

ICS 65.120
CCS B 46



中华人民共和国国家标准

GB/T 13081—2022

代替 GB/T 13081—2006

饲料中汞的测定

Determination of mercury in feeds

2022-12-30 发布

2023-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 13081—2006《饲料中汞的测定》，与 GB/T 13081—2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 适用范围增加了精料补充料和饲料原料；增加了原子荧光光谱法和冷原子吸收光谱法的定量限（见第 1 章，2006 年版的第 1 章）；
- b) 更改了高压罐消解法和微波消解法处理方法（见 4.5.1.1 和 4.5.1.2，2006 年版的 4.4.1.1 和 4.4.1.2）；
- c) 更改了微波消解参考条件（见 4.5.1.2，2006 年版的 4.4.1.2）；
- d) 更改了原子荧光光谱法仪器参考条件（见 4.5.2，2006 年版的 4.4.3）；
- e) 更改了试验数据处理（见 4.6 和 5.6，2006 年版的 4.5 和 5.5）；
- f) 更改了精密度的表述（见 4.7 和 5.7，2006 年版的 4.5.3 和 5.5.3）；
- g) 增加了直接进样法（见第 6 章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)提出并归口。

本文件起草单位：四川省饲料工作总站。

本文件主要起草人：赵立军、陈飞、李云、赵建中、张静、岳琴、王宇萍、冯波、高庆军、李丽、林顺全、程传民、陈红、廖峰。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1991 年首次发布为 GB 13081—1991，1997 年调整为推荐性国家标准，编号改为 GB/T 13081—1991，2006 年第一次修订；
- 本次为第二次修订。

饲料中汞的测定

1 范围

本文件描述了饲料中总汞测定的原子荧光光谱法、冷原子吸收光谱法和直接进样法。

本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料、饲料原料和饲料添加剂中总汞的测定。

原子荧光光谱法：当样品称样量为 0.5 g、定容体积为 50 mL 时，方法检出限为 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。冷原子吸收光谱法：当样品称样量为 2 g、定容体积为 100 mL 时，方法检出限为 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。直接进样法：当样品称样量为 0.1 g 时，方法检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原子荧光光谱法(仲裁法)

4.1 原理

试样经酸加热消解后，在酸性介质中，汞被硼氢化钾(KBH_4)还原成原子态汞，由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，再去活化回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与汞含量成正比，外标法定量。

4.2 试剂或材料

警示——汞毒性很强，操作时注意通风，避免接触皮肤和衣物。各种强酸小心操作，取用均应在通风橱中进行。

除非另有规定，仅使用优级纯试剂。

4.2.1 水：GB/T 6682，二级。

4.2.2 硝酸。

4.2.3 过氧化氢：质量分数不低于 30%。

4.2.4 硝酸溶液 I：量取 100 mL 硝酸，缓缓加入 400 mL 水中，混匀。

4.2.5 硝酸溶液 II：量取 50 mL 硝酸，缓缓加入 450 mL 水中，混匀。

4.2.6 硝酸溶液Ⅲ:量取 50 mL 硝酸,缓缓加入 950 mL 水中,混匀。

4.2.7 氢氧化钾溶液(5 g/L):称取 5 g 氢氧化钾,用水溶解并稀释至 1 000 mL,混匀。

4.2.8 硼氢化钾溶液(5 g/L):称取 5 g 硼氢化钾,用氢氧化钾溶液(4.2.7)溶解并稀释至 1 000 mL,混匀。临用现配。

4.2.9 汞标准储备溶液(1 mg/mL):有证标准物质。

4.2.10 汞标准中间溶液(10 μg/mL):准确移取 1 mL 汞标准储备溶液(4.2.9)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液Ⅱ(4.2.5)稀释至刻度,混匀。转移至硼硅玻璃瓶中于 2 ℃~8 ℃保存,有效期 1 个月。

4.2.11 汞标准工作溶液(25 ng/mL):准确移取 0.25 mL 汞标准中间溶液(4.2.10)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液Ⅱ(4.2.5)稀释至刻度,混匀,临用现配。

4.2.12 标准系列溶液:准确移取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 汞标准工作溶液(4.2.11)分别置于 50 mL 容量瓶中,用硝酸溶液Ⅱ(4.2.5)稀释至刻度,混匀,制成质量浓度分别为 0 ng/mL、0.05 ng/mL、0.10 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL、2.00 ng/mL 的标准系列溶液,临用现配。

4.2.13 高纯氩:纯度不低于 99.999%。

4.3 仪器设备

4.3.1 原子荧光光谱仪:配汞空心阴极灯。

4.3.2 分析天平:感量 0.000 1 g。

4.3.3 高压消解罐:配 100 mL 聚四氟乙烯消化管。

4.3.4 微波消解仪:配 50 mL 聚四氟乙烯消化管。

4.3.5 恒温干燥箱:控温精度±2 ℃。

4.3.6 超声波清洗器。

注:玻璃器皿和聚四氟乙烯消化管均需用硝酸溶液Ⅰ(4.2.4)浸泡 24 h,再用水反复冲洗干净。

4.4 样品

按 GB/T 20195 制备样品,固态样品至少 200 g,粉碎,使其全部通过 0.425 mm 孔径的分析筛,充分混匀,密闭保存,备用。

4.5 试验步骤

4.5.1 试样溶液制备

4.5.1.1 高压罐消解法

平行做两份试验。称取试样 0.5 g~1 g,精确至 0.000 1 g,置于聚四氟乙烯消化管中,加 5 mL 硝酸(4.2.2),再加 8 mL 过氧化氢(4.2.3),盖上内盖放入不锈钢外套中,静置过夜。旋紧密封,将消解罐(4.3.3)置于恒温干燥箱中加热,升温至 140 ℃后保持恒温 4 h,至消解完全,冷却至室温,缓慢打开罐盖,少量水冲洗内盖并入消化管,再将消化管超声 2 min~5 min,将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,用少量水多次洗涤消化管,洗液并入容量瓶,定容,混匀。同时做空白试验。

4.5.1.2 微波消解法

平行做两份试验。称取试样 0.2 g~0.5 g,精确至 0.000 1 g,置于消化管中加入 6 mL 硝酸(4.2.2),再加 2 mL 过氧化氢(4.2.3),盖上内盖,静置过夜。旋紧密封,按微波消解仪的标准操作步骤进行消解。冷却后取出,缓慢打开管盖,少量水冲洗内盖并入消化管,再将消化管超声 2 min~5 min,将消解液转移至 25 mL 容量瓶中,用少量水多次洗涤消化管,洗液并入容量瓶,定容,混匀。同时做空白试验。微

波消解参考条件见表 1。

表 1 微波消解参考条件

步骤	温度/℃	升温时间/min	恒温时间/min
1	80	5	5
2	120	5	10
3	160	5	10
4	180	5	10

注：鱼粉、鱼油等含脂肪量高的样品消解条件参考步骤 1~4，其余样品消解条件参考步骤 1~3。

4.5.2 仪器参考条件

原子荧光光谱仪参考条件见表 2。

表 2 原子荧光光谱仪参考条件

仪器工作条件	参考值
光电倍增管高压	240 V
汞空心阴极灯电流	30 mA
原子化器高度	8.0 mm
载气流速	500 mL/min
屏蔽气流速	1 000 mL/min

4.5.3 测定

将原子荧光光谱仪调节至最佳工作状态，稳定 10 min~20 min 后开始测量。以硝酸溶液Ⅲ(4.2.6)为载液，硼氢化钾溶液(4.2.8)为还原剂，用硝酸溶液Ⅱ(4.2.5)连续进样，待读数稳定之后，测定标准系列溶液。再用硝酸溶液Ⅱ(4.2.5)进样，待读数回到初始值时，再分别测定试样空白和试样溶液，每测不同的试样前都应清洗进样器。以标准系列溶液的浓度为横坐标、荧光强度值为纵坐标，绘制标准曲线，相关系数 $r \geq 0.999$ 。

4.6 试验数据处理

试样中汞的含量 w 以质量分数计，单位为毫克每千克(mg/kg)，按式(1)计算。

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times n \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- ρ —— 试样消化液中汞的含量，单位为纳克每毫升(ng/mL)；
- ρ_0 —— 空白试验中汞的含量，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)；
- n —— 稀释倍数；
- 1 000 —— 换算系数；
- m —— 试样质量，单位为克(g)。

测定结果以平行测定的算术平均值表示,保留两位有效数字。

4.7 精密度

在重复性条件下,获得的两次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值与该算术平均值的比值即相对偏差 r 应符合表 3 要求。

表 3 精密度要求

测定结果/(mg/kg)	相对偏差(r)/%
≤ 0.020	≤ 100
0.020~0.100	≤ 50
≥ 0.100	≤ 20

5 冷原子吸收光谱法

5.1 原理

试样经硝酸-硫酸消化,汞转化为离子状态,在强酸条件下,氯化亚锡将汞离子还原成单质汞,经干燥清洁空气吹出,在波长 253.7 nm 处测定吸光度,外标法定量。

5.2 试剂或材料

警示——汞毒性很强,操作时注意通风,避免接触皮肤和衣物。各种强酸小心操作,取用均应在通风橱中进行。

除非另有规定,仅使用优级纯试剂。

5.2.1 水:GB/T 6682,二级。

5.2.2 硝酸。

5.2.3 硫酸。

5.2.4 硝酸溶液:量取 50 mL 硝酸,缓缓加入 450 mL 水中,混匀。

5.2.5 10%氯化亚锡溶液:称取 10 g 氯化亚锡,加 20 mL 盐酸,微热使其溶解至透明,加水稀释至 100 mL,临用现配。

5.2.6 混合酸溶液:取 50 mL 水,加入 10 mL 硝酸(5.2.2),混匀,再缓慢加入 10 mL 硫酸(5.2.3),冷却,加水稀释至 100 mL。

5.2.7 汞标准储备溶液(1 mg/mL):有证标准物质。

5.2.8 汞标准中间溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):准确移取 1 mL 汞标准储备溶液(5.2.7)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5.2.4)稀释至刻度,混匀。转移至硼硅玻璃瓶中于 2 $^{\circ}\text{C}$ ~8 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期 1 个月。

5.2.9 汞标准工作溶液(0.1 $\mu\text{g/mL}$):准确移取 1 mL 汞标准中间溶液(5.2.8),置于 100 mL 容量瓶中,加混合酸溶液(5.2.6)稀释至刻度,混匀。临用现配。

5.3 仪器设备

5.3.1 冷原子测汞仪:配 50 mL 还原瓶。

5.3.2 分析天平:感量 0.000 1 g。

5.3.3 消化装置。

注:玻璃器皿均需用硝酸溶液 I (4.2.4)浸泡 24 h,再用水反复冲洗干净。

5.4 样品

按 GB/T 20195 制备样品, 固态样品至少 200 g, 粉碎, 使其全部通过 0.425 mm 孔径的分析筛, 充分混匀, 密闭保存, 备用。

5.5 试验步骤

5.5.1 试样溶液制备

平行做两份试验。称取试样 1 g~5 g, 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 三角烧瓶中, 加玻璃珠数粒, 加 25 mL 硝酸(5.2.2)、5 mL 硫酸(5.2.3), 转动三角烧瓶防止局部碳化, 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。冷却后从冷凝管上端小心加 20 mL 水, 继续加热回流 10 min, 冷却至室温, 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, 少量水洗涤三角烧瓶和滤器, 洗液并入容量瓶, 用水定容, 混匀, 备用。同时做试剂空白试验。

若试样为石粉, 称取试样 1 g, 精确至 0.000 1 g, 置于三角烧瓶中, 加玻璃珠数粒, 装上冷凝管, 从冷凝管上端加 15 mL 硝酸(5.2.2), 小火加热 15 min, 冷却至室温。适量水冲洗冷凝管, 将消化液转入 100 mL 容量瓶, 用水定容, 混匀, 备用。同时做试剂空白试验。

5.5.2 标准曲线绘制

准确移取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL 汞标准工作溶液(5.2.9), 相当于 0 μg、0.01 μg、0.02 μg、0.03 μg、0.04 μg、0.05 μg 的汞, 置于还原瓶内, 各加 10 mL 混合酸溶液(5.2.6), 再加 2 mL 氯化亚锡溶液(5.2.5), 立即盖紧还原瓶反应 2 min, 记录冷原子测汞仪最大吸光度。以吸光度为纵坐标、汞浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

5.5.3 测定

移取 10 mL 试样溶液于还原瓶内, 再加 2 mL 氯化亚锡溶液(5.2.5), 立即盖紧还原瓶反应 2 min, 记录冷原子测汞仪最大吸光度。

5.6 试验数据处理

试样中汞的含量 w 以质量分数计, 单位为毫克每千克(mg/kg), 按式(2)计算。

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times n \times V_1 \times 1\,000}{m \times V_2 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

ρ —— 试样溶液中汞的质量, 单位为微克(μg);

ρ_0 —— 空白试验中汞的质量, 单位为微克(μg);

n —— 稀释倍数;

V_1 —— 试样溶液总体积, 单位为毫升(mL);

1 000 —— 换算系数;

m —— 试样质量, 单位为克(g);

V_2 —— 测定用试样溶液体积, 单位为毫升(mL)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示, 保留两位有效数字。

5.7 精密度

同 4.7。

6 直接进样法

6.1 原理

试样经高温干燥及催化热解后,汞被还原成单质汞,用金汞齐富集或直接通过载气带入检测器,在波长 253.7 nm 处测量汞的原子吸收信号,或由汞灯激发检测汞的原子荧光信号,外标法定量。

6.2 试剂或材料

警示——汞毒性很强,操作时注意通风,避免接触皮肤和衣物。各种强酸小心操作,取用均应在通风橱中进行。

除非另有规定,仅使用优级纯试剂。

6.2.1 水:GB/T 6682,二级。

6.2.2 硝酸。

6.2.3 5%硝酸溶液:准确量取 5 mL 硝酸(6.2.2),加水定容至 100 mL,混匀。

6.2.4 汞标准储备溶液(1 mg/mL):有证标准物质。

6.2.5 汞标准中间溶液 I (100 $\mu\text{g/mL}$):准确移取 1 mL 汞标准储备溶液(6.2.4)于 10 mL 容量瓶中,用 5%硝酸溶液(6.2.3)稀释至刻度,混匀。转移至硼硅玻璃瓶中于 2 $^{\circ}\text{C}$ ~8 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期 6 个月。

6.2.6 汞标准中间溶液 II (10 $\mu\text{g/mL}$):准确移取 1 mL 汞标准储备溶液(6.2.4)于 100 mL 容量瓶中,用 5%硝酸溶液(6.2.3)稀释至刻度,混匀。转移至硼硅玻璃瓶中于 2 $^{\circ}\text{C}$ ~8 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期 1 个月。

6.2.7 低浓度标准系列溶液:准确移取汞标准中间溶液 II (6.2.6),用 5%硝酸溶液(6.2.3)逐级稀释成质量浓度为 0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL 的低浓度标准系列溶液。

6.2.8 高浓度标准系列溶液:准确移取汞标准中间溶液 I (6.2.5),用 5%硝酸溶液(6.2.3)逐级稀释成质量浓度为 300 ng/mL、600 ng/mL、800 ng/mL、1 000 ng/mL、3 000 ng/mL、5 000 ng/mL 的高浓度标准系列溶液。

6.3 仪器设备

6.3.1 直接进样测汞仪。

6.3.2 分析天平:感量 0.000 1 g。

6.3.3 马弗炉:控温精度 ± 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

6.3.4 样品舟:镍或石英材质,用前于 550 $^{\circ}\text{C}$ ± 20 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧 1 h,取出置于干燥器中,冷却,备用。

6.3.5 气体:氧气(纯度不低于 99.9%)或空气;氩氢混合气(体积比 9:1,纯度不低于 99.9%)。

注:玻璃器皿均需用硝酸溶液 I (4.2.4)浸泡 24 h,再用水反复冲洗干净。

6.4 样品

按 GB/T 20195 制备样品,固态样品至少 200 g,粉碎,使其全部通过 0.425 mm 孔径的分析筛,充分混匀,密闭保存,备用。

6.5 试验步骤

6.5.1 标准曲线绘制

分别准确移取 0.1 mL 低浓度标准系列溶液(6.2.7)和高浓度标准系列溶液(6.2.8)置于样品舟中,低浓度标准系列汞质量为 0 ng、0.5 ng、1.0 ng、2.0 ng、5.0 ng、10.0 ng、20.0 ng,高浓度标准系列汞质量

为 30.0 ng、60.0 ng、80.0 ng、100 ng、300 ng、500 ng,在仪器最佳状态下,按照汞质量由低到高的顺序,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,分别绘制低浓度和高浓度汞标准曲线。

6.5.2 测定

称取试样 0.05 g~0.2 g(精确至 0.000 1 g)于样品舟中,上机测定,根据标准曲线求得试样中汞的含量。同时做空白试验。

6.5.3 仪器参考条件

直接进样测汞仪参考条件见表 4 和表 5。

表 4 催化热解金汞齐冷原子吸收测汞仪参考条件

仪器参数	参考值
样品干燥温度	200 ℃~300 ℃
样品干燥时间	30 s~70 s
完全分解温度	650 ℃~800 ℃
完全分解时间	60 s~180 s
催化热解温度	650 ℃~800 ℃
汞齐分解温度	650 ℃
汞齐分解时间	12 s~60 s
载气(空气或氧气)流速	200 mL/min~350 mL/min

表 5 催化热解金汞齐原子荧光测汞仪参考条件

仪器参数	参考值
样品干燥温度	120 ℃~300 ℃
样品干燥时间	30 s~100 s
完全分解温度	400 ℃~600 ℃
完全分解时间	60 s~180 s
催化热解温度	600 ℃~800 ℃
汞齐分解温度	600 ℃~900 ℃
汞齐分解时间	10 s~30 s
助燃气(空气或氧气)流速	200 mL/min~500 mL/min
载气(氩氢气)流速	500 mL/min~1 000 mL/min
原子荧光灯电流	200 mA~400 mA
原子荧光负高压	230 V~300 V

6.6 试验数据处理

试样中汞的含量 w 以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(3)计算。

$$w = \frac{m_1}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_1 ——试样中汞的质量，单位为纳克(ng)；

m ——试样质量，单位为克(g)；

1 000 ——换算系数。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

6.7 精密度

同 4.7。
