

ICS

CCS

T/HNNMIA

Z18

团体标准

T/HNNMIA. xx—xxxx

品质中药材 汞的测定  
催化热解-冷原子吸收光谱法

Quality Chinese Medicinal Materials of  
mercury—Cold atomic absorption spectroscopy

2024 - xx - xx 发布

2025 - xx - xx 实施

河南省有色金属行业协会

发布

## 目 次

前 言 .....	II
1 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 仪器设备 .....	2
6 样品 .....	2
7 试验步骤 .....	3
8 试验数据处理 .....	3
9 精密度 .....	4
10 正确度 .....	4
11 废物处理 .....	4
12 注意事项 .....	4
13 试验报告 .....	4
附 录 A （资料性） 仪器参考工作条件 .....	5
附 录 B （资料性） 实验室间协作试验数据统计结果 .....	6
参 考 文 献 .....	7

## 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。

本文件由河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室提出。

本文件由河南省有色金属行业协会归口。

本标准起草单位：河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室。

# 品质中药材 汞的测定 催化热解-冷原子吸收光谱法

警告：汞和重铬酸钾为剧毒物质，硝酸具有较强的挥发性和腐蚀性，配置固定液和标准溶液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手、皮肤和衣物。。

## 1 范围

本标准规定了测定品质中药材中总汞的催化热解-冷原子吸收方法。

本标准适用于中药材中汞的测定。

当取样量为 0.1 g 时，本标准检出限为 0.0282  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 0.1127  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 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 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 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试样方法

NY/T 398 农、畜、水产品污染监测技术规范

## 3 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，单质汞进入齐化管生成金汞齐，金汞齐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谱仪，汞蒸气对波长 253.7 nm 特种谱线产生吸收，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 重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )，优级纯。

- 4.2 氯化汞 ( $\text{HgCl}_2$ )，优级纯，临用时放干燥器中充分干燥。
- 4.3 变色硅胶： $\Phi 30\sim 40\ \mu\text{m}$ ，干燥用。
- 4.4 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )： $\rho=1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。
- 4.5 硝酸溶液 (1+99)。
- 4.6 汞标准固定液 (0.5 g/L)：称取 0.5 g 重铬酸钾 (4.1) 溶于 950 mL 蒸馏水中，再加入 50 mL 硝酸 (4.4)。
- 4.7 汞标准贮备液 (100 mg/L)：称取 0.1354 g 于硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞 (4.2)，用少量汞标准固定液 (4.6) 溶解后移入 1000 mL 容量瓶中，用汞标准固定液 (4.6) 稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中，4℃ 下可存放 2 年。亦可购买市售有证标准物质。
- 4.8 汞标准使用液 (10 mg/L)：称取汞标准贮备液 (4.5) 10.0 mL，置于 100 mL 容量瓶中，用固定液 (4.6) 定容至标线，混匀。
- 4.9 载气：高纯氧气 ( $\text{O}_2$ )，纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器设备

5.1 测汞仪：配备样品舟，齐化管，燃烧催化、解吸炉，冷原子吸收光谱仪及仪器工作站。参考工作流程图，见图 1。

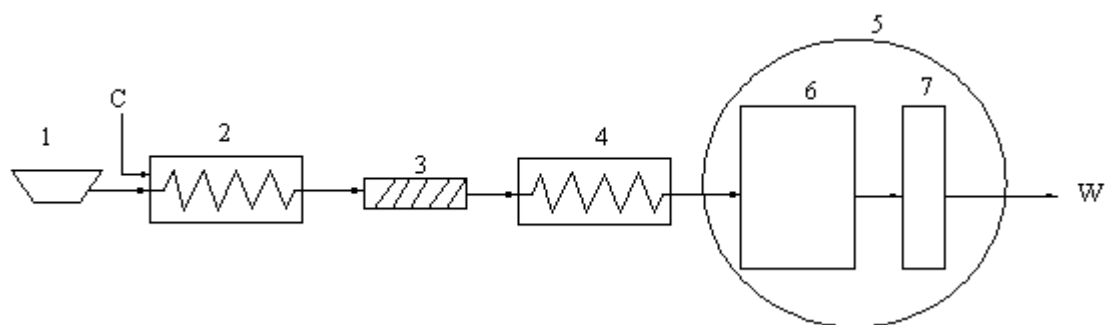


图 1 参考工作流程图

1—样品舟； 2—燃烧催化炉； 3—齐化管； 4—解吸炉； 5—原子吸收光谱仪； 6—低浓度检测池； 7—高浓度检测池； C—载气； W—废气。

- 5.2 分析天平：感量为 0.0001 g。
- 5.3 水平振荡器：频率为 100 r/min~200 r/min。
- 5.4 样品粉碎设备。
- 5.5 筛网：筛孔直径 0.38 mm。
- 5.6 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集

按照 NY/T 398 执行，在采样、运输等过程中，应防止样品污染。

## 6.2 样品制备

样品晾干过程中应防止引入污染，按照 NY/T 398 将采集的品质中药材样品于实验室风干、破碎、过筛（0.38mm），备用。

## 7 试验步骤

### 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。

仪器参考条件：参照仪器使用说明，选择最佳条件，如附录 A 所示。

### 7.2 校准

#### 7.2.1 校准系列配制

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 校准曲线建立

分别移取 100 μL 校准系列溶液（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校准曲线。

注：根据实际样品浓度选择建立不同浓度的校准曲线。

### 7.3 样品测定

称取 0.05~0.500 g 样品（6.2）于样品舟中，按与绘制校准曲线相同的仪器条件（7.1）进行样品的测定。取样量可根据样品浓度适当调整。

### 7.4 空白试验

样品舟不加任何物品，按照与样品测定相同的测定步骤（7.3）进行空白试验。

## 8 试验数据处理

### 8.1 结果计算

测量得出样品的吸光度，由仪器工作站依据校准曲线自动计算，得出样品中汞的含量。

品质中药材中元素含量按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：ρ—样品中汞的含量，μg/kg;

$m_1$ —称取样品中汞元素的质量，ng;

$m_0$ —样品舟中汞的质量，ng;

$m$ —称取样品质量，g。

## 8.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

## 9 精密度

五家实验室对 4 个实际水质样品进行了 7 次重复，按照 GB/T 6379.2 规定的方法，确定的重复性限为 1.52~14.2，再现性限为 4.20~14.9，方法精密度数据统计结果具体见附录 B 相关部分。

## 10 正确度

五家实验室对汞含量分别为  $3.2 \pm 0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.0 \pm 1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $14.6 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $150 \pm 20 \mu\text{g}/\text{kg}$  的 4 个有证标准物质 GSB-25、GSB-13、GSB-26、GSB-11 进行了 7 次重复测定，按照 GB/T 6379.4 和 HJ 168 规定的方法，测定方法的偏倚为 -0.180~0.371，方法正确度的数据统计见附录 B。

## 11 废物处理

11.1 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，定期更换，废液按 11.2 处理。

11.2 实验中产生的废液应集中收集，并进行明显标识，如“有毒废液（汞）”，委托有资质的单位进行处置。

## 12 注意事项

12.1 进行标准溶液配制时使用的浓硝酸具有较强的挥发性，应在通风橱内进行操作。

12.2 应避免在汞污染的环境中操作。

12.3 分析高浓度样品之后，汞会在系统中产生残留，用（1+99）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。

## 13 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本部分编号、名称及所使用的方法；
- b) 关于识别样品、实验室、分析日期、报告日期等所有的必要的信息；
- c) 以适当的形式表达试验结果；
- d) 试验过程中出现的异常现象；
- e) 试验、审核等相关责任人的签名。

附录 A  
(资料性)  
仪器参考工作条件

催化热解冷原子吸收分光光谱仪参考工作条件见表 A.1。

表A.1 催化热解冷原子吸收分光光谱仪参考工作条件

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



附 录 B  
(资料性)  
实验室间协作试验数据统计结果

根据 GB/T 6379.2 和 GB/T 6379.4 规定的方法,通过实验室间协作试验,确定测量方法的重复性限与再现性限及测量的方法偏倚,数据统计结果见表 B.1。

表B. 1 重现性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
$m_j$	54.240	5.889	9.669	8.273
$s_{rj}^2$	27.659143	0.469747	1.8363	0.3009
$s_{dj}^2$	3.996714	0.07575	0.046	0.0517
$n_j$ 均值	7	7	7	7
$s_{Lj}^2$	-3.3803469	-0.056286	-0.2558	-0.03561
$s_{Rj}^2$	24.278796	0.41346	1.5805	0.2653
$r_j$	14.7257	1.9191	3.794	1.536
$R_j$	13.7966	1.8004	3.520	1.442

表 B. 2 本方法测定结果正确度情况

统计量	标物 1	标物 2	标物 3	标物 4
重复测定次数 $n$	7	7	7	7
实验室数 $p$	5	5	5	5
测试结果均值 ( $\mu$ g/kg)	3.381	4.075	14.420	150.371
标准物质认定值 ( $\mu$ g/kg)	3.2	4	14.6	150
重复性标准差 $S_r$	0.3436	0.2022	0.190	5.218
再现性标准差 $S_R$	0.3534	0.2281	0.183	4.994
校正因子 $\gamma$	1.03	1.13	0.96	0.96
$A$	0.382	0.501	0.240	0.222
$A*S_R$	0.13497	0.1142	0.044	1.1080
测量方法的偏倚 $\delta$	0.1811	0.0754	-0.180	0.371
$\delta - A*S_R$	0.0462	-0.039	-0.224	-0.737
$\delta + A*S_R$	0.3161	0.1896	-0.1361	1.4795
$ RE $ (%)	5.7	1.9	1.23	0.2

### 参 考 文 献

- [1] 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
  - [2] GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法
  - [3] GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
  - [4] GB/T 6682 分析实验室用水规格和试样方法
  - [5] NY/T 398 农、畜、水产品污染监测技术规范
-