

**水与废水**  
**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 XX 日

# 目 次

<b>一、工作简况</b> .....	1
1.1 任务来源 .....	1
1.2 制定背景 .....	1
1.2.1 汞的危害及来源 .....	1
1.2.2 相关环保标准及环保工作的需要 .....	2
1.2.3 汞常用的检测方法 .....	3
1.3 起草过程 .....	4
1.3.1 批准实施 .....	4
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
<b>二、标准编制原则和主要内容及其依据</b> .....	6
2.1 标准编制主要原则 .....	6
2.2 标准主要内容及依据 .....	6
2.2.1 确定标准主要内容的依据 .....	6
2.2.2 方法检出限、精密度和准确度试验的组织与实施 .....	12
2.2.3 协作试验原始数据汇总 .....	14
2.2.4 精密度数据梳理统计分析 .....	17
2.2.5 正确度试验数据统计 .....	19

三、技术经济论证 .....	20
四、与国内同类标准技术内容的对比情况 .....	21
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； .....	23
六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系； .....	23
七、重大分歧意见的处理经过和依据； .....	24
八、涉及专利的有关说明； .....	24
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； .....	24
十、其他应予说明的事项。 .....	24
参考文献： .....	25

# 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），《水和废水 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。项目经费由河南省济源生态环境中心承担，起止时间：2024 年 1 月~2024 年 12 月。

研究目标：对现有的汞分析方法进行分类整合、优化改进，结合催化热解-冷原子吸收光谱仪建立了水和废水汞的测定催化热解-冷原子吸收光谱法团体分析标准，完善了水和废水中汞的检测技术。

## 1.2 制定背景

良好的生态环境是实现中华民族永续发展的内在要求，是建设美丽中国的重要基础，党的十八大以来，国家全面加强生态文明建设和生态环境保护，尤其是对日益突出的环境污染问题，出台了一系列的防污治污措施，其中水与废水污染必是重点关注对象。

### 1.2.1 汞的危害及来源

汞以及化合物都具有强毒、强致癌性的，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。汞在体内富集达到一定浓度时，会损害人类的神经系统、肾脏和肝脏等部位。因其具有污染持久性、生物富集性和剧毒性

等特点，已被国外若干环境机构确认为“环境激素”，它们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。

水中的汞主要来源于多个途径，包括自然来源和人为活动。自然来源主要包括火山活动、地热活动、自然矿物的风化等过程，这些过程会导致汞释放到大气中，并最终沉积到水体中。人为活动则是水中汞的主要来源，包括但不限于以下几个方面：燃料燃烧、采矿和冶炼、垃圾焚烧、工业废水、农业活动。此外，一些特定的行业和活动，如化工、电子、轻工、医药等，也会使用到汞或其化合物，这些使用后的废弃物可能最终进入水体，造成污染。汞具有持久性、长距离迁移性和生物富集性，在水中可以转化为毒性更大的甲基汞，可以通过食物链聚集和放大。因此，准确测定水质中汞的含量，是预防、控制和治理汞类化合物污染的基础和前提，对保护生态环境具有十分重要的意义。

### **1.2.2 相关环保标准及环保工作的需要**

在我国现行的环境质量和排放标准中，涉及水质中总汞指标的主要有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）。总汞作为地表水、地下水和饮用水的水质评价的基本项目之一。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）

中 I 类地表水的总汞限值为  $<0.00005 \text{ mg/L}$ ;《地下水质量标准》(GB/T 14848-93) 中 I 类地下水的总汞限值为  $<0.00005 \text{ mg/L}$ ; 《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022) 中规定饮用水中的总汞含量限值为  $0.001 \text{ mg/L}$ 。同时,总汞作为《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的第一类污染物,其最高允许排放浓度为  $0.05 \text{ mg/L}$ 。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002) 中规定总汞为第一类污染物,其最高允许排放浓度(日均值)为  $0.001 \text{ mg/L}$ 。目前,随着改革开放的深入,在提倡社会、经济与环境协调发展的今天,为了全人类的共同利益和可持续发展,有效的监测和控制汞的排放,更有效的评价和治理汞污染,已成为我们必须高度重视的一项任务。

### 1.2.3 汞常用的检测方法

汞常用的检测方法有冷原子荧光法、原子荧光法、双硫腺分光光度法、冷原子吸收分光光度法。冷原子荧光法测量法测定水环境中的汞浓度具有灵敏度高,检出限低,线性测量范围宽,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。但原子荧光测量法检出限较低,如果仪器、实验用水、容器、实验环境被汞污染了就会出现空白值偏高,检定值不准确,测量数据结果重现性差的现象,所以对于实验操作的条件要求较高。原子荧光法具有谱线简单、干扰少、灵敏度高、检出限低、仪器简单价廉等优点。但是,由于原子荧光法灵敏度高,因此对实验室环境、试剂纯度要求很高。同时环境监测人员的经验和技术水平也直接影响数据的质量。双硫腺分光光度法是测定多种金属离子的通用方法,可以测出水中较高的汞浓度,如能

掩蔽干扰离子和严格掌握反应条件，也能得到满意的结果。但该方法灵敏度很低，操作步骤比较复杂，而且在测定过程中还存在许多干扰因子，很难满足汞含量低的地表水和地下水的监测要求。冷原子吸收分光光度法而冷原子吸收法则突出于仪器简单、操作简单，成本低廉，重现性好，灵敏度高，检出限低，准确性高，干扰因素少等优点，是目前应用较为广泛的测量汞的分析方法之一。

本研究将催化热解-冷原子吸收光谱法应用于水和废水中汞的测定，结果证明该方法分析速度快，直接进样，避免了繁琐的制备过程，结果准确、稳定、绿色环保，无需任何化学试剂和消解设备及配套设施、记忆效应小且汞灯稳定。为快速评估水和废水中汞的含量及其对生态环境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 2024 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 XX 等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

2024年3月针对催化热解-冷原子吸收光谱法测定水和废水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6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3个水标准物质和4个水实际样品作为汞分析协作试验样品，并于7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。

2024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 8 月通过涵审的方式对《水和废水 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 XX 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：水和废水 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

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。



## 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，对国内外水与废水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水与废水中汞的分析方法。

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 0.10  $\mu\text{g/L}$ ，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 确定标准主要内容的依据

##### 2.2.1.1 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。

### 2.2.1.2 测试条件优化

#### (1) 样品舟的使用

由于金属镍的化学活性较高，即使镍舟粘有污渍，也不可用酸浸泡清洗，可通过超声清洗去除污渍。镍的熔点和实验中设置的分解温度分别为 1453 °C 和 800 °C，为确保镍舟中汞的空白信号值较低，不建议采用厂家推荐的 600 °C 灼烧镍舟，应在 800~900 °C 之间充分灼烧镍舟不少于 60 min。镍舟冷却后应放置于干燥器中以免受潮，因为镍舟受潮会吸附微粒出现“镍锈”，而这些“镍锈”在测试过程中会形成水蒸气分子和颗粒从而分别对汞灯产生特征辐射形成吸收和散射，对结果产生正干扰。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仪器检出限要求，如不满足继续清洗灼烧；否则会使校准曲线截距偏大和空白信号值偏大，不利于分析低汞浓度样品。称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准确性和精密度。

#### (2) 正交试验结果

仪器条件的正交试验结果见表 1。



表 1 正交试验结果

试验编号	影响因素				
	干燥温度	干燥时间	分解温度	分解时间	均值 (n=3)
1	200	10	750	120	59.0
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	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° C 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 253.65 nm 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。高浓度样品检测后势必会对下一个样品造成正干扰，应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。试验发现：高含量的汞主要吸附在进样系统、催化管和吸收池。实验从这 3 个方面入手来消除记忆效应：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  $2.56 \times 10^6$  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 3~5 min 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。

### 2.2.1.3 样品的采集

样品采集参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定执行，可溶性元素样品和元素总量样品分别采集。

### 2.2.1.4 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，由计算机自动绘制低浓度汞标准曲线和高浓度汞标准曲线，按一元线性回归方程计算相关系数，低浓度汞标准曲线  $R=0.9997$  见图 2-1，高浓度汞标准曲线  $R=0.9988$  见图 2-2。

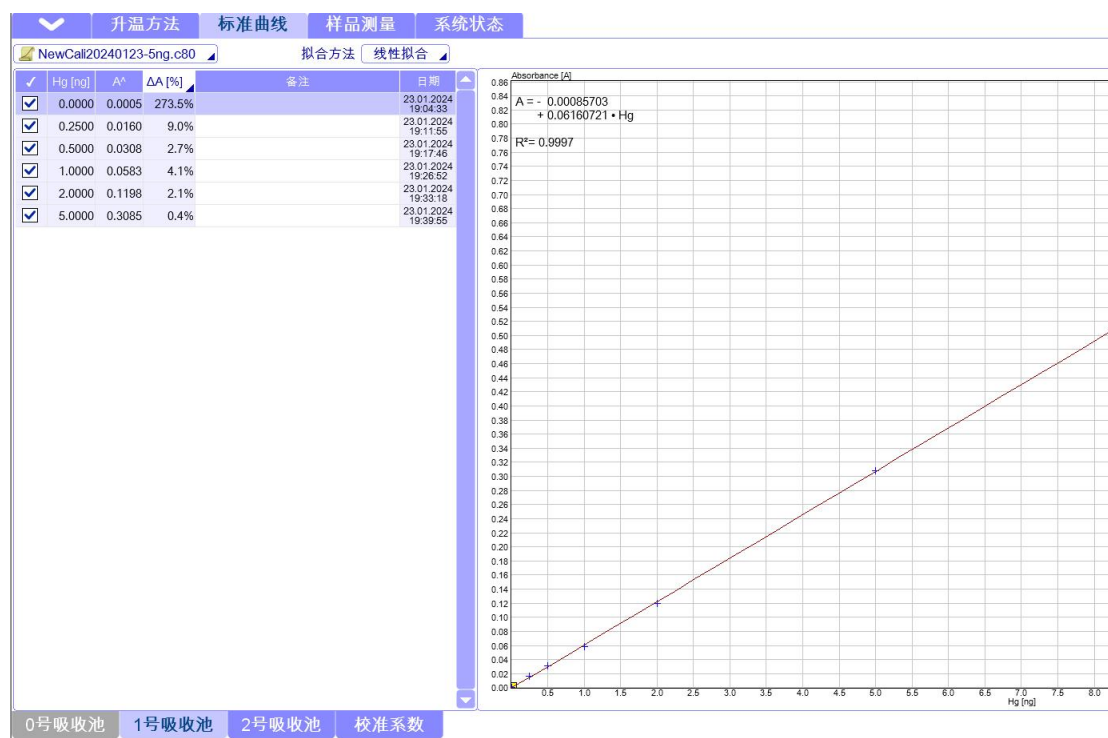


图 2-1 低浓度汞标准曲线

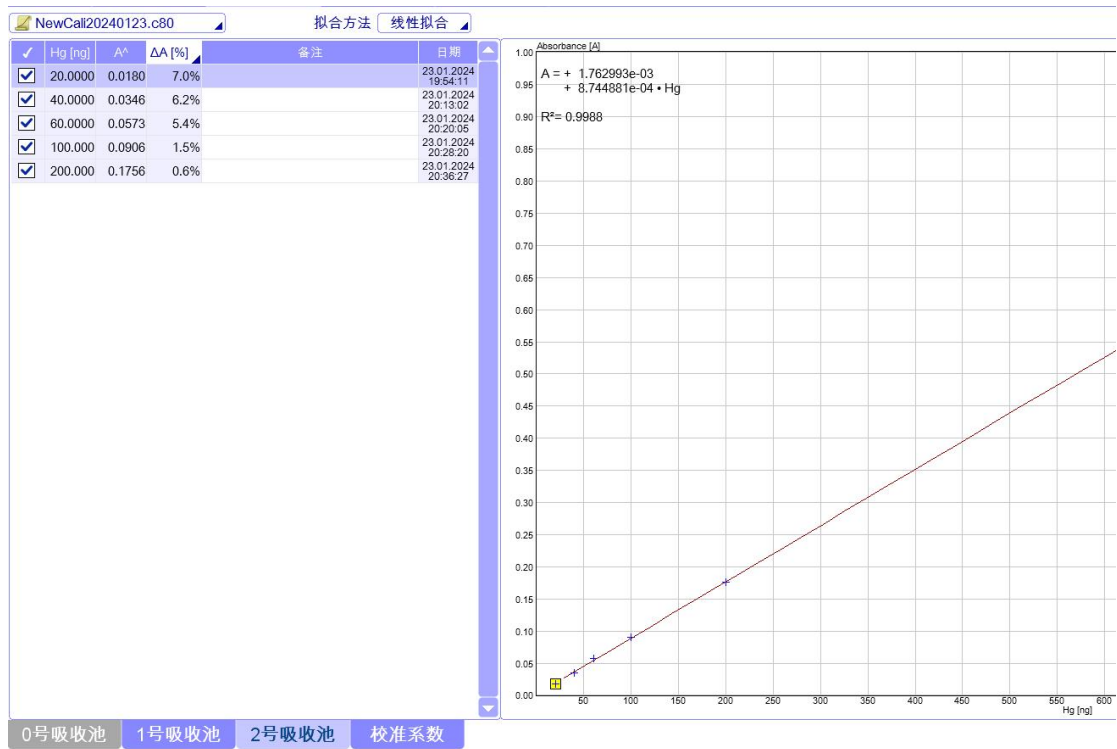


图 2-2 高浓度汞标准曲线

(2) 方法的检出限和测定下限

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用实验空白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。

用实验用水，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/L)	1	0.07
	2	0.08
	3	0.07
	4	0.12
	5	0.07
	6	0.10
	7	0.07
	8	0.08
	9	0.08
	10	0.07
	11	0.11
平均值 (µg/L)		0.085
标准偏差 S (µg/L)		0.017
t 值		2.764
检出限 (µg/L)		0.05
测定下限 (µg/L)		0.19

### (3) 方法的精密度

对某化工企业汞触媒集水池废水、某化工企业汞触媒集水池废水处理设施出口、某冶炼企业污酸废水处理设施进口、三门峡某某矿坑水样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	1.40	3.27	9.97	20.4
2	1.41	3.31	10.2	19.3
3	1.36	3.16	10.1	20.0
4	1.43	3.13	10.2	19.6

样品编号	实际样品			
	1	2	3	4
5	1.48	3.01	10.7	20.9
6	1.37	3.17	10.5	19.4
7	1.49	2.84	10.3	20.0
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	1.418	3.128	10.28	19.93
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.051	0.160	0.236	0.572
相对标准偏差 RSD (%)	3.59	5.12	2.30	2.87

#### (4) 方法正确度

试验选择 202058、202061、202057 共 3 个标准物质，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 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对误差 RE%	相对标准偏差 RSD%
202058	5.63	5.425.605.60 5.505.56 5.275.88	5.55	1.46	3.41
202061	7.48	7.75 7.55 7.24 7.707.46 7.457.60	7.53	0.73	2.28
202057	13.1	12.8 12.812.5 12.6 12.6 12.3 12.9	12.6	3.63	1.70

### 2.2.2 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

### 2.2.2.1 方法的检出限和测定下限

按照 HJ168 附录 A 中的规定，邀请了4家具有检验检测资质的实验室和本单位共5家单位，用实验空白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，结果见表2-6。

表2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号	实验室编号					
	1	2	3	4	5	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.11	0.09	0.12	0.06	0.07
	2	0.13	0.06	0.07	0.05	0.08
	3	0.10	0.12	0.05	0.07	0.07
	4	0.08	0.11	0.12	0.12	0.12
	5	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07
	6	0.10	0.08	0.09	0.05	0.10
	7	0.09	0.12	0.06	0.12	0.07
	8	0.05	0.13	0.11	0.13	0.08
	9	0.08	0.07	0.09	0.06	0.08
	10	0.09	0.11	0.06	0.14	0.07
	11	0.07	0.12	0.13	0.12	0.11

平均值 (µg/L)	0.088	0.100	0.089	0.092	0.085
标准偏差 S (µg/L)	0.022	0.026	0.029	0.035	0.017
t 值	2.764				
检出限 (µg/L)	0.10				
测定下限 (µg/L)	0.24	0.29	0.32	0.38	0.19

### 2.2.3 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 3 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 2-7 和 2-8。

表 2-7 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	1.41	3.13	10.2	19.9
单位	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
实验室编号	测定值			
1-1	1.40	3.02	10.2	19.6
1-2	1.39	3.20	10.1	20.0
1-3	1.40	3.12	10.2	19.9
1-4	1.39	3.21	10.1	19.9
1-5	1.41	3.09	9.89	19.8
1-6	1.41	3.19	10.3	20.2
1-7	1.40	3.18	10.3	20.1
2-1	1.39	3.31	10.0	19.6
2-2	1.39	3.24	10.5	19.4
2-3	1.38	3.04	10.2	19.6
2-4	1.40	3.01	10.4	19.4
2-5	1.36	3.12	10.3	19.6
2-6	1.40	3.15	10.2	19.4

2-7	1.42	3.03	10.5	19.5
3-1	1.42	3.23	9.97	20.2
3-2	1.42	3.22	9.90	20.1
3-3	1.39	3.22	10.1	19.8
3-4	1.44	3.12	10.3	19.9
3-5	1.42	3.11	10.0	19.9
3-6	1.45	3.21	10.5	20.2
3-7	1.43	3.34	9.96	20.4
4-1	1.40	3.14	10.3	20.3
4-2	1.41	3.10	10.0	20.0
4-3	1.40	3.02	10.2	20.0
4-4	1.43	3.16	9.98	19.9
4-5	1.38	2.90	10.7	20.2
4-6	1.37	3.01	10.4	20.0
4-7	1.49	3.00	10.6	20.2
5-1	1.40	3.27	9.97	20.4
5-2	1.41	3.31	10.2	19.3
5-3	1.36	3.16	10.1	20.0
5-4	1.43	3.13	10.2	19.6
5-5	1.48	3.01	10.7	20.9
5-6	1.37	3.17	10.5	19.4
5-7	1.49	2.84	10.3	20.0

表 2-8 汞正确度协作试验数据汇总表

协作样品编号	202058	202061	202057
参考值	5.63	7.48	13.1
单位	µg/L	µg/L	µg/L
实验室编号	测定值		
1-1	5.68	7.65	12.6
1-2	5.80	7.69	13.0
1-3	5.40	7.63	13.0
1-4	5.52	7.75	12.7



1-5	5.55	7.52	13.0
1-6	5.61	7.55	13.2
1-7	5.77	7.65	12.5
2-1	5.69	7.65	12.7
2-2	5.72	7.66	12.4
2-3	5.63	7.71	13.1
2-4	5.95	7.62	13.2
2-5	5.86	7.81	12.9
2-6	5.92	7.66	13.2
2-7	5.69	7.51	12.8
3-1	5.55	7.46	12.4
3-2	5.24	7.80	12.6
3-3	5.24	7.79	12.9
3-4	5.50	7.76	13.0
3-5	5.71	7.69	12.7
3-6	5.63	7.69	13.1
3-7	5.47	7.76	13.2
4-1	5.70	7.85	12.9
4-2	5.54	7.45	12.7
4-3	5.63	7.41	12.7
4-4	5.88	7.85	13.1
4-5	5.37	7.67	13.0
4-6	5.55	7.74	12.9
4-7	5.72	7.47	12.3
5-1	5.42	7.75	12.8
5-2	5.60	7.55	12.8
5-3	5.60	7.24	12.5
5-4	5.50	7.70	12.6
5-5	5.56	7.46	12.6
5-6	5.27	7.45	12.3
5-7	5.88	7.60	12.9

对同一水平不同实验室精密度数据，采用“平均数加減 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。

## 2.2.4 精密度数据梳理统计分析

### 2.2.4.1 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 2-9、表 2-10。

表 2-9 汞分析结果单元平均值

协作实验室编号	水平			
	1	2	3	4
	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
1	1.401	3.144	10.161	19.915
2	1.393	3.128	10.306	19.490
3	1.426	3.206	10.113	20.058
4	1.412	3.047	10.305	20.071
5	1.418	3.128	10.280	19.928

表 2-10 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/L	μg/L	μg/L	μg/L
1	0.009	0.071	0.141	0.205
2	0.019	0.114	0.167	0.098
3	0.019	0.079	0.225	0.204
4	0.039	0.090	0.276	0.142
5	0.051	0.160	0.236	0.572

### 2.2.4.2 分析方法的重复性限和再现性限

对 5 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 2-11。

表 2-11 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
$s_{rj}^2$	0.00099	0.01161	0.04603	0.08820
$s_{Lj}^2$	0.00004	0.00153	0.00148	0.04321
$s_{Rj}^2$	0.00099	0.01161	0.04603	0.08820
$m_j$	1.40980	3.13062	10.23291	19.89227
$s_{rj}$	0.03148	0.10773	0.21455	0.29698
$s_{Rj}$	0.03208	0.11461	0.21797	0.36250
$r_j$	0.08815	0.30165	0.60073	0.83155
$R_j$	0.08983	0.32092	0.61031	1.01499

其中：

$$\text{重复性方差: } s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

$$\text{实验室间方差: } s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j}$$

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

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

$$\text{再现性方差: } s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2$$

$$\text{总体平均值: } m_j = \bar{y}_i = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

## 2.2.5 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。

### 2.2.5.1 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 2-12~表 2-13。

表 2-12 汞分析结果单元平均值

协作实验室 编号	水平		
	1	2	3
	μg/L	μg/L	μg/L
1	5.619	7.634	12.861
2	5.780	7.661	12.906
3	5.476	7.704	12.839
4	5.626	7.633	12.803
5	5.548	7.535	12.625

表 2-13 汞分析结果单元内离散度

协作实验室 编号	水平		
	1	2	3
	μg/L	μg/L	μg/L
1	0.141	0.078	0.238
2	0.128	0.091	0.267
3	0.180	0.191	0.254
4	0.163	0.191	0.254
5	0.189	0.172	0.214

### 2.2.5.2 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 2-14。

表 2-14+

本方法测定汞正确度计算结果

统计参数	202058	202061	202057
单元测定次数( $n$ )	7	7	7
可接受结果的实验室数( $p$ )	5	5	5
测试结果总平均值( $\mu\text{g/L}$ )	5.610	7.633	12.81
标准物质认定值( $\mu\text{g/L}$ )	5.63	7.48	13.1
重复性标准差( $S_r$ )	0.16190	0.15303	0.24621
再现性标准差( $S_R$ )	0.18765	0.15474	0.25240
$\gamma = S_R / S_r$	1.159	1.011	1.025
$A$	0.527	0.352	0.376
$A * S_R$	0.099	0.055	0.095
测量方法的偏倚( $\delta$ )	-0.020	0.153	-0.293
$\delta - A * S_R$	-0.119	0.099	-0.388
$\delta + A * S_R$	0.079	0.208	-0.198
$RE\%$	0.36	2.05	2.24
$RE(\%)$ (HJ 168)	1.43	2.05	2.24

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

$S_r$ —重复性限,  $S_R$ —再现性限,  $\gamma = S_R / S_r$ ,  $\delta$ —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、技术经济论证

通过系统的方法试验研究、标准物质验证、加标回收试验和 5 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，对于水和废水汞的测定，通常采用冷原子吸收分光光度法，此类方法前处理步骤繁琐、分析周期较长，难以满足大量环境、农业、地质调查需求。催化热解-冷原子吸收光谱仪具有检测速度快、测定范围广、绿色环保、干扰小、记忆效应小、结果准确、稳定等特点。为了适应大批量水质样品分析，将催化热解-冷原子吸收光谱仪引入水和废水中汞的测定。本方法极大缩短了分析流程、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、与国内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
HJ 597-2011	地表水、地下水、工业废水和生活污水	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	冷原子吸收分光光度法	高锰酸钾-过硫酸钾消解法、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。微波消解法，当取样量为 25 ml 时，检出限为 0.06 μg/L，测定下限为 0.24 μg/L。
GB7469-87	生活污水、工业废水和受汞污染的地面水	高锰酸钾-过硫酸钾消解法	双硫脲分光光度法	当取样量为 250 ml 时，检出限为 2 μg/L，测定下限为 40 μg/L。

HJ/T341-2007	地表水、地下水及氯离子含量较低的水样	浓硫酸-高锰酸钾消解法	冷原子荧光法	检出限为 0.0015 μg/L，测定下限为 0.0060 μg/L，测定上限为 1.0 μg/L。
HJ 694-2014	地表水、地下水、工业废水和生活污水	盐酸-硝酸消解法	原子荧光法	检出限为 0.04 μg/L，测定下限为 0.16μg/L
本方法	地表水、地下水、工业废水和生活污水	/	催化热解-冷原子吸收法	检出限为 0.10 μg/L，测定下限为 0.40 μg/L，测定上限为 400 μg/L

以上汞的分析标准中，《水质 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫脲分光光度法》（GB 7469-87）的灵敏度很低，操作步骤比较复杂，而且在测定过程中还存在许多干扰因子，只适用于生活污水、工业废水和受污染的地面水。该标准的检出限高，最低检出浓度为 2 μg/L（当取样量为 250 mL 时），只能满足《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的要求；《水质 汞的测定 冷原子荧光法》（HJ/ T 341-2007）具有灵敏度高、检出限低、线性测量范围宽、准确度和精密度高等优点。但由于原子荧光测量法检出限较低，因此，如果仪器、实验用水、容器、实验环境被汞污染了就会出现空白值偏高，检定值不准确，测量数据结果重现性差的现象，所以对于实验操作的条件要求较高。此外，该方法采用氯化亚锡做还原剂，会带来锡污染；《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）具有谱线简单、干扰少、灵敏度高、检出限低、仪器简单价廉等优点。但是，由于原子荧光法灵敏度高，因此对实验室环境、试剂纯度要求很高。同时环境监测人员的经验和技术水平也直接影响数据的质量。

此外，这种方法具有极大的局限性，仅对砷、锑、铋、汞、硒、碲、锗等元素较为敏感，同时存在荧光淬灭效应、散射光的干扰等问题，并且此方法用于复杂基体的样品监测比较困难；《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 597-2011）则突出于操作简单、重现性好、灵敏度高、检出限低、准确性高和干扰因素少等优点，是目前应用较为广泛的测量汞的分析方法之一。但是，该标准和其他几种标准都需要复杂的消解前处理过程。

本方法优势如下：

(1) 结果准确、稳定，干扰与原子吸收光谱法（AAS）一样少，稳定性堪比 X 射线荧光光谱分析（XRF）。

(2) 分析速度快，直接进样，避免了繁琐的制备过程。

(3) 绿色环保，无需任何化学试剂和消解设备及配套设施。

(4) 记忆效应小且汞灯稳定，电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测试汞记忆效应较大，原子荧光光谱仪（AFS）的汞空心阴极灯漂移问题严重。

**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；**

我国对汞有污染排放标准和环境质量标准。执行标准须依靠测定浓度，制定标准也离开不了对污染物测定方法标准。因此分析方法标准制定是环保工作的需要。



在我国现行的环境质量和排放标准中，涉及水质中总汞指标的主要有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）。总汞作为地表水、地下水和饮用水的水质评价的基本项目之一。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中 I 类地表水的总汞限值为  $<0.00005$  mg/L；《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）中 I 类地下水的总汞限值为  $<0.00005$  mg/L；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）中规定饮用水中的总汞含量限值为 0.001 mg/L。同时，总汞作为《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的第一类污染物，其最高允许排放浓度为 0.05 mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中规定总汞为第一类污染物，其最高允许排放浓度（日均值）为 0.001 mg/L。

## **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/T1.1-2020 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则。