



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 16659—XXXX  
代替 GB/T 16659-2008

## 煤及煤矸石中汞的测定方法

Determination of mercury in coal & coal gangue

(ISO 15237:2016, Solid mineral fuels - Determination of total mercury content of coal, NEQ)

(征求意见稿)

20XX - XX - XX 发布

20XX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

|  |    |
|--|----|
| 前 言 .....  | II |
| 1 范围 .....   | 1  |
| 2 规范性引用文件 .....                                      | 1  |
| 3 术语和定义 .....  | 1  |
| 4 冷原子吸收光谱法 .....                                     | 1  |
| 4.1 原理 .....   | 1  |
| 4.2 试剂或材料 .....                                      | 1  |
| 4.3 仪器设备 .....                                       | 2  |
| 4.4 分析步骤 .....                                       | 3  |
| 4.5 试验数据处理 .....                                     | 4  |
| 4.6 精密度 .....  | 5  |
| 5 原子荧光光谱法 .....                                      | 5  |
| 5.1 原理 .....   | 5  |
| 5.2 试剂或材料 .....                                      | 5  |
| 5.3 仪器设备 .....                                       | 7  |
| 5.4 分析步骤 .....                                       | 7  |
| 5.5 试验数据处理 .....                                     | 8  |
| 5.6 精密度 .....  | 8  |
| 6 测汞仪法 .....   | 8  |
| 6.1 液体进样测汞仪法 .....                                   | 8  |
| 6.2 固体进样测汞仪法 .....                                   | 9  |
| 附 录 A （资料性） 本文件章条编号与 ISO 15237 :2016 (E)章条编号对照 ..... | 13 |
| 附 录 B （资料性） 本文件与 ISO 15237 :2016 (E)技术性差异及其原因 .....  | 15 |
| 附 录 C （资料性） 仪器参考工作条件 .....                           | 16 |

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 16659—2008《煤中汞的测定方法》，与GB/T 16659—2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 修改了标准名称；
- b) 增加了标准适用范围；
- c) 增加了氧弹燃烧法和微波消解法试样处理方法（见 4.4.1.1、4.4.1.3）；
- d) 增加了原子荧光光谱法（见第 5 章）；
- e) 增加了固体进样测汞仪法（见 6.2）；
- f) 修改了不适宜的文字描述（4.2，2008 年版的 3.2）。

本文件参考ISO 15237:2016《固体矿物燃料 第2部分：煤中总汞含量的测定方法》起草，一致性程度为“非等效”，有关技术性差异及其原因在附录B以供参考。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国煤炭工业协会提出。

本文件由全国煤炭标准化技术委员会（SAC/TC 42）归口。

本文件起草单位：重庆地质矿产研究院、煤炭科学技术研究院有限公司、秦皇岛海关煤炭检测技术中心等。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX、XXX。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

GB/T 16659—1996、GB/T 16659—2008。

# 煤及煤矸石中汞的测定方法

## 1 范围

本文件规定了冷原子吸收光谱法、原子荧光光谱法和测汞仪法测定煤及煤矸石中汞含量的原理、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、无烟煤和煤矸石。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 213 煤的发热量测定方法

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

## 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 原理

试样经预处理后，使试样中汞转化为二价汞离子，氯化亚锡将汞离子还原为汞原子蒸气，用冷原子吸收光谱仪测定汞的含量。

### 4.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的分析纯或以上纯度试剂，所用水符合GB/T 6682分析实验室三级水或以上纯度的要求。

4.2.1 氧气：纯度 99.5%以上，不含可燃成分，不应使用电解氧，压力足以使氧弹充氧至 3.0 MPa。

4.2.2 硝酸：优级纯， $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

4.2.3 硫酸：优级纯， $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

4.2.4 盐酸：优级纯， $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

4.2.5 高锰酸钾。

4.2.6 过氧化氢：浓度 30%。

4.2.7 五氧化二钒。

4.2.8 无水乙醇。

4.2.9 无水氯化钙。

4.2.10 二水氯化亚锡。

4.2.11 重铬酸钾。

4.2.12 盐酸羟胺。

4.2.13 硝酸溶液（1+9）。

4.2.14 硝酸溶液（5+95）。

4.2.15 氯化亚锡溶液：0.2 g/mL。

称取 20.0 g 二水氯化亚锡于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸（4.2.4）溶解后，用水稀释至 100 mL，摇匀。

4.2.16 重铬酸钾溶液：0.05 g/mL。

称取 5.0 g 重铬酸钾于 150 mL 烧杯中，加少量水溶解后，用水稀释至 100 mL，摇匀。

4.2.17 固定溶液：0.5 g/L。

吸取 10.0 mL 重铬酸钾溶液（4.2.16）于 1 L 容量瓶中，加入适量水，再加入 50 mL 硝酸（4.2.2），用水稀释至刻度，摇匀。

4.2.18 高锰酸钾溶液：50 g/L。

称取 50.0 g 高锰酸钾溶于 1 L 水中，存于棕色试剂瓶中。

4.2.19 盐酸羟胺溶液：15 g/L。

称取 15.0 g 盐酸羟胺溶于 1 L 水中。

4.2.20 汞标准贮备溶液：1000 μg/mL。

购买市售有证标准物质，或按 GB/T 602 要求配制。

4.2.21 汞标准中间溶液：10 μg/mL。

准确吸取 5.0 mL 汞标准贮备溶液（4.2.20）于 500 mL 容量瓶中，用固定溶液（4.2.17）稀释至刻度，摇匀。

4.2.22 汞标准工作溶液：0.1 μg/mL。

准确吸取 1.0 mL 汞标准中间溶液（4.2.21）于 100 mL 容量瓶中，用固定溶液（4.2.17）稀释至刻度，摇匀。

### 4.3 仪器设备

4.3.1 分析天平：分度值 0.1 mg。

4.3.2 冷原子吸收光谱仪或与冷蒸汽汞分析系统组成封闭式循环系统或开放式单向系统的原子吸收光谱仪。

4.3.3 控温电热板：能保持温度在 50℃~200℃。

4.3.4 氧气燃烧弹：由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成，能承受充氧压力和燃烧过程中产生的瞬时高压，试验过程中保持完全气密，并能够缓慢放气。弹筒容积为 250 mL~300 mL，弹头上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。氧弹应按 GB/T 213 中规定定期进行水压试验，合格后方可使用。

4.3.5 氧弹燃烧装置：具备和氧弹配套的点火装置，能够保证样品完全燃烧。

4.3.6 燃烧皿：由镍铬钢或石英制成。

4.3.7 微波消解系统。

4.3.8 汞蒸气发生瓶：带刻度的 100 mL 锥形瓶，带有配合紧密的塞，塞上有进出气管，进气管末端距瓶底 5 mm~10 mm。

## 4.4 分析步骤

### 4.4.1 试样处理

#### 4.4.1.1 湿法消解法

称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥试样约 0.100 0 g，精确到 0.000 1 g，于三角瓶中。加入 50 mg 五氧化二钒（4.2.7）、数滴无水乙醇（4.2.8）使试样润湿，再加入 10 mL 硝酸（4.2.2），立即用瓷盖盖上三角瓶，放置过夜后加入 4 mL 硫酸（4.2.3）并置于电热板上，先在约 120℃加热约 1.5 h，然后逐渐升高温度至 160℃左右继续加热至刚冒三氧化硫烟雾。如发现有黑色颗粒，说明试样尚未分解完全，可补加 3 mL~5 mL 硝酸（4.2.2），再继续加热至刚冒三氧化硫烟雾。取下三角瓶，冷却。加入 20 mL 水、2 mL 过氧化氢（4.2.6），放置 5 min，置于电热板上加热煮沸，若溶液为棕红色须补加 2 mL 过氧化氢（4.2.6）再煮沸，取下三角瓶，冷却，用水定容至 50 mL。

#### 4.4.1.2 氧弹燃烧法

在干燥的燃烧皿中称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥试样约 0.99 g~1.01g（精确到 0.000 1 g）。燃烧时易飞溅的样品可用擦镜纸包紧后再进行测定。不易燃烧完全的样品，可提高充氧压力至 3.2 MPa，或用擦镜纸包裹好并用手压紧，然后放入燃烧皿中。

装配好点火丝和燃烧皿，氧弹内加入 10 mL 水，拧紧氧弹盖后向氧弹中缓慢充入氧气，直至压力达到 2.8 MPa~3.0 MPa，达到压力后持续充氧时间不少于 15 s；如充氧压力超过 3.2 MPa，停止试验，放气后重新充氧至 3.2 MPa 以下。当钢瓶中氧气压力降至 5.0 MPa 以下时，充氧时间应酌情延长，当压力降至 4.0 MPa 以下时，应更换新的钢瓶氧气。

把氧弹放入水中检查气密性，如氧弹中无气泡漏出，则表明气密性良好；如有气泡出现，则表明漏气，应找出原因，加以纠正，重新充氧。然后把氧弹放入氧弹燃烧装置中，进行点火燃烧（点火后 20 s 内不要把身体的任何部位伸到氧弹燃烧装置上方）。燃烧结束待氧弹冷却后，均匀放气，整个放气过程不少于 2 min。

用水冲洗氧弹内各部分及放气阀、点火电极、燃烧皿内外和燃烧残渣（若有炭黑存在，试验应作废），把全部洗液转移到 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸溶液（4.2.13），0.5 mL 高锰酸钾溶液（4.2.18），摇匀，确保溶液 5 min 内不褪色（若褪色，应补加适量高锰酸钾溶液），再缓慢滴加盐酸羟胺溶液（4.2.19）同时摇动容量瓶，直至高锰酸钾颜色恰好褪去，加入 2 mL 硝酸（4.2.2）后用水稀释至刻度，摇匀。

#### 4.4.1.3 微波消解法

称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥试样 0.100 0 g~0.200 0 g (精确到 0.000 1 g) 于消解罐中, 加入 6 mL 硝酸 (4.2.2), 放置 30 min, 加入 1 mL 过氧化氢 (4.2.6), 待反应缓和后, 旋紧罐盖, 置于微波消解仪中, 参照附录 C 表 C.1 的消解程序进行消解 (也可根据实验室所使用的微波消解仪的自身条件而定)。待消解液冷却后, 打开罐盖并将消解罐内溶液于 80 °C 控温电热板加热 1 h 赶出棕色气体, 冷却后用水转移至 50 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 待测。

#### 4.4.2 测定

##### 4.4.2.1 测定条件

测定用的玻璃器皿宜用硝酸溶液 (4.2.14) 浸泡 24 h, 然后用水洗净备用。

##### 4.4.2.2 工作曲线的绘制

**湿法消解法:** 分别准确移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 汞标准工作溶液 (4.2.22) 于 5 个汞蒸气发生瓶中, 滴加重铬酸钾溶液 (4.2.16) 至溶液呈黄色, 加入 2 mL 无水乙醇 (4.2.8), 用水将溶液体积调至 30 mL, 加入 1 mL 氯化亚锡溶液 (4.2.15), 立即塞上瓶塞, 摇匀, 放置片刻后将汞蒸气发生瓶接入原子吸收光谱仪, 测定并记录最大吸收值。以标准溶液的吸收值为纵坐标, 其相应的汞质量为横坐标绘制工作曲线。标准系列浓度也可自行制定。

**氧弹燃烧法:** 分别准确移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 汞标准工作溶液 (4.2.22) 于 5 个 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 硝酸溶液 (4.2.13), 加入 0.5 mL 高锰酸钾溶液 (4.2.18), 摇匀, 确保溶液 5 min 内不褪色 (若褪色, 应补加适量高锰酸钾溶液), 再缓慢滴加盐酸羟胺溶液 (4.2.19) 同时摇动容量瓶, 直至高锰酸钾颜色恰好褪去, 用水定容至刻度。将标准溶液转入汞蒸气发生瓶中, 加入 1 mL 氯化亚锡溶液 (4.2.15) 立即盖上瓶塞, 摇匀, 放置片刻后将汞蒸气发生瓶接入原子吸收光谱仪, 测定并记录最大吸收值。以标准溶液的吸收值为纵坐标, 其相应的汞质量为横坐标绘制工作曲线。标准系列浓度也可自行制定。

**微波消解法:** 分别准确移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 汞标准工作溶液 (4.2.22) 于 100 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 硝酸溶液 (4.2.13), 用水定容至刻度, 摇匀。将标准溶液转入汞蒸气发生瓶中, 加入 1 mL 氯化亚锡溶液 (4.2.15) 立即盖上瓶塞, 摇匀, 放置片刻后将汞蒸气发生瓶接入原子吸收光谱仪, 测定并记录最大吸收值。以标准溶液的吸收值为纵坐标, 其相应的汞质量为横坐标绘制工作曲线。标准系列浓度也可自行制定。

##### 4.4.2.3 空白试验

每分解一批样品应同时制备两个样品空白溶液。样品空白溶液制备除不加样品外, 其余操作同试样的处理。

##### 4.4.2.4 试样的测定

用 4.4.1 所述的试样处理液, 除不加汞标准工作溶液外其余按 4.4.2.2 所述步骤测定, 从工作曲线上查得汞的含量。

#### 4.5 试验数据处理

##### 4.5.1 结果计算

空气干燥基试样中汞的含量按公式 (1) 计算:

$$\omega(\text{Hg}_{\text{ad}}) = \frac{m_1 - m_2}{m} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$\omega(\text{Hg}_{\text{ad}})$  ——空气干燥基试样中汞的含量，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

$m_1$  ——从工作曲线上查出的汞的质量，单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$m_2$  ——空白试验测定的汞质量，单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$m$  ——空气干燥基试样的质量，单位为克（g）。

#### 4.5.2 结果表述

计算结果为两次平行测定的平均值，按GB/T 483规定的数字修约规则修约至小数点后三位。

#### 4.6 精密度

试样中汞的测定结果精密度如表1规定。

表1 试样中汞测定的精密度

| 范围 $\omega(\text{Hg}) / (\mu\text{g/g})$ | 重复性限 ( $\text{Hg}_{\text{ad}})$ / ( $\mu\text{g/g}$ ) | 再现性临界差 ( $\text{Hg}_{\text{d}}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ ) |
|--|---|---|
|  |   | 0.06  |

注：确定方法精密度协同试验所用试样的汞范围为 $\omega(\text{Hg}_{\text{d}})$  0.008 $\mu\text{g/g}$ ~1.002 $\mu\text{g/g}$ 。

### 5 原子荧光光谱法

#### 5.1 原理

试样经预处理后，在酸性介质中，用硼氢化钾做还原剂，使试液中的汞还原成汞蒸汽，用氩气作为载气导入原子化器，用原子荧光光谱仪测定汞的荧光强度，绘制工作曲线并从工作曲线中获得汞的含量。

#### 5.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准和分析纯或以上纯度试剂，所用水符合GB/T 6682分析实验室三级水或以上纯度的要求。

5.2.1 氧气：纯度 99.5%以上，不含可燃成分，不应使用电解氧，压力足以使氧弹充氧至 3.0 MPa。

5.2.2 氩气：纯度 99.99%以上。

5.2.3 硝酸：优级纯， $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ 。

5.2.4 硫酸：优级纯， $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

5.2.5 盐酸：优级纯， $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。

5.2.6 高锰酸钾。

5.2.7 过氧化氢：浓度 30%。

5.2.8 五氧化二钒。

5.2.9 无水乙醇。



5.2.10 无水氯化钙。

5.2.11 硼氢化钾。

5.2.12 氢氧化钾。

5.2.13 重铬酸钾。

5.2.14 盐酸羟胺。

5.2.15 硝酸溶液（1+9）。

5.2.16 硝酸溶液（5+95）。

5.2.17 重铬酸钾溶液：0.05 g/mL。

称取 5.0 g 重铬酸钾于 150 mL 烧杯中，加少量水溶解后，用水稀释至 100 mL，摇匀。

5.2.18 固定溶液：0.5 g/L。

吸取 10.0 mL 重铬酸钾溶液（5.2.17）于 1 L 容量瓶中，加入适量水，再加入 50 mL 硝酸（5.2.3），用水稀释至刻度，摇匀。

5.2.19 氢氧化钾溶液：5.0 g/L。

称取 5.0 g 氢氧化钾溶于 1 000 mL 水中。

5.2.20 硼氢化钾溶液：5.0 g/L。

称取 5.0 g 硼氢化钾溶于氢氧化钾溶液（5.2.19），现用现配。

5.2.21 高锰酸钾溶液：50 g/L。

称取 50.0 g 高锰酸钾溶于 1 L 水中，存于棕色试剂瓶中。

5.2.22 盐酸羟胺溶液：15 g/L。

称取 15.0 g 盐酸羟胺溶于 1 L 水中。

5.2.23 汞标准贮备溶液：1000 μg/mL。

购买市售有证标准物质，或按 GB/T 602 要求配制。

5.2.24 汞标准中间溶液：10 μg/mL。

准确吸取 5.0 mL 汞标准贮备溶液（5.2.23）于 500 mL 容量瓶中，用固定溶液（5.2.18）稀释至刻度，摇匀。

5.2.25 汞标准工作溶液：0.1 μg/mL。

准确吸取 1.0 mL 汞标准中间溶液（5.2.24）于 100 mL 容量瓶中，用固定溶液（5.2.18）稀释至刻度，摇匀。

### 5.3 仪器设备

5.3.1 原子荧光光谱仪：配汞空心阴极灯。

5.3.2 分析天平：分度值 0.1 mg。

5.3.3 控温电热板：能保持温度在 50℃~200℃。

5.3.4 氧气燃烧弹：由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成，能承受充氧压力和燃烧过程中产生的瞬时高压，试验过程中保持完全气密，并能够缓慢放气。弹筒容积为 250 mL~300 mL，弹头上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。氧弹应按 GB/T 213 中规定定期进行水压试验，合格后方可使用。

5.3.5 氧气燃烧装置：具备和氧弹配套的点火装置，能够保证样品完全燃烧。

5.3.6 燃烧皿：由镍铬钢或石英制成。

5.3.7 微波消解系统。

## 5.4 分析步骤

### 5.4.1 试样处理

同4.4.1。

### 5.4.2 测定

#### 5.4.2.1 测定条件

实验所需各种器皿，使用前均需用硝酸溶液（5.2.16）浸泡至少 24 小时，清洗备用。

#### 5.4.2.2 工作曲线的绘制

湿法消解法：分别准确移取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 汞标准工作溶液（5.2.25）于 5 个 100 mL 容量瓶中，滴加重铬酸钾溶液（5.2.17）至溶液呈黄色，加入 2 mL 无水乙醇（5.2.9），用水定容至刻度，将硝酸溶液（5.2.15）、硼氢化钾溶液（5.2.20）、配制好的标准系列溶液导入电热石英炉原子化器，测量标准溶液中汞的原子荧光强度，以汞的浓度为横坐标，对应的原子荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线，计算回归方程。标准系列浓度也可自行制定。

氧弹燃烧法：分别准确移取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 汞标准工作溶液（5.2.25）于 5 个 100 mL 容量瓶中，加入适量水，加入 3 mL 硝酸（5.2.3）和 0.5 mL 高锰酸钾溶液（5.2.21），摇匀后缓慢滴加盐酸羟胺溶液（5.2.22）同时摇动容量瓶，直至高锰酸钾颜色恰好褪去，用水稀释至刻度，摇匀。将硝酸溶液（5.2.15）、硼氢化钾溶液（5.2.20）、配制好的标准系列溶液导入电热石英炉原子化器，测量标准溶液中汞的原子荧光强度，以汞的浓度为横坐标，对应的原子荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线，计算回归方程。标准系列浓度也可自行制定。

微波消解法：分别准确移取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 汞标准工作溶液（5.2.25）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（5.2.15）定容至刻度，摇匀。将硝酸溶液（5.2.15）、硼氢化钾溶液（5.2.20）、配制好的标准系列溶液导入电热石英炉原子化器，测量标准溶液中汞的原子荧光强度，以汞的浓度为横坐标，对应的原子荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线，计算回归方程。标准系列浓度也可自行制定。

#### 5.4.2.3 空白试验

同4.4.2.3。

#### 5.4.2.4 试样的测定

将按4.4.1所述的试样处理液，硝酸溶液（5.2.15）、硼氢化钾溶液（5.2.20）导入电热石英炉原子化器，测量样品溶液中汞的原子荧光强度，从工作曲线中获得溶液中汞的浓度。

### 5.5 试验数据处理

#### 5.5.1 结果计算

空气干燥基试样中汞的含量按公式（2）计算：

$$\omega(\text{Hg}_{\text{ad}}) = \frac{V \times (\rho - \rho_0)}{m \times 1000} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- $\omega(\text{Hg}_{\text{ad}})$  ——空气干燥基试样中汞的含量，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；
- $\rho$  ——待测样品溶液中汞含量测定值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- $\rho_0$  ——样品空白溶液中汞含量测定值，两次测定均值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- $m$  ——空气干燥基试样的质量，单位为克（g）；
- $V$  ——制备溶液总体积，单位为毫升（mL）。

#### 5.5.2 结果表述

计算结果为两次平行测定的平均值，按GB/T 483规定的数字修约规则修约至小数点后三位。

### 5.6 精密度

同4.6。

## 6 测汞仪法

### 6.1 液体进样测汞仪法

#### 6.1.1 原理

试样经预处理后，使试样中汞转化为二价汞离子，再用氯化亚锡将汞离子还原为汞原子蒸气，用测汞仪测定汞的含量。

#### 6.1.2 试剂或材料

分析过程中所用试剂应符合4.2的规定。

#### 6.1.3 仪器设备

6.1.3.1 分析天平：分度值 0.1 mg。

6.1.3.2 控温电热板：能保持温度在 50℃~200℃。

6.1.3.3 氧气燃烧弹：由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成，能承受充氧压力和燃烧过程中产生的瞬时高压，试验过程中保持完全气密，并能够缓慢放气。弹筒容积为 250 mL~300 mL，弹头上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。氧弹应按 GB/T 213 中规定定期进行水压试验，合格后方可使用。

6.1.3.4 氧气燃烧装置：具备和氧弹配套的点火装置，能够保证样品完全燃烧。

6.1.3.5 燃烧皿：由镍铬钢或石英制成。

6.1.3.6 微波消解系统。

6.1.3.7 测汞仪：配气体循环泵、气体干燥装置、汞蒸气发生装置及汞蒸气吸收瓶，或全自动测汞仪。

## 6.1.4 分析步骤

### 6.1.4.1 试样处理

同4.4.1。

### 6.1.4.2 测定

#### 6.1.4.2.1 测定条件

同4.4.2.1。

#### 6.1.4.2.2 工作曲线的绘制

按4.4.2.2的要求准备好标准系列溶液，摇匀，放置片刻后于测汞仪测定并记录最大吸收值。以标准溶液的吸收值为纵坐标,相应的汞的浓度为横坐标绘制工作曲线。

#### 6.1.4.2.3 空白试验

同4.4.2.3。

#### 6.1.4.2.4 试样的测定

用按4.4.1处理所得试液除不加汞标准溶液外其他按工作曲线的绘制步骤测定并记录最大吸收值，从工作曲线上查得汞的质量并计算样品中汞的含量。

## 6.1.5 试验数据处理

同4.5。

## 6.1.6 精密度

同4.6。

## 6.2 固体进样测汞仪法

### 6.2.1 原理

试样直接送入测汞仪内，在氧气流中样品经干燥、加热分解，分解产物中卤素、氮和硫的氧化物被吸附，汞被催化还原后在齐化管内发生汞齐化作用被富集，吹扫净化系统后再快速加热齐化管释放出汞蒸汽，利用光学吸收池在波长253.7 nm处测量汞的吸光度，采用标准曲线法定量。

### 6.2.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的优级纯或以上纯度试剂，所用水符合GB/T 6682分析实验室三级水或以上纯度的要求。

#### 6.2.2.1 硝酸， $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

6.2.2.2 硝酸溶液（1+19）。

6.2.2.3 氧气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.2.2.4 校准物质

汞标准储备溶液（1000  $\mu\text{g/mL}$ ）：使用有证标准溶液或按照 GB/T 602 方法配置。

6.2.2.5 汞标准溶液

6.2.2.5.1 低浓度汞标准溶液：将汞标准储备溶液（6.2.2.4）逐级稀释配制成：0.000  $\mu\text{g/mL}$ 、0.010  $\mu\text{g/mL}$ 、0.050  $\mu\text{g/mL}$ 、0.100  $\mu\text{g/mL}$ 、0.150  $\mu\text{g/mL}$ 、0.200  $\mu\text{g/mL}$  的汞标准溶液，用硝酸溶液（6.2.2.2）定容，混匀，现用现配。

6.2.2.5.2 高浓度汞标准溶液：将汞标准储备溶液（6.2.2.4）逐级稀释配制成：0.30  $\mu\text{g/mL}$ 、0.50  $\mu\text{g/mL}$ 、1.00  $\mu\text{g/mL}$ 、2.00  $\mu\text{g/mL}$ 、5.00  $\mu\text{g/mL}$ 、10.00  $\mu\text{g/mL}$  的汞标准溶液，用硝酸溶液（6.2.2.2）定容，混匀，现用现配。

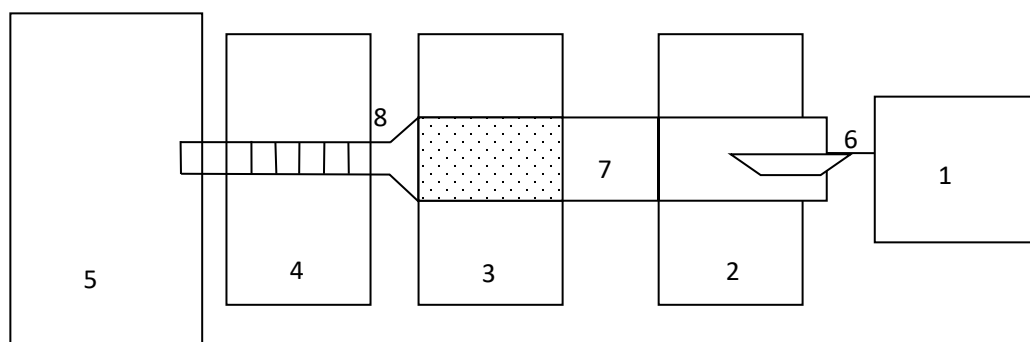
注：可根据仪器吸收池测量范围配制合适浓度的汞标准溶液。

6.2.3 仪器设备

6.2.3.1 测汞仪：配备有直接进样装置、干燥、热分解催化装置、汞齐化装置、检测装置，或全自动测汞仪。测汞仪简图见图 1。

6.2.3.2 分析天平：分度值 0.1 mg。

6.2.3.3 样品舟：石英或镍制，适合仪器使用，容积不小于 150  $\mu\text{L}$ 。



说明：

- 1——进样器；
- 2——干燥、热分解加热器；
- 3——催化加热器；
- 4——汞齐化加热器；
- 5——光学吸收池及检测器；
- 6——样品舟；
- 7——催化管；
- 8——齐化管。

图 1 测汞仪简图

6.2.4 分析步骤

#### 6.2.4.1 样品舟的净化

镍质样品舟在使用前清除残留样品，用蒸馏水清洗干净后，放入高温炉中，在650℃下保持10分钟，取出后冷却待用。石英样品舟采用硝酸溶液（6.2.2.2）浸泡30分钟，用蒸馏水清洗干净后，烘干待用。

#### 6.2.4.2 仪器参考条件

仪器设置的参考条件见附录C表C.2。

#### 6.2.4.3 工作曲线的绘制

##### 6.2.4.3.1 低汞含量吸收池工作曲线

按照低浓度到高浓度的顺序，分别吸取 100 μL 低浓度汞标准溶液（6.2.2.5.1）加入到石英样品舟中进行测定，每个标准溶液测定2次，取其平均值，以相应汞的含量（ng）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制低汞含量吸收池工作曲线。

##### 6.2.4.3.2 高汞含量吸收池工作曲线

按照6.2.4.4步骤测定高浓度汞标准溶液（6.2.2.5.2），绘制高汞含量吸收池工作曲线。

注：可根据仪器吸收池的数量和测量范围绘制多条工作曲线。

##### 6.2.4.3.3 工作曲线检查

在样品测定期间使用与试样汞含量接近的有证标准物质进行测定，当测定结果在标准值的不确定度范围之内时，工作曲线可正常使用。为得到更加准确的结果，在测定结果偏离标准值在10%之内时，可使用有证标准物质对仪器进行校正。工作曲线检查推荐在每批样品测定的开始和结束时进行。

#### 6.2.4.4 测定

##### 6.2.4.4.1 空白测定

每批样品测定前需做空白试验，即把空样品舟放入仪器，按照仪器条件进行测定，当吸光度值小于0.0030，才可以进行样品测定，否则应重复测定空白值，直至满足要求。

##### 6.2.4.4.2 样品测定

准确称取粒度小于0.2 mm的试样0.05 g~0.10 g，精确至0.0001 g，置于样品舟中，按照设定的仪器条件进行测定。

注：可使用玛瑙研钵对待测样品进行适当研磨，提高样品的均匀性。

#### 6.2.5 试验数据处理

##### 6.2.5.1 结果计算

试样中汞的含量按式（3）计算：

$$\omega(\text{Hg}_{\text{ad}}) = \frac{m}{m_0 \times 1000} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

$\omega(\text{Hg}_{\text{ad}})$  ——空气干燥基试样中汞的含量，单位为微克每克（μg/g）；

- $m$  ——从工作曲线上查得试样中汞的质量，单位为纳克（ng）；  
 $m_0$  ——空气干燥基试样的质量，单位为克（g）。

#### 6.2.5.2 结果表述

计算结果为两次平行测定的平均值，按GB/T 483规定的数字修约规则修约至小数点后三位。

#### 6.2.6 精密度

试样中汞测定结果的精密度如表2规定。

表2 试样中汞测定的精密度

| 范围 $\omega$ (Hg) / ( $\mu\text{g/g}$ ) | 重复性限 ( $H_{g_{ad}}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ ) | 再现性临界差 ( $H_{g_{ad}}$ ) / ( $\mu\text{g/g}$ ) |
|--|---|---|
|  |   | $r=0.036m+0.006$                              |

注：确定方法精密度协同试验所用试样的汞范围为 $\omega$  (Hg<sub>a</sub>) 0.008  $\mu\text{g/g}$ ~1.002  $\mu\text{g/g}$ ， $m$  为两次测定结果的平均值。

## 附录 A

(资料性)

## 本文件章条编号与 ISO 15237 :2016 (E)章条编号对照

表A.1给出了本标准章条编号与ISO 15237:2016(E)章条编号对照一览表。

表A.1 本标准章条编号与ISO 15237 :2016(E)章条编号对照

| 本标准章条编号                                  | 对应的国际标准的章条编号 |
|--|--------------|
| 1  | 1            |
| 2  | 2            |
| 3  | 3            |
| 4.1                                      | 4            |
| 4.2                                      | 5.1          |
| 4.2.1                                    | 5.2          |
| 4.2.14                                   | 5.3          |
| 4.2.1-4.2.13、4.2.15、4.2.17、4.2.18、4.2.22 | -            |
| 4.2.21、4.2.23                            | 5.4、5.5      |
| 4.2.16、4.2.19、4.2.20                     | 5.6、5.7、5.8  |
| 4.3.1                                    | 6.1          |
| 4.3.4、4.3.6、4.3.2                        | 6.2、6.3、6.4  |
| 4.3.3、4.3.5、4.3.7、4.3.8                  | -            |
| -  | 7            |
| -  | 8.1          |
| 4.4.1.2、4.4.2.3                          | 8.2、9        |
| 4.4.1.1、4.4.1.3                          | -            |



表A.1 本标准章条编号与ISO 15237 :2016(E)章条编号对照（续）

| 本标准章条编号         | 对应的国际标准的章条编号 |
|-----------------|--------------|
| 4.4.2.1         | -            |
| 4.4.2.2、4.2.2.4 | 10           |
| 4.5.1           | 11           |
| 4.5.2           | -            |
| 4.6             | 12           |
| -               | 13           |
| 5、6             | -            |

## 附录 B

(资料性)

## 本文件与 ISO 15237 :2016 (E)技术性差异及其原因

表B.1给出了本文件与ISO 15237 :2016(E)技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本文件与 ISO 15237 :2016(E)技术性差异及其原因

| 本标准条款                | 技术性差异  | 原因   |
|----------------------|--|--|
| 1                    | 增加了本标准的适用范围  | 增加的标准范围说明使标准的使用范围更明确   |
| 4.2                  | 增加了分析用水满足GB/T 6682的表述，删除满足ISO 3696的表述，增加关于试剂和溶液的条款 | 用水要求有国家标准，故采用国家标准。根据惯例增加了配制溶液所用市售试剂的要求，由于分解试样所用方法的差异，增加了相应试剂或者溶液 |
| 4.2.21、4.2.22、4.2.23 | 标准贮备液和标准溶液配制称样量和过程有差异                              | 国际标准用高纯汞配制，国家标准用优级纯氯化汞配制，故称样量和配制过程有差异                            |
| 4.4.1                | 增加了湿法消解法和微波消解法两种试样处理方法                             | 目前国内常用采的试样处理方法   |
| 4.4.2.1              | 增加了分析用器具的要求  | 对分析中所用专门器具提出了明确要求  |
| 4.4.3.2              | 标准系列配制个数由国际标准的3个增加为国家标准的5个                         | 标准配制个数增加有利于标准曲线实际应用  |
| 4.6                  | 重复性限和再现性限与ISO 15237 :2016(E)规定的不一致                 | 根据协同试验数据分析统计计算得出   |
| 5                    | 增加原子荧光光谱法  | 该方法是国内常用方法   |
| 6                    | 增加了测汞仪法  | 该方法是国内常用方法，也是原国家标准方法   |
| -                    | 删除ISO 15237 :2016(E)13的内容                          | 根据GB/T 1.1试验报告为非必须条款   |

附 录 C  
(资料性)  
仪器参考工作条件

C.1 微波消解仪参考工作条件

表C.1给出了微波消解仪参考工作条件。

表 C.1 微波消解仪参考工作条件

| 步骤 | 预置温度/°C | 升温时间/min | 恒温时间/min |
|----|---------|----------|----------|
| 1  | 135     | 5        | 5        |
| 2  | 165     | 5        | 5        |
| 3  | 190     | 15       | 20       |

C.2 固体进样测汞仪参考工作条件

表C.2给出了固体进样-测汞仪参考工作条件。

表 C.2 固体进样测汞仪参考工作条件

| 试验阶段  | 温度/°C   | 时间/s |
|-------|---------|------|
| 干燥    | 200     | 60   |
| 分解    | 650~700 | 90   |
| 催化管加热 | 615     | —    |
| 吹扫    | —       | 60   |
| 汞齐化   | 900     | 12   |
| 记录    | —       | 30   |