仲裁方法《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）及国际 EPA Method 1631 保持一致，同时在富集、消解、还原、样品及标准溶液保存等关键技术环节，充分借鉴了国内外成熟标准的技术体系，结合方法验证优化了消解体系、氯化亚锡还原等关键步骤，大幅提升了方法灵敏度、稳定性与抗污染能力，解决了现有方法检出限不足、还原剂稳定性差等问题，最终形成了一套既与现有标准技术路线兼容、又更适用于海水中痕量汞精准测定的技术方法，可为海水汞监测提供更具科学性与实用性的标准支撑。

（1）检测方法

经调研发现，冷原子荧光光谱法测定水环境中的汞具有灵敏度高，检出限低，线性范围宽，准确度和精密度高等优点。在检测分析的过程中仪器的自动化程度高，仪器可以代替人工完成分析曲线和样品的测定，提高了检测效率，且国内多项标准测汞均采用冷原子荧光光谱法。本研究也使用冷原子荧光光谱法，这与现行的多个水质分析标准一致，也与海洋汞分析的仲裁方法《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）保持一致，与 EPA 的标准方法 Method 1631 也完全一致。

（2）富集方法

主要借鉴了 Method 1631 中吹扫捕集和金管富集的方法。经过消解的水样转移至样品分析瓶中，在还原剂的作用下，二价汞离子转化为单质汞，利用无汞氮气吹扫，单质汞气液分离进入金捕集管。金捕集管包含二级金捕集器，可以极大地改善峰形和灵敏度，克服了一级金捕集器由于时间长造成峰展过宽的问题。以上吹扫捕集的步骤，通过大体积水样吹扫，二级金捕集器富集等步骤，大幅提升灵敏度，达到降低检出限的目的。并且水样在外部消解，在分析瓶中还原，进入分析模块的只有汞蒸气，显著地降低了记忆效应和管路污染。

（3）消解体系

水样的消解步骤，主要借鉴了 EPA Method 1631 的氯化溴消解体系、《海洋监测规范》（GB 17378-2007）的硫酸-过硫酸钾消解体系、《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）》（HJ/T 341-2007）的硫酸-高锰酸钾体系，以及相关研究中也被用到的盐酸-硝酸消解体系，通过验证实验，按照回收率、消解时间效率等因素，最终确定按照《海洋监测规范》（GB

17378-2007）的消解体系进行样品消解。

（4）还原体系

国内外多项标准也采用氯化亚锡作为还原剂，如 HJ 597-2011《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行） 》（HJ/T 341-2007）、GB/T 17136-1997《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》、DZ/T 0279.17-2016《区域地球化学样品 汞量测定 蒸气发生-冷原子荧光光谱法》、EPA Method 1631 的氯化亚锡体系等。GB 17378.4-2007 采用的还原剂是硼氢化钾，该试剂存在稳定性较差的问题，并且属于易制爆的试剂，因此本方法采用氯化亚锡作为还原剂，并进一步验证最佳的用量和还原时间。

（5）样品保存

结合调研的信息，本方法采用玻璃瓶和聚四氟乙烯瓶作为样品瓶。另外，本方法中关于样品保存的方法参照《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）和《海洋监测规范》（GB 17378-2007）中样品保存方法和保存时限的要求。《海洋监测规范》（GB 17378-2007）要求样品不过滤，海水样品现场加浓硫酸至 pH＜2，可以保存至 13 天。《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）规定样品不过滤，海水样品现场加浓硫酸至 pH＜2，最长保存 90 天。本研究仍然采用水样加硫酸保存的方式，并开展了保存时间的研究。最终确定保存期限。

（6）标准溶液保存

汞标准储备液、汞标准中间液的保存时限主要参考《海洋监测规范》（GB 17378-2007）和《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）的相关要求。GB 17378-2007 和 HJ 694-2014 汞标准储备液的保存期限分别是 4 ℃条件下存放 1 年和 2 年，10.0 mg/L 和 1.0 mg/L 汞标准中间液的保存期限是 4 ℃条件下存放 7 d 和 100 d。对于汞标准储备液沿用《海洋监测规范》（GB 17378-2007）的相关要求保存，也是按照相对严格的方式保存，4 ℃以下冷藏可保存 1 年。而 1.0 mg/L 汞标准中间液，我们用的溶剂不同于其余方法，故进行了实验验证，最终根据实验结果得到该中间液可于 4 ℃以下冷藏保存 10 d。

3.4.2 本标准的定位

本标准是海水中痕量汞监测的专项分析方法，填补了现有方法在高盐海水基质适配性及痕量检测上的短板，立足海水高盐、汞含量低的特点，通过技术优化解决了传统方法适配性差、检出限偏高的问题，较现行仲裁方法检出限降低一个数量级，显著提升海水汞监测精度。本标准借鉴国际先进技术路线（EPA Method 1631），与国内现有生态环境标准兼容，实现与国际监测方法接轨，为海水汞监测、污染溯源及公约履约提供技术支撑。依托现有仪器装备，本标准可快速推广应用，进一步完善我国海水汞监测标准体系，推动海洋环境汞污染防控向精细化发展。

表 7 国内外相关标准以及本方法立项理由

国外相关标准	国内相关标准	立项理由/优势

吹扫/捕集-冷原子荧光光谱法 美国 EPA Method 1630:2001、EPA Method1631:2002 **冷原子荧光光谱法** 国际标准化组织 ISO 17852:2006 **冷原子吸收光谱法** 美国 EPA Method 245.1:1994、EPA Method 7470A:1994 国际标准化组织 ISO 12846:2012 日本工业标准 JIS K 0222:2022 美国材料与试验协会 ASTM D3223-2017 **气相色谱-电感耦合等离子体质谱法** 英国标准 BS EN 16801:2016	**气相色谱-冷原子荧光光谱法** 《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（HJ 977-2018） **气相色谱法** 《环境 甲基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 17132-1997）、《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 14204-93） **双硫腙分光光度法** 《高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫腙分光光度法》（GB/T 7469-1987） **原子荧光光谱法** 《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）、《汞 原子荧光法》（GB 17378.4-2007/5.1） **冷原子吸收分光光度法** 《水质 汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597-2011）、《汞 冷原子吸收分光光度法》（GB 17378.4-2007/5.2）、《汞 金捕集冷原子吸收光度法》（GB 17378.4-2007/5.3）、《地下水质分析方法 第 26 部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法》（DZ/T 0064.26-2021） **冷原子荧光法** 《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）》（HJ/T 341-2007）	1）**检出限优势明显，适配海水痕量汞监测：**现行标准检出限对海水痕量汞测定能力有限，本方法检出限较原方法约降低 18 倍，检测精度更高；海水汞整体浓度偏低，本方法更适合开展海水水质评价与污染溯源工作。 2）**降低记忆效应，提升基体抗干扰能力：**传统方法汞记忆效应突出、管路污染较重、高盐基体适应性差；本方法采用气态进样、基质分离及二级金捕集富集方式，仅汞蒸气进入分析模块，有效减弱记忆效应、减少管路污染，显著提升海水高盐基体抗干扰能力。 3）**技术路线接轨国际，支撑汞公约履约：**本方法技术路线与美国 EPA 相关国际标准保持一致，检测能力达到国际先进水平，可支撑《关于汞的水俣公约》履约监测，实现海水汞监测数据与国际接轨。 4）**优化还原剂体系，规避易制爆安全风险：**传统方法采用硼氢化钾作还原剂，属于易制爆试剂，稳定性差、操作风险高；本方法改用氯化亚锡作为还原剂，大幅提升实验操作安全性与方法稳定性。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

（1）**方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求**。编写初期，即查阅了大量的海洋环境的国内外文献，包括公开发表的论文、海洋环境质量评价的国家报告，在归纳总结以上资料的基础上完成本方法。重点参考美国 EPA 水质汞的分析方法，确保与国际上先进水平接轨；在编制过程中，始终保持信息更新，并采用最新的监测数据进行验证，检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求，并且具有先进性。

（2）**方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求**。调研了我国当前海洋领域汞分析存在的问题，查阅了国内外已有的汞分析技术，对各类方法的优劣进行了比较，确定了当前

的思路和方法。进行了许多轮次的方法摸索，对各个实验条件进行反复验证，结合实验室内特征指标的验证和实验间特征指标验证的结果，最终确定标准方法各项指标，方法准确可靠。

（3）**方法具有普遍适用性，易于推广使用。**1) 进行了一系列条件摸索试验，利用大量的时间分析我国许多区域的实际海水样品，保证样品最大范围的适用性；2) 由于方法采用了吹扫捕集的富集方法，大大降低了检出限，解决了一直以来海水汞分析精度不够的问题；3) 方法采用的仪器设备不具有特异性，适用于具有相同功能的所有品牌的仪器设备，具有较好的实用性和普遍性。4) 生态系统内普遍配备有冷原子荧光检测模块和自动进样器模块，只需要配备吹扫捕集模块就能开展工作，不仅能够大大节省成本，且各家单位对此类仪器设备比较熟悉，方便推广应用。

4.2 标准制订的技术路线

图 1 是方法制订的技术路线，严格按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，成立标准编制组，开展国内外文献、资料、设备的调研，确定标准编制的总体思路，开展实验室验证工作，包括仪器条件、关键实验步骤的条件摸索、实验室精密度、准确度和检出限等基本参数实验，在此基础上完成标准文本和编制说明的编制。并较长时间用于实际海水样品的分析，证明该方法具有很好的普适性。开展实验室间方法验证工作，选取有资质并且具有代表性的 6 家单位开展实验室间验证工作，在验证结果的基础上，计算实验室间验证关键参数，包括检出限、精密度、正确度，进一步确定质量保证和质量控制要求，完善标准文本和编制说明。

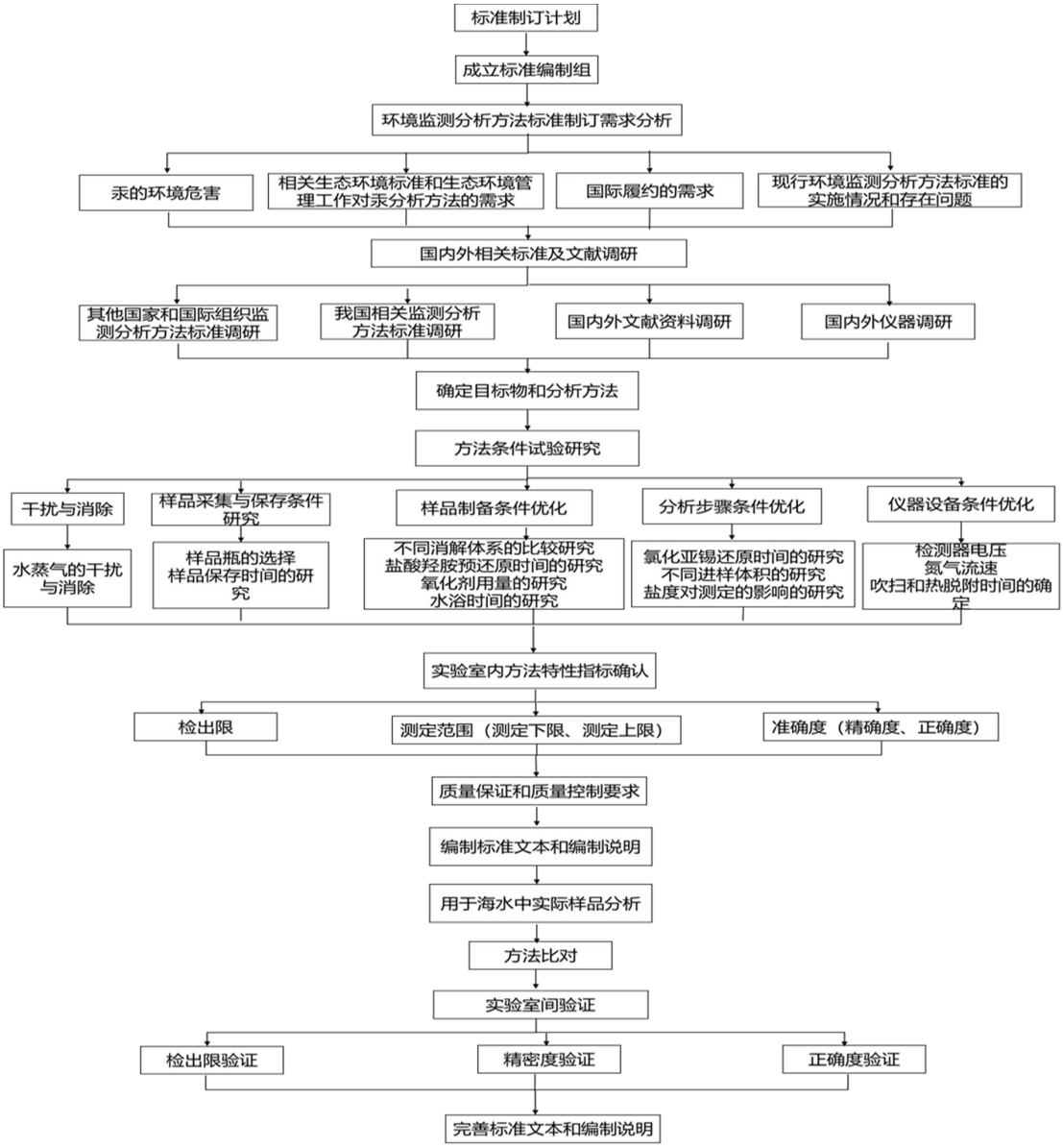


图 1　标准制订技术路线图

5　方法研究报告

5.1　方法定义、适用范围以及研究目标

5.1.1　方法的适用范围

该方法适用于海水中的汞的分析。1）海水中汞浓度处于微量/痕量水平，对检测方法的灵敏度和抗干扰能力要求更高；2）海水具有高盐、高氯离子含量的显著特征，淡水检测的消解方式难以适配。针对上述特征，本方法技术优化思路为：1）借鉴 EPA Method 1631 的吹扫捕集技术，将进样体积从常规 1 mL 提升至 15~20 mL，通过大体积吹扫与多级富集协同，显著降低检出限；2）采用二级金捕集器设计，改善峰型、提升灵敏度，克服单级捕集峰展宽缺陷；3）消解体系选用硫酸-过硫酸钾体系，避免高氯离子对氧化效率的抑制，解决

淡水常用高锰酸钾氧化剂在海水基质中氧化偏差问题。

5.1.2 方法的测定对象

本方法测定对象为非过滤态汞，定义为“未过滤的海水样品经硫酸-过硫酸钾体系氧化消解后测得的汞含量”，该定义参照《水质汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）中“未经过滤的样品经消解后测得的汞的含量”修订，适配海水基质特性。

5.1.3 拟达到的目标

该方法研究目标为建立不受海水高盐度、高氯离子浓度干扰的汞分析方法，核心目标为：与《海洋监测规范》（GB 17378-2007）规定的海水汞仲裁方法相比，检出限降低至少一个数量级，为海水中痕量汞的精准测定提供技术支撑。

5.2 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。

5.3 试剂与材料

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。

5.3.1 盐酸（HCl）：ρ=1.19 g/mL，w∈[36.0%，38.0%]。

5.3.2 硫酸（H_2SO_4）：ρ=1.84 g/mL，w∈[95.0%，98.0%]。采用优级纯等级，其空白含量应该低于方法检出限，若空白高于方法检出限，不可使用。表 8 是实验室测定的优级纯硫酸的空白浓度，结果均低于检出限。该试剂的用途一是保存水样，二是作为消解体系的主要组分。

5.3.3 硝酸（HNO_3）：ρ=1.42 g/mL，w∈[65.0%，68.0%]。

5.3.4 盐酸羟胺（$NH_2OH·HCl$）。

5.3.5 过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）：质量分数 99 %以上。

5.3.6 氯化亚锡（$SnCl_2·2H_2O$）：质量分数 99.99 %以上。

5.3.7 氢氧化钾（KOH）。

5.3.8 氯化汞（$HgCl_2$）。

5.3.9 硫粉：质量分数 90%以上。

5.3.10 无水氯化钙（$CaCl_2$）。$CaCl_2$ 是干燥管的填充剂，用来吸收汞蒸气中的水分，消除水蒸气对荧光信号的干扰。填充的 $CaCl_2$ 干燥管需要通入氮气（5.3.17）吹扫，直到空白值低于检出限。

5.3.11 盐酸溶液：用盐酸（5.3.1）和水按 1:199 的体积比混合。除采用优级纯等级外，其空白含量应该低于方法检出限，若空白高于方法检出限，不可使用。表 8 是实验室测定的优级纯盐酸的空白浓度，结果均低于检出限。该试剂的用途是配制汞标准中间液和使用液。

5.3.12　硝酸溶液：用硝酸（5.3.3）和水按 1:19 的体积比混合。该试剂的用途是配制汞标准中间液。

5.3.13　过硫酸钾溶液：$\rho(K_2S_2O_8)$=50 g/L。

称取 50 g 过硫酸钾（5.3.5）用水溶解并稀释至 1000 mL。该试剂用于将样品中所有汞形态转化为二价汞离子。该试剂的用途是作为氧化剂用于消解水样。

5.3.14　盐酸羟胺溶液：$\rho(NH_2OH \cdot HCl)$=100 g/L。

称取 25 g 盐酸羟胺（5.3.4）溶于水中，稀释至 250 mL。加 1 mL 氯化亚锡溶液（5.3.15），通入氮气（5.3.17）鼓泡吹扫 8 h 以上，以去除痕量汞。该试剂用于还原过量的氧化剂（如过硫酸钾）。

5.3.15　氯化亚锡溶液：$\rho(SnCl_2 \cdot 2H_2O)$=200 g/L。

称取 10 g 氯化亚锡（5.3.6）于 5 mL 盐酸（5.3.1）中进行溶解，完全溶解后，再用水稀释至 50 mL，通入氮气（5.3.17）鼓泡吹扫 8 h 以上，以去除痕量汞。临用现配。需要注意的是，配制氯化亚锡溶液时，预先用盐酸溶解（5.3.1），溶解后再用水稀释，否则容易水解，变得浑浊。该试剂的用途是将样品中稳定的二价汞还原成具有挥发性的单质汞。

5.3.16　汞标准溶液。

5.3.16.1　汞标准储备溶液：ρ(Hg)=100 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（5.3.8），置于 50 mL 的烧杯中，用少量硝酸溶液（5.3.12）溶解后，全量转入 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（5.3.12）定容至标线，混匀。4 ℃以下冷藏可保存 1 a。汞标准储备液保存时限参考《海洋监测规范》（GB 17378-2007）和《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）的相关要求，其保存期限分别是 4 ℃条件下存放 1 年和 2 年。本方法按照更严格的方式保存，即 GB17378.4 的要求执行。

5.3.16.2　汞标准中间溶液Ⅰ：ρ(Hg)= 1.0 mg/L。

移取 1.00 mL 汞标准储备溶液（5.3.16.1）于 100 mL 容量瓶中，加硝酸溶液（5.3.12）定容至标线，混匀，制备成浓度为 1.0 mg/L 的中间液。按照《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）的要求，结合实验验证结果，该溶液 4 ℃以下冷藏可保存 10 d。

5.3.16.3　汞标准中间溶液Ⅱ：ρ(Hg)= 100 μg/L。

取上述中间液 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加盐酸溶液（5.3.11）定容至标线，混匀，制备成浓度为 100 μg/L 的汞标准中间溶液。临用现配。

5.3.16.4　汞标准使用溶液：ρ(Hg)= 1.00 μg/L。

移取 1.00 mL 汞标准中间溶液Ⅱ（5.3.16.3）置于 100 mL 容量瓶中，加盐酸溶液（5.3.11）定容至标线，混匀，临用现配。

5.3.17　氮气：吹扫气，纯度≥99.999 %。

5.3.18　氩气：载气，纯度≥99.999 %。

表 8　优级纯盐酸和硫酸空白测定结果

种类	酸的含量	空白含量（ng/L）

盐酸	5 ‰	0.08
盐酸	5 ‰	0.04
盐酸	5 ‰	0.2
硫酸	2 %	0.4
硫酸	2 %	0.3
硫酸	2 %	0.3

5.4 仪器和设备

5.4.1 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。样品瓶为玻璃或者聚四氟乙烯材质，瓶盖衬垫是聚四氟乙烯，防止汞吸附。样品瓶用于采集和保存水样，与样品分析瓶的差别在于容量不同，盖子不是顶空盖。

5.4.2 配吹扫捕集和热脱附模块的冷原子荧光光谱仪。

5.4.3 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。前端配置净化吹扫气和载气的金膜微粒汞富集管，可以直接购买市售的金膜微粒汞富集管，也可以参照 HJ 910 的要求制备。吹扫捕集和热脱附模块与冷原子荧光光谱仪的连接示意图见图 2。

将制备好的样品放入样品分析瓶中，通过盐酸羟胺进行预还原，再使用氯化亚锡进行还原，立即盖紧瓶盖，进入分析。利用氮气直接吹扫样品分析瓶中的样品，吹出的汞蒸气首先通过干燥管，之后被氩气带入一级金捕集器。汞发生金汞齐反应，一级金捕集器快速升温，汞迅速脱附，进入到分析金捕集器（二级金捕集器）。多级金捕集器的作用可以极大地改善峰形和灵敏度，克服了一级金捕集器由于时间长造成峰展过宽的问题。金捕集器加热脱附，汞进入分析检测模块，冷原子荧光光谱仪测定。仪器软件对仪器信号值积分，峰面积与汞含量呈线性关系。氩气和氮气进入吹扫捕集和热脱附模块前，需要先通过金膜微粒汞富集管，去除气体中残余的汞。

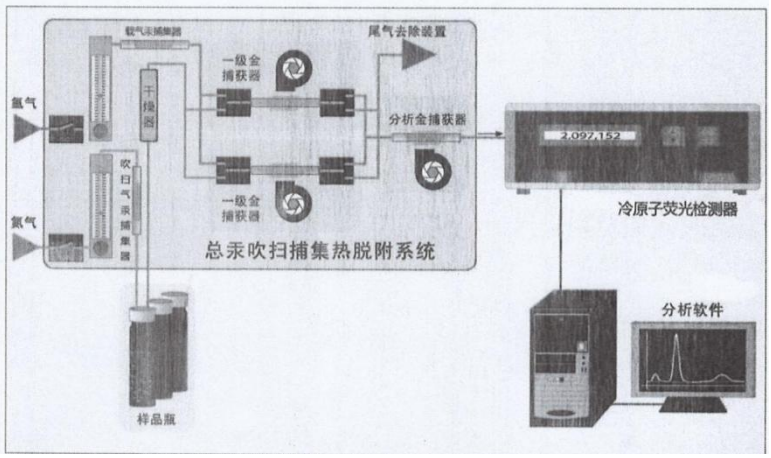


图 2 设备连接和方法原理示意图

5.4.4 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。样品分析瓶为玻璃材质，且衬垫是聚四氟乙烯，防止汞吸附。样品分析瓶的作用

是与设备的吹扫系统相连，被还原的汞蒸气在样品分析瓶中进行吹扫，后进入金捕集管。因此必须具有顶空盖。

5.4.5　一般实验室常用仪器和设备。

5.5　干扰和消除

采用该方法测定海水中汞含量，未有明显的干扰。

5.6　样品

5.6.1　样品的采集

海水样品的采集按照《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）和《海洋监测规范》（GB 17378.3-2007）要求进行，这些标准详细规定了海水采样时的布点和样品采集等具体要求。采样量至少为 100 mL。

5.6.2　样品的保存和时效

5.6.2.1 样品瓶材质验证实验

为验证不同材质样品瓶对海水汞样品稳定性的影响，对硼硅玻璃样品瓶（标准 HJ 442.3 和 Method 1631 使用）、氟聚合物样品瓶（Method 1631 使用）、高密度聚乙烯样品瓶（HJ 977-2018 使用）以及聚乙烯样品瓶（HJ 694-2014 使用）开展加标回收实验。向汞浓度极低的海水样品中加入汞标准溶液，加标浓度为 50 ng/L，保存于硼硅玻璃（BSG）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚乙烯（PET）、高密度聚乙烯（HDPE）四种常用材质样品瓶中，不加任何保存试剂，在实验室常规条件下保存 3 日，测定各样品瓶中汞浓度并计算回收率。结果如图 3 所示。硼硅玻璃（BSG）和聚四氟乙烯材质（PTFE）样品瓶的回收率最高，分别为 89% 和 85%，高密度聚乙烯（HDPE）瓶回收率也可达到 80%，聚乙烯瓶（PET）回收率相对较低。因此，本方法中海水汞样品的采集与保存依然沿用 GB 17378 和 Method 1631 所采用的硼硅玻璃瓶和聚四氟乙烯两种材质的样品瓶。海水中微量的汞极易被聚乙烯材料吸附，导致测定结果偏低，硼硅玻璃和聚四氟乙烯表面惰性强，吸附量远低于聚乙烯。此外，汞挥发性强，普通的聚乙烯瓶有一定透气性，长期存放会有微量汞蒸气损失；而硼硅玻璃瓶几乎不透气，能更好保留样品。

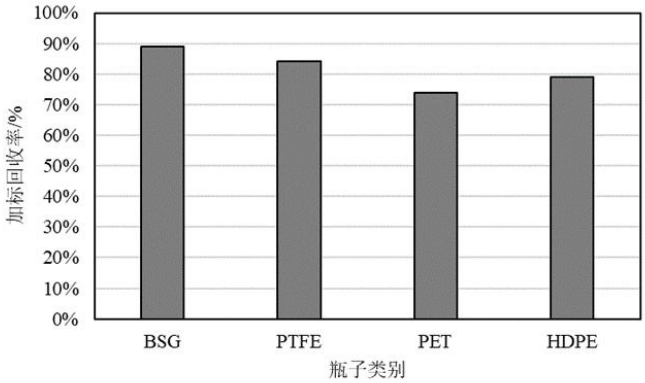


图 3　样品瓶材质的验证实验

5.6.2.2 样品保存时间实验

《海洋监测规范》（GB 17378-2007）中规定用硬质玻璃瓶盛装海水汞样品，样品不过滤，现场加浓硫酸至 pH＜2，保存 13 d。HJ 442.3 的要求加硫酸至 pH＜2 保存，拧紧瓶盖，并装在洁净的密封袋中，可保存 90 天。为评估添加硫酸的海水样品中汞的保存时效，以大洋海水为基体，加入适量汞标准溶液，配制浓度为 40 ng/L 的海水加标样品，保存时间分别为 1 d、12 d、20 d、30 d、60 d、90 d，每个时间点 3 个平行样品，验证硫酸保存样品的效果，结果如图 4 所示。保存 1 d、12 d、20 d、30 d、60 d 后，海水样品汞的回收率始终保持在 90%以上。在 60 天的保存期内，汞的加标回收率未呈现明显的系统性下降趋势，表明在该保存条件下，海水样品中汞的稳定性在实验期间满足分析要求。到了 90 天，海水样品汞的回收率有所下降，但是回收率依然达到 80%。综上，将经硫酸酸化至 pH＜2，样品保存期限定为 60 d。

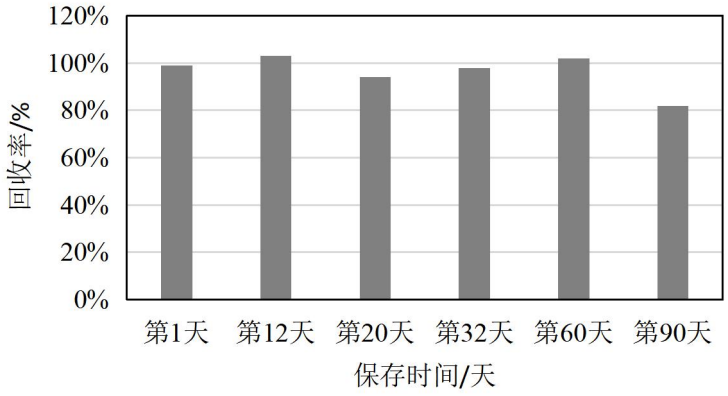


图 4　样品保存时间验证实验

5.6.2.3 样品保存最优条件

根据样品瓶材质验证实验，硼硅玻璃瓶和聚四氟乙烯两种材质的样品瓶保存水样效果最佳。并且根据相关的标准《海洋监测规范》（GB 17378-2007）和《近岸海域环境监测技术规范》（HJ 442.3-2020）的要求，采用硬质玻璃和硼硅玻璃瓶存放汞水样，Method 1631 方法要求采用硼硅玻璃和聚四氟乙烯材质的样品瓶存放水样。因此我们结合上述标准要求以及实验验证结果，选择硼硅玻璃瓶和聚四氟乙烯材质瓶盛装水样。

关于保存时间，《海洋监测规范》（GB 17378-2007）要求样品不过滤，海水样品现场加浓硫酸至 pH＜2，可以保存 13 天。《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）规定样品不过滤，海水样品现场加浓硫酸至 pH＜2，最长保存 90 天。本研究仍然采用水样加硫酸保存的方式，并根据保存时间的验证实验结果，要求海水样品按体积比 1:50 加硫酸（5.3.24）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。

5.6.2.4　汞中间液的保存时间

为评估汞标准中间液（1 mg/L，介质为 5%硝酸）在冷藏条件下的稳定性，开展了为期

30 天的保存试验。将中间液装于棕色玻璃瓶中，保存于 4℃±2℃冰箱，分别于第 1 d、4 d、10 d、30 d 取样测定。结果表明，在前 10 天内，中间液表现出极佳的稳定性：第 1 天回收率为 103%，第 4 天为 104%，第 10 天为 98%，相对偏差小，完全满足日常分析对标准溶液稳定性的要求。但第 30 天回收率降至 84%，考虑到本方法对标准溶液的使用频率及量值传递的准确性，建议 4 ℃以下冷藏保存 10 d。

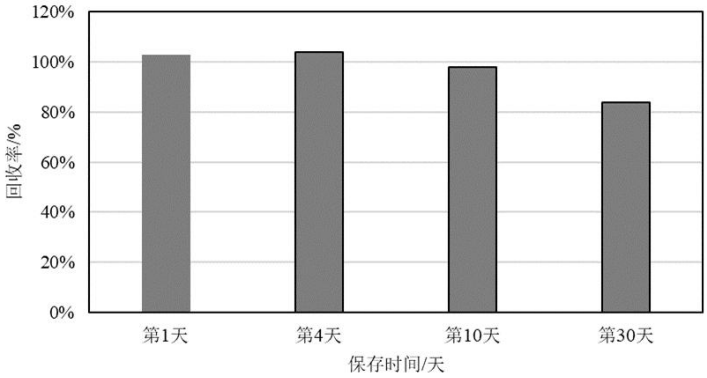


图 5 汞中间液保存时间验证实验

5.6.3 样品制备

5.6.3.1 不同消解体系氧化效率比较

测定海水中汞的原理是利用不同消解体系，把样品中不同价态的活性汞全部转化为相对稳定的二价汞，用盐酸羟胺还原过剩的氧化剂，再利用氯化亚锡将二价汞还原为单质汞。不同消解体系对样品中不同价态的汞转化效率不同，故选择最优的消解体系是测定汞的关键环节。参考国内外多种测定汞的分析方法，主要借鉴了 EPA Method 1631 的氯化溴消解体系、《海洋监测规范》（GB 17378-2007）的硫酸-过硫酸钾消解体系、《水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）》（HJ/T 341-2007）的硫酸-高锰酸钾体系，以及相关研究中也被用到的盐酸-硝酸消解体系。Method 1631 的消解方法是，在 100 mL 的样品中，加入 0.5 mL 的氯化溴溶液，对于颜色较深的样品或者浑浊的样品，将氯化溴溶液的量增加至 1 mL。保证其消解完全。加入氯化溴溶液后，观察黄色是否褪掉，如果黄色褪掉，应该补加氯化溴溶液直到永久性黄色，以保证样品的完全消解。《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）样品的消解采用过硫酸钾，100 mL 加入 2.0 mL 硫酸和 5.0 mL 过硫酸钾溶液，放置在室温下消化 24 h，滴加 2 mL 盐酸羟胺溶液，混匀，放置 5 分钟后方可进行下一步操作，此液为样品消化液。

综合比较后选择以上 4 种消解体系进行实验。采用天然海水加标，加标浓度分为低、中、高 3 组，分别为 10 ng/L、30 ng/L、50 ng/L，探讨消解体系的氧化效率。结果显示（图 6），低浓度组，回收率从高到低依次为：过硫酸钾－硫酸体系、硫酸－高锰酸钾体系、盐酸－硝酸电热消解仪体系、氯化溴体系；中浓度组，回收率从高到低依次为：盐酸－硝酸电热消解仪体系、过硫酸钾－硫酸体系、硫酸－高锰酸钾体系、氯化溴体系；高浓度组，回收率从高到低依次为：盐酸－硝酸电热消解仪体系、过硫酸钾－硫酸体系、硫酸－高锰酸钾体系、氯

化溴体系。

总体来看，硫酸－高锰酸钾体系、氯化溴体系和过硫酸钾-硫酸体系对不同浓度的加标样品具有稳定的氧化效率，组间差异较小。盐酸-硝酸体系对于低、中、高 3 组不同浓度的加标样品，氧化效率差异明显，方法稳定性不足。

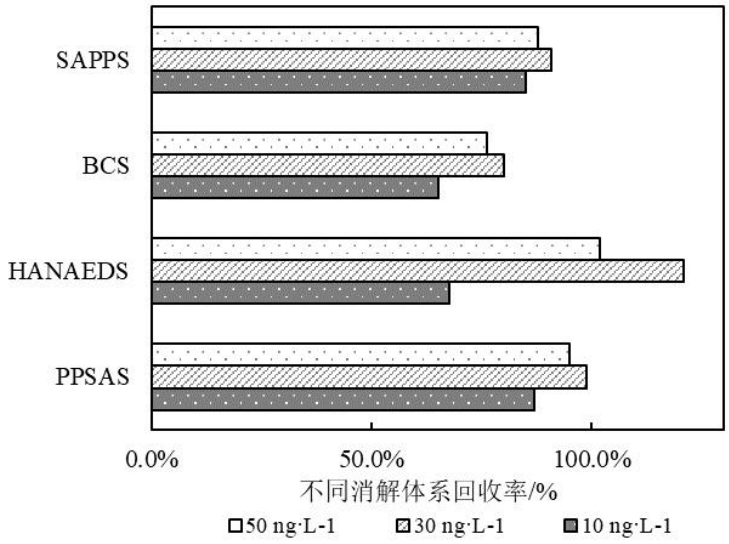


图 6　不同消解体系的回收率比较图

（SAPPS 代表硫酸-高锰酸钾体系，BCS 代表氯化溴体系，HANAEDS 代表盐酸-硝酸电热消解仪体系，PPSAS 代表过硫酸钾-硫酸体系）

综合比较酸－高锰酸钾体系、氯化溴体系和过硫酸钾-硫酸体系的消解效率，氯化溴体系整体氧化效率最低，回收率在 65.3%～80.2%之间。从氯化溴回收率结果来看，与其他消解体系比较，并没有显示出较大优势，加之在配制氯化溴的过程中，会产生大量有毒溴气体，因而不是最优选择。硫酸－高锰酸钾体系在各个浓度范围下，回收率均低于过硫酸钾-硫酸体系。此外，硫酸-高锰酸钾体系中的高锰酸钾属于易制毒且易制爆试剂，处理起来并不安全，故也不推荐为最佳消解方法。综合考虑，过硫酸钾体系在低、中、高浓度组的回收率均较高，且过硫酸钾非易制毒、易制爆试剂，较容易获得，为消解海水样品的最优消解体系。

5.6.3.2　过硫酸钾用量的影响实验

为研究氧化剂过硫酸钾的最佳用量，配制以海水为基质，加标浓度分别为 6 ng/L（接近实际样品低值）、50 ng/L（对应一类海水标准值）、500 ng/L（对应四类海水标准值）的三类海水样品，考察不同过硫酸钾用量（0.15 mL～0.75 mL）对消解效率的影响。实验结果如图 7 所示，过硫酸钾用量在 0.15 mL 时，低浓度样品回收率不足 90%，当过硫酸钾的体积增至 0.30 mL，高浓度样品的回收率仍不到 90%；当过硫酸钾的体积继续增至 0.75 mL 时，低和高浓度的样品回收率均在 90%以上，并且低浓度和中浓度的样品回收率在 100%附近。综合确定本方法中海水样品汞氧化消解的过硫酸钾最佳用量为每 15 mL 水样中加 0.75 mL 过硫酸钾溶液，该用量可实现不同浓度海水样品中汞的高效、完全消解，为后续检测结果的准确

性和可靠性提供坚实保障。

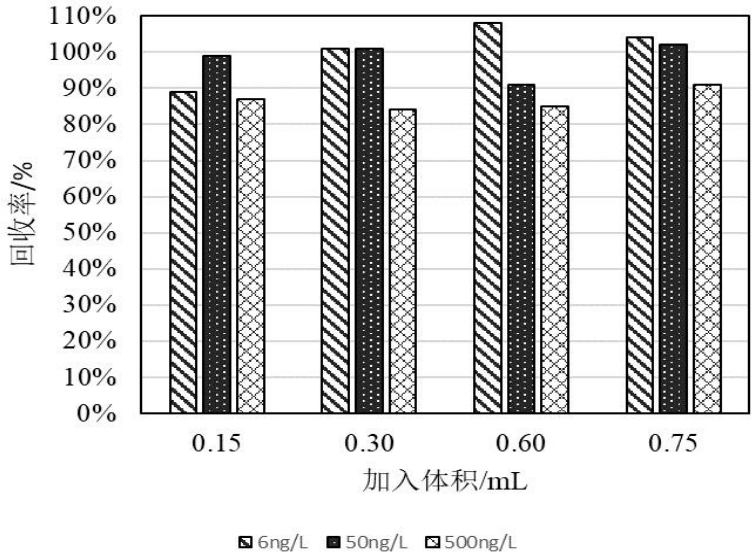


图 7　过硫酸钾用量的影响实验

5.6.3.3　水浴消解时间的影响实验

配制以海水为基质，加标浓度分别为 6 ng/L（接近实际样品低值）和 50 ng/L（对应一类海水标准值）的海水样品，进行水浴加热时间验证实验。固定水浴温度为 100℃，考察消解时间（1 min、3 min、5 min、10 min）对回收率的影响（图 8）。结果显示，水浴加热 1 min 后，低浓度和高浓度样品的回收率分别为 104%和 88%，虽然回收率尚可，但精密度较差（RSD=6%），表明消解反应尚未完全稳定；当水浴加热时间延长至 3 min，低浓度回收率为 93%（RSD=2%），高浓度回收率为 95%（RSD=1%），均值最接近 100%且精密度显著提升，表明反应达到稳态；当时间延长至 10 min，低浓度回收率维持在 94%，但高浓度回收率显著下降至 84%，推测是高浓度基质加剧了汞的挥发损失。因此，综合考量精密度与高浓度稳定性，确定最佳消解时间为 3 min。

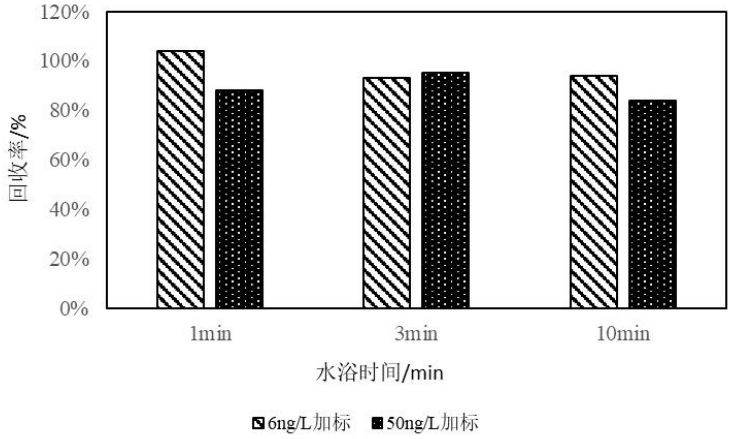


图 8　水浴消解时间的影响实验

进一步验证消解温度的影响。固定消解时间为 3 min，考察了不同水浴温度（80 ℃、90 ℃、100 ℃）的影响（图 9）。依然以海水为基质，加标浓度分别为 6 ng/L（接近实际样品低值）和 50 ng/L（对应一类海水标准值）的海水样品，进行水浴加热温度验证实验。结果表明，80℃时低浓度回收率为 89%，高浓度回收率为 86%；90℃时低浓度回收率为 84%，高浓度回收率为 92%，二者均未达最佳；100℃时回收率达到峰值（低浓度 93%，高浓度 95%）。综上，确定最优的水浴消解方案为 100℃温度下加热 3 min。

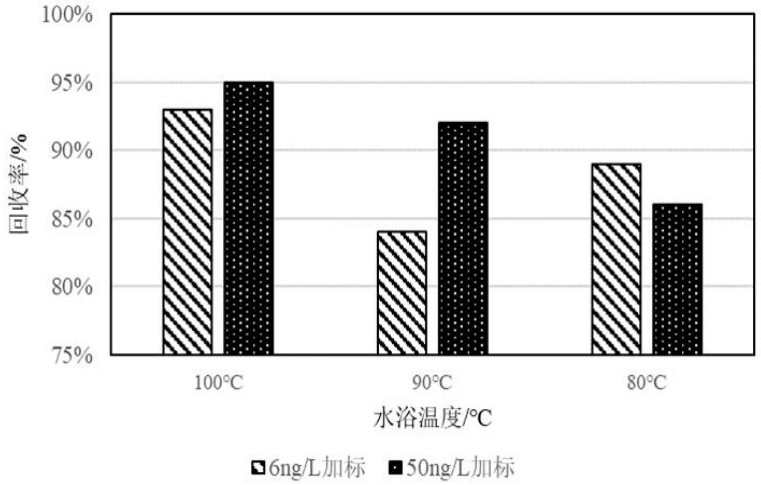


图 9　水浴消解温度的影响实验

5.6.3.4 常温消解时间的验证实验

为研究确定过硫酸钾常温消解的最优时间，配制以海水为基质，加标浓度分别为 6 ng/L（接近实际样品低值）和 50 ng/L（对应一类海水标准值）的海水样品，开展常温放置条件下，海水汞的加标回收率的验证实验。结果显示（图 10），低浓度组，常温放置 18 h、24 h 消解回收率为 106%、104%，氧化消解效率稳定；36 h 后回收率骤降至 51%，48h 为 55%，消解效率显著下降。50 ng/L 高浓度组，常温放置 18 h 和 24 h 消解回收率分别为 86%、102%，其中 24 h 时消解效率最优，36 h 有所下降，降至 83%，48 h 进一步降至 70%。本实验表明，海水加标样品在常温放置下，无论低浓度还是高浓度样品，24 h 内均可保持较高且稳定的消解效率，24 h 后消解效率均出现显著下降，这与过硫酸钾的时间稳定性有关，随着时间的推移，过硫酸钾氧化剂逐渐失效。根据上述实验，确定海水样品添加过硫酸钾后常温放置 24 h，是保障不同浓度汞消解完全性的最优时间。这与 GB 17378 的要求完全一致。

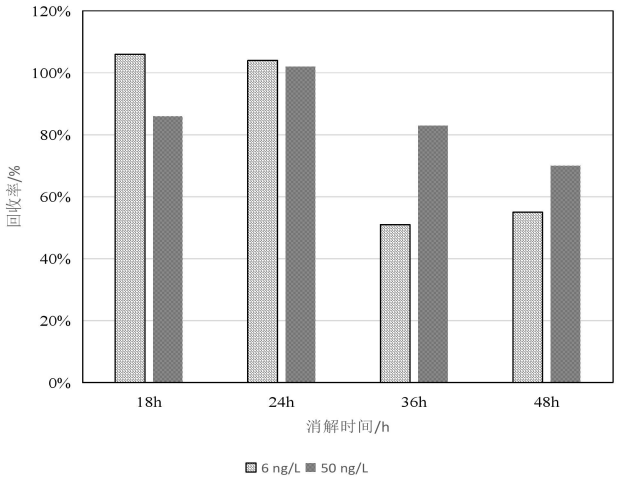


图 10　过硫酸钾常温消解时间的验证实验

5.6.3.5 盐酸羟胺预还原时间的影响

加入盐酸羟胺的主要作用是还原过量的氧化剂，例如在氯化溴体系中（EPA Method 1631），盐酸羟胺的作用是还原氯化溴，去除卤素，为下一步汞离子还原为汞单质提供适当的还原性环境，还能防止金捕集管损坏；而在高锰酸钾－硫酸体系（HJ/T 341-2007）中加入盐酸羟胺的目的也是还原过量的高锰酸钾，在硫酸-过硫酸钾体系（GB 17378-2007）加入盐酸羟胺是为了除去过量的过硫酸钾，否则过量的氧化剂会降低后续氯化亚锡的还原效果，干扰汞的测定。因此，盐酸羟胺的用量要求须为过量。

但实验中常常无法确定加入盐酸羟胺后需放置多久才能把氧化剂除尽，故设计了 1 min、3 min、5 min、30 min、60 min、120 min、180 min 这 7 个时间点，用天然海水加标后的样品（加标浓度为 30 ng/L）来考察盐酸羟胺的反应时间对回收率的影响情况。结果显示（图 11），加入盐酸羟胺 5 min 后，回收率即能达到 91.8%，而后的各个时间点，其回收率并没有显著变化，只是在 91.8%～88.6%范围内波动，且符合 HJ 442 对该量级的回收率要求，说明放置时间对回收率的影响并不大。考虑到实验的用时和工作效率等问题，推荐加入盐酸羟胺后，应放置至少 5 min 方可进行下一步操作。

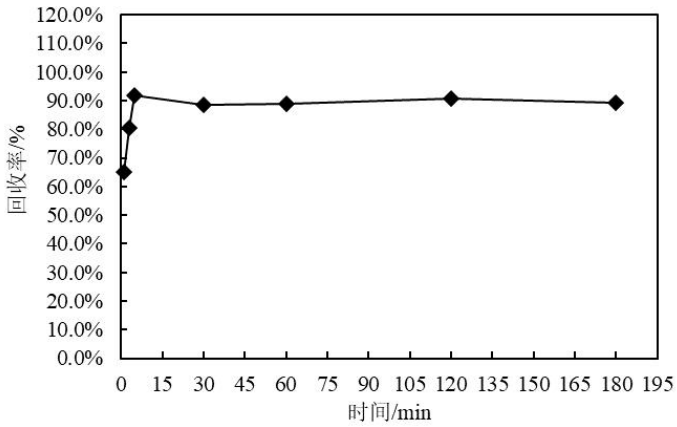


图 11　盐酸羟胺放置时间的影响

5.6.3.6 样品消解的最优条件

通过消解体系的验证实验，确定按照《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）的方法使用硫酸-过硫酸钾消解体系来制备水样。对过硫酸钾的用量、水浴消解时间、常温消解时间、盐酸羟胺的还原时间进一步开展实验。结果显示，15 mL 加酸保存的水样，加入 0.75 mL 的过硫酸钾（50 g/L）进行消解，室温下进行消解 24h，或者水浴加热消解 3 min，均能获得好的回收效果。盐酸羟胺的作用是对氧化消解后的水样进行预还原，保证后续氯化亚锡还原的效果，因此用量上要保证过量即可。盐酸羟胺还原时间的影响实验显示，还原 5 min 后，回收率均能达到 90%以上，并且随着时间的推移，回收率没有改变，因此盐酸羟胺的还原时间确定为 5 min。

最终确认的最优消解条件为：量取 15 mL 已加酸保存的样品于 40 mL 或者 60 mL 样品分析瓶中，加入 0.75 mL 过硫酸钾溶液（50 g/L），放置在室温下消化 24 h（或用水浴锅在 100 ℃条件下加热消化，消化时间为 3 min），此液为样品消化液。滴加 0.3 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），混匀，应放置至少 5 min，方能进行下一步实验。该实验条件与《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）的要求完全一致，只是细化规定了盐酸羟胺的还原时间为 5 分钟，另外将水浴消解时间由 1 min 扩展至 3 min。

5.6.4 样品还原

5.6.4.1 氯化亚锡用量的影响实验

样品还原是整个测汞环节中至关重要的一环，其作用是将样品中稳定的二价汞还原成具有挥发性的单质汞，单质汞具有挥发性，在氮气的吹扫下会被顶空进样到金砂捕集管上进行汞的富集。氯化亚锡是汞分析方法中最主要使用的还原剂，如 EPA Method 1631、HJ 597-2011、HJ/T 341-2007、GB 17378-2007、GB/T 17136-1997、DZ/T 0279.17-2016 等标准均使用氯化亚锡进行还原，也有一些汞的分析标准使用硼氢化钾进行还原，如 HJ 694-2014 是以硼氢化钾作为还原剂。本方法采用氯化亚锡作为还原剂，并且对氯化亚锡的还原时间和用量进行验证。

不同标准方法测定水中汞时采用不同用量的氯化亚锡。其中 HJ 597 采用的是 200 g/L 氯化亚锡溶液，100 mL 水样加入 2.5 mL 氯化亚锡溶液（200 g/L）；GB 17378 两项汞分析方法分别采用的是 100 g/L 和 200 g/L 的氯化亚锡溶液，100 mL 水样加入 2.0 mL 氯化亚锡溶液。本方法采用浓度为 200 g/L 的氯化亚锡溶液，调整还原剂加入体积，验证最佳的还原剂用量。

以浓度为 55 ng/L 的海水加标样品，在样品分析瓶中分别加 0.2 mL、0.35 mL 和 0.5 mL 的氯化亚锡溶液，考察氯化亚锡用量对测定汞的影响情况。结果显示（图 12），氯化亚锡 3 种用量条件下的回收率范围分别为 95.2 %、100 %和 103 %，说明氯化亚锡用量高于 0.20 mL 对测定汞的影响并不显著；并且每个加入体积量都是连续分析 6 次，表征精密度的相对标准偏差在 1.3%～2.1%之间。本方法拟采用 0.35 mL 浓度 200 g/L 的氯化亚锡作为还原剂最佳用量，该用量与 HJ 597 和 GB 17378 的用量基本一致。

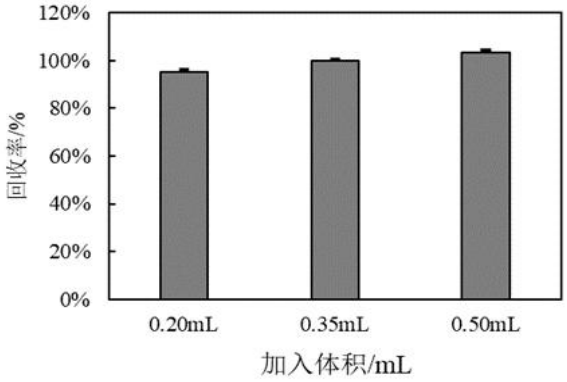


图 12　氯化亚锡用量的影响

为验证本方法中 0.35 mL、浓度为 200 g/L 的氯化亚锡还原剂对高浓度海水样品的适用性，以海水为基底，选取 500 ng/L（对应四类海水水质标准中汞的限值）进行加标回收实验。结果显示，该浓度下的回收率达 105%（图 13），表明此氯化亚锡用量对高浓度海水样品同样具有良好的还原效果，方法对高浓度样品的适用性得到验证。

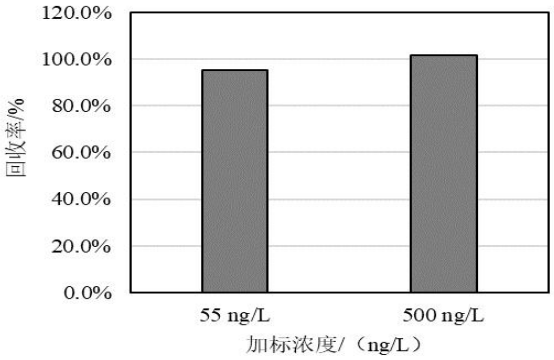


图 13　氯化亚锡用量对高浓度海水加标样品的效果

5.6.4.2 氯化亚锡还原时间的影响实验

氯化亚锡的还原时间对其还原效率具有较大影响，然而还原时间的影响尚未有系统研究，通常都是即还原，即分析。但是对于外部还原的样品，通常需要提前加入氯化亚锡，再通过仪器配备的自动进样器进样吹扫，此时控制还原时间以达到更高的还原效率就尤为重要。本研究选取了 6 个时间点，分别是 5 min、30 min、60 min、90 min、120 min 和 300 min，对同一天然海水加标样品（浓度为 30 ng/L）进样分析，考察不同还原时间下，加标样品的回收率。结果显示（图 14），样品还原 5 min，其回收率为 101%，还原 30 min，其回收率达到 98.3%，但是超过 30 min 后，其回收率开始呈现显著下降的趋势，到 60 min 时，回收率仅为 79.1%，到 120 min 时，回收率接近 40%，之后保持稳定。综上考虑，样品加入氯化亚锡后务必在 30 min 内完成测定。

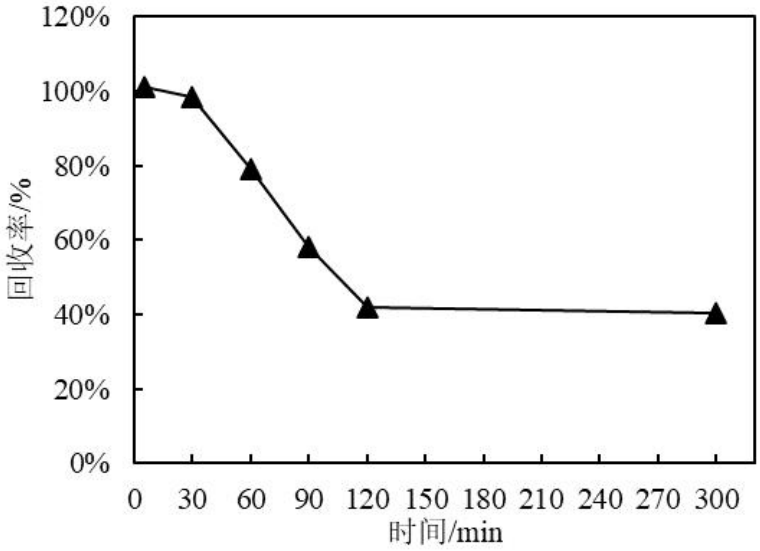


图 14　氯化亚锡放置时间的影响

5.6.4.3 最佳的还原条件

通过以上试验，最终确定的最优还原条件为：移取 15 mL 消解好的水样置于样品分析瓶中，加入 0.35 mL 氯化亚锡溶液（200 g/L），样品加入氯化亚锡后务必在 30 min 内完成测定。

5.7　分析步骤

5.7.1　不同取样体积对测定的影响

进样体积的大小主要影响水质样品的富集倍数，与检出限密切相关。但是对于不同的设备，进样体积一般不超过样品分析瓶的 1/2，目的是保证样品分析瓶有足够的空间，从而保证吹扫效率。为评估进样体积对汞测定的影响，选择海水加标浓度为 3.0 ng/L 的样品(接近实际样品的低值范围)，分别进样 15 mL、20 mL 和 25 mL，测定汞的回收率。结果显示（图 15）：15 mL、20 mL、25 mL 三个进样体积对应的回收率分别为约 109%、103%和 108%，表明在 15 mL～25 mL 区间内，方法的稳定性和重现性良好，三种进样体积均可满足检测要求。由于本方法所用进样瓶容量为 40 mL，若进样体积超过 25 mL，瓶内剩余空间不足，可能会显著降低吹扫捕集等前处理操作的效率，影响目标物的脱附和传输，进而导致结果可靠性下降。并且 15 mL 的取样体积就能满足低浓度样品的回收率要求，因此本方法以 15 mL 作为最优的进样体积。在实际使用中，也可以根据实际情况增加进样体积，但是不能超过样品分析瓶容积的 1/2，应按照 HJ 168 等相关标准要求进行方法学验证，确保方法检出限、精密度和准确度等性能指标符合检测要求。且检出限不应低于本方法的检出限。

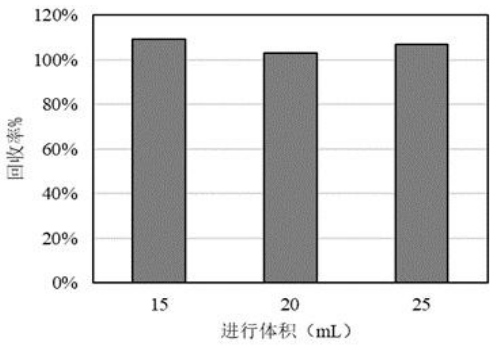


图 15　进样体积对测定的影响

5.7.2　盐度对测定的影响

为评估不同盐度海水汞测定的效果，采用超纯水稀释原始盐度为 30 的大洋海水，配制得到盐度分别为 20、15、10 和 5 盐度梯度的海水样品，并进行加标实验（加标浓度为 12 ng/L）。

各个盐度下，加标样品的回收率结果见图 16。由图 16 可见，在盐度 5 至 30 范围内，各样品中汞的加标回收率介于 98%至 108%之间，表明盐度变化未对测定结果产生显著影响。因此，本方法适用于不同盐度梯度的海水样品中汞的测定。

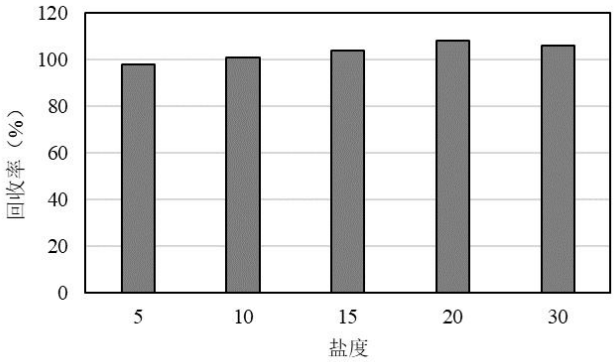


图 16　盐度对海水汞回收率的影响

5.7.3　检测器电压对测定的影响

本研究中采用的冷原子荧光检测器主要为光电倍增管（PMT）类型。PMT 是荧光光谱仪中最常用且最核心的检测器之一，能够实现对微弱荧光的检测，因此适用于超痕量元素的分析。然而，不同仪器品牌之间存在差异，导致 PMT 的电压设定值往往不一致，并且各个仪器给定的电压基本是最优解。本研究围绕仪器推荐电压，选择合适的范围，验证电压对测定的影响。对于其他仪器的电压设置，建议依据相应仪器操作说明书所提供的范围进行合理设定。

检测器工作电压的变化会直接影响汞测定信号的峰面积，进而对方法的准确度造成影响。为评估电压对汞测定结果的影响，采用实际海水加标样品（加标浓度为 40 ng/L），通过比较不同电压下的加标回收率进行分析。实验结果见图 17。在工作电压过高时（550 V），回收率仅为 49%。其他工作电压下，510 V、520 V 和 540 V 时，回收率可维持在 86%至 118%之间，能够满足方法准确度的要求。基于以上数据，建议在测定汞时，将检测器电压控制在 510 V 至 540 V 范围内。

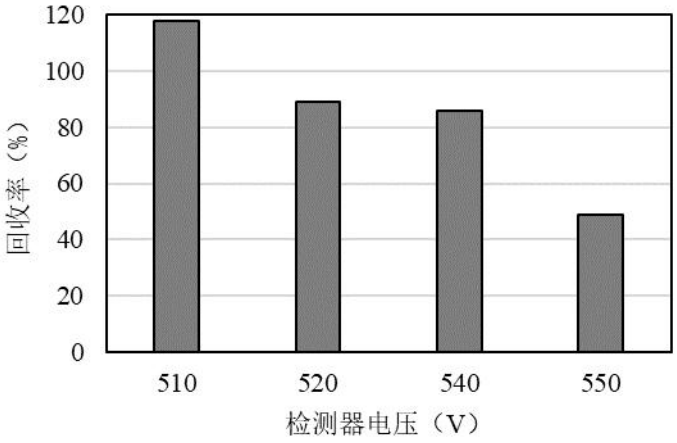


图 17　检测器电压对汞测定的影响

5.7.4　氮气流速对测定的影响

氮气作为吹扫气，其流速直接影响样品中汞的吹扫效率，进而影响进入检测器的汞含量，对测定结果准确性产生影响。本实验在固定氮气分压表压力为 0.12 MPa 的条件下，仅通过调节仪器氮气流量计的示值（20、40、50、55 及 60），开展实际海水样品加标实验（加标浓度为 40 ng/L），评估不同流量计示值下汞测定回收率的变化情况，结果见图 18。由图 18 可知，随着氮气流量计示值的增加，样品加标回收率呈逐步上升趋势：在示值 20 时回收率约为 79%，示值 40 时为 85%，示值 50 时为 88%，示值 55 时约为 87%，示值 60 时达到 99%。为保证样品中汞的充分吹扫及测定结果的可靠性，建议将氮气流量计示值控制在 40～60 范围内（对应实际氮气流速为 300 mL/min～500 mL/min），以确保吹扫效率与测定准确性。

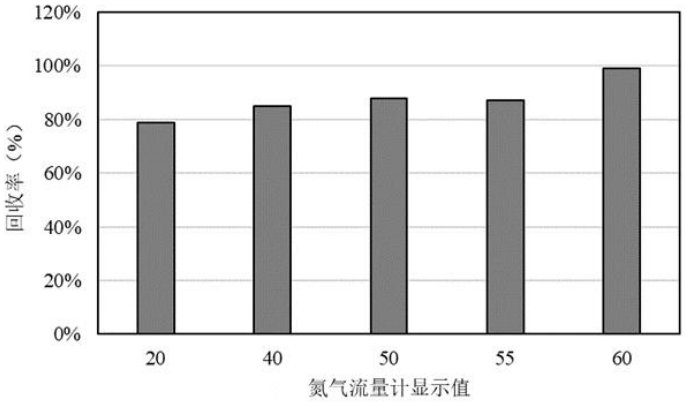


图 18　氮气流速对汞测定的影响

5.7.5 吹扫时间、热脱附时间对测定的影响

以海水为基体，对 40 ng/L 浓度的加标样品开展吹扫-热脱附时间优化实验，实验按仪器说明“热脱附时间为吹扫时间的一半”的配对原则，设置了吹扫时间 4 min/热脱附时间 2 min、吹扫时间 5 min/热脱附时间 2.5 min、吹扫时间 6 min/热脱附时间 3 min 三组条件，结果显示（图 19）三组条件下的回收率分别约为 93%、107%、105%，均处于 80%～120%的可接受范围内；结合仪器推荐的操作规程（吹扫时间 4 min～20 min，热脱附时间≤3 min），建议吹扫时间选择 5 min～6 min、热脱附时间选择 2.5 min～3 min，该区间既能保证目标物充分吹扫与脱附，也能保护仪器部件免受损坏。此外，仪器干燥时间、冷却时间均为系统默认，保证设备运行良好，与汞测定影响不大。系统默认出图时间 2 min 可保证色谱峰完整采集。

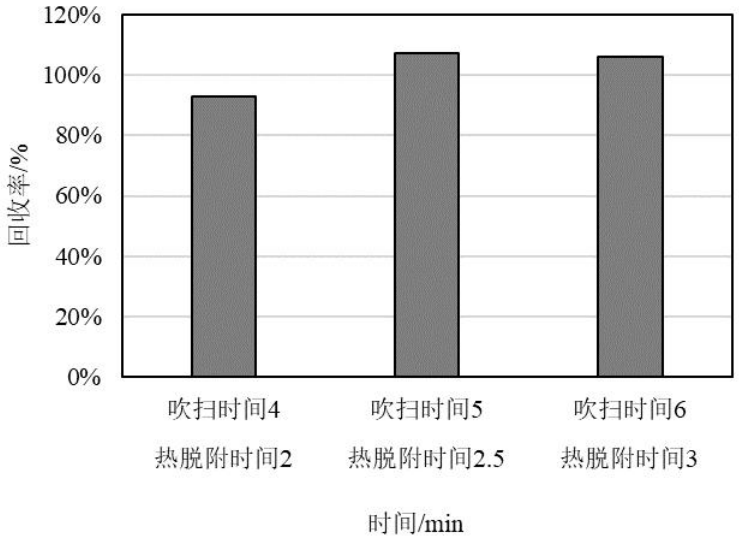


图 19 吹扫时间和热脱附时间的影响

5.7.6 仪器设备的参考测量条件

依照上述实验结果，并参照仪器使用说明书的指标，将仪器调至最佳工作状态。给出了冷原子荧光光谱仪及吹扫系统的参考测量条件（表 9）。该条件仅供参考，使用者需要根据不同仪器型号的特点、设备的新旧程度，进一步调整摸索，找到最优的分析条件。

表 9 参考测量条件

元素	项目	参考值	项目	参考值
Hg	检测器 PMT 电压	510 mV～540 mV	出图时间	2 min
	载气流量（氩气）	270 mL/min～310 mL/min (示值 45～50)	吹扫时间	5.0 min～6.0 min
	吹扫气流量（氮气）	300 mL/min～500 mL/min (示值 40～60)	干燥时间	3.0 min
	波长	253.7 nm	热脱附时间	2.5 min～3.0 min

	积分方式	峰面积	冷却时间	1.0 min

5.7.7 校准曲线的建立

校准系列配制。在样品分析瓶中量取 15 mL 盐酸溶液（5.3.11），采用移液管或移液枪移取 1.00 ng/mL 汞标准使用溶液（5.3.16.4）0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 2.50 mL，制备成含汞量为 0 ng、0.05 ng（50 pg）、0.10 ng（100 pg）、0.20 ng（200 pg）、0.50 ng（500 pg）、1.00 ng（1000 pg）和 2.50 ng（2500 pg）的校准系列。

该校准系列的最低点为 50 pg（以进样量 15 mL 计，对应浓度为 3.3 ng/L）。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，校准曲线最低点应位于方法已验证的可靠定量区域内，避免使用接近定量限的临界浓度作为校准点，从而减少因该区域信号波动所引入的定量不确定度。本方法经验证确定的定量限为 1.6 ng/L。因此校准曲线最低点浓度为 3.3 ng/L，确保了该校准点具备优于定量限的精密度与准确度，也有效覆盖定量限附近浓度，满足低浓度样品的准确定量需求。

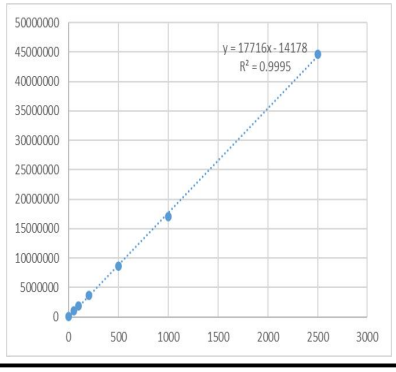
最高点 2500 pg（以进样量 15 mL 计，对应浓度为 166 ng/L）应充分衔接相关环境质量标准限值。《海水水质标准》（GB 3097-1997）中规定的一类水质限值为 50 ng/L，二、三类水质限值为 200 ng/L。将曲线最高点设定为 166 ng/L，既高于一类水质限值，也充分衔接二、三类水质限值。基本满足对不同类别水质样品的定量覆盖，避免因浓度跨度过大而影响校准曲线的拟合优度与低浓度区的准确性，保持浓度梯度的合理分布。

本方法校准曲线范围（50 pg～2500 pg）的设计，既符合 HJ 168-2020 中关于衔接环境质量标准的技术要求，也遵循了分析化学中关于校准曲线建立的专业实践原则，能够在确保方法可靠性的前提下，有效覆盖从一类至二、三类海水水质标准的检测需求。

校准曲线的绘制。配制好的标准系列中加入 350 μL 氯化亚锡溶液（5.3.15），迅速拧紧瓶盖，摇动均匀，按照浓度由低到高的顺序，在最佳的实验条件下进行吹扫捕集和分析。以荧光强度为纵坐标，相应的汞绝对量（ng）为横坐标，绘制校准曲线。表 10 至表 12 分别是不同时段绘制的校准曲线，校准曲线相关系数均在 0.999 以上。

需要指出的是，配制校准曲线的范围不是一个固定范围，实验室可以根据自身仪器的状况及待测样品可能的浓度范围来设置。

表 10 校准曲线结果 1

	汞总量（pg）	峰面积	校准曲线	
校准曲线	0	106257	y=17716x−14178 r=0.9997	
	50	1010819		
	100	1933005		
	200	3721821		
	500	8601758		
	1000	17020454		

	2500	44572256		

表 11　校准曲线结果 2

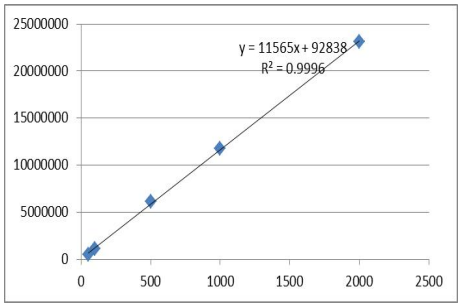
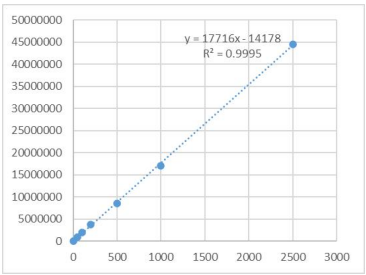
	汞总量（pg）	峰面积	校准曲线	
校准曲线	0	92838	y=11565x+92838 r=0.9997	
	50	529209		
	100	1135065		
	500	6108210		
	1000	11801403		
	2000	23100921		

表 12　校准曲线结果 3

	汞总量（pg）	峰面积	校准曲线	
校准曲线	0	106257	y=17716x−14178 r=0.9997	
	50	1010819		
	100	1933005		
	200	3721821		
	500	8601758		
	1000	17020454		
	2500	44572256		

5.7.8　试样测定

制备完成的试样（5.6.3.6），按照与校准曲线绘制相同的步骤（5.7.7），加入 350 μL 氯化亚锡溶液进行还原，测定，荧光峰面积记录为 I_w。

5.7.9　空白试样测定

用实验用水代替样品，按照样品保存（5.6.2.3）要求添加硫酸，按照试样制备（5.6.3.6）相同的步骤制备空白试样。制备完成的空白试样，按照与试样测定（5.7.8）相同的步骤测定，荧光峰面积记录为 I_b。

5.7.10 检出限

方法检出限：根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，开展方法检出限的验证。由于本方法的检出限低，在空白试验中能检测到目标物，因此按照HJ 168-2020 附录A中A.1.1的a)方法验证检出限。

采用实验用水，按照方法全流程，重复11次空白试验，将各测定结果换算为样品中汞的浓度，计算11次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。数据结果如表13所示，按照公式1计算得到的检出限为0.4 ng/L。

此外，采用汞含量极低的大洋海水，通过加标的方式验证方法检出限。根据HJ 168-2020附录中关于空白样品未检出目标物的规定："按照样品分析的全部步骤，对浓度值或者含量为估计方法检出限3倍～5倍的样品进行n次检测，按照公式1计算检出限"。编制组依据前期的研究结果，初步确定方法的检出限为0.1 ng/L～0.4 ng/L附近，因此选择加标的浓度为1.5 ng/L。按照方法全流程，重复11次实际样品加标试验，将各测定结果换算为样品中汞的浓度，计算11次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。获得的检出限为0.2 ng/L。加标样品的浓度确实介于检出限的3倍～5倍之间，符合HJ 168-2020的要求。

$$MDL = t_{(n-1,\ 0.99)} \times S \qquad (1)$$

式中：MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为n−1，置信度为99%时的t分布值（单侧）；

S ——n次平行测定的标准偏差。其中，当自由度为n−1，置信度为99%时的t值可参考HJ 168-2020相关要求取值。

表 13 实验用水全流程检出限计算结果

分析次数		峰面积	汞绝对量（pg）	浓度（ng/L）	检出限
测定结果	1	259190	15.8	1.0	浓度的标准偏差0.13，按照公式 1 计算得到的检出限为0.4 ng/L。
	2	257105	15.6	1.0	
	3	240340	14.5	1.0	
	4	207330	12.3	0.8	
	5	245755	14.9	1.0	
	6	277092	17.0	1.1	
	7	280825	17.2	1.2	
	8	248727	15.1	1.0	
	9	186379	10.9	0.7	
	10	262773	16.0	1.1	
	11	265634	16.2	1.1	

平均值 $\overline{x_i}$（ng/L）	1.0	
标准偏差 S_i	0.13	
t值	2.764	
计算方法的检出限（ng/L）	0.4	
测定下限（ng/L）	1.6	

表 14　海水基体加标全流程检出限计算结果

分析次数		峰面积	汞绝对量（pg）	浓度（ng/L）	检出限
测定结果	1	363523	25.6	1.7	浓度的标准偏差0.06，按照公式 1 计算得到的检出限为0.2 ng/L。
	2	372193	26.2	1.8	
	3	317950	22.5	1.5	
	4	298463	21.2	1.4	
	5	369733	26.0	1.7	
	6	356405	25.1	1.7	
	7	349588	24.7	1.6	
	8	363681	25.6	1.7	
	9	345492	24.4	1.6	
	10	350727	24.7	1.6	
	11	355100	25.0	1.7	
平均值 $\overline{x_i}$（ng/L）				1.6	
标准偏差 S_i				0.06	
t值				2.764	
计算方法的检出限（ng/L）				0.2	
测定下限（ng/L）				0.8	

由上述分析可知，实验室获得的检出限为 0.2 ng/L～0.4 ng/L，相比于海水汞分析仲裁方法 GB 17378.4-2007 的冷原子荧光光谱法 7.0 ng/L，检出限提升了接近 17 倍。完全能够满足《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《渔业水质标准》（GB11607-1989）和《海水养殖水排放要求》（SC/T 9103-2007）等有关标准的要求。

5.7.11 精密度

方法精密度：根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，开展方法精密度验证。分别在不同时间段、针对不同的浓度系列开展方法精密度的验证。实验室内相对标准偏差是对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\overline{x_i} = \frac{\sum_{k=1}^{n} x_k}{n} \tag{2}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n} (x_k - \overline{x})^2}{n-1}} \tag{3}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\overline{x_i}} \times 100\% \tag{4}$$

式中：x_k——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

x_i——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

按照该方法对低浓度系列、中浓度系列和高浓度系列的三种溶液（标准溶液、海水实样和海水加标样），开展了精密度验证，结果如表 15、表 16 和表 17 所示。低浓度组包括三个浓度，分别为 6.7 ng/L（标准溶液）、4.8 ng/L（海水实际样品）和 5.0 ng/L（海水加标样品）。中浓度系列包括三个浓度，分别为 33.0 ng/L（标准溶液）、34.7 ng/L（海水实际样品）和 15.0 ng/L（海水加标样品）。高浓度系列包括三个浓度，分别为 67.0 ng/L（标准溶液）、140 ng/L（海水实际样品）和 50.0 ng/L（海水加标样品）。各组均分析 6 次，按照公式（2）、（3）和（4）计算均值、标准偏差和相对标准偏差。低浓度系列相对标准偏差分别为 3.8%、8.3%和 5.7%；中浓度系列相对标准偏差分别为 3.0%、2.4%和 3.7%；高浓度系列的相对标准偏差分别为 2.3%、4.0%和 5.0%。

表 15　高浓度样品精密度验证结果

平行样品号		标准溶液 67.0 ng/L	海水实样 140 ng/L	海水实样加标 50.0 ng/L	备注
测定结果	1	64.3	144	49.2	
	2	61.6	143	50.1	
	3	62.0	133	48.5	
	4	63.7	133	43.3	
	5	60.4	146	47.7	

	6	62.9	139	46.9	
平均值 $\overline{x_i}$（ng/L）		62.5	140	47.6	
标准偏差 S_i		1.4	5.6	2.4	
相对标准偏差 RSD_i（%）		2.3	4.0	5.0	

表 16　中浓度样品精密度验证结果

平行样品号		标准溶液 33.0 ng/L	海水实样 34.7 ng/L	海水实样加标 15.0 ng/L	备注
测定结果	1	32.3	34.1	17.4	
	2	31.8	35.9	16.4	
	3	32.7	34.9	16.5	
	4	32.5	34.2	16.4	
	5	33.2	35.5	16.2	
	6	34.6	33.8	15.5	
平均值（ng/L）		32.9	34.7	16.4	
标准偏差 S_i		0.97	0.84	0.61	
相对标准偏差 RSD_i（%）		3.0	2.4	3.7	

表 17　低浓度样品精密度验证结果

平行样品号		标准溶液 6.7 ng/L	海水实样 4.8 ng/L	海水实样加标 5.0 ng/L	备注
测定结果	1	6.2	4.9	6.1	
	2	6.5	5.2	5.7	
	3	6.8	4.2	5.7	
	4	6.7	5.2	5.7	
	5	6.9	4.5	5.1	
	6	6.5	4.7	6.0	
平均值（ng/L）		6.6	4.8	5.7	
标准偏差 S_i		0.25	0.40	0.33	

相对标准偏差 RSD_i（%）	3.8	8.3	5.7	

5.7.12 正确度

方法正确度：根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，开展方法正确度验证。方法正确度的验证采用相对误差表示，具体的计算方法如公式（5）、（6）和（7）所示。

$$RE_i = \frac{\left|\overline{x_i} - \mu\right|}{\mu} \times 100\% \tag{5}$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^{l} RE_i}{l} \times 100\% \tag{6}$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l} (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \tag{7}$$

式中： x_i ——第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准平均值；

μ——标准物质的浓度或含量；

RE_i ——第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差；

$\overline{RE}$ ——第 l 个验证实验室的相对误差均值；

$S_{\overline{RE}}$ ——第 l 个验证实验室的相对误差的标准偏差。

将三种不同浓度水质标准样品（编号：BY400030，批号：B22050128，浓度：16.6 μg/L±1.2 μg/L，有效期：2024.6.8；编号：GSB07-3173-2014，批号：202058，浓度：5.63 μg/L±0.40 μg/L，有效期：2027.3；编号：GSB07-3173-2014，批号：202056，浓度：1.64 μg/L±0.19 μg/L，有效期：2026.10）各自连续测量 6 次，进行方法正确度的验证。得到的结果如表 18 所示。连续分析的结果表明，三组标准物质的分析结果均在标称值的范围内，与标准物质的相对误差分别为 1.6 %、3.9%和-5.3%。

表 18 有证标准物质或者标准样品验证正确度

序号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1（μg/L）	浓度 2（μg/L）	浓度 3（μg/L）	
标准样品	1	17.0	5.97	1.53	浓度=汞绝对量/取样体积
	2	15.9	5.71	1.52	
	3	16.3	5.93	1.53	
	4	17.3	5.81	1.58	
	5	17.0	5.82	1.56	
	6	16.1	5.87	1.57	

平均值（μg/L）	16.6	5.85	1.55	
有证标准物质/标准样品浓度（含量）	16.6±1.2	5.63±0.40	1.64±0.19	
相对误差（%）	1.6%	3.9%	-5.3%	

取实际海水样品，配制成加标浓度为 5.0 ng/L、15.0 ng/L 和 50.0 ng/L 的低、中和高浓度的加标样品，对应校准系列的 75 pg、225 pg 和 750 pg，其中低浓度点位于校准曲线低浓度可靠定量区，中浓度点处于拟合性能最优的线性区域；高浓度点位于校准曲线倒数第二点附近，确保在关键限值（第二类水质标准）浓度附近具有高精度的校准与判定能力。按样品分析的全步骤进行测定，连续测量 6 次，计算加标回收率，验证方法正确度，结果见表 19。3 个浓度添加水平测定均值分别为 5.0 ng/L、18.0 ng/L 和 55.5 ng/L，计算得到的回收率分别为 100%、120%和 111%。

表 19　海水实际样品加标回收验证正确度

平行测定次数	样品测定值（ng/L）	加标样品测定值（ng/L）		
1	1.8	7.8	21.8	60.5
2	5.0	7.2	20.5	53.9
3	1.4	7.3	20.7	59.4
4	0.9	7.2	20.6	58.4
5	2.3	6.6	20.3	57.9
6	2.4	7.6	19.5	56.7
平均值（ng/L）	2.3	7.3	20.6	57.8
加标浓度均值		5.0	18.0	55.5
加标浓度（ng/L）		5.0	15.0	50.0
加标回收率（%）		100%	120%	111%

5.7.13　实际样品测定

对南海、渤海、东海以及送检未知的四类海水样品（编号分别为 1#样品、2#样品、3#样品和 4#样品），进行汞含量分析，考察方法对实际样品的适用性。每个样品平行分析 6 次，计算标准偏差和相对标准偏差。结果显示（见表 20），实际样品分析结果的相对标准偏差范围为 2.5%～10%，对于浓度仅为 3.6 ng/L 的样品，相对标准偏差也在 10%，符合 HJ 442 对该浓度范围的相对标准偏差的要求。

表 20　海水实际样品分析

序号	1#样品	2#样品	3#样品	4#样品
1	6.0	3.9	18.7	10.6
2	6.6	3.8	21.2	10.5
3	6.8	3.9	20.9	10.7
4	7.1	3.2	20.0	10.1
5	7.5	3.6	20.7	10.9
6	7.1	3.1	20.6	10.5
$\bar{x}_i$（ng/L）	6.8	3.6	20.4	10.6
S_i（ng/L）	0.51	0.38	0.90	0.27
RSD_i（%）	7.4	10	4.4	2.5

5.8　结果计算与表示

将测定数据记入数据记录表中，根据公式（8）计算样品的汞浓度。

$$\rho = \frac{(I_w - I_b) - a}{b \times V} \times 1000 \qquad (8)$$

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。

5.9　质量保证与质量控制

校准曲线。采用线性回归法进行结果计算，曲线的相关系数≥0.999。参与方法验证的单位得到的校正曲线相关系数均≥0.999。标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。

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，其相对误差值根据 HJ 442.3 要求应该控制在±20%以内。另外，6 家单位验证结果显示，中间浓度点相对误差值均在±11%以内。结合标准 HJ 442.3 的要求和实验室间验证结果，本方法要求中间浓度点的相对误差控制在±15%以内。否则，需重新绘制校准曲线。

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，

空白值应低于方法测定下限。根据实验室间验证的结果，6 家实验室的实验室空白均不高于方法测定下限。

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。

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。根据 HJ 442.3 的要求，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。根据 6 家实验室的验证结果，加标样品的回收率均控制在 80%～120%之间，符合上述加标回收率的要求，标准物质也均符合证书的标称值。因此基体加标回收率质控要求按照 60%～120%执行。

5.10 注意事项

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，并保存在干净的密封袋内。每批处理的采样瓶和样品分析瓶都要空白抽检，抽检比率不低于 10%。

本方法使用的硫酸（5.3.2）、盐酸溶液(5.3.11)、过硫酸钾溶液(5.3.5)在使用前，应开展空白检验，若超过方法检出限，则不可使用。

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 5.3.10（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。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

选取现行的测定海水汞的仲裁方法—原子荧光法（GB 17378.4-2007 /5.1）开展方法比对，该方法具有权威性和普适性，方法检出限为 0.007 μg/L。开展方法比对的样品共有四组。第一组海水样品采集自南海北部海域，采样时间为 2025 年 4 月 14 日，采样工作依托既有项目开展，作为第一组实际样品用于验证；第二组和第三组海水样品均采集自渤海中部海域，采样时间为 2025 年 7 月，采样工作依托既有项目开展。样品通过 CTD 采水器采集表层海水，呈天然液态，采样量 25 L。采集后立即分装至 250 mL 棕色样品瓶中，并加入硫酸固定（使 pH＜2.0），于－4℃暗处保存。以上每组均采集样品 7 份，共计 42 个样品，开展与 GB 17378 原子荧光法的比对工作。第四组样品为标准样品，样品编号：BY400030，批号：B22050128。比对结果如表 22 所示。取均值通过 *t* 检验判断方法有无明显差异。

表 21 比对方法与本方法比较

比较项目	比对方法（GB 17378.4-2007/5.1 原子荧光法）	本方法	差异及原因

目标物数量和种类	单一目标物，仅测定水中总汞	单一目标物，测定水中总汞	无差异，二者目标物种类、数量完全一致，均聚焦水中总汞的测定，符合相关标准对汞监测的核心要求。
目标物形态/量	测定水中总汞（包含各种形态汞）	测定水中总汞（包含各种形态汞）	无差异。
适用范围	适用于大洋、近岸及河口区海水中汞的测定，适配中低浓度汞样品监测，无法对痕量（<7 ng/L）样品实现有效定量。	适用于海水总汞的测定，重点适配海水高盐基体及痕量汞样品监测，可对低浓度（≥0.4 ng/L）样品实现精准定量。	差异原因：本方法通过新增二级金捕集富集、大体积水样吹扫等技术优化，显著提升低浓度检出能力，可满足超痕量监测需求，弥补了比对方法在低浓度样品监测中的不足。
方法原理	原子荧光光谱法（AFS），利用汞原子受激发后发射的荧光强度进行定量，无富集步骤。	二级金捕集富集-原子荧光光谱法，在传统 AFS 基础上增加金捕集富集步骤，先将汞富集后再进行荧光定量。	差异原因：新增金捕集富集技术，核心目的是提升超痕量汞的检出能力，解决比对方法对低浓度样品无法有效定量的问题。
方法参数	测定下限为 7 ng/L（0.007 μg/L），消解采用硫酸-过硫酸钾体系，无富集步骤。	测定下限为 0.4 ng/L，消解体系与比对方法一致，增加二级金捕集富集、大体积水样吹扫。	差异原因：本方法通过优化富集技术和仪器参数，降低了测定下限，提升了测定精密度，确保低浓度样品定量的准确性和可靠性，更适配痕量监测需求。
验证样品情况	参与比对的样品包括实际海水样品、海水加标样品及有证标准样品，覆盖常规浓度范围，对痕量样品无法提供有效定量数据。	与比对方法测定的样品数量与类型相同，对痕量样品可提供有效定量数据。	差异原因：本方法检出能力更优，可对低浓度实际海水样品实现定量，而比对方法对该浓度样品未检出，验证范围更全面，更贴合实际环境监测的复杂场景。

6.2 方法比对过程及结论

根据 HJ 168 方法比对的要求，采用配对样品 *t* 检验方法来判定测定结果是否有显著性差异。

第一组（实际海水样品）结果显示：GB 17378 原子荧光法对第一组实际海水样品 GB 17378 方法对 7 个平行样品的测定结果均为未检出(ND)；而本标准方法测定的浓度分别为 6.0、6.6、6.8、7.1、7.5、7.1 和 8.2 ng/L，均值为 7.0 ng/L。由于 GB 17378 方法对该浓度水

平的样品无有效定量数据，故未进行 *t* 检验。该结果表明，对于低浓度实际海水样品，本标准方法具有更低的检出能力。

第二组（实际海水加标，加标浓度为 80 μg/L）：GB 17378 方法的测定结果为 76.9~78.5 μg/L，均值为 77.8 μg/L；本标准方法的测定结果为 73.4~79.0 μg/L，均值为 76.7 μg/L。配对 *t* 检验结果显示，*t*=-1.32，P>0.05，表明两种方法在 95%置信水平下无统计学差异。

第三组（实际海水加标，加标浓度为 60 μg/L）：GB 17378 方法的测定结果为 61.0~67.0 μg/L，均值为 62.5 μg/L；本标准方法的测定结果为 63.1~64.7 μg/L，均值为 64.0 μg/L。配对 *t* 检验结果显示，*t*=1.88，P>0.05，表明两种方法的测定结果同样无统计学差异。

第四组（标准样品）：GB 17378 原子荧光法测定样品范围为 16.1 μg/L～17.0 μg/L，相对标准偏差为 3.5%；本标准方法测定的范围为 16.0 μg/L～16.8 μg/L，相对标准偏差为 1.7%。t 检验结果显示，本标准测定的浓度与 GB 17378 在 95%的置信水平下，测定的浓度无统计学差异（*t*=0.791，P＞0.05）。

综合以上结果，第一组比对结果表明，对于低浓度样品，本标准方法相较 GB 17378 方法展现了更优的检出能力。第二、三组加标样品的比对结果则证明，在 95%的置信水平下，本标准方法与 GB 17378 方法的测定结果无统计学差异，二者具有可比性。对于第四组标准样品来说，本标准方法与 GB 17378 方法的测定结果无统计学差异。

表 22　两种方法的对比结果

验证组	序号	实际样品测定		配对差值
		本标准	GB 17378	
实际样品分析比对（第一组）	1	6.0	ND	ND
	2	6.6	ND	ND
	3	6.8	ND	ND
	4	7.1	ND	ND
	5	7.5	ND	ND
	6	7.1	ND	ND
	7	8.2	ND	ND
	均值（ng/L）	7.0	ND	ND
	t 检验结果	GB 17378 的结果是未检出，因此不做 *t* 检验。		-
实际样品分析比对（第二组）	1	76.4	76.9	-0.55
	2	78.5	78.0	0.51
	3	77.1	77.5	-0.35
	4	78.2	77.5	0.79
	5	79.0	78.5	0.48

验证组	序号	实际样品测定		配对差值
		本标准	GB 17378	
	6	74.4	78.5	-4.10
	7	73.4	78.0	-4.55
	均值（μg/L）	76.7	77.8	-
	t 检验结果	*t*=-1.32，P＞0.05，两组结果无统计学差异		-
样品分析比对（第三组）	1	63.1	61.0	2.11
	2	63.6	61.0	2.56
	3	64.5	62.7	1.89
	4	64.7	62.1	2.63
	5	64.2	61.6	2.61
	6	64.4	62.1	2.27
	7	63.7	67.0	-3.30
	均值（μg/L）	64.0	62.5	-
	t 检验结果	*t*=1.88，P＞0.05，两组结果无统计学差异		-
标准样品分析比对（第四组）	1	16.0	16.1	-0.1
	2	16.8	17.0	-0.2
	3	16.7	17.0	-0.3
	4	16.5	15.7	0.8
	5	16.6	16.3	0.3
	6	16.7	16.4	0.3
	7	16.8	15.6	1.2
	均值（μg/L）	16.6	16.3	-
	t 检验结果	*t*=0.791，P＞0.05，两组结果无统计学差异		-

注：ND 为未检出

6.3 比对结果原因分析及标准实施建议

相较于 GB 17378.5/1-2007 方法，本方法引入二级金捕集富集与大体积水样吹扫技术，可对低浓度汞实现高效富集，显著降低测定下限，有效解决现有方法对海水痕量汞样品难以

检出和定量的问题；天然洁净海域海水汞本底浓度普遍偏低，且本方法抗海水高盐基质干扰能力突出，适宜全海域各类海水样品汞含量测定，建议海水监测工作中优先采用本方法。两种方法均采用原子荧光光谱法原理，消解体系、定量方式等关键技术环节保持一致，仅富集流程存在差异，在中、高浓度样品测定结果无统计学差异，同时金捕集富集可弱化海水基体干扰、降低仪器系统误差，使平行样测定更稳定、精密度与定量准确度更优。

标准实施时须严格执行硫酸固定、低温避光的样品保存条件及统一前处理流程，保证样品汞形态稳定，仪器分析严控金捕集温度、水样吹扫时间等关键参数，按期校准设备，并辅以有证标准样品、空白平行样开展全过程质量控制。在实际应用中，对于高浓度的近岸海域海水，两种方法并行使用；对优于一类水质的近岸海域，近海和远海，优先采用本标准。兼顾监测效率与数据准确性，全面支撑海水水质评价及国际履约需求。

7 方法验证

7.1 验证单位概况

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织六家有资质的实验室进行方法的实验室间验证，本次方法验证实验综合考虑覆盖全国代表性地理区域并通过检验检测机构资质认定或实验室认可的实验室，并且各家均需要配备满足该方法测定需要的设备。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证内容包括方法检出限、测定下限、精密度、正确度等。

根据 HJ 168 方法要求，实验室间验证工作须覆盖全国具有代表性的地理区域，并涵盖各级环境监测机构的技术水平差异。为确保验证结果具备全国代表性，并且考虑到验证单位需要有相应设备，并且具有 CMA 资质，本次验证选取以下监测站点：沿海地区从北向南选择 3 家实验室，中西部选择 3 家实验室，并且监测能力也有层次区分。选取 6 家有资质的验证单位为：天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站、中国海洋大学、宁夏回族自治区生态环境监测中心、咸阳市环境监测站和青海省生态环境监测中心。

参与方法验证的实验室和人员的基本情况见表 23。验证报告详见附件一。共有来自天津、广西、青岛、宁夏、陕西和青海 6 省（区、市）的 22 名专家参加了方法的实验室间验证工作。其中 2 名正高级工程师、4 名高级工程师、9 名工程师、5 名助理工程师以及 1 名在读博士研究生。从事相关的分析测试工作的年限从最短 1 年到最长 26 年，平均工作年限为 19.5 年，具有丰富的工作经验。覆盖的专业领域包括环境科学、环境工程、应用化学、化学、海洋化学、土壤学等专业。

表 23 验证单位和人员信息一览表

序号	姓名	验证单位	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	赵志强	天津市生态环境监测中心	男	30	工程师	环境科学	7
2	王艳丽		女	42	正高级工程师	环境科学	16

序号	姓名	验证单位	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
3	吴磊石	广西壮族自治区海洋环境监测中心站	男	41	高级工程师	环境科学	16
4	陈玲		女	35	工程师	环境工程	9
5	林霖		女	30	工程师	化学	1
6	徐晓帆		女	24	助理工程师	化学	2
7	刘朝淑	中国海洋大学	女	28	博士研究生（在读）	海洋化学	5
8	张卫红	宁夏回族自治区生态环境监测中心	女	48	正高级工程师	房地产经营与管理	26
9	丁婧		女	35	工程师	化学工艺	12
10	丁肖怡		女	33	工程师	应用化学	8
11	王臻		男	28	助理工程师	环境科学	6
12	马婧仪		女	28	/		1
13	王博	咸阳市环境监测站	男	43	工程师	环境科学	20
14	张翠荣		女	42	高级工程师	土壤学	15
15	张瑛		女	39	工程师	环境工程	17
16	昝琳		女	44	工程师	环境工程	20
17	赵娜		女	43	工程师	环境工程	25
18	赵俊霞		女	43	高级工程师	环境保护	20
19	高海鹏	青海省生态环境监测中心	女	42	高级工程师	动物营养与饲料科学	13
20	杨玉婷		女	31	工程师	环境工程	7
21	麻玉萍		女	35	助理工程师	微生物	9
22	贺敏		女	31	助理工程师	土壤学	3

表 24　验证单位使用仪器设备情况

序号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号
1	天津市生态环境监测中心	气相色谱-原子荧光联用仪	Model III	11512701
2	广西壮族自治区海洋环境监测中心站	全自动总汞/甲基汞分析仪	MERX 24400	11307401
3	中国海洋大学	原子荧光光度计	Model III	11503001
4	宁夏回族自治区生态环境监测中心	测汞仪	Model III	11818501
5	咸阳市环境监测站	BROOKS RAND 测汞仪	MERX T	51704801
6	青海省生态环境监测中心	全自动总汞分析仪	MERX	11735201

7.2 验证方案

7.2.1 工作依据

待验证的方法详见《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法（征求意见稿）》；方法的检出限、精密度、正确度按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）计算。验证内容包括：1) 校准曲线；2) 方法检出限；3) 精密度；4) 正确度。

7.2.2 校准曲线与中间点验证

配制试剂和汞标准使用液。在样品分析瓶中量取 15 mL 盐酸（1+199）溶液，采用移液管或移液枪移取汞标准使用溶液，制备成含汞量为 0 pg、50 pg、100 pg、200 pg、500 pg、1000 pg、2500 pg 的标准系列（校准曲线至少 6 个点，含零点）。上机前加入 350 μL 氯化亚锡溶液（200 g/L），迅速拧紧瓶盖，摇动均匀，按照浓度由低到高的顺序，在最佳的条件下进行吹扫和分析。以信号值为纵坐标，相应的汞量为横坐标，绘制校准曲线。将各浓度点的峰面积、线性方程、截距 b、斜率 a、线性 *r* 填入对应的验证报告表格中。按上述方法配制曲线中间点，按上述步骤平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差，填入对应的验证报告表格中。

7.2.3 方法检出限

根据 HJ 168-2020 附录 A.1.1 方法开展检出限的验证，按照方法 a) 空白试样中检测出目标物进行计算。量取 11 份已加入硫酸固定剂的 50 mL 实验用水于 125 mL 样品瓶中，加入 2.5 mL 过硫酸钾溶液（50 g/L），放置在室温下消化 24 h 或水浴 100 ℃加热 1~5 min，冷却至室温后滴加 1.0 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），混匀，作为样品消化液。移取 15 mL 样品消化液于样品分析瓶中，上机前加入 350 μL 氯化亚锡溶液，迅速拧紧瓶盖，摇匀，上机进行测定。将各测定结果换算为质量浓度，计算 11 次平行测定的平均值、标准偏差，根据 HJ 168 提供的 *t* 值计算方法检出限和测定下限。填入对应的验证报告表格中。

7.2.4 精密度和正确度验证

利用本单位提供的有证标准物质（名称：汞单元素溶液标准物质；编号为 GBW08617；浓度：1000 mg/L）通过稀释，配制成浓度为 5.0 ng/L、35.0 ng/L、150 ng/L 的样品，按样品分析的全步骤，平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差，填入对应验证报告的表格中。验证方法的精密度。

对汞有证标准样品 1（浓度 1.64 μg/L±0.19 μg/L）、有证标准样品 2（浓度 5.63 μg/L±0.4 μg/L）和有证标准样品 3（浓度 16.5 μg/L±1.2 μg/L）进行了 6 次重复测定，计算相对误差，验证方法的正确度。

利用实际海水样品进行加标（非统一样品），获得加标浓度分别为 5.0 ng/L、15.0 ng/L 和 50.0 ng/L 的实际样品，作为精密度验证的低、中、高浓度的实际样品，同时作为正确度验证加标回收率的样品。按照样品分析的全步骤分析，每个浓度的样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率，填入对应验证报告的表格中。验证方法的精密度和正确度。

7.2.5 验证报告

提供验证实验报告，内容包含校准曲线、曲线中点的重复性、方法检出限、标准样品的精密度、实际海水样品精密度、有证标准品 A、B、C 和实际海水加标样品的正确度结果。仪器原始记录，以及按照 HJ 168 的格式要求提交验证报告。建议的仪器使用条件如表 25 所示，也可根据仪器型号和状态作相应调整。

表 25 仪器参数的设定

项目	参考值	项目	参考值
检测器 PMT 电压	510 mV～540 mV	出图时间	2.0min
载气流量（氩气）	270 mL/min～310 mL/min（示值 45~50）	吹扫时间	5.0 min～6.0 min
吹扫气流量（氮气）	300 mL/min～500 mL/min（示值 40~60）	干燥时间	3.0 min
波长	253.7 nm	热脱附时间	2.5 min～3.0 min
积分方式	峰面积	冷却时间	1.0 min

7.2.6 物品清单

清单 1：试剂及样品清单，海洋中心提供，也可按照要求自备。

清单 2：各参加验证单位自备的物品清单。

清单 3：标准文本。

附件 4：标准编制说明

表 26 试剂和样品清单

名称	厂家/编号	级别/批号	规格/浓度
盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	500 mL
硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	500 mL
硝酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	500 mL
盐酸羟胺	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	100 g
过硫酸钾	赛默飞世尔科技有限公司	≥99%	500 g
氯化亚锡	阿拉丁试剂有限公司	≥99.99%	250 g
氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	500 g
水质汞标准样品 A	GSB07-3173-2014	202056	1.64 μg/L±0.19 μg/L
水质汞标准样品 B	GSB07-3173-2014	202058	5.63 μg/L±0.4 μg/L
水质汞标准样品 C	BY400030	B22050128	16.3 μg/L±0.8 μg/L
汞单元素溶液标准物	GBW08617	20021	1000 mg/L

质			
海水样品	D	-	-

表 27　验证单位自备物品

序号	名称	规格或者要求
1	痕量汞分析仪或者同等设备	在检定有效期内
2	吹扫捕集设备	在检定有效期内
3	移液枪	1 mL
4	移液枪	10 mL
5	移液枪	200 μL
6	实验用水	新制备的不含目标物的去离子水
7	带顶空盖的 40 mL 样品分析瓶	40 mL（酸泡并清洗干净，进行本底测试，保证低于检出限）
8	分析天平	精度为 0.0001g
9	实验室常用器皿	符合国家标准的 A 级玻璃量器和玻璃器皿

7.3　验证过程

筛选已通过海水资质认定的单位作为验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液、标准物质、海水实际样品和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。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。方法检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标均按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定进行验证测试。标准编制组对方法验证实验数据进行汇总，给出验证结论，具体的《方法验证报告》见附件一。

7.4　方法验证结论

7.4.1 方法检出限

本标准采用《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 方法检出限的一般确定方法 a)的方法，确定检出限。按照方法全流程开展空白样品分析，平行测定 11 次计算检出限，以 6 家验证实验室及标准编制单位实验室检出限最大值作为本标准的方法检出限。表 28 给出了六家验证单位得到的检出限和检定下限的结果，取六家单位最高检出限值，作为本方法的检出限，检出限的 4 倍作为测定下限。检出限为 0.4 ng/L，测定下限为检出限的 4 倍即 1.6 ng/L。

表 28　检出限结果统计

实验室号	试样	
	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）
天津市生态环境监测中心	0.1	0.4
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	0.1	0.4
中国海洋大学	0.2	0.8
宁夏回族自治区生态环境监测中心	0.1	0.4
咸阳市环境监测站	0.1	0.4
青海省生态环境监测中心	0.4	1.6

7.4.2　方法精密度

六家实验室对汞含量为 5.0 ng/L、35.0 ng/L、150 ng/L 三种浓度的标准溶液进行测定，每组均连续分析 6 次，获得的实验室内相对标准偏差结果如表 29 所示，各个实验室相对标准偏差分别为 2.7%～13%，0.60%～5.2%和 0.70%～10%，实验室间的相对标准偏差分别为 15%、10%和 8.0%。重复性限为 0.9 ng/L、3.0 ng/L 和 22 ng/L，再现性限为 2.4 ng/L、11 ng/L 和 39 ng/L。

六家实验室对汞含量为低、中、高三种浓度的实际海水样品（实际非统一样品）进行测定，每组均连续分析 6 次，获得的实验室内相对标准偏差结果如表 30 所示，实验室内相对标准偏差分别为：2.1%～17%，2.1%～17%和 0.60%～10%。

表 29　标准溶液精密度测试数据汇总表

实验室号	5.0 ng/L			35.0 ng/L			150 ng/L		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
天津市生态环境监测中心	5.1	0.62	13	37.9	0.83	2.2	127	6.6	5.2
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	5.2	0.14	2.7	35.7	0.33	0.93	154	1.1	0.69
中国海洋大学	4.5	0.20	4.00	28.9	1.4	5.0	150	15	10
宁夏回族自治区生态环境监测中心	5.4	0.20	3.7	37.8	2.0	5.2	163	9.9	6.0

青海省生态环境监测中心	6.9	0.34	5.0	39.0	0.34	0.90	149	3.9	2.6
咸阳市环境监测站	4.9	0.19	3.9	35.1	0.22	0.60	153	1.1	0.70
$\bar{\bar{x}}$（ng/L）	5.3			35.7			149		
S'（ng/L）	0.82			3.6			12		
RSD'（%）	15			10			8.0		
重复性限r（ng/L）	0.90			3.0			22		
再现性限R（ng/L）	2.4			11			39		

表 30　海水实样精密度测试数据汇总表

实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
天津市生态环境监测中心	5.5	0.95	17	15.4	2.6	17	46.4	4.3	9.2
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	10.9	0.66	6.1	20.9	0.45	2.1	54.7	1.9	3.5
中国海洋大学	5.5	0.83	15	14.2	0.96	6.8	46.9	3.9	8.4
宁夏回族自治区生态环境监测中心	11.9	0.58	4.9	22.9	0.97	4.2	60.5	1.9	3.2
咸阳市环境监测站	13.9	0.87	6.3	23.7	2.1	8.7	57.4	5.8	10
青海省生态环境监测中心	7.1	0.14	2.1	16.9	0.89	5.3	54.2	0.34	0.60

7.4.3 方法正确度

六家实验室对汞有证标准样品 1（浓度 1.64 μg/L±0.19 μg/L）、有证标准样品 2（浓度 5.63 μg/L±0.4 μg/L）和有证标准样品 3（浓度 16.5 μg/L±1.2 μg/L）进行了 6 次重复测定：相对误差分别为 1.0%～9.0%、0.7%～7.4%以及 0.6%～8.0%，相对误差的均值分别为 4.2%、2.7%和 2.1%；标准误差的相对标准偏差分别为 3.6%、2.8%和 2.9%。

六家实验室对实际海水加标样品 1（加标浓度为 5.0 ng/L）、实际海水加标样品 2（加标浓度为 15.0 ng/L）、实际海水加标样品 3（加标浓度为 50.0 ng/L）进行了 6 次重复测定，回收率分别为：84.0%～112%、86.0%～110%和 91.0%～108%，回收率的均值为 102%、99.9%和 98.6%。回收率的标准偏差分别为 10.3%、7.9%和 6.8%。

正确度的验证结果见表 31 和表 32。

表 31 有证标准样品测试数据汇总表

实验室号	标准物质1		标准物质2		标准物质3	
	$\bar{x}_i$（μg/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	RE_i（%）
天津市生态环境监测中心	1.6	1.3	5.6	1.1	16.1	1.3
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	1.6	2.9	5.6	0.7	16.2	0.7
中国海洋大学	1.5	9.0	6.0	7.4	15.0	8.0
宁夏回族自治区生态环境监测中心	1.6	2.4	5.6	1.2	16.5	1.2
咸阳市环境监测站	1.7	1.0	5.7	1.0	16.2	1.0
青海省生态环境监测中心	1.8	8.5	5.4	4.8	16.2	0.6
$\overline{RE}$（%）	4.2		2.7		2.1	
S_{RE}（%）	3.6		2.8		2.9	

表 32 实际样品加标测试数据汇总表

验证单位	海水加标样品 1 Pi（%）	海水加标样品 2 Pi（%）	海水加标样品 3 Pi（%）
天津市生态环境监测中心	109	102	92.7
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	101	100	97.7
中国海洋大学	84.0	86.0	91.0

宁夏回族自治区生态环境监测中心	108	110	108
咸阳市环境监测站	98.0	98.0	97.0
青海省生态环境监测中心	112	103	105
回收率标准偏差$S_{\bar{P}}$（%）	10.3	7.9	6.8

7.4.4 校准曲线

6 家实验室校准曲线测试结果见表 33。其中，各家校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。各单位曲线中间点浓度测定相对误差均在 11%以内。

表 33 校准控制指标汇总

验证单位	校准曲线	相关系数	浓度点（ng）	中间点浓度测定相对误差（%）
天津市生态环境监测中心	y=12726x+504365	0.9994	0、50、100、200、500、1000、2500	11
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	y=7198x+14502	0.9999	0、50、100、200、500、1000、2500	4.8
中国海洋大学	y=4823x+72064	0.9995	0、50、100、200、500、1000、2500	4.2
宁夏回族自治区生态环境监测中心	y=14000x+90700	0.9999	0、50、100、200、500、1000、2500	0.03
咸阳市环境监测站	y=10138x-92784	1.0000	0、50、100、200、500、1000、2500	5.5
青海省生态环境监测中心	y=8168x+267304	0.9999	0、50、100、200、500、1000、2500	4.5

7.4.5 验证结论

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。

六家实验室对汞含量为 5.0 ng/L、35.0 ng/L、150 ng/L 三种浓度的标准溶液进行测定，每组均连续分析 6 次，各个实验室相对标准偏差分别为 2.7%～13%、0.60%～5.2%和 0.70%～10%，实验室间的相对标准偏差为 15%、10%和 8.0%。重复性限为 0.90 ng/L、3.0 ng/L 和 22 ng/L，再现性限为 2.4 ng/L、11 ng/L 和 39 ng/L。

六家实验室对汞含量低、中、高三种浓度的实际海水样品（实际非统一样品）进行测定，每组均连续分析 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 2.1%～17%、2.1%～17%和 0.60%～10%。

六家实验室对汞有证标准样品 1（浓度 1.64 μg/L±0.19 μg/L）、有证标准样品 2（浓度 5.63 μg/L±0.4 μg/L）和有证标准样品 3（浓度 16.5 μg/L±1.2 μg/L）进行了 6 次重复测定：相对误差分别为 1.0%～9.0%、0.70%～7.4%以及 0.60%～8.0%，相对误差的均值分别为 4.2%、2.7%和 2.1%；标准误差的标准偏差分别为 3.6%、2.8%和 2.9%。

六家实验室对实际海水加标样品 1（加标浓度为 5.00 ng/L）、实际海水加标样品 2（加标浓度为 15.0 ng/L）、实际海水加标样品 3（加标浓度为 50.0 ng/L）进行了 6 次重复测定，回收率分别为 84.0%～112%、86.0%～110%和 91.0%～108%，回收率的均值为 102%、99.9%和 98.6%。回收率的标准偏差分别为 10%、7.9%和 6.8%。

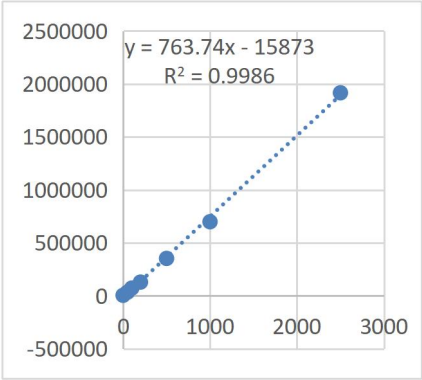
六家实验室的校正曲线的相关系数均在 0.999 以上。中间浓度点的测定相对偏差控制在 11%以内。

7.5 其他设备的验证结果

为验证本方法在不同品牌、不同型号仪器上的适用性，特别是国产设备的适用性，编制组选取另外1台国产主流仪器，按照本标准方法，同步开展方法检出限、精密度、正确度等关键性能指标的验证试验，结果如下表所示。

表 34 是校准曲线的验证结果，校准曲线的相关系数为 0.9992，满足本标准关于校准曲线的相关系数≥0.999 的要求。

表 34　校准曲线结果

	汞总量（pg）	峰面积	校准曲线	
校准曲线	0	5308.12	y=763.74x−15873 r=0.9992	
	50	35053.84		
	100	73310.45		
	200	129799.2		
	500	353232.5		
	1000	699120.6		
	2500	1915313		

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 a)方法进行检出限验证，计算得到的方法检出限为 0.4 ng/L，测定下限为 1.6 ng/L。

表 35　全流程检出限计算结果

分析次数		峰面积	汞绝对量（pg）	浓度（ng/L）	检出限
测定结果	1	23846.21	15.7	0.78	浓度的标准偏差 0.13，按照公式 1 计算得到的检出限为 0.4 ng/L。
	2	23281.38	15.0	0.75	
	3	24914.97	17.0	0.85	
	4	21604.68	12.9	0.64	
	5	23009.89	14.7	0.73	
	6	19386.18	10.2	0.51	
	7	20444.87	11.5	0.57	
平均值 $\overline{x_i}$（ng/L）				0.69	
标准偏差 S_i				0.13	
t 值				3.143	
计算方法的检出限（ng/L）				0.4	
测定下限（ng/L）				1.6	

方法精密度：根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，对低浓度、中浓度和高浓度的标准溶液开展了精密度验证，结果如表 36 所示。各组均分析 6 次，计算均值、标准偏差和相对标准偏差。低浓度相对标准偏差为 2.4%，中浓度相对标

准偏差为 1.6%，高浓度的相对标准偏差为 1.1%。

表 36　精密度验证结果

平行样品号		标准溶液 2.50 ng/L	标准溶液 25.0 ng/L	标准溶液 50.0 ng/L	备注
测定结果	1	3.60	27.9	51.8	
	2	3.42	28.1	48.6	
	3	3.45	27.7	49.8	
	4	3.40	28.8	49.5	
	5	3.35	28.4	48.9	
	6	3.47	28.3	49.8	
平均值 $\overline{x_i}$（ng/L）		3.45	28.3	49.3	
标准偏差 S_i		0.082	0.44	0.56	
相对标准偏差 RSD_i（%）		2.4	1.6	1.1	

取实际海水样品，配制成加标浓度为 5.0 ng/L、15.0 ng/L、50.0 ng/L 的低、中和高浓度的加标样品，按样品分析的全步骤进行测定，进行连续测量 6 次，计算加标回收率，验证方法正确度，结果见表 37。3 个加标浓度测定后，计算得到的回收率分别为 96%、92%和 89%。符合本标准关于回收率的要求。

选取水质标准样品（编号：GSB07-3173-2014，批号：202061，浓度：7.48 μg/L±0.44 μg/L，有效期：2027.3.30）连续测量 6 次，进行方法正确度的验证。得到的结果如表 38 所示。连续分析的结果表明，标准物质的分析结果均在标称值的范围内，与标准物质的相对误差为 1.2%。

表 37　海水实际样品加标回收验证正确度

平行测定次数	样品测定值（ng/L）	加标样品测定值（ng/L）		
1	3.6	7.9	19.6	47.5
2	3.3	7.2	18.7	49.0
3	3.3	7.4	18.3	50.7
4	3.6	9.8	15.0	44.0
5	3.6	10	16.3	48.5
6	3.4	7.6	16.1	46.9
平均值（ng/L）	3.5	8.3	17.3	47.7

加标浓度均值	4.8	13.8	44.5
加标浓度（ng/L）	5.0	15.0	50.0
加标回收率（%）	96	92	89

表 38　有证标准物质或者标准样品验证正确度

序号		有证标准物质/标准样品	备注
		浓度（μg/L）	
标准样品	1	7.75	浓度=汞绝对量/取样体积
	2	7.92	
	3	7.20	
	4	7.43	
	5	7.24	
	6	7.86	
平均值（μg/L）		7.54	
有证标准物质/标准样品浓度（含量）		7.48 μg/L±0.44 μg/L	
相对误差（%）		1.2	

经验证，方法检出限为 0.4 ng/L，满足本方法对痕量汞测定的灵敏度要求。在精密度方面，该仪器低、中和高浓度样品的相对标准偏差分别为 2.4%、1.6%和 1.1%，符合标准方法确定的相对标准偏差范围。在正确度方面，实际海水样品加标的回收率为 89%～96%，标准物测定相对误差为 1.2%，均满足环境监测分析方法的质量控制要求，也符合本标准质量保证与质量控制的要求。综合来看，本方法对不同仪器具有较强的通用性和适用性，可稳定应用于海水样品中痕量汞的测定。

8　与开题报告的差异说明

2025 年 3 月 31 日，生态环境部生态环境监测司在北京主持召开了《海水汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》预研究项目结题暨制修订项目开题论证审查会。专家组审查后一致同意“通过”立项，并提出具体修改意见：删除溶解态汞的相关内容，完善质量保证和质量控制内容，删除附录 A 和附录 B，按照 HJ 168 和 HJ 565 对标准文本和编制说明进行规范性编辑。

当前的征求意见稿已经按照开题报告专家组的建议进行了修改，其他内容无变化。

参考文献

[1] U.S.Environmental Protection Agency. Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry: Method 1631, Revision E[S]. Washington,DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1994.

[2] 许秀艳, 朱红霞, 于建钊等. 环境中汞化学形态分析研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34 (06): 1086-1094.

[3] 焦君杰, 张昆, 张藜. 汞污染的环境效应及人体暴露研究进展[J]. 四川地质学报, 2018, 38 (3): 484-487.

[4] Eskenazi B. Environmental Health Perspectives and Children's Environmental Health[J]. Environmental Health Perspectives, 2002, 110 (10): A559-A560.

[5] 陈洁, 云扬, 雷克成. 汞肾毒性作用机制的研究进展[J]. 中国医药指南, 2011, 9 (23): 223-224.

[6] Griffiths C, Mcgartland A, Miller M. Public Health and Economic Consequences of Methylmercury Toxicity to the Developing Brain[J]. Ncee Working Paper, 2006, 113 (5): 590-596.

[7] 姜恩明. 通过食鱼接触甲基汞的妇女及其新生儿和乳汁的汞含量[J]. 环境科学与管理, 1990 (4): 58-60.

[8] Mason R P, Fitzgerald W F, Morel F M M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58 (15): 3191-3198.

[9] 李永华, 王五一, 杨林生等. 汞的环境生物地球化学研究进展[J]. 地理科学进展, 2004, 23 (6): 33-40.

[10] Drevnick P E, Brooks B A. Mercury in tunas and blue marlin in the north Pacific ocean[J]. Environ. Toxicol. Chem., 2017, 36 (5): 1365-1374. https://doi.org/10.1002/etc.3757.

[11] Lamborg C H, Hammerschmidt C R, Bowman K L. A global ocean inventory of anthropocentric mercury based on water column measurements[J]. Nature, 2014, 512, 65-68. https://doi.org/10.1038/nature13563.

[12] United Nations Environment Programme (UNEP). Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport[R]. Geneva, Switzerland:United Nations Environment Programme , 2013.

[13] Ci Z, Zhang X, Wang Z et al. Phase speciation of mercury (Hg) in coastal water of the Yellow Sea, China[J]. Mar. Chem., 2011, 126 (1-4): 250-255.

[14] Fu X W, Feng X B, Zhang G et al. Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow[J]. J. Geophys. Res. Atmos., 2010, 115 (D6): D06303.

[15] Kotnik J, Horvat M, Tessier E et al. Mercury speciation in surface and deep waters of the Mediterranean Sea[J]. Mar. Chem., 2007, 107 (1): 13-30.

[16] Laurier F J G, Mason R P, Gill G A et al. Mercury distributions in the North Pacific Ocean—20 years of observations[J]. Mar. Chem., 2004, 90 (1): 3-19.

[17] Faganeli J, Horvat M, Covelli S, Fajon V, Logar M, Lipej L, Cermelj B. Mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea)[J]. Sci. Total Environ., 2003, 304 (1-3): 315-326.
[18] Mason R P, Rolfhus K R, Fitzgerald W F. Mercury in the North Atlantic[J]. Mar. Chem., 1998, 61 (1): 37-53.
[19] U.S.Environmental Protection Agency. Determination of Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry: Method 245.1,Revision 3.0[S]. Washington,DC: U.S. Environmental Protection Agency, 1994.

附件一

方法验证报告

方法名称: 《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》

项目承担单位： 国家海洋环境监测中心、国家环境分析测试中心

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

项目负责人及职称： 刘亮（正高级工程师）

通讯地址及电话： 辽宁省大连市沙河口区凌河街 42 号 **电话：** 13704094501

报告编写人及职称： 刘亮（正高级工程师）

报告日期： 2024 年 12 月 31 日

1 原始测试数据

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室对《海水 汞的测定 氧化/吹扫捕集-冷原子荧光光谱法》开展方法验证，本方法的 6 家验证单位依次为：1-天津市生态环境监测中心；2-广西壮族自治区海洋环境监测中心站；3-中国海洋大学；4-宁夏回族自治区生态环境监测中心；5-咸阳市环境监测站；6-青海省生态环境监测中心。

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	天津市生态环境监测中心	赵志强	男	30	工程师	环境科学	7
		王艳丽	女	42	高级工程师	环境科学	16
2	广西壮族自治区海洋环境监测中心站	吴磊石	男	41	高级工程师	环境科学	16
		陈玲	女	35	工程师	环境工程	9
		林霖	女	30	工程师	化学	1
		徐晓帆	女	24	助理工程师	化学	2
3	中国海洋大学化学	刘朝淑	女	28	博士研究生（在读）	海洋化学	5
4	宁夏回族自治区生态环境监测中心	张卫红	女	48	正高级工程师	房地产经营与管理	26
		丁婧	女	35	工程师	化学工艺	12
		丁肖怡	女	33	工程师	应用化学	8
		王臻	男	28	助理工程师	环境科学	6
		马婧仪	女	28	/		1
5	咸阳市环境监测站	王博	男	43	工程师	环境科学	20
		张翠荣	女	42	高级工程师	土壤学	15
		张瑛	女	39	工程师	环境工程	17
		昝琳	女	44	工程师	环境工程	20
		赵娜	女	43	工程师	环境工程	25
		赵俊霞	女	43	高级工程师	环境保护	20
6	青海省生态环境监测中心	高海鹏	女	42	高级工程师	动物营养与饲料科学	13
		杨玉婷	女	31	工程师	环境工程	7

		麻玉萍	女	35	助理工程师	微生物	9
		贺敏	女	31	助理工程师	土壤学	3

附表 1-2　使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
气相色谱-原子荧光联用仪	Model III	11512701	已校准	天津市生态环境监测中心
全自动总汞/甲基汞分析仪	MERX 24400	11307401	已校准	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
原子荧光光度计	Model III	11503001	正常	中国海洋大学
测汞仪	Model III	11818501	已校准	宁夏回族自治区生态环境监测中心
BROOKS RAND 测汞仪	MERX T	51704801	正常	咸阳市环境监测站
全自动总汞分析仪	MERX	11735201	已校准	青海省生态环境监测中心

附表 1-3　使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 mL； 西陇科学 GR； 国药集团化学试剂有限公司，CMOS 4L。	无
硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 mL； 苏州晶瑞化学股份有限公司，UPS 级 500 mL。	无
硝酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 mL。	无
盐酸羟胺	国药集团化学试剂有限公司 100 g； 罗恩试剂； 天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 25 g。	无
过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司 500 g； 赛默飞世尔科技有限公司（≥99%） 500 g。	无
氯化亚锡	阿拉丁试剂有限公司 250 g； 科密欧 GR； 天津市兴复精细化工研究所 优级纯 500 g。	无
氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	无
水质汞标准样品 A 202056	GSB07-3173-2014 浓度：1.64 μg/L 不确定度：0.19 μg/L	无
水质汞标准样品 B 202058	GSB07-3173-2014 浓度：5.63 μg/L 不确定度：0.4 μg/L	无

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
水质汞标准样品 C B22050128	BY400030 浓度：16.3 μg/L 不确定度：0.8 μg/L	无
汞单元素溶液标准物质 20021	GBW08617 1000mg/L	无

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

仪器测定后按照 HJ 168-2020 计算方法检出限，以 6 家验证实验室及标准制定单位实验室检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限。以 4 倍检出限为目标化合物的测定下限。6 家实验室测试数据见附表 1-4～附表 1-9。

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 25 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果（ng/L）	1	0.54	
	2	0.52	
	3	0.52	
	4	0.55	
	5	0.52	
	6	0.50	
	7	0.51	
	8	0.51	
	9	0.50	
	10	0.52	
	11	0.45	
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		0.51	
标准偏差 S_i （ng/L）		0.03	
t 值		2.764	
计算的方法检出限（ng/L）		0.07	
仪器检出限（ng/L）		/	
方法检出限（ng/L）		0.1	
测定下限（ng/L）		0.4	
注： i 为实验室编号。			

附表 1-5　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 10 月 10 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果（ng/L）	1	0.04	/
	2	0.07	/
	3	0.06	/
	4	0.09	/
	5	0.06	/
	6	0.08	/
	7	0.04	/
	8	0.15	/
	9	0.09	/
	10	0.12	/
	11	0.03	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		0.08	/
标准偏差 S_i （ng/L）		0.035	/
t 值		2.764	/
计算的方法检出限（ng/L）		0.1	/
仪器检出限（ng/L）		/	/
方法检出限（ng/L）		0.1	/
测定下限（ng/L）		0.4	/

附表 1-6　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 9 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果（ng/L）	1	0.3	
	2	0.2	
	3	0.2	
	4	0.2	

	5	0.1	
	6	0.1	
	7	0.2	
	8	0.1	
	9	0.1	
	10	0.1	
	11	0.2	
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		0.2	
标准偏差 S_i （ng/L）		0.07	
t 值		2.764	
计算的方法检出限（ng/L）		0.2	
仪器检出限（ng/L）		0.03	
方法检出限（ng/L）		0.2	
测定下限（ng/L）		0.8	
注： i 为实验室编号。			

附表 1-7　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果（ng/L）	1	0.43	/
	2	0.38	/
	3	0.43	/
	4	0.50	/
	5	0.36	/
	6	0.38	/
	7	0.46	/
	8	0.38	/
	9	0.42	/
	10	0.42	/
	11	0.44	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		0.42	/

标准偏差 S_i （ng/L）	0.04	/
t 值	2.764	/
计算的方法检出限（ng/L）	0.1	/
仪器检出限（ng/L）	/	/
方法检出限（ng/L）	0.1	/
测定下限（ng/L）	0.4	/
注： i 为实验室编号。		

附表 1-8　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023 年 11 月 29 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果（ng/L）	1	0.42	
	2	0.42	
	3	0.40	
	4	0.38	
	5	0.38	
	6	0.36	
	7	0.37	
	8	0.37	
	9	0.35	
	10	0.34	
	11	0.33	
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		0.37	
标准偏差 S_i （ng/L）		0.03	
t 值		2.764	
计算的方法检出限（ng/L）		0.08	
仪器检出限（ng/L）		0.02	
方法检出限（ng/L）		0.1	
测定下限（ng/L）		0.4	
注： i 为实验室编号。			

附表 1-9　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 09 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果（ng/L）	1	0.33	
	2	0.32	
	3	0.41	
	4	0.31	
	5	0.39	
	6	0.56	
	7	0.66	
	8	0.58	
	9	0.28	
	10	0.33	
	11	0.25	
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		0.40	
标准偏差 S_i （ng/L）		0.14	
t 值		2.764	
计算的方法检出限（ng/L）		0.38	
仪器检出限（ng/L）		/	
方法检出限（ng/L）		0.4	
测定下限（ng/L）		1.6	
注：i 为实验室编号。			

1.3　方法精密度测试数据

各验证单位以标准溶液、实际海水样品两种方式验证精密度，保证高、中、低三个浓度范围梯度，每个样品平行测定 6 次，同步测定计算精密度。各验证单位的精密度测定数据见附表 1-10 至附表 1-21。

附表 1-10　标准溶液精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 25 日

平行号	试样			备注
	浓度（5 ng/L）1	浓度（35 ng/L）2	浓度（150 ng/L）3	

测定结果（ng/L）	1	5.2	38.5	133	/
	2	5.8	36.8	122	/
	3	5.7	39.0	133	/
	4	5.0	37.3	133	/
	5	4.4	38.2	118	/
	6	4.4	37.4	125	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		5.1	37.9	127	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.62	0.83	6.6	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		13	2.2	5.2	/
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1＜浓度（含量）2＜浓度（含量）3。 注 2：i为实验室编号。					

附表 1-11　标准溶液精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 09 月 28 日

平行号		试样			备注
		浓度（5 ng/L）1	浓度（35 ng/L）2	浓度（150 ng/L）3	
测定结果（ng/L）	1	5.1	35.2	156	/
	2	5.1	35.9	154	/
	3	5.4	35.8	156	/
	4	5.2	35.4	154	/
	5	5.2	36.1	154	/
	6	5.1	35.7	153	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		5.2	35.7	154	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.14	0.33	1.1	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		2.7	0.93	0.69	/
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1＜浓度（含量）2＜浓度（含量）3。 注 2：i为实验室编号。					

附表 1-12　标准溶液精密度测试数据

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 10 日

平行号		试样			备注
		浓度（5 ng/L）1	浓度（35 ng/L）2	浓度（150 ng/L）3	
测定结果（ng/L）	1	4.2	26.7	135	/
	2	4.6	28.7	145	/
	3	4.6	30.8	138	/
	4	4.7	30.1	150	/
	5	4.5	28.3	160	/
	6	4.5	28.7	174	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		4.5	28.9	150	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.2	1.4	14.6	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		3.8	5.0	10	/

注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1＜浓度（含量）2＜浓度（含量）3。

注 2：i为实验室编号。

附表 1-13　标准溶液精密度测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01 日

平行号		试样			备注
		浓度（5 ng/L）1	浓度（35 ng/L）2	浓度（150 ng/L）3	
测定结果（ng/L）	1	5.4	38.6	161	/
	2	5.6	38.4	156	/
	3	5.6	38.9	153	/
	4	5.3	35.9	178	/
	5	5.2	40.0	172	/
	6	5.2	34.9	158	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		5.4	37.8	163	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.20	1.96	9.9	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		3.7	5.2	6.0	/

注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1＜浓度（含量）2＜浓度（含量）3。 注 2：*i*为实验室编号。

附表 1-14　标准溶液精密度测试数据

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023 年 11 月 28 日

平行号		试样			备注
		浓度（5 ng/L）1	浓度（35 ng/L）2	浓度（150 ng/L）3	
测定结果（ng/L）	1	4.9	35.2	154	/
	2	4.9	34.8	152	/
	3	5.2	34.8	153	/
	4	4.8	35.3	153	/
	5	4.7	35.3	152	/
	6	4.7	35.0	151	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		4.88	35.1	153	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.19	0.22	1.1	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		3.9	0.6	0.7	/
注 含量）1＜浓度（含量）2＜浓度（含量）3。 注 2：*i*为实验室编号。					

附表 1-15　标准溶液精密度测试数据

验证单位：青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 09 月 19 日

平行号		试样			备注
		浓度（5 ng/L）1	浓度（35 ng/L）2	浓度（150 ng/L）3	
测定结果（ng/L）	1	6.8	38.8	148	/
	2	6.2	38.7	146	/
	3	7.1	39.4	149	/
	4	7.2	38.7	156	/
	5	7.0	39.5	148	/

	6	6.9	39.0	145	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		6.9	39.0	149	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.34	0.34	3.9	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		5.0	0.9	2.6	/
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1＜浓度（含量）2＜浓度（含量）3。 注 2：i为实验室编号。					

附表 1-16　海水实际样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023.10.25

平行号		试样			备注
		低浓度	中浓度	高浓度	
测定结果（ng/L）	1	4.2	18.0	50.8	/
	2	4.6	14.9	45.8	/
	3	6.3	11.0	51.6	/
	4	5.3	17.4	46.6	/
	5	6.5	16.7	42.0	/
	6	5.9	14.2	41.4	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		5.5	15.4	46.4	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.95	2.6	4.3	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		17.3	16.8	9.2	/
注：i为实验室编号。					

附表 1-17　海水实际样品精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 10 月 19 日

平行号		试样			备注
		低浓度	中浓度	高浓度	
测定结果（ng/L）	1	10.9	20.8	51.5	/
	2	11.8	20.6	55.5	/

	3	11.1	20.8	54.6	/
	4	10.3	21.6	54.9	/
	5	11.3	21.3	57.4	/
	6	9.99	20.4	54.4	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		10.9	20.9	54.7	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.66	0.45	1.9	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		6.1	2.1	3.5	/
注：i为实验室编号。					

附表 1-18　海水实际样品精密度测试数据

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 11 日

平行号		试样			备注
		低浓度	中浓度	高浓度	
测定结果（ng/L）	1	4.9	15.6	54.3	/
	2	6.0	13.3	43.0	/
	3	6.5	14.2	46.8	/
	4	4.9	15.2	46.6	/
	5	6.2	13.4	46.1	/
	6	4.5	13.7	44.3	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		5.5	14.2	46.9	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.83	0.96	3.9	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		15	6.8	8.4	/
注：i为实验室编号。					

附表 1-19　海水实际样品精密度测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01 日

平行号		试样			备注
		低浓度	中浓度	高浓度	
测定结果（ng/L）	1	12.0	22.7	57.3	/
	2	10.9	21.4	60.0	/
	3	11.8	22.6	62.4	/
	4	12.1	23.5	60.4	/
	5	11.8	24.3	62.6	/
	6	12.7	23.0	60.0	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		11.9	22.9	60.5	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.58	0.97	1.9	/
相对标准偏差 RSD_i（%）		4.9	4.2	3.2	/
注：i为实验室编号。					

附表 1-20　海水实际样品精密度测试数据

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023-11-30

平行号		试样			备注
		低浓度	中浓度	高浓度	
测定结果（ng/L）	1	13.0	22.5	59.5	/
	2	13.2	23.5	61.6	/
	3	14.1	22.8	62.3	/
	4	13.4	21.5	60.4	/
	5	15.0	24.4	47.6	/
	6	14.9	27.4	53.2	/
平均值 $\bar{x}_i$（ng/L）		13.9	23.7	57.4	/
标准偏差 S_i（ng/L）		0.87	2.1	5.8	/

相对标准偏差 RSD_i （%）	6.3	8.7	10	/
注：i为实验室编号。				

附表 1-21　海水实际样品精密度测试数据

验证单位：青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 09 月 19 日

平行号		试样			备注
		低浓度	中浓度	高浓度	
测定结果（ng/L）	1	7.0	16.3	54.5	/
	2	7.0	17.3	54.7	/
	3	7.4	17.6	54	/
	4	7.0	15.4	54	/
	5	7.0	17.6	54.1	/
	6	7.0	17.4	53.8	/
平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）		7.1	16.9	54.2	/
标准偏差 S_i （ng/L）		0.14	0.89	0.34	/
相对标准偏差 RSD_i （%）		2.1	5.3	0.6	/
注：i为实验室编号。					

1.4　方法正确度测试数据

采用高、中、低三种浓度的有证标准样品，平行测定 6 次，考察样品的相对误差，计算正确度。有证标准物质 1（浓度 1.64 μg/L±0.19 μg/L）、有证标准物质 2（浓度 5.63 μg/L±0.4 μg/L）和有证标准物质 3（浓度 16.5 μg/L±1.2 μg/L）。采用编制单位提供的实际海水样品，分别配制高、中、低 3 个浓度梯度的海水加标样品，平行测定 6 次，考察样品的回收率，计算正确度。结果如附表 1-22 至附表 1-33。

附表 1-22　有证标准样品测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 25 日

平行号	有证标准物质/标准样品			备注
	浓度1	浓度2	浓度3	

测定结果（μg/L）	1	1.41	5.76	16.7	/
	2	1.84	6.66	16.3	/
	3	1.71	5.82	15.7	/
	4	1.56	5.83	16.0	/
	5	1.56	4.34	16.0	/
	6	1.65	4.93	16.0	/
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）		1.62	5.57	16.1	/
有证标准物质/标准样品浓度（含量）μ^a（μg/L）		1.64±0.19	5.63±0.4	16.3±0.8	/
相对误差 RE_i （%）		-1.3	-1.1	-1.3	/
注： i 为实验室编号。					
[a]：国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。					

附表 1-23　有证标准样品测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 10 月 09 日

平行号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	1.62	5.64	16.4	/
	2	1.60	5.63	16.2	/
	3	1.57	5.57	16.1	/
	4	1.59	5.58	16.2	/
	5	1.59	5.55	16.1	/
	6	1.59	5.59	16.2	/
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）		1.59	5.59	16.2	/
有证标准物质/标准样品浓度（含量）μ^a（μg/L）		1.64± 0.19	5.63± 0.40	16.3± 0.8	/
相对误差 RE_i （%）		-2.9	-0.7	-0.7	/
注： i 为实验室编号。					
[a]：国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。					

附表 1-24　有证标准样品测试数据

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 11 日

平行号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	1.64	6.05	18.0	/
	2	1.51	6.02	15.1	/
	3	1.48	6.10	14.6	/
	4	1.43	6.01	13.5	/
	5	1.46	6.11	15.0	/
	6	1.43	6.00	13.6	/
平均值 $\bar{x}_i$（μg/L）		1.49	6.05	15.0	/
有证标准物质/标准样品浓度（含量）μ^a（μg/L）		1.64	5.63	16.3	/
相对误差 RE_i（%）		-9.1	7.4	-8.0	/
注：i 为实验室编号。					
[a]：国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。					

附表 1-25　有证标准样品测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01 日

平行号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	1.60	5.65	16.9	/
	2	1.66	5.50	16.8	/
	3	1.73	5.44	16.3	/
	4	1.58	5.64	16.7	/
	5	1.52	5.76	16.0	/
	6	1.53	5.35	16.3	/

平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）	1.60	5.56	16.5	/
有证标准物质/标准样品浓度（含量）μ^a（μg/L）	1.64±0.19	5.63±0.4	16.3±0.8	/
相对误差 RE_i （%）	-2.4	-1.2	1.2	/
注： i 为实验室编号。				
[a]：国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

附表 1-26　有证标准样品测试数据

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023 年 11 月 29 日

平行号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度1	浓度）2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	1.69	5.92	16.1	/
	2	1.69	5.77	16.1	/
	3	1.66	5.85	16.1	/
	4	1.65	5.66	16.0	/
	5	1.68	5.33	16.4	/
	6	1.60	5.75	16.3	/
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L））		1.66	5.71	16.2	/
有证标准物质/标准样品浓度（含量）μ^a（μg/L））		1.64±0.19	5.63±0.40	16.3±0.8	/
相对误差 RE_i （%）		1.0	1.0	-0.99	/
注： i 为实验室编号。					
[a]：国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。					

附表 1-27　有证标准样品测试数据

验证单位:青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 09 月 21 日

平行号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果	1	1.75	5.28	16.3	/

（μg/L）	2	1.75	5.28	16.4	/
	3	1.77	5.35	15.9	/
	4	1.79	5.43	16.3	/
	5	1.82	5.37	16.1	/
	6	1.77	5.45	16.3	/
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）		1.78	5.36	16.2	/
有证标准物质/标准样品浓度（含量）μ^a（μg/L）		1.64± 0.19	5.63± 0.40	16.3± 0.8	/
相对误差 RE_i （%）		8.5	-4.8	-0.6	/
注： i 为实验室编号。					
[a]：国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。					

附表 1-28　实际海水样品加标正确度结果

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 25 日

平行号		实际样品						备注
		样品		样品		样品		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果（ng/L）	1	23.5	4.2	23.5	18.0	23.5	50.8	
	2	28.8	4.6	28.8	14.9	28.8	45.8	
	3	19.6	6.3	19.6	11.0	19.6	51.6	
	4	28.4	5.3	28.4	17.4	28.4	46.6	
	5	30.9	6.5	30.9	16.7	30.9	42.0	
	6	21.8	5.9	21.8	14.2	21.8	41.4	
平均值 $\bar{x}_i$ 、$\bar{y}_i$ （ng/L）		25.5	5.5	25.5	15.4	25.5	46.4	
加标量 μ（ng/L）		5.0		15.0		50.0		
加标回收率 P_i （%）		109		102		92.7		
注 1： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2： i 为实验室编号。								

附表 1-29　实际海水样品加标正确度结果

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 10 月 19 日

平行号		实际样品						备注
		样品		样品		样品		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果（ng/L）	1	5.2	10.9	5.2	20.8	5.2	51.5	
	2	6.0	11.8	6.0	20.6	6.0	55.5	
	3	6.1	11.1	6.1	20.8	6.1	54.6	
	4	6.0	10.3	6.0	21.6	6.0	54.9	
	5	5.6	11.3	5.6	21.3	5.6	57.4	
	6	6.2	10.0	6.2	20.4	6.2	54.4	
平均值 $\bar{x}_i$ 、$\bar{y}_i$ （ng/L）		5.8	10.9	5.8	20.9	5.8	54.7	
加标量 μ（ng/L）		5.0		15.0		50.0		
加标回收率 P_i （%）		101		100		97.7		

注 1：$\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值，$\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。

注 2：i 为实验室编号。

附表 1-30　实际海水样品加标正确度结果

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 11 日

平行号		实际样品						备注
		样品		样品		样品		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果（ng/L）	1	2.4	4.9	1.8	15.6	1.1	54.3	
	2	1.6	6.0	1.1	13.3	1.8	43.0	
	3	0.8	6.5	1.5	14.2	1.1	46.8	
	4	1.0	4.9	1.0	15.2	1.5	46.6	
	5	1.1	6.2	1.7	13.4	1.0	46.1	
	6	0.9	4.5	0.9	13.7	1.7	44.3	

平均值 $\bar{x}_i$ 、$\bar{y}_i$ （ng/L）	1.3	5.5	1.3	14.2	1.4	46.8	
加标量 μ（ng/L）	5.0		15.0		50.0		
加标回收率 P_i （%）	84.0		86.0		91.0		
注 1： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2： i 为实验室编号。							

附表 1-31　实际海水样品加标正确度结果

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01 日

平行号		实际样品						备注
		样品		样品		样品		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果（ng/L）	1	6.4	12.0	6.4	22.7	6.4	57.3	
	2	6.8	10.9	6.8	21.4	6.8	60.0	
	3	6.2	11.8	6.2	22.6	6.2	62.4	
	4	6.5	12.1	6.5	23.5	6.5	60.4	
	5	6.6	11.8	6.6	24.3	6.6	62.6	
	6	6.5	12.7	6.5	23.0	6.5	60.0	
平均值 $\bar{x}_i$ 、$\bar{y}_i$ （ng/L）		6.5	11.9	6.5	22.9	6.5	60.4	
加标量 μ（ng/L）		5.0		15.0		50.0		
加标回收率 P_i （%）		108		110		108		
注 1： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2： i 为实验室编号。								

附表 1-32　实际海水样品加标正确度结果

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023 年 11 月 30 日

平行号	实际样品						备注
	样品		样品		样品		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	

测定结果（ng/L）	1	7.7	13.0	7.7	22.5	7.7	59.5	
	2	8.0	13.2	8.0	23.5	8.0	61.6	
	3	9.2	14.1	9.2	22.8	9.2	62.3	
	4	9.2	13.4	9.2	21.5	9.2	60.4	
	5	9.8	15.0	9.8	24.4	9.8	47.6	
	6	10.3	14.9	10.3	27.4	10.3	53.2	
平均值 $\bar{x}_i$ 、$\bar{y}_i$ （ng/L）		9.0	13.9	9.0	23.7	9.0	57.3	
加标量 μ（ng/L）		5.0		15.0		50.0		
加标回收率 P_i （%）		98.0		98.0		97.0		
注 1： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2： i 为实验室编号。								

附表 1-33　实际海水样品加标正确度结果

验证单位：青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 09 月 26 日

平行号		实际样品						备注
		样品		样品		样品		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果（ng/L）	1	1.4	7.0	1.4	16.3	1.4	54.5	
	2	1.4	7.0	1.4	17.3	1.4	54.7	
	3	1.6	7.4	1.6	17.6	1.6	54.0	
	4	1.5	7.0	1.5	15.4	1.5	54.0	
	5	1.4	7.0	1.4	17.6	1.4	54.1	
	6	1.4	7.0	1.4	17.4	1.4	53.8	
平均值 $\bar{x}_i$ 、$\bar{y}_i$ （ng/L）		1.4	7.0	1.4	16.9	1.4	54.2	
加标量 μ（ng/L）		5.0		15.0		50.0		
加标回收率 P_i （%）		112		103		106		
注 1： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2： i 为实验室编号。								

1.5 校正曲线

使用有证标准物质配制汞绝对量分别为 0、50、100、200、500、1000、2500 pg 的标准系列溶液。结果如附表 1-34 至附表 1-39。

附表 1-34 曲线线性测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 25 日

	汞量（pg）	峰面积	校准曲线
校准曲线	0	128829	y=ax+b a=12726 b=504365 r=0.9994
	50	925658	
	100	1741666	
	200	3255923	
	500	7368732	
	1000	13278660	
	2500	32188503	

附表 1-35 曲线线性测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 09 月 28 日

	汞量（pg）	峰面积	校准曲线
校准曲线	0	14011	y=ax+b a=7198 b=14502 r=0.9999
	50	377116	
	100	747946	
	200	1472779	
	500	3627436	
	1000	7262575	
	2500	18008839	

附表 1-36 曲线线性测试数据

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 9 日

	汞量（pg）	峰面积	校准曲线
校准曲线	0	24442	y=ax+b

	50	275522	a=4823.2 b=72064 r=0.9995
	100	546878	
	200	1045617	
	500	2437809	
	1000	5095648	
	2500	12059360	

附表 1-37　曲线线性测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01

	汞量（pg）	峰面积	校准曲线
校准曲线	0	90107	y=ax+b a=14000 b=90700 r=0.9999
	50	791583	
	100	1510602	
	200	2922939	
	500	6997173	
	1000	14142706	
	2500	35082456	

附表 1-38　曲线线性测试数据

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023 年 11 月 27 日

	汞量（pg）	峰面积	校准曲线
校准曲线	0	163325	y=ax+b a=10138 b=-92784 r=1.0000
	50	678344	
	100	1063934	
	200	2124567	
	500	5076511	
	1000	10119325	
	2500	25459728	

附表 1-39　曲线线性测试数据

验证单位：青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 09 日

	汞量（pg）	峰面积	校准曲线
校准曲线	0	234733	y=ax+b a=8168.2 b=267304 r=0.9999
	50	651396	
	100	1137227	
	200	1806524	
	500	4375584	
	1000	8557165	
	2500	20640331	

1.6　曲线中间点浓度测定

对曲线中间点浓度（500 pg）重复测定 6 次，计算与理论浓度（500 pg）的相对误差。结果如附表 1-40 至附表 1-45。

附表 1-40　曲线中间点浓度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 25 日

平行号	测定结果（pg）
1	447
2	417
3	494
4	437
5	412
6	461
平均值　$\bar{x}_i$　（pg）	445
相对误差　（%）	11%

附表 1-41　曲线中间点浓度测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 09 月 28 日

平行号	测定结果（pg）

1	521
2	522
3	524
4	526
5	525
6	526
平均值 $\bar{x}_i$ （pg）	524
相对误差（%）	4.8%

附表 1-42　曲线中间点浓度测试数据

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 9 日

平行号	测定结果（pg）
1	464
2	439
3	503
4	495
5	559
6	413
平均值 $\bar{x}_i$ （pg）	479
相对误差（%）	4.2%

附表 1-43　曲线中间点浓度测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01 日

平行号	测定结果（pg）
1	482
2	501
3	521
4	504
5	512
6	479
平均值 $\bar{x}_i$ （pg）	500
相对误差（%）	0.03%

附表 1-44　曲线中间点浓度测试数据

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023 年 11 月 27 日

平行号	测定结果（pg）
1	517
2	520
3	534
4	521
5	535
6	539
平均值 $\bar{x}_i$（pg）	528
相对误差（%）	5.5%

附表 1-45　曲线中间点浓度测试数据

验证单位：青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 09 日

平行号	测定结果（pg）
1	474
2	468
3	486
4	475
5	463
6	499
平均值 $\bar{x}_i$（pg）	478
相对误差（%）	4.5%

1.7　平行样的测定

对实际海水样品进行加标，配制成三种不同浓度的加标样品，每个样品平行测定两次，计算两个样品之间的相对偏差。结果如附表 1-46 至附表 1-51。

附表 1-46　平行样测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 25 日

平行号		实际样品加标			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（ng/L）	1	6.47	18.0	51.6	/
	2	4.16	11.0	41.4	/
相对偏差 S_i（%）		22	24	11	/

附表 1-47　平行样测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

验证日期：2023 年 09 月 28 日

平行号		实际样品加标			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	5.80	15.7	51.8	/
	2	3.77	14.2	46.4	/
相对偏差 S_i（%）		21	5.1	5.6	/

附表 1-48　平行样测试数据

验证单位：中国海洋大学

验证日期：2023 年 12 月 9 日

平行号		实际样品加标			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	5.70	14.2	53.2	/
	2	2.50	11.7	41.2	/
相对偏差 S_i（%）		39	10	13	/

附表 1-49　平行样测试数据

验证单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心

验证日期：2023 年 12 月 01 日

平行号		实际样品加标			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果	1	6.23	17.7	56.3	/

（μg/L）	2	4.13	14.6	50.9	/
相对偏差 S_i（%）		20	10	5.0	/

附表 1-50　平行样测试数据

验证单位：咸阳市环境监测站

验证日期：2023 年 11 月 27 日

平行号		实际样品加标			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	5.30	17.1	53.6	/
	2	4.20	12.3	37.8	/
相对偏差 S_i（%）		12	16	17	/

附表 1-51　平行样测试数据

验证单位：青海省生态环境监测中心

验证日期：2023 年 10 月 09 日

平行号		实际样品加标			备注
		浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果（μg/L）	1	5.74	16.2	53.3	/
	2	5.49	13.9	52.4	/
相对偏差 S_i（%）		2.2	7.8	0.9	/

2　方法验证数据汇总

2.1　方法检出限

本标准采用《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 方法检出限的一般确定方法 a)的方法，确定检出限。按照方法全流程开展空白样品分析，平行测定 11 次计算检出限，以 6 家验证实验室及标准编制单位实验室检出限最大值作为本标准的方法检出限。表 2-1 给出了六家验证单位得到的检出限和检定下限的结果，取六家单位最高检出限值，作为本方法的检出限，检出限的 4 倍作为测定下限值。取 6 家验证单位中最高的检出限值作为本方法的检出限，为 0.4 ng/L，测定下限为检出限的 4 倍为 1.6 ng/L。

附表 2-1　检出限测试数据汇总表

实验室号	试样	
	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）
天津市生态环境监测中心	0.1	0.4
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	0.1	0.4
中国海洋大学	0.2	0.8
宁夏回族自治区生态环境监测中心	0.1	0.4
咸阳市环境监测站	0.1	0.4
青海省生态环境监测中心	0.4	1.6

2.2 方法精密度

六家实验室对汞含量为 5.0 ng/L、35.0 ng/L、150 ng/L 三种浓度的标准溶液进行测定，每组均连续分析 6 次，获得的实验室内相对标准偏差结果如附表 2-2 所示，各个实验室相对标准偏差分别为 2.7%～13%、0.6%～5.2%和 0.7%～10%，实验室间的相对标准偏差为 15%、10%和 8%。重复性限为 0.9 ng/L、3.0 ng/L 和 22 ng/L，再现性限为 2.4 ng/L、11 ng/L 和 39 ng/L。

六家实验室对汞含量低、中、高三种浓度的实际海水样品（实际非统一样品）进行测定，每组均连续分析 6 次，获得的实验室内相对标准偏差结果如表 2-3 所示，实验室内相对标准偏差分别为：2.1%～17%，2.1%～17%和 0.60%～10%。

附表 2-2　标准溶液精密度测试数据汇总表

实验室名称	5.0 ng/L			35.0 ng/L			150 ng/L		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
天津市生态环境监测中心	5.1	0.62	13	37.9	0.83	2.2	127	6.6	5.2
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	5.2	0.14	2.7	35.7	0.33	0.93	154	1.1	0.69
中国海洋大学	4.5	0.20	4.0	28.9	1.4	5.0	150	15	10
宁夏回族自治区生态环境监测中心	5.4	0.20	3.7	37.8	2.0	5.2	163	9.9	6.0
青海省生态环境监测中心	6.9	0.34	5.0	39.0	0.34	0.90	149	3.9	2.6
咸阳市环境	4.9	0.19	3.9	35.1	0.22	0.60	153	1.1	0.7

监测站									
$\bar{\bar{x}}$（ng/L）	5.3			35.7			149		
S' （ng/L）	0.82			3.6			12		
RSD'（%）	15			10			8.0		
重复性限r（ng/L）	0.9			3.0			22.0		
再现性限R（ng/L）	2.4			11			39		

附表 2-3　海水实样精密度测试数据汇总表

实验室名称	低浓度			中浓度			高浓度		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
天津市生态环境监测中心	5.5	0.95	17	15.4	2.6	17	46.4	4.3	9.2
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	10.9	0.66	6.1	20.9	0.45	2.1	54.7	1.9	3.5
中国海洋大学	5.5	0.83	15	14.2	0.96	6.8	46.9	3.9	8.4
宁夏回族自治区生态环境监测中心	11.9	0.58	4.9	22.9	0.97	4.2	60.5	1.9	3.2
咸阳市环境监测站	13.9	0.87	6.3	23.7	2.1	8.7	57.4	5.8	10
青海省生态环境监测中心	7.1	0.14	2.1	16.9	0.89	5.3	54.2	0.34	0.6

2.3 方法正确度

六家实验室对汞有证标准样品 1（浓度 1.64 μg/L±0.19 μg/L）、有证标准样品 2（浓度 5.63 μg/L±0.4 μg/L）和有证标准样品 3（浓度 16.5 μg/L±1.2 μg/L）进行了 6 次重复测定：相对误差分别为 1.0%～9.0%、0.7%～7.4%以及 0.6%～8.0%，相对误差的均值分别为 4.2%、2.7%和 2.1%；标准误差的标准偏差分别为 3.6%、2.8%和 2.9%。

六家实验室对实际海水加标样品 1（加标浓度为 5.00 ng/L）、实际海水加标样品 2（加标浓度为 15.0 ng/L）、实际海水加标样品 3（加标浓度为 50.0 ng/L）进行了 6 次重复测定，回收率分别为：84.0%～112%、86.0%～110%和 91.0%～108%，回收率的均值为 102%、99.9%和 98.6%。回收率的标准偏差分别为 10.3%、7.9%和 6.8%。

关于正确度的验证结果见附表 2-4 和附表 2-5。

附表 2-4 有证标准物质测试数据汇总表

实验室名称	标准物质1		标准物质2		标准物质3	
	$\bar{x}_i$（μg/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	RE_i（%）
天津市生态环境监测中心	1.6	1.3	5.6	1.1	16.1	1.3
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	1.6	2.9	5.6	0.7	16.2	0.7
中国海洋大学	1.5	9.1	6.0	7.4	15.0	8.0
宁夏回族自治区生态环境监测中心	1.6	2.4	5.6	1.2	16.5	1.2
咸阳市环境监测站	1.7	1.0	5.7	1.0	16.2	1.0
青海省生态环境监测中心	1.8	8.5	5.4	4.8	16.2	0.6
$\overline{RE}$（%）	4.2		2.7		2.1	
S_{RE}（%）	3.6		2.8		2.9	

附表 2-5 实际样品加标测试数据汇总表

验证单位	海水加标样品 1 P_i（%）	海水加标样品 2 P_i（%）	海水加标样品 3 P_i（%）
天津市生态环境监测中心	109	102	92.7
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	101	100	97.7
中国海洋大学	84.0	86.0	91.0

宁夏回族自治区生态环境监测中心	108	110	108
咸阳市环境监测站	98.0	98.0	97.0
青海省生态环境监测中心	112	103	105
回收率标准偏差$S_{\bar{p}}$（%）	10.3	7.9	6.8

2.4 校准曲线

6 家实验室校准曲线测试结果见附表 2-6。其中，各家校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。各单位曲线中间点浓度测定相对误差均在 11%以内。

附表 2-6 校准控制指标数据汇总

验证单位	校准曲线	相关系数	浓度点（pg）	中间点浓度测定相对误差（%）
天津市生态环境监测中心	y=12726x+504365	0.9994	0、50、100、200、500、1000、2500	11
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	y=7198x+14502	0.9999	0、50、100、200、500、1000、2500	4.8
中国海洋大学	y=4823x+72064	0.9995	0、50、100、200、500、1000、2500	4.2
宁夏回族自治区生态环境监测中心	y=14000x+90700	0.9999	0、50、100、200、500、1000、2500	0.03
咸阳市环境监测站	y=10138x-92784	1.0000	0、50、100、200、500、1000、2500	5.5
青海省生态环境监测中心	y=8168x+267304	0.9999	0、50、100、200、500、1000、2500	4.5

2.5 平行样的相对偏差

6 家实验室三种不同浓度平行样品相对偏差结果见附表 2-7。相对偏差最大值为 39%。

附表 2-7 平行样的相对偏差数据汇总表

验证单位	浓度 1 平行样相对偏差（%）	浓度 2 平行样相对偏差（%）	浓度 3 平行样相对偏差（%）
天津市生态环境监测中心	22	24	11
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	21	5.1	5.6
中国海洋大学	39	10	13
宁夏回族自治区生态环境监测中心	20	10	5.0

咸阳市环境监测站	12	16	17
青海省生态环境监测中心	2.2	7.8	0.9
相对偏差最大值（%）	39	16	17

3 验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平方法特性指标的最终结果

（1）方法检出限和测定下限

六家验证实验室验证结果表明，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）加标回收率最终值

六家实验室对汞有证标准样品 1（浓度 1.64 μg/L±0.19 μg/L）、有证标准样品 2（浓度 5.63 μg/L±0.4 μg/L）和有证标准样品 3（浓度 16.5 μg/L±1.2 μg/L）进行了 6 次重复测定：相对误差分别为 1.0%～9.0%、0.70%～7.4%以及 0.60%～8.0%，相对误差的均值分别为 4.2%、2.7%和 2.1%；标准误差的标准偏差分别为 3.6%、2.8%和 2.9%。

六家实验室对实际海水加标样品 1（加标浓度为 5.0 ng/L）、实际海水加标样品 2（加标浓度为 15.0 ng/L）、实际海水加标样品 3（加标浓度为 50.0 ng/L）进行了 6 次重复测定，回收率分别为 84.0%～112%、86.0%～110%和 91.0%～108%。

（3）精密度最终结果

六家实验室对汞含量为 5.0 ng/L、35.0 ng/L、150 ng/L 三种浓度的标准溶液进行测定，每组均连续分析 6 次，获得的实验室内相对标准偏差结果如附表 2-2 所示，各个实验室相对标准偏差分别为 2.7%～13%、0.60%～5.2%和 0.70%～10%，实验室间的相对标准偏差为：15%、10%和 8%。重复性限为 0.9 ng/L、3.0 ng/L 和 22 ng/L，再现性限为 2.4 ng/L、11 ng/L 和 39 ng/L。

六家实验室对汞含量低、中、高三种浓度的实际海水样品（实际非统一样品）进行测定，每组均连续分析 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 2.1%～17%、2.1%～17%和 0.60%～10%。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法验证结果显示，方法均具有较好的精密度和正确度。方法各项特性指标均能达到预期要求。

3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

通常情况下，每次分析样品前均应建立校准曲线，采用线性回归法进行结果计算，曲线的相关系数≥0.999。六家实验室的校正曲线的相关系数均在 0.999 以上。

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，其相对误差值根据 6 家单位验证结果要求应该控制在±15%以内。否则，需重新绘制校准曲线。标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。

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，空白值应低于方法测定下限。根据 6 家单位的验证结果，全程序空白均高于方法检出限，低于方法测定下限。

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，根据 6 家单位验证结果，实验室内平行样测定结果的相对偏差应在 40%以内。

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，根据 HJ 442.3 的要求，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。根据 6 家实验室的验证结果，加标样品的回收率均控制在 80%～120%之间，符合上述加标回收率的要求，标准物质也均符合证书的标称值。

3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。