

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 923-2017

土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法

**Soil and sediment—Determination of total mercury
—Catalytic pyrolysis-cold atomic absorption spectrophotometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-28 发布

2018-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	5
11 废物处理.....	6
12 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	7

前 言

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

本标准规定了测定土壤和沉积物中总汞的催化热解-冷原子吸收分光光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：江苏省环境监测中心。

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

本标准环境保护部2017年12月28日批准。

本标准自2018年4月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子 吸收分光光度法

警告：实验中使用的硝酸具有较强的挥发性和腐蚀性，标准溶液配制过程应在通风橱中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道和直接接触皮肤、衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中总汞的催化热解-冷原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中总汞的测定。

当取样量为 0.1 g 时，本标准方法检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定范围为 0.8~6.0 $\times 10^3$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

样品导入燃烧催化炉后，经干燥、热分解及催化反应，各形态汞被还原成单质汞，单质汞进入齐化管生成金汞齐，齐化管快速升温将金汞齐中的汞以蒸气形式释放出来，汞蒸气被载气带入冷原子吸收分光光度计，汞蒸气对 253.7 nm 特征谱线产生吸收，在一定浓度范围内，吸收强度与汞的浓度成正比。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.42$ g/ml，优级纯。

4.2 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：优级纯。

4.3 氯化汞 (HgCl_2)：优级纯。

临用时放干燥器中充分干燥。

4.4 固定液。

将 0.5 g 重铬酸钾 (4.2) 溶于 950 ml 蒸馏水中, 再加 50 ml 硝酸 (4.1), 混匀。

4.5 汞标准贮备液: $\rho(\text{Hg}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.1354 g 氯化汞 (4.3), 用固定液 (4.4) 溶解后, 转移至 1000 ml 容量瓶, 再用固定液 (4.4) 稀释定容至标线, 摇匀。也可直接购买市售有证标准溶液。

4.6 汞标准使用液: $\rho(\text{Hg}) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取汞标准贮备液 (4.5) 10.0 ml, 置于 100 ml 容量瓶中, 用固定液 (4.4) 定容至标线, 混匀。临用现配。

4.7 载气: 高纯氧气 (O_2), 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

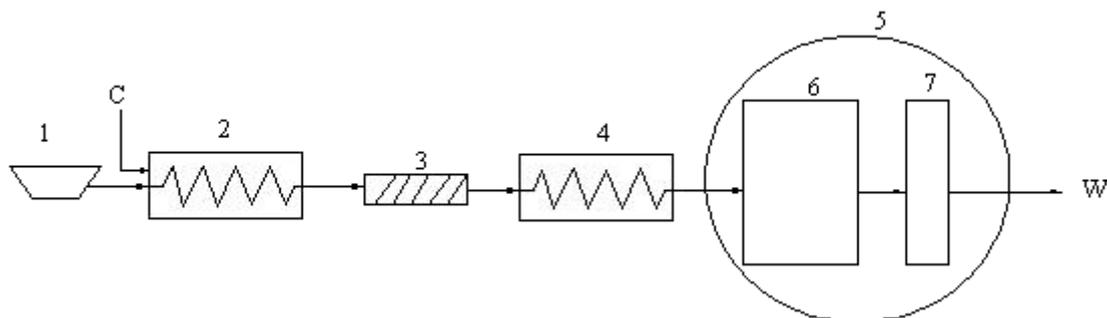
4.8 石英砂: $75 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ (200 目 \sim 100 目)。

置于马弗炉 850°C 灼烧 2 h, 冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

5 仪器和设备

5.1 测汞仪: 配备样品舟 (镍舟或磁舟)、燃烧催化炉、齐化管、解吸炉及冷原子吸收分光光度计。

参考工作流程图, 见图 1。



1—样品舟; 2—燃烧催化炉; 3—齐化管; 4—解吸炉; 5—冷原子吸收分光光度计; 6—低浓度检测池; 7—高浓度检测池; C—载气; W—废气。

图 1 参考工作流程图

5.2 分析天平: 感量 0.0001 g 。

5.3 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存, 海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存, 地表水沉积物样品按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集。样品采集后, 置于玻璃瓶中 4°C 以下冷藏保存, 保存时间为 28 d。

6.2 试样的制备

按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3, 将采集的样品在实验室中风干、破碎、过筛, 保存备用。

6.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品 (6.2) 的干物质含量, 按照 GB 17378.5 测定沉积物样品 (6.2) 的含水率。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

按仪器操作说明书对仪器气路进行连接, 并于使用前对气路进行气密性检查。参照仪器使用说明, 选择最佳分析条件。仪器参考条件如表 1 所示。

表 1 仪器参考条件

参数	参考值
干燥温度 (°C)	200
干燥时间 (s)	10
分解温度 (°C)	700
分解时间 (s)	140
催化温度 (°C)	600
汞齐化加热温度 (°C)	900
汞齐化混合加热时间 (s)	12
载气流量 (ml/min)	100
检测波长 (nm)	253.7

7.2 校准曲线的建立

7.2.1 标准系列溶液的配制

7.2.1.1 低浓度标准系列溶液: 分别移取 0 μl 、50.0 μl 、100 μl 、200 μl 、300 μl 、400 μl 和 500 μl 汞标准使用液 (4.6), 用固定液 (4.4) 定容至 10 ml, 配制成当进样量为 100 μl 时汞含量分别为 0 ng、5.0 ng、10.0 ng、20.0 ng、30.0 ng、40.0 ng 和 50.0 ng 的标准系列溶液。

7.2.1.2 高浓度标准系列溶液: 分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、6.00 ml 汞标准使用液 (4.6), 用固定液 (4.4) 定容至 10 ml, 配制成当进样量为 100 μl 时汞含量分别为 0 ng、50.0 ng、100 ng、200 ng、300 ng、400 ng 和 600 ng 的标准系列溶液。

7.2.2 标准曲线的建立

分别移取 100 μl 标准系列溶液 (7.2.1.1) 或 (7.2.1.2) 置于样品舟中, 按照仪器参考条件 (7.1) 依次进行标准系列溶液的测定, 记录吸光度值。以各标准系列溶液的汞含量为横坐标, 以其对应的吸光度值为纵坐标, 分别建立低浓度或高浓度标准曲线。

注: 根据实际样品浓度可选择建立不同浓度的标准曲线。

7.3 试样测定

称取 0.1 g (精确到 0.0001 g) 样品 (6.2) 于样品舟中, 按照与标准曲线建立相同的仪器条件 (7.1) 进行样品的测定。取样量可根据样品浓度适当调整, 推荐取样量为 0.1 g~0.5 g。

7.4 空白试验

用石英砂 (4.8) 代替样品按照与样品测定相同的测定步骤 (7.3) 进行空白试验。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 土壤样品的结果计算

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

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

式中: ω_1 ——样品中总汞的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

m_1 ——由标准曲线所得样品中的总汞含量, ng;

m ——称取样品的质量, g;

w_{dm} ——样品干物质含量, %。

8.1.2 沉积物样品的结果计算

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

$$\omega_2 = \frac{m_1}{m \times (1 - \omega_{H_2O})} \quad (2)$$

式中: ω_2 ——样品中总汞的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

m_1 ——由标准曲线所得样品中的总汞含量, ng;

m ——称取样品的质量, g;

ω_{H_2O} ——样品含水率, %。

8.2 结果表示

当测定结果小于 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 结果保留小数点后一位; 当测定结果大于等于 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 结果保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室对汞含量为 $95 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤有证标准样品、汞含量分别为 $22 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $83 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的沉积物有证标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.65%~6.8%、2.7%~8.8%、2.1%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 1.3%、6.2%、2.3%；重复性限分别为 $8.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $3.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $15 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 $8.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $16 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

六家实验室对汞含量分别为 $0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $21.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $116 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的 3 个土壤实际样品和汞含量为 $45.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的 1 个沉积物实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.63%~13%、6.0%~20%、2.6%~12%、3.7%~8.6%；实验室间相对标准偏差分别为 2.7%、7.3%、5.4%、7.1%；重复性限分别为 $0.089 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $7.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $23 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $7.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 $0.091 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $7.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $27 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $11 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

9.2 准确度

六家实验室对汞含量为 $95 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤有证标准样品、汞含量分别为 $22 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $83 \mu\text{g}/\text{kg} \pm 9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的沉积物有证标准样品进行了 6 次重复测定：测定结果的平均值分别为 $95.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $23.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $86.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；相对误差分别为 -0.72%~2.5%、1.6%~17%、0.26%~6.8%。相对误差最终值为 $0.88\% \pm 2.6\%$ ， $7.6\% \pm 13\%$ ， $3.8\% \pm 4.8\%$ 。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白分析

10.1.1 样品舟空白

每次实验前需对所用的全部样品舟进行空白测定，样品舟的空白值应低于方法检出限。否则，将样品舟置于马弗炉中，于 850°C 灼烧 2 h 后，再次测定空白值，直至样品舟空白低于方法检出限。

10.1.2 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须做一个空白实验，测定结果中总汞的含量不应超过方法检出限。

10.2 校准

标准曲线应至少包含 5 个非零浓度点，相关系数 $r \geq 0.995$ 。

每次开机后，按照与标准曲线建立相同的仪器条件，测定标准曲线浓度范围内的 1 个有证标准样品的汞含量，测量值应在证书标准值范围内。否则，应重新建立标准曲线。

10.3 平行测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样品测定结果的

相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

11 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 应避免在汞污染的环境中操作。

12.2 分析高浓度样品 ($\geq 400\text{ ng}$) 之后，汞会在系统中产生残留，须用 5%硝酸作为样品分析，当其分析结果低于检出限时，再进行下一个样品分析。

12.3 实验过程中仪器排放的含汞废气可使用碘溶液、硫酸、二氧化锰溶液或 5%的高锰酸钾溶液吸收，吸收液须及时更换。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

六家实验室对不同的土壤、沉积物样品进行了 6 次重复测定，精密度数据见表 A.1。

表 A.1 方法精密度 (n=6)

样品类型	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
土壤	0.3	0.63~13	2.7	0.089	0.091
土壤	21.0	6.0~20	7.3	7.2	7.8
土壤	116	2.6~12	5.4	23	27
沉积物	45.0	3.7~8.6	7.1	7.3	11
土壤 (GSS-15)	95.8	0.65~6.8	1.3	8.2	8.2
沉积物 (GBW 07333)	23.7	2.7~8.8	6.2	3.9	5.4
沉积物 (GSD-9)	86.2	2.1~12	2.3	15	16

六家实验室对不同的土壤、沉积物有证标准样品进行了 6 次重复测定，准确度数据见表 A.2。

表 A.2 方法准确度 (n=6)

样品类型	标准值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
土壤 (GSS-15)	95 \pm 4	95.8	-0.72~2.5	0.88 \pm 2.6
沉积物 (GBW 07333)	22 \pm 2	23.7	1.6~17	7.6 \pm 13
沉积物 (GSD-9)	83 \pm 9	86.2	0.26~6.8	3.8 \pm 4.8