

中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.17—2003

代替 GB/T 5009.17—1996, 部分代替 GB/T 5009.45—1996

食品中总汞及有机汞的测定

Determination of total mercury and organic-mercury in foods

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 5009.17—1996《食品中总汞的测定方法》和 GB/T 5009.45—1996《水产品卫生标准的分析方法》中 4.6 甲基汞。

本标准与 GB/T 5009.17—1996 和 GB/T 5009.45—1996《水产品卫生标准的分析方法》中 4.6 甲基汞相比主要修改如下：

- 修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《食品中总汞及有机汞的测定》；
- 按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改；
- 增加了氢化物原子荧光光谱法作为总汞的测定中的第一法；
- 将 GB/T 5009.45—1996《水产品卫生标准的分析方法》中 4.6 甲基汞作为甲基汞的测定。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准总汞的测定第一法由卫生部食品卫生监督检验所，北京市食品卫生监督检验所、四川省食品卫生监督检验所、北京进口食品卫生监督检验所参加起草。

本标准总汞的测定第二法(一)由上海市食品卫生监督检验所、中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所、卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准总汞的测定第二法(二)由卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准总汞的测定第三法由江苏省卫生防疫站负责起草。

本标准甲基汞的测定由上海市食品卫生监督检验所、江苏省卫生防疫站、杭州市卫生防疫站、卫生部食品卫生监督检验所、青海省卫生防疫站、福建省卫生学校负责起草。

本标准总汞的测定第一法主要起草人：杨惠芬、黄流生、毛红、强卫国、闫军。

本标准于 1985 年首次发布，于 1996 年第一次修订，本次为第二次修订。

食品中总汞及有机汞的测定

总汞的测定

1 范围

本标准规定了各类食品中总汞的测定方法。

本标准适用于各类食品中总汞的测定。

原子荧光光谱分析法:检出限 $0.15 \mu\text{g}/\text{kg}$,标准曲线最佳线性范围 $0 \mu\text{g}/\text{L} \sim 60 \mu\text{g}/\text{L}$;冷原子吸收法的检出限:压力消解法为 $0.4 \mu\text{g}/\text{kg}$,其他消解法为 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$;比色法为 $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

第一法 原子荧光光谱分析法

2 原理

试样经酸加热消解后,在酸性介质中,试样中汞被硼氢化钾(KBH_4)或硼氢化钠(NaBH_4)还原成原子态汞,由载气(氩气)带入原子化器中,在特制汞空心阴极灯照射下,基态汞原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与汞含量成正比,与标准系列比较定量。

3 试剂

3.1 硝酸(优级纯)。

3.2 30%过氧化氢。

3.3 硫酸(优级纯)。

3.4 硫酸+硝酸+水(1+1+8):量取 10 mL 硝酸和 10 mL 硫酸,缓缓倒入 80 mL 水中,冷却后小心混匀。

3.5 硝酸溶液(1+9):量取 50 mL 硝酸,缓缓倒入 450 mL 水中,混匀。

3.6 氢氧化钾溶液(5 g/L):称取 5.0 g 氢氧化钾,溶于水中,稀释至 1 000 mL,混匀。

3.7 硼氢化钾溶液(5 g/L):称取 5.0 g 硼氢化钾,溶于 5.0 g/L 的氢氧化钾溶液中,并稀释至 1 000 mL,混匀,现用现配。

3.8 汞标准储备溶液:精密称取 0.1354 g 于干燥过的二氯化汞,加硫酸+硝酸+水混合酸(1+1+8)溶解后移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升相当于 1 mg 汞。

3.9 汞标准使用溶液:用移液管吸取汞标准储备液(1 mg/mL)1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+9)稀释至刻度,混匀,此溶液浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。在分别吸取 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 汞标准溶液 1 mL 和 5 mL 于两个 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+9)稀释至刻度,混匀,溶液浓度分别为 $100 \text{ ng}/\text{mL}$ 和 $500 \text{ ng}/\text{mL}$,分别用于测定低浓度试样和高浓度试样,制作标准曲线。

4 仪器

4.1 双道原子荧光光度计。

4.2 高压消解罐(100 mL 容量)。

4.3 微波消解炉。

5 分析步骤

5.1 试样消解

5.1.1 高压消解法

本方法适用于粮食、豆类、蔬菜、水果、瘦肉类、鱼类、蛋类及乳与乳制品类食品中总汞的测定。

5.1.1.1 粮食及豆类等干样:称取经粉碎混匀过40目筛的干样0.2 g~1.00 g,置于聚四氟乙烯塑料内罐中,加5 mL硝酸,混匀后放置过夜,再加7 mL过氧化氢,盖上内盖放入不锈钢外套中,旋紧密封。然后将消解器放入普通干燥箱(烘箱)中加热,升温至120℃后保持恒温2 h~3 h,至消解完全,自然冷至室温。将消解液用硝酸溶液(1+9)定量转移并定容至25 mL,摇匀。同时做试剂空白试验。待测。

5.1.1.2 蔬菜、瘦肉、鱼类及蛋类水分含量高的鲜样用捣碎机打成匀浆,称取匀浆1.00 g~5.00 g,置于聚四氟乙烯塑料内罐中,加盖留缝放于65℃鼓风干燥烤箱或一般烤箱中烘至近干,取出,以下按5.1.1.1自“加5 mL硝酸……”起依法操作。

5.1.2 微波消解法

称取0.10 g~0.50 g试样于消解罐中加入1 mL~5 mL硝酸,1 mL~2 mL过氧化氢,盖好安全阀后,将消解罐放入微波炉消解系统中,根据不同种类的试样设置微波炉消解系统的最佳分析条件(见表1和表2),至消解完全,冷却后用硝酸溶液(1+9)定量转移并定容至25 mL(低含量试样可定容至10 mL),混匀待测。

表1 粮食、蔬菜、鱼肉类试样微波分析条件

步骤	1	2	3
功率/(%)	50	75	90
压力/kPa	343	686	1 096
升压时间/min	30	30	30
保压时间/min	5	7	5
排风量/(%)	100	100	100

表2 油脂、糖类试样微波分析条件

步骤	1	2	3	4	5
功率/(%)	50	70	80	100	100
压力/kPa	343	514	686	959	1 234
升压时间/min	30	30	30	30	30
保压时间/min	5	5	5	7	5
排风量/(%)	100	100	100	100	100

5.2 标准系列配制

5.2.1 低浓度标准系列:分别吸取100 ng/mL汞标准使用液0.25、0.50、1.00、2.00、2.50 mL于25 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+9)稀释至刻度,混匀。各自相当于汞浓度1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 ng/mL。此标准系列适用于一般试样测定。

5.2.2 高浓度标准系列:分别吸取500 ng/mL汞标准使用液0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mL于25 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+9)稀释至刻度,混匀。各自相当于汞浓度5.00、10.00、20.00、30.00、

40.00 ng/mL。此标准系列适用于鱼及含汞量偏高的试样测定。

5.3 测定

5.3.1 仪器参考条件:光电倍增管负高压:240 V;汞空心阴极灯电流:30 mA;原子化器:温度:300℃,高度 8.0 mm;氩气流速:载气 500 mL/min,屏蔽气 1 000 mL/min;测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积,读数延迟时间:1.0 s;读数时间:10.0 s;硼氢化钾溶液加液时间:8.0 s;标液或样液加液体积:2 mL。

注:AFS系列原子荧光仪如:230、230a、2202、2202a、2201等仪器属于全自动或断序流动的仪器,都附有本仪器的操作软件,仪器分析条件应设置本仪器所提示的分析条件,仪器稳定后,测标准系列,至标准曲线的相关系数 $r > 0.999$ 后测试样。试样前处理可适用任何型号的原子荧光仪。

5.3.2 测定方法:根据情况任选以下一种方法。

5.3.2.1 浓度测定方式测量:设定好仪器最佳条件,逐步将炉温升至所需温度后,稳定 10 min~20 min 后开始测量。连续用硝酸溶液(1+9)进样,待读数稳定之后,转入标准系列测量,绘制标准曲线。转入试样测量,先用硝酸溶液(1+9)进样,使读数基本回零,再分别测定试样空白和试样消化液,每测不同的试样前都应清洗进样器。试样测定结果按公式(1)计算。

5.3.2.2 仪器自动计算结果方式测量:设定好仪器最佳条件,在试样参数画面输入以下参数:试样质量(g或mL),稀释体积(mL),并选择结果的浓度单位,逐步将炉温升至所需温度,稳定后测量。连续用硝酸溶液(1+9)进样,待读数稳定之后,转入标准系列测量,绘制标准曲线。在转入试样测定之前,再进入空白值测量状态,用试样空白消化液进样,让仪器取其均值作为扣底的空白值。随后即可依法测定试样。测定完毕后,选择“打印报告”即可将测定结果自动打印。

6 结果计算

试样中汞的含量按式(1)进行计算。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——试样中汞的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg或mg/L);

c ——试样消化液中汞的含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c_0 ——试剂空白液中汞的含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——试样消化液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g或mL)。

计算结果保留三位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

第二法 冷原子吸收光谱法

8 原理

汞蒸气对波长 253.7 nm 的共振线具有强烈的吸收作用。试样经过酸消解或催化酸消解使汞转为离子状态,在强酸性介质中以氯化亚锡还原成元素汞,以氮气或干燥空气作为载体,将元素汞吹入汞测定仪,进行冷原子吸收测定,在一定浓度范围其吸收值与汞含量成正比,与标准系列比较定量。

(一) 压力消解法

9 试剂

9.1 硝酸。

9.2 盐酸。

9.3 过氧化氢(30%)。

9.4 硝酸(0.5+99.5):取 0.5 mL 硝酸慢慢加入 50 mL 水中,然后加水稀释至 100 mL。

9.5 高锰酸钾溶液(50 g/L):称取 5.0 g 高锰酸钾置于 100 mL 棕色瓶中,以水溶解稀释至 100 mL。

9.6 硝酸-重铬酸钾溶液:称取 0.05 g 重铬酸钾溶于水中,加入 5 mL 硝酸,用水稀释至 100 mL。

9.7 氯化亚锡溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化亚锡溶于 20 mL 盐酸中,以水稀释至 100 mL,临用时现配。

9.8 无水氯化钙。

9.9 汞标准储备液:准确称取 0.135 4 g 经干燥器干燥过的二氧化汞溶于硝酸-重铬酸钾溶液中,移入 100 mL 容量瓶中,以硝酸-重铬酸钾溶液稀释至刻度。混匀。此溶液每毫升含 1.0 mg 汞。

9.10 汞标准使用液:由 1.0 mg/mL 汞标准储备液经硝酸-重铬酸钾溶液稀释成 2.0 ng/mL, 4.0 ng/mL, 6.0 ng/mL, 8.0 ng/mL, 10.0 ng/mL 的汞标准使用液。临用时现配。

10 仪器

所用玻璃仪器均需以硝酸(1+5)浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

10.1 双光束测汞仪(附气体循环泵、气体干燥装置、汞蒸气发生装置及汞蒸气吸收瓶)。

10.2 恒温干燥箱。

10.3 压力消解器、压力消解罐或压力溶弹。

11 分析步骤

11.1 试样预处理

11.1.1 在采样和制备过程中,应注意不使试样污染。

11.1.2 粮食、豆类去杂质后,磨碎,过 20 目筛,储于塑料瓶中,保存备用。

11.1.3 蔬菜、水果、鱼类、肉类及蛋类等水分含量高的鲜样用食品加工机或匀浆机打成匀浆,储于塑料瓶中,保存备用。

11.2 试样消解(可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解)

压力消解罐消解法:称取 1.00 g~3.00 g 试样(干样、含脂肪高的试样<1.00 g,鲜样<3.00 g 或按压力消解罐使用说明书称取试样)于聚四氟乙烯内罐,加硝酸 2 mL~4 mL 浸泡过夜。再加过氧化氢(30%)2 mL~3 mL(总量不能超过罐容积的三分之一)。盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,120℃~140℃保持 3 h~4 h,在箱内自然冷却至室温,用滴管将消化液洗入或过滤入(视消化后试样的盐分而定)10.0 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤罐,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

11.3 测定

11.3.1 仪器条件:打开测汞仪,预热 1 h~2 h,并将仪器性能调至最佳状态。

11.3.2 标准曲线绘制:吸取上面配制的汞标准使用液 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 ng/mL 各 5.0 mL(相当于 10.0 ng、20.0 ng、30.0 ng、40.0 ng、50.0 ng)置于测汞仪的汞蒸气发生器的还原瓶中,分别加入 1.0 mL 还原剂氯化亚锡(100 g/L),迅速盖紧瓶塞,随后有气泡产生,从仪器读数显示的最高点测得其吸收值,然后,打开吸收瓶上的三通阀将产生的汞蒸气吸收于高锰酸钾溶液(50 g/L)中,待测汞仪上的读数达到零点时进行下一次测定。并求得吸光值与汞质量关系的一元线性回归方程。

11.3.3 试样测定:分别吸取样液和试剂空白液各 5.0 mL 置于测汞仪的汞蒸气发生器的还原瓶中,以下按 11.3.2 自“分别加入 1.0 mL 还原剂氯化亚锡……”起进行。将所测得其吸收值,代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中汞含量。

12 结果计算

试样中汞含量按式(2)进行计算。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times (V_1/V_2) \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X ——试样中汞含量,单位为微克每千克或微克每升($\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 $\mu\text{g}/\text{L}$);

A_1 ——测定试样消化液中汞质量,单位纳克(ng);

A_2 ——试剂空白液中汞质量,单位纳克(ng);

V_1 ——试样消化液总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定用试样消化液体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL)。

计算结果保留两位有效数字。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

(二) 其他消化法

14 试剂

14.1 硝酸。

14.2 硫酸。

14.3 氯化亚锡溶液(300 g/L):称取 30 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加少量水,并加 2 mL 硫酸使溶解后,加水稀释至 100 mL,放置冰箱保存。

14.4 无水氯化钙:干燥用。

14.5 混合酸(1+1+8):量取 10 mL 硫酸,再加入 10 mL 硝酸,慢慢倒入 50 mL 水中,冷后加水稀释至 100 mL。

14.6 五氧化二钒。

14.7 高锰酸钾溶液(50 g/L):配好后煮沸 10 min,静置过夜,过滤,贮于棕色瓶中。

14.8 盐酸羟胺溶液(200 g/L)。

14.9 汞标准储备溶液:准确称取 0.135 4 g 于干燥器干燥过的二氯化汞,加混合酸(1+1+8)溶解后移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升相当于 1.0 mg 汞。

14.10 汞标准使用液:吸取 1.0 mL 汞标准储备溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加混合酸(1+1+8)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 10.0 μg 汞。再吸取此液 1.0 mL 置 100 mL 容量瓶中,加混合酸(1+1+8)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 0.10 μg 汞,临用时现配。

15 仪器

15.1 消化装置。

15.2 测汞仪,附气体干燥和抽气装置。

15.3 汞蒸气发生器,见图 1。

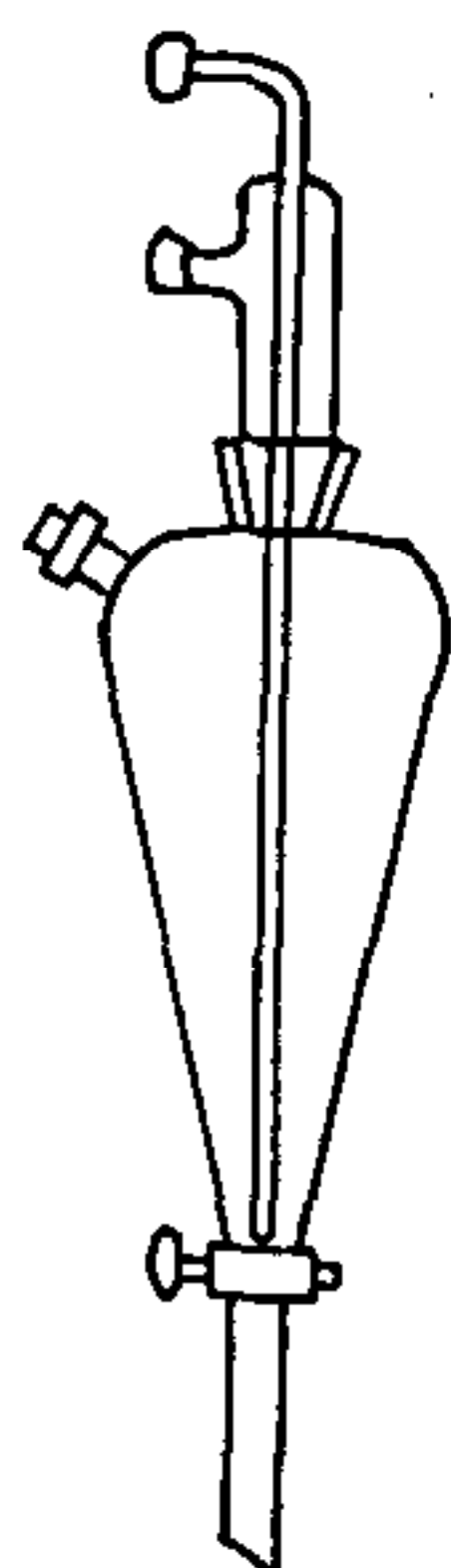


图1 60 mL汞蒸气发生器

16 分析步骤

16.1 试样消化

16.1.1 回流消化法

16.1.1.1 粮食或水分少的食品:称取 10.00 g 试样,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒,加 45 mL 硝酸、10 mL 硫酸,转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后,小火加热,待开始发泡即停止加热,发泡停止后,加热回流 2 h。如加热过程中溶液变棕色,再加 5 mL 硝酸,继续回流 2 h,放冷后从冷凝管上端小心加 20 mL 水,继续加热回流 10 min,放冷,用适量水冲洗冷凝管,洗液并入消化液中,将消化液经玻璃棉过滤于 100 mL 容量瓶内,用少量水洗锥形瓶、滤器,洗液并入容量瓶内,加水至刻度,混匀。按同一方法做试剂空白试验。

16.1.1.2 植物油及动物油脂:称取 5.00 g 试样,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒,加入 7 mL 硫酸,小心混匀至溶液颜色变为棕色,然后加 40 mL 硝酸,装上冷凝管后,以下按 16.1.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

16.1.1.3 薯类、豆制品:称取 20.00 g 捣碎混匀的试样(薯类须预先洗净晾干),置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 30 mL 硝酸、5 mL 硫酸,转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后,以下按 16.1.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

16.1.1.4 肉、蛋类:称取 10.00 g 捣碎混匀的试样,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 30 mL 硝酸、5 mL 硫酸,转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后,以下按 16.1.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

16.1.1.5 牛乳及乳制品:称取 20.00 g 牛乳或酸牛乳,或相当于 20.00 g 牛乳的乳制品(2.4 g 全脂乳粉、8 g 甜炼乳,5 g 淡炼乳),置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 30 mL 硝酸,牛乳或酸牛乳加 10 mL 硫酸,乳制品加 5 mL 硫酸,转动锥形瓶防止局部炭化。装上冷凝管后,以下按 16.1.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

16.1.2 五氧化二钒消化法

本法适用于水产品、蔬菜、水果。

16.1.2.1 取可食部分,洗净,晾干,切碎,混匀。取 2.50 g 水产品或 10.00 g 蔬菜、水果,置于 50 mL~100 mL 锥形瓶中,加 50 mg 五氧化二钒粉末,再加 8 mL 硝酸,振摇,放置 4 h,加 5 mL 硫酸,混匀,然后移至 140℃ 砂浴上加热,开始作用较猛烈,以后渐渐缓慢,待瓶口基本上无棕色气体逸出时,用少量水冲

洗瓶口,再加热 5 min,放冷,加 5 mL 高锰酸钾溶液(50 g/L),放置 4 h(或过夜),滴加盐酸羟胺溶液(200 g/L)使紫色褪去,振摇,放置数分钟,移入容量瓶中,并稀释至刻度。蔬菜、水果为 25 mL,水产品为 100 mL。

16.1.2.2 按同一方法进行试剂空白试验。

16.2 测定

16.2.1 用回流消化法制备的试样消化液

16.2.1.1 吸取 10.0 mL 试样消化液,置于汞蒸气发生器内,连接抽气装置,沿壁迅速加入 3 mL 氯化亚锡溶液(300 g/L),立即通过流速为 1.0 L/min 的氮气或经活性炭处理的空气,使汞蒸气经过氯化钙干燥管进入测汞仪中,读取测汞仪上最大读数,同时做试剂空白试验。

16.2.1.2 吸取 0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 mL 汞标准使用液(相当 0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 μg 汞),置于试管中,各加 10 mL 混合酸(1+1+8),以下按 16.2.1.1 自“置于汞蒸气发生器内……”起依法操作,绘制标准曲线。

16.2.2 用五氧化二钒消化法制备的试样消化液

16.2.2.1 吸取 10.0 mL 试样消化液,以下按 16.2.1.1 的方法操作。

16.2.2.2 吸取 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 汞标准使用液(相当 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 μg 汞),置于 6 个 50 mL 容量瓶中,各加 1 mL 硫酸(1+1)、1 mL 高锰酸钾溶液(50 g/L),加 20 mL 水,混匀,滴加盐酸羟胺溶液(200 g/L)使紫色褪去,加水至刻度混匀,分别吸取 10.0 mL(相当 0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 μg 汞),以下按 16.2.1.1 自“置于汞蒸气发生器内……”起依法操作,绘制标准曲线。

17 结果计算

试样中汞的含量按式(3)进行计算。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1\,000}{m \times (V_2/V_1) \times 1\,000} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

X —— 试样中汞的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_1 —— 测定用试样消化液中汞的质量,单位为微克(μg);

A_2 —— 试剂空白液中汞的质量,单位为微克(μg);

m —— 试样质量,单位为克(g);

V_1 —— 试样消化液总体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 测定用试样消化液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。

18 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

第三法 二硫腙比色法

19 原理

试样经消化后,汞离子在酸性溶液中可与二硫腙生成橙红色络合物,溶于三氯甲烷,与标准系列比较定量。

20 试剂

20.1 硝酸。

20.2 硫酸。

20.3 氨水。

20.4 三氯甲烷:不应含有氧化物。

20.5 硫酸(1+35):量取 5 mL 硫酸,缓缓倒入 150 mL 水中,冷后加水至 180 mL。

20.6 硫酸(1+19):量取 5 mL 硫酸,缓缓倒入水中,冷后加水至 100 mL。

20.7 盐酸羟胺溶液(200 g/L):吹清洁空气,除去溶液中含有的微量汞。

20.8 溴麝香草酚蓝-乙醇指示液(1 g/L)。

20.9 二硫脲-三氯甲烷溶液(0.5 g/L),保存冰箱中,必要时用下述方法纯化。

称取 0.5 g 研细的二硫脲,溶于 50 mL 三氯甲烷中,如不全溶,可用滤纸过滤于 250 mL 分液漏斗中,用氨水(1+99)提取三次,每次 100 mL,将提取液用棉花过滤至 500 mL 分液漏斗中,用盐酸(1+1)调至酸性,将沉淀出的二硫脲用三氯甲烷提取 2 次~3 次,每次 20 mL,合并三氯甲烷层,用等量水洗涤两次,弃去洗涤液,在 50°C 水浴上蒸去三氯甲烷。精制的二硫脲置硫酸干燥器中,干燥备用,或将沉淀出的二硫脲用 200、200、100 mL 三氯甲烷提取三次,合并三氯甲烷层为二硫脲溶液。

20.10 二硫脲使用液:吸取 1.0 mL 二硫脲溶液,加三氯甲烷至 10 mL,混匀。用 1 cm 比色杯,以三氯甲烷调节零点,于波长 510 nm 处测吸光度(A),用式(4)算出配制 100 mL 二硫脲使用液(70%透光率)所需二硫脲溶液的毫升数(V)。

$$V = \frac{10(2 - \lg 70)}{A} = \frac{1.55}{A} \dots\dots\dots(4)$$

20.11 汞标准溶液:准确称取 0.135 4 g 经干燥器干燥过的二氯化汞,加硫酸(1+35)使其溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 1.0 mg 汞。

20.12 汞标准使用液:吸取 1.0 mL 汞标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加硫酸(1+35)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 10.0 μg 汞。再吸取此液 5.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加硫酸(1+35)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 1.0 μg 汞。

21 仪器

21.1 消化装置。

21.2 可见分光光度计。

22 分析步骤

22.1 试样消化

22.1.1 粮食或水分少的食品:称取 20.00 g 试样,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 80 mL 硝酸、15 mL 硫酸,转动锥形瓶,防止局部炭化。装上冷凝管后,小火加热,待开始发泡即停止加热,发泡停止后加热回流 2 h。如加热过程中溶液变棕色,再加 5 mL 硝酸,继续回流 2 h,放冷,用适量水洗涤冷凝管,洗液并入消化液中,取下锥形瓶,加水至总体积为 150 mL。按同一方法做试剂空白试验。

22.1.2 植物油及动物油脂:称取 10.00 g 试样,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 15 mL 硫酸,小心混匀至溶液变棕色,然后加入 45 mL 硝酸,装上冷凝管后,以下按 22.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

22.1.3 蔬菜、水果、薯类、豆制品:称取 50.00 g 捣碎、混匀的试样(豆制品直接取样,其他试样取可食部分洗净、晾干),置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 45 mL 硝酸、15 mL 硫酸,转动锥形瓶,防止局部炭化。装上冷凝管后,以下按 22.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

22.1.4 肉、蛋、水产品:称取 20.00 g 捣碎混匀试样,置于消化装置锥形瓶中,加玻璃珠数粒及 45 mL 硝酸、15 mL 硫酸,装上冷凝管后,以下按 21.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

22.1.5 牛乳及乳制品:称取 50.00 g 牛乳、酸牛乳,或相当于 50.00 g 牛乳的乳制品(6 g 全脂乳粉,

20 g 甜炼乳, 12.5 g 淡炼乳), 置于消化装置锥形瓶中, 加玻璃珠数粒及 45 mL 硝酸, 牛乳、酸牛乳加 15 mL 硫酸, 乳制品加 10 mL 硫酸, 装上冷凝管, 以下按 22.1.1 自“小火加热……”起依法操作。

22.2 测定

22.2.1 取 21.1.1~21.1.5 消化液(全量), 加 20 mL 水, 在电炉上煮沸 10 min, 除去二氧化氮等, 放冷。

22.2.2 于试样消化液及试剂空白液中各加高锰酸钾溶液(50 g/L)至溶液呈紫色, 然后再加盐酸羟胺溶液(200 g/L)使紫色褪去, 加 2 滴麝香草酚蓝指示液, 用氨水调节 pH, 使橙红色变为橙黄色(pH1~2)。定量转移至 125 mL 分液漏斗中。

22.2.3 吸取 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 μL 汞标准使用液(相当于 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 μg 汞), 分别置于 125 mL 分液漏斗中, 加 10 mL 硫酸(1+19), 再加水至 40 mL, 混匀。再各加 1 mL 盐酸羟胺溶液(200 g/L), 放置 20 min, 并时时振摇。

22.2.4 于试样消化液、试剂空白液及标准液振摇放冷后的分液漏斗中加 5.0 mL 二硫腈使用液, 剧烈振摇 2 min, 静置分层后, 经脱脂棉将三氯甲烷层滤入 1 cm 比色杯中, 以三氯甲烷调节零点, 在波长 490 nm 处测吸光度, 标准管吸光度减去零管吸光度, 绘制标准曲线。

23 结果计算

试样中汞的含量按式(5)进行计算。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

X —— 试样中汞的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

A_1 —— 试样消化液中汞的质量, 单位为微克(μg);

A_2 —— 试剂空白液中汞的质量, 单位为微克(μg);

m —— 试样质量, 单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

24 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

甲基汞的测定

25 范围

本标准规定了水产品中甲基汞的测定方法。

本标准适用于水产品中甲基汞的测定。

气相色谱法(酸提取巯基棉法)

26 原理

试样中的甲基汞, 用氯化钠研磨后加入含有 Cu^{2+} 的盐酸(1+11), (Cu^{2+} 与组织中结合的 CH_3Hg 交换)完全萃取后, 经离心或过滤, 将上清液调至一定的酸度, 用巯基棉吸附, 再用盐酸(1+5)洗脱, 最后以苯萃取甲基汞, 用带电子捕获鉴定器的气相色谱仪分析。

27 试剂

27.1 氯化钠。

- 27.2 苯:色谱上无杂峰,否则应重蒸馏纯化。
- 27.3 无水硫酸钠:用苯提取,浓缩液在色谱上无杂峰。
- 27.4 盐酸(1+5):取优级纯盐酸,加等体积水,恒沸蒸馏,蒸出盐酸为(1+1),稀释配制。
- 27.5 氯化铜溶液(42.5 g/L)。
- 27.6 氢氧化钠溶液(40 g/L):称取 40 g 氢氧化钠加水稀释至 1 000 mL。
- 27.7 盐酸(1+11):取 83.3 mL 盐酸(优级纯)加水稀释至 1 000 mL。
- 27.8 淋洗液(pH3.0~3.5):用盐酸(1+11)调节水的 pH 为 3.0~3.5。
- 27.9 巯基棉:在 250 mL 具塞锥形瓶中依次加入 35 mL 乙酸酐,16 mL 冰乙酸、50 mL 硫代乙醇酸、0.15 mL 硫酸、5 mL 水,混匀,冷却后,加入 14 g 脱脂棉,不断翻压,使棉花完全浸透,将塞盖好,置于恒温培养箱中,在(37±0.5)℃保温 4 天(注意切勿超过 40℃),取出后用水洗至近中性,除去水分后平铺于瓷盘中,再在(37±0.5)℃恒温箱中烘干,成品放入棕色瓶中,放置冰箱保存备用(使用前,应先测定巯基棉对甲基汞的吸附效率为 95%以上方可使用)。
- 注:所有试剂用苯萃取,萃取液不应在气相色谱上出现甲基汞的峰。
- 27.10 甲基汞标准溶液:准确称取 0.125 2 g 氯化甲基汞,用苯溶解于 100 mL 容量瓶中,加苯稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 1.0 mg 甲基汞。放置冰箱保存。
- 27.11 甲基汞标准使用液:吸取 1.0 mL 甲基汞标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用苯稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 10 μg 甲基汞。取此溶液 1.0 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用盐酸(1+5)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 0.10 μg 甲基汞,临用时新配。
- 27.12 甲基橙指示液(1 g/L)。

28 仪器

- 28.1 气相色谱仪:附⁶³Ni 电子捕获鉴定器或氡源电子捕获检定器。
- 28.2 酸度计。
- 28.3 离心机:带 50 mL~80 mL 离心管。
- 28.4 巯基棉管:用内径 6 mm、长度 20 cm,一端拉细(内径 2 mm)的玻璃滴管内装 0.1 g~0.15 g 巯基棉,均匀填塞,临用现装。
- 28.5 玻璃仪器:均用硝酸(1+20)浸泡一昼夜,用水冲洗干净。

29 分析步骤

29.1 气相色谱参考条件

- 29.1.1 ⁶³Ni 电子捕获鉴定器:柱温 185℃,鉴定器温度为 260℃,汽化室温度 215℃。
- 29.1.2 氡源电子捕获鉴定器:柱温 185℃,鉴定器温度为 190℃,汽化室温度 185℃。
- 29.1.3 载气:高纯氮,流量为 60 mL/min(选择仪器的最佳条件)。
- 29.1.4 色谱柱:内径 3 mm,长 1.5 m 的玻璃柱,内装涂有质量分数为 7% 的丁二酸乙二醇聚酯(PEGS)或涂质量分数为 1.5% 的 OV-17 和 1.95% QF-1 或质量分数为 5% 的丁二酸二乙二醇酯(DEGS)固定液的 60 目~80 目 chromosorb WAWDMCS。

29.2 测定

- 29.2.1 称取 1.00 g~2.00 g 去皮去刺绞碎混匀的鱼肉(称取 5 g 虾仁,研碎),加入等量氯化钠,在钵中研成糊状,加入 0.5 mL 氯化铜溶液(42.5 g/L),轻轻研匀,用 30 mL 盐酸(1+11)分次完全转入 100 mL 带塞锥形瓶中,剧烈振摇 5 min,放置 30 min(也可用振荡器振摇 30 min),样液全部转入 50 mL 离心管中,用 5 mL 盐酸(1+11)淋洗锥形瓶,洗液与样液合并,离心 10 min(转速为 2 000 r/min),将上清液全部转入 100 mL 分液漏斗中,于残渣中再加 10 mL 盐酸(1+11),用玻璃棒搅拌均匀后再离心,合并两份离心溶液。

29.2.2 加入与盐酸(1+11)等量的氢氧化钠溶液(40 g/L)中和,加1滴~2滴甲基橙指示液,再调至溶液变黄色,然后滴加盐酸(1+11)至溶液从黄色变橙色,此溶液的pH在3.0~3.5范围内(可用pH计校正)。

29.2.3 将塞有巯基棉的玻璃滴管接在分液漏斗下面,控制流速约为4 mL/min~5 mL/min;然后用pH3.0~3.5的淋洗液冲洗漏斗和玻璃管,取下玻璃管,用玻璃棒压紧巯基棉,用洗耳球将水尽量吹尽,然后加入1 mL盐酸(1+5)分别洗脱一次,用洗耳球将洗脱液吹尽,收集于10 mL具塞比色管中。

29.2.4 另取二支10 mL具塞比色管,各加入2.0 mL甲基汞标准使用液(0.10 μg/mL)。向含有试样及甲基汞标准使用液的具塞比色管中各加入1.0 mL苯,提取振摇2 min,分层后吸出苯液,加少许无水硫酸钠,摇匀,静置,吸取一定量进行气相色谱测定,记录峰高,与标准峰高比较定量。

30 结果计算

试样中甲基汞的含量按式(6)进行计算。

$$X = \frac{m_1 \times h_1 \times V_1 \times 1\,000}{V_2 \times h_2 \times m_2 \times 1\,000} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

X——试样中甲基汞的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_1 ——甲基汞标准量,单位为微克(μg);

h_1 ——试样峰高,单位为毫米(mm);

V_1 ——试样苯萃取溶剂的总体积,单位为微升(μL);

V_2 ——测定用试样的体积,单位为微升(μL);

h_2 ——甲基汞标准峰高,单位为毫米(mm);

m_2 ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

31 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

冷原子吸收法(酸提取巯基棉法)

32 原理

同第26章。但在碱性介质中用测汞仪测定,与标准系列比较定量。

33 试剂

33.1 氯化亚锡溶液(300 g/L):称取60 g氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加少量水,再加10 mL硫酸,加水稀释至200 mL,放置冰箱保存。

33.2 铜离子稀溶液:称取50 g氯化钠,加水溶解,加5 mL氯化铜溶液(42.5 g/L),加50 mL盐酸(1+1),加水稀释至500 mL。

33.3 氢氧化钠溶液(400 g/L)。

33.4 甲基汞标准液:准确称取0.125 2 g氯化甲基汞,置于100 mL容量瓶中,用少量乙醇溶解,用水稀释至刻度,此溶液每毫升相当于1.0 mg甲基汞,放置冰箱保存。

33.5 甲基汞标准使用溶液:吸取1.0 mL甲基汞标准溶液,置于100 mL容量瓶中,加少量乙醇,用水稀释至刻度,此溶液每毫升相当于10 μg甲基汞,再吸取此溶液1.0 mL,置于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于0.10 μg甲基汞,临用时新配。

33.6 其余试剂同第 27 章。

34 仪器

34.1 测汞仪。

34.2 pH 计。

34.3 离心机：带 50 mL~80 mL 离心管。

34.4 巯基棉管：同 28.4。

34.5 玻璃仪器：处理同 28.5。

35 分析步骤

按 29.2.1~29.2.3 操作。洗脱液收集在 10 mL 具塞比色管内，补加铜离子稀溶液至 10 mL。再吸取 2.0 mL 此溶液，加铜离子稀溶液至 10 mL。

另取 12 支 10 mL 具塞比色管，分别加入 5 mL 铜离子稀溶液，然后加入 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0 mL 甲基汞标准使用液各两管，各补加铜离子稀溶液至 10 mL(相当于 0, 0.020, 0.040, 0.060, 0.080, 0.10 μg 甲基汞)。将试样及汞标准溶液分别依次倒入汞蒸气发生器中，加 2 mL 氢氧化钠溶液(400 g/L)、15 mL 氯化亚锡溶液(300 g/L)，通气后，记录峰高或记录最大读数，绘制标准曲线比较。

36 结果计算

试样中甲基汞的含量按式(7)进行计算。

$$X = \frac{m_1 \times 1\,000}{\frac{2}{10} \times m_2 \times 1\,000} \dots\dots\dots(7)$$

式中：

X——试样中甲基汞的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

m₁——测定用试样中甲基汞的质量，单位为微克(μg)；

m₂——试样质量，单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

37 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。