

中华人民共和国国家标准

GB 5009.17—20xx

食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替GB 5009.17-2014《食品中总汞及有机汞的测定》。

本标准与GB 5009.17-2014相比，主要变化如下：

第一篇 食品中总汞的测定

——保留原子荧光光谱分析法为第一法；冷原子吸收光谱法为第四法；

——增加直接进样测汞法为第二法；增加电感耦合等离子体质谱法为第三法；

第二篇 食品中甲基汞的测定

——保留液相色谱-原子荧光光谱联用方法为第一法；

——增加液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法为第二法。

食品安全国家标准公开征求意见

食品安全国家标准

食品中总汞及有机汞的测定

1 范围

本标准第一篇规定了食品中总汞的测定方法。
本标准第一篇适用于食品中总汞的测定。
本标准第二篇规定了食品中甲基汞的测定方法。
本标准第二篇适用于食品中甲基汞的测定。

第一篇 食品中总汞的测定

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或硼氢化钠还原成原子态汞，由载气（氩气）带入原子化器中，在汞空心阴极灯照射下，基态汞原子被激发至高能态，在由高能态回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与汞含量成正比，外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 硝酸（ HNO_3 ）。
- 3.1.2 过氧化氢（ H_2O_2 ）。
- 3.1.3 硫酸（ H_2SO_4 ）。
- 3.1.4 氢氧化钾（ KOH ）。
- 3.1.5 硼氢化钾（ KBH_4 ）：分析纯。
- 3.1.6 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）。

3.2 试剂配制

- 3.2.1 硝酸溶液（1+9）：量取 50 mL 硝酸，缓缓加入 450 mL 水中，混匀。
- 3.2.2 硝酸溶液（5+95）：量取 5 mL 硝酸，缓缓加入 95 mL 水中，混匀。
- 3.2.3 氢氧化钾溶液（5 g/L）：称取 5.0 g 氢氧化钾，用水溶解并定容至 1 000 mL，混匀。
- 3.2.4 硼氢化钾溶液（5 g/L）：称取 5.0 g 硼氢化钾，用氢氧化钾溶液（5 g/L）溶解并定容至 1 000 mL，混匀。现用现配。
- 3.2.5 重铬酸钾的硝酸溶液（0.5 g/L）：称取 0.5 g 重铬酸钾，用硝酸溶液（5+95）溶解并稀释至 1 000 mL，混匀。

3.3 标准品

氯化汞 (HgCl_2 , CAS号: 7487-94-7): 纯度>99%。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的汞标准溶液。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 汞标准储备液 (1 000.0 mg/L): 准确称取 0.135 4 g 经干燥过的氯化汞, 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 稀释定容至刻度, 混匀。于 4 °C 冰箱中避光保存, 可保存 2 年。

3.4.2 汞标准中间液 (10.0 mg/L): 准确吸取汞标准储备液 (1 000.0 mg/L) 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 稀释定容至刻度, 混匀。于 4 °C 冰箱中避光保存, 可保存 6 个月。

3.4.3 汞标准使用液 (50.0 µg/L): 准确吸取汞标准中间液 (10.0 mg/L) 0.50 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 稀释至刻度, 混匀, 现用现配。

4 仪器和设备

注: 玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 用自来水反复冲洗, 最后用水冲洗干净。

4.1 原子荧光光谱仪: 配汞空心阴极灯。

4.2 电子天平: 感量为 0.1 mg 和 1 mg。

4.3 微波消解系统。

4.4 压力消解器。

4.5 恒温干燥箱 (50 °C~300 °C)。

4.6 控温电热板 (50 °C~200 °C)。

4.7 超声水浴箱。

4.8 匀浆机。

4.9 高速粉碎机。

5 分析步骤

5.1 试样预处理

注: 在采样和制备过程中, 应避免试样污染。

5.1.1 粮食、豆类等样品取可食部分粉碎均匀, 装入洁净聚乙烯瓶中, 密封保存备用。

5.1.2 蔬菜、水果、鱼类、肉类及蛋类等新鲜样品, 洗净晾干, 取可食部分匀浆, 装入洁净聚乙烯瓶中, 密封, 于 4 °C 冰箱冷藏备用。

5.2 试样消解

5.2.1 压力罐消解法

称取固体试样 0.2 g~1.0 g (精确到 0.001 g, 含水分较多的样品可适当增加取样量至 2 g), 或准确移取液体试样 1.00 mL~5.00 mL, 置于消解内罐中, 加入 5 mL 硝酸, 盖上内盖浸泡过夜。旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱, 140 °C~160 °C 保持 4 h~5 h, 在箱内自然冷却至室温, 然后缓慢旋松不锈钢外套, 将消解内罐取出, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中, 于 80 °C 加热或超声脱气 3 min~6 min 赶去棕色气体。取出消解内罐, 将消化液转移至 25 mL 容量瓶中, 用少量水分 3 次洗涤内罐, 洗涤液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用; 同时做空白试验。

5.2.2 微波消解法

称取固体试样 0.2 g~0.5 g (精确到 0.001 g, 含水分较多的样品可适当增加取样量至 0.8 g) 或准确移取液体试样 1.00 mL~3.00 mL 于消解罐中, 加入 5 mL~8 mL 硝酸, 加盖放置 1 h, 加入 0.5 mL~1 mL 过氧化氢, 旋紧罐盖, 按照微波消解仪的标准操作步骤进行消解 (消解参考条件见附录 A 中的表 A.1)。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中, 于 80 °C 加热或超声脱气 3 min~6 min 赶去棕色气体, 取出消解内罐, 将消化液转移至 25 mL 棕色容量瓶中, 用少量水分 3 次洗涤内罐, 洗涤液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用; 同时做空白试验。

5.2.3 回流消化法

5.2.3.1 粮食

称取 1.0 g~4.0 g (精确到 0.001 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, 消解到样品完全溶解, 一般呈淡黄色或无色, 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, 冲洗液并入消化液中, 将消化液经玻璃棉过滤于 100 mL 容量瓶内, 用少量水洗涤锥形瓶、滤器, 洗涤液并入容量瓶内, 加水至刻度, 混匀备用; 同时做空白试验。

5.2.3.2 植物油及动物油脂

称取 1.0 g~3.0 g (精确到 0.001 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。以下按 5.2.3.1 “装上冷凝管后, 小火加热……同时做空白试验” 步骤操作。

5.2.3.3 薯类、豆制品

称取 1.0 g~4.0 g (精确到 0.001 g), 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。以下按 5.2.3.1 “装上冷凝管后, 小火加热……同时做空白试验” 步骤操作。

5.2.3.4 肉、蛋类

称取 0.5 g~2.0 g (精确到 0.001 g), 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。以下按 5.2.3.1 “装上冷凝管后, 小火加热……同时做空白试验” 步骤操作。

5.2.3.5 乳及乳制品

称取 1.0 g~4.0 g (精确到 0.001 g) 乳或乳制品, 置于消化装置锥形瓶中, 加玻璃珠数粒及 30 mL 硝酸, 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。以下按 5.2.3.1 “装上冷凝管后, 小火加热……同时做空白试验” 步骤操作。

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 °C; 载气流速: 500 mL/min; 屏蔽气流速: 1000 mL/min。

5.3.2 标准曲线的制作

分别吸取 50 µg/L 汞标准使用液 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 于 50 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+9) 稀释至刻度, 混匀。各自相当于汞浓度为 0.00 µg/L、0.20 µg/L、0.50 µg/L、1.00 µg/L、1.50 µg/L、2.00 µg/L、2.50 µg/L。

5.3.3 试样溶液的测定

设定好仪器最佳条件, 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。

6 分析结果的表述

试样中汞含量按公式（1）计算：

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

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 ——测定样液中汞含量，单位为微克每升（μg/L）；

c_0 ——空白液中汞含量，单位为微克每升（μg/L）；

V ——试样消化液定容总体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克或毫升（g 或 mL）；

1000 ——换算系数。

当汞含量 ≥ 1.00 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字，当汞含量 < 1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

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 20%。

8 其他

当样品称样量为 0.5 g，定容体积为 25 mL 时，方法检出限 0.003 mg/kg，方法定量限 0.01 mg/kg。

第二法 直接进样测汞法

9 原理

样品经高温灼烧及催化热解后，汞被还原成汞单质，用金汞齐富集或直接通过载气带入检测器，在 253.7 nm 波长处测量汞的原子吸收信号，或以汞灯激发检测汞的原子荧光信号，外标法定量。

10 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

10.1 试剂

10.1.1 硝酸（HNO₃）。

10.1.2 重铬酸钾（K₂Cr₂O₇）：分析纯。

10.2 试剂配制

10.2.1 硝酸溶液（5+95）：量取 50 mL 硝酸，缓慢加入 950 mL 水中，混匀。

10.2.2 重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L): 称取 0.5 g 重铬酸钾, 用硝酸溶液 (5+95) 溶解并稀释至 1 000 mL, 混匀。

10.3 标准品

氯化汞 (HgCl_2 , CAS号: 7487-94-7): 纯度>99%。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的汞标准溶液。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 汞标准储备液 (1 000.0 mg/L): 参见 3.4.1。

10.4.2 汞标准中间液 (100.0 mg/L): 准确吸取汞标准储备液 (1 000.0 mg/L) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 稀释定容至刻度, 混匀。现用现配。

10.4.3 汞标准使用液 (10.0 mg/L): 准确吸取汞标准中间液 (100.0 mg/L) 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 稀释定容至刻度, 混匀。现用现配。

10.4.4 汞标准系列溶液: 准确吸取 10.0 mg/L 汞标准使用液, 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 逐级稀释成浓度为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 、200.0 $\mu\text{g/L}$ 、300.0 $\mu\text{g/L}$ 和 400.0 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度系列标准溶液; 准确吸取汞标准中间液 (100.0 mg/L), 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 逐级稀释成浓度为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L 和 6.0 mg/L 的高浓度系列标准溶液。

注: 可根据仪器所配置检测器的类型、量程或样品中汞的实际含量确定标准系列溶液中汞的质量浓度。

11 仪器和设备

注: 玻璃器皿均需以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 用自来水反复冲洗, 最后用水冲洗干净。

11.1 直接测汞仪: 配样品舟。

11.2 电子天平: 感量为 0.1 mg 和 1 mg。

11.3 匀浆机。

11.4 高速粉碎机。

11.5 载气: 氧气 (99.9%) 或空气; 氙气 (99.9%)。

12 分析步骤

12.1 试样制备

12.1.1 粮食、豆类等样品取可食部分粉碎均匀, 粒径达 30 目以上, 装入洁净聚乙烯瓶中, 密封保存备用。

12.1.2 其他同 5.1。

12.2 测定

12.2.1 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态, 仪器条件参见附录B。

12.2.2 样品舟净化

将样品舟中残留的样品灰烬处理干净后, 可使用仪器自带加热程序或马弗炉高温灼烧 (600 $^{\circ}\text{C}$ ~ 800 $^{\circ}\text{C}$), 去除汞残留。

12.2.3 标准曲线的制作

分别吸取 0.1 mL 的低浓度和高浓度汞系列标准溶液置于样品舟中, 低浓度标准系列汞含量为 0.0 ng、1.0 ng、5.0 ng、10.0 ng、20.0 ng、30.0 ng、40.0 ng, 高浓度标准系列汞含量为 50.0 ng、100.0 ng、200.0

ng、300.0 ng、400.0 ng、600.0 ng，按仪器参考条件（附录B）调整仪器到最佳状态，按照汞含量由低到高的顺序，依次进行标准系列溶液的测定，记录信号响应值。以各系列标准溶液中汞的质量（ng）为横坐标，以其对应的信号响应值为纵坐标，分别绘制低浓度或高浓度汞标准曲线。

注：基质干扰严重的样品可采用标准加入或基体匹配法绘制标准曲线。

12.2.4 试样的测定

根据样品类型，准确称取0.05 g~0.5 g（精确至0.0001 g或0.001 g）样品于样品舟中，按照仪器设定的参考条件（见附录B）进行测定，获得相应的原子吸收或原子荧光光谱信号值，从标准曲线读取对应的汞质量，计算出样品中汞的含量。

13 分析结果的表述

试样中汞的含量按式（2）计算：

$$X = \frac{m_0 \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X ——试样中汞的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

m_0 ——试样中的汞质量，单位为纳克（ng）；

m ——试样质量，单位为克（g）。

当汞含量 ≥ 1.00 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字，当汞含量 < 1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

14 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%。

15 其他

以称样量为0.1 g计算，方法检出限为0.13 μ g/kg，方法定量限为0.42 μ g/kg。

第三法 电感耦合等离子体质谱法

参见 GB5009.268。

第四法 冷原子吸收光谱法

16 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，载气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，外标法定量。

17 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

17.1 试剂

17.1.1 硝酸（HNO₃）。

- 17.1.2 盐酸 (HCl)。
- 17.1.3 过氧化氢 (H₂O₂)。
- 17.1.4 无水氯化钙 (CaCl₂)：分析纯。
- 17.1.5 高锰酸钾 (KMnO₄)：分析纯。
- 17.1.6 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)：分析纯。
- 17.1.7 氯化亚锡 (SnCl₂ · 2H₂O)：分析纯。

17.2 试剂配制

- 17.2.1 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，用水溶解并稀释至 100 mL。
- 17.2.2 硝酸溶液 (5+95)：量取 5 mL 硝酸，缓缓倒入 95 mL 水中，混匀。
- 17.2.3 重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L)：称取 0.5 g 重铬酸钾，用硝酸溶液 (5+95) 溶解并稀释至 1 000 mL，混匀。
- 17.2.4 氯化亚锡溶液 (100 g/L)：称取 10 g 氯化亚锡溶于 20 mL 盐酸中，90 °C 水浴中加热，轻微振荡，待氯化亚锡溶解成透明状后，冷却，纯水稀释定容至 100 mL，加入几粒金属锡，置阴凉、避光处保存。一经发现浑浊应重新配制。
- 17.2.5 硝酸溶液 (1+9)：量取 50 mL 硝酸，缓缓加入 450 mL 水中，混匀。

17.3 标准品

氯化汞 (HgCl₂, CAS号：7487-94-7)：纯度>99%。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的汞标准溶液。

17.4 标准溶液配制

- 17.4.1 汞标准储备液 (1 000.0 mg/L)：参见 3.4.1。
- 17.4.2 汞标准中间液 (10.0 mg/L)：参见 3.4.2。
- 17.4.3 汞标准使用液 (50.0 µg/L)：参见 3.4.3。

18 仪器和设备

注：玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，用自来水反复冲洗，最后用水冲洗干净。

- 18.1 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。
- 18.2 天平：感量为 0.1 mg 和 1 mg。
- 18.3 微波消解仪：配消解内罐。
- 18.4 压力消解器：配消解内罐。
- 18.5 恒温干燥箱 (200 °C~300 °C)。
- 18.6 控温电热板 (50 °C~200 °C)。
- 18.7 超声水浴箱。
- 18.8 匀浆机。
- 18.9 高速粉碎机。

19 分析步骤

19.1 试样预处理

同 5.1。

19.2 试样消解

同 5.2。

19.3 测定

19.3.1 仪器参考条件

打开测汞仪，预热 1 h，并将仪器性能调至最佳状态。

19.3.2 标准曲线的制作

分别吸取 50 µg/L 汞标准使用液 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 于 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+9）稀释至刻度，混匀。各自相当于汞浓度为 0.00 µg/L、0.20 µg/L、0.50 µg/L、1.00 µg/L、1.50 µg/L、2.00 µg/L 和 2.50 µg/L。将标准系列溶液分别置于测汞仪的汞蒸气发生器中，连接抽气装置，沿壁迅速加入 3.0 mL 还原剂氯化亚锡（100 g/L），迅速盖紧瓶塞，随后有气泡产生，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，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剩余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。同时做空白试验。求得吸光度值与汞质量关系的一元线性回归方程。

19.3.3 试样溶液的测定

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，以下按照 19.3.2“连接抽气装置……同时做空白试验”进行操作。将所测得吸光度值，代入标准系列溶液的一元线性回归方程中求得试样溶液中汞含量。

20 分析结果的表述

试样中汞含量按公式（3）计算：

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times V_1 \times 1000}{m \times V_2 \times 1000 \times 1000} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

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

m_1 ——测定样液中汞质量，单位为纳克（ng）；

m_2 ——空白液中汞质量，单位为纳克（ng）；

V_1 ——试样消化液定容总体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——测定样液体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克或毫升（g 或 mL）；

1000 ——换算系数。

当汞含量 ≥ 1.00 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字，当汞含量 < 1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

21 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%。

22 其他

当样品称样量为 0.5 g，定容体积为 25 mL 时，方法检出限为 0.002 mg/kg，方法定量限为 0.007 mg/kg。

第二篇 食品中甲基汞的测定

第一法 液相色谱-原子荧光光谱联用方法

23 原理

食品中甲基汞经超声波辅助5 mol/L盐酸溶液提取后，使用C₁₈反相色谱柱分离，色谱流出液进入在线紫外消解系统，在紫外光照射下与强氧化剂过硫酸钾反应，甲基汞转变为无机汞。酸性环境下，无机汞与硼氢化钾在线反应生成汞蒸气，由原子荧光光谱仪测定。由保留时间定性，外标法峰面积定量。

23 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

23.1 试剂

- 23.1.1 甲醇(CH₃OH)：色谱纯。
- 23.1.2 氢氧化钠(NaOH)：分析纯。
- 23.1.3 氢氧化钾(KOH)：分析纯。
- 23.1.4 硼氢化钾(KBH₄)：分析纯。
- 23.1.5 过硫酸钾(K₂S₂O₈)：分析纯。
- 23.1.6 乙酸铵(CH₃COONH₄)：分析纯。
- 23.1.7 盐酸(HCl)。
- 23.1.8 硝酸(HNO₃)。
- 23.1.9 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)：分析纯。
- 23.1.10 氨水(NH₃·H₂O)。
- 23.1.11 L-半胱氨酸(L-HSCH₂CH(NH₂)COOH)：生化试剂。

23.2 试剂配制

- 23.2.1 盐酸溶液(5 mol/L)：量取 208 mL 盐酸，溶于水并稀释至 500 mL。
- 23.2.2 盐酸溶液 10% (V/V)：量取 100 mL 盐酸，溶于水并稀释至 1 000 mL。
- 23.2.3 氢氧化钾溶液(2 g/L)：称取 2.0 g 氢氧化钾，溶于水并稀释至 1 000 mL。
- 23.2.4 氢氧化钠溶液(6 mol/L)：称取 24 g 氢氧化钠，用水溶解，冷却后稀释定容至 100 mL。
- 23.2.5 硼氢化钾溶液(2 g/L)：称取 2.0 g 硼氢化钾，用氢氧化钾溶液(2 g/L)溶解并稀释至 1 000 mL。现用现配。
- 23.2.6 过硫酸钾溶液(2 g/L)：称取 1.0 g 过硫酸钾，用氢氧化钾溶液(2 g/L)溶解并稀释至 500 mL。现用现配。
- 23.2.7 硝酸溶液(5+95)：量取 5 mL 硝酸，缓缓倒入 95 mL 水中，混匀。
- 23.2.8 重铬酸钾的硝酸溶液(0.5 g/L)：称取 0.5 g 重铬酸钾，用硝酸溶液(5+95)溶解并稀释至 1 000 mL，混匀。
- 23.2.9 L-半胱氨酸溶液(10 g/L)：称取 0.1 g L-半胱氨酸，溶于 10 mL 水。现用现配。
- 23.2.10 甲醇溶液(1+1)：量取甲醇 100 mL，加入 100 mL 水中，混匀。
- 23.2.11 流动相(3%甲醇+0.04 mol/L 乙酸铵+1 g/L L-半胱氨酸)：称取 0.5 g L-半胱氨酸，1.6 g 乙酸铵，置于 500 mL 容量瓶中，用水溶解，再加入 15 mL 甲醇，用水稀释定容至 500 mL。经 0.45 μm 有机系滤膜过滤后，于超声水浴中超声脱气 30 min。现用现配。

23.3 标准品

23.3.1 氯化汞 (HgCl_2 , CAS 号: 7487-94-7): 纯度 $\geq 99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的汞标准溶液。

23.3.2 氯化甲基汞 (HgCH_3Cl , CAS 号: 115-09-3): 纯度 $\geq 99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的甲基汞标准溶液。

23.3.3 氯化乙基汞 ($\text{HgCH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, CAS 号: 107-27-7): 纯度 $\geq 99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的乙基汞标准溶液。

23.4 标准溶液配制

23.4.1 氯化汞标准储备液 (200.0 mg/L, 以 Hg 计): 准确称取 0.027 0 g 氯化汞, 用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 溶解, 并稀释定容至 100 mL。于 4℃ 冰箱中避光保存, 可保存 2 年。

23.4.2 甲基汞标准储备液 (200.0 mg/L, 以 Hg 计): 准确称取 0.025 0 g 氯化甲基汞, 加入少量甲醇溶解, 用甲醇溶液 (1+1) 稀释定容至 100 mL。于 4℃ 冰箱避光保存, 可保存 2 年。

23.4.3 乙基汞标准储备液 (200.0 mg/L, 以 Hg 计): 准确称取 0.026 5 g 氯化乙基汞, 加入少量甲醇溶解, 用甲醇溶液 (1+1) 稀释至 100 mL。于 4℃ 冰箱避光保存, 可保存 2 年。

23.4.4 混合标准使用液 (1.0 mg/L, 以 Hg 计): 准确吸取定容氯化汞标准储备液 0.50 mL、甲基汞标准储备液 0.50 mL 和乙基汞标准储备液 0.50 mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 以流动相稀释至刻度, 摇匀。现用现配。

23.4.5 混合标准溶液 (10.0 $\mu\text{g/L}$, 以 Hg 计): 准确吸取混合标准使用液 (1.0 mg/L) 0.25 mL 于 25 mL 容量瓶中, 用流动相稀释至刻度。现用现配。

23.4.6 甲基汞标准使用液 (1.0 mg/L, 以 Hg 计), 准确吸取甲基汞标准储备液 0.50 mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 以流动相稀释至刻度, 摇匀。现用现配。

23.4.7 甲基汞标准系列溶液: 分别准确吸取甲基汞标准使用液 (1.0 mg/L) 0.00 mL、0.01 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.60 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用流动相稀释至刻度。此标准系列溶液的浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ 、60.0 $\mu\text{g/L}$ 。现用现配。

注: 可根据样品中甲基汞的实际含量适当调整标准系列溶液中甲基汞的质量浓度。

24 仪器和设备

注: 玻璃器皿均需以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h, 用自来水反复冲洗, 最后用水冲洗干净。

24.1 液相色谱-原子荧光光谱联用仪 (LC-AFS): 由液相色谱仪、在线紫外消解系统及原子荧光光谱仪组成。

24.2 电子天平: 感量为 0.1 mg 和 1 mg。

24.3 匀浆机。

24.4 高速粉碎机。

24.5 高速离心机。

24.6 超声波清洗器。

25 分析步骤

25.1 试样制备

注: 在采样和制备过程中, 应注避免试样污染。

25.1.1 大米、食用菌、鱼类等干样品取可食部分粉碎均匀, 装入洁净聚乙烯瓶中, 密封保存备用。

25.1.2 食用菌、鱼类等新鲜样品，洗净晾干，取可食部分均浆，装入洁净聚乙烯瓶中，密封，于4℃冰箱冷藏备用。

25.2 试样提取

称取固体样品0.20 g~1.0 g或新鲜样品0.50 g~2.0 g（精确到0.001 g），置于15 mL塑料离心管中，加入10 mL盐酸溶液（5 mol/L）。室温下超声水浴提取60 min，期间振摇数次。4℃下以8 000 r/min转速离心15 min。准确吸取2.0 mL上清液至5 mL容量瓶或刻度试管中，逐滴加入氢氧化钠溶液（6 mol/L），使样液pH至3~7之间。加入0.1 mL的L-半胱氨酸溶液（10 g/L），用水稀释定容至刻度。经0.45 μm有机系滤膜过滤，待测。同时做空白试验。

注：滴加6 mol/L氢氧化钠溶液时应缓慢逐滴加入，避免酸碱中和产生的热量来不及扩散，使温度很快升高，导致汞化合物挥发，造成测定值偏低。

25.3 测定

25.3.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

- 色谱柱：C₁₈分析柱（柱长150 mm，内径4.6 mm，粒径5 μm）或等效色谱柱，C₁₈预柱（柱长10 mm，内径4.6 mm，粒径5 μm）或等效色谱预柱。
- 流动相：3%甲醇+0.04 mol/L乙酸铵+1 g/L L-半胱氨酸。
- 流速：1 mL/min。
- 进样体积：100 μL。

25.3.2 原子荧光检测参考条件

原子荧光检测参考条件如下：

- 负高压：300 V；
- 汞灯电流：30 mA；
- 原子化方式：冷原子；
- 载液：10%盐酸溶液；
- 载液流速：4.0 mL/min；
- 还原剂：2 g/L硼氢化钾溶液；
- 还原剂流速4.0 mL/min；
- 氧化剂：2 g/L过硫酸钾溶液；
- 氧化剂流速1.6 mL/min；
- 载气流速：500 mL/min；
- 辅助气流速：600 mL/min。

25.4 标准曲线的制作

设定仪器最佳条件，待基线稳定后，测定汞形态混合标准溶液（10 μg/L），确定各汞形态的分离度，待分离度达到要求后，将甲基汞标准系列溶液按质量浓度由低到高分别注入液相色谱-原子荧光光谱联用仪中进行测定，以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标，以色谱峰面积为纵坐标，制作标准曲线。汞形态混合标准溶液的色谱图参见附录C图C.1。

25.5 试样溶液的测定

依次将空白溶液和试样溶液注入液相色谱-原子荧光光谱联用仪中，得到色谱图，以保留时间定性。根据标准曲线得到试样溶液中甲基汞的浓度。试样溶液的色谱图参见附录C图C.2~C.4。

26 分析结果的表述

试样中甲基汞含量按公式（4）计算：

$$X = \frac{f \times (c - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

X ——试样中甲基汞的含量（以 Hg 计），单位为毫克每千克（mg/kg）；

f ——稀释因子；

c_0 ——经标准曲线得到的空白溶液中甲基汞的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

c ——经标准曲线得到的测定液中甲基汞的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ——加入提取试剂的体积，单位为毫升（mL）；

1000——换算系数；

m ——试样称样量，单位为克（g）。

当甲基汞含量 ≥ 1.00 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字，当甲基汞含量 < 1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

27 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%。

28 其他

当样品称样量为 1g，定容体积为 10 mL 时，方法检出限为 0.008 mg/kg，方法定量限为 0.03 mg/kg。

第二法 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用方法

29 原理

食品中甲基汞经超声波辅助 5 mol/L 盐酸溶液提取后，使用 C_{18} 反相色谱柱分离，分离后的目标化合物经过雾化由载气送入电感耦合等离子体（ICP）炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，大部分转化为带正电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离测定。以保留时间和质荷比定性，外标法定量。

30 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682-2008 规定的一级水。

30.1 试剂

30.1.1 盐酸（HCl）。

30.1.2 硝酸（HNO₃）。

30.1.3 重铬酸钾（K₂Cr₂O₇）：分析纯。

30.1.4 氨水（NH₃·H₂O）。

30.1.5 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

30.1.6 L-半胱氨酸（L-HSCH₂CH(NH₂)COOH）：生化试剂。

30.1.7 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)：分析纯。

30.2 试剂配制

30.2.1 氨水溶液 (50%, V/V)：准确量取 50 mL 氨水，缓慢倒入 50 mL 水中，混匀。

30.2.2 盐酸溶液 (5 mol/L)：量取 208 mL 盐酸，溶于水并稀释至 500 mL。

30.2.3 硝酸溶液 (5+95)：量取 5 mL 硝酸，缓缓倒入 95 mL 水中，混匀。

30.2.4 重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L)：称取 0.5 g 重铬酸钾，用硝酸溶液 (5+95) 溶解并稀释至 1 000 mL，混匀。

30.2.5 L-半胱氨酸溶液 (10 g/L)：称取 0.1 g L-半胱氨酸，溶于 10 mL 水中。现用现配。

30.2.6 甲醇溶液 (1+1)：量取甲醇 100 mL，加入 100 mL 水中，混匀。

30.2.7 流动相 (3% 甲醇+0.04 mol/L 乙酸铵+1 g/L L-半胱氨酸)：称取 0.5 g L-半胱氨酸，1.6 g 乙酸铵，置于 500 mL 容量瓶中，用水溶解，再加入 15 mL 甲醇，用水稀释定容至 500 mL。经 0.45 μm 有机系滤膜过滤后，于超声水浴中超声脱气 30 min。现用现配。

30.3 标准品

30.3.1 氯化汞 (HgCl_2 , CAS 号：7487-94-7)：纯度 $\geq 99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的汞标准溶液。

30.3.2 氯化甲基汞 (HgCH_3Cl , CAS 号：115-09-3)：纯度 $\geq 99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的甲基汞标准溶液。

30.3.3 氯化乙基汞 ($\text{HgCH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, CAS 号：107-27-7)：纯度 $\geq 99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的乙基汞标准溶液。

30.4 标准溶液配制

30.4.1 氯化汞标准储备液 (200.0 mg/L, 以 Hg 计)：准确称取 0.027 0 g 氯化汞，用重铬酸钾的硝酸溶液 (0.5 g/L) 溶解，并稀释定容至 100 mL，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存，可保存 2 年。

30.4.2 甲基汞标准储备液 (200.0 mg/L, 以 Hg 计)：准确称取 0.025 0 g 氯化甲基汞，加入少量甲醇溶解，用甲醇溶液 (1+1) 稀释定容至 100 mL。于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱避光保存，可保存 2 年。

30.4.3 乙基汞标准储备液 (200.0 mg/L, 以 Hg 计)：准确称取 0.026 5 g 氯化乙基汞，加入少量甲醇溶解，用甲醇溶液 (1+1) 稀释定容至 100 mL。于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱避光保存，可保存 2 年。

30.4.4 混合标准使用液 (1.0 mg/L, 以 Hg 计)：准确吸取氯化汞标准储备液 0.50 mL、甲基汞标准储备液 0.50 mL 和乙基汞标准储备液 0.50 mL，置于 100 mL 容量瓶中，以流动相稀释至刻度，摇匀。现用现配。

30.4.5 混合标准溶液 (10.0 $\mu\text{g/L}$)：准确吸取混合标准使用液 (1.0 mg/L) 0.25 mL 于 25 mL 容量瓶中，以流动相稀释至刻度。现用现配。

30.4.6 甲基汞标准使用液 (1.0 mg/L, 以 Hg 计)：准确吸取甲基汞标准储备液 0.50 mL，置于 100 mL 容量瓶中，以流动相稀释至刻度，摇匀。现用现配。

30.4.7 甲基汞标准系列溶液：分别准确吸取甲基汞标准使用液 (1.0 mg/L) 0.00 mL、0.01 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.60 mL 于 10 mL 容量瓶中，以流动相稀释至刻度。此标准系列溶液的浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ 、60.0 $\mu\text{g/L}$ 。现用现配。

注：可根据样品中甲基汞的实际含量适当调整标准系列溶液中甲基汞的质量浓度。

31 仪器和设备

注：玻璃器皿均需以硝酸溶液 (1+4) 浸泡 24 h，用自来水反复冲洗，最后用水冲洗干净。

31.1 液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪 (LC-ICP-MS)：由液相色谱与电感耦合等离子体质谱仪组成。

31.2 电子天平：感量为 0.1 mg 和 1 mg。

31.3 匀浆机。

31.4 高速粉碎机。

31.5 高速离心机。

31.6 超声波清洗器。

32 分析步骤

32.1 试样制备

同 26.1。

32.2 试样提取

称取固体样品 0.20 g~1.0 g 或新鲜样品 0.50 g~2.0 g (精确到 0.001 g)，置于 15 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 盐酸溶液 (5 mol/L)。室温下超声水浴提取 60 min，期间振摇数次。4 ℃ 下以 8 000 r/min 转速离心 15 min。准确移取 2.0 mL 上清液至 5 mL 容量瓶或刻度试管中，逐滴加入 50% 氨水溶液，使样液 pH 至 3~7 之间。加入 0.1 mL 的 L-半胱氨酸溶液 (10 g/L)，用水稀释定容至刻度。经 0.45 μm 有机系滤膜过滤，待测。同时做空白试验。

注：滴加氨水溶液 (50%，V/V) 时应缓慢逐滴加入，避免酸碱中和产生的热量来不及扩散，使温度很快升高，导致汞化合物挥发，造成测定值偏低。

32.3 测定

32.3.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

- 色谱柱：C₁₈ 分析柱 (柱长 150 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm) 或等效色谱柱，C₁₈ 预柱 (柱长 10 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm) 或等效色谱预柱。
- 流动相：3% 甲醇+0.04 mol/L 乙酸铵+1 g/L L-半胱氨酸。
- 流速：1.0 mL/min
- 进样量：50 μL。

32.3.2 电感耦合等离子体质谱检测参考条件

电感耦合等离子体质谱仪参考条件如下：

- 射频功率：1 200 W~1 550 W；
- 采样深度：8 mm；
- 雾化室温度：2 ℃；
- 载气流量：0.85 L/min；
- 补偿气流量：0.15 L/min；
- 积分时间：0.5 s；
- 检测质量数：202；
- 蠕动泵转速：0.3 rps。

32.4 标准曲线的制作

设定仪器最佳条件，待基线稳定后，测定汞形态混合标准溶液 (10 μg/L)，确定各汞形态的分离度，待分离度达到要求后，将甲基汞标准系列溶液按质量浓度由低到高分别注入液相色谱-电感耦合等

离子体质谱联用仪中进行测定,以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标,以色谱峰面积为纵坐标,制作标准曲线。汞形态混合标准溶液的色谱图参见附录 D 图 D.1。

32.5 试样溶液的测定

依次将空白溶液和试样溶液注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪中,得到色谱图,以保留时间定性。根据标准曲线得到试样溶液中甲基汞的浓度。试样溶液的色谱图参见附录 D 图 D.2~D.4。

33 分析结果的表述

试样中甲基汞的含量按式(5)计算:

$$X = \frac{f \times (c - c_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X ——试样中甲基汞的含量(以 Hg 计),单位为毫克每千克(mg/kg);

f ——稀释因子;

c_0 ——经标准曲线得到的空白溶液中甲基汞的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

c ——经标准曲线得到的测定液中甲基汞的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——加入提取试剂的体积,单位为毫升(mL);

1000——换算系数;

m ——试样称样量,单位为克(g)。

当甲基汞含量 $\geq 1.00 \text{ mg/kg}$ 时,计算结果保留三位有效数字,当甲基汞含量 $< 1.00 \text{ mg/kg}$ 时,计算结果保留两位有效数字。

34 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%。

35 其他

当样品称样量为 1 g,定容体积为 10 mL 时,方法检出限为 0.005 mg/kg,方法定量限为 0.02 mg/kg。

附录 A

微波消解参考条件

粮食、蔬菜、鱼肉类试样微波消解参考条件见表A.1。

表 A.1 粮食、蔬菜、鱼肉类试样微波消解参考条件

步骤	功率（1600 W）/%	温度/℃	升温时间/min	保温时间/min
1	50	80	5	30
2	80	120	7	30
3	100	160	5	30

油脂、糖类试样微波消解参考条件见表 A.2。

表 A.2 油脂、糖类试样微波消解参考条件

步骤	功率（1600 W）/%	温度/℃	升温时间/min	保温时间/min
1	50	50	5	30
2	70	75	5	30
3	80	100	5	30
4	100	140	7	30
5	100	180	5	30

食品安全国家标准公开征求意见稿

附录 B

仪器参考条件

催化热解金汞齐冷原子吸收测汞仪参考条件见表 B.1。

表B.1 催化热解金汞齐冷原子吸收测汞仪参考条件

步骤/条件	仪器参数	指标值	仪器参数	指标值
1	样品灼烧温度	200~300 ℃	样品灼烧时间	30~70 s
2	完全分解温度	650~800 ℃	完全分解时间	60~180 s
3	催化热解温度	650~800 ℃		
4	汞齐分解温度	600~900 ℃	汞齐分解时间	12~60 s
5	载气流速（氧气）	200~350 mL/min		

催化热解金汞齐原子荧光仪器参考条件见表 B.2。

表B.2 催化热解金汞齐原子荧光仪器参考条件

步骤/条件	仪器参数	指标值	仪器参数	指标值
1	样品灼烧温度	200~300 ℃	样品灼烧时间	30~70 s
2	完全分解温度	650~800 ℃	完全分解时间	60~180 s
3	催化热解温度	650~800 ℃		
4	汞齐分解温度	600~900 ℃	汞齐分解时间	10~30 s
5	载气流速（空气）	500~700 mL/min	载气流速（氙气）	500~700 mL/min

催化热解冷原子吸收仪器参考条件见表 B.3。

表B.3 催化热解冷原子吸收仪器参考条件

推荐运行加热模式	载气（空气）（L/min）	第一热处理室温度 （蒸发室）℃	第二热处理室 （补燃室）温度℃	分析单元温度℃
一般样品	0.8~1.2	370~430	600~770	680~730
高脂样品	0.8~1.2	170~230	600~770	680~730

附录 C

色谱图

标准溶液色谱图（HPLC-AFS 法）见图 C.1。

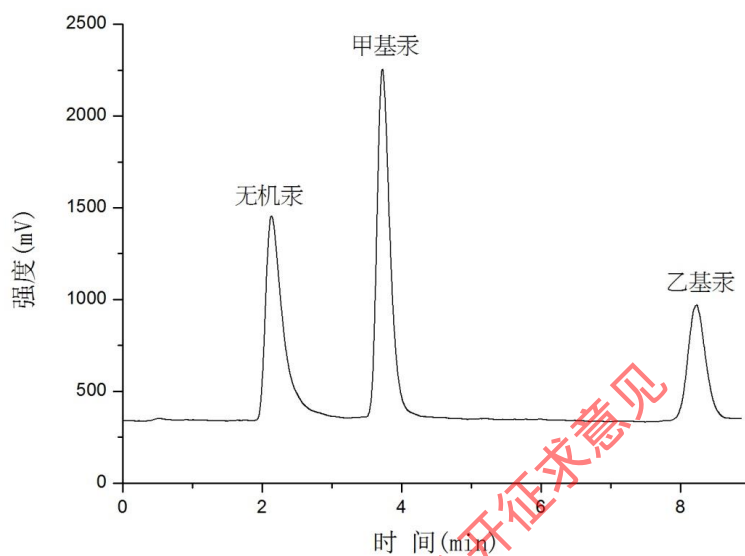
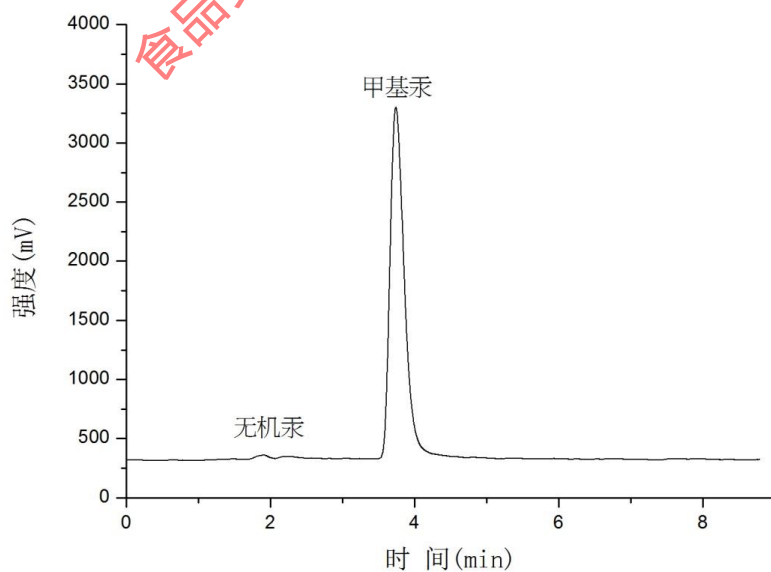


图 C.1 标准溶液色谱图（LC-AFS 法）（10 $\mu\text{g/L}$ ）

参考试样（鱼肉）色谱图（LC-AFS法）见图C.2。



图C.2 参考试样（鱼肉）色谱图（LC-AFS法）

参考试样（大米）色谱图（LC-AFS 法）见图 C.3。

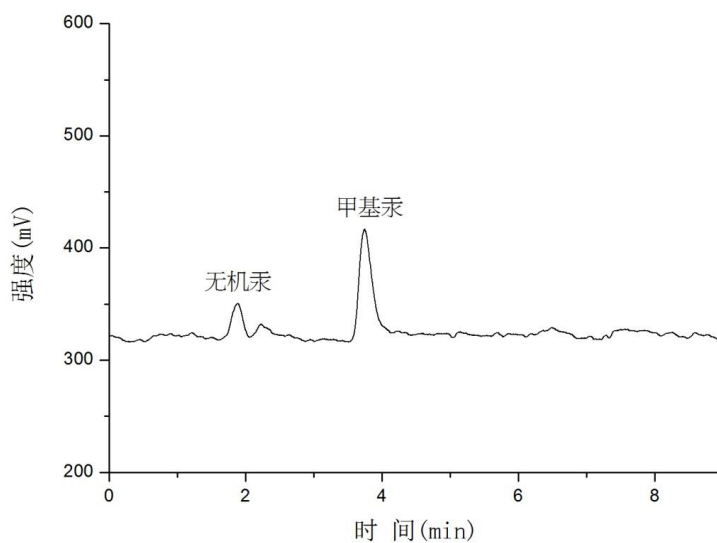
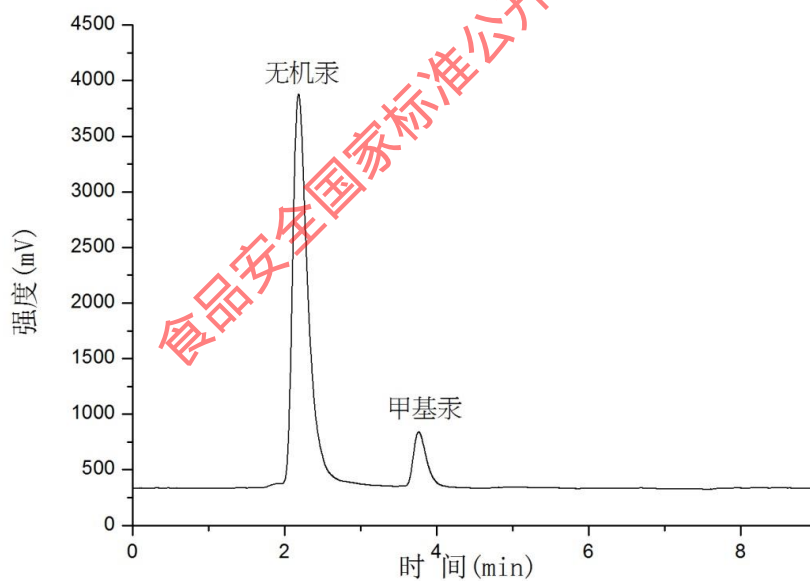


图 C.3 参考试样（大米）色谱图（LC-AFS 法）

参考试样（食用菌）色谱图（LC-AFS 法）见图 C.4。



图C.4 参考试样（食用菌）色谱图（LC-AFS法）

附录 D

色谱图

标准溶液色谱图（LC-ICP-MS 法）见图 D.1。

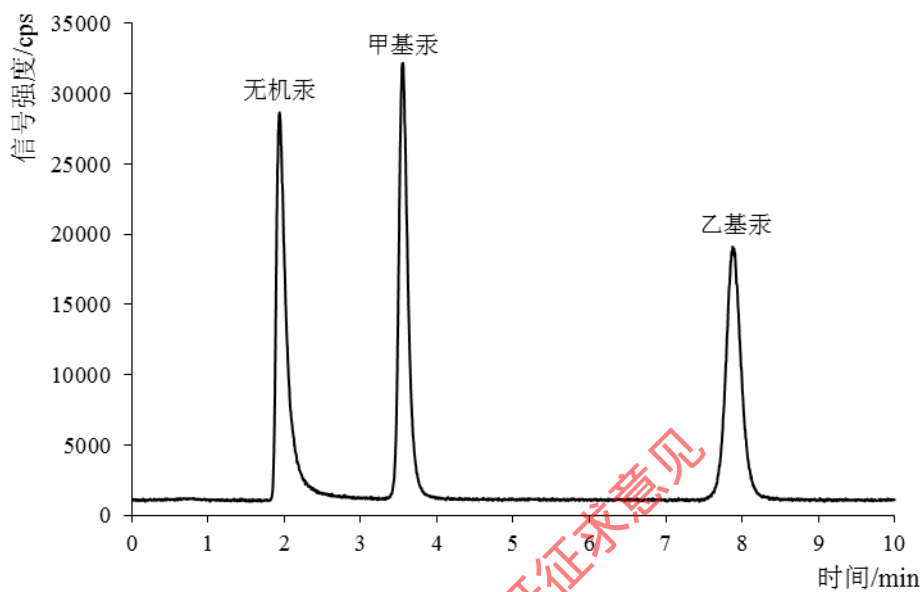


图 D.1 标准溶液色谱图（LC-ICP-MS 法）（10 $\mu\text{g/L}$ ）

参考试样（深海鳕鱼）色谱图（LC-ICP-MS 法）见图 D.2。

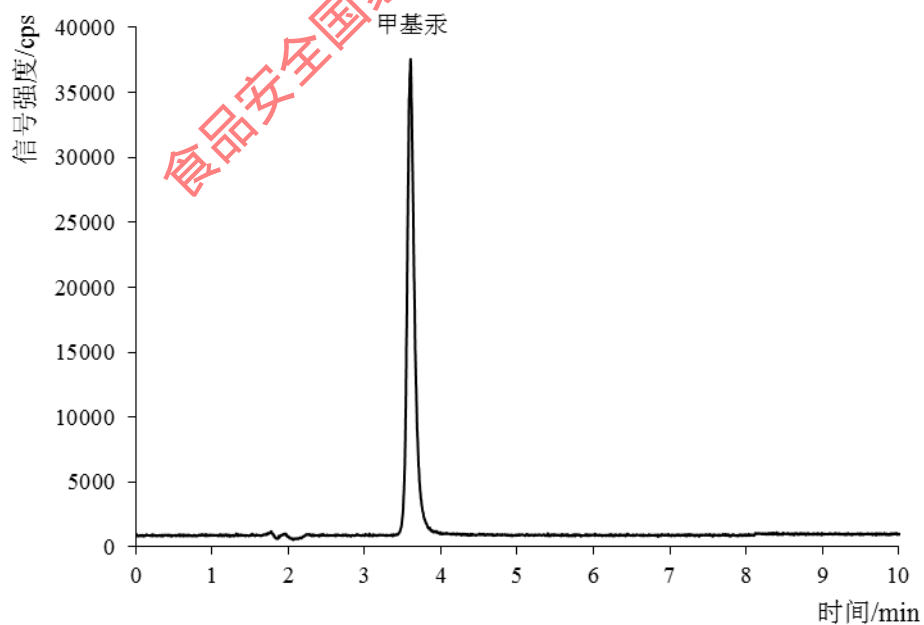


图 D.2 参考试样（深海鳕鱼）色谱图（LC-ICP-MS 法）

参考试样（大米）色谱图（LC-ICP-MS 法）见图 D.3。

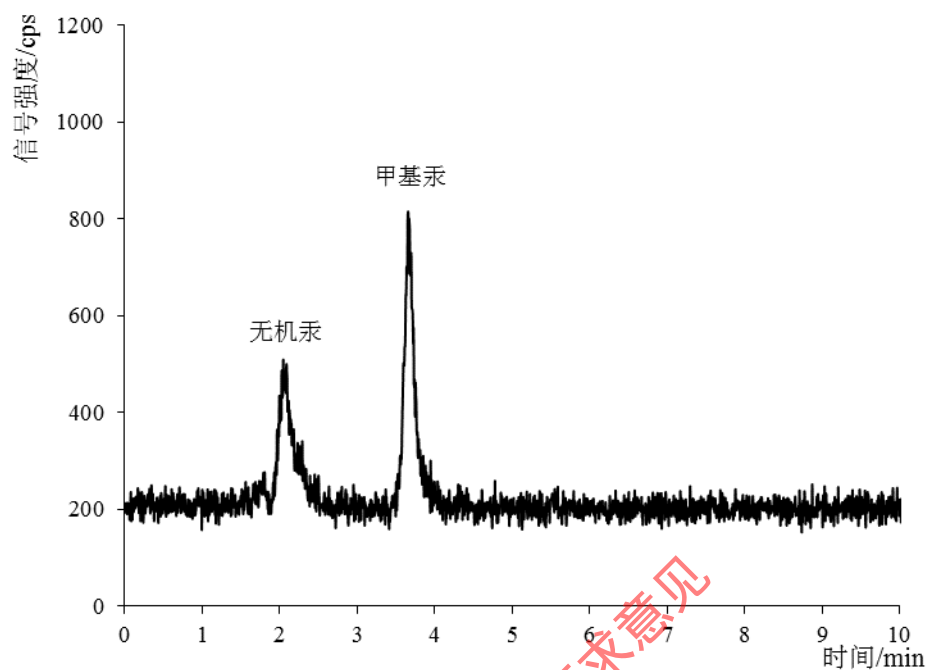


图 D. 3 参考试样（大米）色谱图（LC-ICP-MS 法）

参考试样（食用菌）色谱图（LC-ICP-MS 法）见图 D.4。

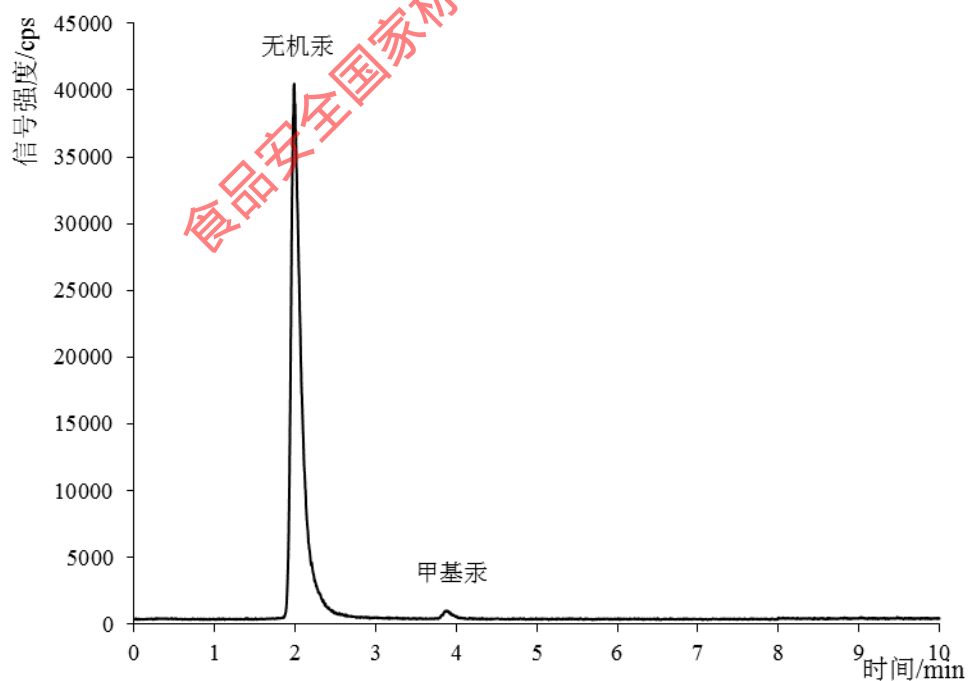


图 D. 4 参考试样（食用菌）色谱图（LC-ICP-MS 法）