

腌制食品

生产技术与标准规范

实施手册



当代中国音像出版社

腌制食品生产技术 及标准规范实施手册

主编 魏尚恩

(第三卷)

当代中国音像出版社

4.2 硝酸 + 高氯酸混合酸 (44 + 1)。

4.3 硫酸溶液 (1 + 9)：量取 100mL 硫酸倒入 900mL 水中混匀。

4.4 硫脲 (150g/L) + 抗坏血酸 (150g/L)：分别称取 15g 硫脲和 15g 抗坏血酸溶于水中，并稀释至 100mL (此溶液需置于棕色瓶中避光保存)。

4.5 硼氢化钠溶液 (7g/L)：称取 7.0g 硼氢化钠，溶于氢氧化钠溶液 (5g/L) 中，并定容至 1000mL。

4.6 锡标准应用液：准确吸取 100 μ g/mL 锡国家标准溶液 (标准号：BW3035) 1.0mL 于 100mL 容量瓶中，用硫酸溶液 (1 + 9) 定容至刻度。此溶液浓度为 1 μ g/mL。

5 仪 器

5.1 双道原子荧光光度计。

5.2 电热板。

6 分析步骤

6.1 试样制备

粮食、豆类除去杂质和尘土，碾碎过 40 目筛，水果、蔬菜、肉、水产类洗净晾干，取可食部分制成匀浆。

6.2 试样消化

6.2.1 称取试样 1.0g ~ 5.0g 于锥形瓶中，加 1.0mL 浓硫酸，10.0mL 硝酸 + 高氯酸混合酸 (4 + 1)，3 粒玻璃珠，放置过夜。次日置电热板上加热消化，如酸液过少，可适当补加硝酸，继续消化至冒白烟，待液体体积近 1mL 时取下冷却。用水将消化试样转入 50mL 容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀备用。同时做空白试验。

6.2.2 分别取定容后的试样 10mL 于 15mL 比色管中，加入 2mL 硫脲 (150g/L) + 抗坏血酸 (150g/L) 混合溶液，摇匀。

6.3 标准系列的配制标准曲线：分别吸取锡标准应用液 0.0、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0mL，于 15mL 比色管中，分别加入硫酸溶液 (1 + 9) 2.0、1.9、1.5、1.0、0.5、0.0mL，用水定容至 10mL，再加入 2mL 硫脲 (150g/L) + 抗坏血酸 (150g/L) 混合溶液。

6.4 测定

6.4.1 仪器参考条件：负高压：380V；灯电流：70mA；原子化温度：850℃；炉高：10mm；屏蔽气流量：1200mL/min；载气流量：500mL/min；测量方式：标准曲线法；读数方式：峰面积；延迟时间：1s；读数时间：15s；加液时间：8s；进样体积：2mL。

6.4.2 测定：根据试验情况任选以下一种方法。

6.4.2.1 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 10min ~ 20min 后开始测量。连续用标准系列零管进样，待读数稳定后，转入标准系列测量，绘制标准曲线。转入试样测定，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。试样测定结果按以下公式计算。

6.4.2.2 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。连续用标准系列零管进样，等读数稳定后，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除的空白值。随后即可依次测定试样。测定完毕后，选择“打印报告”即可将测定结果自动打印。

7 结果计算

试样中锡含量按式（1）进行计算。

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：X——试样中锡含量，单位为毫克每千克或毫克每升（mg/kg 或 mg/L），
 C_1 ——试样消化液测定浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
 C_0 ——试样空白消化液浓度，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）。

计算结果保留两位有效数字。

8 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 苯芴酮比色法

9 原 理

试样经消化后，在弱酸性溶液中四价锡离子与苯芴酮形成微溶性橙红色络合物，在保护性胶体存在下与标准系列比较定量。

10 试 剂

10.1 酒石酸溶液（100g/L）。

10.2 抗坏血酸溶液 (10g/L), 临用时配制。

10.3 动物胶溶液 (5g/L), 临用时配制。

10.4 酚酞指示液 (10g/L): 称取 1g 酚酞, 用乙醇溶解至 100mL。

10.5 氨水 (1+1)。

10.6 硫酸 (1+9): 量取 10mL 硫酸, 倒入 90mL 水内, 混匀。

10.7 苯茚酮溶液 (0.1g/L): 称取 0.010g 苯茚酮 (1, 3, 7 - 三羟基 - 9 - 苯基蒽醌), 加少量甲醇及硫酸 (1+9) 数滴溶解, 以甲醇稀释至 100mL。

10.8 锡标准溶液: 准确称取 0.1000g 金属锡 (99.99%), 置于小烧杯中, 加 10mL 硫酸, 盖以表面皿, 加热至锡完全溶解, 移去表面皿, 继续加热至发生浓白烟, 冷却, 慢慢加 50mL 水, 移入 100mL 容量瓶中, 用硫酸 (1+9) 多次洗涤烧杯, 洗液并入容量瓶中, 并稀释至刻度, 混匀。此溶液每毫升相当于 1.0mg 锡。

10.9 锡标准使用液: 吸取 10.0mL 锡标准溶液, 置于 100mL 容量瓶中, 以硫酸 (1+9) 稀释至刻度, 混匀。如此再次稀释至每毫升相当于 10.0 μ g 锡。

11 仪 器

分光光度计。

12 分析步骤

12.1 试样制备

12.1.1 试样消化

同 GB/T5009.11—2003 中 12.1。

12.1.2 试样预处理及标准曲线制备

吸取 1.00mL ~ 5.00mL 试样消化液和同量的试剂空白溶液, 分别置于 25mL 比色管中。

吸取 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00mL 锡标准使用液 (相当 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 μ g 锡), 分别置于 25mL 比色管中。

12.2 试样测量

于试样消化液、试剂空白液及锡标准液中各加 0.5mL 酒石酸溶液 (100g/L) 及 1 滴酚酞指示液, 混匀, 各加氨水 (1+1) 中和至淡红色, 加 3mL 硫酸 (1+9)、1mL 动物胶溶液 (5g/L) 及 2.5mL 抗坏血酸溶液 (10g/L), 再加水至 25mL, 混匀, 再各加 2mL 苯茚酮溶液 (0.1g/L), 混匀, 1h 后测量, 用 2cm 比色杯以水调节零点, 于波长 490nm 处测吸光度, 标准各点减去零管吸光值后, 绘制标准曲线或计算直线回归方程, 试样吸光值与曲线比较或代入方程求出含量。

13 结果计算

试样中锡的含量按式(2)进行计算。

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{m_3 \times (V_2/V_1) \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：X——试样中锡的含量，单位为毫克每千克或毫克每升（mg/kg 或 mg/l）；

m_1 ——测定用试样消化液中锡的质量，单位为微克（ μg ）；

m_2 ——试剂空白液中锡的质量，单位为微克（ μg ）；

m_3 ——试样质量，单位为克（g）；

V_1 ——试样消化液的总体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——测定用试样消化液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留三位有效数字。

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 10%。

食品中总汞及有机汞的测定

Determination of total mercury and organic – mercury in foods

GB/T 5009.17—2003

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

代替 GB/T5009.17—1996.

部分代替 GB/T5009.45—1996

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

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 + 14 - 8）：量取 10mL 硝酸和 10mL 硫酸，缓缓倒入 80mL 水中，冷却后小心混匀。

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

3.6 氢氧化钾溶液（5g/L）：称取 5.0g 氢氧化钾，溶于水中，稀释至 1000mL 混

匀。

3.7 硼氢化钾溶液 (5g/L): 称取 5.0g 硼氢化钾, 溶于 5.0g/L 的氢氧化钾溶液中, 并稀释至 1000mL, 混匀, 现用现配。

3.8 汞标准储备溶液: 精密称取 0.1354g 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 100mL 容量瓶中, 并稀释至刻度, 混匀, 此溶液每毫升相当于 1mg 汞。

3.9 汞标准使用溶液: 用移液管吸取汞标准储备液 (1mg/mL) 1mL 于 100mL 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 μ g/mL。在分别吸取 10 μ g/mL 汞标准溶液 1mL 和 5mL 于两个 100mL 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 100ng/mL 和 500ng/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 (100mL 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 0.2g~1.00g, 置于聚四氟乙烯塑料内罐中, 加 5mL 硝酸, 混匀后放置过夜, 再加 7mL 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 2h~3h, 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 25mL, 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 1.00g~5.00g, 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 5mL 硝酸……”起依法操作。

5.1.2 微波消解法

称取 0.10g~0.50g 试样于消解罐中加入 1mL~5mL 硝酸, 1mL~2mL 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25mL（低含量试样可定容至10mL），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、2.50mL于25mL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、10.00ng/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500ng/mL汞标准使用液0.25、0.50、1.00、1.50、2.00mL于25mL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、40.00ng/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：240V；汞空心阴极灯电流：30mA；原子化器：温度：300℃，高度8.0mm；氩气流速：载气500mL/min，屏蔽气1000mL/min；测量方式：标准曲线法；读数方式，峰面积，读数延迟时间：1.0s；读数时间：10.0s；硼氢化钾溶液加液时间：8.0s；标液或样液加液体积：2mL。

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 10min ~ 20min 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。

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

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 253.7nm 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 (0.54 + 99.5)：取 0.5mL 硝酸慢慢加入 50mL 水中，然后加水稀释至 100mL。

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

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

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

9.8 无水氯化钙。

9.9 汞标准储备液：准确称取 0.1354g 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 100mL 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 1.0mg 汞。

9.10 汞标准使用液：由 1.0mg/mL 汞标准储备液经硝酸 - 重铬酸钾溶液稀释成 2.0ng/mL, 4.0ng/mL, 6.0ng/mL, 8.0ng/mL, 10.0ng/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1.00g~3.00g试样(干样、含脂肪高的试样<1.00g,鲜样<3.00g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2mL~4mL浸泡过夜。再加过氧化氢(30%)2mL~3mL(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3h~4h,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)10.0mL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1h~2h,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、10.0ng/mL各5.0mL(相当于10.0ng、20.0ng、30.0ng、40.0ng、50.0ng)置于测汞仪的汞蒸气发生器的还原瓶中,分别加入1.0mL还原剂氯化亚锡(100g/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(50g/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5.0mL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1.0mL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。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times (V_1/V_2) \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中: X——试样中汞含量,单位为微克每千克或微克每升(μg/kg或μg/L);

A₁——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 (300g/L): 称取 30g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 加少量水, 并加 2mL 硫酸使溶解后, 加水稀释至 100mL, 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 10mL 硫酸, 再加入 10mL 硝酸, 慢慢倒入 50mL 水中, 冷后加水稀释至 100mL。

14.6 五氧化二钒。

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

14.8 盐酸羟胺溶液 (200g/L)。

14.9 汞标准储备溶液: 准确称取 0.1354g 于干燥器干燥过的二氯化汞, 加混合酸 (1+1+8) 溶解后移入 100mL 容量瓶中, 并稀释至刻度, 混匀, 此溶液每毫升相当于 1.0mg 汞。

14.10 汞标准使用液: 吸取 1.0mL 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 1.0mL 置 100mL 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。

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 10.00g 试样，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒，加 45mL 硝酸、10mL 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 2h。如加热过程中溶液变棕色，再加 5mL 硝酸，继续回流 2h，放冷后从冷凝管上端小心加 20mL 水，继续加热回流 10min，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 100mL 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。

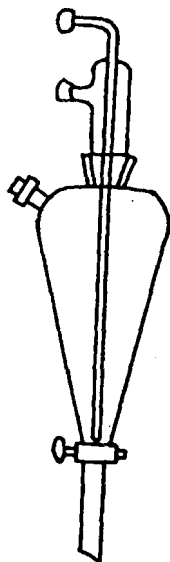


图 1 60mL 汞蒸气发生器

16.1.1.2 植物油及动物油脂：称取 5.00g 试样，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒，加入 7mL 硫酸，小心混匀至溶液颜色变为棕色，然后加 40mL 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 20.00g 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 30mL 硝酸、5mL 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 10.00g 捣碎混匀的试样，置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及 30mL 硝酸、5mL 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 20.00g 牛乳或酸牛乳，或相当于 20.00g 牛乳的乳制品（2.4g 全脂乳粉、8g 甜炼乳，5g 淡炼乳），置于消化装置锥形瓶中，加玻璃珠数粒及 30mL 硝酸，牛乳或酸牛乳加 10mL 硫酸，乳制品加 5mL 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 2.50g 水产品或 10.00g 蔬菜、水果，置于 50mL~100mL 锥形瓶中，加 50mg 五氧化二钒粉末，再加 8mL 硝酸，振摇，放置 4h，加 5mL 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 5min，放冷，加 5mL 高锰酸钾溶液（50g/L），放置 4h（或过夜），滴加盐酸羟胺溶液（200g/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 25mL，水产品为 100mL。

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 10.0mL 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 3mL 氯化亚锡溶液（300g/L），立即通过流速为 1.01/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、0.50mL 汞标准使用液（相当 0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05g 汞），置于试管中，各加 10mL 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 10.0mL 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、5.0mL 汞标准使用液（相当 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5μg 汞），置于 6 个 50mL 容量瓶中，各加 1mL 硫酸（1+1）、1mL 高锰酸钾溶液（50g/L），加 20mL 水，混匀，滴加盐酸羟胺溶液（200g/L）使紫色褪去，加水至

刻度混匀, 分别吸取 10.0mL (相当 0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 μ g 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。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1000}{m \times (V_2/V_1) \times 1000} \dots\dots\dots (3)$$

式中: X——试样中汞的含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

A₁——测定用试样消化液中汞的质量, 单位为微克 (μ g);

A₂——试剂空白液中汞的质量, 单位为微克 (μ g);

m——试样质量, 单位为克 (g);

V₁——试样消化液总体积, 单位为毫升 (mL);

V₂——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 二硫腈比色法

19 原 理

试样经消化后, 汞离子在酸性溶液中可与二硫腈生成橙红色络合物, 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 5mL 硫酸, 缓缓倒入 150mL 水中, 冷后加水至 180mL。

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

20.7 盐酸羟胺溶液 (200g/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 (1g/L)。

20.9 二硫脲-三氯甲烷溶液 (0.5g/1), 保存冰箱中, 必要时用下述方法纯化。

称取 0.5g 研细的二硫脲, 溶于 50mL 三氯甲烷中, 如不全溶, 可用滤纸过滤于 250mL 分液漏斗中, 用氨水 (1+99) 提取三次, 每次 100mL, 将提取液用棉花过滤至 500mL 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 20mL, 合并三氯甲烷层, 用等量水洗涤两次, 弃去洗涤液, 在 50℃ 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、100mL 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 1.0mL 二硫脲溶液, 加三氯甲烷至 10mL, 混匀。用 1cm 比色杯, 以三氯甲烷调节零点, 于波长 510nm 处测吸光度 (A), 用式 (4) 算出配制 100mL 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 4g 经干燥器干燥过的二氯化汞, 加硫酸 (1+35) 使其溶解后, 移入 100mL 容量瓶中, 并稀释至刻度, 此溶液每毫升相当于 1.0mg 汞。

20.12 汞标准使用液: 吸取 1.0mL 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 10.0μg 汞。再吸取此液 5.0mL 于 50mL 容量瓶中, 加硫酸 (1+35) 稀释至刻度, 此溶液每毫升相当于 1.0μg 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 20.00g 试样, 置于消化装置锥形瓶中, 加玻璃珠数粒及 80mL 硝酸、15mL 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 2h。如加热过程中溶液变棕色, 再加 5mL 硝酸, 继续回流 2h, 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 150mL。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 10.00g 试样, 置于消化装置锥形瓶中, 加玻璃珠数粒及 15mL 硫酸, 小心混匀至溶液变棕色, 然后加入 45mL 硝酸, 装上冷凝管后, 以下按 22.1.1 自“小火加热……”起依法操作。