

中华人民共和国国家标准

GB/T 43865—2024

直接进样测汞分析方法通则

General rules for direct sampling mercury analysis method

2024-04-25 发布

2024-04-25 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

订单号: 0125240814142154 防伪编号: 2024-0814-0231-2041-6763 购买单位: TC 481

TC 481 专用

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 试剂和材料 2

5 仪器设备 2

6 试样 3

7 分析步骤及方法 3

8 分析结果的报告 5

9 环境和安全 6

附录 A (资料性) 仪器参考条件 8

附录 B (规范性) 方法性能评价 10

TC 481 专用

订单号: 0125240814142154 防伪编号: 2024-0814-0231-2041-6763 购买单位: TC 481

订单号: 0125240814142154 防伪编号: 2024-0814-0231-2041-6763 购买单位: TC 481

TC 481 专用

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国科学技术部提出。

本文件由全国仪器分析测试标准化技术委员会(SAC/TC 481)归口。

本文件起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、广东省农业科学院农业质量标准与监测技术研究所、云南华测检测认证有限公司、广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)、北京海光仪器有限公司、北京莱伯泰科仪器股份有限公司、长沙开元弘盛科技有限公司、北京吉天仪器有限公司、北京鲁美科思仪器设备有限公司、清华大学、华中师范大学、农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心。

本文件主要起草人：毛雪飞、王旭、李雪、郭鹏然、邢志、孟范胜、杨云华、殷建祯、冯礼、时超、张超、郭彦炳、林建奇、范博文、潘佳钊、齐悦涵、刘腾鹏、吕照慧、雷雅杰。

订单号: 0125240814142154 防伪编号: 2024-0814-0231-2041-6763 购买单位: TC 481

TC 481 专用

直接进样测汞分析方法通则

1 范围

本文件确立了使用直接进样测汞法进行定量分析的通用规则。
本文件适用于可直接进样的固体和液体试样中汞的定量分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 622 化学试剂 盐酸
- GB/T 626 化学试剂 硝酸
- GB/T 638 化学试剂 二水合氯化亚锡(氯化亚锡)
- GB/T 642 化学试剂 重铬酸钾
- GB/T 4842 氙
- GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义
- GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮
- GB/T 13966 分析仪器术语
- GB/T 14599 纯氧、高纯氧和超纯氧
- GB/T 27411 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示
- GB/T 27415 分析方法检出限和定量限的评估
- JB/T 5228—2018 测汞仪

3 术语和定义

GB/T 13966 和 GB/T 27411 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

直接进样测汞仪 direct sampling mercury analyzer

由化学还原法或热解析法实现样品中汞的导入和原子化,用汞齐富集或通过载气直接带入检测器的测汞专用仪器装置。

注:简称测汞仪,测量在 253.7 nm 波长处的原子吸收信号,或测量汞灯激发产生的原子荧光信号,或其他可观测的信号。

3.2

直接进样测汞法 direct sampling mercury analysis method

固体或液体样品经简单的粉碎或均质等处理后,使用直接进样测汞仪对汞进行定量分析的方法。

注:按照仪器类型分为原子吸收法、原子荧光法或其他方法,按照样品导入方式分为化学还原法、热解析法等。

4 试剂和材料

4.1 试验气体

4.1.1 空气:可由仪器自带空气泵或者压缩空气供气,空气中汞元素含量应低于仪器检出限。

4.1.2 氧气:应符合 GB/T 14599 中纯氧及以上规格的要求。

4.1.3 氩气:应符合 GB/T 4842 中纯氩及以上规格的要求。

4.1.4 氩氢混合气:体积比为 9:1 的氩气和氢气混合气,体积分数 $\geq 99.99\%$ 。

4.1.5 氮气:应符合 GB/T 8979 中纯氮及以上规格的要求。

4.2 常用试剂

4.2.1 水:实验用水应符合 GB/T 6682 中二级水规格;进行痕量汞元素分析时,实验用水应符合 GB/T 6682 中一级水规格。

4.2.2 盐酸(HCl,CAS:7647-01-0):应符合 GB/T 622 中优级纯及以上规格,或其他规格经亚沸蒸馏制备达到优级纯要求。

4.2.3 硝酸(HNO₃,CAS:7697-37-2):应符合 GB/T 626 中优级纯及以上规格,或其他规格经亚沸蒸馏制备达到优级纯要求。

4.2.4 氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O,CAS:10025-69-1):应符合 GB/T 638 中分析纯及以上规格。

4.2.5 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇,CAS:7778-50-9):应符合 GB/T 642 中分析纯及以上规格。

4.3 标准物质/标准样品

汞元素有证标准物质/有证标准样品,包括氯化汞(HgCl₂,CAS:7487-94-7)、标准溶液或者基体标准物质/标准样品。

4.4 试剂配制

4.4.1 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸(4.2.3),缓缓倒入 950 mL 水中,混匀。

4.4.2 重铬酸钾溶液(0.5 g/L):称取 0.5 g 重铬酸钾溶(4.2.5)于 1 000 mL 硝酸溶液(4.4.1)中,用于配制与待测样品中汞元素含量相匹配的汞元素标准系列溶液。

5 仪器设备

按照 JB/T 5228—2018 第 4 章规定,测汞仪性能指标要求见表 1。

表 1 测汞仪性能指标要求

波长	253.7 nm
检出限	原子吸收测汞仪:不大于 1 ng; 原子荧光测汞仪:不大于 0.1 ng
重复性	原子吸收测汞仪:不大于 3.0%; 原子荧光测汞仪:不大于 4.0%
稳定性	化学还原法测汞仪:在 30 min 测量 7 次,每次测量间隔约 5 min,稳定性不大于 10.0%; 热解析法测汞仪:在 60 min 测量 7 次,每次测量间隔约 10 min,稳定性不大于 10.0%
温度控制	热解炉测汞仪:温度具有监测功能,温度可控
工作气体	空气(4.1.1)、氧气(4.1.2)、氩气(4.1.3)、氩氢混合气(4.1.4)、氮气(4.1.5)等
表中重复性和稳定性的计算方法按照 JB/T 5228—2018 的要求执行。	

6 试样

6.1 在取样和试样制备过程中,应防止试样汞元素损失或受到汞污染。

6.2 对于固体样品,应根据不同基体类型采用合适的粉碎或均质方法,使其最小取样量具有代表性;对于液体样品,进样前应充分混匀。

6.3 根据试样类型,热解析法测汞仪宜准确称取 0.01 g~1.0 g(精确至 0.000 1 g 或 0.001 g)或量取 0.01 mL~1.0 mL(精确至 0.000 1 mL 或 0.001 mL)样品于样品舟中;化学还原法测汞仪的最大进样量不应超过测汞仪的设计容量。

7 分析步骤及方法

7.1 开机预热

确认有足够的工作气体用于连续工作,废气过滤装置有足够的容量用于吸收含汞蒸气,废液收集桶有足够的空间用于收集废液。打开通风系统,调节工作气体压力输出,打开仪器主机电源,打开计算机电源,进入仪器软件操作界面,预热催化热解系统(通常需要 15 min~20 min)。

7.2 分析条件选择

在样品分析前,应建立分析方法。根据分析需求,热解析法测汞仪应选择样品灰化温度及时间、完全分解温度时间、催化热解温度、汞齐分解温度及时间、工作气体流量、信号积分模式、背景扣除方式等参数;化学还原法测汞仪应选择化学蒸气发生试剂(如 4.2.2 和 4.2.4 或同等效能的试剂)、进样时间、工作气体流速、吹扫时间、清洗时间、汞齐分解温度及时间等参数。

7.3 分析条件优化

在进行分析前,用标准溶液或基体标准物质/标准样品对 7.2 中的参数进行优化,确定仪器的最佳工作条件。选择的原则是保证测量的汞元素信号强、精密度高、干扰少;也可按仪器说明书要求进行仪器信背比(分析线强度/背景强度)或检出限试验,选择仪器的最佳工作条件。常见的仪器工作条件参见附录 A。

7.4 记忆效应的消除

对于热解析法测汞仪,测试前需将样品舟中残留的样品灰烬处理干净,可使用仪器自带加温程序或马弗炉高温灼烧,去除汞残留;对于化学还原法测汞仪,样品测定前先用空白溶液冲洗系统。在不进试样的情况下测定空白值,直到信号降至检出限以下后开始测定。

7.5 定量分析

7.5.1 标准曲线法

分别吸取一定量的汞元素标准系列溶液于样品舟中。按仪器参考条件(附录 A)调整仪器至最佳状态,按照汞元素质量从低到高的顺序(至少 5 个含量水平),依次进行标准系列溶液的测定,记录测汞仪响应强度。以各标准系列溶液中汞元素质量(ng)为横坐标,以其对应的测汞仪响应强度为纵坐标,绘制汞元素校准曲线、计算回归方程,一次或二次曲线的相关系数不小于 0.995。依次测定空白样品、试样,按公式(1)计算汞元素质量(见图 1)。当试样中汞元素质量高于校准曲线范围时,对于液体样品可以适当稀释,对于固体样品可以适当减少称样量,或者制定线性范围更宽的校准曲线重新测定。

$$m_{\text{检}} = \frac{I_{\text{检}} - b}{a} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $m_{\text{检}}$ —— 试样中汞元素质量,单位为纳克(ng);
- $I_{\text{检}}$ —— 试样中汞元素响应强度;
- b —— 校准曲线与纵坐标的截距;
- a —— 校准曲线斜率。

此方法只适用于无基体干扰情况下的测定;如果存在严重基体干扰,应采用基体匹配法或标准加入法。

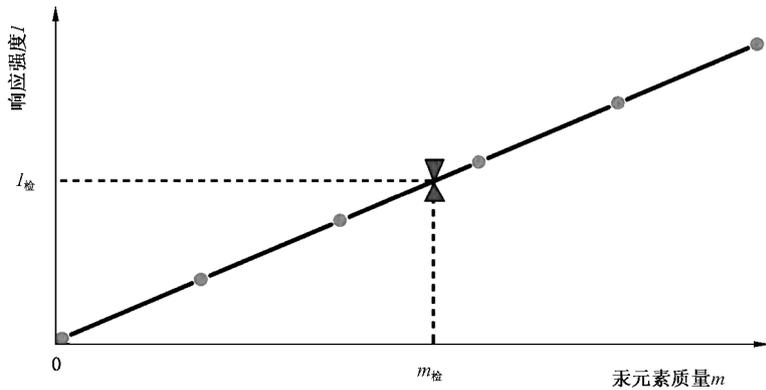


图 1 标准曲线法和基体匹配法校准曲线

7.5.2 基体匹配法

配制 5 个或 5 个以上汞元素质量水平的相同或类似基质固体/液体样品(已知汞元素含量),依次进行测定,记录测汞仪的响应强度(见图 1),按照 7.5.1 的方法绘制汞元素校准曲线、计算回归方程,一次或二次曲线的相关系数不小于 0.995。

7.5.3 标准加入法

当缺少样品基体信息无法进行基体匹配,或样品的基体效应不能通过进一步稀释或基质分离来避

订单号: 0125240814142154 防伪编号: 2024-0814-0231-2041-6763 购买单位: TC 481

免时,可以使用标准加入法进行测定。分别取等量的试样 n 份,一份不加标准溶液,其余 $n-1$ 份分别按比例加入不同浓度标准溶液,各试样中汞元素质量 (ng) 通常分别为 $m_{\text{检}}, m_{\text{检}} + m_0, m_{\text{检}} + 2m_0, \dots, m_{\text{检}} + (n-1)m_0$, 在最优仪器条件下,依次测定这 n 份试样中汞元素响应强度,以加入的汞元素质量 (ng) 为横坐标、相应的汞元素响应强度为纵坐标绘制校准曲线,曲线反向延伸与质量轴交点的绝对值即为试样中汞元素质量 $m_{\text{检}}$,见图 2。相关系数不小于 0.995。

使用标准加入法时:

- 只适用于汞元素质量与响应强度呈线性区域;
- 至少采用 5 点(包括试样本身)来绘制外推关系曲线,同时首次加入的标准溶液浓度和试样中汞元素含量大致相同,即 $m_{\text{检}} \approx m_0$ 。

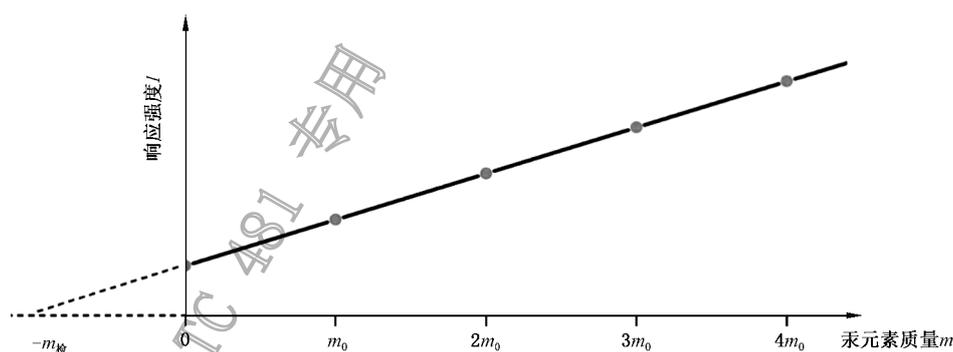


图 2 标准加入法校准曲线

7.6 质量保证和质量控制

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)做一个空白实验,其汞元素含量不超过方法检出限。同时,在样品分析过程中添加质控样品。质控样品可采用与分析样品具有相同或相似基质的基体标准物质/标准样品,将其在相同条件、相同批次下进行分析,并将所得结果与已知含量进行比较;或者在相同或相似基质的实际样品上进行加标回收率测试,以控制分析正确度。

7.7 测试完毕

测试完毕后,按照仪器说明书操作使仪器处于待机状态或关机状态。

8 分析结果的报告

8.1 报告的基本信息

包括但不限于:委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、检测方法(标准)、检测结果、检测人、检测日期等。必要时可给出检测结果的评定结论。

8.2 分析结果的表述

试样中汞元素含量按公式(2)计算。

$$X = \frac{m_{\text{检}}}{m \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中汞元素含量,单位为毫克每千克(mg/kg)或毫克每升(mg/L)及相应的倍数单位或分数单位(倍数单位的选取,一般应使量的数值处于 0.1~1 000 之间);

$m_{\text{检}}$ ——试样中的汞元素质量,单位为纳克(ng);

m ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL)。

注:当试样中汞元素含量需要以干物质计时,以干物质含量或者含水率折算。

当汞元素含量大于或等于 1.00 mg/kg(mg/L)时,计算结果保留三位有效数字;当汞元素含量大于或等于 0.010 mg/kg 且小于 1.00 mg/kg(mg/L)时,计算结果保留小数点后三位;当汞元素含量小于 0.010 mg/kg(mg/L)时,计算结果保留两位有效数字。倍数单位或分数单位的有效数字按照相关标准要求执行。

8.3 分析方法与测定结果的评价

8.3.1 检出限和定量限

方法检出限与定量限按照 GB/T 27415 中的方法与原则评估。

8.3.2 精密度

方法精密度以重复性和再现性表示,要求如下。

- 在同一实验室,由同一操作者使用相同的仪器,按照相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试,以两次独立测定结果的绝对差值与算术平均值的比值(相对相差)表示,计算方法按附录 B 计算。绝对差值大于重复性限(r)的情况应不超过 5%。
- 在不同实验室,由不同操作者使用不同的仪器,按照相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试,绝对差值大于再现性限(R)的情况应不超过 5%。
- 重复性限(r)和再现性限(R)的计算应符合 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的要求。

注:精密度与样品类型和汞元素含量有关,报告精密度时指明获得该精密度的样品类型和汞元素含量。

8.3.3 正确度

在实际工作中,可使用与试样具有相同或相似基质的标准物质/标准样品进行对照试验,或者在试样或相同/相似基质样品中加入汞元素标准溶液进行回收试验来确定或估计正确度。当使用标准物质/标准样品来估计正确度时,应满足标准物质/标准样品的不确定度要求,正确度用绝对误差或相对误差表示;当用回收试验来估计正确度时,以回收率 RE 表示,应控制在 80%~120%,计算方法见附录 B。

8.3.4 测量不确定度

如果需要分析检测结果的测量不确定度,按照 GB/T 27411 中的评定方法和原则进行评定。

9 环境和安全

9.1 环境要求

环境要求包括:

- 室温或环境温度宜在 20 °C~30 °C,空气相对湿度应小于 70%;
- 避免仪器震动和阳光直射;
- 工作环境应清洁无尘、无腐蚀性气体、无汞污染源,避免含有高浓度酸碱及有机溶剂蒸气,有良好的通风;
- 避免强磁场和电场干扰。

9.2 安全要求

安全要求包括:

- a) 含汞废气应有收集系统,避免直接排入实验室和大气环境;
- b) 试验过程收集的废液和废气,应由具有资质的机构处置;
- c) 对于试验过程中使用的氢气、氧气等危险工作气体,应注意检查气体钢瓶或发生器,确保没有气体泄漏;
- d) 使用热解析法测汞仪时,要避免直接测定易燃易爆样品,如汽油、硝酸铵(氮肥)等,可与适量惰性分散介质混匀处理。

TC 481 专用

附 录 A
(资料性)
仪器参考条件

A.1 催化热解金汞齐冷原子吸收光谱仪参考条件见表 A.1。

表 A.1 催化热解金汞齐冷原子吸收光谱仪参考条件

步骤/条件	仪器参数	指标值
1	样品灰化温度/℃	200~300
	样品灰化时间/s	30~70
2	完全分解温度/℃	650~800
	完全分解时间/s	60~180
3	催化热解温度/℃	550~950
	—	—
4	汞齐分解温度/℃	600~1 000
	汞齐分解时间/s	12~60
5	氧气流速 ^a /(mL/min)	200~350
	—	—

^a 空气可在一定情况下替代氧气,应按照氧气流速折算。

A.2 催化热解金汞齐原子荧光光谱仪参考条件见表 A.2。

表 A.2 催化热解金汞齐原子荧光光谱仪参考条件

步骤/条件	仪器参数	指标值
1	样品灰化温度/℃	200~300
	样品灰化时间/s	30~70
2	完全分解温度/℃	650~800
	完全分解时间/s	60~180
3	催化热解温度/℃	650~800
	—	—
4	汞齐分解温度/℃	600~900
	汞齐分解时间/s	10~30
5	氧气流速 ^a /(mL/min)	500~700
	氩气流速 ^b /(mL/min)	500~700

^a 样品灼烧、完全分解、催化热解、金汞齐捕获过程在空气(或氧气)载气条件下完成。
^b 汞齐分解过程在氩气(或氩氢混合气)载气条件下完成。

A.3 催化热解冷原子吸收光谱仪(塞曼效应背景校正)参考条件见表 A.3。

表 A.3 催化热解冷原子吸收光谱仪(塞曼效应背景校正)参考条件

推荐运行加热模式	空气流速/(mL/min)	第一热处理室(蒸发室) 温度/°C	第二热处理室(补燃室) 温度/°C	分析单元 温度/°C
无机成分为主的样品	0.8~1.2	600~750	600~770	680~730
有机成分为主的样品		370~430		
高脂样品		170~230		

A.4 化学还原金汞齐冷原子吸收光谱仪参考条件见表 A.4。

表 A.4 化学还原金汞齐冷原子吸收光谱仪参考条件

步骤/条件	仪器参数	指标值
1	进样时间/s	20~60
2	吹扫时间/s	20~60
3	清洗时间/s	20~60
4	汞齐分解温度/°C	600~900
	汞齐分解时间/s	6~12
5	氩气或氮气流速/(mL/min)	200~350

附录 B
(规范性)
方法性能评价

B.1 相对相差

在仪器处于正常工作状态下,取试样连续测定两次,并用校准曲线计算测定值,然后以两次独立测定结果的绝对差值与算术平均值的比值(相对相差)表示。计算见公式(B.1)。

$$RD = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

RD —— 相对相差;

x_1 —— 第一次测定值,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);

x_2 —— 第二次测定值,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);

\bar{x} —— 测定平均值,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg)。

B.2 加标回收率

在已知汞元素含量的样品基质中加入定量的汞元素标准物质/标准样品,按本文件要求的分析步骤对加标样品进行测定,加标回收率计算见公式(B.2)。

$$RE = \frac{m_i - m_{初}}{m_{加}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

RE —— 加标回收率;

$m_{初}$ —— 未加标样品的汞元素测定值,单位为纳克(ng);

$m_{加}$ —— 汞元素的加入量,单位为纳克(ng);

m_i —— 加标样品的汞元素测定值,单位为纳克(ng)。

购买单位: TC 481
 防伪编号: 2024-0814-0231-2041-6763
 订单号: 0125240814142154

TC 481 专用

订单号: 0125240814142154 防伪编号: 2024-0814-0231-2041-6763 购买单位: TC 481

TC 481 专用

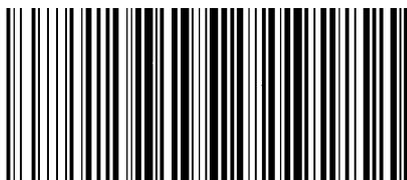
TC 481 专用

⚠ 版权声明

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!



购买者: TC 481
时 间: 2024-08-14
定 价: 38元



GB/T 43865-2024

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
直接进样测汞分析方法通则
GB/T 43865—2024

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.spc.net.cn

服务热线:400-168-0010

2024年4月第一版

*

书号:155066·1-75616

版权专有 侵权必究