

品质中药材 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法

编制说明

标准起草单位：河南省济源生态环境监测中心

2024年06月26日

目 次

目 次	1
一、工作简况.....	1
1.1 任务来源	1
1.2 制定背景	1
1.3 起草过程	2
1.3.1 批准实施.....	3
1.3.2 方法建立.....	1
1.3.3 方法精密度协作试验.....	1
1.3.4 征求意见阶段.....	2
1.3.5 送审讨论阶段.....	2
二、标准编制原则和主要内容及其依据.....	5
2.1 标准编制主要原则.....	5
2.2 标准主要内容及依据.....	5
2.2.1 分析方法选择依据.....	6
2.2.2 确定标准主要内容的依据.....	6
2.2.3 方法检出限、精密度和准确度试验的组织与实施.....	12
2.2.4 协作试验原始数据汇总.....	13
2.2.5 精密度数据梳理统计分析.....	16
2.2.6 准确度试验数据统计.....	17
三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益；	19
四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况.....	20
五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未 采用国际标准的原因；	21
六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系；为品质中药材质量标准服务与相关标准对比 有哪些优势	21
七、重大分歧意见的处理经过和依据；	21
八、涉及专利的有关说明；	21
九、实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议；	22
十、其他应予说明的事项。.....	22
参考文献：	22

一、工作简况

1.1 任务来源

本任务来源于河南省有色金属行业协会《关于下达 2024 年团体标准制定计划的通知》（豫色协字〔2024〕第 14 号），《品质中药材 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法》标准列入 2024 年标准制订项目。

研究目标：对现有的汞分析方法进行分类、整合、优化和改进，结合催化热解-冷原子吸收光谱仪建立测定品质中药材中汞的分析方法标准，完善了品质中药材中汞的检测技术。

1.2 制定背景

随着科技的发展和社会的进步,人们对于健康的要求日益提高,中医以其独特的优势被越来越多的人重视。中药材作为我国珍贵的物质财富之一,既是中医应用发展的主要物质基础,又是我国对外经济发展的一个重要支撑。中药材中重金属元素超标不仅会影响到用药的效果、人体健康,而且也成为了我国中药出口受限的主要因素。

汞及其化合物均具有强毒、强致癌性,可在人体内蓄积。进入水体的无机汞离子可转变为毒性更大的有机汞,经食物链进入人体,引起全身中毒。因其具有污染持久性、生物富集性和剧毒性等特点,已被国内外若干环境机构确认为“环境激素”,具有内分泌干扰作用,可诱发内分泌干扰效应,继而危及健康。当前汞已被各国政府及 UNEP、WHO 及 FAO 等国际组织列为优先控制且最具毒性的环境污染物之一。

品质中药材作为一种农业作物在其生长过程中必然会从土壤、水及大气环

境中吸取各种重金属元素，采摘后在后续的加工、运输、贮存、炮制过程中也会不同程度的受到重金属元素的影响，根据重金属元素进入药用植物的阶段不同，品质中药材中重金属的来源可分为内源性重金属和外源性重金属两方面。内源性重金属的来源主要有土壤、水质、大气、药用植物自身特性、工业三废和农药化肥的使用；外源性重金属的来源为仓储污染和其它污染。因此，进一步完善对中药材重金属元素限量控制的行业标准，不仅有利于安全用药维护人民的身体健康，更有助于为我国中药开拓更加广阔的国际市场。

测定汞含量的传统方法有双硫脲比色法、原子荧光光谱法、冷原子吸收测汞法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等，这些方法在检测前一般都需要进行样品化学消解处理来消化有机物。但是，灰化消解、压力消解罐消解、湿法消解，在样品处理过程中均易引起汞损失及记忆效应，导致结果不稳定。而直接测汞仪采用的是直接进样—热解析—冷原子吸收光谱法的原理，无需消解，避免汞损失，且高温加热催化管管路中氧气流的持续吹扫，能够大大降低记忆效应。当前直接测汞仪的应用较为广泛，相关研究也越来越多，包括食品、土壤(包括污泥、沉积物等)、水(包括废水、污水、灌溉水)、矿样中的汞含量等，但是关于中药中汞含量的测定研究较少，目前，

《中国药典》规定的中药中总汞检测方法尚未收录直接测汞仪法。

本研究将催化热解-冷原子吸收光谱法应用于品质中药材中汞的测定，结果证明该方法极大的提高了检测效率，避免了消解样品前处理的复杂程序，有效降低了对环境和人体的危害，适合大批量样品的连续快速测定。为快速测定品质中药材中汞的含量及其对人体健康的影响提供了新的方法和思路，也更符合当今绿色分析化学的发展趋势。

1.3 起草过程

1.3.1 批准实施

《水和废水 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法》于 2024 年 3 月通过河南省有色金属行业协会组织的立项建议和实施方案评审，并获得批准实施。于 2023 年 3 月结合以往研究成果，按照标准制定工作程序的要求，成立了由 16 人组成的标准制定工作小组，制定本项目总体研究方案。开展了国内外有关汞科技查新、资料收集、实验方案设计、标准方法验证试验、编写标准方法初稿、初稿征求意见、编写标准文本和编制说明征求意见稿等工作。同时积极采集方法试验所需样品。

1.3.2 方法建立

2023年3月针对催化热解-冷原子吸收光谱法测定品质中药材中汞标准编制工作总体研究方案，开展试验研究工作，分别对样品前处理方法、测试条件进行了充分研究。同时，按照相关规范要求对方法进行了质量参数测试，确定了方法的检出限、测定下限、精密度、正确度等技术指标。同时组织单位内部专家团队对建立的方法进行了质量检查，对标准方法初稿进行了论证，根据最终意见对编写的标准文本初稿进行修改，形成方法工作组讨论稿。

1.3.3 方法精密度协作试验

方法经本单位的应用验证后，于2024年7月，项目组按照相关标准和规范的要求准备了方法精密度协作试验样品。由于汞标准物质短缺及测定范围梯度分布的限制，项目组选择4个植物标准物质和4个品质中药材实际样品作为汞分析协作试验样品，并于8月向邀请的4家具有检验检测资质的实验室以密码形式发放精密度协作试验样品及作业指导书，开展方法精密度协作试验。

2023年XX月陆续回收各家协作试验数据，对于个别实验室的分析误差大、存在明显粗大误差数据要求进行核查和重新测定。2024年XX月对所有实验室最终数据进行汇总整理，根据《GB/T 6379 测量方法与结果的准确度》的要求进行统计分析，计算标准方法的各项技术参数，确定分析方法重复性限和再现性限。按照《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》（GB/T1.1-2009）和《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）编写方法标准文本和编制说明征求意见稿。

1.3.4 征求意见阶段

项目组于 2024 年 9 月通过函审的方式对《品质中药材 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法》开展征求意见工作。征求意见稿分发给 10 家不同生产和科研等有关单位及部门，广泛征求技术人员、管理人员的意见，不断汇总整理反馈意见，根据汇总的 10 家单位 50 条意见修改完善标准文本及编制说明征求意见稿，并对专家意见给予反馈，形成最终送审稿，征求意见汇总表见表 1-1。

1.3.5 送审讨论阶段

项目于 2024 年 XX 月 XX 日参加河南有色协会团体标准送审评审会议，汇报编制过程及形成的标准文本和编制说明征求意见稿，项目组认真听取了与会专家 XX 的建议及意见，并开展技术讨论，根据要求对标准文本和编制说明征求意见稿进行修改，形成最终报批稿。

1.4 主要编制人员情况

标准主要起草人为 XX。主要编制人员情况及对制定本标准的贡献见表 1-2:

表 1-1 标准征求意见汇总处理表

标准名称：品质中药材 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法

共 x 页

起草单位：河南省济源生态环境监测中心

序号	标准章条编号	意见内容	提出单位	处理意见及理由
1				
2				
3				
4				

说明：① 发送“征求意见稿”的单位数： X 个。

② 收到“征求意见稿”后，回函的单位数： X 个。

③ 收到“征求意见稿”后，回函并有建议或意见的单位数： X 个。

④ 没有回函的单位数： X 个。

表 1-2 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献

1.5 参加方法精密度协作试验的单位

- (1) 河南省济源生态环境监测中心;
- (2) 河南省核技术应用中心;
- (3) 河南省许昌生态环境监测中心;
- (4) 河南省地质研究院地质实验测试研究所;
- (5) 光山县环境监测站。

二、标准编制原则和主要内容及其依据

2.1 标准编制主要原则

分析方法标准编制依据的主要原则是分析方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础，同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

在筛选拟定分析方法前，对国内品质中药材中汞的分析测试技术进行了充分的调研，研究建立了催化热解-冷原子吸收光谱法测定品质中药材汞的分析方法。

通过大量条件试验研究，确定分析方法的技术要求，使编制的标准具有可复现性和可证实性，本方法的检出限为 0.028 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，低于《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》 GB 5009.17-2021 的检出限（0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），精密度、正确度良好。

考虑到国内省级以下实验室的检测能力和实际情况，建立的方法依托目前检测单位的主流仪器，成本较低、操作程序简明，易于推广。

最后在标准编制过程中，严格按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T6379.2 -2004）组织精密度协作试验，按照《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》（GB/T1.1-2020）和《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）编写标准文本，确保编制标准的规范性。

2.2 标准主要内容及依据

2.2.1 分析方法选择依据

目前,《中国药典》规定的中药中总汞检测方法尚未收录直接测汞仪法,中药材汞推荐分析方法主要有冷蒸汽吸收法、电感耦合等离子体质谱法。其中原子吸收分光光度法分析微量元素时往往样品存在较严重的基体干扰,对汞的测定存在较大的限制,且分析的重现性较差。

通过与《中国药典》推荐的分析方法以及现有的中药材中汞的分析方法相比较,冷蒸汽吸收法需要复杂的前处理、前处理的副产物对实验人员和环境造成不良影响,同时上级分析存在着汞灯和基线漂移的情况,对实验环境要求相对严格,会导致测试结果相对不够稳定;电感耦合等离子体质谱法虽然检出限较低且分析速度快,但则存在着仪器造价较贵、管路记忆效应难清除、仪器后续维护费用较高的问题。催化热解冷原子体分光光度法则可以避免这些问题,该方法汞的检出限明显低于其他方法、无需复杂的前处理、记忆效应较小、仪器价格相对较低,整个方法绿色环保、大大的节约了整个实验的时间成本和经济成本。

本标准参考了《土壤和沉淀物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法》(HJ 923-2017)和《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T17136-1997)的分析方法,建立了冷原子吸收分光光度法对品质中药材中汞含量进行测定,极大地提高质中药材中汞的测定效率,同时实验流程简易高效、绿色环保,减少了对环境和人体的危害,适合大批量环境样品的连续快速准确测定。

2.2.2 确定标准主要内容的依据

2.2.2.1 方法原理

样品导入催化热解炉,经干燥、热分解及催化反应,各形态汞被还

原成单质汞，进入齐化管生成金汞齐，快速升温将金汞齐中的汞蒸气释放出来，被载气带入冷原子吸收光谱仪，汞蒸气对波长 253.7 nm 的紫外光有选择性吸收作用，吸收值与汞含量在一定范围内成线性函数关系。

2.2.2.2 样品的采集和保存

将未经粉碎的中药按密度大小分别去 20-100g 不等，置于 60 度烘箱中烘 4h，取出放凉后，用粉碎机粉碎；过 40 目尼龙筛，收集 40 目粉样，装入塑料密封样品袋中保存。

2.2.2.3 测试条件的优化

(1) 样品舟的使用

使用镍舟时,即使粘有污渍,也不可用酸浸泡清洗,可通过超声清洗去除;清洗后将镍舟松散地放置于马弗炉,可于 800~900C 充分灼烧(不少于 60min),结合分解温度和镍的熔、沸点不建议采用 600℃灼烧;冷却后将采样舟放置于干燥器中以免受潮出现水绿色“镍锈”。在分析测试之前,先空烧样品舟,检查其空白信号值是否低于 500,如不满足继续清洗灼烧,否则会使标准曲线截距偏大和空白信号值偏大,不利于分析低汞含量样品。称量样品时必需采用镊子夹取样品舟,以防止手上汗液对其污染,影响数据的精确度。

(2) 正交试验结果

对影响测定结果的 4 个因素，每个因素取 3 个水平做 L9(3⁴)正交试验，每次试验均取 0.15g GBW07407 土壤标准物质测试 3 次，结果取

平均值。干燥温度、干燥时间的 3 个水平分别是 200、250、300℃和 10、20、30s,分解温度与分解时间的 3 个水平分别是 750、800、850℃与 120、150、180s。为扣除不同条件下仪器的响应,每次试验均先测定一个空白,空白样为不含样品的镍舟。

表 2-1 正交试验结果

试验编号	影响因素				均值 (n=3)
	干燥温度	干燥时间	分解温度	分解时间	
1	200	10	750	120	59
2	200	20	800	150	61.7
3	200	30	850	180	69.7
4	250	10	800	180	66.6
5	250	20	850	120	60.5
6	250	30	750	150	58.6
7	300	10	850	150	64.4
8	300	20	750	180	56.8
9	300	30	800	120	62.5
均值 1/(ng/g)	63.4 ^①	63.3	58.1	62.2	
均值 2/(ng/g)	63.4	61.2	63.6	61.5	
均值 3/(ng/g)	61.2	63.6	66.4	64.4	
极差/(ng/g)	2.2	2.4	8.3	2.9	

注①：干燥温度 200℃时，试验 1、2、3 测定值 59.0、61.7、69.7 的平均值，余类推。

(3) 记忆效应的消除

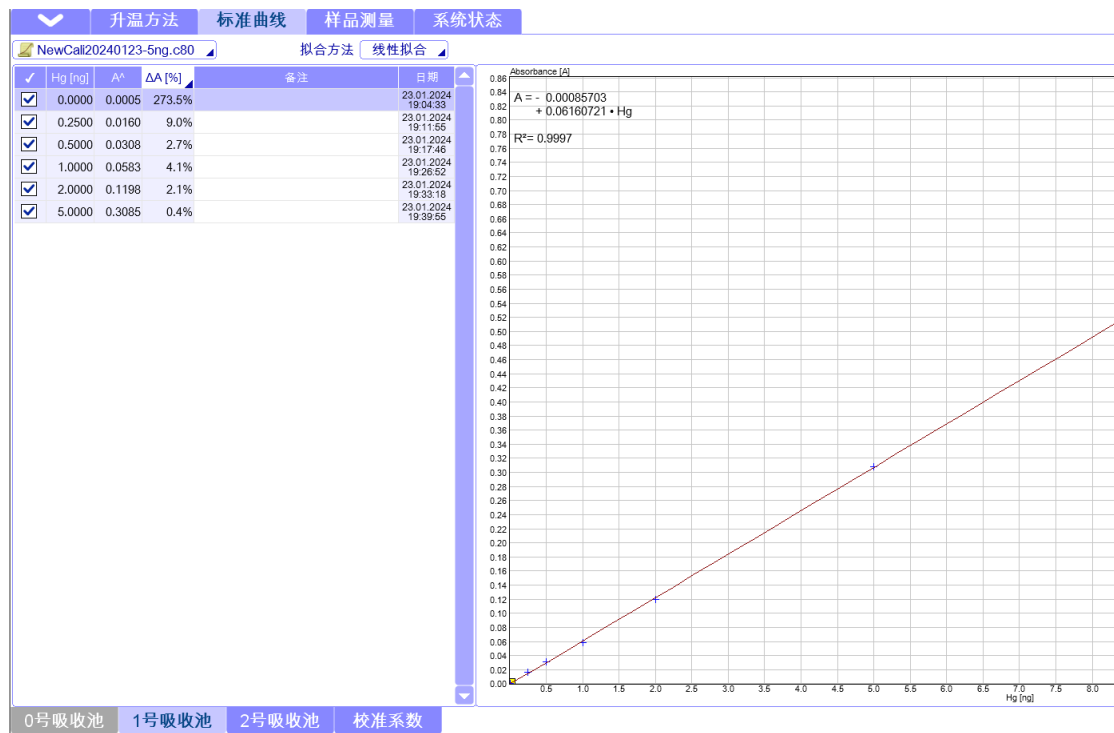
对于特征吸收波长为 253.65nm 的汞,在冷原子吸收条件下虽然检测干扰较小,但汞记忆效应是所有仪器普遍存在的问题。高含量样品检测会对下一个样品造成正干扰,在该样品分析之后,通过空烧的空白信号值来判断是否能做下一个样品。如果测定的样品使仪器信号非常高甚至过饱和,必须消除记忆效应。高含量的汞主要吸附在进样系统、催化管、吸收池。实验从这 3 个方面入手来消除记忆效 进样舟和进样叉上吸附的汞,采用酒精擦洗清除;对于昂贵催化管上吸附的汞,优先通过

在选定的实验条件下空烧若干空白镍舟来消除，次选是更换催化管;吸收池中残留的汞通过载气吹扫 3~5 min 来清除;最后采用空白信号值来判断记忆效应是否彻底根除。试验表明:测试汞含量为 2.56×10^6 ng/g 的某保健品后，仪器信号饱和，导致产生严重记忆效应,按照本文提出的方法采用酒精擦洗进样系统,载气吹扫 3~5min 吸收池,空烧 5 个空白样品舟后再测试,仪器空白信号值满足分析要求。

2.2.2.7 方法的技术参数

(1) 标准曲线绘制

在最佳的仪器条件下测定汞标准溶液系列，以吸光度为纵坐标，对应的汞质量浓度 (ng) 为横坐标，由计算机自动绘制汞标准曲线 (图 2-1)，按二元线性回归方程计算相关系数，其中低浓度线性拟合相关系数 $R^2=0.9997$ ，高浓度曲线拟合 $R^2=0.9998$ 。



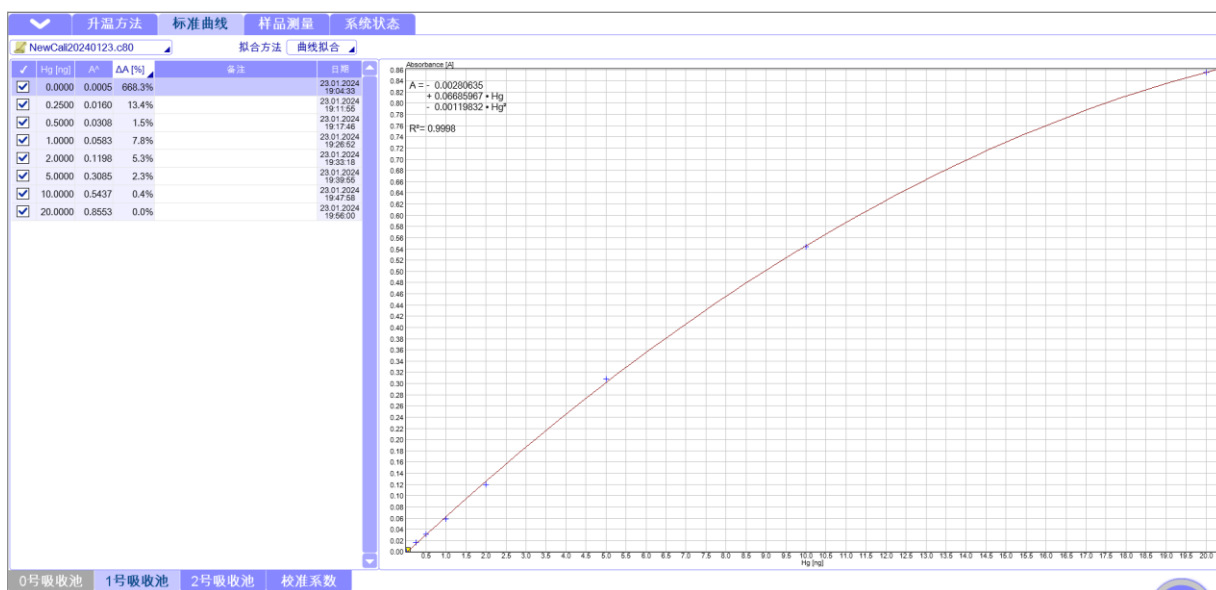


图 2-1 汞标准曲线

(2) 方法的检出限和测定下限

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定共进行 11 次平行测定。方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t(n-1,0.99) \times S \quad (1)$$

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 t 分布；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

在不含汞的样品中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行 11 次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表 2-2。

表 2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号		样品
测定结果 (µg/kg)	1	0.076
	2	0.084

	3	0.076
	4	0.058
	5	0.070
	6	0.064
	7	0.082
	8	0.090
	9	0.071
	10	0.073
	11	0.090
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.076
标准偏差 S ($\mu\text{g/kg}$)		0.010
t 值		2.764
检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.028
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		0.112

(3) 方法的精密度

对品质中药材冬凌草、怀山药、怀菊花和金银花 4 个实际样品进行测定，统计方法的精密度，结果见表 2-3。结果显示该方法具有良好的精密度。

表 2-3 精密度测试数据表

样品编号	实际样品			
	1	2	3	4
1	61.1	6.01	12.7	8.71
2	61.2	6.06	9.29	8.32
3	57.7	5.86	9.41	8.35
4	51.5	5.89	9.48	8.12
5	49.9	5.65	8.83	7.94
6	50.3	6.01	9.06	8.25
7	49.7	5.89	8.77	7.85
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/kg}$)	54.5	5.91	9.65	8.22
标准偏差 S ($\mu\text{g/kg}$)	5.33	0.14	1.39	0.29
相对标准偏差 RSD	9.78%	2.35%	14.35%	3.50%

(4) 方法正确度

根据现有国家有证标准物质，选择 GSB-25、GSB-13、GSB-26 和

GSB-11 共 4 个标准物质作为试验对象,按照分析步骤,平行测定 7 次,分别统计方法的正确度,结果见表 2-4。

表2-4 标准有证物质正确度分析结果

标准物质	认定值 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	相对误差 RE%	相对标准 偏差 RSD%
GSB-25	3.2	4.20、3.59、3.40、3.64、 3.12、3.72、3.33	3.57	11.6	9.6
GSB-13	4.0	4.36、4.40、4.37、4.36、 4.29、4.18、3.93	4.27	6.7	3.9
GSB-26	14.6	14.5、14.3、14.5、14.4、 14.7、14.3、14.3	14.4	1.4	0.9
GSB-11	150	150、149、149、150、149、 149、149	149	0.7	0.2

2.2.3 方法检出限、精密度和准确度试验的组织与实施

按照 GB/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T6379.4-2006《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第四部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》的要求，邀请了 4 家具有检验检测资质的实验室和本单位依据提供的标准分析方法草案，对上述 4 个实际样品分别进行 7 次独立测定。样品全部以密码的形式分发到参加精密度协作试验的实验室。依据相关标准规范要求，将检测数据汇总、统计分析，计算方法的重复性限和再现性限。实验室代码见表 2-5，第 5 家单位为本实验室。

表 2-5 方法精密度协作试验协作实验室

样品编号	单位名称
01	河南省核技术应用中心
02	河南省许昌生态环境监测中心
03	河南省地质研究院地质实验测试研究所
04	光山县环境监测站

05	河南省济源生态环境监测中心
----	---------------

2.2.4 协作试验原始数据汇总

按照 GB/T6379.2-2004 的要求，4 件精密度协作试验样品和 4 件正确度协作试验样品，以统一编码的形式由 5 家实验室按照要求分别对汞进行 7 次独立测定，将各协作实验室的数据进行验证、汇总，统计分析计算重复性限、再现性限及偏倚等参数，结果见表 2-6 和 2-7。

表 2-6 汞精密度协作试验数据汇总表

协作样品编号	1	2	3	4
参考值	54.1	5.89	9.67	8.27
单位	μg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg
实验室编号	测定值			
1-1	61.1	6.01	12.7	8.71
1-2	61.2	6.06	9.29	8.32
1-3	57.7	5.86	9.41	8.35
1-4	51.5	5.89	9.48	8.12
1-5	49.9	5.65	8.83	7.94
1-6	50.3	6.01	9.06	8.25
1-7	49.7	5.89	8.77	7.85
2-1	64.4	8.37	12.6	10.79
2-2	64.3	8.34	13.1	10.45
2-3	60.6	7.72	11.02	12.1
2-4	53.5	7.35	11.49	9.51
2-5	52.7	8.45	10.14	8.74
2-6	53.3	7.96	11.83	10.25
2-7	51.7	7.29	11.63	10.47
3-1	59.7	5.87	7.23	8.6
3-2	59.7	5.62	8.48	8.71
3-3	58.8	5.73	11.3	8.98
3-4	52.8	5.66	11.4	8.75

3-5	47.5	5.72	7.15	5.93
3-6	47.3	3.41	7.44	6.27
3-7	45.9	3.9	6.51	5.84
4-1	61.1	5.4	9.51	8.88
4-2	61.2	5.53	9.43	8.15
4-3	57.7	5.86	9.41	8.61
4-4	51.5	5.9	12.6	8.42
4-5	49.9	5.76	8.86	7.58
4-6	50.3	6.18	9.7	8.27
4-7	49.7	7.14	8.79	7.91
5-1	47.5	5.72	7.15	5.93
5-2	47.3	3.41	7.44	6.27
5-3	45.9	3.9	6.51	5.84
5-4	61.1	5.4	9.51	8.88
5-5	61.2	5.53	9.43	8.15
5-6	57.7	5.86	9.41	8.61
5-7	51.5	5.9	12.6	8.42

表 2-7 汞正确度协作试验数据汇总表

协作样品编号	GSB-25	GSB-13	GSB-26	GSB-11
参考值	3.2	4.0	14.6	150
单位	μg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg
实验室编号	测定值			
1-1	4.08	4.17	14.6	149
1-2	3.48	3.97	13.9	148
1-3	3.38	4.24	14.5	149
1-4	3.67	4.32	14.4	153
1-5	3.02	4.16	14.7	149
1-6	3.33	4.03	14.3	149
1-7	3.35	3.94	14.3	149
2-1	3.89	4.32	14.5	151
2-2	3.59	4.42	14.3	147

2-3	3.16	4.36	14.5	151
2-4	3.60	3.60	14.3	154
2-5	2.57	3.99	14.7	151
2-6	3.16	3.93	14.3	146
2-7	3.36	3.88	14.3	149
3-1	3.36	4.15	14.7	162
3-2	3.58	4.11	14.4	149
3-3	3.40	4.07	14.3	149
3-4	3.68	4.15	14.6	150
3-5	3.11	3.73	14.9	149
3-6	3.09	3.94	14.3	149
3-7	3.34	3.70	14.3	149
4-1	3.80	4.08	14.2	169
4-2	3.08	3.66	14.3	155
4-3	3.26	3.79	14.5	149
4-4	2.96	4.05	14.4	150
4-5	2.95	4.18	14.7	149
4-6	3.00	3.89	14.3	145
4-7	3.09	3.92	14.2	149
5-1	4.20	4.36	14.5	150
5-2	3.59	4.40	14.3	149
5-3	3.40	4.37	14.5	149
5-4	3.64	4.36	14.4	150
5-5	3.12	4.29	14.7	149
5-6	3.72	4.18	14.3	149
5-7	3.33	3.93	14.3	149

对同一水平不同实验室精密度数据,采用“平均数加减 3 倍标准偏差”判别是否有异常值,经检验 5 家实验室、4 个水平样品、7 次重复没有离群值。

对同一水平不同实验室正确度数据,采用“平均数加减 3 倍标准偏差”判别是否有异常值,经检验 5 家实验室、3 个水平样品、7 次重复

没有离群值。

2.2.5 精密度数据梳理统计分析

2.2.5.1 单元平均值和单元内离散度

汞的测定数据通过数理统计分析,计算的单元平均值和单元内离散度(标准偏差)结果,见表 2-8~表 2-9。

表 2-8 汞分析结果单元平均值

协作实验室编号	水平			
	1	2	3	4
	μg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg
1	54.5	5.91	9.65	8.22
2	57.2	7.93	11.69	10.33
3	54.0	5.71	9.54	8.38
4	50.2	3.94	7.71	6.17
5	54.5	5.97	9.76	8.26

表 2-9 汞分析结果单元内离散度

协作实验室编号	水平			
	1	2	3	4
	μg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg
1	5.33	0.14	1.37	0.29
2	5.67	0.49	0.98	1.05
3	5.28	0.10	1.58	0.48
4	3.38	0.94	1.53	0.26
5	5.32	0.58	1.30	0.43

2.2.5.2 分析方法的重复性限和再现性限

对 7 家协作实验室 4 个实际样品的试验数据进行重复性标准差、再现性标准差计算,精密度相关参数计算结果见表 2-10。

表 2-10 品质中药材汞重复性和再现性相关参数计算结果

协作样品编号	1	2	3	4
--------	---	---	---	---

s_{rj}^2	25.6	0.296	1.872	0.334
s_{Lj}^2	44.13	13.996	13.886	15.182
s_{Rj}^2	28.3	2.253	3.588	2.455
m_j	54.1	5.89	9.67	8.27
s_r	5.06	0.544	1.37	0.578
s_R	5.32	1.501	1.89	1.567
r	14.2	1.52	3.83	1.62
R	14.9	4.20	5.30	4.39

其中：

重复性方差：

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

实验室间方差：

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j}$$

$$s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2 = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right]$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

再现性方差：

$$s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2$$

总体平均值：

$$m_j = \bar{y}_i = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

2.2.6 正确度试验数据统计

正确度试验数据统计方法依照 GB/T 6739.4-2004《测量方法的与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法的正确度的基本方法》进行。

2.2.6.1 单元平均值和单元内离散度

汞的测定数据通过数理统计分析,计算的单元平均值和单元内离散度(标准偏差)结果,见表 2-11~表 2-12。

表 2-11 汞分析结果单元平均值

协作实验室编号	水平			
	1	2	3	4
	μg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg
1	3.47	4.12	14.4	149
2	3.33	4.07	14.4	150
3	3.37	3.98	14.5	151
4	3.16	3.94	14.4	152
5	3.57	4.27	14.4	149

表 2-12 汞分析结果单元内离散度

协作实验室编号	水平			
	1	2	3	4
	μg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg
1	0.331	0.142	0.261	1.618
2	0.426	0.303	0.157	2.734
3	0.300	0.179	0.180	7.931
4	0.300	0.179	0.180	7.931
5	0.345	0.167	0.150	0.488

2.2.6.2 分析方法的正确度

精密度协作试验的试验样品采用国家标准物质,在确定方法正确度估计中考虑了标准物质的推荐值,统计各水平测量总平均值与标准物质推荐值的偏倚是否显著,统计结果见表 2-13。

表 2-13 本方法测定汞正确度计算结果

统计参数	GSB-25	GSB-13	GSB-26	GSB-11
单元测定次数(n)	7	7	7	7
可接受结果的实验室数(p)	5	5	5	5
测试结果总平均值(μg/g)	3.38	4.08	14.4	150
标准物质认定值(μg/g)	3.2	4.0	14.6	150
重复性标准差(S_r)	0.344	0.202	0.190	5.218

再现性标准差 (S_R)	0.353	0.228	0.183	4.994
$\gamma = S_R / S_r$	1.03	1.13	0.96	0.96
A	0.382	0.501	0.240	0.222
$A * S_R$	0.135	0.114	0.044	1.11
测量方法的偏倚 (δ)	0.181	0.075	-0.180	0.371
$\delta - A * S_R$	0.046	-0.039	-0.224	-0.737
$\delta + A * S_R$	0.316	0.190	-0.136	1.479
$RE\%$	5.66	1.89	1.23	0.25

其中：
$$A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$$

S_r —重复性限， S_R —再现性限， $\gamma = S_R / S_r$ ， δ —测量方法的偏倚，

$\delta - A * S_R$ ， $\delta + A * S_R$ ，置信区间， $RE\% = \text{绝对误差} / \text{认定值}$ 。

通过对上述品质中药材中汞精密度协作试验数据正确度统计分析，测量方法在试验的浓度范围内不存在显著的偏倚。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益；

通过系统的方法试验研究、标准物质验证、加标回收试验和7个实验室参加的精密度协作试验，实际样品分析等多种方式，表明制定的方法测量结果准确稳定。验证论证充分，技术可行。

随着分析技术的快速发展和环保、农业、地质调查研究工作的新需求，已有的试验测试标准体系不能满足技术进步和国家环保、农业、地质调查工作发展的需要，存在标准方法滞后、整体配套性差、系列化程度差等问题。

同时，对于品质中药材汞测定，通常采用原子荧光法和电感耦合等

离子体质谱法，此类方法操作步骤繁琐、分析周期较长，难以满足大量环境、农业、地质调查需求。冷原子荧光分析法具有检测速度快、测定范围广、干扰小等特点，是当今环境样品常用分析仪器。为了适应大批量品质中药材分析，将冷原子荧光分析法引入品质中药材汞的分析测定。通过对样品前处理和测试条件的优化，固体进样的方式直接测定，极大缩短了前处理流程，与其他方法相比，提高了分析效率，节约了分析成本，减少了污染，也更符合当今绿色分析化学的发展趋势。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

本方法与国内标准分析方法比较见表 4-1。

表 4-1 本方法与国内汞分析方法（标准方法）比较表

方法	适用范围	前处理	测定方法	检出限及测定范围	分析时间
GB5009.17-2021 第一法	食品	加酸加热消解	原子荧光光谱法	检出限 0.003mg/kg; 测定范围 0.003~0.01mg/kg	10 件/1 人*8 小时
GB5009.17-2021 第二法	食品	直接进样	冷原子荧光分光光度法	检出限 0.0002mg/kg; 测定范围 0.0002~0.0005mg/kg	10 件/1 人*4 小时
GB5009.268-2016 第一法	食品	加酸加热消解	电感耦合等离子体质谱法	检出限 0.001mg/kg; 测定范围 0.001~0.003mg/kg	10 件/1 人*8 小时

以上汞的分析方法，均只适合食品类样品的分析，通过分析以上方法发现，原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法样品前处理均需要加酸加热消解，这两种方法均存在前处理复杂、试剂消耗量大、环境污染等问题，电感耦合等离子体质谱法检出限相对较低，但仪器造价高、人员专业水平要求高及设备维护价格高；冷原子荧光分光光度法具有检

出限低、无需繁琐的前处理、分析速度快、试剂消耗量小对环境污染小等特点。

本方法优势如下：

(1) 建立了利用冷原子荧光分光光度法测定品质中药材中汞的分析方法。本方法具有分析速度快、准确度和精密度高、试剂消耗量小对环境污染小等特点。

(2) 本方法实现了固体直接进样分析，节约了前处理时间，降低了分析成本，减少了对环境的污染。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因；

无

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系；为品质中药材质量标准服务与相关标准对比有哪些优势

我国现有《中国药典》中品质中药材汞的分析方法目前只推荐原子荧光法和电感耦合等离子体质谱法，暂未推荐和发布该分析方法标准，目前推荐的方法均需复杂的加酸加热消解前处理、过程繁琐、仪器造价费用高。而该方法使用固体直接进样分析，该方法分析速度快、准确度和精密度高、试剂消耗量小、环境污染小。

七、重大分歧意见的处理经过和依据；

在本文件制定过程中，未发生重大分歧意见。

八、涉及专利的有关说明；

无

九、实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议；

无

十、其他应予说明的事项。

无

参考文献：

[1] GB 5009.17-2021 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定 第一篇 食品中总汞的测定。

[2] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定 第一法 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）。