



催化热解-冷原子吸收分光光度法测定硅酸盐中痕量汞

卢兵, 张锦涛, 谢旭, 徐伟, 姜士龙, 武洋

中国地质调查局 哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江 哈尔滨 150086

摘要: 硅酸盐中痕量汞测定对确定岩石中汞含量以及理论地球化学、勘查地球化学、生态和环境地球化学研究具有重要意义。但汞在硅酸盐中分布是痕量级, 对分析方法检出限指标要求很高, 且硅酸盐中二氧化硅质量分数变化大、岩性分类多、干扰基体成分复杂和元素挥发损失等特性使得硅酸盐中痕量汞的准确测试面临挑战。直接进样测汞仪无需化学试剂消解(防止汞元素挥发损失), 采用催化管(消除复杂基体干扰)和配置汞捕集装置(元素富集降低检出限)可提供符合绿色化学技术发展趋势的解决方案。本文通过试验探究, 优化直接进样测汞仪的参数, 其方法检出限(0.5×10^{-9})、测定下限(2.0×10^{-9})、准确度($\Delta \log C < 0.05$)、精密度($RSD < 10\%$, $n=12$)等指标满足 DZ/T 0130—2006 中《多目标地球化学调查规范》要求, 达到或优于硅酸盐化学分析方法 GB/T 14506.33—2019(汞量测定: 氢化物发生-原子荧光光谱法)的检出限(2×10^{-9})和定量下限(5×10^{-9}), 可为硅酸盐样品中痕量汞的原子荧光测试和绿色化学技术更新提供参考。

关键词: 催化热解; 冷原子吸收; 硅酸盐; 痕量汞; 直接测汞仪; 绿色化学

DETERMINATION OF TRACE MERCURY IN SILICATES BY CATALYTIC PYROLYSIS-COLD ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

LU Bing, ZHANG Jin-tao, XIE Xu, XU Wei, JIANG Shi-long, WU Yang

Harbin Natural Resources Comprehensive Survey Center, CGS, Harbin 150086, China

Abstract: The measurement of trace mercury in silicates is of great significance to the determination of mercury content in rocks and study of theoretical geochemistry, exploration geochemistry, and ecological and environmental geochemistry. However, the distribution of mercury in silicates is in trace level, which demands high criterion to the detection limits of analytical methods. The accurate measurement of trace mercury in silicates also faces challenges such as the great variation of silicon dioxide contents in silicates, multiple lithology classification, complex interference matrix composition, and element volatilization loss. The direct sampling mercury analyzer, without chemical digestion process (to prevent mercury volatilization loss), using catalytic tubes (to eliminate complex matrix interference) and mercury trapping devices (to reduce the detection limit by enriched element), can provide a solution in line with the development trend of green chemistry technology. In this study, the parameters of direct sampling mercury analyzer are optimized through experiments. The method indicators, including detection limit (0.5×10^{-9}), determination lower limit (2.0×10^{-9}), accuracy ($\Delta \log C < 0.05$) and precision ($RSD < 10\%$, $n=12$), meet the requirements of *Specification of Multi-Target Geochemical Survey* in DZ/T 0130—2006, and reach or excel the detection limit (2×10^{-9}) and quantitative lower limit (5×10^{-9}) in GB/T 14506.33—2019 *Methods for Petrochemical Analysis of Silicates* (Determination of Mercury

收稿日期: 2023-07-14; 修回日期: 2023-09-20. 编辑: 李兰英.

基金项目: 中国地质调查局项目“黑龙江省黑河三道湾子一带金矿资源潜力评价”(DD20230395).

作者简介: 卢兵(1977—), 男, 高级工程师, 主要从事自然资源综合调查样品测试方法研究, 通信地址 黑龙江省哈尔滨市保健副路 1 号, E-mail//lubing_007@163.com

Content: Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry), which can provide references for determination of trace mercury in silicate samples by atomic fluorescence spectrometry and improvement of green chemistry technology.

Key words: catalytic pyrolysis; cold atomic absorption; silicate; trace mercury; direct mercury analyzer; green chemistry

0 引言

硅酸盐岩石是构成地壳外壳的主要成分. 痕量元素的测定已成为近代硅酸盐岩石分析的重要内容^[1]. 汞元素是地球化学、应用地球化学、生态与环境地球化学评价和研究中非常重要的元素^[2]. 金和汞属于过渡型元素, 地球化学性质相近. 汞是地球化学勘查中有找矿潜力的远程指示元素^[3]. 汞在地壳中的丰度为 9×10^{-9} , 存在形式主要有汞(金属汞)、无机汞和有机汞. 自然土壤中重金属元素汞的含量主要来源于母岩. 母岩的重金属含量影响土壤中重金属元素的最初含量^[4], 对其在土壤中的分布也会产生很大影响^[5]. 因硅酸盐赋存于不同的岩石矿物, 汞普遍地存在于不同的岩石矿物之中. 地质样本中硅酸盐的化学分析, 是推动硅酸盐在实际工作中应用的重要一环, 加强对其研究具有非常重要的意义^[6].

当前实验室常规的汞分析测试方法有: 电感耦合等离子质谱法^[7]、冷原子吸收光谱法(SnCl_2 预还原体系)、原子荧光光谱法^[8]等. 对于岩石或矿石样品, 方法要求前处理消解样品为溶液. 由于基体的复杂性^[9], 易造成对汞测定结果干扰, 需在测量前通过不同萃取剂将所测元素和基体分离后再进行测定^[10]. 但样品处理和萃取分离步骤繁琐、时间长, 误差在各步骤传递和积累. 同时汞沸点较低易挥发, 易造成消解过程挥发损失, 且汞具有较强的记忆效应^[11], 都会影响汞测定的正确性. 这些都要求硅酸盐中痕量汞采用无需化学试剂溶解、环境友好的绿色化学技术测试.

“绿色化学”是 21 世纪科学发展最重要的领域之一, 是实现污染防治的基本和重要科学手段^[12]. 实验测试技术发展趋势要求绿色样品制备技术和方法. 具有绿色化学技术的样品直接测试技术是汞元素快速高效分析技术发展的一个重要趋势. 直接进样测汞多有文献报道用于土壤^[13]、水系沉积物^[14]、锌精矿^[15]、铁矿石^[16]等地质样品中, 但对硅酸盐样品中痕量汞的测定研究很少. 本文通过实验探究, 优化直接进样测汞

的参数, 对方法的检出限、测定下限、精密度指标进行评估, 与硅酸盐痕量汞的方法进行比对, 旨在建立一种准确、稳定、具有绿色化学理念的硅酸盐痕量汞方法, 为不同分离、富集、测试原理方法提供参考.

1 实验部分

1.1 样品来源

实验样品 SYBH01、SYBH02、SYBH03(硅酸盐, 固态)来源于黑龙江省黑河三道湾子一带金矿资源潜力评价项目.

1.2 主要仪器以及试剂

直接进样测汞仪(HGA-100, 北京海光仪器公司);(冷)原子荧光光度计(XGY-1011A, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所);电子天平(感量 0.0001 g , 北京赛多利斯);汞单元素标准储备溶液(10 mg/L);硝酸(分析纯);重铬酸钾(分析纯);石英砂($600 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 20 min 冷却备用).

1.3 标准物质

GBW07103 岩石成分标准物质:花岗岩(地球物理地球化学勘查研究所);GBW07107 岩石成分标准物质:页岩(地球物理地球化学勘查研究所);GBW07122 岩石成分标准物质:斜长角闪岩(地球物理地球化学勘查研究所);GBW07728 岩石成分标准物质:辉石橄榄岩(地球物理地球化学勘查研究所).

1.4 仪器工作条件以及参数

直接进样测汞仪(HGA-100)属于热分解-金汞齐捕集-冷原子吸收类, 配备同一光路长短两个吸收池(长池测试低浓度样品, 短池测试高浓度样品). 硅酸盐中汞含量较低, 选用长池测定. 测汞仪工作参数如表 1.

1.5 实验方法

样品舟在马弗炉中 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h , 称取 0.10 g 石英砂^[17]对仪器进行空白测定. 当空白吸光值小于 0.0003 时, 称取 0.10 g 左右试样(精确至 0.0001 g),

表1 直接测汞仪工作参数

Table 1 Specification of direct mercury analyzer

序号	过程	温度/℃	时间/s
1	裂解	760	65
2	催化	450	保持
3	捕集	100	10
4	释放	800	保持
5	吸收	130	保持

注:测试时间 4~5 min;读数方式为峰高。

置于样品舟中,输入精确称样量,按表1设定测汞仪参数,于253.7 nm处测定吸光度,从标准曲线上直接读取试样中汞的测定值。

1.6 标准曲线绘制

分别移取汞单元素标准 $[\rho(\text{Hg})=10.0 \text{ mg/L}]$ 储备溶液0 μL 、50 μL 、100 μL 、200 μL 、300 μL 至100 mL容量瓶,用固定液(5%的硝酸,0.05%的重铬酸钾)稀释至刻度,配成0 ng、0.5 ng、1.0 ng、2.0 ng、3.0 ng汞含量标准溶液(进样量100 μL)系列。以标准含量为 X ,吸光度为 Y ,绘制标准曲线(见图1)。一次拟合方程 $y=0.021838x+0.000371$,相关系数0.9998。

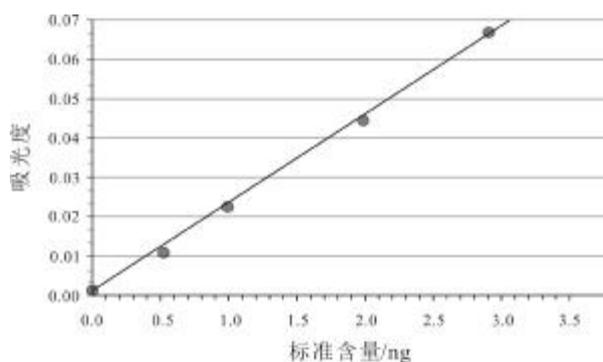


图1 低浓度汞测试标准曲线

Fig. 1 Standard curve of measurement for low concentration mercury

2 结果与讨论

2.1 样品制备

硅酸盐岩性从酸性、中性、基性到超基性,赋存其中的主量和微量、痕量元素含量变化很大,且含基体干扰元素成分差异很大。为保证分析试样对实验室样品的代表性和均匀性,硅酸盐样品制备一般经过粗碎、中

碎和细碎,细碎需用高铝瓷球磨机研磨至-0.074 mm占98%以上。

因硅酸盐矿物汞含量较低且不同岩性的晶胞结构差异较大,为彻底检测,需把裂解温度提高才能确保硅酸盐中所有形式的汞元素转化成汞蒸气^[17]。样品中的有机物在裂解过程产生的碳、氮、硫等氧化物气体被催化管的催化体系所净化,汞蒸气通过汞捕集装置与金形成金汞齐被富集,汞蒸气得以进一步纯化,实现分析元素与基体元素、基体干扰元素完全分离。裂解温度、催化温度参数见表1。

2.2 方法检出限

硅酸盐中汞量属于痕量范围,根据GB/T 2741—2017^[18]规定,应确定方法检出限和定量限。采用1.5节实验方法连续测试12次石英砂样品,替代汞浓度含量接近于仪器噪声临界值的样品进行测试,12次数据(单位:10⁻⁶)为0.0003、0.0001、0.0002、0.0003、0.0003、0.0001、0.0001、0.0003、0.0003、0.0002、0.0001、0.0001。据DZ/T 0130—2006^[19]计算12次空白数据的标准偏差(S)为0.0001,计算检出限 $3S+X_0$ 为 (0.0005×10^{-6}) 。定量限采用4倍检出限计算方法为 2.0×10^{-9} 。优于GB/T 14506.33—2019^[20]氢化物发生-原子荧光法汞量的检出限 (2×10^{-9}) 、测定下限 (5×10^{-9}) 参数指标的要求。

2.3 方法准确度和精密度

按二氧化硅的不同含量,地质学上把硅酸盐岩石划分为酸性岩($\text{SiO}_2 > 65\%$)、中性岩($\text{SiO}_2 = 52\% \sim 65\%$)、基性岩($\text{SiO}_2 = 45\% \sim 52\%$)、超基性岩($\text{SiO}_2 < 45\%$)四大类。从岩石成分标准系列中选择四大类的代表样品GBW07103($\text{SiO}_2 = 72.83\%$,酸性岩)、GBW07107($\text{SiO}_2 = 59\%$,中性岩)、GBW07122($\text{SiO}_2 = 49.62\%$,基性岩)、GBW07728($\text{SiO}_2 = 37.24\%$,超基性岩)进行12次测试,用作方法准确度和精密度试验。若称样量过少,样品不具有代表性;称样量过多,样品中的汞会加速与仪器催化管中还原剂、齐化管中金的反应,缩短仪器催化管和齐化管的使用寿命^[21]。标准物质认定证书要求为保证样品均匀性良好的分析最小取样量为0.1 g。为了检查分析数据是否存在系统误差,可对标准试样进行若干次分析,利用t检验法($P=0.95$, $\alpha=0.05$, $f=11$)比较测定结果的平均值与标准试样的标准值之间是否存在显著性差异^[22]。按1.5节实验方法测试,数据情况见表2。数据表明方法准确度和精密度测试结果在DZ/T

表 2 方法准确度和精密度试验

Table 2 Test results of method accuracy and precision

标准样品	标准值 Hg/10 ⁻⁹	测试值 Hg/10 ⁻⁹				测试平均值 Hg/10 ⁻⁹	对数差 $\Delta\log C$	相对标准偏差 RSD/%	T 值/T 表值	显著性
GBW07103	0.0041	0.0039	0.0046	0.0042	0.0048	0.00413	0.003	9.30	0.29/2.20	无
		0.0043	0.0042	0.0037	0.0038					
		0.0045	0.0042	0.0038	0.0036					
GBW07107	0.0100	0.0101	0.0113	0.0098	0.0115	0.0103	0.014	9.24	1.29/2.20	无
		0.0095	0.0093	0.0108	0.0099					
		0.0102	0.0091	0.0114	0.0111					
GBW07122	0.0033	0.0031	0.0031	0.0032	0.0035	0.0032	-0.004	5.48	0.62/2.20	无
		0.0036	0.0033	0.0035	0.0032					
		0.0031	0.0032	0.0031	0.0033					
GBW07728	0.0035	0.0037	0.0031	0.0032	0.0034	0.0034	-0.008	8.44	0.77/2.20	无
		0.0036	0.0037	0.0039	0.0032					
		0.0031	0.0031	0.0037	0.0035					

测试次数: $n=12$.

0130—2006 中多目标地球化学调查规范要求范围内,且测试平均值与标准值统计没有显著性差异。

2.4 方法比对

硅酸盐中汞量一般采用硅酸盐化学分析方法 GB/T 14506.33—2019(汞量测定:氢化物发生-原子荧光光谱法)。方法原理是基于被辐射光能激发的原子的再发射,通过测定被辐射光激发产生的原子荧光强度测定汞元素含量。因汞的性质比较特殊,常采用冷原子荧光(不点火)。直接进样测汞方法是基于被测元素基态原子在蒸气状态对其原子共振辐射的吸收进行元素定量分析的方法。采用硅酸盐化学分析方法 GB/T 14506.33—2019(汞量测定:氢化物发生-原子荧光光谱法)对标准物质 GBW07103、GBW07107、GBW07122、GBW07728 进行 5 次(自由度 4)测试,与表 2 中 12 次(自由度 11)数据做方法比对。数据采用 F 检验来验证两组检验数据精密度是否有显著性差异^[23]。测试及检验数据结果(表 3)表明,两种不同方法的数据精密度没有显著性差异。

直接进样测汞元素分离方法、元素富集方法、定量测试方法均不同于氢化物发生-原子荧光光谱法。选择不同原理的方法可规避硅酸盐复杂基体对方法的选择性,增加数据可靠性。直接进样测定硅酸盐中痕量汞方法可作为 GB/T 14506.33—2019(汞量测定:氢化物发生-原子荧光光谱法)不同原理方法参考,且直接进样测汞方法是基于环境友好约束下化学和化工的融

合和拓展,可从源头上消除污染,测试周期短且降低生产成本。这些都是绿色化学技术的发展理念。绿色化学技术吸收当代化学、化工、环境、物理、生物、材料和信息等学科的最新理论和技术,是当今国际化学科学研究的前沿。具有绿色化学理念的直接进样测汞方法明显优于硅酸盐化学分析方法 GB/T 14506.33—2019(汞量测定:氢化物发生-原子荧光光谱法)。

2.5 样品测试

对硅酸盐样品编号 SYBH01、SYBH02、SYBH03 采用 1.5 节方法(表 4 中方法 1)和 GB/T 14506.33—2019(汞量测定:氢化物发生-原子荧光光谱法)(表 4 中方法 2)分别进行 5 次平行测定,统计数据平均值、平均偏差和标准偏差(见表 4)。同方法数据间相对双差 RD 均小于或等于 25%。采用 1.5 节方法测试精密度优于采用 GB/T 14506.33—2019(汞量测定:氢化物发生-原子荧光光谱法)。

3 结论

本文建立了固体进样-直接测汞仪测定硅酸盐中痕量汞的方法,讨论硅酸盐样品制备、干扰因素、仪器工作条件、检出限、精密度、准确度等,实现快速、准确、环境友好、批量硅酸盐样品(酸性岩、中性岩、基性岩、超基性岩)中痕量汞分析。样品直接测试技术是快速高效分析技术发展的一个重要趋势。汞元素及化合物的挥发特性特别适合无湿法消解直接测试技术。本文

表3 方法比对试验

Table 3 Comparison test results of methods

标准样品	测试值 Hg/10 ⁻⁹					S _{最大} ²	S _{最小} ²	f _{最小}	f _{最大}	F值/F表值	显著性
GBW07103	0.0038	0.0043	0.0039	0.0041	0.0040	1.44E-07	3.70E-08	4	11	3.89/5.93	无
GBW07107	0.0093	0.0096	0.0121	0.0115	0.1040	7.33E-07	1.45E-06	11	4	1.97/3.16	无
GBW07122	0.0036	0.0033	0.0035	0.0032	0.0034	5.70E-08	3.15E-08	11	4	1.80/3.16	无
GBW07728	0.0036	0.0037	0.0039	0.0032	0.0031	8.24E-08	4.30E-08	4	11	1.92/5.93	无

表4 样品比对试验

Table 4 Comparison test results of samples

样品	方法	测试值 Hg/10 ⁻⁹					平均值	平均偏差	标准偏差	相对标准偏差/%
SYBH01	1	0.0032	0.0033	0.0033	0.0032	0.0032	4.80E-05	5.48E-05	1.69	
	2	0.0034	0.0031	0.0032	0.0030	0.0035	1.68E-04	2.07E-04	6.40	
SYBH02	1	0.0083	0.0082	0.0084	0.0083	0.0084	6.40E-05	8.37E-05	1.01	
	2	0.0081	0.0086	0.0083	0.0082	0.0083	1.20E-04	1.87E-04	2.25	
SYBH03	1	0.0041	0.0042	0.0041	0.0042	0.0041	4.80E-05	5.48E-05	1.32	
	2	0.0048	0.0045	0.0040	0.0040	0.0042	2.80E-04	3.46E-04	8.06	

方法与 GB/T 14506.33—2019(汞量测定:氢化物发生-原子荧光光谱法)方法进行比对,可作为硅酸盐中痕量汞的方法补充更新。

汞是全球性污染物,汞污染评估自然离不开准确、快速的分析手段.汞元素具有迁移的特性,通过岩石风化形成的成土母质向土壤中富集.岩石中的汞含量分布对其在土壤中的分布也会产生很大影响.硅酸盐中痕量汞的测定也有助于研究汞在不同基体中的迁移规律。

参考文献(References):

[1]《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第二分册): 岩石、非金属和黑色金属矿石分析[M]. 4版. 北京: 地质出版社, 2011.
Editorial Board of Rock and Mineral Analysis. Rock and mineral analysis (Volume 2) [M]. 4th ed. Beijing: Geological Publishing House, 2011. (in Chinese)

[2]迟清华. 汞在地壳、岩石和疏松沉积物中的分布[J]. 地球化学, 2004, 33(6): 641-648.
Chi Q H. Abundance of mercury in crust, rocks and loose sediments [J]. Geochimica, 2004, 33(6): 641-648.

[3]李卫东, 贾振清, 赵来社, 等. 壤中汞气测量方法在临江大松树金

矿的应用[J]. 吉林地质, 2008, 27(4): 50-53, 73.
Li W D, Jia Z Q, Zhao L S, et al. Application of soil mercury vapor survey method in the Dasongshu gold deposit, Linjiang region[J]. Jilin Geology, 2008, 27(4): 50-53, 73.

[4]耿增超, 贾宏涛. 土壤学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2020.
Geng Z C, Jia H T. Soil science[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2020.

[5]郭程程, 张军方, 余志, 等. 汞的土壤地球化学及其环境效应[J]. 环保科技, 2018, 24(4): 40-46.
Guo C C, Zhang J F, Yu Z, et al. Pedogeochemistry of mercury and its environmental effects[J]. Environmental Protection and Technology, 2018, 24(4): 40-46.

[6]韩永辉, 张明, 张万智. 地质样本中硅酸盐的化学分析[J]. 当代化工研究, 2019(8): 187-188.
Han Y H, Zhang M, Zhang W Z. Chemical analysis of silicates in geological samples[J]. Modern Chemical Research, 2019(8): 187-188.

[7]曹春华. 地质样品中金属元素的几种检测分析方法的比较[J]. 化工管理, 2019(35): 39-40.
Cao C H. Comparison of several methods for metallic element determination in geological samples [J]. Chemical Enterprise Management, 2019(35): 39-40. (in Chinese)

[8]胡王艳, 刘桦茜, 叶琼. 原子荧光光谱冷汞法测定碳酸钙中汞含量方法探讨[J]. 化工管理, 2019(26): 46-47.

- Hu W Y, Liu H Q, Ye Q. Discussion on determination of mercury content in calcium carbonate by catalytic pyrolysis cold atomic absorption[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2019(26): 46-47. (in Chinese)
- [9]王岚, 张继龙, 黎春, 等. 催化热解冷原子吸收法直接测定铀矿石中的汞[J]. *世界核地质科学*, 2020, 37(3): 226-230.
- Wang L, Zhang J L, Li C, et al. Direct determination of mercury in uranium ore by catalytic pyrolysis cold atomic absorption[J]. *World Nuclear Geoscience*, 2020, 37(3): 226-230.
- [10]郭欣, 金泽祥, 汤志勇. 在线流动注射液-液萃取非水介质汞还原原子荧光光谱法的研究及应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(1): 131-134.
- Guo X, Jin Z X, Tang Z Y. Study and application of flow injection liquid-liquid extraction non-aqueous media mercury reduction atomic fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22(1): 131-134.
- [11]赵小学, 吕利光, 陈纯, 等. 热解炉-金汞齐捕集-原子吸收法测定土壤中汞的注意事项[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(4): 85-88.
- Zhao X X, Lyu L G, Chen C, et al. Attention on the determination of total mercury in soils by pyrogenic furnace-gold amalgam trap-atomic absorption spectrophotometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2015, 24(4): 85-88.
- [12]纪红兵, 余远斌. 绿色化学化工基本问题的发展与研究[J]. *化工进展*, 2007, 26(5): 605-614.
- Ji H B, She Y B. Development and research on basic issues of green chemistry and chemical technology [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(5): 605-614.
- [13]谢涛, 罗艳. 直接测汞仪测定土壤中的总汞[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(3): 1689-1691.
- Xie T, Luo Y. Determination of total mercury in soil by direct mercury analyzer [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(3): 1689-1691.
- [14]黄旭敏. 直接测汞仪测定土壤和沉积物中总汞的方法验证分析[J]. *江西化工*, 2022, 38(1): 56-60.
- Huang X M. Validation and analysis of direct mercury meter method for determination of total mercury in soil and sediment [J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2022, 38(1): 56-60.
- [15]罗明贵, 谢毓群, 李通耀, 等. 固体进样直接测定法测定锌精矿中汞[J]. *冶金分析*, 2020, 40(9): 57-62.
- Luo M G, Xie Y Q, Li T Y, et al. Direct determination of mercury in zinc concentrate by solid sampling [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(9): 57-62.
- [16]赵超, 王钊, 吴楠, 等. 固体进样-直接测汞仪测定铁矿石中的汞[J]. *现代矿业*, 2018, 34(3): 232-233, 238.
- Zhao C, Wang Z, Wu N, et al. Determination of mercury in iron ores by solid injection-direct mercury analyzer [J]. *Modern Mining*, 2018, 34(3): 232-233, 238.
- [17]林建奇. 直接进样测汞仪测定地质样品中汞的应用研究[J]. *地质装备*, 2020, 21(2): 27-30.
- Lin J Q. Study on the application of direct injection mercury detector in mercury determination of geological samples [J]. *Equipment for Geotechnical Engineering*, 2020, 21(2): 27-30.
- [18]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 27417—2017 Conformity assessment-Guidance on validation and verification of chemical analytical methods[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [19]中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. DZ/T 0130—2006 The specification of testing quality management for geological laboratories[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [20]GB/T 14506.33—2019. 硅酸盐岩石化学分析方法第 33 部分: 砷、锑、铋、汞量测定 氢化物发生——原子荧光光谱法[S]. <http://c.gb688.cn/bzgk/gb/showGb?type=online&hcno=AF9C78635DB3EAD8E8DE039FA683833A1>.
- GB/T 14506.33—2019. Methods for chemical analysis of silicate rocks—Part 33: Determination of arsenic, stibium, bismuth and mercury elements content: Hydride generation atomic fluorescence spectrometry [S]. <http://c.gb688.cn/bzgk/gb/showGb?type=online&hcno=AF9C78635DB3EAD8E8DE039FA683833A1>.
- [21]王恒, 赵秀荣, 黎香荣, 等. 碳酸钠固硫-直接测汞仪测定银精矿中汞[J]. *冶金分析*, 2020, 40(7): 60-64.
- Wang H, Zhao X R, Li X R, et al. Determination of mercury in silver concentrate by direct mercury analyzer with sodium carbonate as sulfur-fixing agent [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(7): 60-64.
- [22]武汉大学. 分析化学[M]. 6 版. 北京: 高等教育出版社, 2020.
- Wuhan University. Analytical chemistry[M]. 6th ed. Beijing: Higher Education Press, 2020. (in Chinese)
- [23]郭鸿飞. F 检验法和 T 检验法在方法验证过程中的应用探究[J]. *山西冶金*, 2019, 42(4): 114-116.
- Guo H F. Research on the application of F-test and T-test in the process of method verification [J]. *Shanxi Metallurgy*, 2019, 42(4): 114-116.