

国家标准《煤及煤矸石中汞的测定方法》
修订编制说明
(征求意见稿)

标准编制组

二〇二三年四月

目 录

一、工作简况	1
二、标准修订的必要性和意义	2
三、标准编制原则	4
四、编制说明	4
4.1 方法试验	5
4.2 精密度试验	5
4.3 准确度试验	14
4.4 加标回收试验	16
4.5 检出限试验	17
5.1 方法试验	17
5.2 条件试验	19
5.3 精密度试验	20
5.4 准确度试验	30
5.5 加标回收试验	31
5.6 检出限试验	32
5.7 干扰试验	32
6.1 方法试验	33
6.2 精密度试验	33
6.3 准确度试验	42
6.4 加标回收试验	43
6.5 检出限试验	44
7.1 样品取样量的选择	45
7.2 测定条件的设定	46
7.3 检出限	47
7.4 准确度	47
7.5 回收率试验	48
7.6 重复性和再现性	48
五、标准检索情况	53
六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系	53
七、重大分歧意见的处理经过和依据	53
八、标准属性	53
九、贯彻国家标准的要求和措施建议	53
十、废止现行有关标准的建议	54
十一、其他应予说明的事项	54

一、工作简况

1、任务来源

2020年12月，国家标准化管理委员会下达了《煤及煤矸石中汞的测定方法》国家标准修订计划，由中国煤炭工业协会、全国煤炭标准化技术委员会归口组织修订，计划编号为20211719-T-603。项目文件号：国标委发（2021）19号文。重庆地质矿产研究院、秦皇岛海关煤炭检测技术中心等单位起草。完成年限2023年1月。

2、主要修订及工作

2021年1月上报标准项目建议书、草案。

2021年7月，国家标准化管理委员会下达了《煤及煤矸石中汞的测定方法》国家标准修订计划，由中国煤炭工业协会、全国煤炭标准化技术委员会归口组织修订，计划编号为20211719-T-603，项目文件号：国标委发（2021）19号文。同时成立标准编制工作组开始了标准的研制工作。

2021年8月至2021年10月工作组收集了全国各地区的煤及煤矸石样品。

2021年11月至2022年1月工作组成员主要查阅了国家煤及煤矸石有关的标准、技术文献等资料，根据我国煤及煤矸石中金属元素检测的实际情况，对相关资料进行了收集、整理、对比分析；并进行了大量的试验，初步确定了检测方法，从而确保《煤及煤矸石中汞的测定方法》国家标准编制具有科学性、实用性、可操作性。

2022年2月至2022年3月，工作组多次对标准的编写组织会议讨论。

2022年4月至2022年6月，对检测方法进行改进并进行了大量的试验，最终确定了检测方法。确定方法后再多次对收集的样品进行实验，并对所有实验数据统计分析后，最终确定了各个样品的含量，选取了不同含量不同类型的9个样品进行协同试验。

2022年7月至2022年9月，与贵州省煤炭产品质量监督检验院、河南煤炭地质勘察研究总院、秦皇岛煤炭质量监督检验中心、日照海关综合技术服务中心、天津海关化矿金属材料检测中心、中科院山西煤化所测试中心、四川科源、中科

检测、秦皇岛海关煤炭检测技术中心、黄埔海关技术中心、山东煤田地质局第五勘探队分析测试中心、山西省煤炭工业厅综合测试中心、连云港海关综合技术中心、新疆维吾尔自治区煤炭煤层气测试研究所（新疆维吾尔自治区煤炭产品质量检测中心）、重庆地质矿产测试中心等多家实验室进行协同实验。

2022年10月至2022年11月，对收集的协同试验的数据进行数据处理、统计分析确定该测量方法的重复性限与再现性临界差。

2023年2月，该标准的归口管理由全国煤炭标准化技术委员会矿井水与废物资源化分会调整为全国煤炭标准化技术委员会煤炭检测分会。

2023年3月15日，煤炭检测分会组织工作组召开了腾讯视频会议，针对标准构架和技术路线再次进行了讨论。

2023年3月至2023年4月，工作组根据讨论结果对标准草案和标准编制说明再次进行了修改，形成标准征求意见稿，下一步拟在煤炭、地质、环保、检测、海关、商检和科研院所等单位开展征求意见。

二、标准修订的必要性和意义

煤作为一种燃料，具有广泛的用途。汞是一种环境中普遍存在的剧毒元素。煤燃烧后，煤中的汞主要存在于煤渣，煤飞灰和释放进入大气并被运送到其他地方，发生沉降进入食物链从而对人和动物的健康造成损害。

汞是一种人体非必需的有毒有害重金属，在煤矿的开采和利用过程中，汞等重金属元素会释放到环境中，由此产生对水体污染，土壤污染等一系列环境问题。我国煤炭的消耗量巨大，相关文献报道我国燃煤排放的汞约为200吨每年。以贵州兴仁县煤矿区为研究区域，兴仁县境内煤矿是黔西南典型的高砷煤矿区之一，汞是高砷煤矿的主要伴生元素。随着煤矸石在物理、化学、生物的作用下发生风化，并在自然降雨作用下，煤矸石中汞等元素会迁移到周围的环境中，在生态系统中迁移、转化和富集。目前，对煤矿区环境中汞的研究鲜见报道，汞形态研究未见报道。研究低pH环境下，汞的迁移及形态间的转化，同时为高汞煤矿区环境污染的土壤治理与合理利用提基础数据。研究结果表明兴仁煤矿区煤矸石中总汞（THg）浓度远高于国内其它煤矿区煤矸石中汞的浓度，沉积物中总汞

浓度为 0.15mg/kg-55 mg/kg, 平均值为 2.3mg/kg±3.7 mg/kg 甲基汞浓度为:0.04ng/g-8.9 ng/g, 均值为 1.6ng/g±2.0 ng/g. 土壤总汞浓度范围:0.08mg/kg-5.3 mg/kg, 平均值为:0.5 3mg/kg±0.58 mg/kg. 甲基汞为:0.06ng/g-22 ng/g, 平均值为:5.6 ng/g±1.0 ng/g.

煤矸石是在煤炭开采、洗选加工过程中产生的固体废弃物, 其排放量相当于煤炭产量的 12%左右。煤矸石是目前我国累积堆积量和占用场地最多的工业废物, 年排放量近 1 亿吨。据不完全统计, 目前全国历年累积堆放的煤矸石约 45 亿吨, 规模较大的煤矸石山有 1600 多座, 占用土地约 1.5 万公顷, 而且堆积量每年还以 1.5~2.0 亿吨的速度增加。

煤矸石在风化、淋滤作用下可以产生大量粉尘、酸性水和携带有金属汞的离子水, 污染大气、水源、土壤和植被。进入土壤中的金属汞具有隐蔽性、长期性、滞后性, 使矿区土壤金属汞污染愈来愈重, 而金属汞通过溶解、沉淀、凝聚、络合等各种反应, 形成不同的化学形态, 最终通过土壤-植物系统经食物链进入动物和人体。

20 世纪 50 年代日本发生的水俣病事件, 使人们充分认识到汞, 尤其是甲基汞对人体和动物的毒害。20 世纪 60~80 年代, 各国学者对人为污染的水生生态系统汞的循环演化规律进行了深入研究, 并对甲基汞对人体毒害的机理进行了深入探讨, 获得了甲基汞可以通过水生食物链富集放大, 在高营养级生物中高度富集和甲基汞能通过人体血障和脑障对人的中枢神经系统产生危害的认识。微量的汞在人体内不致引起危害, 可经尿、粪和汗液等途径排出体外, 如数量过多, 即可损害人体健康。汞和汞盐都是危险的有毒物质, 严重的汞盐中毒可以破坏人体内脏的机能, 常常表现为呕吐现象, 牙床肿胀, 发生齿龈炎症, 心脏机能衰退(脉搏减弱, 体温降低, 昏晕), 金属汞和无机汞损伤肝脏和肾脏, 但一般不在身体内长时间停留而形成积累性中毒。有机汞如 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 等不仅毒性高, 能伤害大脑, 而且比较稳定, 在人体内停留的半寿命长达 70 天之久, 所以即使剂量很少也可累积致毒。大多数汞化合物在污泥中微生物的作用下就可转化成 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 。

固体进样直接测汞仪检测方法是近年来发展十分迅速的一种检测技术。该方法基于原子吸收法测定汞的原理, 直接以煤炭样品进样, 从样品干燥、分解到测定的全过程均在仪器中自动完成, 含汞废气经吸收器无害化处理后排放。具有称

样量少、灵敏度高、精度好、省时便捷、无需进行样品消解直接进样、无试剂环境污染等优点。

目前国内外还没有关于煤及煤矸石中汞检测的标准方法,为了结合煤及煤矸石的实际,有效指导避免煤及煤矸石对环境的污染和综合开发利用,因此建立能快速准确的测定煤及煤矸石中汞含量的方法并能满足大多实验室的检测条件很有必要。

三、标准编制原则

《煤及煤矸石中汞的测定方法》国家标准的修订是我国有效避免环境污染,提高资源综合利用率的总体要求。

本标准依据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2001《标准化工作指南 第4部分:化学分析方法》规定的要求进行编写完成。

标准修订起草工作开展后,主要查阅了国家煤及煤矸石有关的标准、技术文献等资料,根据我国煤及煤矸石中金属元素检测的实际情况,对相关资料进行了收集、整理、对比分析,经多家实验室进行协同试验并计算了方法的重复性限与再现性临界差,经起草单位、工作组与企业及专家多次研讨,形成本标准的征求意见稿。

四、编制说明

1、范围

本文件规定了煤及煤矸石中汞测定的原理、试剂或材料、仪器设备、分析步骤、试验数据处理和精密度。

本文件适用于褐煤、烟煤和无烟煤及煤矸石。

2、规范性引用文件

即文件清单,主要是提供一个资料性的信息,目的是让文件使用者更加便利地使用文件。凡在标准中出现的标准,按引用文件的排列顺序依次排列。

3、术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4、冷原子吸收光谱法

4.1 方法试验

试样分解应遵循以下原则：

- 1) 使被测组分全部转入试液中；
- 2) 分解过程中被测组分不能有损失；
- 3) 不能引入待测组分，尽量不引入干扰元素；
- 4) 操作简便，有利于后续检测步骤进行、成本低、污染小。

本方法在标准原有检测范围内新增煤矸石样品中汞的检测，同时新增氧弹燃烧法和微波消解法对试验样品的前处理，所得到消解液中均无黑色颗粒，说明前处理方法可行且样品不浑消解完全并利于上机测试。

4.2 精密度试验

4.2.1 背景

a) 测量方法

确定煤及煤矸石中的汞含量，试验结果以微克每克表示。

b) 简述

8个实验室参与试验，选取9个含量水平的样品进行实验，每个实验室报告4个测试结果。

4.2.2 原始数据

按 GB/T 6379.2-2004《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》进行统计分析，原始数据列于表1-表3中，以质量分数（ $\mu\text{g/g}$ ）表示。

表1 煤及煤矸石中汞的含量（冷原子吸收光谱法-湿法消解）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.004	0.090	0.126	0.166	0.159	0.595	0.661	0.840	1.059

	0.005	0.085	0.095	0.127	0.156	0.591	0.743	0.772	1.000
	0.009	0.073	0.077	0.161	0.171	0.638	0.741	0.776	1.067
	0.009	0.056	0.129	0.148	0.171	0.607	0.684	0.766	0.974
2	0.007	0.064	0.059	0.221	0.150	0.504	0.641	0.658	0.972
	0.007	0.057	0.052	0.229	0.142	0.506	0.662	0.680	0.933
	0.008	0.034	0.077	0.179	0.166	0.510	0.686	0.649	0.966
	0.009	0.055	0.087	0.165	0.142	0.444	0.667	0.714	0.917
3	0.011	0.082	0.061	0.166	0.190	0.636	0.561	0.676	1.009
	0.012	0.094	0.056	0.124	0.197	0.676	0.604	0.678	0.912
	0.017	0.054	0.090	0.132	0.192	0.684	0.604	0.700	0.996
	0.019	0.058	0.075	0.153	0.222	0.673	0.614	0.709	0.996
4	0.012	0.072	0.110	0.170	0.249	0.437	0.653	0.784	1.009
	0.002	0.052	0.129	0.229	0.222	0.506	0.685	0.773	0.993
	0.015	0.115	0.118	0.217	0.237	0.458	0.680	0.784	0.981
	0.011	0.057	0.139	0.225	0.225	0.458	0.729	0.813	0.973
5	0.007	0.045	0.141	0.189	0.153	0.602	0.538	0.829	1.076
	0.006	0.033	0.136	0.185	0.136	0.579	0.542	0.821	1.031
	0.004	0.034	0.090	0.216	0.144	0.634	0.541	0.829	1.016
	0.010	0.047	0.136	0.193	0.154	0.613	0.580	0.816	1.042
6	0.019	0.073	0.098	0.154	0.185	0.587	0.528	0.779	1.009
	0.008	0.052	0.140	0.130	0.183	0.671	0.530	0.783	0.927
	0.006	0.070	0.102	0.146	0.214	0.588	0.609	0.818	0.906
	0.019	0.074	0.114	0.157	0.182	0.604	0.569	0.826	0.928
7	0.018	0.040	0.051	0.164	0.180	0.485	0.569	0.705	0.967
	0.004	0.052	0.068	0.154	0.217	0.499	0.573	0.655	0.962
	0.011	0.056	0.078	0.156	0.247	0.512	0.552	0.675	0.909
	0.015	0.042	0.073	0.144	0.227	0.448	0.547	0.655	1.008
8	0.001	0.060	0.052	0.207	0.167	0.470	0.653	0.675	0.993
	0.005	0.069	0.052	0.227	0.136	0.447	0.675	0.657	0.973
	0.004	0.055	0.060	0.189	0.133	0.439	0.740	0.658	1.068
	0.006	0.055	0.051	0.209	0.174	0.437	0.745	0.671	0.976

表 2 煤及煤矸石中汞的含量（冷原子吸收光谱法-氧弹燃烧）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.002	0.062	0.122	0.110	0.139	0.599	0.670	0.777	1.069
	0.002	0.096	0.114	0.147	0.185	0.574	0.737	0.827	1.053
	0.009	0.044	0.146	0.161	0.131	0.580	0.732	0.767	1.049
	0.007	0.100	0.130	0.154	0.170	0.610	0.754	0.794	1.023
2	0.008	0.049	0.071	0.210	0.183	0.487	0.694	0.720	0.978
	0.016	0.046	0.070	0.209	0.137	0.474	0.664	0.685	0.900
	0.018	0.041	0.108	0.222	0.163	0.484	0.661	0.660	0.941

	0.003	0.036	0.080	0.163	0.193	0.460	0.746	0.721	0.909
3	0.007	0.089	0.093	0.113	0.206	0.552	0.545	0.649	0.942
	0.007	0.064	0.097	0.135	0.274	0.613	0.590	0.686	0.974
	0.002	0.083	0.107	0.111	0.230	0.584	0.575	0.660	1.008
	0.019	0.067	0.084	0.159	0.216	0.609	0.527	0.679	0.914
4	0.016	0.081	0.166	0.171	0.281	0.486	0.560	0.785	0.966
	0.016	0.056	0.156	0.218	0.230	0.469	0.689	0.811	1.072
	0.014	0.090	0.133	0.174	0.258	0.519	0.687	0.765	1.019
	0.003	0.066	0.155	0.181	0.269	0.495	0.686	0.826	0.963
5	0.009	0.055	0.116	0.160	0.175	0.584	0.519	0.818	0.979
	0.009	0.060	0.092	0.233	0.181	0.631	0.540	0.826	0.979
	0.002	0.059	0.144	0.229	0.173	0.606	0.572	0.799	0.988
	0.010	0.023	0.138	0.200	0.181	0.631	0.581	0.800	1.060
6	0.007	0.057	0.108	0.125	0.231	0.601	0.567	0.766	0.958
	0.005	0.054	0.131	0.157	0.261	0.583	0.522	0.774	0.935
	0.019	0.096	0.157	0.113	0.247	0.579	0.542	0.818	0.989
	0.010	0.065	0.124	0.121	0.226	0.612	0.572	0.806	1.002
7	0.019	0.053	0.057	0.120	0.249	0.494	0.591	0.698	0.962
	0.013	0.031	0.063	0.149	0.232	0.492	0.531	0.708	0.938
	0.018	0.029	0.096	0.128	0.200	0.489	0.562	0.696	0.983
	0.016	0.027	0.064	0.131	0.215	0.505	0.518	0.708	1.001
8	0.001	0.036	0.061	0.225	0.160	0.478	0.713	0.671	1.047
	0.001	0.048	0.078	0.216	0.136	0.515	0.679	0.685	0.990
	0.010	0.053	0.093	0.215	0.165	0.472	0.748	0.693	1.049
	0.010	0.042	0.072	0.208	0.173	0.511	0.723	0.683	1.036

表 3 煤及煤矸石中汞的含量（冷原子吸收光谱法-微波消解）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.006	0.084	0.142	0.120	0.193	0.591	0.723	0.772	1.009
	0.010	0.085	0.134	0.158	0.147	0.569	0.690	0.757	1.043
	0.007	0.086	0.095	0.109	0.195	0.621	0.692	0.838	1.040
	0.006	0.104	0.167	0.109	0.189	0.559	0.700	0.840	1.004
2	0.011	0.030	0.071	0.186	0.148	0.458	0.642	0.697	0.928
	0.018	0.036	0.079	0.215	0.168	0.500	0.705	0.670	0.882
	0.018	0.038	0.076	0.197	0.162	0.481	0.633	0.707	0.892
	0.017	0.024	0.080	0.186	0.171	0.486	0.673	0.679	0.870
3	0.004	0.053	0.095	0.160	0.267	0.575	0.568	0.660	0.928
	0.009	0.092	0.084	0.141	0.275	0.566	0.618	0.711	0.956
	0.009	0.093	0.107	0.116	0.281	0.597	0.607	0.657	0.867
	0.008	0.061	0.103	0.152	0.244	0.613	0.593	0.694	0.943
4	0.013	0.078	0.122	0.223	0.278	0.459	0.593	0.834	1.011

	0.018	0.056	0.095	0.181	0.200	0.525	0.568	0.830	1.048
	0.012	0.070	0.150	0.164	0.232	0.486	0.588	0.830	0.994
	0.006	0.063	0.129	0.176	0.248	0.468	0.571	0.804	1.087
5	0.005	0.037	0.167	0.160	0.132	0.580	0.578	0.789	0.941
	0.003	0.045	0.129	0.166	0.175	0.606	0.565	0.765	0.994
	0.011	0.039	0.166	0.232	0.150	0.637	0.609	0.783	1.021
	0.011	0.045	0.126	0.195	0.190	0.600	0.566	0.821	1.032
6	0.017	0.043	0.112	0.124	0.228	0.630	0.610	0.809	0.871
	0.005	0.062	0.149	0.141	0.219	0.583	0.566	0.797	0.954
	0.012	0.060	0.148	0.122	0.201	0.573	0.583	0.812	0.889
	0.018	0.051	0.163	0.157	0.211	0.582	0.588	0.814	0.911
7	0.017	0.037	0.077	0.134	0.186	0.483	0.568	0.653	0.921
	0.013	0.046	0.069	0.109	0.256	0.509	0.595	0.689	0.930
	0.008	0.042	0.105	0.122	0.244	0.502	0.596	0.721	0.902
	0.013	0.044	0.089	0.123	0.258	0.497	0.574	0.716	0.885
8	0.005	0.062	0.091	0.228	0.165	0.504	0.677	0.676	1.117
	0.002	0.043	0.063	0.205	0.188	0.462	0.685	0.689	1.036
	0.005	0.058	0.065	0.196	0.161	0.517	0.636	0.712	1.011
	0.009	0.031	0.093	0.166	0.144	0.502	0.716	0.694	1.131

4.2.3 单元平均值 \bar{y}_{ij} 的计算

单元平均值列于表 4-表 6 中，单位为 ($\mu\text{g}/\text{g}$)。

表 4 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（冷原子吸收光谱法-湿法消解）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.007	0.076	0.107	0.151	0.164	0.608	0.707	0.789	1.025
2	0.008	0.053	0.069	0.198	0.150	0.491	0.664	0.675	0.947
3	0.015	0.072	0.071	0.144	0.200	0.667	0.596	0.691	0.978
4	0.010	0.074	0.124	0.210	0.233	0.465	0.687	0.788	0.989
5	0.007	0.040	0.126	0.196	0.147	0.607	0.550	0.824	1.041
6	0.013	0.068	0.114	0.147	0.191	0.612	0.559	0.801	0.943
7	0.012	0.048	0.067	0.155	0.218	0.486	0.560	0.672	0.961

8	0.004	0.060	0.054	0.208	0.152	0.448	0.703	0.665	1.002
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

表 5 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（冷原子吸收光谱法-氧弹燃烧）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.005	0.075	0.128	0.143	0.156	0.591	0.723	0.791	1.048
2	0.011	0.043	0.082	0.201	0.169	0.476	0.691	0.697	0.932
3	0.009	0.076	0.095	0.129	0.231	0.589	0.559	0.669	0.959
4	0.012	0.073	0.152	0.186	0.259	0.492	0.655	0.797	1.005
5	0.007	0.049	0.123	0.205	0.178	0.613	0.553	0.811	1.002
6	0.010	0.068	0.130	0.129	0.241	0.594	0.551	0.791	0.971
7	0.016	0.035	0.070	0.132	0.224	0.495	0.550	0.702	0.971
8	0.005	0.045	0.076	0.216	0.159	0.494	0.716	0.683	1.031

表 6 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（冷原子吸收光谱法-微波消解）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.007	0.090	0.135	0.124	0.181	0.585	0.701	0.802	1.024
2	0.016	0.032	0.076	0.196	0.162	0.481	0.663	0.688	0.893
3	0.008	0.075	0.097	0.142	0.267	0.588	0.596	0.680	0.924
4	0.012	0.067	0.124	0.186	0.239	0.485	0.580	0.824	1.035
5	0.008	0.042	0.147	0.188	0.162	0.606	0.580	0.789	0.997
6	0.013	0.054	0.143	0.136	0.215	0.592	0.587	0.808	0.906
7	0.013	0.042	0.085	0.122	0.236	0.498	0.583	0.695	0.909

8	0.005	0.048	0.078	0.199	0.165	0.496	0.678	0.693	1.074
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

4.2.4 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 7-表 9 中，单位为 ($\mu\text{g/g}$)。

表 7 煤及煤矸石中汞含量的标准差（冷原子吸收光谱法-湿法消解）

实验室 i	s_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.002	0.015	0.025	0.017	0.008	0.021	0.041	0.034	0.045
2	0.001	0.013	0.016	0.031	0.012	0.031	0.019	0.029	0.026
3	0.004	0.019	0.015	0.019	0.015	0.021	0.024	0.016	0.044
4	0.006	0.029	0.013	0.027	0.012	0.029	0.031	0.017	0.016
5	0.002	0.007	0.024	0.014	0.008	0.023	0.020	0.007	0.025
6	0.007	0.010	0.019	0.012	0.015	0.040	0.039	0.024	0.045
7	0.006	0.008	0.012	0.008	0.028	0.027	0.012	0.024	0.041
8	0.002	0.007	0.004	0.015	0.021	0.015	0.046	0.009	0.045

表 8 煤及煤矸石中汞含量的标准差（冷原子吸收光谱法-氧弹燃烧）

实验室 i	s_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.004	0.027	0.014	0.023	0.026	0.017	0.037	0.026	0.019
2	0.007	0.006	0.018	0.026	0.025	0.012	0.040	0.029	0.036
3	0.007	0.012	0.009	0.023	0.030	0.028	0.029	0.017	0.041
4	0.006	0.015	0.014	0.022	0.022	0.021	0.064	0.027	0.052
5	0.004	0.018	0.024	0.033	0.004	0.023	0.029	0.013	0.039
6	0.006	0.019	0.020	0.019	0.016	0.016	0.023	0.025	0.030

7	0.003	0.012	0.018	0.013	0.021	0.007	0.033	0.007	0.027
8	0.005	0.007	0.013	0.007	0.016	0.022	0.029	0.009	0.028

表 9 煤及煤矸石中汞含量的标准差（冷原子吸收光谱法-湿法消解）

实验室 i	S _{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.002	0.009	0.030	0.023	0.023	0.028	0.015	0.044	0.020
2	0.003	0.006	0.004	0.014	0.010	0.018	0.033	0.017	0.025
3	0.002	0.021	0.010	0.019	0.016	0.021	0.021	0.026	0.039
4	0.005	0.010	0.023	0.026	0.033	0.029	0.012	0.014	0.041
5	0.004	0.004	0.023	0.033	0.026	0.024	0.020	0.023	0.041
6	0.006	0.009	0.022	0.016	0.011	0.026	0.018	0.007	0.036
7	0.004	0.004	0.016	0.010	0.034	0.011	0.014	0.031	0.020
8	0.003	0.014	0.016	0.026	0.018	0.024	0.033	0.015	0.059

4.2.5 一致性和离群值的检查

$n=4$, $p=8$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.438, 1%临界值为 0.521。一致性和离群值检查结果见表 10.

表 10 一致性和离群值检查（冷原子吸收分光光度法）

水平 j	1	2	3	4	5	6	7	8	9
检验统计量 C (冷原子吸收光谱法-湿法消解)	0.328	0.444	0.272	0.322	0.380	0.272	0.274	0.306	0.181
检验统计量 C (冷原子吸收光谱法-氧弹燃烧)	0.216	0.356	0.252	0.288	0.248	0.266	0.368	0.248	0.269
检验统计量 C (冷原子吸收光谱法-微波消解)	0.293	0.453	0.298	0.280	0.271	0.197	0.272	0.390	0.315

这表明对于冷原子吸收光谱法-湿法消解时, 该方法没有离群值, 水平 2 实

验室 4 值是岐离值，标记出但仍可参与后期计算。

将格拉布斯检验应用于单元平均值，表 11-表 13 中给出了对于单个低值、单个高值、两个低值、两个高值格拉布斯检验统计的结果。

表 11 对单元平均值的格拉布斯检验（冷原子吸收光谱法-湿法消解）

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.423	1.462	0.521	0.420	格拉布斯检验统计量
2	1.599	1.103	0.329	0.596	
3	1.289	1.183	0.560	0.493	
4	1.092	1.157	0.586	0.519	
5	1.056	1.537	0.612	0.334	
6	1.190	1.417	0.545	0.516	
7	1.134	1.148	0.561	0.523	
8	1.076	1.261	0.601	0.535	
9	1.211	1.548	0.493	0.320	
5%临界值	2.126	2.216	0.1101	0.1101	格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563	

表 12 对单元平均值的格拉布斯检验（冷原子吸收光谱法-氧弹燃烧）

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.168	1.810	0.507	0.309	格拉布斯检验统计量
2	1.390	1.056	0.488	0.583	
3	1.234	1.505	0.510	0.471	
4	1.027	1.277	0.605	0.503	
5	1.120	1.387	0.548	0.466	
6	1.151	1.205	0.604	0.582	
7	0.944	1.244	0.664	0.453	
8	1.238	1.140	0.521	0.597	
9	1.501	1.515	0.464	0.356	
5%临界值	2.126	2.216	0.1101	0.1101	格拉布斯检验临界值

1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563	
-------	-------	-------	--------	--------	--

表 13 对单元平均值的格拉布斯检验（冷原子吸收光谱法-微波消解）

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.341	1.527	0.555	0.463	格拉布斯检验统计量
2	1.240	1.733	0.605	0.270	
3	1.156	1.214	0.515	0.492	
4	1.186	1.104	0.494	0.566	
5	1.008	1.533	0.618	0.417	
6	1.082	1.164	0.577	0.586	
7	0.816	1.572	0.749	0.292	
8	1.060	1.214	0.620	0.546	
9	1.103	1.474	0.611	0.431	
5%临界值	2.126	2.216	0.1101	0.1101	格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563	

对一个离群观测值的格拉布斯检验，大于表中1%临界值的为离群值；大于表5%临界值的为歧离值。

对两个离群观测值的格拉布斯检验，小于表中1%临界值的为离群值；小于表中5%临界值的为歧离值。

经统计，对于冷原子吸收光谱法测定煤及煤矸石中汞含量的数据中没有发现有单个或成对歧离值或离群值存在。

4.2.6 精密度与 m 的关系

冷原子吸收光谱法测定煤及煤矸石中汞含量， m 、 s_{rj} 、 s_{Rj} 的结果见表 14。

表 14 煤及煤矸石中汞含量 m ， s_{rj} ， s_{Rj} 值（冷原子吸收光谱法）

方法 水平 j	湿法消解			氧弹燃烧			微波消解		
	m_j	S_{rj}	S_{Rj}	m_j	S_{rj}	S_{Rj}	m_j	S_{rj}	S_{Rj}
1	0.009	0.004	0.005	0.010	0.005	0.006	0.010	0.004	0.005
2	0.061	0.015	0.019	0.058	0.016	0.022	0.056	0.011	0.022

3	0.091	0.017	0.033	0.107	0.017	0.033	0.111	0.020	0.034
4	0.176	0.020	0.034	0.168	0.022	0.043	0.162	0.022	0.039
5	0.182	0.016	0.036	0.202	0.021	0.045	0.203	0.023	0.046
6	0.548	0.027	0.087	0.543	0.019	0.060	0.541	0.023	0.059
7	0.628	0.031	0.074	0.625	0.037	0.085	0.621	0.022	0.054
8	0.738	0.022	0.071	0.743	0.021	0.062	0.748	0.025	0.067
9	0.986	0.038	0.048	0.990	0.035	0.049	0.970	0.037	0.077

根据表中数据进行检查，发现 m 与 s_{rj} , s_{Rj} 不在线性关系，因此可用平均值。
冷原子吸收光谱法重复性标准差与再现性标准差见表 15

表 15 冷原子吸收光谱法重复性标准差与再现性标准差

方法	湿法消解	氧弹燃烧	微波消解
重复性标准差	0.0211	0.0215	0.0207
再现性标准差	0.0452	0.0451	0.0448

4.2.7 精密度

按 GB/T 6379.2-2004《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》进行统计分析，确定方法的重复性限和再现性临界差。测量方法精密度（以 $\mu\text{g/g}$ 表示）可表示如表 16。

表 16 煤及煤矸石中汞的方法精密度（冷原子吸收分光光谱法）

元素	水平范围 ($\mu\text{g/g}$)	重复性限/ $(\mu\text{g/g})$	再现性临界差/ $(\mu\text{g/g})$
Hg	0.008~1.002	0.06	0.13

4.3 准确度试验

选取 2 个煤炭标准样品 GBW(E)110109 汞含量为 $(0.03 \pm 0.01) \mu\text{g/g}$ 、GBW(E)110111 汞含量为 $(0.36 \pm 0.06) \mu\text{g/g}$ 和 3 个煤矸石样品汞含量大约为 $0.05 \mu\text{g/g}$ 、 $0.16 \mu\text{g/g}$ 、 $0.58 \mu\text{g/g}$ ，在本方法规定的条件进行 6 次平行测定，测定结果见表 17-表 19。

表 17 煤及煤矸石中汞含量的测定（冷原子吸收光谱法-湿法消解）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量-湿法消解 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.035	0.354	0.053	0.153	0.599
	0.030	0.338	0.051	0.168	0.582
	0.031	0.382	0.043	0.156	0.611
	0.029	0.372	0.052	0.166	0.607
	0.033	0.331	0.048	0.161	0.569
	0.026	0.363	0.054	0.154	0.601
平均值	0.031	0.357	0.050	0.160	0.595
标准偏差	0.0029	0.0179	0.0037	0.0058	0.0147
相对标准偏差 (%)	9.35	5.03	7.41	3.63	2.47

表 18 煤及煤矸石中汞含量的测定（冷原子吸收光谱法-氧弹燃烧）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量-湿法消解 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.033	0.325	0.052	0.151	0.591
	0.028	0.317	0.050	0.166	0.574
	0.031	0.358	0.042	0.154	0.603
	0.029	0.372	0.051	0.164	0.599
	0.032	0.331	0.047	0.159	0.562
	0.026	0.363	0.053	0.152	0.593
平均值	0.030	0.344	0.050	0.158	0.587
标准偏差	0.0024	0.0208	0.0037	0.0057	0.0145
相对标准偏差 (%)	8.08	6.04	7.41	3.63	2.47

表 19 煤及煤矸石中汞含量的测定（冷原子吸收光谱法-微波消解）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量-湿法消解 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.034	0.372	0.056	0.161	0.629
	0.032	0.355	0.054	0.176	0.611
	0.033	0.401	0.045	0.164	0.642
	0.030	0.391	0.055	0.174	0.637
	0.035	0.348	0.050	0.169	0.597
	0.027	0.381	0.057	0.162	0.631
平均值	0.032	0.375	0.053	0.168	0.625
标准偏差	0.0024	0.0188	0.0039	0.0061	0.0154
相对标准偏差 (%)	7.68	5.03	7.41	3.63	2.47

6 次平行测定样品的相对标准偏差在 2.47%~9.35%，标准煤样的测定值均在不确定范围内且准确度良好说明该方法满足检测需求。

4.4 加标回收试验

对煤矸石 2 样品含量约 0.16 $\mu\text{g/g}$ 进行加标回收试验，通过加入 3 个不同含量的汞标准溶液到样品中，按标准规定的条件进行平行 6 次测定并计算加标回收率，结果见表 20-表 22。

表 20 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定（冷原子吸收光谱法-湿法消解）

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.243	103.8	0.301	94.0	0.445	95.0
0.233	91.3	0.299	92.7	0.467	102.3
0.239	98.8	0.297	91.3	0.459	99.7
0.235	93.8	0.306	97.3	0.463	101.0
0.234	92.5	0.313	102.0	0.451	97.0
0.238	97.5	0.306	97.3	0.438	92.7

表 21 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定（冷原子吸收光谱法-氧弹燃烧）

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.243	103.1	0.303	95.0	0.449	96.5
0.233	90.7	0.300	93.7	0.472	103.9
0.239	98.2	0.298	92.3	0.464	101.2
0.235	93.2	0.308	98.4	0.468	102.5
0.234	91.9	0.315	103.0	0.456	98.5
0.238	96.9	0.308	98.4	0.442	94.1

表 22 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定（冷原子吸收光谱法-微波消解）

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.243	103.8	0.301	94.0	0.445	95.0
0.233	91.3	0.299	92.7	0.467	102.3
0.239	98.8	0.297	91.3	0.459	99.7
0.235	93.8	0.306	97.3	0.463	101.0
0.234	92.5	0.313	102.0	0.451	97.0
0.238	97.5	0.306	97.3	0.438	92.7

经计算得知：当称取 0.1g 样品，加标量为 0.008 μg 时，加标回收率在 90.7%~103.8%；当加标量为 0.015 μg 时，加标回收率在 91.3%~103.0%；当加标量为 0.03 μg

时，加标回收率在 92.7%~103.9%。加标回收率满足要求。

4.5 检出限试验

按标准给出的条件重复测定 11 次空白样品，并计算检出限，检出限 $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$ ，测定下限=4*MDL。查表得知 $t_{(n-1,0.99)}=2.764$ ，检出限及测定下限结果见表 23。

表 23 煤及煤矸石中汞的检出限及测定下限（冷原子吸收分光光度法）

编号	测定值 (μg/g)	编号	测定值 (μg/g)
空白 1	0.0009	空白 7	0.0010
空白 2	0.0010	空白 8	0.0002
空白 3	0.0003	空白 9	0.0017
空白 4	0.0016	空白 10	0.0004
空白 5	0.0005	空白 11	0.0017
空白 6	0.0003		
平均值: \bar{x}	0.0009		
标准偏差 s	0.0006		
t 值	2.764		
检出限 (μg/g)	0.002		
测定下限 (μg/g)	0.008		

5、原子荧光光度法

5.1 方法试验

煤中碳含量较高，煤矸石样品含碳量在0%~50%，一般都需要进行先灼烧除去碳，再对样品进行分解处理。但由于汞元素较易挥发损失，故考虑对样品进行除碳和不除碳两种方法试验时都应保证不能造成汞元素损失。

同时试样分解应遵循以下原则：

- 1) 使被测组分全部转入试液中；
- 2) 分解过程中被测组分不能有损失；
- 3) 不能引入待测组分，尽量不引入干扰元素；

4) 操作简便, 有利于后续检测步骤进行、成本低、污染小。

a. 除碳试验

将称好质量的样品与适量的伊斯卡试剂在瓷坩埚内混合, 再在表面铺盖适量伊斯卡试剂放入马弗炉内, 在500℃下灼烧2小时, 冷却后用盐酸-硝酸混合液消解。

试验目的: 检测伊斯卡试剂能否完全吸收试样挥发出来的汞元素。

检测结果: 试样中的汞元素基本挥发损失完全, 伊斯卡试剂不能有效吸收汞元素。此除碳方法不可采用。

b. 不除碳试验

(1) 采用氧弹燃烧

试验目的: 使单位质量的试样在充有过量的氧弹内燃烧, 释放出的汞元素被一定量的稀硝酸吸收, 加入高锰酸钾将汞氧化为二价汞离子后用盐酸羟胺还原过量的高锰酸钾, 再用硼氢化钾作为还原剂, 氩气作为载气将还原生成的汞蒸气导入原子化器, 用原子荧光光谱仪测定。

试验结果: 该方法所测得样品的数据准确度高。

(2) 微波消解法-原子荧光光谱法

试验目的: 将试样直接转移至微波消解罐内, 采用硝酸-过氧化氢-氢氟酸混酸, 在密闭的罐体内进行微波消解, 以避免汞元素挥发损失。其中硝酸起氧化作用, 过氧化氢主要是去除有机质, 氢氟酸去除二氧化硅, 分解完成后转移至加有硼酸的50ml的玻璃比色管内, 定容至刻度, 待测。

检测结果: ①方法优点是此方法消解环境为密封消解罐, 可以有效减少元素损失, 消解温度能够升至200度左右, 可以使试样消解完全, 使煤及煤矸石中的有机质得到分解, 有效成分能基本消解完全, 消解完成后, 经过赶酸器赶酸, 消除氮氧化物的干扰, 检测数据基本符合要求。②方法缺点是微波消解每次所消解的试样数量有限, 而且消解罐洗净后需用稀硝酸浸泡24h后才能进行下一批样品的消解。

(3)水浴消解固体

试验目的：将试样直接转移至50ml比色管内，在比色管口放一小口径漏斗，以避免试样中的有机碳受热向管外铺溅，采用盐酸-硝酸混酸水浴消解1小时。期间振荡一次，消解完成后取出比色管，冷却后定容至刻度。待溶液澄清后取上清液测定。

检测结果：该方法所得溶液较为浑浊，澄清时间约2小时，但是该方法操作较为简便，所用试剂种类和数量较少，能够使有效成分完全消解并进入溶液，可以大批量的分解试样，试验同带土壤标样，经检测所得数据基本符合要求。缺点：样品消解不完全，结果偏低。

经大量实验验证本标准确认采用微波消解法、氧弹燃烧法和湿法消解前处理样品测定煤及煤矸石中的汞元素。

5.2 条件试验

5.2.1 仪器检测参数确定

灯电流的大小、负电压的高低与检出的荧光强度、背景信号水平有密切关系，在一定范围内的负高压与灯电流越高，灵敏度越高，荧光信号越强，在实际检测时发现，灯电流过大会造成工作曲线弯曲，且会降低空心阴极灯的使用寿命。本试验中灯电流试验范围：20 mA~70 mA时，当灯电流从20 mA~30 mA时，荧光强度/背景信号较为稳定；当灯电流在30 mA~70 mA时，背景信号较大，本为选30mA。

负高压试验范围：220V~280V，当负高压大于240V时，信噪比值基本恒定，故本文选定负高压为240V。

原子化器高度与待测元素的荧光信号的摄取有关，过高会导致灵敏度和测定精度的下降，过小将导致气相干扰。原子化器高度试验范围：5mm~12mm，当原子化器高度在6mm~9mm范围时，荧光强度趋于稳定；7mm~10mm时，信噪比趋于稳定，胡选定原子化器高度8mm。

荧光强度会随着气流量增大而降低，但载气流量过低不足以将被测物带入仪器，在满足灵敏度条件下，选择载气流量为500mL/min。

5.2.2 硼氢化钾溶液浓度确定

在检测试验中分别配制了浓度为30g/L、20 g/L、10 g/L、5 g/L的硼氢化钾溶液，进行检测试验。

经过试验检测表明当浓度在30g/L、20 g/L时，检测到的荧光强度偏低不能达到使用要求，且需要的稳定时间长，说明这个浓度体系不适用于日常监测。当浓度为5g/L、10 g/L时，同一试样待测液的荧光强度有明显提高，标准曲线相关系数均能达到0.9998以上。但硼氢化钾浓度越高，测定的原子荧光强度越低。反之，硼氢化钾浓度越低，测定的原子荧光强度越高，故本方法采用5 g/L硼氢化钾溶液作为最终实验检测使用浓度。

5.2.3 载液酸及载液浓度确定

方法拟采用盐酸和硝酸作为载液进行试验检测同一待测液。

(1) 硝酸：分别配置了20%、10%、5%硝酸溶液作为载液，检测同一待测液。结果显示三种浓度的载液测得待测液的荧光强度有一定差异，且同一待测液的荧光强度比盐酸载液的荧光强度有所降低。

(2) 盐酸：分别配置了20%、10%、5%盐酸溶液作为载液，检测同一待测液经比较，酸度大于10%荧光强度增加幅度较小，低于10%荧光强度波动较大，因此本方法选用浓度为10%的盐酸作为载液。

5.3 精密度试验

5.3.1 背景

a) 测量方法

确定煤及煤矸石中的汞含量，试验结果以微克每克表示。

b) 简述

8个实验室参与试验，选取9个不同含量水平的样品进行实验，每个实验室报告4个测试结果。

5.3.2 原始数据

按GB/T 6379.2-2004《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》进行统计分析，原始数据列

于表 24-表 26 中，以质量分数 ($\mu\text{g/g}$) 表示。

表 24 煤及煤矸石中汞的含量（原子荧光光谱法—湿法消解）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.002	0.071	0.131	0.136	0.136	0.630	0.685	0.827	1.074
	0.008	0.108	0.082	0.156	0.159	0.599	0.736	0.813	1.002
	0.007	0.078	0.101	0.124	0.162	0.587	0.689	0.776	1.002
	0.011	0.088	0.132	0.114	0.163	0.588	0.677	0.764	1.024
2	0.012	0.038	0.060	0.162	0.170	0.451	0.724	0.651	0.953
	0.011	0.063	0.061	0.231	0.150	0.475	0.706	0.649	1.008
	0.006	0.036	0.056	0.210	0.174	0.456	0.645	0.694	0.933
	0.019	0.036	0.078	0.238	0.172	0.482	0.695	0.657	0.908
3	0.016	0.072	0.069	0.131	0.233	0.638	0.609	0.683	0.952
	0.019	0.090	0.073	0.151	0.212	0.577	0.551	0.672	0.899
	0.007	0.066	0.068	0.157	0.192	0.684	0.615	0.708	0.990
	0.002	0.085	0.088	0.150	0.213	0.589	0.558	0.707	0.975
4	0.014	0.096	0.131	0.200	0.236	0.451	0.725	0.833	0.965
	0.014	0.059	0.115	0.188	0.209	0.452	0.660	0.838	0.957
	0.006	0.107	0.098	0.182	0.184	0.457	0.683	0.764	0.974
	0.006	0.114	0.092	0.216	0.244	0.488	0.671	0.835	0.995
5	0.010	0.041	0.095	0.221	0.148	0.620	0.575	0.803	1.002
	0.009	0.035	0.128	0.206	0.150	0.676	0.544	0.806	1.040
	0.005	0.060	0.117	0.170	0.174	0.592	0.529	0.824	1.050
	0.003	0.046	0.115	0.168	0.173	0.594	0.615	0.786	1.072
6	0.002	0.054	0.094	0.143	0.237	0.676	0.602	0.793	0.985
	0.004	0.109	0.131	0.164	0.217	0.654	0.535	0.831	0.939
	0.003	0.061	0.114	0.161	0.228	0.625	0.577	0.764	0.951
	0.017	0.103	0.138	0.158	0.190	0.643	0.546	0.792	0.948
7	0.009	0.031	0.076	0.139	0.225	0.478	0.543	0.719	0.938
	0.008	0.058	0.049	0.117	0.203	0.477	0.618	0.676	0.936
	0.003	0.065	0.055	0.115	0.251	0.448	0.602	0.656	0.932
	0.007	0.050	0.073	0.163	0.207	0.502	0.548	0.692	0.914
8	0.004	0.059	0.069	0.239	0.130	0.452	0.693	0.688	1.071
	0.011	0.051	0.073	0.175	0.130	0.473	0.648	0.717	0.968
	0.009	0.054	0.080	0.170	0.159	0.521	0.689	0.671	1.087
	0.007	0.059	0.066	0.203	0.162	0.441	0.724	0.678	1.025

表 25 煤及煤矸石中汞的含量（原子荧光光谱法—氧弹燃烧法）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

1	0.004	0.102	0.136	0.112	0.173	0.551	0.713	0.766	0.992
	0.008	0.092	0.117	0.162	0.145	0.593	0.734	0.778	1.081
	0.003	0.040	0.100	0.129	0.164	0.612	0.692	0.774	0.990
	0.011	0.051	0.124	0.127	0.184	0.600	0.747	0.758	1.025
2	0.012	0.048	0.093	0.233	0.168	0.474	0.700	0.689	0.937
	0.003	0.045	0.068	0.178	0.178	0.464	0.661	0.711	0.896
	0.011	0.044	0.087	0.167	0.165	0.486	0.680	0.654	0.949
	0.014	0.049	0.069	0.185	0.187	0.510	0.713	0.653	0.941
3	0.014	0.039	0.068	0.131	0.222	0.626	0.543	0.684	0.899
	0.007	0.086	0.071	0.145	0.254	0.597	0.536	0.709	1.009
	0.006	0.073	0.076	0.149	0.206	0.556	0.528	0.721	0.901
	0.017	0.077	0.070	0.131	0.265	0.581	0.522	0.713	0.941
4	0.008	0.055	0.116	0.231	0.279	0.466	0.578	0.778	1.025
	0.018	0.050	0.118	0.167	0.239	0.523	0.674	0.796	1.004
	0.002	0.091	0.123	0.205	0.265	0.501	0.727	0.787	1.091
	0.004	0.051	0.118	0.200	0.256	0.492	0.728	0.797	1.078
5	0.012	0.034	0.090	0.195	0.165	0.603	0.571	0.764	0.965
	0.004	0.048	0.133	0.189	0.182	0.630	0.555	0.819	1.081
	0.010	0.036	0.136	0.228	0.187	0.579	0.523	0.820	1.013
	0.007	0.029	0.098	0.159	0.147	0.617	0.538	0.758	0.987
6	0.011	0.090	0.130	0.144	0.197	0.622	0.523	0.841	0.984
	0.008	0.045	0.122	0.139	0.204	0.636	0.532	0.808	0.936
	0.007	0.101	0.166	0.109	0.250	0.597	0.571	0.836	0.991
	0.016	0.070	0.097	0.112	0.238	0.623	0.554	0.781	0.911
7	0.006	0.049	0.093	0.150	0.202	0.504	0.535	0.688	0.956
	0.015	0.032	0.066	0.127	0.198	0.511	0.516	0.681	0.905
	0.009	0.037	0.093	0.120	0.194	0.500	0.570	0.690	1.004
	0.012	0.056	0.095	0.113	0.249	0.488	0.538	0.709	0.937
8	0.007	0.043	0.090	0.219	0.175	0.521	0.741	0.652	1.039
	0.005	0.033	0.088	0.190	0.186	0.472	0.704	0.715	0.969
	0.004	0.038	0.092	0.228	0.193	0.472	0.716	0.661	1.065
	0.011	0.061	0.096	0.159	0.168	0.503	0.745	0.681	1.090

表 26 煤及煤矸石中汞的含量（原子荧光光谱法—微波消解）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.008	0.067	0.097	0.124	0.245	0.599	0.670	0.680	1.030
	0.007	0.078	0.089	0.146	0.249	0.646	0.654	0.700	1.002
	0.007	0.057	0.101	0.138	0.240	0.603	0.637	0.669	0.996
	0.008	0.087	0.095	0.154	0.228	0.563	0.726	0.655	0.959
2	0.007	0.053	0.083	0.179	0.182	0.624	0.600	0.779	0.933
	0.009	0.070	0.100	0.216	0.165	0.607	0.533	0.764	0.950

	0.008	0.042	0.098	0.189	0.185	0.568	0.554	0.799	0.968
	0.008	0.050	0.095	0.163	0.208	0.576	0.578	0.786	0.970
3	0.012	0.084	0.115	0.222	0.271	0.438	0.670	0.778	0.728
	0.013	0.063	0.108	0.238	0.284	0.445	0.703	0.815	0.711
	0.015	0.094	0.103	0.277	0.238	0.427	0.760	0.790	0.751
	0.014	0.080	0.110	0.248	0.263	0.457	0.779	0.848	0.769
4	0.009	0.045	0.092	0.122	0.250	0.544	0.532	0.737	0.961
	0.008	0.054	0.096	0.115	0.213	0.532	0.581	0.774	0.939
	0.008	0.057	0.079	0.162	0.228	0.578	0.614	0.741	0.985
	0.008	0.036	0.077	0.128	0.212	0.588	0.574	0.778	0.992
5	0.009	0.122	0.071	0.164	0.151	0.556	0.703	0.857	0.903
	0.007	0.139	0.075	0.156	0.156	0.513	0.652	0.838	0.982
	0.003	0.081	0.080	0.123	0.164	0.491	0.633	0.852	1.023
	0.004	0.101	0.081	0.135	0.176	0.523	0.604	0.758	0.964
6	0.011	0.032	0.092	0.194	0.187	0.547	0.549	0.722	0.972
	0.014	0.067	0.103	0.204	0.168	0.572	0.633	0.700	0.948
	0.010	0.049	0.096	0.157	0.176	0.551	0.535	0.701	0.997
	0.007	0.042	0.111	0.169	0.190	0.580	0.614	0.692	0.958
7	0.008	0.048	0.089	0.122	0.204	0.609	0.668	0.672	0.961
	0.007	0.053	0.087	0.139	0.208	0.594	0.612	0.691	0.971
	0.008	0.077	0.096	0.159	0.220	0.549	0.601	0.732	1.004
	0.007	0.082	0.094	0.114	0.222	0.568	0.651	0.687	0.954
8	0.009	0.045	0.124	0.192	0.154	0.567	0.579	0.730	0.984
	0.008	0.056	0.130	0.243	0.158	0.549	0.553	0.699	1.000
	0.010	0.065	0.136	0.186	0.158	0.617	0.569	0.684	1.044
	0.008	0.038	0.120	0.209	0.161	0.609	0.618	0.724	1.028

5.3.3 单元平均值 \bar{y}_{ij} 的计算

单元平均值列于表 27-表 29 中，单位为 ($\mu\text{g}/\text{g}$)。

表 27 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（原子荧光光谱法—湿法消解）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.007	0.086	0.111	0.133	0.155	0.601	0.697	0.795	1.025
2	0.012	0.043	0.064	0.211	0.166	0.466	0.693	0.662	0.950
3	0.011	0.078	0.074	0.147	0.212	0.622	0.583	0.693	0.954

4	0.010	0.094	0.109	0.197	0.218	0.462	0.685	0.817	0.973
5	0.007	0.046	0.114	0.191	0.161	0.620	0.566	0.805	1.041
6	0.007	0.082	0.119	0.156	0.218	0.650	0.565	0.795	0.956
7	0.007	0.051	0.063	0.133	0.222	0.476	0.578	0.686	0.930
8	0.008	0.056	0.072	0.197	0.145	0.472	0.689	0.689	1.038

表 28 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（原子荧光光谱法—氧弹燃烧法）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.007	0.071	0.119	0.133	0.167	0.589	0.721	0.769	1.022
2	0.010	0.047	0.079	0.191	0.175	0.483	0.688	0.677	0.931
3	0.011	0.069	0.072	0.139	0.237	0.590	0.532	0.707	0.938
4	0.008	0.062	0.119	0.201	0.260	0.495	0.677	0.789	1.049
5	0.008	0.037	0.114	0.193	0.170	0.607	0.547	0.790	1.012
6	0.011	0.077	0.129	0.126	0.222	0.620	0.545	0.817	0.956
7	0.010	0.043	0.087	0.127	0.211	0.501	0.540	0.692	0.951
8	0.007	0.044	0.092	0.199	0.180	0.492	0.726	0.677	1.041

表 29 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（原子荧光光谱法—微波消解）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.008	0.072	0.096	0.141	0.240	0.603	0.672	0.676	0.997
2	0.008	0.054	0.094	0.187	0.185	0.594	0.566	0.782	0.955
3	0.014	0.080	0.109	0.246	0.264	0.442	0.728	0.808	0.740

4	0.008	0.048	0.086	0.132	0.226	0.561	0.575	0.757	0.969
5	0.006	0.111	0.077	0.144	0.162	0.521	0.648	0.826	0.968
6	0.011	0.048	0.101	0.181	0.180	0.563	0.583	0.704	0.969
7	0.008	0.065	0.092	0.133	0.214	0.580	0.633	0.695	0.973
8	0.009	0.051	0.128	0.208	0.158	0.585	0.580	0.709	1.014

5.3.4 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 30-表 32 中，单位为 ($\mu\text{g}/\text{g}$)。

表 30 煤及煤矸石中汞含量的标准差（原子荧光光谱法—湿法消解）

实验室 i	s_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.004	0.016	0.025	0.018	0.013	0.020	0.027	0.030	0.034
2	0.005	0.013	0.010	0.034	0.011	0.015	0.034	0.021	0.043
3	0.007	0.011	0.009	0.011	0.017	0.049	0.033	0.018	0.040
4	0.005	0.025	0.018	0.015	0.027	0.018	0.028	0.036	0.016
5	0.003	0.011	0.014	0.026	0.014	0.039	0.038	0.015	0.029
6	0.007	0.028	0.019	0.010	0.020	0.022	0.030	0.028	0.020
7	0.003	0.015	0.013	0.022	0.022	0.022	0.038	0.027	0.011
8	0.003	0.004	0.006	0.031	0.018	0.035	0.031	0.020	0.053

表 31 煤及煤矸石中汞含量的标准差（原子荧光光谱法—氧弹燃烧法）

实验室 i	s_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.004	0.030	0.015	0.021	0.017	0.027	0.024	0.009	0.042
2	0.005	0.002	0.013	0.029	0.010	0.020	0.023	0.028	0.024

3	0.005	0.020	0.003	0.010	0.028	0.029	0.009	0.016	0.052
4	0.007	0.020	0.003	0.026	0.017	0.024	0.070	0.009	0.042
5	0.003	0.008	0.024	0.028	0.018	0.022	0.021	0.034	0.050
6	0.004	0.025	0.028	0.018	0.026	0.016	0.022	0.028	0.039
7	0.004	0.011	0.014	0.016	0.025	0.010	0.022	0.012	0.042
8	0.003	0.012	0.003	0.031	0.011	0.024	0.020	0.028	0.052

表 32 煤及煤矸石中汞含量的标准差（原子荧光光谱法—微波消解）

实验室 i	S _{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.001	0.013	0.005	0.013	0.009	0.034	0.039	0.019	0.029
2	0.001	0.012	0.008	0.022	0.018	0.026	0.029	0.015	0.017
3	0.001	0.013	0.005	0.023	0.019	0.013	0.050	0.031	0.025
4	0.001	0.010	0.009	0.021	0.018	0.027	0.034	0.021	0.024
5	0.003	0.025	0.005	0.019	0.011	0.027	0.042	0.046	0.050
6	0.003	0.015	0.008	0.021	0.010	0.016	0.048	0.013	0.021
7	0.001	0.017	0.004	0.020	0.009	0.027	0.031	0.025	0.022
8	0.001	0.012	0.007	0.026	0.003	0.033	0.028	0.021	0.027

5.3.5 一致性和离群值的检查

$n=4$, $p=8$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.438, 1%临界值为 0.521。一致性和离群值检查结果见表 33。

表 33 一致性和离群值检查（原子荧光光谱法）

水平 j	1	2	3	4	5	6	7	8	9
检验统计量 C (原子荧光光谱法—	0.289	0.348	0.322	0.286	0.273	0.340	0.171	0.252	0.314

湿法消解)									
检验统计量 C (原子荧光光谱法- 氧弹燃烧)	0.310	0.339	0.411	0.220	0.243	0.218	0.626	0.279	0.177
检验统计量 C (原子荧光光谱法- 微波消解)	0.403	0.346	0.246	0.188	0.266	0.210	0.215	0.396	0.380

这表明对于原子荧光光谱法的检验统计量小于 5%临界值 0.438,说明被检项目均为正确值。

将格拉布斯检验应用于单元平均值,表 34-表 36 中给出了对于原子荧光光谱法测定煤及煤矸石样品汞含量的单个低值、单个高值、两个低值、两个高值的格拉布斯检验统计结果。没有发现有单个或成对歧离值或离群值存在。

表 34 对单元平均值的格拉布斯检验 (原子荧光光谱法—湿法消解)

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	0.885	1.548	0.721	0.260	格拉布斯检验统计量
2	1.176	1.348	0.522	0.485	
3	1.129	1.159	0.524	0.582	
4	1.205	1.265	0.458	0.569	
5	1.275	1.039	0.510	0.626	
6	1.009	1.238	0.631	0.554	
7	1.054	1.024	0.580	0.624	
8	1.225	1.136	0.574	0.583	
9	1.206	1.302	0.621	0.391	
5%临界值	2.126	2.216	0.11101	0.1101	格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563	

表 35 对单元平均值的格拉布斯检验 (原子荧光光谱法—氧弹燃烧)

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.314	1.105	0.371	0.594	格拉布斯检验统计量
2	1.266	1.346	0.566	0.468	

3	1.383	1.283	0.439	0.557		
4	1.082	1.061	0.573	0.588		
5	1.038	1.637	0.632	0.317		
6	1.080	1.227	0.611	0.516		
7	1.017	1.180	0.638	0.494		
8	1.100	1.341	0.544	0.514		
9	1.165	1.277	0.542	0.461		
5%临界值	2.126	2.216	0.11101	0.1101		格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563		

表 36 对单元平均值的格拉布斯检验（原子荧光光谱法—微波消解）

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.259	2.042	0.658	0.136	格拉布斯检验统计量
2	0.855	2.062	0.728	0.155	
3	1.357	1.946	0.551	0.209	
4	0.961	1.809	0.662	0.250	
5	1.192	1.569	0.504	0.364	
6	2.169	0.888	0.073	0.752	
7	0.989	1.826	0.682	0.251	
8	1.222	1.447	0.574	0.367	
9	2.416	0.765	0.036	0.829	
5%临界值	2.126	2.216	0.1101	0.1101	格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563	

对一个离群观测值的格拉布斯检验，大于表中1%临界值的为离群值；大于表5%临界值的为歧离值。对两个离群观测值的格拉布斯检验，小于表中1%临界值的为离群值；小于表中5%临界值的为歧离值。经统计，对于原子荧光光谱法测定煤及煤矸石中汞含量的数据中没有发现有单个或成对歧离值或离群值存在。

5.3.6 精密度与 m 的关系

原子荧光光谱法煤及煤矸石中汞含量， m ， s_{rj} ， s_{Rj} 的结果见表 37。

表 37 煤及煤矸石中汞含量 m ， s_{rj} ， s_{Rj} 值（原子荧光光谱法）

方法 水平 j	湿法消解			氧弹燃烧			微波消解		
	m_j	s_{rj}	s_{Rj}	m_j	s_{rj}	s_{Rj}	m_j	s_{rj}	s_{Rj}
1	0.008	0.005	0.005	0.009	0.005	0.004	0.009	0.002	0.003
2	0.067	0.017	0.025	0.056	0.018	0.022	0.066	0.015	0.025
3	0.091	0.015	0.028	0.101	0.016	0.025	0.098	0.007	0.016
4	0.171	0.023	0.037	0.164	0.024	0.040	0.171	0.021	0.045
5	0.187	0.018	0.037	0.203	0.020	0.039	0.204	0.013	0.040
6	0.546	0.030	0.087	0.547	0.022	0.062	0.556	0.026	0.057
7	0.632	0.033	0.069	0.622	0.031	0.092	0.623	0.038	0.066
8	0.743	0.025	0.069	0.740	0.022	0.061	0.745	0.026	0.061
9	0.983	0.034	0.053	0.987	0.044	0.062	0.948	0.029	0.090

根据表中数据进行检查，发现微波消解时 m 与 s_{rj} ， s_{Rj} 存在线性关系，可进行建立函数关系。氧弹燃烧法的数据 m 与 s_{rj} ， s_{Rj} 不存在线性关系，因此可求平均值。原子荧光光谱法重复性标准差与再现性标准差见表 38。

表 38 原子荧光光谱法重复性标准差与再现性标准差

方法	湿法消解	氧弹燃烧	微波消解
重复性标准差	0.0222	0.0224	0.0197
再现性标准差	0.0456	0.0453	0.0449

5.3.7 精密度

按 GB/T 6379.2-2004《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》进行统计分析，确定方法的重复性限和再现性临界差。测量方法精密度（以 $\mu\text{g/g}$ 表示）见表 39。

表 39 煤及煤矸石样品中汞含量的方法精密度（原子荧光光谱法）

元素	水平范围 ($\mu\text{g/g}$)	重复性限/ ($\mu\text{g/g}$)	再现性临界差/ ($\mu\text{g/g}$)
----	--------------------------	---------------------------	-----------------------------

Hg ($\mu\text{g/g}$)	0.008~1.002	0.06	0.13
------------------------	-------------	------	------

5.4 准确度试验

选取 2 个煤炭标准样品 GBW(E)110109 汞含量为 (0.03 ± 0.01) $\mu\text{g/g}$ 、GBW(E)110111 汞含量为 (0.36 ± 0.06) $\mu\text{g/g}$ 和 3 个煤矸石样品汞含量大约为 $0.05\mu\text{g/g}$ 、 $0.16\mu\text{g/g}$ 、 $0.58\mu\text{g/g}$ ，在本方法规定的条件进行 6 次平行测定，测定结果见表 40-表 42。

表 40 煤及煤矸石中汞含量的测定（原子荧光光谱法—湿法消解）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.031	0.354	0.053	0.153	0.577
	0.030	0.359	0.051	0.151	0.582
	0.031	0.357	0.049	0.156	0.588
	0.029	0.351	0.052	0.166	0.581
	0.030	0.366	0.050	0.153	0.575
	0.029	0.363	0.054	0.154	0.601
平均值	0.030	0.358	0.052	0.156	0.584
标准偏差	0.0008	0.0051	0.0017	0.0049	0.0086
相对标准偏差 (%)	2.72	1.42	3.32	3.17	1.48

表 41 煤及煤矸石中汞含量的测定（原子荧光光谱法—氧弹燃烧）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.028	0.338	0.051	0.146	0.551
	0.029	0.343	0.049	0.144	0.556
	0.027	0.341	0.047	0.149	0.562
	0.028	0.323	0.048	0.159	0.555
	0.029	0.350	0.048	0.147	0.543
	0.028	0.347	0.052	0.147	0.574
平均值	0.028	0.340	0.049	0.149	0.557
标准偏差	0.0006	0.0085	0.0017	0.0046	0.0095
相对标准偏差 (%)	2.08	2.51	3.41	3.12	1.71

表 42 煤及煤矸石中汞含量的测定（原子荧光光谱法—微波消解）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.023	0.358	0.054	0.155	0.583
	0.030	0.363	0.052	0.153	0.588
	0.031	0.361	0.053	0.158	0.573

	0.029	0.355	0.053	0.172	0.587
	0.030	0.385	0.051	0.155	0.581
	0.029	0.367	0.055	0.156	0.607
平均值	0.029	0.364	0.053	0.158	0.586
标准偏差	0.0027	0.0099	0.0013	0.0065	0.0104
相对标准偏差 (%)	9.45	2.73	2.50	4.14	1.78

6次平行测定样品的相对标准偏差在1.42%~9.45%，标准煤样的测定值均在不确定范围内且准确度良好说明该方法满足检测需求。

5.5 加标回收试验

对煤矸石2样品含量约0.16 $\mu\text{g/g}$ 进行加标回收试验，通过加入3个不同含量的汞标准溶液到样品中，按标准规定的条件进行平行6次测定并计算加标回收率，结果见表43-表45。

表43 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定（原子荧光光谱法—湿法消解）

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.231	93.8	0.301	96.7	0.442	95.3
0.233	96.3	0.299	95.3	0.449	97.7
0.229	91.3	0.297	94.0	0.459	101.0
0.235	98.8	0.303	98.0	0.463	102.3
0.239	103.8	0.305	99.3	0.451	98.3
0.232	95.0	0.293	91.3	0.455	99.7

表44 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定（原子荧光光谱法—氧弹燃烧）

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.233	96.6	0.298	94.9	0.451	98.3
0.235	99.2	0.296	93.5	0.458	100.7
0.231	94.1	0.294	92.2	0.468	104.1
0.237	101.7	0.300	96.2	0.472	105.4
0.241	106.7	0.302	97.5	0.460	101.3
0.234	97.9	0.301	96.7	0.464	102.7

表45 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定（原子荧光光谱法—微波消解）

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.232	94.6	0.303	97.7	0.446	96.5

0.234	97.1	0.300	96.3	0.453	98.9
0.230	92.1	0.298	95.0	0.463	102.2
0.236	99.6	0.305	99.0	0.467	103.6
0.240	104.6	0.307	100.4	0.455	99.5
0.233	95.9	0.294	92.3	0.459	100.9

经计算得知：当称取 0.1g 样品，加标量为 0.008 μ g 时，加标回收率在 91.3%~106.7%；当加标量为 0.015 μ g 时，加标回收率在 91.3%~100.4%；当加标量为 0.03 μ g 时，加标回收率在 95.3%~105.4%。加标回收率满足要求。

5.6 检出限试验

按标准给出的条件重复测定 11 次空白样品，并计算检出限，检出限 $MDL=t_{(n-1,0.99)}*S$ ，测定下限=4*MDL。查表得知 $t_{(n-1,0.99)}=2.764$ ，检出限及测定下限结果见表 46。

表 46 煤及煤矸石中汞的检出限及测定下限（原子荧光光谱法）

编号	测定值（ μ g/g）	编号	测定值（ μ g/g）
空白 1	0.0011	空白 7	0.0011
空白 2	0.0002	空白 8	0.0003
空白 3	0.0012	空白 9	0.0004
空白 4	0.0003	空白 10	0.0011
空白 5	0.0013	空白 11	0.0012
空白 6	0.0006		
平均值： \bar{x}	0.0008		
标准偏差 s	0.00044		
t 值	2.764		
检出限（ μ g/g）	0.002		
测定下限（ μ g/g）	0.008		

5.7 干扰试验

本文就煤及煤矸石中常见的部分共存离子和可形成氢化物的部分离子进行了干扰情况的试验，在含 5ng/mL 汞标准溶液中加入被测试干扰离子，测定其荧光强度，并与未加干扰离子的标准溶液比较。1mg/mL Ca^{2+} 、 Fe^{3+} ；2mg/mL Al^{3+} ；500 μ g/mL Mg^{2+} 、 Ti^{2+} ；10 μ g/mL Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Se^{4+} 、 Sb^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Hg^{2+}

对汞的测定未发现干扰存在。

6、湿法消解-测汞仪法

6.1 方法试验

试样分解应遵循以下原则：

- 1) 使被测组分全部转入试液中；
- 2) 分解过程中被测组分不能有损失；
- 3) 不能引入待测组分，尽量不引入干扰元素；
- 4) 操作简便，有利于后续检测步骤进行、成本低、污染小。

本方法在标准原有检测范围内新增煤矸石样品中汞的检测，采用湿法消解、氧弹燃烧、微波消解对煤矸石样品进行消解，所得到消解液中均无黑色颗粒，说明该方法可行且样品不浑消解完全并利于上机测试。

6.2 精密度试验

6.2.1 背景

a) 测量方法

确定煤及煤矸石中的汞含量，试验结果以微克每克表示。

b) 简述

8个实验室参与试验，选取9个含量水平的样品进行实验，每个实验室报告4个测试结果。

6.2.2 原始数据

按 GB/T 6379.2-2004《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》进行统计分析，原始数据列于表 47-表 49 中，以质量分数（ $\mu\text{g/g}$ ）表示。

表 47 煤及煤矸石中汞的含量（测汞仪法-湿法消解）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.009	0.069	0.140	0.162	0.163	0.660	0.696	0.816	0.987

	0.002	0.061	0.110	0.164	0.147	0.604	0.691	0.787	1.088
	0.008	0.067	0.110	0.158	0.145	0.588	0.718	0.826	0.974
	0.007	0.063	0.121	0.153	0.135	0.657	0.655	0.798	0.971
2	0.014	0.069	0.070	0.180	0.151	0.459	0.638	0.702	0.888
	0.011	0.050	0.087	0.204	0.140	0.496	0.686	0.651	0.994
	0.019	0.063	0.090	0.178	0.166	0.457	0.666	0.695	0.982
	0.019	0.056	0.067	0.206	0.167	0.520	0.690	0.695	0.965
3	0.012	0.083	0.072	0.159	0.237	0.686	0.608	0.698	0.982
	0.018	0.105	0.055	0.159	0.232	0.651	0.552	0.653	0.925
	0.019	0.098	0.087	0.131	0.211	0.626	0.590	0.702	0.933
	0.009	0.104	0.062	0.143	0.209	0.620	0.614	0.715	0.899
4	0.007	0.075	0.115	0.176	0.209	0.453	0.657	0.777	1.051
	0.004	0.067	0.126	0.223	0.184	0.476	0.734	0.842	1.083
	0.018	0.070	0.080	0.166	0.251	0.498	0.703	0.762	1.046
	0.010	0.094	0.110	0.233	0.202	0.511	0.645	0.789	0.993
5	0.008	0.063	0.124	0.224	0.157	0.584	0.573	0.835	1.059
	0.006	0.057	0.080	0.225	0.129	0.668	0.584	0.802	1.005
	0.002	0.069	0.130	0.240	0.160	0.680	0.530	0.814	1.045
	0.002	0.066	0.120	0.205	0.160	0.625	0.535	0.797	0.971
6	0.006	0.112	0.076	0.129	0.187	0.601	0.602	0.813	0.918
	0.015	0.059	0.097	0.148	0.232	0.593	0.574	0.771	0.942
	0.007	0.104	0.134	0.137	0.222	0.599	0.531	0.839	0.954
	0.008	0.090	0.121	0.152	0.197	0.588	0.574	0.757	0.959
7	0.019	0.051	0.062	0.123	0.214	0.463	0.614	0.681	0.915
	0.013	0.031	0.056	0.162	0.225	0.499	0.561	0.714	0.968
	0.012	0.057	0.069	0.121	0.237	0.505	0.577	0.711	0.961
	0.013	0.049	0.063	0.150	0.195	0.467	0.585	0.670	0.888
8	0.008	0.049	0.056	0.197	0.128	0.497	0.657	0.710	0.975
	0.002	0.061	0.075	0.167	0.160	0.455	0.737	0.671	0.957
	0.009	0.040	0.049	0.236	0.141	0.497	0.679	0.688	1.041
	0.006	0.058	0.061	0.228	0.169	0.512	0.723	0.716	1.079

表 48 煤及煤矸石中汞的含量（测汞仪法-氧弹燃烧）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.010	0.040	0.098	0.135	0.157	0.592	0.682	0.837	1.078
	0.002	0.086	0.133	0.122	0.178	0.632	0.752	0.757	1.043
	0.004	0.048	0.159	0.148	0.167	0.593	0.676	0.806	1.060
	0.010	0.064	0.125	0.138	0.153	0.577	0.751	0.784	0.964
2	0.009	0.040	0.060	0.229	0.163	0.483	0.738	0.657	0.996
	0.013	0.048	0.095	0.226	0.171	0.515	0.682	0.692	0.995
	0.009	0.024	0.070	0.221	0.137	0.479	0.658	0.654	0.898

	0.004	0.059	0.100	0.199	0.141	0.477	0.722	0.682	0.970
3	0.010	0.048	0.069	0.118	0.276	0.610	0.526	0.666	0.925
	0.005	0.063	0.068	0.124	0.234	0.557	0.549	0.670	0.912
	0.002	0.080	0.095	0.118	0.187	0.565	0.550	0.649	0.944
	0.003	0.045	0.068	0.135	0.223	0.578	0.553	0.683	0.958
4	0.012	0.096	0.095	0.168	0.198	0.476	0.582	0.816	1.084
	0.017	0.102	0.113	0.234	0.211	0.519	0.659	0.805	1.019
	0.007	0.061	0.128	0.184	0.247	0.461	0.658	0.785	0.996
	0.003	0.064	0.161	0.181	0.250	0.484	0.726	0.775	1.000
5	0.011	0.040	0.128	0.167	0.138	0.594	0.584	0.786	1.084
	0.011	0.036	0.108	0.175	0.164	0.608	0.586	0.800	1.019
	0.006	0.026	0.139	0.196	0.146	0.629	0.554	0.767	0.979
	0.008	0.027	0.108	0.211	0.190	0.607	0.518	0.796	1.021
6	0.019	0.086	0.120	0.120	0.245	0.622	0.538	0.798	0.957
	0.001	0.057	0.149	0.155	0.233	0.632	0.553	0.820	0.963
	0.014	0.055	0.095	0.152	0.187	0.556	0.536	0.820	0.982
	0.014	0.069	0.156	0.120	0.201	0.635	0.547	0.771	0.973
7	0.004	0.035	0.079	0.133	0.278	0.485	0.577	0.649	0.949
	0.012	0.042	0.075	0.159	0.263	0.482	0.524	0.689	0.916
	0.006	0.045	0.067	0.143	0.212	0.506	0.590	0.682	0.977
	0.018	0.036	0.099	0.159	0.281	0.480	0.589	0.703	0.944
8	0.010	0.057	0.101	0.216	0.178	0.475	0.702	0.661	1.029
	0.009	0.051	0.108	0.156	0.131	0.523	0.753	0.719	1.031
	0.002	0.027	0.104	0.188	0.177	0.473	0.660	0.659	1.032
	0.002	0.028	0.083	0.161	0.136	0.518	0.671	0.680	0.995

表 49 煤及煤矸石中汞的含量（测汞仪法-微波消解）

实验室 i	水平 j								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.010	0.043	0.150	0.149	0.176	0.586	0.650	0.827	1.117
	0.006	0.074	0.158	0.146	0.194	0.622	0.723	0.769	1.117
	0.010	0.048	0.100	0.124	0.161	0.620	0.700	0.782	1.096
	0.004	0.071	0.143	0.155	0.151	0.597	0.703	0.788	1.003
2	0.008	0.060	0.098	0.195	0.168	0.520	0.712	0.667	0.972
	0.005	0.032	0.076	0.167	0.157	0.495	0.652	0.686	0.925
	0.009	0.025	0.074	0.178	0.192	0.501	0.658	0.670	0.888
	0.010	0.028	0.073	0.232	0.192	0.479	0.659	0.656	0.905
3	0.010	0.059	0.091	0.116	0.194	0.552	0.539	0.691	0.860
	0.003	0.098	0.089	0.163	0.281	0.627	0.569	0.661	0.968
	0.019	0.049	0.097	0.133	0.266	0.638	0.559	0.699	0.894
	0.005	0.083	0.091	0.162	0.205	0.617	0.617	0.711	0.940
4	0.002	0.040	0.108	0.196	0.203	0.490	0.601	0.797	0.995

	0.008	0.052	0.121	0.183	0.188	0.499	0.606	0.840	1.049
	0.012	0.087	0.162	0.214	0.219	0.522	0.615	0.801	1.052
	0.004	0.097	0.099	0.214	0.203	0.502	0.605	0.809	1.118
5	0.006	0.060	0.090	0.182	0.142	0.591	0.569	0.789	1.024
	0.001	0.046	0.112	0.172	0.161	0.593	0.561	0.838	1.029
	0.003	0.034	0.124	0.194	0.166	0.573	0.600	0.830	0.968
	0.006	0.046	0.138	0.163	0.168	0.595	0.608	0.836	0.936
6	0.014	0.074	0.096	0.134	0.189	0.608	0.589	0.835	0.887
	0.004	0.040	0.138	0.132	0.214	0.604	0.576	0.786	0.881
	0.009	0.066	0.089	0.121	0.187	0.605	0.614	0.832	0.905
	0.016	0.066	0.140	0.125	0.281	0.608	0.582	0.788	0.890
7	0.012	0.058	0.056	0.135	0.209	0.513	0.619	0.675	0.910
	0.019	0.025	0.095	0.154	0.280	0.509	0.606	0.677	0.890
	0.012	0.036	0.088	0.130	0.248	0.472	0.584	0.651	0.940
	0.009	0.047	0.065	0.110	0.241	0.521	0.611	0.702	0.930
8	0.001	0.026	0.105	0.234	0.130	0.489	0.653	0.679	1.108
	0.006	0.058	0.064	0.228	0.142	0.479	0.664	0.711	1.064
	0.006	0.047	0.061	0.208	0.133	0.528	0.684	0.663	0.996
	0.010	0.039	0.076	0.174	0.133	0.477	0.685	0.652	1.085

6.2.3 单元平均值 \bar{y}_{ij} 的计算

单元平均值列于表 50-表 52 中，单位为 ($\mu\text{g}/\text{g}$)。

表 50 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（测汞仪法-湿法消解）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.006	0.065	0.120	0.159	0.148	0.627	0.690	0.806	1.005
2	0.016	0.059	0.078	0.192	0.156	0.483	0.670	0.686	0.957
3	0.014	0.098	0.069	0.148	0.223	0.645	0.591	0.692	0.935
4	0.010	0.076	0.108	0.199	0.212	0.485	0.684	0.793	1.043
5	0.005	0.064	0.113	0.223	0.151	0.639	0.556	0.812	1.020
6	0.009	0.091	0.107	0.142	0.210	0.595	0.570	0.795	0.943
7	0.014	0.047	0.062	0.139	0.218	0.484	0.584	0.694	0.933

8	0.006	0.052	0.060	0.207	0.149	0.490	0.699	0.696	1.013
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

表 51 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（测汞仪法-氧弹燃烧）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.006	0.060	0.129	0.136	0.164	0.598	0.715	0.796	1.036
2	0.009	0.043	0.081	0.219	0.153	0.489	0.700	0.671	0.965
3	0.005	0.059	0.075	0.124	0.230	0.577	0.545	0.667	0.935
4	0.010	0.081	0.124	0.192	0.226	0.485	0.656	0.795	1.025
5	0.009	0.032	0.120	0.187	0.160	0.610	0.560	0.787	1.026
6	0.012	0.067	0.130	0.137	0.217	0.611	0.544	0.802	0.969
7	0.010	0.040	0.080	0.148	0.259	0.488	0.570	0.681	0.946
8	0.006	0.041	0.099	0.180	0.155	0.497	0.696	0.680	1.021

表 52 煤及煤矸石汞含量的单元平均值（测汞仪法-微波消解）

实验室 i	\bar{y}_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.007	0.059	0.138	0.143	0.171	0.606	0.694	0.792	1.083
2	0.008	0.036	0.080	0.193	0.177	0.499	0.670	0.670	0.923
3	0.009	0.072	0.092	0.143	0.236	0.608	0.571	0.691	0.916
4	0.007	0.069	0.123	0.202	0.203	0.503	0.607	0.812	1.054
5	0.004	0.047	0.116	0.178	0.159	0.588	0.584	0.823	0.989
6	0.011	0.062	0.116	0.128	0.218	0.606	0.590	0.810	0.891
7	0.013	0.041	0.076	0.132	0.244	0.504	0.605	0.676	0.918
8	0.006	0.043	0.076	0.211	0.135	0.493	0.671	0.676	1.063

6.2.4 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 53-表 55 中，单位为 ($\mu\text{g}/\text{g}$)。

表 53 煤及煤矸石中汞含量的标准差（测汞仪法-湿法消解）

实验室 i	s_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.004	0.008	0.012	0.015	0.013	0.030	0.024	0.023	0.047
2	0.005	0.010	0.014	0.013	0.014	0.030	0.028	0.027	0.035
3	0.006	0.012	0.020	0.033	0.028	0.026	0.041	0.035	0.037
4	0.003	0.005	0.023	0.014	0.015	0.044	0.027	0.017	0.040
5	0.004	0.023	0.025	0.010	0.021	0.006	0.029	0.038	0.018
6	0.003	0.011	0.005	0.020	0.018	0.022	0.022	0.022	0.038
7	0.003	0.010	0.011	0.032	0.019	0.025	0.037	0.021	0.057
8	0.004	0.008	0.012	0.015	0.013	0.030	0.024	0.023	0.047

表 54 煤及煤矸石中汞含量的标准差（测汞仪法-氧弹燃烧）

实验室 i	s_{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.004	0.020	0.025	0.011	0.011	0.023	0.042	0.034	0.050
2	0.004	0.015	0.019	0.014	0.017	0.018	0.036	0.019	0.046
3	0.003	0.016	0.013	0.008	0.037	0.023	0.013	0.014	0.020
4	0.006	0.021	0.028	0.029	0.026	0.024	0.059	0.019	0.041
5	0.002	0.007	0.015	0.020	0.023	0.015	0.032	0.015	0.044
6	0.007	0.014	0.028	0.019	0.027	0.038	0.008	0.023	0.011
7	0.007	0.005	0.014	0.012	0.032	0.012	0.031	0.023	0.025
8	0.004	0.015	0.011	0.027	0.025	0.027	0.042	0.028	0.018

表 55 煤及煤矸石中汞含量的标准差（测汞仪法-微波消解）

实验室 i	S _{ij}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.003	0.016	0.026	0.014	0.019	0.018	0.031	0.025	0.055
2	0.002	0.016	0.012	0.028	0.017	0.017	0.028	0.012	0.036
3	0.007	0.022	0.003	0.023	0.043	0.038	0.033	0.022	0.048
4	0.004	0.027	0.028	0.015	0.013	0.014	0.006	0.019	0.050
5	0.003	0.011	0.020	0.013	0.012	0.010	0.023	0.023	0.045
6	0.006	0.015	0.027	0.006	0.044	0.002	0.017	0.027	0.010
7	0.004	0.014	0.018	0.018	0.029	0.022	0.015	0.021	0.022
8	0.004	0.013	0.020	0.027	0.005	0.024	0.016	0.026	0.048

6.2.5 一致性和离群值的检查

$n=4$, $p=8$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.438, 1%临界值为 0.521。一致性和离群值检查结果见表 56。

表 56 一致性和离群值检查 (测汞仪法)

水平 j	1	2	3	4	5	6	7	8	9
检验统计量 C (测汞仪法-湿法消解)	0.293	0.490	0.290	0.339	0.303	0.280	0.235	0.265	0.223
检验统计量 C (测汞仪法-氧弹燃烧)	0.272	0.245	0.241	0.290	0.252	0.315	0.330	0.281	0.258
检验统计量 C (测汞仪法-微波消解)	0.343	0.297	0.223	0.268	0.341	0.432	0.265	0.183	0.211

这表明对于测汞仪法的检验统计量小于 5%临界值 0.438, 没有离群值或歧离值, 说明被检项目均为正确值。

将格拉布斯检验应用于单元平均值, 表 57-表 59 中给出了对于单个低值、单个高值、两个低值、两个高值格拉布斯检验统计的结果。

表 57 对单元平均值的格拉布斯检验 (测汞仪法-湿法消解)

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
----	------	------	------	------	------

1	1.300	1.347	0.541	0.454	格拉布斯检验统计量
2	1.223	1.587	0.552	0.232	
3	1.200	1.236	0.494	0.538	
4	1.122	1.430	0.550	0.451	
5	1.028	1.135	0.618	0.567	
6	0.949	1.160	0.660	0.522	
7	1.242	1.129	0.519	0.575	
8	1.033	1.104	0.632	0.572	
9	1.103	1.414	0.554	0.476	
5%临界值	2.126	2.216	0.1101	0.1101	格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563	

表 58 对单元平均值的格拉布斯检验（测汞仪法-氧弹燃烧）

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.342	1.500	0.422	0.485	格拉布斯检验统计量
2	1.241	1.706	0.590	0.328	
3	1.259	1.067	0.487	0.587	
4	1.231	1.586	0.566	0.421	
5	1.009	1.509	0.631	0.449	
6	0.999	1.124	0.638	0.531	
7	1.052	1.213	0.583	0.524	
8	1.050	1.039	0.604	0.625	
9	1.361	1.120	0.428	0.619	
5%临界值	2.126	2.216	0.1101	0.1101	格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563	

表 59 对单元平均值的格拉布斯检验（测汞仪法-微波消解）

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.437	1.688	0.472	0.313	格拉布斯检验统计量
2	1.279	1.364	0.539	0.402	
3	1.084	1.490	0.554	0.446	

4	1.150	1.340	0.549	0.444		
5	1.503	1.328	0.435	0.426		
6	1.048	1.041	0.621	0.603		
7	1.127	1.490	0.622	0.392		
8	1.046	1.124	0.619	0.584		
9	1.139	1.334	0.627	0.442		
5%临界值	2.126	2.216	0.1101	0.1101		格拉布斯检验临界值
1%临界值	2.274	2.274	0.0563	0.0563		

对一个离群观测值的格拉布斯检验，大于表中1%临界值的为离群值；大于表5%临界值的为歧离值。对两个离群观测值的格拉布斯检验，小于表中1%临界值的为离群值；小于表中5%临界值的为歧离值。经统计，对于测汞仪法测定煤及煤矸石中汞含量的数据中没有发现有单个或成对歧离值或离群值存在。

6.2.6 精密度与 m 的关系

测汞仪法测定煤及煤矸石中汞含量， m 、 s_{rj} 、 s_{Rj} 的结果见表 60。

表 60 煤及煤矸石中汞含量 m 、 s_{rj} 、 s_{Rj} 值（测汞仪法）

方法 水平 j	湿法消解			氧弹燃烧			微波消解		
	m_j	S_{rj}	S_{Rj}	m_j	S_{rj}	S_{Rj}	m_j	S_{rj}	S_{Rj}
1	0.010	0.004	0.006	0.008	0.005	0.005	0.008	0.004	0.005
2	0.069	0.012	0.021	0.053	0.015	0.021	0.054	0.017	0.020
3	0.090	0.017	0.029	0.105	0.020	0.029	0.102	0.021	0.030
4	0.176	0.020	0.037	0.165	0.019	0.038	0.166	0.019	0.037
5	0.183	0.018	0.038	0.195	0.026	0.047	0.193	0.027	0.045
6	0.556	0.029	0.081	0.544	0.024	0.063	0.551	0.021	0.058
7	0.631	0.030	0.066	0.623	0.036	0.082	0.624	0.023	0.051
8	0.747	0.026	0.063	0.735	0.023	0.068	0.744	0.022	0.073
9	0.981	0.043	0.057	0.990	0.035	0.051	0.980	0.042	0.086

根据表中数据进行检查，发现 m 与 s_{rj} 、 s_{Rj} 不在线性关系，因此可用平均值。测汞仪法重复性标准差与再现性标准差见表 61。

表 61 测汞仪法重复性标准差与再现性标准差

方法	湿法消解	氧弹燃烧	微波消解
重复性标准差	0.0221	0.0225	0.0218
再现性标准差	0.0442	0.0449	0.0451

6.2.7 精密度

按 GB/T 6379.2-2004《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》进行统计分析，确定方法的重复性限和再现性临界差。测量方法精密度（以 $\mu\text{g/g}$ 表示）可表示如表 62。

表 62 煤及煤矸石中汞的方法精密度（测汞仪法）

元素	水平范围 ($\mu\text{g/g}$)	重复性限/($\mu\text{g/g}$)	再现性临界差/($\mu\text{g/g}$)
Hg ($\mu\text{g/g}$)	0.008~1.002	0.06	0.13

6.3 准确度试验

选取 2 个煤炭标准样品 GBW(E)110109 汞含量为 (0.03 ± 0.01) $\mu\text{g/g}$ 、GBW(E)110111 汞含量为 (0.36 ± 0.06) $\mu\text{g/g}$ 和 3 个煤矸石样品汞含量大约为 $0.05\mu\text{g/g}$ 、 $0.16\mu\text{g/g}$ 、 $0.58\mu\text{g/g}$ ，在本方法规定的条件进行 6 次平行测定，测定结果见表 63-表 65。

表 63 煤及煤矸石中汞含量的测定（测汞仪法-湿法消解）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.034	0.394	0.049	0.154	0.589
	0.036	0.338	0.055	0.169	0.582
	0.027	0.412	0.043	0.156	0.621
	0.028	0.372	0.052	0.165	0.617
	0.032	0.401	0.042	0.162	0.569
	0.029	0.363	0.053	0.159	0.601
平均值	0.031	0.380	0.049	0.161	0.597
标准偏差	0.003	0.025	0.005	0.005	0.019
相对标准偏差 (%)	10.54	6.60	10.07	3.20	3.11

表 64 煤及煤矸石中汞含量的测定（测汞仪法-氧弹燃烧）

样品名称	煤及煤矸石中汞含量 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.032	0.363	0.055	0.155	0.577
	0.035	0.353	0.053	0.149	0.589

	0.031	0.352	0.047	0.159	0.582
	0.029	0.358	0.056	0.166	0.561
	0.027	0.398	0.059	0.148	0.572
	0.029	0.383	0.046	0.154	0.605
平均值	0.031	0.368	0.053	0.155	0.581
标准偏差	0.003	0.017	0.005	0.006	0.014
相对标准偏差 (%)	8.41	4.62	8.95	3.93	2.37

表 65 煤及煤矸石中汞含量的测定 (测汞仪法-微波消解)

样品名称	煤及煤矸石中汞含量 ($\mu\text{g/g}$)				
	煤 1	煤 2	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
6 次平行测定结果	0.035	0.406	0.050	0.159	0.607
	0.033	0.348	0.057	0.171	0.599
	0.028	0.384	0.051	0.161	0.623
	0.029	0.383	0.054	0.170	0.636
	0.033	0.413	0.043	0.167	0.586
	0.030	0.374	0.055	0.164	0.619
平均值	0.031	0.385	0.052	0.164	0.609
标准偏差	0.003	0.021	0.005	0.004	0.017
相对标准偏差 (%)	8.24	5.52	9.03	2.49	2.77

6 次平行测定样品的相对标准偏差在 2.49%~10.54%，标准煤样的测定值均在不确定范围内且准确度良好说明该方法满足检测需求。

6.4 加标回收试验

对煤矸石 2 样品进行加标回收试验,通过加入 3 个不同含量的汞标准溶液到样品中,按标准规定的条件进行平行 6 次测定并计算加标回收率,结果见表 66-表 68。

表 66 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定 (测汞仪法-湿法消解)

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.241	101.3	0.316	104.0	0.448	96.0
0.235	93.8	0.297	91.3	0.469	103.0
0.239	98.8	0.301	94.0	0.443	94.3
0.238	97.5	0.306	97.3	0.453	97.7
0.237	96.3	0.317	104.7	0.435	91.7
0.242	102.5	0.313	102.0	0.438	92.7

表 67 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定 (测汞仪法-氧弹燃烧)

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.236	95.0	0.314	102.7	0.447	95.7
0.233	91.3	0.302	94.7	0.453	97.7
0.241	101.3	0.295	90.0	0.467	102.3
0.235	93.8	0.306	97.3	0.461	100.3
0.233	91.3	0.311	100.7	0.441	93.7
0.243	103.8	0.297	91.3	0.445	95.0

表 68 煤及煤矸石中汞含量的测定加标回收率的测定 (测汞仪法-微波消解)

加标 0.008 μg		加标 0.015 μg		加标 0.03 μg	
测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)	测试结果 ($\mu\text{g/g}$)	加标回收 率 (%)
0.243	104.3	0.313	102.3	0.442	96.0
0.237	96.7	0.303	95.3	0.462	103.0
0.241	101.7	0.299	92.4	0.437	94.3
0.240	100.5	0.304	95.7	0.447	97.7
0.239	99.2	0.314	103.0	0.429	91.7
0.244	105.5	0.310	100.3	0.432	92.7

经计算得知:当称取 0.1g 样品,加标量为 0.008 μg 时,加标回收率在 91.3%~105.5%;当加标量为 0.015 μg 时,加标回收率在 90.0%~104.7%;当加标量为 0.03 μg 时,加标回收率在 91.7%~103.0%。加标回收率满足要求。

6.5 检出限试验

按标准给出的条件重复测定 11 次空白样品,并计算检出限,检出限 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} * S$,测定下限 = 4*MDL。查表得知 $t_{(n-1,0.99)} = 2.764$,检出限及测定下限结果见表 69。

表 69 煤及煤矸石中汞的检出限及测定下限 (测汞仪法)

编号	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	编号	测定值 ($\mu\text{g/g}$)
空白 1	0.0008	空白 7	0.0002
空白 2	0.001	空白 8	0.0017
空白 3	0.0003	空白 9	0.0004
空白 4	0.0015	空白 10	0.0017
空白 5	0.0005	空白 11	0.0011
空白 6	0.0003		
平均值: \bar{x}	0.0009		

标准偏差 s	0.0006
t 值	2.764
检出限 ($\mu\text{g/g}$)	0.002
测定下限 ($\mu\text{g/g}$)	0.008

7、固体进样-直接测汞仪法

7.1 样品取样量的选择

依据样品舟规格，制作校准曲线液体称样量不宜大于 150 mL，固体样品称样量不宜大于 0.15 g。

采用煤炭标准样品 SARM20 和 SRM 2682b 进行试验。SARM20 的标准值为 250 $\mu\text{g/kg}$ ，范围 180-270 $\mu\text{g/kg}$ ，SRM 2682b 标准值为 108.8 \pm 2.9 $\mu\text{g/kg}$ 。

选取 0.05 g 至 0.15 g 的称样量进行试验。试验发现，称样量过小检测结果不稳定，且可能受外界影响，测量值偏高。称样量过大可能样品分解不完全，测定结果偏低。称样量过大或过小均影响测定结果，因此取样量一般在 0.05g 至 0.10 g 之间较好。测定结果见表 70。

表 70 不同称样量汞含量测定结果

称样量 (g)	SARM20 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)	SRM 2682b ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)
0.05	272.36	5.21	122.32	4.53
0.07	267.84	3.57	114.56	3.48
0.08	251.02	2.13	108.04	2.64
0.09	245.78	3.67	106.79	3.75
0.10	242.36	5.09	104.68	5.12
0.15	237.65	5.34	100.95	5.66

任意选取三种代表性煤种：褐煤、烟煤、无烟煤，分别对其称取不同样量进行测定。结果见表 71。

试验发现：对于不同煤炭种类，称样量过小或称样量过大均可能导致检测结果不稳定。因此取样量一般在 0.05 g 至 0.10 g 之间较好。

表 71 不同煤种、不同称样量汞含量测定结果

称样量(g)	褐煤 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)	烟煤 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)	无烟煤 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)
0.05	89.74	4.86	184.52	5.13	96.36	5.36
0.07	83.46	3.94	175.36	4.46	93.46	4.54
0.08	85.63	3.61	170.83	3.18	91.23	3.61

0.09	84.81	4.12	168.42	4.21	91.75	4.26
0.10	82.39	5.09	165.37	5.26	87.84	5.18
0.15	81.73	5.16	166.21	5.50	89.25	5.97

7.2 测定条件的设定

7.2.1 干燥条件

为防止因样品中的水分对测定结果造成不利影响,通常需要进行样品的预先干燥。水分在 100°C即可挥发除去,为确保干燥效果并尽可能缩短干燥时间,因此确定干燥温度为 200°C。

干燥时间过短,水分等挥发物溢出不足;干燥时间过长,降低仪器寿命且对试验无益,确定干燥时间 60 秒。

7.2.2 灰化分解条件

煤炭的灰化温度在 500°C以上。考察灰化分解温度从 500°C至 750°C条件下,对煤炭标准样品 SARM20、SRM 2682b、褐煤、烟煤、无烟煤、煤矸石进行测定,结果见表 72。

研究发现: 650 °C~700 °C为最适宜灰化温度,灰化分解时间 90 秒可以将样品全部灰化分解。

表 72 不同灰化分解温度下样品的测定

灰化分解温度 (°C)	测定汞含量 (µg/kg)					
	SARM20	RSD (%)	SRM 2682b	RSD (%)	褐煤	RSD (%)
550	249.65	4.43	111.37	4.46	83.31	5.23
600	252.23	3.75	109.56	3.27	84.56	4.72
650	251.02	2.13	108.04	2.64	85.63	3.61
700	251.18	3.17	108.79	3.52	85.59	3.83
750	251.34	4.69	110.62	4.68	85.82	4.19
灰化分解温度 (°C)	测定汞含量 (µg/kg)					
	烟煤	RSD (%)	无烟煤	RSD (%)	煤矸石	RSD (%)
550	168.49	5.07	89.63	4.79	400.27	2.86
600	169.65	4.28	90.24	4.36	402.50	4.36
650	170.83	3.18	91.23	3.61	441.14	0.93
700	169.74	3.83	91.86	4.14	424.35	3.48
750	171.36	4.51	92.34	4.87	400.84	2.69

7.2.3 汞齐化条件

汞齐化时间影响汞的富集效果，过短无法全部富集，测定结果偏低；过长影响齐化管寿命，同时不能显著提高检测效果。

对煤炭标准样品 SARM20、SRM 2682b、褐煤、烟煤、无烟煤、煤矸石进行测定，结果见表 73。

研究发现：汞齐化时间 12-15 秒即可保证测定结果。

表 73 不同汞齐化加热时间下煤炭样品的测定

汞齐化加热时间 (s)	测定汞含量 (µg/kg)					
	SARM20	RSD (%)	SRM 2682b	RSD (%)	褐煤	RSD (%)
8	248.65	5.16	106.94	4.69	83.49	4.76
10	250.26	4.25	107.62	3.45	84.51	4.15
12	251.02	2.13	108.04	2.64	85.63	3.61
15	251.05	3.09	108.39	3.12	85.91	3.78
汞齐化加热时间 (s)	测定汞含量 (µg/kg)					
	烟煤	RSD (%)	无烟煤	RSD (%)	煤矸石	RSD (%)
8	168.35	5.61	90.28	4.84	409.40	2.37
10	169.47	4.46	91.01	4.24	392.32	1.60
12	170.83	3.18	91.23	3.61	441.14	0.93
15	170.84	3.72	91.49	4.27	441.81	1.88

7.3 检出限

对空白样品进行 11 次重复测试，具体结果见表 74。

计算标准偏差 $S.D=0.00078$ ，按本标准确定的工作条件制作标准工作曲线，斜率 $K=0.021$ 。按 0.10g 进样量计算，求出方法检出限为 $D.L=3 \times S.D/K=1.1 \mu\text{g/kg}$ ，定量限为 $LOQ=10 \times S.D/K=3.7 \mu\text{g/kg}$ 。测定结果见表 74。

表 74 检出限试验

次数	1	2	3	4	5	6
结果/ng	0.1366	0.1366	0.1373	0.1366	0.1373	0.1392
次数	7	8	9	10	11	—
结果/ng	0.1366	0.1373	0.1366	0.1373	0.1366	—
标准偏差	0.00078		检出限 µg/kg	1.1	定量限 µg/kg	3.7

7.4 准确度

对 5 个有证煤炭标准样品进行 12 次平行测定。测定结果均在不不确定度范围内，且 RSD 均小于 2.00 %，方法准确度较好。

表 75 准确度试验

样品	GBW11156	GBW11158	GBW11157	GBW11159	GBW11160
----	----------	----------	----------	----------	----------

测定 结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	309.91	313.43	6.72	6.91	196.79	192.65	134.62	136.20	86.17	84.83
	309.56	315.80	7.05	6.98	196.50	194.99	134.34	135.19	87.94	85.69
	309.09	310.59	6.91	7.09	195.74	192.43	135.82	137.06	85.23	85.91
	311.46	311.09	6.93	6.90	196.62	197.43	134.53	138.56	88.73	88.39
	314.58	311.54	7.07	6.77	192.91	198.57	135.68	137.34	87.26	88.05
	310.98	310.92	7.04	6.75	198.95	197.17	133.87	134.01	85.97	88.36
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	311.58		6.93		195.90		135.60		86.88	
标准值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	0.32 \pm 0.04		0.008 \pm 0.002		0.19 \pm 0.04		0.13 \pm 0.02		0.096 \pm 0.012	
RSD (%)	0.62		1.76		1.09		1.04		1.53	

7.5 回收率试验

用煤炭标准样品做样品本底，在单位重量样品中（0.10 g）中分别加入不同含量的汞溶液，每一加入量做 3 个平行实验取其平均值，测定结果见表 76。采用有证汞标准溶液（1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）进行逐级稀释制备汞溶液。

计算样品回收率在 91.50 % - 104.22 % 之间，符合测定要求。

表 76 回收率试验

样品	测定量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标后测定总量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)
SRM 2682b (108.8 \pm 2.9) $\mu\text{g}/\text{kg}$	108.78	50	154.53	91.50
		100	207.92	99.14
		150	209.00	100.15
SARM20 (180-270) $\mu\text{g}/\text{kg}$	249.65	100	353.87	104.22
		250	504.70	102.02
		400	661.23	102.90

7.6 重复性和再现性

本方法的再现性试验是按 GB/T 6379.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 1 部分：总则与定义》规定，由 9 个实验室对 9 个水平样品进行测定，每个样品进行 4 次重复测定。

7.6.1 协同实验统计分析方法

协同实验数据按 GB/T 6379.2-2004《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》进行统计分析，确定方法的重复性限和再现性临界差，具体步骤如下：

- (1) 汇总9个实验室对9个水平样品测定的全部原始数据；
- (2) 对每一水平的样品，分别计算9个实验室4次重复测定的标准偏差，采用柯克伦法检验数据的离群值；
- (3) 采用格拉布斯法检验实验室间变异，分别进行一个离群观测值和两个离群观测值的检验；
- (4) 对每个水平分别计算平均值 m 、重复性方差、实验室间方差和再现性方差；

计算公式为：

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

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

$$\text{其中: } s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2$$

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

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

式中， i 表示第 i 个实验室， j 表示第 j 个水平， n_{ij} 表示第 i 个实验室在水平 j 这个单元的测试结果个数，本协同实验 $n_{ij}=4$ ， y_{ij} 表示第 i 个实验室在水平 j 单元的测试结果， p 表示实验室个数；

- (5) 判断重复性限 r ($r=2.8s_r$) 和再现性临界差 R ($r=2.8s_R$) 与平均值 m 之间是否存在函数关系，并确定相应的函数关系式。

表77 协同实验数据统计-汞含量原始数据

编号	实验室名称	仪器型号
A	贵州省煤炭产品质量监督检验院	长沙开元 5E-HGT2320
B	河南	Milestone DMA-1
C	秦皇岛煤炭质量监督检验中心	Milestone DMA-1
D	日照海关综合技术服务中心	Milestone DMA-80
E	天津海关化矿金属材料检测中心	Milestone DMA-80
F	中国科学院山西煤炭化学研究所分析测试中心	Milestone DMA-80
G	秦皇岛海关煤炭检测技术中心	Milestone DMA-80

H	连云港海关综合技术中心	Milestone DMA-80
I	黄埔海关技术中心	Milestone DMA-80

7.6.2 协同实验统计分析结果

依据7.6.1中方法对9个实验室9个水平样品的全部原始数据进行统计分析,结果列于表78~表84。

表78 协同实验数据统计-汞含量原始数据

实验室	样品编号								
	煤 1	煤 2	煤 3	煤 4	煤 5	煤 6	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
A	0.006	0.098	0.227	0.562	0.731	0.975	0.066	0.170	0.656
	0.006	0.089	0.224	0.561	0.729	1.006	0.066	0.178	0.673
	0.006	0.098	0.224	0.572	0.726	0.948	0.067	0.165	0.658
	0.007	0.096	0.220	0.586	0.735	0.983	0.066	0.174	0.661
B	0.009	0.100	0.204	0.579	0.756	0.974	0.060	0.178	0.593
	0.008	0.100	0.199	0.578	0.740	0.978	0.057	0.180	0.588
	0.008	0.095	0.200	0.576	0.742	0.975	0.060	0.175	0.597
	0.009	0.094	0.202	0.577	0.745	0.975	0.059	0.172	0.582
C	0.009	0.096	0.223	0.570	0.746	1.052	0.072	0.179	0.580
	0.008	0.091	0.211	0.598	0.755	1.074	0.071	0.168	0.583
	0.007	0.091	0.212	0.595	0.742	0.998	0.073	0.160	0.590
	0.009	0.092	0.222	0.592	0.736	1.064	0.069	0.169	0.548
D	0.007	0.089	0.215	0.539	0.751	0.978	0.058	0.169	0.603
	0.008	0.091	0.208	0.553	0.756	0.959	0.064	0.173	0.609
	0.007	0.093	0.211	0.556	0.747	0.962	0.067	0.175	0.602
	0.007	0.088	0.209	0.549	0.750	0.967	0.062	0.170	0.610
E	0.010	0.082	0.221	0.610	0.694	1.013	0.059	0.174	0.692
	0.009	0.077	0.226	0.593	0.710	1.070	0.058	0.179	0.684
	0.010	0.080	0.223	0.599	0.700	1.043	0.059	0.175	0.690
	0.010	0.081	0.223	0.603	0.702	1.030	0.059	0.177	0.689
F	0.009	0.087	0.219	0.600	0.749	1.112	0.074	0.188	0.657
	0.008	0.090	0.225	0.598	0.748	1.098	0.073	0.186	0.648
	0.009	0.085	0.212	0.598	0.733	1.125	0.074	0.189	0.661
	0.008	0.088	0.210	0.599	0.737	1.114	0.073	0.187	0.642
G	0.009	0.096	0.214	0.552	0.724	0.965	0.071	0.188	0.633
	0.008	0.098	0.214	0.575	0.710	0.969	0.072	0.180	0.639
	0.007	0.092	0.215	0.561	0.698	0.966	0.072	0.200	0.644
	0.009	0.091	0.215	0.545	0.710	0.968	0.070	0.200	0.622
H	0.009	0.093	0.201	0.558	0.740	0.960	0.060	0.170	0.610
	0.010	0.090	0.200	0.550	0.745	0.965	0.066	0.174	0.602
	0.009	0.094	0.201	0.560	0.747	0.951	0.062	0.177	0.611

	0.008	0.091	0.199	0.549	0.741	0.966	0.070	0.171	0.614
I	0.009	0.096	0.203	0.575	0.734	0.980	0.059	0.176	0.621
	0.008	0.095	0.197	0.570	0.741	0.968	0.064	0.177	0.639
	0.009	0.096	0.201	0.568	0.732	0.961	0.060	0.183	0.638
	0.008	0.096	0.196	0.573	0.734	0.961	0.058	0.181	0.644

表79 协同实验数据统计分析-汞含量平均值

实验 室	样品编号								
	煤 1	煤 2	煤 3	煤 4	煤 5	煤 6	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
A	0.0063	0.0953	0.2238	0.5703	0.7303	0.9780	0.0663	0.1718	0.6620
B	0.0083	0.0973	0.2013	0.5775	0.7458	0.9755	0.0590	0.1763	0.5900
C	0.0083	0.0925	0.2170	0.5888	0.7448	1.0470	0.0713	0.1690	0.5753
D	0.0073	0.0903	0.2108	0.5493	0.7510	0.9665	0.0643	0.1718	0.6060
E	0.0098	0.0800	0.2233	0.6013	0.7015	1.0390	0.0587	0.1763	0.6888
F	0.0085	0.0875	0.2165	0.5988	0.7418	1.1123	0.0733	0.1875	0.6520
G	0.0083	0.0943	0.2145	0.5603	0.7105	0.9670	0.0710	0.1920	0.6345
H	0.0090	0.0920	0.2003	0.5543	0.7433	0.9605	0.0660	0.1730	0.6093
I	0.0085	0.0958	0.1993	0.5715	0.7353	0.9675	0.0603	0.1793	0.6355

表80 协同实验数据统计分析-汞含量标准差

实验 室	样品编号								
	煤 1	煤 2	煤 3	煤 4	煤 5	煤 6	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
A	0.0005	0.0043	0.0029	0.0116	0.0038	0.0239	0.0005	0.0056	0.0076
B	0.0006	0.0032	0.0022	0.0013	0.0071	0.0017	0.0014	0.0035	0.0065
C	0.0010	0.0024	0.0064	0.0127	0.0080	0.0339	0.0017	0.0078	0.0186
D	0.0005	0.0022	0.0031	0.0074	0.0037	0.0083	0.0038	0.0028	0.0041
E	0.0005	0.0022	0.0021	0.0071	0.0066	0.0240	0.0005	0.0022	0.0034
F	0.0006	0.0021	0.0069	0.0010	0.0080	0.0111	0.0006	0.0013	0.0086
G	0.0010	0.0033	0.0006	0.0129	0.0106	0.0018	0.0010	0.0098	0.0095
H	0.0008	0.0018	0.0010	0.0056	0.0033	0.0069	0.0044	0.0032	0.0051
I	0.0006	0.0005	0.0033	0.0031	0.0039	0.0090	0.0026	0.0033	0.0100

表81 协同实验数据统计分析-柯克伦检验

检验 项目	样品编号								
	煤 1	煤 2	煤 3	煤 4	煤 5	煤 6	煤矸石 1	煤矸石 2	煤矸石 3
统计量 C	0.2157	0.2916	0.3706	0.2730	0.2901	0.4373	0.4140	0.4087	0.4537
$C_{(0.01,9,4)}$	0.481 ($n=4, p=9$, 显著性水平为 1%)								

$C_{(0.05,9,4)}$	0.403 ($n=4, p=9$, 显著性水平为 5%)
统计量小于或等于临界值 $C_{(0.05,9,4)}$ 则接受被检验项目为正确值; 统计量大于临界值 $C_{(0.05,9,4)}$, 但小于或等于临界值 $C_{(0.01,9,4)}$ 则被检验项目为歧离值; 统计量大于临界值 $C_{(0.01,9,4)}$ 则被检验项目为离群值。	

表50给出了科克伦检验数据, 结果表明样品编号煤6、煤矸石1、煤矸石2、煤矸石3有歧离值, 没有离群值。所有歧离值均参与后续计算。

表82 协同实验数据统计分析-格拉布斯检验

检验项目	单个高值	单个低值	两个高值	两个低值	
统计量 G	煤1	1.9888	1.5241	0.5412	0.2264
	煤2	2.2013	1.0613	0.7233	0.1587
	煤3	1.3140	1.2444	0.5227	0.4875
	煤4	1.3598	1.4243	0.4067	0.5124
	煤5	1.8987	1.0131	0.7570	0.1243
	煤6	0.7774	2.1018	0.1975	0.8323
	煤矸石1	1.2508	1.4086	0.5129	0.5209
	煤矸石2	1.0923	1.8926	0.1552	0.7236
	煤矸石3	1.4541	1.6665	0.4241	0.4864
$G_{(0.01,9)}$	2.387		0.0851		
$G_{(0.05,9)}$	2.215		0.1492		
	统计量小于或等于 $C_{(0.05,9)}$ 为正确值; 统计量大于 $C_{(0.05,9)}$, 但小于或等于 $C_{(0.01,9,4)}$ 为歧离值; 统计量大于 $G_{(0.01,9)}$ 为离群值。		统计量大于或等于 $C_{(0.05,9)}$ 为正确值; 统计量小于 $C_{(0.05,9)}$, 但大于或等于 $C_{(0.01,9)}$ 为歧离值; 统计量小于 $G_{(0.01,9)}$ 为离群值。		

表51给出了格拉布斯检验数据, 结果表明没有单个的歧离值和离群值。在编号煤5中, 对实验室E和G, 根据双低检验, 最低测试结果为歧离值。这些歧离值在统计分析中予以保留。

表83 协同实验数据统计分析-汞含量的 m , s_r 和 s_R 值

编号	平均值 m	s_r^2	r	s_R^2	R
煤1	0.0082	0.00000047	0.0019	0.00000135	0.0032
煤2	0.0916	0.00000695	0.0074	0.00003317	0.0161
煤3	0.2118	0.00001409	0.0129	0.00010227	0.0287
煤4	0.5746	0.00006819	0.0231	0.00040000	0.0560
煤5	0.7338	0.00004328	0.0184	0.00032145	0.0502
煤6	1.0015	0.00029166	0.0478	0.00299656	0.1533
煤矸石1	0.0656	0.00000528	0.0064	0.00003437	0.0164
煤矸石2	0.1774	0.00002610	0.0143	0.00007895	0.0249
煤矸石3	0.6281	0.00008512	0.0258	0.00138672	0.1043

检验重复性限 r 和再现性限 R 与汞含量水平 m 的相关性, 计算所得的线性方程和相关系数见表83。查表知 $\rho_{(0.05, 7)}=0.666$, $\rho_{(0.01, 7)}=0.798$ 。 r - m 的线性相关系数

$\rho=0.922$ 和 $R-m$ 的线性相关系数 $\rho=0.904$ 均大于 $\rho_{(0.01, 7)}=0.798$ ，所以 r 与 m 和 R 与 m 均线性相关高度显著，可用一元线性方程形式给出。

表 84 精密度

范围 ($\mu\text{g/g}$)	重复性限 r ($\mu\text{g/g}$)	再现性临界差 R ($\mu\text{g/g}$)
0.008~1.002	$r=0.036m+0.006$	$R=0.125m+0.022$

注：m—两次测定结果的平均值。

五、标准检索情况

修订本标准前详细查阅了国内外标准发布部门，至标准编制之日尚未发现与计划编制标准相类同或相似标准。

六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

至标准编制之日尚未发现与计划编制标准相冲突的现行法律、法规和强制性国家标准。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、标准属性

《煤及煤矸石中汞的测定方法》属于推荐性国家标准。

九、贯彻国家标准的要求和措施建议

为了贯彻好本标准，使其有效发挥作用，建议在标准发布后，由中国煤炭工业协会、煤炭标委会组织，在全国煤炭产能省市中的矿井水开发及综合利用等相关单位进行宣传与贯彻，并组织有关部门进行学习和培训。

十、废止现行有关标准的建议

本标准代替 GB/T 16659—2008《煤中汞的测定方法》。

十一、其他应予说明的事项

无。