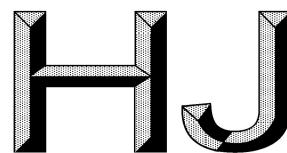


附件 8



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子吸收分光光度法

**Solid waste-Determination of mercury
-Pyrolysis-cold atomic absorption spectrophotometry**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 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 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和控制.....	5
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物中汞的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中汞的高温热解-冷原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

本标准由生态环境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、国土资源部华东矿产资源监督检测中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心和江苏省疾病预防控制中心。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 汞的测定 高温热解-冷原子吸收分光光度法

警告：硝酸、硫酸具有强腐蚀性和强氧化性，汞属于剧毒物质，标准溶液、试剂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

本标准规定了测定固体废物中汞的高温热解-冷原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中汞元素的测定。

本方法适用的范围为 0.05 ng~500 ng。当测定固体废物中总汞，样品量为 300 mg 时，本方法最低检测限为 0.2 μg/kg，测定下限为 0.8 μg/kg。当测定固体废物浸出液中总汞，样品浸出液体积为 1 L 时，本方法最低检测限分别为 0.01 μg/L（硫酸-硝酸法）、0.03 μg/L（醋酸缓冲溶液法），测定下限分别为 0.04 μg/L（硫酸-硝酸法）及 0.12 μg/L（醋酸缓冲溶液法）。

2 规范性引用文件

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

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

3 方法原理

准确称取（或量取）一定量的样品于样品舟中，样品导入燃烧催化炉后，经干燥、热分解，各形态汞生成单质汞，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 干扰及消除

4.1 当测定高浓度含汞样品（汞含量大于 400 ng）后分析低浓度含汞样品（汞含量小于 25 ng）时，将会有记忆效应影响。分析一批样品时，应先分析低浓度样品，以降低记忆效应。或在分析高含量样品后，进行空白试样测定，以减少记忆效应。

4.2 游离氯气和易挥发有机物（主要为酸性卤化物）、硫化物、硝化物、水蒸汽等在 253.7nm 处有吸收而产生干扰。在本方法中，利用热解催化剂吸附去除这部分分解产物，金汞齐有选择性地吸附汞蒸气，从而去除干扰。

5 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。

5.1 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml。

5.2 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇): 优级纯。

5.3 氯化汞 (HgCl₂): 优级纯。

5.4 硝酸溶液: φ (HNO₃) =3%。

5.5 固定液。

将 0.5 g 重铬酸钾 (5.2) 溶于 950 ml 蒸馏水中, 再加 50 ml 硝酸 (5.1), 混匀。

5.6 汞标准贮备液: ρ (Hg) \approx 100 mg/L。

称取约 0.1354 g (精确到 0.1 mg) 在硅胶干燥器中充分干燥过的氯化汞 (5.3), 用固定液 (5.5) 溶解后, 转移至 1000 ml 容量瓶中, 再用固定液 (5.5) 稀释至标线, 摇匀。4℃ 下可存放 2 年。或购买市售有证标准溶液。

注: 根据称样量计算贮备液浓度。

5.7 汞标准使用液: ρ (Hg) =2.00 mg/L。

移取汞标准贮备液 (5.6) 稀释配制。稀释时使用固定液 (5.5) 稀释定容。4℃ 下可存放 100 d。

5.8 载气: 高纯氧气 (O₂), 纯度 \geq 99.999%。

6 仪器和设备

6.1 测汞仪: 固、液相自动测汞仪, 含汞尾气吸收装置, 具有固体自动进样系统及计算机控制系统。

6.2 翻转式振荡器: 振荡频率 (30 \pm 2) r/min。

6.3 分析天平: 感量 0.1 mg。

6.4 筛: 非金属筛, 0.15 mm (100 目)。

6.5 样品舟: 镍舟、石英舟或磁舟。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行样品的采集和保存。

7.2 试样制备

7.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 相关规定进行固体废物样品的制备。对于固态或干化的半固态样品, 准确称取 10 g (m_1 , 精确至 0.01 g) 样品, 自然风干或冷冻干燥, 再次称重 (m_2 , 精确至 0.01 g), 研

磨，全部过100目筛（6.4）备用。

7.2.2 固体废物浸出液

按照HJ/T 299 或HJ/T 300的相关规定进行浸出液的制备。

7.2.3 空白试样

以3%硝酸或浸提剂分别代替样品，按与试样制备相同的步骤（7.2.1、7.2.2）进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考测试条件

不同型号的仪器，其测定条件不尽相同，参照仪器厂商提供的数据库选择最佳工作条件。仪器参考条件见表1。

表1 仪器参考条件

参数	参考条件	参数	参考条件
干燥温度（℃）	300	干燥时间（s）	60
热解温度（℃）	850	热解时间（s）	180
齐化管加热温度（℃）	900	齐化管加热时间（s）	12
载气流量（ml/min）	100	检测波长（nm）	253.7

8.2 校准曲线的绘制

8.2.1 标准系列溶液的配制

用固定液（5.5）稀释汞标准使用液（5.7）配制标准系列溶液。低浓度标准系列溶液中汞含量：2.50 ng、3.75 ng、5.00 ng、6.25 ng、10.0 ng、15.0 ng、20.0 ng、25.0 ng、30.0 ng、40.0 ng；高浓度标准系列溶液中汞含量：50.0 ng、75.0 ng、100 ng、125 ng、200 ng、300 ng、400 ng、500 ng。

8.2.2 校准曲线的建立

分别量取 100 μl 标准系列溶液（8.2.1）于样品舟中，按照仪器参考条件（8.1）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，分别建立低浓度和高浓度校准曲线。

8.3 测定

8.3.1 试样测定

称取 0.1 g (m_3 ，精确到 0.1 mg) 或量取 100 μl（精确到 1 μl）试样（7.2）于样品舟中，在与建立校准曲线（8.2）相同的仪器条件下，测定试样的吸光值。由吸光值在校准曲线上查得汞含量。取样量可根据样品浓度适当调整，推荐取样量为 0.1 g~0.3 g 和 100 μl~300 μl。

8.3.2 空白试样的测定

按照与试样测定（8.3.1）的相同条件测定空白试样(7.2.3)。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 固态或可干化半固态固体废物

固体废物中总汞的含量 ω ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 按公式 (1) 计算:

$$\omega = \frac{m}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \quad (1)$$

式中: ω ——固体废物中总汞的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

m ——由校准曲线所得试样中汞的含量, ng ;

m_1 ——固体废物样品的称样量, g ;

m_2 ——风干或冷冻干燥后固体废物样品的重量, g ;

m_3 ——称取的固体废物试样量, mg 。

9.1.2 液态或无需干化的半固态固体废物

固体废物中总汞的含量 ω ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 按公式 (2) 计算:

$$\omega = \frac{m}{m_3} \quad (2)$$

式中: ω ——固体废物中总汞的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

m ——由校准曲线所得试样中总汞的含量, ng ;

m_3 ——称取的试样量, mg 。

9.1.3 固体废物浸出液

固体废物浸出液中总汞的浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{L}$) 按公式 (3) 计算:

$$\rho = \frac{m - m_0}{V} \quad (3)$$

式中: ρ ——固体废物浸出液中总汞的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

m ——由校准曲线所得试样中总汞的含量, ng ;

m_0 ——空白浸出液中总汞的含量, ng ;

V ——量取固体废物浸出液的试样体积, ml 。

9.2 结果表示

测定结果小于 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 或 $10.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 结果保留小数点后两位; 当测定结果大于等于 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 或 $10.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对汞质量浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~4.9%、1.0%~1.6%、0.50%~4.6%；实验室间相对标准偏差为 1.6%、0.56%、2.6%；重复性限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 、0.18 $\mu\text{g/L}$ 、0.70 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：0.09 $\mu\text{g/L}$ 、0.18 $\mu\text{g/L}$ 、0.95 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室分析了固体废物实际样品中总汞及浸出液中总汞。汞质量分数为 608 $\mu\text{g/kg}$ 、284 $\mu\text{g/kg}$ 的固废样品、浸出液质量浓度为 0.089 $\mu\text{g/L}$ （硫酸-硝酸法）、0.076 $\mu\text{g/L}$ （醋酸缓冲溶液法）样品实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~5.2%、1.8%~7.7%、5.9%~13%、14%~19%；实验室间相对标准偏差为 4.2%、1.9%、16%、4.6%；重复性限为：61 $\mu\text{g/kg}$ 、29 $\mu\text{g/kg}$ 、0.029 $\mu\text{g/L}$ 、0.032 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：90 $\mu\text{g/kg}$ 、30 $\mu\text{g/kg}$ 、0.053 $\mu\text{g/L}$ 、0.032 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

六家实验室对汞质量分数为 2.77 $\mu\text{g/kg}$ 、92.6 $\mu\text{g/kg}$ 、(0.095 \pm 0.004) mg/kg 有证标准物质进行了测定，相对误差分别为 -23%~29%、-1.4%~1.6%、-0.7%~2.6%，相对误差最终值分别为 (-0.14 \pm 45)%、(-0.2 \pm 2.2)%、(0.9 \pm 2.0)%。对质量浓度为 0.114 $\mu\text{g/L}$ （硫酸-硝酸法）、0.076 $\mu\text{g/L}$ （醋酸缓冲溶液法）浸出液进行了测定，相对误差分别为 -11%~19%、-10%~7.5%，相对误差最终值分别为 (0.3 \pm 28)%、(-0.2 \pm 13)%。

11 质量保证和控制

11.1 空白试验

每批样品须至少测定 2 个实验室空白，3%硝酸（总量测定）或浸出液空白，空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.2 校准有效性检查

校准曲线一般三个月做一次，在此时间内每次分析样品前，应用校准曲线的一个高浓度和一个低浓度的校准溶液进行校准曲线核查，相对偏差应小于 5%，或分析国家有证标准物质，其测定结果应在标准偏差范围内，否则应重新建立校准曲线。

11.3 精密度控制

每分析一批样品，必须分析 20% 的室内平行双样，样品少于 5 个时，平行样不少于 1 个。分析总汞时，当样品含量 $< 0.1 \text{ mg/kg}$ 时，最大允许相对偏差应小于 $\pm 30\%$ ；当样品含量 $\geq 0.1 \text{ mg/kg}$ 时，最大允许相对偏差应小于 $\pm 20\%$ 。分析浸出液含量时，平行双样的偏差应小于 $\pm 20\%$ 。

11.4 准确度控制

必要时，每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样，有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在 90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 应避免在汞污染的环境中操作。

13.2 当更换氧气后，需重新建立校正曲线。

13.3 每次分析样品前，需检查样品舟的空白值。将空样品舟加硝酸溶液（5.4）300 μl 按样品分析程序进行分析，测定量应低于0.05 ng，否则应对样品舟进行除残处理。

13.4 测汞仪检测系统一般配置两个光程吸收池的测量量程，分别对应低浓度和高浓度两个标准系列，由于两个量程的切换处测量误差相对较大，因而在进样时要注意取样量，保证分析试样测量浓度落在两条校准曲线范围内，如分析试样测量浓度在两条校正曲线交界处，应重新取样分析。

13.5 仪器检测排放的汞废气用 10%的碱性硫化钠溶液吸收，吸收液须及时更换。
