

附件 15

《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光
光度法》（征求意见稿）

编制说明

《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》编制组

二〇一五年一月

项目名称：《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》

项目统一编号：1207.39

承担单位：北京市环境保护监测中心

编制组主要成员：邹本东、陈维、陆皓昀、杨柳、马琳

标准所技术管理承办人：戴天有

标准处项目负责人：于勇、雷晶、吴文晖

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 汞的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	6
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	9
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制（修）订的基本原则.....	9
4.2 标准制修订的适用范围和主要技术内容.....	10
4.3 标准制修订的技术路线.....	10
5 方法研究报告.....	13
5.1 方法研究的目标.....	13
5.2 方法原理.....	13
5.3 干扰和消除.....	14
5.4 试剂和材料.....	14
5.5 仪器和设备.....	16
5.6 样品.....	18
5.7 分析步骤.....	21
5.8 结果计算与表示.....	30
6 质量保证和质量控制.....	31
7 注意事项.....	32
8 方法验证.....	32
8.1 方法验证方案.....	32
8.2 方法验证过程.....	37
9 与开题报告的差异说明.....	37
10 参考文献.....	38
附件一 方法验证报告.....	41

《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》

标准编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010年5月12日环保部发布了《关于开展2010年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2010]486号），下达了编制《空气和废气 汞及其化合物的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（修订暂行方法）》的项目计划，项目统一编号为1207.39，任务承担单位为北京市环境保护监测中心。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组，查询国内外相关标准和文献资料，完成开题报告的编写

北京市环境保护监测中心接到此项标准制订任务后，成立了标准编制组，专门承担此项标准的制修订工作，小组成员包括有多年从事光谱分析研究经验的人员和目前从事该项目分析的人员，并召开了标准制修订工作启动会。标准编制组查阅了国内外相关标准和文献资料，深入研究了国内外相关分析方法进展和相关质量标准与排放标准情况，结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线和实验方案。开展实验测试工作，确定了标准方法的各项特征参数。形成了方法标准草案，同时编写了开题论证报告。

（2）组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2010年10月在北京组织专家论证，确定了标准制定的技术路线。在开题论证过程中发现《空气和废气 汞及其化合物的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（修订暂行方法）》的项目计划其预设的技术内容较为落后已不能满足当前环境分析工作的需要，特别是对空气中痕量汞的测定，由于巯基棉制备过程繁琐且制备水平不统一，富集后洗脱耗用试剂量大造成方法空白值较高影响痕量汞的测定结果，因此根据监测工作的需要，与会专家同意将标准名称改名为《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》，并重新明确和修订了标准制定的原则、主要内容、技术路线和具体的实验方案。

最后，论证委员会通过了该标准的开题论证报告，提出的具体修改意见和建议如下：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；细化质量

保证和质量控制措施；方法验证用有证标准物质模拟富集解析、吸收和测定过程。

（3）建立标准方法进行实验分析

2010年11月至2011年6月，编制组在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料以及专家论证意见的基础上，依据实验方案，对方法主要研究内容包括精密度、准确度及检出限等技术参数、样品采集、实验条件等方面做了细致的研究和探讨，并按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的相关要求修改完善标准方法的有关内容。

（4）组织方法验证

2011年6月~2013年7月，组织5家有资质和具有相关项目分析经验的单位，对标准的检出限、测定上限、测定下限、准确度和精密度等方面进行方法验证。2013年7月汇总相关验证数据后，对数据的合理性进行检验。将通过检验的验证数据进行汇总，编写完成了《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》方法验证报告。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明

在完成上述各项工作的基础上形成了《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》方法标准征求意见稿及编制说明，并于2013年7月提交给环境保护部科技标准司和环境保护部环境标准研究所。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 汞的环境危害

（1）汞的基本理化性质

汞，俗称水银，分子量 200.59，为一种银白色液体金属，是在正常大气压力的常温下唯一以液态存在的金属。熔点-38.87℃，沸点 356.6℃，密度 13.59 克/立方厘米。内聚力很强，在空气中稳定，汞蒸气有剧毒。金属汞不溶于水、盐酸、稀硫酸及有机溶剂，溶于浓硝酸，易溶于王水及浓硫酸，可溶于类似脂类的物质。汞具有易蒸发的特性，尤其当其洒落在地面，形成无数小汞珠，蒸发面积增大，蒸发速度更快，造成空气污染。

（2）汞的环境危害

汞为一种普遍存在的有毒物质。人在空气中汞浓度为 1~30mg/m³时，数小时即可引起急性中毒，有头痛、头昏、乏力、失眠、多梦、发热等神经系统及全身症状。慢性中毒一般表现为神经衰弱症候群以及多梦、记忆力减退、情绪不稳、失眠等。

汞污染具有毒性、高挥发性、高扩散性、长距离传输性、生物富集性等特点，已成为全球广泛关注的环境污染物之一。汞能以蒸汽形式存在于环境空气中，且随温度的升高，其蒸发速度加快；

汞从污染源进入大气后，会在释放源周围停留很长的时间，并且在空气的传播作用下无组织地向四周扩散，有时甚至在几周内分散到世界各地；环境中的汞是一种持久性的污染物，无法降解或转化，在一定条件下还能够转化为毒性更强的甲基汞，能够进入陆地环境、水环境及陆生动植物、水生动植物的食物链，造成严重的生态后果。

大气中的汞从物理状态上划分通常分为气态和颗粒态，以气态形式存在的称为气态汞，以颗粒态存在的称为颗粒汞，一般以气态为主；从化学状态上讲一般分为原子态(Hg^0)、水溶性无机汞化合物(主要是 Hg^{2+})和有机化合态汞，一般以原子态汞为主。大气中汞污染主要来源于人为活动和天然排放。自然源释放汞主要包括火山活动、矿藏释放等，另外土壤、水体、植物表面的自然释放及森林火灾也是空气中汞的一个重要来源。人为源释放汞多见于汞矿开采和冶炼，仪表制造(如温度计，压力计等)，电气器材制造与修理(如电流开关、整流器、荧光灯等)，冶金工业、氯碱工业、有机合成、防腐涂料、电池、塑料、染料等工业生产过程中，另外，燃煤排放、垃圾焚烧也是环境中汞污染的重要途径。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 汞的环境质量与排放标准见表 1。

表 1 汞的环境质量与排放标准一览表

标准号	标准名称	排放限值 (mg/m^3)		浓度限值 (mg/m^3)	
		现有企业大气污染物排放浓度限值	新建企业大气污染物排放浓度限值	现有企业边界大气污染物浓度限值	新建企业边界大气污染物浓度限值
GB16297-1996	《大气污染物综合排放标准》	0.015	0.012	0.0015	0.0012
GB25467-2010	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》	0.012	0.012	0.0012	0.0012
GB25466-2010	《铅、锌工业污染物排放标准》	1.0	0.05	0.0003	0.0003
TJ36-79	《工业企业设计卫生标准》			居住区大气：0.0003 (日均值) 车间空气：0.01	
GB13223-2011	《火电厂大气污染物排放标准》	燃煤锅炉：0.03			
GWKB3-2000	《生活垃圾焚烧污染控制标准》	0.2			

2.2.2 汞的监测分析方法见表 2。

表 2 汞的监测分析方法

方法名称	测定方法	适用范围	检出限	测定下限
《空气和废气监测分析方法》(第四版)金汞齐富集-冷原子吸收分	金膜富集-冷原子吸收分光光度	环境空气	当采样体积为 60L 时， $1 \times 10^{-5} mg/m^3$	当采样体积为 60L 时， $4 \times 10^{-5} mg/m^3$

光光度法				
GB/T 8914-1988 居住区大气中汞卫生标准检验方法 金汞齐富集-冷原子吸收分光光度法	金膜富集-冷原子吸收分光光度	居住区大气	当采样体积为 60L 时, $1 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$	当采样体积为 60L 时, $4 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$
HJ 542-2009 环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法 (暂行)	巯基棉富集-冷原子荧光法测定	环境空气	当采样体积为 15 L 时, $6.6 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$	当采样体积为 15L 时, $2.6 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$
EJ 194.1-1982 环境样品 大气中微量总汞的分析方法(中华人民共和国核工业部)	酸性高锰酸钾溶液吸收-冷原子吸收法测定	环境汞污染区和居民区大气	0.0012 mg/m^3	0.005 mg/m^3
GB/T 16012-1995 车间空气中汞的冷原子吸收光谱测定方法	酸性高锰酸钾溶液吸收-冷原子吸收法测定	场所空气	当采样体积为 5 L 时, 0.001 mg/m^3	当采样体积为 5L 时, 0.004 mg/m^3
WS-T 128-1999 作业场所空气中汞的还原气化-原子吸收光谱测定方法(中华人民共和国卫生部)	酸性高锰酸钾溶液吸收-冷原子吸收法测定	作业场所空气	当采样体积为 10L 时, 0.0003 mg/m^3	当采样体积为 10L 时, 0.0012 mg/m^3
GB/T 16013-1995 车间空气中汞的双硫脲分光光度测定方法	酸性高锰酸钾溶液吸收-双硫脲分光光度法测定	车间空气	采样体积为 10L 时, 0.05 mg/m^3	采样体积为 10L 时, 0.2 mg/m^3
GBZ/T160.14-2004 工作场所空气中汞及其化合物的测定方法(中华人民共和国卫生部)一、冷原子吸收光谱法	酸性高锰酸钾溶液吸收-冷原子吸收法测定	工作场所空气	采样体积为 7.5L 时, 0.0013 mg/m^3	采样体积为 7.5L 时, 0.0052 mg/m^3
GBZ/T160.14-2004 第二法 原子荧光光谱法	酸性高锰酸钾溶液吸收-原子荧光光谱法测定	工作场所空气	采样体积为 7.5L 时, 0.0013 mg/m^3	采样体积为 7.5L 时, 0.0052 mg/m^3
GBZ/T160.14-2004 第三法、双硫脲分光光度法	酸性高锰酸钾溶液吸收-双硫脲分光光度法测定	工作场所空气	当采样体积为 10L 时, 0.03 mg/m^3	当采样体积为 10L 时, 0.12 mg/m^3
HJ 543—2009 固定污染源废气汞的测定 冷原子吸收分光光度法 (暂行)	酸性高锰酸钾溶液吸收-冷原子吸收法测定	固定污染源废气	当采样体积为 10L 时, 0.0025 mg/m^3	当采样体积为 10L 时, 0.01 mg/m^3

2.2.3 样品采集方法比较

由于汞的存在量甚微,且吸附性较强,因此采集气态中汞时需要吸附剂。采集气态中汞的方法主要有液体和固体两大类。液体收集法基于化学吸附的原理,常用液体吸附剂有酸性高锰酸钾、碘-碘化物、硫化物及二氧化锰等,将样品中各种形态汞转化为离子态汞,测定时再加入还原剂还原为

单质态原子的方法，废气或工作场所空气中汞的采集常用此种采集方式，但由于液体吸附剂受稀释效应的影响和采样流量易受溶液中颗粒物的影响，采样一段时间后可能会引起溶液中或是采样头处局部堵塞使气流阻力上升，因此此方法的流量很难稳定下来，因此该方法不太适用于痕量汞及有机汞的采集。固体收集法基于物理吸附的原理，常采用汞齐即利用金、银等贵金属(如金丝、银丝、金粒、金膜、银粉与铜丝等)， 巯基棉等捕集。固体吸附剂对痕量汞收集效果好，操作方便、流量稳定且易控制，捕集管的捕集效率也较高，且不易被穿透，但对大量汞收集易出现屏蔽效应及钝化现象，测定时，在高温下汞齐分解，汞又以原子汞蒸汽形式与固体吸附剂发生分离。

颗粒态汞的采样方法包括使用滤膜、石英棉、多级冲积板等方式，滤膜法则是目前应用最为广泛的大气颗粒态汞采集方法，它是将空气通过滤膜物质而将颗粒物与气相分开，这些滤膜由于具有较大的截面积(47 mm或以上)，因而采样流速也远高于石英棉(一般可达30L / min或更高)。常用的滤膜包括玻璃 / 石英纤维滤膜、聚丙烯滤膜、醋酸纤维滤膜、特氟隆滤膜等，而特氟隆滤膜以及纤维滤膜性能优越，杂质最少。滤膜使用前一般采用酸洗或高温处理进行净化。

2.2.4 各分析方法间的比较分析

测定汞的方法很多，目前使用最广泛的有三种：双硫脲比色法、冷原子吸收法和原子荧光光谱法。

双硫脲比色法在汞的比色分析中应用最广，是经典测汞的分光光度法，适用于各类环境样品的测定。将pH 0~13的水溶液与含双硫脲(HDz)的氯仿、四氯化碳或苯溶液一起振摇时，汞几乎完全反应生成络盐而转入溶剂相中。这种络盐一般说来是一级化合物，若以 Hg^{2+} 则为 $Hg(HDz)_2$ ， Hg^+ 则为 $Hg(HDz)$ 。 $Hg(HDz)_2$ 的氯仿、四氯化碳或苯溶液呈橙黄色，而 $Hg(HDz)$ 溶液则呈黄色。 $Hg(HDz)_2$ 的最大吸收波长为490 nm。方法的选择性受萃取和分光光度条件的影响，检测限为0.5 μg 。比色法的缺点是灵敏度和选择性较差，低于冷原子吸收法和原子荧光法。双硫脲光度法试验条件要求苛刻，操作时需要掩蔽干扰离子和严格掌握反应条件，而且需要氯仿等有机溶剂萃取，应用十分不便。

冷原子吸收法是分析和测定空气样品中微量、痕量汞中应用最广泛的一种方法。方法干扰因素少，但灵敏度尚达不到大气监测的要求，需要进行富集，适用于液体或固体吸附剂采集的汞样品的分析。采用液体吸附剂采样时，空气中气态汞及其化合物被吸收液吸收，汞氧化成汞离子；汞离子再被氯化亚锡(或硼氢化钠)还原成原子态汞后，在253.7nm波长下，冷原子吸收分光光度计测定汞含量，检出限为0.0013 mg/m³。采用固体吸附剂采样时，用银丝、金丝或金膜微粒富集管在常温下可富集空气中的微量汞，生成金汞齐。采样后加热至500℃以上，将金汞齐中的汞定量地释放出来，被载气带入测汞仪内，利用汞蒸气对波长253.7nm紫外光的吸收作用，用冷原子吸收分光光度法测定。

金膜富集-冷原子吸收分光光度法，方法灵敏，操作简便，不用前处理。此法已作为测定居住区大气中汞的卫生检验标准方法(GB8914—88)，方法检出限为0.6ng汞（1%吸收），当采样体积为60L是，最低检出浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ 。

原子荧光光谱法作为一种独特的痕量分析技术，它利用待测元素在某些条件能形成挥发性元素或化合物的特点，将待测物以气态形式从样品溶液中分离，引入原子荧光光谱仪中进行元素含量分析。然而原子荧光光谱法在测定空气中低含量汞时不能直接用吸收液吸收，需要用巯基棉富集富集，在微酸介质中，用巯基棉富集空气中的汞及其化合物，采样后，用4.0mg/L盐酸—氯化钠饱和溶液解吸总汞，经氯化亚锡还原为金属汞，再用冷原子荧光测汞仪测定总汞含量。方法检出限为0.1ng汞，当采样体积为15L是，最低检出浓度为 $6.6 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$ ，可分别测定无机汞及有机汞，方法灵敏度高，但操作复杂，对试剂纯度要求严格，冷原子荧光光谱仪在环保监测领域应用也还不够普及。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

现行环境空气中汞的测定国家标准方法使用的是巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（暂行）(HJ 542—2009)，虽然该方法中冷原子荧光分光光度计测汞的灵敏度很高，但由于专门的冷原子荧光光谱仪在本行业的普及率较低，使该法的应用推广有较大的局限性。另外，该方法样品采集方式是巯基棉富集，在采集和测定环境空气中的微量汞的时候还存在以下几个问题：

（1）巯基棉制备水平不一，保存时间短，操作复杂，巯基棉的制备需要多种试剂，必须提纯后才能使用，并且也没有商品化的巯基棉采样管，因此使得不同实验室各自制备的巯基棉采样管的质量、采样效率、空白值等非常不一致，这样，就很难保证采样的质量和测试的准确。

（2）采集回来的巯基棉样品需要进行洗脱前处理，需要加入 4.0 mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液洗脱汞及其化合物，试剂用量大，因此方法空白受试剂纯度影响较大，而准确测定空气中的微量汞需要有较低的空白值为前提，否则会直接影响测试的准确。空白值是影响该法应用的主要因素。

（3）该方法在注意事项中提到利用在巯基棉采样管前加一有机纤维素微孔滤膜可以捕集颗粒态汞，但因采样流量较小，颗粒物的采样量也会很小，因此会间接影响颗粒物中痕量汞的检出。

《空气和废气监测分析方法》第四版中的金膜富集-冷原子吸收测定环境空气中汞的方法更加成熟，目前已有商品化金膜汞富集采样管，因此采样质量能够得到很好的保证；富集管采样后无需前处理即可直接测定，空白值受试剂影响小，能较好的实现空气中痕量汞的测定；测定仪器冷原子吸收测汞仪测汞具有操作简便、灵敏度高的优势；另外，使用单独采样系统加大采样流量采集颗粒态汞，消解氧化后的溶液利用氯化亚锡还原后用金膜富集管捕集后测定也可实现对颗粒态汞的检测。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

(1) ISO 20552-2007 Workplace air - Determination of mercury vapour - Method using gold-amalgam collection and analysis by atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry, 是一种通过金-汞齐收集原子吸收光谱法或原子荧光光谱法分析测定工作场所气氛中汞蒸汽的方法, 该方法适用于短时间内 (例如 15 分钟, 采样流量 100-1000mL/min) 汞的测量。对于长时间汞的测量, 如 8 小时, 适用于采样流量为 100mL/min 时, 取样的汞蒸气浓度预计低于 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的工作场所。如果预期的汞蒸气浓度高于 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$, 就必须使用在 ISO 17733-2004 规定的程序。

(2) ISO 17733-2004 Workplace air - Determination of mercury and inorganic mercury compounds - Method by cold vapour atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry, 是一种利用低温蒸气原子吸收分光光度测定法或原子荧光分光光度测定车间空气中汞和无机汞化合物的方法, 工作场所空气中无机汞蒸气的收集使用装有固体吸附剂的吸附管。如果存在颗粒无机汞化合物, 还需使用石英纤维滤膜。酸溶解样品后, 用冷原子吸收光谱法 (CVAAS) 和冷原子荧光光谱法 (CVAFS) 测定。

(3) JIS K0222-1981 Methods for determination of mercury in stack gas, 是一种用 (1+15) 硫酸与 0.3% 高锰酸钾等体积混合吸收液吸收排气中的汞, 用冷原子吸收法进行测定的方法。

(4) EPA Method 7473 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, Amalgamation, And atomic absorption spectrometry, 是一种热分解、融合和原子吸收光谱法测定固液态汞含量的方法, 方法着重于测定土壤、沉淀物、底部沉积物、淤泥状材料和液体废物以及地下水中的汞含量, 它使用热分解、接触反应转换、融合和原子吸收光谱测量的一体化的测试顺序。这种方法适合实验室和野外测量分析, 它为费力的经典湿化学分析方法和冷原子吸收方法提供了一种替换方法。样品中的汞含量在 0.05 ng 到 600 ng 这么宽泛的范围都能很容易地被测定。

(5) EPA 600/4-79-058 Test Methods to determine the mercury Emissions from sludge incineration plants, 是一种污泥焚化排放颗粒态和气态汞的测定方法。方法适用于污泥焚化及按管理规定的其它污染源排放颗粒态和气态汞的测定, 排放颗粒和气态汞用等速法采样, 并收集在酸性高锰酸钾溶中。收集到的 Hg(离子型)被还原为元素汞, 然后吹到光吸收池中, 并用原子吸收分光光度法测定。

(6) ASTM D6784 - 02(2008) Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method), 是测试燃煤固定源中元素态、氧化态、粒子态及全态汞的标准方法 (安大略法)。安大略法用采样系统从烟气流中等速取样, 取样时温度维持在 120°C 。取样系统主要由石英取样管及加热装置、过滤器 (石英

纤维滤纸和滤纸固定部分)、一组放在冰浴中的吸收瓶、流量计、真空计和抽气泵等组成。颗粒态汞由石英纤维滤纸捕获,氧化态汞由3个盛有1mol/L KCl溶液的吸收瓶收集,零价汞由1个装有5% HNO₃-10% H₂O₂和3个装有4% KMnO₄-10% H₂SO₄溶液的吸收瓶收集。取样结束后,进行样品恢复,并对颗粒物样品和各吸收液样品进行消解;最后用CVAFs或CVAAs分析测定样品中的痕量汞。安大略法 Hydro方法被认为是测量汞形态分布最有效的方法,美国EPA在大约70个燃煤电厂使用该方法进行了汞的测量。但是,由于该法需要至少7个串联的玻璃瓶,其采样装置庞大复杂,采样条件苛刻,不易携带,且需要较大的采样空间;取得的样品需经过长时间的繁琐的预处理后才能进行仪器测定。现场使用有一定的难度。

(7) EPA Method 101A Determination Of Particulate And Gaseous Mercury Emissions From Sewage Sludge Incinerators 是测定焚烧炉排放的颗粒态和气态汞的方法。采用等速取样方式使烟气通过加热的石英纤维滤膜和装有4%KMnO₄-10%H₂SO₄的冷冻吸收瓶。烟气中颗粒形态的汞被吸附在滤膜上,气相汞则通过滤膜进入吸收液中(捕捉 Hg⁰和 Hg²⁺)。吸收液样品中的汞含量用冷原子吸收光谱(CVAAs)分析测定。

(8) EPA Method 30B Determination Of Total Vapor Phase Mercury Emissions From Coal-Fired Combustion Sources Using Carbon Sorbent Traps 是美国SKC公司开发的监测燃煤电厂烟气中气态总汞的方法,它使用经过卤素处理的活性炭作为吸附剂来吸收烟气中的汞,而后直接采用固体汞样分析仪测定。在30B方法中使用了预先加入汞标液的吸附材料进行质量保证和质量控制,该法很适合现场采样。

(9) EPA IO-5 Sampling and analysis for atmospheric mercury : Sampling and analysis for vapor and vapor and particle phase mercury in ambient air utilizing cold vapor atomic fluorescence spectrometry 是一种利用冷原子荧光光谱测定气态和颗粒中汞的方法并详细介绍了汞的采样和分析方法。空气中气态及粒状汞的采集是利用涂覆金的玻璃珠(gold-coated glass beads)吸附管及玻璃纤维滤纸。由于气态汞的汞齐化需要低采样流量以利空气中的汞吸附于金表面上,而粒状汞则需大采样流量以采集足量的粒状物,所以气态及粒状汞是以独立的系统分别采样,二个采样系统需精确的测定流率以得到准确的空气中汞浓度。使用双金汞齐-冷蒸气原子荧光光谱仪(cold vapor atomic fluorescence spectrometry, CVAFS)分别检测空气中气态及粒状汞,气态汞以CVAFS直接测定吸附管采集的气态汞总量,检测粒状汞需先用酸萃取玻璃纤维滤纸,再以氯化亚锡还原为汞原子,以惰性气体(N₂)吹萃取液释放出汞原子并以涂覆金的玻璃珠吸附管收集,接着用双金汞齐CVAFS测定收集在吸附管中汞的总量。方法适用于空气中气态及粒状汞的采样及分析,使用本方法采样24小时可得到的气态汞检测极限为45 pg/m³,粒状汞为30 pg/m³。

3.2 国内相关分析方法研究

双硫腙比色法：早期测定环境空气中微量汞，采用低浓度双硫腙四氯化碳或苯等有机试剂萃取分离的光度法。现多采用具有双硫腙类似结构的偶氮类染料和非偶氮试剂，在有(或无)表面活性剂存在下显色测定。为了提高显色反应的选择性，也可用DDTC或其衍生物的铜盐测定。使用表面活性剂，可使一般显色法的灵敏度提高一个数量级，利用催化动力学法还可测定亚ppm级的汞，结合流动注射技术，可提高分光光度法的测定速度。

冷原子吸收法：刘建平等人建立了一种利用汞富集解析器富集大气中微量汞的分析方法，解析后用冷原子吸收法进行测定，方法中研究了汞富集解析时间、载气流量及与冷原子吸收分光光度计联用的工作条件。测得的样品回收率在96.7%-105%之间，相对标准偏差为1.7%。冯新斌等人用金丝捕汞管从空气环境中采集汞，再用2次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定空气中的微量气态总汞，结果最低检出限为0.05 ng；另外，汞个体监测方法科研协作组采用扩散法采样-测汞仪法对汞进行测量，它主要是利用空气中汞蒸气通过分子扩散作用，被吸附在个体剂量器中的吸附子金膜上形成金汞齐，然后加热1500℃以上解吸，释放所吸附的汞，利用汞蒸气对波长253.7nm紫外光的吸收作用，进行定量，高浓度有机蒸气或水蒸气风速对分子扩散有明显影响，吸附子上汞的吸附量随风速增加而增大。还有便携式塞曼效应原子吸收光谱法，其具有偏振光高频调制器和利用塞曼效应扣除背景的吸收光谱技术，是一种不用吸附剂的大面积快速实时监测的新方法,可用于空气和天然气中汞的实时测定。

原子荧光光谱法：何煌辉采用KMnO₄-H₂SO₄吸收液收集，盐酸羟胺还原吸收液中过量高锰酸钾，然后以硼氢化钾为还原剂，用原子荧光法测定汞。汞浓度测定范围为0.01~100mg/m³，方法干扰少，回收率为95%~102%。一些研究人员还采用专用的金丝捕汞管，原子荧光光谱仪测定空气中汞，在标准汞源温度为 24.0℃时，分别取样200μL（绝对浓度为3.66ng），经捕汞管捕获后，重复7次测定，测得精密度(RSD)为1.65%。

其它汞的检测方法还有碘化亚铜检气管法等。随着仪器分析技术的提高，气相色谱法、液相色谱法、电化学法、中子活化法、毛细管电泳法等都相继应用在汞及其化合物的分析测试上。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制（修）订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、GB/T1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》及HJ/T 168-2010《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制（修）订的基本原

则如下：

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的适用范围和主要技术内容

本标准描述了该方法的适用范围，基本原理。同时规定了测定环境空气中汞测定的基本步骤，包括干扰、试剂的配制、材料和仪器设备的的选择；样品的采集、分析步骤及结果计算；方法操作过程的质量控制和质量保证措施。

4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 标准制修订工作程序。

标准制修订应严格遵守 HJ168-2010 规定的工作程序，工作程序见图 1。

4.3.2 标准制订技术路线

在本标准开题论证过程中发现原定的项目计划《空气和废气 汞及其化合物的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（修订暂行方法）》其预设的技术内容较为落后，根据监测工作的需要，将标准名称改为《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》，重新明确和修订了标准制定的技术路线。

本次标准制修订在国内外文献调研基础上，通过实验，进一步优化样品采集、保存和分析条件，确定精密度、准确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。技术路线见图2。方法实验内容见表3。

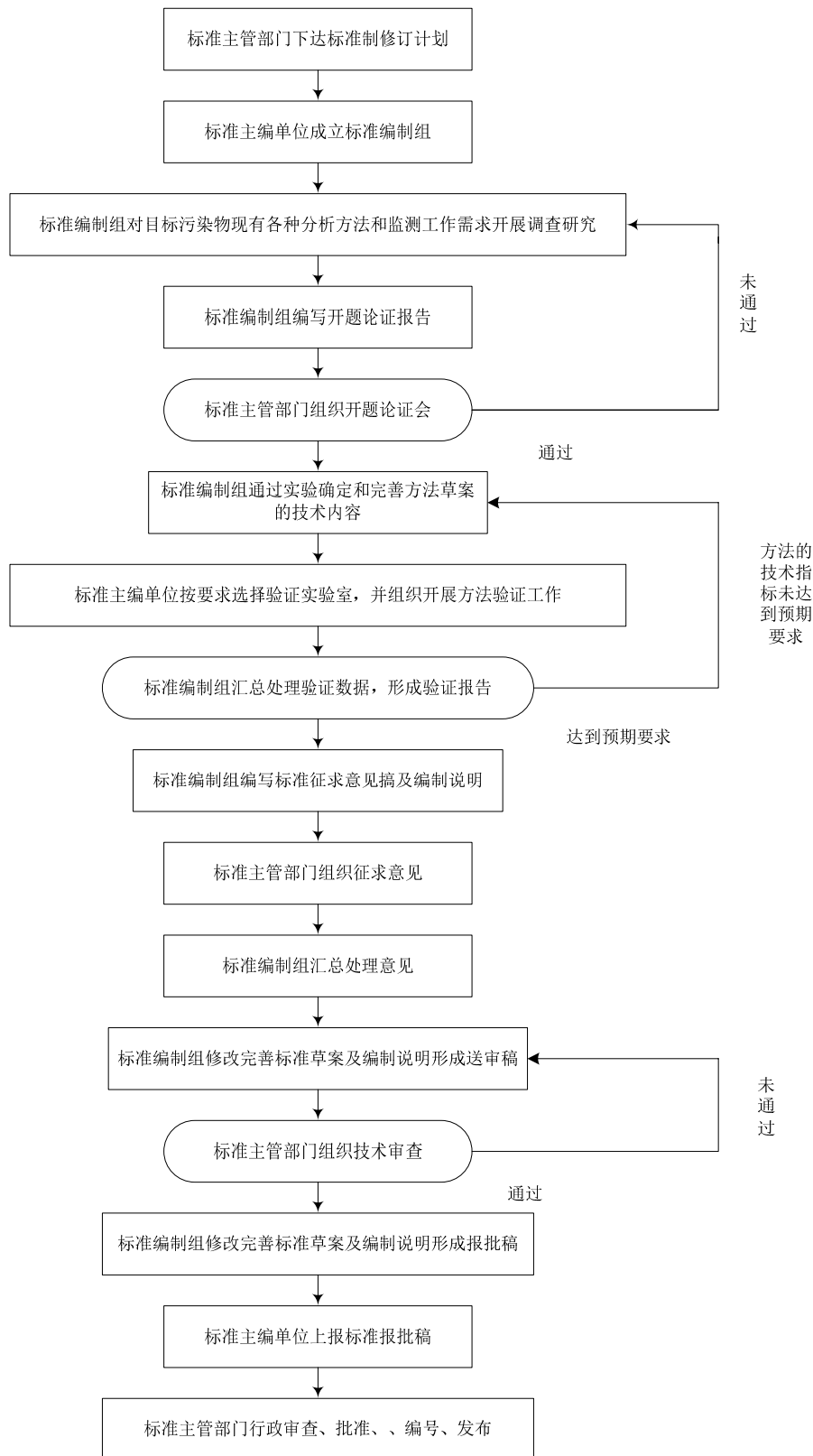


图 1 工作程序图

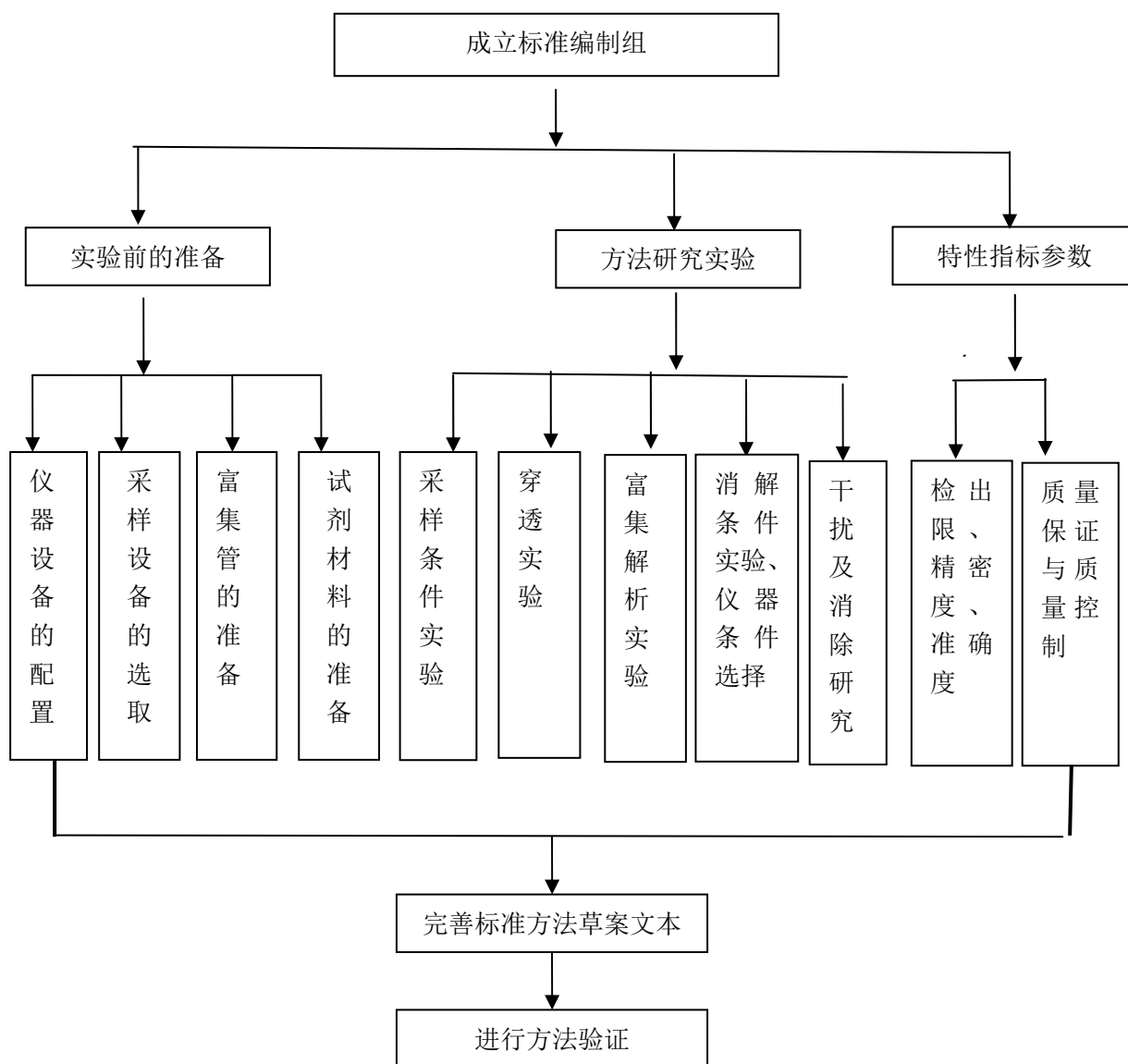


图 2 技术路线图

表 3 方法实验内容

项目	条件实验内容
1. 采样条件实验	1. 气态汞采样流量和时间的确定 2. 颗粒态汞采样滤膜的筛选 3. 颗粒态汞采样流量和时间的确定
2. 穿透实验	1. 采样时串联两支金膜富集管 2. 汞发生富集系统中串联两支金膜富集管
3. 富集系统中富集条件实	1. 汞发生富集系统富集流量和时间的确定

验	2.还原剂 SnCl ₂ 和硫酸对测定结果的影响
4.空白实验	进行试剂空白和全程序空白实验
5.颗粒物消解实验条件	1.样品消解氧化体系的确定 2.微波消解条件的确定
6.分析条件	富集管解析温度与时间的确定
7.干扰及消除	1.苯、甲苯、氨水、丙酮、氮氧化物等蒸气进入测汞仪吸收池，也能吸收 253.7nm 的紫外线，可造成正的误差，因此，在进行冷原子吸收法测汞时应避免同时使用以上试剂。另外由于使用金膜微粒汞富集管采样，当富集管加热至 300℃通气时，这些蒸气在金膜上毫无滞留，故可排除这些蒸气的干扰 2.卤素能与 Hg ²⁺ 络合形成稳定的络合物，则导致测定结果偏低，应尽量避免同时使用 3.如富集管被油雾、水汽等所污染，会发生富集管“中毒”现象，造成富集不完全和释放不完全。必须再生后使用，其方法是将此管加热到800℃以上通气2分钟，去除杂质
8.检出限及测定范围实验	检出限及测定范围的确定
9.样品测定实验	由于难以得到实际的平行样品，故采取金膜富集管模拟样品的方式，对方法精密度、准确度进行测定
10.质量保证与质量控制	质量保证与质量控制的确定

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 本标准方法适用的环境要素、被测对象

本方法适用的环境要素为环境空气，被测对象为汞，由于空气中的汞以气态和颗粒态存在，经过对大量国内外文献的查阅，最后确定通过金膜微粒汞富集管利用汞在金表面的汞齐化性质进行气态汞的捕集，通过滤膜进行颗粒态汞的采集。气态汞的汞齐化需要低采样流量以利于空气中的汞吸附于金表面上，而颗粒态汞则需要较高的采样流量以采集足量的颗粒物，因此确定气态和颗粒态汞以独立的采样系统分别采集。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标要求

能够满足执行我国现行居住区大气汞的浓度限值 0.0003 (日均值) mg/m³ 和将来环境空气质量标准中汞的浓度限值的需求。

5.2 方法原理

空气中的汞以气态和颗粒态存在。利用汞在金表面的汞齐化性质通过金膜微粒汞富集管进行气态汞的捕集，通过滤膜进行颗粒态汞的采集。由于气态汞的汞齐化需要低采样流量以利于空气中的汞吸附于金表面上，而颗粒态汞则需要较高的采样流量以采集足量的颗粒物，因此气态和颗粒态汞应以独立的采样系统分别采集。

以双金汞齐-冷原子吸收测汞仪直接测定富集管中的气态汞含量。采集于滤膜中的颗粒态汞经酸消解，氧化后再用氯化亚锡还原为汞原子，并被抽入到金膜微粒富集管中进行富集，以双金汞齐-冷原子吸收测汞仪测定得到颗粒态汞的含量。

5.3 干扰和消除

苯、甲苯、氨水、丙酮、氮氧化物等蒸气进入测汞仪吸收池后，也能吸收 253.7nm 的紫外线，产生正误差。但由于使用金膜微粒汞富集管采样，（当富集管加热至 300℃通气时，）这些蒸气在金膜上毫无滞留，故可排除这些蒸气的干扰。

卤素能与 Hg^{2+} 络合形成稳定的络合物，导致测定结果偏低。因此，应尽量避免同时使用该类试剂。

如富集管被油雾、水汽等所沾污，会发生富集管“中毒”现象，造成富集不完全和释放不完全，此时必须对富集管进行再生，方法是该管加热到800℃以上并同时向管内通入高纯氮气2分钟，以去除杂质。将该管插入“解吸”孔，将解吸时间调到2min，进行解吸，反复进行以使杂质气化去除。

鉴于样品中汞的含量为 ng/m^3 级，为避免污染，分析操作则在超净实验室内进行，并定期更换采样与分析过程中的连接管，分析过程则在密闭条件下进行。分析室内不存放金属汞或汞的化合物及其溶液，测汞仪排出的废气用活性炭吸附，采样与分析过程中要戴一次性手套，妥善存放实验用品。

5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。实验用水，GB/T 6682，二级。

5.4.1 溴化钾(KBr)：优级纯。

5.4.2 溴酸钾 (KBrO_3): 优级纯。

5.4.3 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$): 分析纯。

5.4.4 氯化亚锡($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 分析纯。

5.4.5 标准缓冲液：pH=6.86。

5.4.6 浓盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

5.4.7 浓硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/ml}$ ，优级纯。

5.4.8 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

5.4.9 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

5.4.10 硫酸溶液：1+49，用优级纯浓硫酸(5.4.7)配制。

5.4.11 硫酸溶液：1+99，用优级纯浓硫酸(5.4.7)配制。

5.4.12 硝酸溶液：1+9，用优级纯浓硝酸(5.4.8)配制。

5.4.13 氯化溴(BrCl)：

在通风橱中将 100ml 浓盐酸(5.4.6)倒入烧杯中并放在磁力搅拌器上进行搅拌，将称取的 1.08 g 溴化钾(5.4.1)加入到烧杯中，持续搅拌至完全溶解(约 1 小时)，接着将称取的 1.52 g 溴酸钾(5.4.2) 加入到烧杯中，持续搅拌至完全溶解(约 1 至 2 小时)，溶液呈深黄色。将溶液转移至试剂瓶中于室温下储存在通风橱中。

5.4.14 盐酸羟胺溶液： $\omega(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl})=30\%$

称取 30.0g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) (5.4.3)用少量水溶解，并用水稀释至 100ml 不透明的特氟隆瓶中，冷藏保存。

5.4.15 氯化亚锡溶液： $\omega(\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=25\%$

称取 25.0g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (5.4.4)于 150ml 干烧杯中，加 25ml 浓盐酸，加热至全部溶解后，用水稀释至 100ml，以 1L/min 流量，通入高纯氮气，以除去本底汞。此溶液需置于不透明的特氟隆瓶中，冷藏保存。

5.4.16 汞标准贮备液： $\rho(\text{Hg})=1000\mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.1354g 氯化汞，溶解于 1+99 硫酸溶液(5.4.11)中，移入 100ml 容量瓶中，以 1+99 硫酸溶液(5.4.11)稀释至标线。此溶液每毫升含 1000 μg 汞。暗处 4 °C 保存，保存期限一年。

汞标准贮备液也可使用市售有证标准溶液。

5.4.17 汞标准中间液： $\rho(\text{Hg})=10.0\mu\text{g/ml}$ 。

吸取汞标准贮备液(5.4.16)1.00ml，移入 100ml 容量瓶中，用 1+99 硫酸溶液(5.4.11)稀释至标线，此溶液每毫升相当于含 10.0 μg 汞。暗处 4 °C 保存，保存期限一个月。

5.4.18 汞标准使用液： $\rho(\text{Hg})=0.10\mu\text{g/ml}$ 。

临用前，吸取汞标准中间液(5.4.17)1.00ml，移入 100ml 容量瓶中，用 1+99 硫酸溶液(5.4.11)稀释至标线。此溶液每毫升相当于含 0.10 μg 汞。

5.4.19 酸气洗涤液： $\omega(\text{NaOH})=30\%$

用于汞发生富集系统中管路内酸气的吸收，称取 30.0g 优级纯 NaOH(5.4.9)用少量水溶解，并用

水稀释至 100ml。保存于聚乙烯瓶中。

5.4.20 气体洗涤缓冲液:

用于双金汞齐-冷原子吸收测汞仪气路中酸碱气体的吸收, 用 pH=6.86 标准缓冲液(5.4.5)与去离子水 1: 1 比例配制。

5.4.21 碘活性炭:

称取 10 g 碘 (I_2) 和 20 g 碘化钾 (KI) 于烧杯中, 再加入 200 ml 蒸馏水或去离子水, 配成溶液, 然后向溶液中加入约 100 g 71 μ m 以下木质活性炭粉, 用力搅拌至溶液脱色后倾出溶液, 将活性炭在(100~110) $^{\circ}$ C烘干, 置于干燥器中备用。

5.4.22 氮气: 纯度在 99.99%以上。

5.5 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃仪器。

5.5.1 金膜微粒汞富集管 (简称富集管):

内径为 0.5cm, 长 16cm 的石英管 (距离管一端 6.5 cm 处制作有 3 个凹缩), 中间装有 1cm 长的金膜微粒 (约 0.45g), 金膜微粒两端用石英棉塞紧。该管对汞的饱和吸收量为 1 μ g。在组装富集管前将所有组成吸附管的部件以高温炉处理的方式去除所有的汞, 金膜微粒以 500 $^{\circ}$ C 加热 1 小时, 石英棉以 600 $^{\circ}$ C 加热 1 小时, 石英管以 700 $^{\circ}$ C 加热 1 小时。

也可购买商品汞富集石英管。

富集管在使用前, 应将富集管在汞热解吸器上500 $^{\circ}$ C以上加热解吸至少一次或高温炉上700 $^{\circ}$ C加热2小时并同时向管内通入高纯氮气, 以除去本底或残存的汞和其它干扰物质, 空白值应符合要求, 则表示富集管已净化, 冷却后, 两端用聚四氟乙烯塞子密封, 贮于无汞的干燥器中, 7天内使用。

5.5.2 膜托: 47mm, 用于颗粒态汞采样及气态汞预滤装置。

5.5.3 滤膜: 47mm, 石英纤维滤膜。石英纤维滤膜在使用前须先在500 $^{\circ}$ C 高温炉内加热 1 小时以去除其中的汞, 处理好的滤膜用锡纸包好后置于双层可密封的聚乙烯袋中, 贮于无汞的干燥器中, 7天内使用。

5.5.4 空气采样器: 用于采集气态汞, 流量范围0.1~1.5L/min可调, 精度优于 \pm 2%。

5.5.5 空气采样器: 用于采集颗粒态汞, 流量范围5~30L/min可调, 精度优于 \pm 2%。

5.5.6 双金汞齐-冷原子吸收测汞仪: 为防止样品富集管释放出来的除汞以外的其它酸性气体杂质和水蒸汽直接进入冷原子吸收池内影响测定, 本方法采用双金汞齐-冷原子吸收测汞系统, 即在冷原子吸收池前串联了两组热解析器, 两组热解析器之间加装气体洗涤缓冲瓶和除水缓冲瓶, 富集管

被放到第一组热解析器中加热至 600 °C 以上进行解析，金汞齐中的汞将定量地释放出来，被释放出来的汞经过气体洗涤缓冲瓶和除水缓冲瓶被抽入到第二组热解析器里内置的金膜微粒富集管中被重新富集，升温加热解析后，汞被快速释放到冷原子吸收吸收池内，利用汞蒸气对波长 253.7nm 紫外光的吸收作用，用冷原子吸收分光光度法测定。

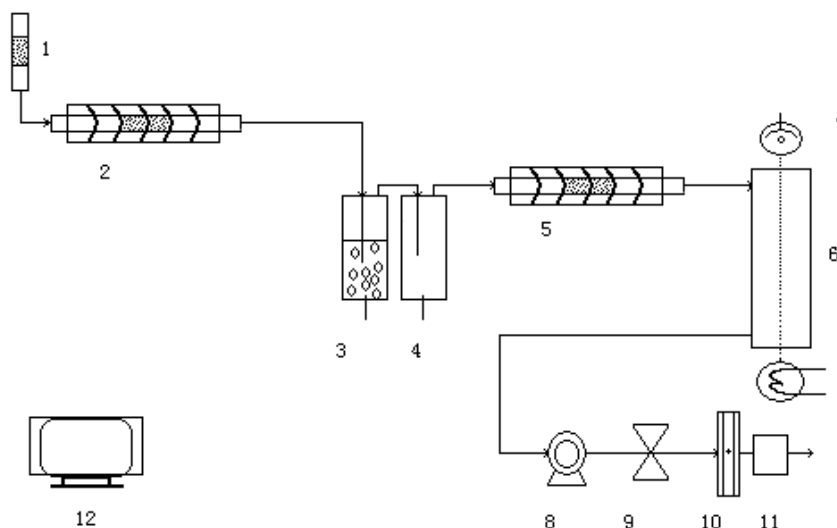


图3 双金汞齐-冷原子吸收测汞仪

1-进口空气净化金膜汞富集管 2-第一组金汞齐热解析器（样品富集管热解析系统）3-气体洗涤缓冲瓶 4-除水缓冲瓶
5-第二组金汞齐热解析系统（用于汞蒸汽的再次富集管快速解析）6-冷原子吸收池 7-汞检测器 8-抽气泵 9-流量控制
器 10-流量计 11-碘活性炭汞尾气过滤器 12-工作站

5.5.7 汞发生富集系统：

用于由汞标准溶液制备汞的标准富集管和由颗粒态汞的酸消解氧化液制备汞的样品富集管。使用特氟隆管及配件用于管路的连接。

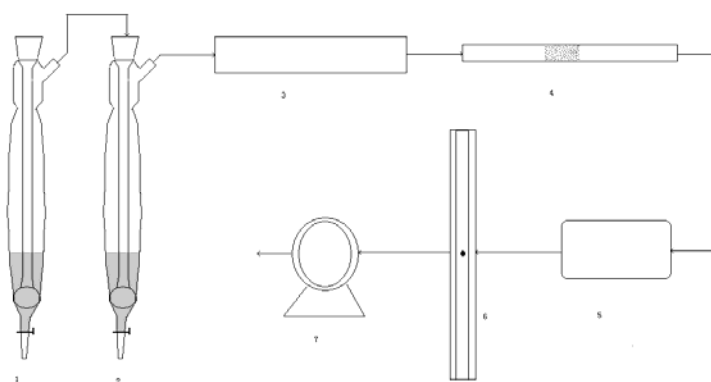


图 4 汞发生富集系统

1-汞蒸气发生瓶 2-内装 30% NaOH 的酸气吸收瓶 3-无水氯化钙或高氯酸镁干燥管 4-金膜富集管 5-碘活性炭汞尾气

5.5.8 微波消解系统：附温度及压力控制系统和 50ml 消化罐，功率 0~1800W 可调，最高温度 260℃，最高压力 1500psi。用于颗粒态汞样品滤膜的消解。

5.5.9 高温炉：用于烘烤石英纤维滤膜、石英棉及石英管、富集管用，可加热至 800 ℃以上。

5.5.10 一般实验室常用仪器。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

采集气态汞和颗粒态汞的过程需在同一地点同一时刻进行，两台采样器距离应在 10 米以内。装好富集管和滤膜后，两台采样器开启时间间隔和关闭时间间隔应控制在 15min 以内。现场记录日期、采样地点、时间、大气温度、大气压力、相对湿度、采样前流量、采样后流量等信息。

5.6.1.1 气态汞的采集

5.6.1.1.1 气态汞采样流量和时间的确定

空气中气态汞的含量很低，必须采集到足量的样品以满足检出限的要求，采样时间的选取一般在 2 小时以上。如进行汞日均浓度的测定，则需全天采样。

空气中气态汞的采集是利用汞在金表面容易进行汞齐化的性质，其过程需要低流量以利汞吸附于金的表面上，通过在采样系统中串联两支富集管，分别在不同采样流量 0.3 L/min、0.5L/min、0.7 L/min、0.9 L/min 条件下 24 小时长时间采样，对采集得到的 4 对样品进行分析，结果见表 4，发现每一采样流量下都未有任何穿透现象，采样效率均接近 100%。但为保证汞齐化过程的稳定进行及有可能遇到较高浓度汞的情况，本方法建议采用 0.5L/min 的流量保证汞齐化过程的稳定进行。

表 4 不同采样流量下富集管采样效率数据统计

序号	采样流量 (L/min)	第一支富集管测定值 (ng /m ³)	第二支富集管测定值 (ng /m ³)	采样效率 (%)
第 1 天	0.3	4.0	未检出	100
第 2 天	0.5	4.7	未检出	100
第 3 天	0.7	3.8	未检出	100
第 4 天	0.9	6.1	未检出	100

5.6.1.1.2 穿透实验

因环境空气中汞浓度较低，为进一步考察较高浓度汞是否对富集管有穿透，本实验在汞发生富集系统上串联两支富集管，通过发生 80ng 汞作为模拟空气样品然后利用富集管进行富集后测定汞的含量来评价两支富集管吸附汞的情况，从表 5 结果可以看出富集管基本无穿透现象。但在实际工作

场所采样过程中有可能会遇到高浓度汞，为防止出现穿透损失，需要以 2 支串联富集管收集，第 1 支富集管的出口以特氟龙管连接第 2 支富集管的进口；第 1 支富集管前装置一个膜托，内装石英纤维滤膜或特氟隆滤膜，以先滤除采样时空气中的颗粒物。

表 5 较高汞浓度下富集管穿透实验数据统计

序号	抽气流量 (L/min)	富集时间(min)	第一支富集管测定值 (ng)	第二支富集管测定值 (ng)	穿透率 (%)
第一次	1L/min	5min	79.1	0.16	0.2
第二次	1L/min	5min	78.7	0.18	0.2

5.6.1.1.3 样品的采集

将富集管 (5.5.1) 连接在空气采样器 (5.5.4) 上，使富集管处于垂直位置，进气口朝下，富集管前装置一个膜托 (5.5.2)，内装石英纤维滤膜，以先滤除采样时空气中的颗粒物，以 0.5L/min 的流量，进行采样，采样 2 小时以上或进行 24 小时采样 (日均值)。在采样组装及取出的过程中，采样人员必须穿戴无粉手套、并位于样品的下风处，以避免由衣物及呼吸所带来的可能污染。操作时避免手指沾污富集管管端。

当测定工作场所中的气态汞时，由于汞的浓度可能较高，需要以 2 支串联富集管收集，以特氟隆管将第 1 支富集管的出口和第 2 支富集管的进口连接起来；第 1 支富集管前装置一个膜托，内装石英纤维滤膜，以先滤除采样时空气中的颗粒物。

5.6.1.1.4 富集管空白样品

在采集气态汞时，将一空白富集管也带到现场，同样品采集方法置于采样器中，在不连接管路的情况下，放置 2 分钟做为全程空白富集管样。

5.6.1.2 颗粒态汞的采集

5.6.1.2.1 颗粒态汞采样滤膜的筛选

进行颗粒汞的采集和测定时，选择合适的材质、规格以及物理化学特性的滤膜对于确保分析结果的准确性至关重要。对选定的各种滤膜分别进行了采样和分析的对比实验，重点考察滤膜的空气阻力、负荷能力等关键性指标以及滤膜的重量稳定性、空气动力学流速和对 0.3 微米 DOP 标准粒子的截留率，采样滤膜的性能见表 6。对比结果发现，无机材质的滤膜中，石英滤膜和玻璃纤维滤膜性能达到要求，但玻璃纤维滤膜空白值较高；有机材质滤膜中，合成纤维素膜和进口特富隆滤膜性能达到要求。对于石英滤膜，在使用前须先在 500 °C 高温炉内加热 1 小时以去除其中的汞。而对于特富隆滤膜，则需要进行酸洗处理。考虑到高温处理方法简单易行，因此综合考虑本方法选择石英滤膜作为采样滤膜。

表 6 采样滤膜的性能

材质	实验时间	性能
混合纤维素滤膜	第一天 14: 35-第二天 13: 35	良
聚偏二氟乙烯滤膜	第一天 09: 06-第二天 15: 06	较差
聚醚砜滤膜	第一天 15: 10-第二天 08: 54	一般
尼龙滤膜	第一天 09: 25-第二天 13: 46	较差
聚丙烯滤膜	第一天 13: 55-第二天 16: 30	较差
石英滤膜	第一天 09: 35-第二天 08: 29	好
核孔膜	第一天 16: 48-第二天 08: 54	一般
特氟隆膜	第一天 17: 05-第二天 16: 00	好

备注：将玻璃纤维滤膜作对照，选取上述滤膜在两台同型号仪器同一地点同一流量进行颗粒物样品采集，比较颗粒物质量浓度结合气样器在采样工作中的状态获得性能好坏的结论。

好-设定时间（23 小时）范围内，采气流量和计压始终保持正常，滤膜空气阻力、负荷能力合格，与对照的玻璃纤维滤膜采集的颗粒物质量浓度基本一致。

良-设定时间（23 小时）范围内，采气流量和计压始终保持正常，滤膜空气阻力、负荷能力合格，与对照的玻璃纤维滤膜采集的颗粒物质量浓度有一定偏差。

一般-开机时采气流量和计压基本正常，采样过程中，流量急剧降低，计压明显升高，无法维持规定时间段的正常采样，与对照的玻璃纤维滤膜采集的颗粒物质量浓度相差明显。

较差-开机时采气流量和计压即处于非正常状态，无法维持规定时间段的正常采样，与对照的玻璃纤维滤膜采集的颗粒物质量浓度相差很大。

5.6.1.2.2 颗粒态汞采样流量和时间的确定

因为颗粒态汞在空气中含量甚微，因此在采样时需要较高的采样流量以采集足量的颗粒物以满足检出限的要求，本方法采样流量设置在所用空气采样器（5~30L/min）流量的上限 30L/min。采样时间的选取一般在 2 小时以上。如进行汞日均浓度的测定，则需全天采样。

5.6.1.2.3 颗粒态汞的采集

采样方法按《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432)有关规定执行，采用空气采样器（5.5.5）和石英纤维滤膜（5.5.3），以 30L/min 流量采集 2 小时以上或进行 24 小时采样（日均值）。详细记录采样条件。在采样组装及取出的过程中，采样人员必须穿戴无粉手套、并位于样品的下风处，以避免由衣物掉落微粒所带来的可能污染，另外装卸滤膜时必须戴无粉手套用特氟隆镊子取放。

5.6.1.2.4 滤膜空白样品

在采集颗粒态汞时，将一空白石英纤维滤膜如同样品滤膜一样置于采样器的膜托中，在不连接管路的状况下，放置 2 分钟做为全程空白滤膜样。

5.6.2 样品的保存

富集管样品采样结束后用特制的聚四氟乙烯塞子密封样品管的两端，并将样品管以双层聚乙烯袋子密封以避免污染，如果样品在采样结束后不能被立刻分析，可将包裹好的样品富集管暂时放在冰箱内 4℃ 以下低温储存，保存期限为 14 天。

滤膜样品采集后置于滤膜盒中保存，并将滤膜盒以双层聚乙烯袋子密封以避免污染，颗粒态汞分析前样品滤膜须冷冻保存，保存期限为一个月。

5.7 分析步骤

5.7.1 汞发生富集系统富集流量和时间的确定

汞发生富集系统用于由汞标准溶液制备汞的标准富集管和由颗粒态汞的酸消解氧化液制备汞的样品富集管，较大的富集流量有利于提高分析速度，但过大将使稳定性变坏；过小将影响分析速度或富集不完全。为确定富集系统的抽气流量和富集时间，分别在不同抽气流量 0.2 L/min、0.3L/min、0.4 L/min、0.5 L/min、0.6 L/min、0.7L/min、0.8 L/min、0.9 L/min、1.0 L/min 条件下对发生出来的 100ng 的汞进行富集，富集时间为 5 分钟。对富集得到的 9 个样品进行分析，得到不同流量下的汞回收率，选定最佳富集流量，结果见表 7，发现抽气流量在 0.5L/min 以上时，回收率都能达到 98% 以上。考虑到和实际空气采样情况不同，富集系统汞发生速度较快，因此在实际抽气流量设置时也要比实际空气采样流量设置要高一些，本方法设定的抽气流量为 0.8L/min。

富集时间对富集效果影响较大，分别在不同富集时间 0.5min、1.0min、1.5min、2.0min、3.0min、4.0min、5.0min 条件下对发生出来的 100ng 的汞进行富集，富集流量为 0.8L/min。对富集得到的 9 个样品进行分析，得到不同流量下的汞回收率，结果见表 8，发现富集时间在 1.5min 以上时，回收率能达到 98% 以上，为确保发生出来的汞能全部被收集和尽量缩短分析时间，本方法选用的富集时间是 3min。

表 7 不同富集流量下富集管汞回收率数据统计

序号	富集流量 (L/min)	富集时间(min)	汞理论值 (ng)	汞实测值 (ng)	回收率 (%)
1	0.2	5.0	100	95.0	95.0
2	0.3	5.0	100	95.3	95.3
3	0.4	5.0	100	95.2	95.2
4	0.5	5.0	100	98.3	98.3
5	0.6	5.0	100	98.7	98.7
6	0.7	5.0	100	98.3	98.3
7	0.8	5.0	100	99.3	99.3
8	0.9	5.0	100	98.1	98.1

9	1.0	5.0	100	98.9	98.9
---	-----	-----	-----	------	------

表 8 不同富集时间下富集管汞回收率数据统计

序号	富集流量 (L/min)	富集时间 (min)	汞理论值 (ng)	汞实测值 (ng)	回收率 (%)
1	0.8	0.5	100	92.9	92.9
2	0.8	1.0	100	94.7	94.7
3	0.8	1.5	100	98.3	98.3
4	0.8	2.0	100	99.1	99.1
5	0.8	3.0	100	98.9	98.9
6	0.8	4.0	100	98.8	98.8
7	0.8	5.0	100	98.5	98.5

5.7.2 SnCl₂和硫酸对测定结果的影响

汞发生富集系统发生汞时，SnCl₂ 作为还原剂，其加入量的不同，会影响测定结果。SnCl₂ 加入量过低，反应不完全，溶液当中的汞不能全部发生，使结果偏低；当 SnCl₂ 加入量增加时，反应速度加快，穿透风险增加，且随着放置时间的延长，残余的 SnCl₂ 发生水解，将沉淀附着在器壁上，也会吸附汞，使结果偏低。分别在不同 25% SnCl₂ 还原剂体积 0.01ml、0.03ml、0.05ml、0.1ml、0.3ml、0.5ml、1.0ml 条件下对含汞 100ng 溶液发生出来的汞进行富集，对富集得到的 7 个样品进行分析，得到不同流量下的汞回收率，结果见表 9，发现 25% SnCl₂ 还原剂体积加入体积在 0.1 以上时，回收率能达到 97%以上，综合考虑，本方法选用加入 25%SnCl₂ 还原剂体积是 0.5ml。

本方法也对不同硫酸溶液体积下富集管汞回收率进行了实验，表11结果表明，在不同硫酸溶液的量下，几次实验回收率都相差不大，都在96%-102%之间。综合考虑，本方法选用加入硫酸的体积是4.0ml。

表 9 不同还原剂体积下富集管汞回收率数据统计

序号	富集流量 (L/min)	富集时间 (min)	还原剂 (25%SnCl ₂) 体积 (ml)	汞理论值 (ng)	汞实测值 (ng)	回收率 (%)
1	0.8	3.0	0.01	100	87.9	87.9
2	0.8	3.0	0.03	100	96.4	96.4
3	0.8	3.0	0.05	100	96.4	96.4
4	0.8	3.0	0.1	100	97.1	97.1
5	0.8	3.0	0.3	100	101	101
6	0.8	3.0	0.5	100	98.4	99.4

7	0.8	3.0	1.0	100	98.2	99.2
---	-----	-----	-----	-----	------	------

表 10 不同硫酸溶液体积下富集管汞回收率数据统计

序号	富集流量 (L/min)	富集时间 (min)	硫酸溶液 (1+49)体 积 (ml)	汞理论值 (ng)	汞实测值 (ng)	回收率 (%)
1	0.8	3.0	1	100	97.7	97.7
2	0.8	3.0	2	100	102	102
3	0.8	3.0	3	100	96.8	96.8
4	0.8	3.0	4	100	101	101
5	0.8	3.0	5	100	99.7	99.7
6	0.8	3.0	6	100	98.4	99.4
7	0.8	3.0	7	100	97.9	99.2

5.7.3 解析温度与时间的确定

解析过程是金汞齐加热分解的过程，解析温度低，加热时间短，使汞的释放不完全，测得结果偏低，解析温度过高，加热时间过长，也会存在部分汞蒸气在加热过程中扩散出汞富集石英管的风险，而造成结果偏低。

对含汞 100ng 的汞富集管进行测定，运行热解析程序两组热解析器依次热解析，解析温度为 600 °C，解析时间为 2 分钟，转移时间为 40 秒，汞蒸气进入到冷原子吸收池后被测定，得到汞的含量结果见表 6，在此条件下，4 次测定汞都能有较好的回收，因此方法选定的解析温度为 600 °C，解析时间为 2 分钟。

表 11 不同解析温度与时间下富集管汞回收率数据统计

序号	解析时间 (min)	解析温度(°C)	汞理论值(ng)	汞实测值(ng)	回收率 (%)
1	2	600	100	98.9	98.9
2	2	600	100	99.3	99.3
3	2	600	100	98.4	98.4
4	2	600	100	101	101

5.7.4 标准曲线的绘制

5.7.4.1 取 6 支 10ml 具塞比色管，按表 12 配制标准系列。

表 12 汞标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
----	---	---	---	---	---	---

汞标准使用液 (ml)	0	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00
1+49 硫酸 (ml)	5.00	4.90	4.70	4.50	4.30	4.00
汞含量 (ng)	0	10.0	30.0	50.0	70.0	100

5.7.4.2 汞发生富集系统气路检漏与清汞 用一根空石英管代替汞富集管串接在汞发生富集系统中，开启并调整富集流量在0.8L/min，检查富集系统气路有无漏气情况。在酸气吸收瓶中装入10ml 30%NaOH(5.4.9)，往汞蒸气发生瓶内加入5 ml 1+49硫酸(5.4.11)，0.50ml 25%氯化亚锡溶液(5.4.15)，并用去离子水冲发生瓶管壁，抽气10分钟以去除系统中可能存在的汞。

5.7.4.3 富集 取经过加热除汞处理的富集管串接在汞发生富集系统管路中，依次将各管溶液移入汞发生富集系统中的汞蒸气发生瓶，并用去离子水冲洗发生瓶管壁，开启并调整富集流量在 0.8L/min，然后在汞蒸气发生瓶内加入 0.50ml 25%氯化亚锡溶液(5.4.15)，富集 3 分钟。

5.7.4.4 测定 取下汞富集管，将其插入到双金汞齐-冷原子吸收测汞仪第一组热解析器插孔内，富集管前端再串联一根净化进口空气用的金膜富集管，保证抽入到气路当中的空气不含汞。将富集管后端联结好管路，并往管路后端的缓冲瓶内倒入 20mm 高的气体洗涤缓冲液(5.4.19)，运行热解析程序使两组热解析器依次热解析，解析温度为 600 ℃，解析时间为 2 分钟，转移时间为 40 秒，汞蒸气进入到冷原子吸收池后被测定，以仪器响应值对汞含量(ng)绘制标准曲线。

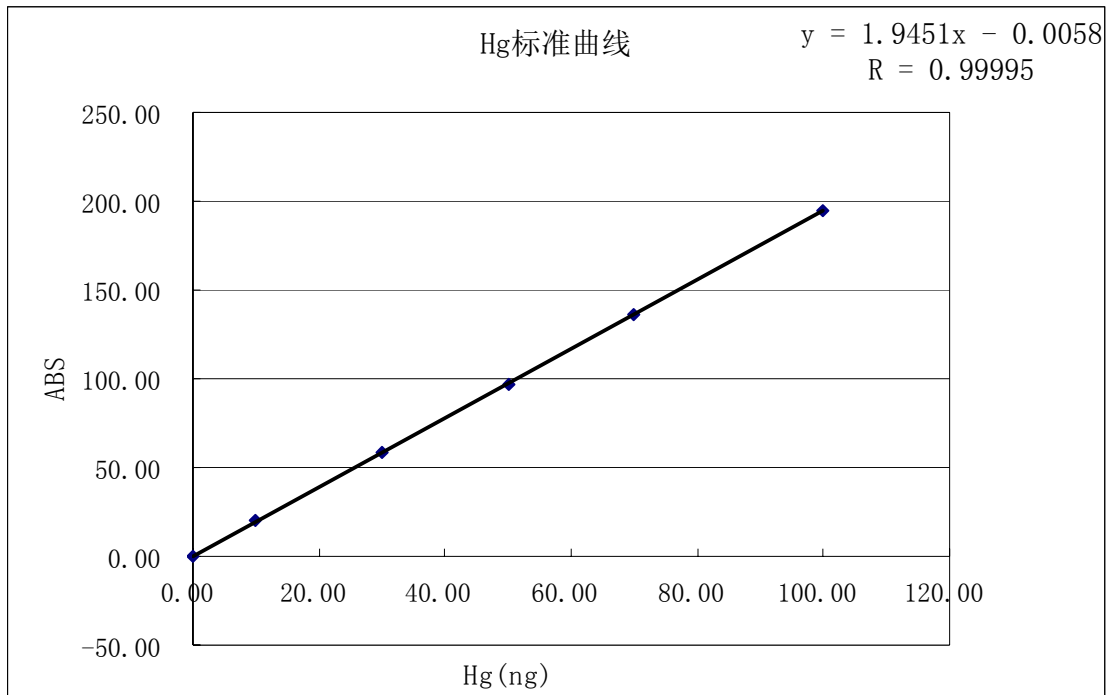


图 5 汞标准曲线

5.7.5 样品测定

5.7.5.1 气态汞样品的测定

采样后，将富集管插入双金汞齐-冷原子吸收测汞仪第一组热解析器插孔内，按标准曲线绘制
5.7.4.4 测定步骤进行，测定样品富集管中汞含量。

5.7.5.2 颗粒态汞样品的测定

5.7.5.2.1 样品消解氧化体系的确定

颗粒物中汞的消解氧化技术已比较成熟，本方法直接引用了 EPA IO-5 大气中汞的采样和分析方法中对颗粒物处理的方法，即在通风橱中，用经酸洗的特氟隆镊子将滤膜取出，用两个镊子将滤纸折叠至四分之一大小，置入微波消解罐中，用移液管将 20 ml 1+9 硝酸(5.4.12)加至每个消解罐中，将消解罐盖上顶盖后放入到微波消解器中，接上适当的压力及温度监控感应器，开始消解程序以得到最佳的消解效果。消解程序结束后，须待消解罐冷却后，由微波消解系统中取出消解罐到通风橱中。在通风橱中小心打开消解罐，并在每个消解罐溶液中加入 0.5ml BrCl(5.4.13)，并轻轻摇晃混合消解罐内溶液，静置使其反应至少 1 小时。将溶液中所有的汞氧化为二价汞。

5.7.5.2.2 微波消解条件的确定

对空白膜加标样在微波消解系统中不同温度下进行微波消解，将消解液氧化后取一定量转移到汞发生富集系统制备汞富集管样品，然后上机测定计算回收率，考察微波消解温度和微波消解时间，确定的微波消解条件见表 13，消解过程中的第二步温度不能低于 160℃，如果低于此温度，消解不完全。该步保持时间不要低于 10min。利用确定的微波消解条件对空白膜加标样进行了消解和测定，结果见表 14，平均回收率大于 95%。

表 13 微波消解条件

消解步骤	1	2	3
消解温度 T	120℃	160℃	100℃
升(降)温时间 ta	5min	3min	2min
保温时间 t	10min	15min	5min

表 14 空白膜加标样的汞回收率数据统计

序号	汞加入值 (ng)	汞实测值 (ng)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	100	94.7	94.7	95.4
2	100	93.9	93.9	
3	100	96.6	97.2	
4	100	95.7	95.7	

5.7.5.2.3 滤膜的消解和消解液的氧化

1) 滤膜的消解

在通风橱中，用经酸洗的特氟隆镊子将滤膜取出，用两个镊子将滤纸折叠至四分之一大小，置入微波消解罐中，用移液管将 20 ml 1+9 硝酸(5.4.12)加至每个消解罐中，将消解罐盖上顶盖后放入到微波消解器中，接上适当的压力及温度监控感应器，在表 13 的微波消解条件下开始消解程序以得到最佳的消解效果。消解程序结束后，须待消解罐冷却后，由微波消解系统中取出消解罐到通风橱中。

2) 消解液的氧化

在通风橱中小心打开消解罐，并在每个消解罐溶液中加入 0.5ml BrCl(5.4.13)，并轻轻摇晃混合消解罐内溶液，静置使其反应至少 1 小时，以保证溶液中所有的汞氧化为二价汞，将溶液转移至容量瓶中，用去离子水定容至 25ml。

5.7.5.2.4 富集

取经过加热除汞处理的富集管串接在汞发生富集系统管路中，取 5ml 经氧化的滤膜消解液至汞蒸气发生瓶，并用去离子水冲洗发生瓶管壁，使汞蒸气发生瓶与富集管连接，加入 0.1ml 30%盐酸羟氨(5.4.14)至汞蒸气发生瓶以减少消解液中的卤素；轻轻摇晃汞蒸气发生瓶使溶液混合，反应 5 分钟。然后在汞蒸气发生瓶内加入 0.50ml 25%氯化亚锡溶液(5.4.15)，富集 3 分钟。

5.7.5.2.5 测定

取下汞富集管，将其插入到双金汞齐-冷原子吸收测汞仪第一组热解析器插孔内，按标准曲线绘制 5.7.4.4 测定步骤进行，测定该富集管中汞含量。

5.7.6 性能指标测试

5.7.6.1 检出限指标测定

本次验证通过7次试剂空白汞富集管实验测定的标准偏差计算检出限。

5.7.6.1.1 检出限空白样品制备和测定

参照标准曲线浓度系列零点的制备过程制备空白溶液，按标准曲线绘制 5.7.4.3 富集和 5.7.4.4 测定步取测定制备的检出限空白富集管样品中汞的含量，按此步骤依次制备和测定共 7 份空白富集管样品。

5.7.6.1.2 方法检出限和测定下限的计算

1) 测试检出限的确定

计算7次平行测定汞含量的标准偏差，按下面公式计算检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中： MDL ——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%时的 t 分布（单侧），当平行测定次数为7时， t 值为3.143；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

2) 环境空气的方法检出限

按照测试检出限结果，结合采样体积，计算方法检出限，如下：

方法检出限=测试检出限/采样体积。

3) 测定下限

以4倍方法检出限作为测定下限。

表 15 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		富集管空白样品	
平行样品编号		ng	ng/m ³
测定结果 (ng)	1	0.228	3.8
	2	0.204	3.4
	3	0.150	2.5
	4	0.192	3.2
	5	0.174	2.9
	6	0.204	3.4
	7	0.192	3.2
平均值 \bar{x}_i (ng)		0.192	3.2
标准偏差 S_i (ng)		0.025	0.41
t 值		3.143	3.143
检出限 (ng)		0.079	1.3
测定下限 (ng)		0.32	5.2
结果为 ng/m ³ 时，检出限和测定下限为采样量为 60L（标态）时的计算结果。			

5.7.6.2 精密度指标测定

考虑到实际工作中是无法用富集管采到完全平行的6组样品（各浓度水平），因此本次验证采用自行制备的10ng、50ng、90ng三个浓度水平各6组的金膜富集管模拟样品来进行精密度验证实验。计算各浓度水平的相对标准偏差来得到精密度数据。

5.7.6.2.1 精密度样品的制备和测定

参照标准曲线浓度系列制备过程制备汞含量为 10.0ng 的溶液，参照标准曲线浓度系列零点的制备过程制备空白溶液，按标准曲线绘制 5.7.4.3 富集和 5.7.4.4 测定步取测定制备的富集管样品中汞的含量，按此步骤依次制备和测定共 6 份该浓度水平的富集管样品。

同上制备和测试汞含量为 50.0ng、90.0ng 浓度水平的金膜富集管模拟样品。

5.7.6.2.2 精密度计算

计算 10.0ng、50.0ng、90.0ng 三个浓度水平各 6 组数据的相对标准偏差即精密度。

即某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中： x_k ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

\bar{x}_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

表 16 精密度测试数据

平行号		金膜富集管样品			备注
		浓度 1 (10.0ng)	浓度 2 (50.0ng)	浓度 3 (90.0ng)	
测定结果 (ng)	1	9.49	49.2	91.6	
	2	9.66	48.6	88.0	
	3	9.66	50.9	91.3	
	4	9.43	50.9	88.6	
	5	10.2	49.3	92.6	
	6	9.80	50.5	91.3	
平均值 \bar{x}_i (ng)		9.71	49.9	90.6	

标准偏差 S_i (ng)	0.28	0.99	1.8	
相对标准偏差 RSD_i	2.9	2.0	2.0	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。				
注 2: i 为实验室编号。				

5.7.6.3 准确度指标测定

因实际工作中无法用富集管采集得到完全平行的样品即无法进行实际样品加标,本次准确度验证采用有证标准样品形式进行验证,但市面上无直接金膜富集管形式的汞标准样品,因此本次验证采用将市售有证标准样品溶液中一定量的汞富集到空白金膜富集管中即间接制备成金膜富集管形式的标准样品(含汞 11.4ng、20.4 ng,每个浓度水平各 6 支),通过计算测定值与标准值之间的相对误差来评价方法准确度。

5.7.6.3.1 测定准确度样品的制备

参照标准曲线浓度系列制备过程取 1ml 汞标准样品(环保部标样所,11.4±1.1μg/L,批号 202028),4ml 1+49 硫酸制备成含汞 11.4ng 的样品,按标准曲线绘制 5.7.4.3 富集和 5.7.4.4 测定步取测定制备的富集管样品中汞的含量,按此步骤依次制备和测定共 6 份该浓度水平的富集管样品。

参照标准曲线浓度系列制备过程取 1ml 汞标准样品(环保部标样所,20.4±1.6μg/L,批号 202029),4ml 1+49 硫酸制备成含汞 20.4 的样品,按标准曲线绘制 5.7.4.3 富集和 5.7.4.4 测定步取测定制备的富集管样品中汞的含量,按此步骤依次制备和测定共 6 份该浓度水平的富集管样品。

5.7.6.3.2 准确度计算

计算每一浓度水平 6 组数据的相对误差即为准确度。

相对误差按如下公式进行计算:

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中: \bar{x}_i —— 第 i 个实验室对某一浓度 (含量) 水平标准物质测试的平均值;

μ —— 标准物质的浓度 (含量);

$RE_i \%$ —— 第 i 个实验室对某一浓度 (含量) 水平标准物质测试的相对误差

表 17 有证标准物质/标准样品测试数据

平行号		用有证标准样品制备的金膜富集管样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果	1	10.7	19.8	
	2	11.1	20.2	

($\mu\text{g/L}$)	3	10.8	19.1	
	4	10.4	20	
	5	10.2	19.2	
	6	10.5	19.5	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		10.6	19.6	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a ($\mu\text{g/L}$)		11.4 \pm 1.1	20.4 \pm 1.6	
相对误差 RE _i (%)		-7.0	-3.9	
9 注: i 为实验室编号。				
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值 \pm 不确定度。				

5.8 结果计算与表示

5.8.1 空气中气态汞的质量浓度按公式(1)计算:

$$\rho_1(\text{Hg}) = \frac{W - W_0}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中: $\rho_1(\text{Hg})$ —环境空气中的气态汞的浓度(ng/m^3);

W —样品富集管中测得的汞含量, ng ;

W_0 —全程空白富集管中测得的汞含量, ng ;

V_{nd} —标准状态(101.325kPa, 273K)下的采样体积, m^3 。

5.8.2 空气中颗粒态汞的质量浓度按公式(2)计算:

$$\rho_2(\text{Hg}) = \frac{W - W_0}{V_{nd}} \times \frac{V}{V_1} \quad (2)$$

式中: $\rho_2(\text{Hg})$ —环境空气中颗粒态汞的浓度(ng/m^3);

W —由样品膜制备的富集管中测得的汞含量, ng ;

W_0 —全程空白滤膜制备的富集管中测得的汞含量, ng ;

V —样品滤膜消解液定容体积, mL ;

V_1 —分取到汞蒸汽发生瓶中的消解液体积, mL ;

V_{nd} —标准状态(101.325kPa, 273K)下的采样体积, m^3 。

5.8.3 空气中总汞的质量浓度按公式(3)计算:

$$\rho(\text{Hg}) = \rho_1(\text{Hg}) + \rho_2(\text{Hg}) \quad (3)$$

式中: $\rho(\text{Hg})$ —环境空气中的汞浓度(ng/m^3)。

5.8.4 结果表示

保留三位有效数字, 小数点后最多保留检出限的小数点后相应位数。

6 质量保证和质量控制

6.1 校准曲线

相关系数应大于等于 0.999, 否则重新绘制校准曲线。每次分析前都应该制备曲线中间点标准富集管验证标准曲线, 如测定浓度偏差大于 5%, 则需重新绘制校准曲线。

6.2 检出限核查

分析样品时, 须周期性进行检出限核查, 以确认仪器灵敏度是否改变。

6.3 试剂空白

试剂空白样品富集管用来监测在实验室分析程序中可能带来的背景污染的程度, 须在开始分析样品前先进行分析。空白值应低于3倍检出限。

6.4 全程序空白

全程序样品用来确认在样品处理的过程中可能污染的程度, 每批次监测样品应做一个全程序空白。空白值应低于测定下限。

6.5 精密度控制

由于样品无法进行重复分析, 可利用重复制备金膜富集管模拟样品的方式来评估分析程序, 每 20 个样品或每一批次(当每批次样品少于 20 个时)样品至少执行一个重复制备的两个富集管模拟样品的分析, 相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

6.6 准确度控制

由于实际工作中无法用富集管采集得到完全平行的样品即无法进行实际样品加标, 因此采用将市售有证标准样品溶液中一定量的汞通过汞发生富集系统富集到空白金膜富集管中即间接制备成金膜富集管形式的标准样品, 在测定过程中, 每 20 个样品或每一批次(当每批次样品少于 20 个时)样品执行一个模拟标准样品, 标准样品回收率应在 90%~110%范围内。

6.7 捕汞效率测试

每一批次富集管在第一次使用前均需要进行捕汞效率测试, 捕汞效率及释放效率不应低于 95%。

其他质量保证和质量控制工作按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194)中相关规定

执行。

7 注意事项

7.1 富集管反复使用后，金膜微粒在石英管中会发生松动，因而影响对汞的富集效果，故使用时需注意塞紧。

7.2 金膜上的金汞齐，释放汞的加热温度在 550℃ 以上，因此要求第二组热解析器在 30 秒内可将管内温度升高至 600℃ 以上，以达到瞬时解吸的目的。

7.3 为防止污染，汞发生富集系统所有连接管件及盛装容器均需酸洗清净。测试过程最好在具有净气系统的房间中进行，利用活性炭减少空气中气态汞浓度。所有会与样品接触的器皿须加以酸洗。所有酸洗后的器皿须放置于双层可密封的聚乙烯袋中，放置富集管和滤膜的容器须以特氟隆带和袋子加以密封。

7.4 汞发生富集系统中汞发生瓶在使用一段时间后会因如下反应：

$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}_2 \downarrow (\text{白色}) + \text{HCl}$ 而使瓶壁沾附上一层白色薄膜，易吸附汞，需先用稀硝酸溶液冲洗，再用去离子水清洗干净。

7.5 测定高浓度样品时，应在热解析仪上走一次净化程序，验证空白后，才能再测下一样品，以消除管路中残留汞的影响。

7.6 经过验证也可以使用将颗粒态汞样品滤膜消解成溶液后直接测定的标准方法获得颗粒态汞的含量。

8 方法验证

8.1 方法验证方案

(1) 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本方法的5家验证实验室依次为：上海市嘉定区环境监测站、上海市松江区环境监测站、北京市东城区环境保护监测站、北京市康居环境监测站、北京市昌平区环境保护监测站、北京市环境保护监测中心。参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表18。

表18 方法验证的实验室、验证人员的基本情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	上海市嘉定区环境监测站	于海燕	女	39	工程师	精细化学	16

1	上海市嘉定区环境监测站	陆华	女	32	工程师	环境监测	8
2	上海市松江区环境监测站	范慧群	男	32	工程师	化学工程	9
2	上海市松江区环境监测站	林盈盈	女	31	工程师	环境科学	5
3	北京市东城区环境保护监测站	沙博	男	26	助理工程师	环境科学	4
4	北京市康居环境检测站	苏荣梅	女	31	工程师	环境科学	6
5	北京市昌平区环境保护监测站	宋程	男	23	技术员	资源环境与城乡规划管理	1
6	北京市环境保监测中心	邹本东	男	39	高级工程师	环境科学	11
6	北京市环境保监测中心	陈维	女	31	工程师	分析检测	9
6	北京市环境保监测中心	陆皓昀	男	27	工程师	生物工程	5
6	北京市环境保监测中心	杨柳	女	31	工程师	应用化学	

(2) 方法验证方案。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求,组织5家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按HJ168的要求完成方法验证报告。

① 检出限及测定范围的验证

本次验证通过7次试剂空白汞富集管实验测定的标准偏差计算检出限。

各实验室按HJ168-2010附录A方法特性指标确定方法中A.1.1确定方法检出限及测定范围。考虑样品的保存问题,编制组不统一提供实际样品,实际样品均由验证单位自行准备。具体方案如下:

A.测定检出限空白样品制备

参照标准曲线零点制备过程制备空白溶液，并将溶液移入汞蒸气发生瓶，使汞蒸气发生瓶与富集管连接，然后在汞蒸气发生瓶内加入 20%氯化亚锡溶液 0.50ml，立即按“启动”开关，汞发生富集系统即自动进行富集，2min 后自动停止，按此步骤依次制备 7 份空白样品（用同一支富集管，制备一次，测定一次，共重复七次）。

B.检出限空白样品的测定：将制备好的验证样品富集管插入汞解吸器的“解吸”孔内，按标准曲线绘制的解吸步骤进行，测定样品中汞含量。

C. 方法检出限和测定下限的计算

a.测试检出限的确定

空白试验中检测出目标物质

计算7次平行测定汞含量的标准偏差，按公式（A.1）计算检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (A.1)$$

式中： MDL ——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%时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 A.1 取值：

表 A.1 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 (n-1)	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

如果空白试验的测定值过高，或变动较大时，无法计算检出限。因此，本方法计算的检出限以下述条件为前提：任意测定值之间可允许的变异范围为“空白试验测定值的均值² 估计检出限的1/2”以内。

b.环境空气的方法检出限

按照测试检出限结果，结合采样体积，计算方法检出限，如下：

方法检出限=测试检出限/采样体积。

c. 测定下限

以 4 倍方法检出限作为测定下限。

② 精密度的验证

因考虑到实际工作中是无法用富集管采到完全平行的 6 组样品（各浓度水平），因此本次验证采用自行制备的 10ng、50ng、90ng 三个浓度水平各 6 组的金膜富集管模拟样品来进行精密度验证实验。

计算各浓度水平的相对标准偏差来得到精密度数据。具体方案如下：

A. 测定精密度样品的制备

参照标准曲线浓度系列制备过程制备汞含量为 10.0ng 的溶液，并将溶液移入汞蒸气发生瓶，使汞蒸气发生瓶与富集管连接，然后在汞蒸气发生瓶内加入 20%氯化亚锡溶液 0.50ml，立即按“启动”开关，汞发生富集系统即自动进行富集，2min 后自动停止，按此步骤依次制备 6 份样品（用同一支富集管，制备一次，测定一次，共重复六次）。

B. 精密度样品的测定：将制备好的验证样品富集管插入汞解吸器的“解吸”孔内，按标准曲线绘制的解吸步骤进行，测定样品中汞含量。

精密度测试需制备三种浓度水平的样品，因此还需按上述过程制备和测试汞含量为 50.0ng、90.0ng 浓度水平的样品。

C. 精密度计算

计算 10.0ng、50.0ng、90.0ng 三个浓度水平各 6 组数据的相对标准偏差即精密度。

即某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中： x_k ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

\bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 *r* 和再现性限 *R*。

③ 准确度的验证

因实际工作中无法用富集管采集得到完全平行的样品即无法进行实际样品加标，本次准确度验证采用有证标准样品形式进行验证，但市面上无直接金膜富集管形式的汞标准样品，因此本次验证采用将市售有证标准样品溶液中一定量的汞富集到空白金膜富集管中即间接制备成金膜富集管形式的标准样品（含汞 11.4ng、20.4 ng，每个浓度水平各 6 支），通过计算测定值与标准值之间的相对误差来评价方法准确度。具体方案如下：

A.测定准确度样品的制备

参照标准曲线浓度系列制备过程取 1mL 汞标准样品(环保部标样所, 11.4±1.1μg/L, 批号 202028), 4ml 0.2mol/L 硫酸制备成含汞 11.4ng 的样品, 并将溶液移入汞蒸气发生瓶, 并用少量去离子水冲洗, 使汞蒸气发生瓶与富集管连接, 然后在汞蒸气发生瓶内加入 20%氯化亚锡溶液 0.50ml, 立即按“启动”开关, 汞发生富集系统即自动进行富集, 2min 后自动停止, 按此步骤依次制备 6 份样品（用同一支富集管, 制备一次, 测定一次, 共重复六次）。

B.准确度样品的测定：将制备好的验证样品富集管插入汞富集-解吸器的“解吸”孔内，按标准曲线绘制的解吸步骤进行，测定样品中汞含量。

准确度测试需制备两种浓度水平的样品，因此还需按上述 5.3.1、5.3.过程用另外一种标样（环保部标样所，20.4±1.6μg/L，批号 202029）制备和测试汞含量为 20.4ng 浓度水平的样品。

C.准确度计算

计算每一浓度水平 6 组数据的相对误差即为准确度。

相对误差按如下公式进行计算：

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的平均值；

μ ——标准物质的浓度（含量）；

$RE_i\%$ ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的相对误差

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对误差、相对误差最终值。

8.2 方法验证过程

8.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、标准样品和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告。标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，对方法进行评估，编制《方法验证报告》。

8.2.2 方法验证结论

(1) 检出限最高值为 0.11ng。对于气态样品，当采集 60L 时，方法检出限为 0.0018 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.0072 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对于颗粒态样品，当采集 3.6 m^3 时，方法检出限为 0.000031 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.00013 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 6个实验室对汞含量为10.0ng、50.0ng、90.0ng三个不同浓度水平金膜富集管模拟样品（每个浓度水平各6支）进行了测定：实验室内的相对标准偏差分别为0.93%~6.8%，1.1%~3.1%和0.47%~2.4%，实验室间的相对标准偏差为：6.7%、2.8%和1.4%，重复性限 *r* 为 1.2ng、2.7ng和3.6ng，再现性限 *R* 为2.2ng、4.7ng和4.9ng。

(3) 6个实验室内对制备的11.4 \pm 1.1ng、20.4 \pm 1.6ng两个不同浓度水平的金膜富集管形式的模拟标准样品（每个浓度水平各6支）进行了测定，相对误差分别为：-7.0~9.3%，-6.4%~5.0%；相对误差最终值分别为：(-0.07% \pm 13.0%)_{11.4 \pm 1.1}和(-0.24% \pm 8.6%)_{20.4 \pm 1.6}。

(4) 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

《方法验证报告》，见附件一。

9 与开题报告的差异说明

由于《空气和废气 汞及其化合物的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（修订暂行方法）》的项目计划其预设的技术内容较为落后已不能满足当前环境分析工作的需要，2010年10月在开题论证会上与会专家同意将标准名称改名《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》，并重新明确和修订了标准制定的原则、主要内容、技术路线和具体的实验方案。

另外，由于项目计划里的监测要素为空气和废气，开题论证会与会专家建议在经费允许的情况

下可同时用冷原子吸收分光光度法对固定污染源废气中汞的测定进行研究，以进一步向环保部申请该项目的标准制修订任务，即继续申请修订《固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ 543-2009）。在任务开展过程中，得知《固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法》项目已被正式列入2012年标准制修订任务（由清华大学承担），项目统一编号为2012-49 项目名称为《固定污染源废气 总汞的测定 冰浴吸收瓶采样-冷原子吸收分光光度法》（修订HJ/T 543-2009），因此在掌握该情况后我站就没有继续重复申报及开展相关研究，并将该情况在任务进行过程中向标准所和环保部做了汇报。

开题论证会后，我站根据专家开题论证意见开展了《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》相关的研究和验证工作。

10 参考文献

- [1] EJ 194.1-1982 环境样品 大气中微量总汞的分析方法(中华人民共和国核工业部)
- [2] GB/T 8914-1988 居住区大气中汞卫生标准检验方法 金汞齐富集-原子吸收法
- [3] GB/T 16012-1995 车间空气中汞的冷原子吸收光谱测定方法
- [4] WS/T 128-1999 作业场所空气中汞的还原气态—原子吸收光谱测定方法(中华人民共和国卫生部)
- [5] GB/T 16013-1995 车间空气中汞的双硫脲分光光度测定方法
- [6] GBZ/T 160.14-2004 工作场所空气中汞及其化合物的测定方法(中华人民共和国卫生部)(一、冷原子吸收光谱法，第二法 原子荧光光谱法,第三法、双硫脲分光光度法)
- [7] HJ 542-2009 环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法 (暂行)
- [8] HJ 543-2009 固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法 (暂行)
- [9] 空气和废气监测分析方法（第四版）（增补版）
- [10] TJ36-79 车间空气中有害物质的最高容许浓度
- [11] TJ36-79 居住区大气中有害物质的最高容许浓度
- [12] GBZ 2.1-2007 工作场所有害因素职业接触限值
- [13] GB3095-1996 环境空气质量标准
- [14] GB/T18883-2002 室内空气质量标准
- [15] GB16297-1996 大气污染物综合排放标准
- [16] GB25467-2010 铜、镍、钴工业污染物排放标准
- [17] GWKB3-2000 生活垃圾焚烧污染控制标准
- [18] ISO 20552-2007 Workplace air - Determination of mercury vapour - Method using gold-amalgam collection and

analysis by atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry

[19] ISO 17733-2004 Workplace air - Determination of mercury and inorganic mercury compounds - Method by cold vapour atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry

[20] JIS K0222-1981 Methods for determination of mercury in stack gas

[21] EPA Method 7473 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, Amalgamation, And atomic absorption spectrometry

[22] EPA 600/4-79-058 Test Methods to determine the mercury Emissions from sludge incineration plants

[23] ASTM D6784 - 02(2008) Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method)

[24] EPA Method 101A Determination Of Particulate And Gaseous Mercury Emissions From Sewage Sludge Incinerators

[25] EPA Method 30B Determination Of Total Vapor Phase Mercury Emissions From Coal-Fired Combustion Sources Using Carbon Sorbent Traps

[26] EPA IO-5 Sampling and analysis for atmospheric mercury : Sampling and analysis for vapor and vapor and particle phase mercury in ambient air utilizing cold vapor atomic fluorescence spectrometry

[27] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾等. 环境汞污染[J]. 化学进展, 2009, 21(2):3

[28] 吴坚, 宋薇, 丁辉. 天然气以及大气中微量汞的监测方法的研究[J]. 计量学报2001, 22(2)

[29] 杭士平. 试纸比色法, 碘化亚铜检气管比度法《空气中有毒物质的测定方法》

[30] 万本太. 速测管法, 阳极溶出伏安法《突发性环境污染事故应急监测与处理处置技术》

[31] 汞个体监测方法科研协作组编. P_{mI}型扩散式汞个体剂量器研制、验证及汞对人体健康影响的调查研究(论文汇编), 1988

[32] 武汉市劳动卫生职业病防治院段奇翠等. 氢化发生原子吸收光谱法测定车间空气中汞、砷、硒研究报告. 1993

[33] 金晓丹, 王敦球, 张力等, 大气环境中汞形态及其分析方法研究进展[J], 广西轻工业, 2008, (10): 97-98

[34] 李仲根, 冯新斌, 郑伟. 大气中不同形态汞的采集和分析方法[J]. 中国环境监测, 2007, 23(2): 19-25

[35] 陈乐恬, 张晓山, 林玉环等. 大气环境中汞的形态及其分析方法[J]. 环境化学, 1999, 18(2): 584-589

[36] 周军, 黄翔峰, 陈绍伟. 空气环境中汞污染物分析测试的技术进展. 干旱环境监测, 2005, 19(3): 164-168

[37] 安裕敏, 侯惠元. 空气汞测定的2种分析方法比较[J]. 贵州环保科技, 1997, 3(1): 36-38

[38] 余国泰. 巯基棉采集空气中的汞[J]. 环境化学, 1989, 8(6): 58-63

[39] 崔九思, 王钦源, 王汉平. 大气污染监测方法[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 713-728

[40] 刘建平, 陈燕红, 韦刚. 金汞齐富集-冷原子吸收法测定大气中的微量汞[J]. 干旱环境监测, 1991, 5(4): 237-239

[41] 冯新斌, 洪业汤, 朱卫国. 2次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定大气中的痕量气态总汞[J]. 中国环境监测, 1997,

13(3): 9-11

[42] 张宝贵, 韩梅, 张虹等. 一种新的真空冷原子吸收法测定汞[J]. 城市环境与城市生态, 1999, 12(2): 61-62

[43] 杨增, 籍静钰, 谈旭吟等. 复合式吸收器采样还原一体化冷原子吸收法测定大气中的汞[J]. 中国环境监测, 2000, 16(2): 23-25

[44] 葛莉. 硅胶对冷原子吸收法测汞的干扰[J]. 中国环境监测, 1993, 9(5): 37-38

[45] 何煌辉. 原子荧光法测定高浓度二氧化硫冶炼烟气中的汞[J]. 现代科学仪器, 1999, (1): 63-65

[46] 吕小虎, 陆明刚. 环境样品中汞的测定方法[J]. 环境导报, 1990, (5): 5-7

[47] 段秀琴. 硼氢化钾还原一无色散原子荧光法测定大气中粒子态汞[J]. 中国环境监测, 1991, 7(2): 9-11

[48] 黄永健, 周蓉生, 张成江等. 大气环境中汞污染的研究进展[J]. 物探与化探, 2002, 26(4): 296-298

[49] 王文华, 刘俊华, 杨淑兰等. 汞在北京大气中细颗粒物上的分布[J]. 上海交通大学学报, 2002, 36(1): 134-137

[50] 陈乐恬, 佟玉芹. 扩散管在大气汞分析中的应用[J]. 环境科学与技术, 2001, 93(1): 36-38

[51] 蔡慧华, 彭速标. 痕量汞的测定方法进展[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(4):384-390

[52] 李蓉蓉, 李佳. 大气中汞分析方法的研究进展[J]. 广州化工, 2008, 36(2):60-62

[53] 冯新斌, 朱泳焯. 大气活性气态汞采样和分析方法[J]. 分析化学研究简报, 2003, 31(6):682~685

[54] 许月辉. 原子荧光光度法测定空气中的汞[J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(1):30-31

[55] 耿勇超, 黄晶, 朱君. MA-2000型测汞仪直接测定环境水体中的汞[J]. 四川环境, 2010, 6(29):37-39

附件一

方法验证报告

方法名称： 环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法

项目主编单位： 北京市环境保护监测中心

验证单位： 上海市嘉定区环境监测站、上海市松江区环境监测站、北京市东城区环境保护监测站、北京市康居环境监测站、北京市昌平区环境保护监测站、北京市环境保护监测中心

项目负责人及职称： 邹本东/高级工程师

通讯地址： 北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话： 010-68413993

报告编写人及职称： 陈维/工程师

报告日期： 2013 年 07 月 26 日

本方法的5家验证实验室依次为：上海市嘉定区环境监测站、上海市松江区环境监测站、北京市东城区环境保护监测站、北京市康居环境监测站、北京市环境保护监测中心。编制组对《环境空气 汞的测定 金膜富集-冷原子吸收分光光度法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，得出验证结论。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表1-1 方法验证的实验室、验证人员的基本情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	上海市嘉定区环境监测站	于海燕	女	39	工程师	精细化学	16
1	上海市嘉定区环境监测站	陆华	女	32	工程师	环境监测	8
2	上海市松江区环境监测站	范慧群	男	32	工程师	化学工程	9
2	上海市松江区环境监测站	林盈盈	女	31	工程师	环境科学	5
3	北京市东城区环境保护监测站	沙博	男	26	助理工程师	环境科学	4
4	北京市康居环境检测站	苏荣梅	女	31	工程师	环境科学	6
5	北京市昌平区环境保护监测站	宋程	男	23	技术员	资源环境与城乡规划管理	1
6	北京市环境保监测中心	邹本东	男	39	高级工程师	环境科学	11
6	北京市环境保监测中心	陈维	女	31	工程师	分析检测	9
6	北京市环境保监测中心	陆皓昀	男	27	工程师	生物工程	5
6	北京市环境保监测中心	杨柳	女	31	工程师	应用化学	

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
上海市嘉定区环境监测站	冷原子吸收测汞仪	MA-2000	检定有效期内；量程： 0.002ng~1000ng	
上海市松江区环境监测站	冷原子吸收测汞仪	MA-2000	检定有效期内；量程： 0.002ng~1000ng	
北京市东城区环境保护监测站	冷原子吸收测汞仪	MA-2000	检定有效期内；量程： 0.002ng~1000ng	
北京市康居环境检测站	冷原子吸收测汞仪	MA-2000	检定有效期内；量程： 0.002ng~1000ng	
北京市昌平区环境保护监测站	冷原子吸收测汞仪	MA-2000	检定有效期内；量程： 0.002ng~1000ng	
北京市环境保护监测中心	冷原子吸收测汞仪	MA-2000	检定有效期内；量程： 0.002ng~1000ng	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
上海市嘉定区环境监测站	汞标准溶液	环保部标样所		
	汞标准样品	环保部标样所		
	标准缓冲溶液	和光纯药工业株式会社、pH6.86		
	硫酸	上海振兴化工二厂有限公司、GR		
	盐酸	上海振兴化工二厂有限公司、GR		
	氯化亚锡	上海豪申化学试剂有限公司、AR	通氮气除汞	
上海市松江区环	汞标准溶液	环保部标样所		

境监测站	汞标准样品	环保部标样所		
	标准缓冲溶液	和光纯药工业株式会社、 pH6.86		
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司、GR		
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司、GR		
	氯化亚锡	国药集团化学试剂有限公司、AR	通氮气除汞	
北京市东城区环境保护监测站	汞标准溶液	环保部标样所		
	汞标准样品	环保部标样所		
	标准缓冲溶液	和光纯药工业株式会社、 pH6.86		
	盐酸	北京化工厂、GR		
	硫酸	北京化工厂、GR		
	氯化亚锡	北京化工厂、AR	通氮气除汞	
	氢氧化钠	天津市风船化学试剂有限公司、GR		
北京市康居环境检测站	汞标准溶液	环保部标样所		
	汞标准样品	环保部标样所		
	标准缓冲溶液	和光纯药工业株式会社、 pH6.86		
	硫酸	北京化工厂、GR		
	盐酸	北京化工厂、GR		
	氯化亚锡	北京化工厂、AR	通氮气除汞	
	氢氧化钠	天津市风船化学试剂科技有限公司、GR		
北京市昌平区环境保护监测站	汞标准溶液	环保部标样所		
	汞标准样品	环保部标样所		
	标准缓冲溶液	和光纯药工业株式会社、 pH6.86		
	盐酸	北京化工厂、GR		
	硫酸	北京化工厂、GR		
	氯化亚锡	北京化工厂、AR	通氮气除汞	

	氢氧化钠	天津市风船化学试剂有限公司、GR		
北京市环境保护 监测中心	汞标准溶液	国家钢铁材料分析测试中心		
	汞标准样品	环保部标样所		
	标准缓冲液	和光纯药工业株式会社 pH 6.86		
	硫酸	北京化工厂、GR		
	盐酸	北京化工厂、GR		
	氯化亚锡	北京化工厂、AR	通氮气除汞	
	氢氧化钠	北京益利精细化学品有限公司、GR		

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市嘉定区环境监测站

测试日期：2011.12.26-2011.12.31

平行样品编号	富集管空白样品	备注
测定结果 (ng/m ³)	1	3.0
	2	3.0
	3	3.0
	4	2.0
	5	4.0
	6	3.0
	7	3.0
平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	3.0	
标准偏差 S_i (ng/m ³)	0.58	
t 值	3.143	
检出限 (ng/m ³)	1.8	
测定下限 (ng/m ³)	7.2	
注：i 为实验室编号。检出限和测定下限为采样量为 60L（标态）时的计算结果。		

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市松江区环境监测站

测试日期：2012.12.13-2012.12.18

平行样品编号		富集管空白样品	备注
测定结果 (ng/m ³)	1	5.8	
	2	5.4	
	3	5.5	
	4	4.9	
	5	5.9	
	6	4.5	
	7	5.0	
平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)		5.3	
标准偏差 S_i (ng/m ³)		0.51	
t 值		3.143	
检出限 (ng/m ³)		1.6	
测定下限 (ng/m ³)		6.4	
注：i 为实验室编号。检出限和测定下限为采样量为 60L（标态）时的计算结果。			

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市东城区环境保护监测站

测试日期：2013.07.03-2013.07.10

平行样品编号		富集管空白样品	备注
测定结果 (ng/m ³)	1	4.9	
	2	4.3	
	3	4.7	
	4	4.7	
	5	4.5	
	6	4.5	
	7	4.8	
平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)		4.6	
标准偏差 S_i (ng/m ³)		0.58	
t 值		3.143	
检出限 (ng/m ³)		1.8	
测定下限 (ng/m ³)		7.2	

注：i 为实验室编号。检出限和测定下限为采样量为 60L（标态）时的计算结果。

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市康居环境检测站

测试日期：2013.07.11-2013.07.24

平行样品编号	富集管空白样品	备注
测定结果 (ng/m ³)	1	0.8
	2	0.8
	3	1.2
	4	2.2
	5	1.3
	6	1.0
	7	1.1
平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	1.2	
标准偏差 S_i (ng/m ³)	0.48	
t 值	3.143	
检出限 (ng/m ³)	1.5	
测定下限 (ng/m ³)	6.0	
注：i 为实验室编号。检出限和测定下限为采样量为 60L（标态）时的计算结果。		

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市昌平区环境保护监测站

测试日期：2013.11.05-2013.11.15

平行样品编号	富集管空白样品	备注
测定结果 (ng/m ³)	1	3.2
	2	4.1
	3	3.7
	4	2.6
	5	3.3
	6	3.9
	7	3.0
平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)	3.4	
标准偏差 S_i (ng/m ³)	0.53	
t 值	3.143	

检出限 (ng/m ³)	1.7	
测定下限 (ng/m ³)	6.7	
注: i 为实验室编号。检出限和测定下限为采样量为 60L (标态) 时的计算结果。		

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 北京市环境保护监测中心

测试日期: 2011.06.14-2011.06.26

平行样品编号		富集管空白样品	备注
测定结果 (ng/m ³)	1	3.8	
	2	3.4	
	3	2.5	
	4	3.2	
	5	2.9	
	6	3.4	
	7	3.2	
平均值 \bar{x}_i (ng/m ³)		3.2	
标准偏差 S_i (ng/m ³)		0.41	
t 值		3.143	
检出限 (ng/m ³)		1.3	
测定下限 (ng/m ³)		5.2	
注: i 为实验室编号。检出限和测定下限为采样量为 60L (标态) 时的计算结果。			

1.3 方法精密度测试数据

表 1-10 精密度测试数据

验证单位: 上海市嘉定区环境监测站

测试日期: 2011.12.26-2011.12.31

平行号	金膜富集管样品			备注	
	浓度 1 (10.0ng)	浓度 2 (50.0ng)	浓度 3 (90.0ng)		
测定结果 (ng)	1	9.52	52.4	91.9	
	2	9.52	50.3	91.6	
	3	10.5	51.5	90.8	

	4	11.3	53.6	92.5	
	5	9.76	52.0	90.3	
	6	10.3	54.9	89.8	
平均值 \bar{x}_i (ng)		10.2	52.4	91.2	
标准偏差 S_i (ng)		0.69	1.6	1.0	
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.8	3.1	1.1	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。					
注 2: i 为实验室编号。					

表 1-11 精密度测试数据

验证单位: 上海市松江区环境监测站

测试日期: 2012.12.13-2012.12.18

平行号		金膜富集管样品			备注
		浓度 1 (10.0ng)	浓度 2 (50.0ng)	浓度 3 (90.0ng)	
测定结果 (ng)	1	9.68	51.7	87.1	
	2	9.42	53.8	88.3	
	3	9.48	53.0	87.8	
	4	9.37	53.3	87.8	
	5	9.01	53.5	88.1	
	6	9.70	53.4	87.7	
平均值 \bar{x}_i (ng)		9.44	53.1	87.8	
标准偏差 S_i (ng)		0.25	0.74	0.41	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.6	1.4	0.47	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。					
注 2: i 为实验室编号。					

表 1-12 精密度测试数据

验证单位: 北京市东城区环境保护监测站

测试日期: 2013.07.03-2013.07.10

平行号		金膜富集管样品			备注
		浓度 1 (10.0ng)	浓度 2 (50.0ng)	浓度 3 (90.0ng)	

测定结果 (ng)	1	11.2	49.6	91.1	
	2	11.4	49.9	89.4	
	3	11.1	51.1	90.2	
	4	11.0	49.6	89.8	
	5	11.1	51.4	88.9	
	6	11.1	50.2	90.1	
平均值 \bar{x}_i (ng)		11.2	50.3	89.9	
标准偏差 S_i (ng)		0.14	0.77	0.75	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.3	1.5	0.83	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。					
注 2: i 为实验室编号。					

表 1-13 精密度测试数据

验证单位: 北京市康居环境检测站

测试日期: 2013.07.11-2013.07.24

平行号		金膜富集管样品			备注
		浓度 1 (10.0ng)	浓度 2 (50.0ng)	浓度 3 (90.0ng)	
测定结果 (ng)	1	10.8	50.2	89.3	
	2	10.6	49.7	90.7	
	3	10.7	50.5	89.9	
	4	10.7	49.4	90.1	
	5	10.5	49.1	90.0	
	6	10.7	48.0	89.2	
平均值 \bar{x}_i (ng)		10.7	49.5	89.9	
标准偏差 S_i (ng)		0.10	0.89	0.56	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.93	1.8	0.62	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。					
注 2: i 为实验室编号。					

表 1-14 精密度测试数据

验证单位: 北京市昌平区环境保护监测站

测试日期: 2013.11.05-2013.11.15

平行号		金膜富集管样品			备注
		浓度 1 (10.0ng)	浓度 2 (50.0ng)	浓度 3 (90.0ng)	
测定结果 (ng)	1	9.17	51.5	93.1	
	2	9.22	50.0	89.3	
	3	9.28	51.1	93.4	
	4	9.64	50.6	88.5	
	5	10.0	51.2	93.3	
	6	10.7	51.2	90.7	
平均值 \bar{x}_i (ng)		9.68	50.9	91.4	
标准偏差 S_i (ng)		0.61	0.54	2.17	
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.3	1.1	2.4	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

表 1-15 精密度测试数据

验证单位: 北京市环境保护监测中心

测试日期: 2011.06.14-2011.06.26

平行号		金膜富集管样品			备注
		浓度 1 (10.0ng)	浓度 2 (50.0ng)	浓度 3 (90.0ng)	
测定结果 (ng)	1	9.49	49.2	91.6	
	2	9.66	48.6	88.0	
	3	9.66	50.9	91.3	
	4	9.43	50.9	88.6	
	5	10.2	49.3	92.6	
	6	9.80	50.5	91.3	
平均值 \bar{x}_i (ng)		9.71	49.9	90.6	
标准偏差 S_i (ng)		0.28	0.99	1.8	
相对标准偏差 RSD_i		2.9	2.0	2.0	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

1.4 方法准确度测试数据

表 1-16 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市嘉定区环境监测站

测试日期：2011.12.26-2011.12.31

平行号		用有证标准样品制备的金膜富集管样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (ng)	1	11.5	20.6	
	2	11.3	20.4	
	3	11.8	20.5	
	4	11.0	19.9	
	5	11.2	19.8	
	6	11.4	20.7	
平均值 \bar{x}_i (ng)		11.4	20.3	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (ng)		11.4±1.1	20.4±1.6	
相对误差 RE _i (%)		0	0.49	
注：i 为实验室编号。				
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

表 1-17 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市松江区环境监测站

测试日期：2012.12.13-2012.12.18

平行号		用有证标准样品制备的金膜富集管样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (ng)	1	11.6	20.9	
	2	12.2	21.1	
	3	12.1	21.2	
	4	12.4	21.2	
	5	12.4	21.2	
	6	11.9	20.8	
平均值 \bar{x}_i (ng)		12.1	21.1	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (ng)		11.4±1.1	20.4±1.6	
相对误差 RE _i (%)		6.1	3.4	

注：i 为实验室编号。

^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。

表 1-18 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：北京市东城区环境保护监测站

测试日期：2013.07.03-2013.07.10

平行号		用有证标准样品制备的金膜富集管样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (ng)	1	11.0	18.8	
	2	10.9	19.2	
	3	11.1	19.3	
	4	11.2	19.1	
	5	10.9	18.8	
	6	10.8	19.4	
平均值 \bar{x}_i (ng)		11.0	19.1	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (ng)		11.4±1.1	20.4±1.6	
相对误差 RE _i (%)		-3.5	-6.4	
注：i 为实验室编号。				
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

表 1-19 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：北京市康居环境检测站

测试日期：2013.07.11-2013.07.24

平行号		用有证标准样品制备的金膜富集管样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (ng)	1	10.8	20.5	
	2	10.8	20.4	
	3	10.8	20.6	
	4	10.9	20.5	
	5	10.9	20.7	
	6	10.7	20.6	

平均值 \bar{x}_i (ng)	10.8	20.6	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (ng)	11.4±1.1	20.4±1.6	
相对误差 RE _i (%)	-5.3	-0.98	
注: i 为实验室编号。			
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。			

表 1-20 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 北京市昌平区环境保护监测站

测试日期: 2013.11.05-2013.11.15

平行号		用有证标准样品制备的金膜富集管样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (ng)	1	12.5	22.0	
	2	12.4	21.5	
	3	12.5	21.3	
	4	12.6	21.7	
	5	12.5	21.4	
	6	12.3	20.7	
平均值 \bar{x}_i (ng)		12.5	21.4	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (ng)		11.4±1.1	20.4±1.6	
相对误差 RE _i (%)		9.3	5.0	
注: i 为实验室编号。				
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

表 1-21 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 北京市环境保护监测中心

测试日期: 2011.06.14-2011.06.26

平行号		用有证标准样品制备的金膜富集管样品		备注
		浓度 1	浓度 2	

测定结果 (ng)	1	10.7	19.8	
	2	11.1	20.2	
	3	10.8	19.1	
	4	10.4	20	
	5	10.2	19.2	
	6	10.5	19.5	
平均值 \bar{x}_i (ng)		10.6	19.6	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (ng)		11.4±1.1 (1ml 11.4±1.1 μ g/L)	20.4±1.6	
相对误差 RE _i (%)		-7.0	-3.9	
9 注: i 为实验室编号。				
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

6 家验证单位进行了检出限的验证工作, 参照标准曲线零点制备过程制备 7 支空白富集管, 按照方法的分析条件, 平行测定 7 次, 分别算出空白富集管样品的检出限及测定下限, 数据汇总见附表 2-1。

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	空白富集管样品	
	检出限 (ng/m ³)	测定下限 (ng/m ³)
1	1.8	7.2
2	1.6	6.4
3	1.8	7.2
4	1.5	6.0
5	1.7	6.7
6	1.3	5.2

结论: 当采集 60L 时, 检出限最高值为 1.8ng/m³, 即检出限为 1.8ng/m³, 测定下限为 7.2ng/m³。

2.2 方法精密度汇总

因考虑到实际工作中是无法用富集管采到完全平行的 6 组样品（各浓度水平），因此本次验证采用自行制备的 10ng、50ng、90ng 三个浓度水平各 6 组的金膜富集管模拟样品来进行精密度验证实验。通过计算各浓度水平的相对标准偏差来得到精密度数据。

6 家验证单位进行了方法精密度的验证工作，参照标准曲线浓度系列制备过程制备汞含量为 10.0ng、50.0ng、90.0ng 浓度水平（每个浓度水平各 6 支）的金膜富集管模拟样品，按照方法的分析条件，分别平行测定六次，计算各浓度水平的相对标准偏差来得到精密度数据，数据汇总见附表 2-2。

表 2-2 精密度测试数据汇总表

		金膜富集管模拟样品								
实验室号	浓度 1 (10.0ng)			浓度 2 (50.0ng)			浓度 3 (90.0ng)			
	\bar{x}_i (ng)	S_i (ng)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (μg)	S_i (μg)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (μg)	S_i (μg)	RSD_i (%)	
1	10.2	0.69	6.8	52.4	1.6	3.1	91.2	1.03	1.1	
2	9.44	0.25	2.6	53.1	0.74	1.4	87.8	0.41	0.47	
3	11.2	0.14	1.3	50.3	0.77	1.5	89.9	0.75	0.83	
4	10.7	0.10	0.93	49.5	0.89	1.8	89.9	0.56	0.62	
5	9.68	0.61	6.3	50.9	0.54	1.1	91.4	2.17	2.4	
6	9.71	0.28	2.9	49.9	0.99	2.0	90.6	1.83	2.0	
\bar{x} (ng)	10.2			51.0			90.1			
S' (ng)	0.68			1.44			1.30			
RSD(%)	6.7			2.8			1.4			
重复性限r	1.2			2.7			3.6			
再现性限R	2.2			4.7			4.9			

结论：6 个实验室对汞含量为10.0ng、50.0ng、90.0ng三个不同浓度水平金膜富集管模拟样品（每个浓度水平各6支）进行了测定：实验室内的相对标准偏差分别为0.93%~6.8%，1.1%~3.1%和0.47%~2.4%，实验室间的相对标准偏差为：6.7%、2.8%和1.4%，重复性限 r 为 1.2ng、2.7ng和3.6ng，再现性限 R为2.2ng、4.7ng和4.9ng。

2.3 方法准确度汇总

因实际工作中无法用富集管采集得到完全平行的样品即无法进行实际样品加标，因此本次准确度验证采用有证标准样品形式进行验证，但市面上无直接金膜富集管形式的汞标准

样品,因此本次验证采用将市售有证标准样品溶液中一定量的汞富集到空白金膜富集管中即间接制备成金膜富集管形式的标准样品,通过计算测定值与标准值之间的相对误差来评价方法准确度。

6 家验证单位进行了方法准确度的验证工作,参照标准曲线浓度系列制备过程分别取 1mL 汞标准样品(环保部标样所,11.4±1.1µg/L,批号 202028;20.4±1.6µg/L,批号 202029)制备成含汞 11.4ng、20.4 ng 浓度水平(每个浓度水平各 6 支)的金膜富集管模拟样品,按照方法的分析条件,分别平行测定六次,计算各浓度水平的相对误差来得到准确度数据,数据汇总见附表 2-3。

表2-3 准确度测试数据汇总表

实验室号	金膜富集管模拟标准样品			
	11.4±1.1 (ng)		20.4±1.6 (ng)	
	\bar{x}_i (ng)	RE _i (%)	\bar{x}_i (ng)	RE _i (%)
1	11.4	0	20.3	-0.49
2	12.1	6.1	21.1	3.4
3	11.0	-3.5	19.1	-6.4
4	10.8	-5.3	20.6	0.98
5	12.5	9.3	21.4	5.0
6	10.6	-7.0	19.6	-3.9
\overline{RE}	-0.07		-0.24	
$S_{\overline{RE}}$	6.5		4.3	

结论: 6 个实验室内对制备的 11.4±1.1ng、20.4±1.6ng 两个不同浓度水平的金膜富集管形式的模拟标准样品(每个浓度水平各 6 支)进行了测定,相对误差分别为: -7.0~9.3%, -6.4%~5.0%; 相对误差最终值分别为: (-0.07%±13.0%)_{11.4±1.1} 和 (-0.24%±8.6%)_{20.4±1.6}。