附件 3

牙膏中汞的检验方法

Determination of Mercury in Toothpaste

第一法 氢化物原子荧光光度法

1 范围

本方法规定了氢化物原子荧光光度法测定牙膏中总汞的含量。

本方法适用于牙膏中总汞含量的测定。

2 方法提要

样品经消解处理后，汞被溶出。汞离子与硼氢化钾反应生成原子态汞，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，去活化回到基态后发射出特征波长的荧光，在一定浓度范围内，其强度与汞含量成正比，与标准系列溶液比较定量。

本方法对汞的检出限为0.1 μg/L；定量下限为0.3 μg/L。取样量为0.5 g，定容至10 mL时，检出浓度为0.002 mg/kg，最低定量浓度为0.006 mg/kg；取样量为1 g，定容至25 mL时，检出浓度为0.0025 mg/kg，最低定量浓度为0.0075 mg/kg。

3 试剂和材料

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 硝酸（ρ20=1.42 g/mL），优级纯。

3.2 盐酸（ρ20=1.19 g/mL），优级纯。

3.3 过氧化氢[ω（H2O2）=30%]。

3.4 盐酸羟胺溶液：取盐酸羟胺12.0 g和氯化钠12.0 g溶于100 mL水中。

3.5 重铬酸钾溶液：称取重铬酸钾10 g，溶于100 mL水中。

3.6 重铬酸钾-硝酸溶液：取重铬酸钾溶液（3.5）5 mL，加入硝酸（3.1）50 mL，用水稀释至1 L。

3.7 辛醇。

3.8 汞标准溶液制备

3.8.1 汞单元素溶液标准物质[ρ（Hg）=1000 mg/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期范围内。

3.8.2 汞标准溶液Ⅰ：取汞单元素溶液标准物质（3.8.1）1.0 mL置于100 mL容量瓶中，用重铬酸钾-硝酸溶液（3.6）稀释至刻度。置4℃冰箱内保存30天有效。

3.8.3 汞标准溶液Ⅱ：取汞标准溶液（3.8.2）1.0 mL置于100 mL容量瓶中，用重铬酸钾-硝酸溶液（3.6）稀释至刻度。临用现配。

3.8.4 汞标准溶液Ⅲ：取汞标准溶液Ⅱ（3.8.3）10.0 mL置于100 mL容量瓶中，用重铬酸钾-硝酸溶液（3.6）稀释至刻度。

3.9 氢氧化钾（或氢氧化钠）溶液：称取氢氧化钾（或氢氧化钠）5 g溶于1 L水中。

3.10 硼氢化钾（或硼氢化钠）溶液：称取硼氢化钾（或硼氢化钠）（95 %）20 g溶于1 L氢氧化钾（或氢氧化钠）溶液（3.9）中。置4℃冰箱内保存一周有效。

注：硼氢化钾（或硼氢化钠）溶液的配制浓度和配制方式可根据所使用的仪器型号要求进行调整。

4 仪器和设备

4.1 原子荧光光度计。

4.2 微波消解仪及其配件。

4.3 天平（精度0.001 g）。

4.4 具塞比色管，10 mL、25 mL、50 mL。

4.5 所用玻璃器皿均用稀硝酸浸泡过夜，冲洗干净。试管在烘箱105℃烘2 h备用。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

取汞标准溶液Ⅲ（3.8.4）0 mL、0.75 mL、1.25 mL、2.50 mL、3.75 mL、5.00 mL置于25 mL具塞比色管中，加入盐酸（3.2）2.5 mL，用水稀释至刻度，配置成浓度为0 μg/L、0.30 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L、1.50 μg/L、2.00 μg/L的汞标准系列溶液。

注：可根据仪器型号调整标准系列溶液范围。

5.2 样品处理

5.2.1 微波消解法

称取样品0.3 g~1 g（精确到0.001 g）于清洗好的聚四氟乙烯消解罐内。随同试样做试剂空白。先加入硝酸（3.1）2.0 mL~3.0 mL，将消解罐晃动几次，使样品充分浸没。放入沸水浴或温度可调的恒温电加热设备中100ºC加热20 min取下，冷却。然后再加入过氧化氢（3.3）1.0 mL~2.0 mL，继续100ºC加热10 min取下，冷却。如溶液的体积不到3 mL则补充水至3 mL。把装有样品的消解罐拧紧罐盖，放进微波消解仪中。表1为一般牙膏样品消解时温度-时间的程序。

根据样品消解难易程度可在20 min~60 min内消解完毕，取出冷却，缓慢开罐，用少量水冲洗内盖，将消解好的含样品的消解罐放入沸水浴或温度可调的100ºC电加热器中数分钟，驱除棕色气体。

表1 消解时温度时间程序

| 温度（℃） | 升温时间（min） | 保持时间（min） |
| --- | --- | --- |
| 120 | 5 | 3 |
| 160 | 5 | 3 |
| 180 | 5 | 20 |

注：可根据微波消解仪型号调整硝酸、过氧化氢加入量以及微波消解程序。

将样品移至10 mL具塞比色管中，用水洗涤消解罐2~3次，合并洗涤液，加入盐酸羟胺溶液（3.4）0.5 mL，用水定容至10 mL，备用。

5.2.2 浸提法

称取样品1 g（精确到0.001 g）于50 mL具塞比色管中。随同试样做试剂空白。加入硝酸（3.1）5.0 mL、过氧化氢（3.3）2.0 mL，混匀，如出现大量泡沫，可滴加数滴辛醇（3.7），于沸水浴中加热2 h。取出，加入盐酸羟胺溶液（3.4）1.0 mL，放置15 min~20 min，用水定容至25 mL，备用。

5.3 仪器参考条件

光电倍增管负高压300 V，汞元素灯电流15 mA，原子化器温度300℃，高度8.0 mm；氩气流速：载气300 mL/min、屏蔽气700 mL/min；测量方式：标准曲线法；读数方式：峰面积，读数延迟时间2 s，读数时间为12 s；测试样品进样量与硼氢化钾（或硼氢化钠）溶液（3.10）加液量（两者比例为1：1）可设定在0.5 mL~0.8 mL之间。

注：可根据仪器型号调整测量条件。

5.4 测定

按“5.3”设定的仪器条件，输入相关的参数，包括样品稀释倍数和浓度单位。预热，待仪器稳定后，视实际情况，取适量消解定容样品（2 mL~5 mL），用盐酸（3.2）稀释至10 mL，摇匀，使待测液盐酸浓度约为10%。在同一条件下先测定标准系列溶液，后测定样品。

6 计算

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *ω* | = | （*ρ1−ρ0*）× *V* × *D* |  |
| *m* × 1000 |  |

式中：*ω*—样品中总汞的质量分数，mg/kg；

 *ρ1*—测试溶液中总汞的浓度，μg/L；

 *ρ0*—空白溶液中总汞的浓度，μg/L；

 *V*—样品消化液总体积，mL；

 *D*—样品稀释倍数（不稀释则为1）；

 *m*—样品取样量，g。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

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%。

注：消解定容后若溶液浑浊或有沉淀，可过滤后测定。

第二法 汞分析仪法

1 范围

本方法规定了直接汞分析仪法测定牙膏中总汞的含量。

本方法适用于牙膏中总汞的测定。

2 方法提要

直接称取样品于样品舟中，经自动进样器导入干燥分解炉中，进行干燥、分解、热分解的产物进入催化管催化、汞蒸气进行金汞齐反应，随后高温解析，最后在254 nm处以冷原子光谱法测得的荧光值与汞含量做标准曲线，以标准曲线法计算含量。

本方法对汞的检出限为0.1 ng，定量下限为0.3 ng；取样量为0.1 g时，检出浓度为0.001 mg/kg，最低定量浓度为0.003 mg/kg。

3 试剂

除另有规定外，本方法所用试剂均为分析纯或以上规格，水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 重铬酸钾。

3.2 硝酸，优级纯。

3.3 饱和重铬酸钾溶液：称取200 g重铬酸钾（3.1）溶于1 L水中。用于吸收废气汞。或采用汞蒸气回收管（活性炭搜集管）吸收废气汞。

3.4 1%硝酸溶液：取10 mL硝酸（3.2）用水稀释至1 L。

3.5 汞标准溶液

3.5.1 汞单元素溶液标准物质[ρ（Hg）=1000 mg/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期范围内。

3.5.2 汞标准储备溶液：取汞标准溶液（3.5.1）1.0 mL置于100 mL容量瓶中，用1%硝酸溶液（3.4）稀释至刻度，混匀。

3.6 高纯氧气，纯度不低于99.95%。

4 仪器

4.1 直接汞分析仪。

4.2 天平。

4.3 样品舟包括镍舟和石英舟，使用前于650℃马弗炉中灼烧大约1小时，使本底荧光值降至0.0030以下。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

5.1.1 低浓度标准系列：由汞标准储备溶液（3.5.2）用1%硝酸（3.4）依次稀释成0、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0 ng/mL标准系列。

5.1.2 中浓度及高浓度标准系列：由汞标准储备溶液（3.5.2）用1%硝酸（3.4）依次稀释成0、50、100、150、200及250、500、750、1000、1500 ng/mL标准系列。

注：可根据仪器型号选择适宜的标准曲线范围和拟合方式。

5.2 仪器参考条件

表1 干燥及分解的时间与温度程序表

|  |  |
| --- | --- |
| 时间（s） | 温度（℃） |
| 10 | 200 |
| 60 | 200 |
| 90 | 650 |
| 90 | 650 |

最低测量温度250℃，吹扫时间60 s，汞齐化时间12 s，记录时间30 s，载气高纯氧气压力为0.4 MPa。

注：可根据仪器型号调整测量条件。

5.3 测定

5.3.1 依次取低浓度标准系列（5.1.1）各100 μL于石英舟中进行测定，100 μL标准溶液中汞含量分别为0、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0 ng。以荧光值为纵坐标，汞含量为横坐标绘制低浓度标准曲线。依次取中浓度及高浓度标准系列（5.1.2）各100 μL于石英舟中进行测定，100 μL标准溶液中汞含量分别为0、5、10、15、20及25、50、75、100、150 ng。以荧光值为纵坐标，汞含量为横坐标绘制中浓度及高浓度标准曲线。

5.3.2 称取样品0.1 g（准确至0.0001 g）于事先处理好的样品舟（4.3）中，由自动进样器导入干燥分解炉中，按（5.2）仪器参考条件进行测定。测量时首选低浓度标准曲线，如果超出线性范围，再选择中浓度或高浓度标准曲线。

6 计算

测量结果由数据处理终端直接读取或通过以下公式计算

|  |  |
| --- | --- |
| *x=* | *y - b* |
| *a* |

式中：*x*——样品中汞的质量，ng；

*y*——测定的荧光值；

*a*——标准曲线的斜率；

*b*——标准曲线的截距。

|  |  |
| --- | --- |
| *ω=* | *x* × 10-3 |
| *m* |

式中：*ω*——样品中汞的质量分数，mg/kg；

*m* ——样品取样量，g。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

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%。