SN

# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4851—2017

# 出口水产品中甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

**Determination of methyl mercury and ethyl mercury in aquatic products for export—HPLC-ICP/MS method**

2017-07-21 发布　　2018-03-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

刮涂层 查真伪

# 前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：庞艳华、金雁、董振霖、肖珊珊、王玉萍、高鹭、孙瑶、王楠。

# 出口水产品中甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

## 1 范围

本标准规定了水产品中甲基汞和乙基汞的液相色谱-电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于出口鱼类、贝类、甲壳类等水产品中甲基汞和乙基汞的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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

## 3 方法提要

样品中的甲基汞和乙基汞经过提取液萃取、离心过滤后，用液相色谱仪对汞的各种形态进行分离，并直接导入电感耦合等离子体质谱仪测定，外标法定量。

## 4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 盐酸($\rho$=1.19 g/mL)，优级纯。

4.2 浓氨水。

4.3 甲醇，色谱纯。

4.4 L-半胱氨酸盐酸盐，生化试剂。

4.5 乙酸铵。

4.6 氨水溶液(体积分数 50%)：准确量取 50 mL 氨水(4.2)，缓慢倒入 50 mL 中，混匀。

4.7 L-半胱氨酸溶液(10 g/L)：准确称取 1.0 gL-半胱氨酸盐酸盐(4.4)，用水溶解稀释定容至 100 mL。

4.8 提取溶液(5 mol/L 盐酸，0.1%半胱氨酸盐酸盐)：称取 0.1 gL-半胱氨酸盐酸盐(4.4)，用水溶解，缓慢加入 41.66 mL 盐酸(4.1)，用水稀释定容至 100 mL。

4.9 流动相(10 mmol/L 乙酸铵，0.1%L-半胱氨酸盐酸盐，5%甲醇，pH=7.0)：称取 0.771 g 乙酸铵(4.5)和 1.0 g L-半胱氨酸盐酸盐(4.4)，用 900 mL 水溶解，加入 50 mL 甲醇(4.3)，用氨水溶液(4.6)调节 pH 至 7.0，加水稀释定容至 1 000 mL。

4.10 氯化甲基汞标准品：$CH_3ClHg$，CAS 号 115-09-3，纯度大于 98%。

4.11 氯化乙基汞标准品：$C_2H_5ClHg$，CAS 号 107-27-7，纯度大于 98%。

4.12 甲基汞标准储备液(100 μg/mL，以 Hg 计)：准确称取 0.012 5 g 氯化甲基汞(4.10)，加少量甲醇(4.3)溶解，稀释定容至 100 mL，于 0 ℃～4 ℃冰箱中可保存六个月。或使用有证标准溶液。

4.13 乙基汞标准储备液(100 μg/mL，以 Hg 计)：准确称取 0.013 5 g 氯化乙基汞(4.11)，加少量甲醇(4.3)溶解，稀释定容至 100 mL，于 0 ℃～4 ℃冰箱中可保存六个月。或使用有证标准溶液。

4.14 混合标准使用液(500 ng/mL,以 Hg 计):准确移取甲基汞标准储备液(4.12)和乙基汞标准储备液(4.13)各 0.50 mL,用水稀释定容至 100 mL。使用时现配。
4.15 针头过滤器:0.45 μm,尼龙滤膜。

## 5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪。
5.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。
5.3 电子天平:感量分别为 0.001 g 和 0.000 1 g。
5.4 超声波清洗器。
5.5 离心机。
5.6 水浴振荡器。
5.7 高速冷冻离心机。
5.8 组织捣碎机。

## 6 样品制备与保存

取可食部分,用捣碎机打成匀浆,均分成两份作为试样,分别装入洁净的容器内,密封并标明标记。试样应于−18 ℃以下保存。

## 7 分析步骤

### 7.1 提取

称取样品 1.0 g～2.0 g(精确到 0.001 g),置于 15 mL 离心管中,加入 10 mL 提取溶液(4.8),涡旋混匀,在室温下超声萃取 1 h～2 h,期间振摇数次。于 4 ℃下以 8 000 r/min 转速离心 15 min,准确移取 2 mL 上清液至 15 mL 离心管中,缓慢逐滴加入约 1.5 mL 的 50%氨水溶液(4.6),调节 pH 至 6～7,用水定容至 5 mL,再于 4 ℃下以 8 000 r/min 转速离心 10 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜,备用,供液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪进行分析。

### 7.2 测定

#### 7.2.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下:
a) 色谱柱:$C_{18}$柱,长 150 mm,内径 4.6 mm,粒度 5 μm,或相当者;
b) 流动相:10 mmol/L 乙酸铵+0.1%L-半胱氨酸盐酸盐+5%甲醇(4.9);
c) 柱温:30 ℃;
d) 流速:1.0 mL/min;
e) 进样量:50 μL。

#### 7.2.2 电感耦合等离子体质谱仪条件

仪器参考工作条件及参数:参见附录 A.1。

#### 7.2.3 工作曲线

分别移取混合标准使用液 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL 于一组 50 mL

容量瓶中，各加入 2.0 mL L-半胱氨酸盐酸盐溶液(4.7)，用水定容至刻度，得到甲基汞和乙基汞的浓度(以 Hg 计)分别 0.0 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L 的混合标准工作液。以标准工作液中目标化合物的浓度为横坐标，以色谱峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。

### 7.3 定量测定

依次对混合标准溶液系列、空白溶液和试样溶液进行测定，以其标准溶液峰的保留时间定性，用标准工作曲线对试样进行定量。甲基汞、乙基汞标准样品色谱图参见图 B.1。

### 7.4 平行试验

按上述步骤，对同一试样进行平行试验测定。

### 7.5 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

## 8 结果计算和表述

试样中甲基汞(或乙基汞)的含量(mg/kg)的计算见式(1)：

$$X_i = \frac{(c_{i1} - c_{i0}) \times V}{m \times 1\,000} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

$X_i$ ——试样中甲基汞(或乙基汞)的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

$c_{i1}$ ——试样溶液中甲基汞(或乙基汞)的浓度，单位为微克每升(μg/L)；

$c_{i0}$ ——空白溶液中甲基汞(或乙基汞)的浓度，单位为微克每升(μg/L)；

$V$ ——样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；

$m$ ——最终样品溶液所代表试样的质量，单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

## 9 测定低限、回收率和精密度

### 9.1 测定低限

本方法对甲基汞和乙基汞的测定低限分别为 0.02 mg/kg、0.05 mg/kg。

### 9.2 回收率

在三种不同基质样品中各添加三个水平的甲基汞、乙基汞，回收率结果见表 1。

**表 1 方法回收率数据表**

| 样品名称 | 甲基汞 | | 乙基汞 | |
|---|---|---|---|---|
| | 添加水平<br>mg/kg | 回收率范围<br>% | 添加水平<br>mg/kg | 回收率范围<br>% |
| 鱼类 | 0.02 | 79.4～94.6 | 0.05 | 71.7～90.5 |
| | 0.25 | 87.5～98.6 | 0.25 | 82.3～91.5 |
| | 0.50 | 90.5～100.2 | 0.50 | 82.9～94.2 |

表 1（续）

| 样品名称 | 甲基汞 | | 乙基汞 | |
|---|---|---|---|---|
| | 添加水平 mg/kg | 回收率范围 % | 添加水平 mg/kg | 回收率范围 % |
| 贝类 | 0.02 | 78.9～93.5 | 0.05 | 76.2～90.3 |
| | 0.25 | 86.4～92.8 | 0.25 | 81.8～96.8 |
| | 0.50 | 88.5～104.5 | 0.50 | 82.2～97.7 |
| 甲壳类 | 0.02 | 75.3～97.3 | 0.05 | 72.4～90.8 |
| | 0.25 | 82.4～102.1 | 0.25 | 82.1～98.9 |
| | 0.50 | 88.6～102.4 | 0.50 | 83.6～98.4 |

### 9.3 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%。

# 附 录 A
（资料性附录）
## 电感耦合等离子体质谱工作条件

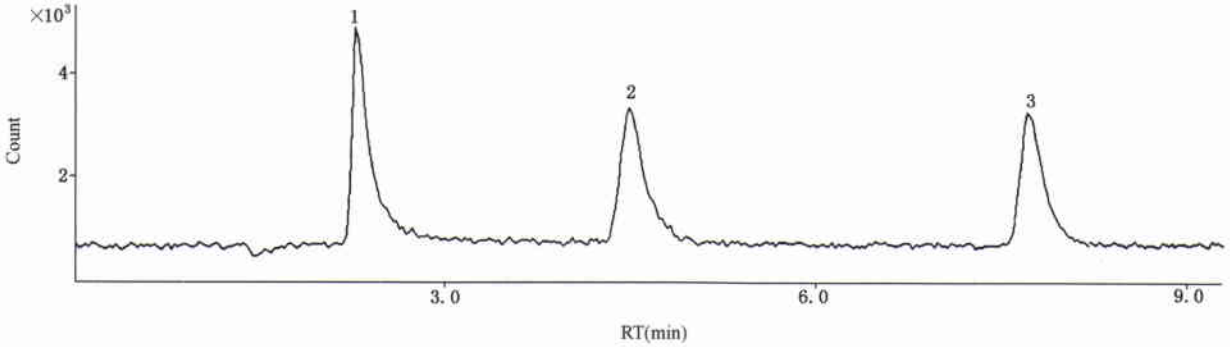
电感耦合等离子体质谱工作条件见表 A.1。

表 A.1 ICP-MS 参考工作条件及参数

| 项 目 | 参 数 |
|---|---|
| 射频功率 | 1 500 W |
| 反射功率 | 2 W |
| 采样深度 | 7.0 mm |
| 雾化室温度 | 2 ℃ |
| 载气流量 | 0.85 L/min |
| 辅助气流量 | 0.15 L/min |
| 积分时间 | 0.5 s |
| 质量数 | 202 |
| 蠕动泵转速 | 0.3 r/s |

# 附 录 B
（资料性附录）
## 标准样品的液相色谱-电感耦合等离子体质谱图

标准样品的液相色谱-电感耦合等离子体质谱图见图 B.1。




说明：

1——甲基汞；

2——乙基汞；

3——无机汞。

**图 B.1 液相色谱-电感耦合等离子质谱测定汞标准样品色谱图**

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
出口水产品中甲基汞和乙基汞的测定
液相色谱-电感耦合等离子体质谱法
SN/T 4851—2017
*
中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)68533533
网址 www.spc.net.cn
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2018年5月第一版 2018年5月第一次印刷
印数 1—500
*
书号:155066·2-33386 定价 16.00 元

