

中华人民共和国国家标准

GB/T 13081—2006
代替 GB/T 13081—1991

饲料中汞的测定

Determination of mercury in feeds

2006-12-12 发布

2007-03-01 实施



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

发布

前 言

本标准 of GB/T 13081—1991《饲料中汞的测定》的修订版。

本标准与 GB/T 13081—1991 的主要差异如下：

——增加原子荧光光谱分析法并作为仲裁法；

——修订冷原子吸收光谱法中氯化亚锡溶液的配制：按 JJG 548—2004 进行。

本标准自实施之日起，代替 GB/T 13081—1991。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：国家饲料质量监督检验中心（武汉），江苏宜兴市天石饲料有限公司。

本标准主要起草人：何一帆、邹三元、刘小敏、杨林、杨先奎。

本标准于 1991 年首次发布为国家标准 GB 13081—1991。1997 年调整为非强制性标准，编号改为 GB/T 13081—1991。本次修订是该标准的第一次修订。

饲料中汞的测定

1 范围

本标准规定了配合饲料、浓缩饲料、预混合饲料及饲料添加剂中汞的测定方法。

本标准适用于配合饲料、浓缩饲料、预混合饲料及饲料添加剂中汞的测定。

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 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~60 $\mu\text{g}/\text{L}$;冷原子吸收的检出限:压力消解法为 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其他消解法为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 602—2002 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

GB/T 14699.1 饲料 采样

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备

JJG 548—2004 测汞仪检定规程

3 试样的采样和制备

样品的采样按 GB/T 14699.1 的规定进行,样品的制备按 GB/T 20195 的规定进行。

4 第一法 原子荧光光谱分析法(仲裁法)

4.1 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(氙气)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。

4.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂,水为去离子水或相当纯度的水,应符合 GB/T 6682 二级用水的规定。

4.2.1 硝酸(优级纯)。

4.2.2 30%过氧化氢。

4.2.3 硫酸(优级纯)。

4.2.4 混合酸液 硫酸+硝酸+水(1+1+8):量取 10 mL 硝酸(4.2.1)和 10 mL 硫酸(4.2.3),缓缓倒入 80 mL 水中,冷却后小心混匀。

4.2.5 硝酸溶液:量取 50 mL 硝酸(4.2.1),缓缓倒入 450 mL 水中,混匀。

4.2.6 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。

4.2.7 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。

4.2.8 汞标准储备溶液:按 GB/T 602—2002 中规定进行配制,或者选用国家标准物质——汞标准溶液(GBW 08617),此溶液每毫升相当于 1 000 μg 汞。

GB/T 13081—2006

4.2.9 汞标准工作溶液:吸取汞标准储备液(4.2.8)1 mL于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(4.2.5)稀释至刻度,混匀,此溶液浓度为10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。再分别吸取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(4.2.5)稀释于刻度,混匀,溶液浓度分别为100 ng/mL 和500 ng/mL ,分别用于测定低浓度试样和高浓度试样,制作标准曲线,现用现配。

4.3 仪器、设备

4.3.1 分析天平:感量0.000 1 g。

4.3.2 高压消解罐:100 mL。

4.3.3 微波消解炉。

4.3.4 实验室用样品粉碎机或研钵。

4.3.5 消化装置。

4.3.6 原子荧光光度计。

4.3.7 容量瓶:50 mL。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样消解

4.4.1.1 高压消解法

饲料样品:称取0.5 g~2.00 g试样,精确到0.000 1 g,置于聚四氟乙烯塑料内罐中,加10 mL硝酸(4.2.1),混匀后放置过夜,再加15 mL过氧化氢(4.2.2),盖上内盖放入不锈钢外套中,旋紧密封。然后将消解罐(4.3.2)放入普通干燥箱(烘箱)中加热,升温至120 $^{\circ}\text{C}$ 后保持恒温2 h~3 h,至消解完全,冷至室温,将消解液用硝酸溶液(4.2.5)洗涤消解罐并定容至50 mL容量瓶(4.3.7)中,摇匀。同时做试剂空白试验。待测。

4.4.1.2 微波消解法

称取0.20 g~1.0 g试样,精确到0.000 1 g,置于消解罐(4.3.2)中加入2 mL~10 mL硝酸(4.2.1),2 mL~4 mL过氧化氢(4.2.2),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(4.2.5)洗涤消解罐并定容至50 mL容量瓶(4.3.7)中(低含量试样可定容至25 mL容量瓶)混匀待测。同时做试剂空白试验。

表1 饲料试样微波消解条件

| 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 鱼油、鱼粉试样微波消解条件

| 步 骤 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|-----|-----|-----|-----|------|
| 功率/(%) | 50 | 70 | 80 | 100 | 100 |
| 压力/kPa | 343 | 514 | 686 | 959 | 1234 |
| 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 |

4.4.2 标准系列配制

4.4.2.1 低浓度标准系列:分别吸取 100 ng/mL 汞标准使用液 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.2.5)稀释至刻度,混匀。各自相当于汞浓度 1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、4.0 ng/mL、8.0 ng/mL、10.0 ng/mL。此标准系列适用于一般试样测定。

4.4.2.2 高浓度标准系列:分别吸取 500 ng/mL 汞标准使用液 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.2.5)稀释至刻度,混匀。各自相当于汞浓度 5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、30.0 ng/mL、40.0 ng/mL。此标准系列适用于鱼粉及含汞量偏高的试样测定。

4.4.3 测定步骤

4.4.3.1 仪器参考条件

光电倍增管负高压:260 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;标准或样液加液体积:2 mL。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。

4.4.3.2 测定方式

4.4.3.2.1 浓度测定方式: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(4.2.5)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(4.2.5)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。

4.4.3.2.2 仪器自动计算结果方式: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),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(4.2.5)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。

4.5 测定结果

4.5.1 计算

试样中汞的含量按式(1)进行计算:

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

式中:

- ω ——试样中汞的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- 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,单位为克(g)。

4.5.2 分析结果表示

每个试样平行测定 2 次,以其算术平均值为结果。

分析计算结果表示到 0.001 mg/kg。

4.5.3 重复性

同一分析者对同一试样同时或快速连续地进行两次测定,所得结果之间的差值:

- 在汞含量小于或等于 0.020 mg/kg 时,不得超过平均值的 100%;
- 在汞含量大于 0.020 mg/kg 而小于 0.100 mg/kg 时,不得超过平均值的 50%;
- 在汞含量大于 0.100 mg/kg 时,不得超过平均值的 20%。

GB/T 13081—2006

5 第二法 冷原子吸收光谱法

5.1 原理

在原子吸收光谱中,汞原子对波长为 253.7 nm 的共振线有强烈的吸收作用。试样经硝酸-硫酸消化使汞转为离子状态,在强酸中,氯化亚锡将汞离子还原成元素汞,以干燥清洁空气为载体吹出,进行冷原子吸收,与标准系列比较定量。

5.2 试剂和溶液

除特殊规定外,本标准所用试剂均为分析纯,水为去离子水或相当纯度的水,应符合 GB/T 6682 二级用水的规定。

5.2.1 硝酸(优级纯)。

5.2.2 盐酸(优级纯)。

5.2.3 硫酸(优级纯)。

5.2.4 10%氯化亚锡溶液:按 JJG 548—2004 配制,称取 10 g 氯化亚锡(优级纯),加 20 mL 浓盐酸(5.2.2),微微加热使其溶解透明,加水稀释至 100 mL,现用现配。

5.2.5 混合酸液:量取 10 mL 硫酸(5.2.3),加入 10 mL 硝酸(5.2.1),慢慢倒入 50 mL 水中,冷后加水稀释至 100 mL。

5.2.6 汞标准贮备液:同 4.2.8。

5.2.7 汞标准工作液:吸取 1.0 mL 汞标准贮备液(5.2.6),置于 100 mL 容量瓶中,加混合酸液(5.2.5)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 10 μg 汞。再吸取此液 1.0 mL,置于 100 mL 容量瓶中,加混合酸液(5.2.5)稀释至刻度,此溶液每毫升相当于 0.1 μg 汞,现用现配。

5.3 仪器、设备

5.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

5.3.2 实验室用样品粉碎机或研钵。

5.3.3 消化装置。

5.3.4 测汞仪。

5.3.5 三角烧瓶:250 mL。

5.3.6 容量瓶:100 mL。

5.3.7 还原瓶:50 mL(测汞仪附件)。

5.4 测定步骤

5.4.1 试样处理

称取 1 g~5 g 试样,精确到 0.000 1 g,置于三角烧瓶(5.3.5)中,加玻璃珠数粒,加 25 mL 硝酸(5.2.1),5 mL 硫酸(5.2.3),转动三角烧瓶(5.3.5)并防止局部碳化,装上冷凝管,小火加热,待开始发泡即停止加热,发泡停止后,再加热回流 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。消化液经玻璃棉或滤纸滤于 100 mL 容量瓶(5.3.6)内,用少量水洗三角烧瓶(5.3.5)和滤器,洗液并入容量瓶(5.3.6)内,加水至刻度,混匀。取试样相同量的硝酸(5.2.1)、硫酸(5.2.3),同法做试剂空白试验。

若为石粉,称取约 1 g 试样,精确到 0.001 g,置于三角瓶(5.3.5)中,加玻璃珠数粒,装上冷凝管后,从冷凝管上端加入 15 mL 硝酸(5.2.1),用小火加热 15 min,放冷,用适量水冲洗冷凝管,移入 100 mL 容量瓶(5.3.6)内,加水至刻度,混匀。

5.4.2 标准曲线绘制

吸取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL 汞标准工作液(相当于 0 μg 、0.01 μg 、0.02 μg 、0.03 μg 、0.04 μg 、0.05 μg 的汞),置于还原瓶(5.3.7)内,各加 10 mL 混合酸液(5.2.4),加 2 mL 氯化亚锡溶液(5.2.4)后立即盖紧还原瓶(5.3.7)2 min,记录测汞仪读数指示器最大吸光度。以

吸光度为纵坐标,汞浓度为横坐标,绘制标准曲线。

5.4.3 测定

加 10 mL 试样消化液于还原瓶(5.3.7)内,加 2 mL 氯化亚锡溶液(5.2.4)后立即盖紧还原瓶(5.3.7) 2 min,记录测汞仪读数指示器最大吸光度。

5.5 测定结果

5.5.1 计算

试样中汞的含量按式(2)进行计算:

$$\omega = \frac{(m_1 - m_0) \times 1\,000}{m \times \frac{V_2}{V_1} \times 1\,000} = \frac{V_1(m_1 - m_0)}{mV_2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

ω ——试样中汞的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_1 ——测定用试样消化液中汞的质量,单位为微克(μg);

m_0 ——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)。

5.5.2 分析结果表示

每个试样平行测定 2 次,以其算术平均值为结果。

结果表示到 0.001 mg/kg。

5.5.3 重复性

同 4.5.3。



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
饲料中汞的测定
GB/T 13081—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

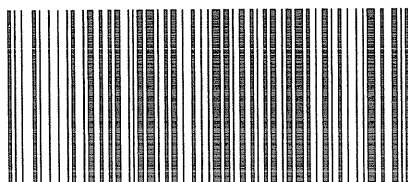
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2007年4月第一版 2007年4月第一次印刷

*

书号: 155066·1-29190 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 13081—2006