



中华人民共和国国家标准

GB 5009.11—2024

食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定

2024-02-08 发布

2024-08-08 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》。

本标准与 GB 5009.11—2014 相比,主要变化如下:

第一篇 食品中总砷的测定

- 增加了石墨炉原子吸收光谱法为第三法;
- 删除了食品中总砷测定的银盐法;
- 修改了氢化物发生原子荧光光谱法为第一法,修改了试样消解方法;
- 修改了电感耦合等离子体质谱法为第二法。

第二篇 食品中无机砷的测定

- 增加了第一法、第二法中稻米试样中无机砷提取的微波辅助提取法;
- 修改了第一法、第二法的适用范围、检出限、定量限、精密度和分析结果表述;
- 修改了第一法、第二法中试样的预处理方法、提取方法和分离测定条件。

食品安全国家标准

食品中总砷及无机砷的测定

1 范围

本标准第一篇规定了食品中总砷的测定方法。

本标准第一篇第一法、第二法适用于食品中总砷的测定,第三法适用于食品(乳粉和调制乳粉、油脂及其制品、调味品、特殊膳食用食品除外)中总砷的测定。

本标准第二篇规定了食品中无机砷的测定方法。

本标准第二篇适用于谷物及其制品、水产动物及其制品、食用菌及其制品、油脂及其制品、调味品、婴幼儿辅助食品、藻类及其制品中无机砷的测定。

第一篇 食品中总砷的测定

第一法 氢化物发生原子荧光光谱法

2 原理

试样经消解处理后,加入硫脲使五价砷预还原为三价砷,再加入硼氢化钠或硼氢化钾使三价砷还原生成砷化氢,由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷,在砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光,其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比,外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 氢氧化钠(NaOH)。
- 3.1.2 氢氧化钾(KOH)。
- 3.1.3 硼氢化钾(KBH₄):分析纯。
- 3.1.4 硫脲(CH₄N₂S):分析纯。
- 3.1.5 盐酸(HCl)。
- 3.1.6 硝酸(HNO₃)。
- 3.1.7 硫酸(H₂SO₄)。
- 3.1.8 高氯酸(HClO₄)。
- 3.1.9 过氧化氢(H₂O₂):30%。
- 3.1.10 硝酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O]:分析纯。
- 3.1.11 氧化镁(MgO):分析纯。
- 3.1.12 抗坏血酸(C₆H₈O₆):分析纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 氢氧化钾溶液(5 g/L):称取 5.0 g 氢氧化钾,溶于水并稀释至 1 000 mL,混匀。

3.2.2 硼氢化钾溶液(20 g/L):称取 20.0 g 硼氢化钾,溶于 1 000 mL 5 g/L 氢氧化钾溶液中,混匀。临用现配。

3.2.3 硫脲+抗坏血酸溶液:称取 10.0 g 硫脲,加约 80 mL 水,加热溶解,待冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸,稀释至 100 mL,混匀。临用现配。

3.2.4 氢氧化钠溶液(100 g/L):称取 10.0 g 氢氧化钠,溶于水并稀释至 100 mL,混匀。

3.2.5 硝酸镁溶液(150 g/L):称取 15.0 g 硝酸镁,溶于水并稀释至 100 mL,混匀。

3.2.6 盐酸溶液(1+1):量取 100 mL 盐酸,缓缓倒入 100 mL 水中,混匀。

3.2.7 硫酸溶液(1+9):量取 100 mL 硫酸,缓缓倒入 900 mL 水中,混匀。

3.2.8 硝酸溶液(2+98):量取 20 mL 硝酸,缓缓倒入 980 mL 水中,混匀。

注:本方法也可用硼氢化钠(20 g/L)作为还原剂:称取 20 g 硼氢化钠,溶于 1 000 mL 5 g/L 氢氧化钠溶液中,混匀。可根据仪器的灵敏度调整硼氢化钾或硼氢化钠溶液的浓度。临用现配。

3.3 标准品

三氧化二砷(As_2O_3 , CAS 号:1327-53-3)标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 砷标准储备液(100 mg/L,以 As 计):准确称取于 100 °C 干燥 2 h 的三氧化二砷 0.013 2 g,加 1 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L)和少量水溶解,转入 100 mL 容量瓶中,加入适量盐酸调整其酸度近中性,用水稀释至刻度。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 1 年。或经国家认证并授予标准物质证书的砷标准溶液。

3.4.2 砷标准使用液(1.00 mg/L,以 As 计):准确吸取 1.00 mL 砷标准储备液(100 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(2+98)稀释定容至刻度。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 3 个月。

3.4.3 砷标准系列溶液:取 25 mL 容量瓶或比色管 7 支,依次准确加入砷标准使用液(1.00 mg/L) 0.00 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.50 mL 和 3.00 mL(分别相当于砷浓度 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、60.0 $\mu\text{g/L}$ 和 120.0 $\mu\text{g/L}$),各加硫酸溶液(1+9)12.5 mL,硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL,补加水至刻度,混匀,放置 30 min 后测定。临用现配。

注:可根据仪器的灵敏度及样品中砷的实际含量微调标准系列溶液中砷的质量浓度范围。

4 仪器和设备

4.1 原子荧光光谱仪。

4.2 电子天平:感量为 0.01 mg、0.1 mg 和 1 mg。

4.3 匀浆机。

4.4 高速粉碎机。

4.5 电热消解装置:控温电热板或石墨消解仪,最高温度不低于 350 °C,控温精度 ± 5 °C。

4.6 马弗炉。

4.7 恒温干燥箱:控温精度 ± 2 °C。

4.8 微波消解系统:配有聚四氟乙烯消解内罐。

4.9 压力消解罐。

注:玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需以(1+4)的硝酸溶液浸泡 24 h,用自来水反复冲洗,最后用水冲洗干净。

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 固体样品

5.1.1.1 干样

谷物、干食用菌、水产动物干制品等样品,取可食部分粉碎均匀;对于固体乳制品、面粉、婴幼儿谷类辅助食品等呈均匀状的粉末样品,摇匀。

5.1.1.2 鲜样

蔬菜、水果、水产动物、鲜食用菌、肉类及蛋类等样品,洗净晾干,取可食部分匀浆至均质。

5.1.1.3 速冻及罐装食品

经解冻的速冻食品,取可食部分粉碎至均匀;罐装食品粉碎或均浆至均匀。

5.1.2 液体样品

饮料、调味品、乳及其制品、油脂及其制品等样品匀浆或均质。

5.1.3 半固体样品

搅拌均匀。

5.2 试样消解

5.2.1 湿法消解

固体试样称取 0.5 g~2.5 g(精确至 0.001 g),液体试样称取 5.0 g~10.0 g(精确至 0.001 g)于消解瓶或消解管中,加 20 mL 硝酸,4 mL 高氯酸,1.25 mL 硫酸,放置过夜。次日,于 120 °C~200 °C 逐级升温加热消解,若消解液处理至 5 mL 左右时仍有未分解物质或色泽变深,补加硝酸 5 mL~10 mL,再消解至 2 mL 左右,如此反复 2 次~3 次,注意避免炭化,继续加热消解至消解液 1 mL 左右,呈无色澄清,且消解瓶或消解管中充满白烟(对于有机砷较高的水产动物及其制品、食用菌及其制品、鱼油及其制品、磷虾油及其制品、藻类及其制品等样品,将消解温度升至 280 °C~300 °C 继续加热消解至消解液为 0.5 mL 左右,呈无色澄清,且消解瓶或消解管中充满白烟)。冷却后,沿消解容器壁缓慢加水约 10 mL,再蒸发至消解瓶或消解管充满白烟。冷却,用水将消解液转入 25 mL 容量瓶或比色管中,加入 2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液,用水定容至刻度,混匀,放置 30 min,待测。同时做空白试验。

5.2.2 干灰化法

固体试样称取 1.0 g~2.5 g(精确至 0.001 g),液体试样(油脂样品除外)称取 4.0 g(精确至 0.001 g),置于 50 mL~100 mL 坩埚中。加 10 mL 硝酸镁溶液(150 g/L)混匀,低热蒸干,将 1 g 氧化镁覆盖在干渣上(对于油脂样品称取 1.00 g 于 50 mL~100 mL 坩埚中,直接加入 0.2 g 氧化镁覆盖在油脂上),于电炉上炭化至无黑烟,移入 550 °C 马弗炉灰化 4 h。取出放冷,小心加入 5 mL~10 mL 盐酸溶液(1+1)以中和氧化镁并溶解灰分,转入 25 mL 容量瓶或比色管,向容量瓶或比色管中加入 2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液,另用硫酸溶液(1+9)分次洗涤坩埚后,合并洗涤液并定容至刻度,混匀,放置 30 min,待测。同时做空白试验。

5.2.3 微波消解法

固体试样和油脂及其制品试样称取 0.2 g~0.8 g(精确至 0.001 g),含水分较多的试样或液体试样称取 1.0 g~3.0 g(精确至 0.001 g)于消解罐中,加入 5 mL~8 mL 硝酸,放置 30 min 以上。对于肉类、油脂等难消解的样品再加入 0.5 mL~1 mL 过氧化氢,盖好安全阀,将消解罐放入微波消解系统中。根据不同类型的样品,设置适宜的微波消解程序(见附录 A 表 A.1),按相关步骤进行消解,消解结束后,于 135 °C~145 °C 赶酸至 1 mL~2 mL。将消化液转移至 25 mL 容量瓶或比色管,用少量硫酸溶液(1+9)洗涤消解罐 3 次,合并洗涤液于容量瓶或比色管中并加入 2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液,用硫酸溶液(1+9)定容至刻度,混匀,放置 30 min,待测。同时做空白试验。

注:微波消解法不适用有机砷含量较高的水产动物及其制品、食用菌及其制品、鱼油、磷虾油及其制品、水产调味品、藻类及其制品等基质复杂的样品。

5.2.4 压力罐消解法

固体试样和油脂及其制品试样称取 0.2 g~1.0 g(精确至 0.001 g),鲜样或液体试样称取 1.0 g~5.0 g(精确至 0.001 g)于消解内罐中,加入 5 mL 硝酸浸泡过夜。盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,140 °C~160 °C 保持 3 h~4 h,自然冷却至室温,然后缓慢旋松不锈钢外套,将消解内罐取出,放在控温电热板上 135 °C~145 °C 赶酸至 1 mL~2 mL。将消化液转移至 25 mL 容量瓶或比色管,用少量硫酸溶液(1+9)洗涤消解罐 3 次,合并洗涤液于容量瓶或比色管中并加入 2 mL 硫脲+抗坏血酸溶液,用硫酸溶液(1+9)定容至刻度,混匀,放置 30 min,待测。同时做空白试验。

注:压力罐消解法不适用有机砷含量较高的水产动物及其制品、食用菌及其制品、鱼油、磷虾油及其制品、水产调味品、藻类及其制品等基质复杂的样品。

5.3 仪器参考条件

负高压:260 V;砷空心阴极灯电流:50 mA~80 mA;载气:氩气;载气流速:500 mL/min;屏蔽气流速:800 mL/min;测量方式:荧光强度;读数方式:峰面积。

5.4 标准曲线的制作

仪器预热稳定后,将试剂空白、标准系列溶液依次引入仪器进行原子荧光强度的测定。以原子荧光强度为纵坐标,砷质量浓度为横坐标,制作标准曲线,得到回归方程。

5.5 试样溶液的测定

相同条件下,将空白溶液和样品溶液分别引入仪器进行测定。根据回归方程计算出样品中砷元素的质量浓度。

6 分析结果的表述

试样中砷的含量按式(1)计算。

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

式中:

X ——试样中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——试样溶液中砷的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——空白液中砷的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试样消化液的定容体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——换算系数;

m ——试样的称样量,单位为克(g)。

当砷含量 ≥ 1.00 mg/kg时,计算结果保留3位有效数字;当砷含量 < 1.00 mg/kg时,计算结果保留2位有效数字。

7 精密度

样品中砷含量大于1.00 mg/kg时,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%;小于或等于1.00 mg/kg且大于0.10 mg/kg时,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%;小于或等于0.10 mg/kg时,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%。

8 其他

当固体样品称样量为1.0 g,定容体积为25 mL时,方法检出限为0.01 mg/kg,方法定量限为0.04 mg/kg。当液体样品取样量为2 g,定容体积为25 mL时,方法检出限为0.005 mg/kg,方法定量限为0.02 mg/kg。

第二法 电感耦合等离子体质谱法

参见GB 5009.268第一法。

第三法 石墨炉原子吸收光谱法

9 原理

试样消解处理后,经石墨炉原子化,在193.7 nm处测定吸光度。在一定浓度范围内砷的吸光度值与砷含量成正比,外标法定量。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为GB/T 6682规定的一级水。

10.1 试剂

10.1.1 硝酸(HNO_3)。

10.1.2 过氧化氢(H_2O_2):30%。

10.1.3 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ 。

10.1.4 氢氧化钠(NaOH)。

10.2 试剂配制

10.2.1 硝酸溶液(2+98):量取20 mL硝酸,缓缓倒入980 mL水中,混匀。

10.2.2 硝酸溶液(3+97):量取 30 mL 硝酸,缓慢加入到 970 mL 水中,混匀。

10.2.3 氢氧化钠溶液(100 g/L):称取 10.0 g 氢氧化钠,用水溶解并定容至 100 mL,混匀。

10.2.4 硝酸钼溶液(1 g/L):称取 0.1 g 硝酸钼,用硝酸溶液(3+97)稀释至 100 mL,混匀。

10.3 标准品

三氧化二砷(As_2O_3 , CAS 号:1327-53-3)标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 砷标准储备液(100 mg/L,以 As 计):同 3.4.1。

10.4.2 砷标准使用液(1.00 mg/L,以 As 计):同 3.4.2。

10.4.3 砷标准系列溶液:分别吸取适量砷标准使用液(1.00 mg/L),用硝酸溶液(3+97)配制砷的质量浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 30.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

注:可根据仪器的灵敏度及样品中砷的实际含量微调标准系列溶液中砷的质量浓度范围。

11 仪器和设备

11.1 原子吸收光谱仪:配石墨炉原子化器。

11.2 电子天平:感量为 0.01 mg、0.1 mg 和 1 mg。

11.3 控温电热板:控温精度 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

11.4 微波消解系统。

11.5 恒温干燥箱:控温精度 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

11.6 压力消解罐。

11.7 匀浆机。

11.8 高速粉碎机。

注:玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需以(1+4)的硝酸溶液浸泡 24 h,用自来水反复冲洗,最后用水冲洗干净。

12 分析步骤

12.1 试样制备

同 5.1。

12.2 试样消解

12.2.1 微波消解法

固体试样和油脂及其制品试样称取 0.2 g~0.8 g(精确至 0.001 g),含水分较多的试样或液体试样称取 1.0 g~3.0 g(精确至 0.001 g)于消解罐中;加入 5 mL~8 mL 硝酸,放置 30 min 以上,对于肉类、水产动物及其制品等难消解的样品再加入 0.5 mL~1 mL 过氧化氢,盖好安全阀,将消解罐放入微波消解系统中。根据不同类型的样品,设置适宜的微波消解程序(见表 A.2),按相关步骤进行消解,消解完全后于 140 $^\circ\text{C}$ ~145 $^\circ\text{C}$ 赶酸至 0.5 mL~1 mL,用水定容至 25 mL,混匀备用。同时做空白试验。

12.2.2 压力罐消解法

固体试样和油脂及其制品试样称取 0.2 g~1.0 g(精确至 0.001 g),鲜样或液体试样称取 1.0 g~5.0 g

(精确至 0.001 g)于消解内罐中,加入 5 mL 硝酸浸泡过夜。盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,140 °C~160 °C 保持 3 h~4 h,自然冷却至室温,然后缓慢旋松不锈钢外套,将消解内罐取出,放在控温电热板上 140 °C~145 °C 赶酸至 0.5 mL~1 mL,用水定容至 25 mL,混匀备用。同时做空白试验。

12.3 仪器参考条件

仪器参考条件见附录 B 中表 B.1。采用氘灯、自吸收或塞曼效应扣除背景。

12.4 标准曲线的制作

吸取 20 μL 砷标准系列溶液和 5 μL 硝酸钡溶液(1 g/L)(可根据所使用的仪器确定最佳进样量),按质量浓度由低到高的顺序分别注入石墨炉,原子化后测其吸光度值,以质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,制作标准曲线。

12.5 试样溶液的测定

在与测定标准溶液相同的实验条件下,吸取 20 μL 空白溶液或试样溶液和 5 μL 硝酸钡溶液(可根据所使用的仪器确定最佳进样量)注入石墨炉,原子化后测其吸光度值,与标准系列比较定量。

13 分析结果的表述

试样中砷的含量按式(2)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X —— 试样中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ —— 试样溶液中砷的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 —— 空白液中砷的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V —— 试样消化液的定容体积,单位为毫升(mL);

1 000 —— 换算系数;

m —— 试样的称样量,单位为克(g)。

当砷含量 ≥ 1.00 mg/kg 时,计算结果保留 3 位有效数字;当砷含量 < 1.00 mg/kg 时,计算结果保留 2 位有效数字。

14 精密度

同第 7 章。

15 其他

当固体样品称样量为 0.5 g,定容体积为 25 mL 时,方法检出限为 0.03 mg/kg,方法定量限为 0.09 mg/kg。当液体样品取样量为 2 g,定容体积为 25 mL 时,方法检出限为 0.008 mg/kg,方法定量限为 0.03 mg/kg。

第二篇 食品中无机砷的测定

第一法 液相色谱-原子荧光光谱联用法

16 原理

试样中无机砷经稀硝酸提取后,以液相色谱进行分离,分离后的目标化合物在酸性环境下与硼氢化钾或硼氢化钠反应,生成气态砷化合物,以原子荧光光谱仪进行测定。保留时间定性,外标法定量。

17 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

17.1 试剂

- 17.1.1 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$):分析纯。
- 17.1.2 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$:分析纯。
- 17.1.3 硝酸铵(NH_4NO_3):分析纯。
- 17.1.4 磷酸氢二钾($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):分析纯。
- 17.1.5 硼氢化钾(KBH_4):分析纯。
- 17.1.6 氢氧化钾(KOH)。
- 17.1.7 硝酸(HNO_3)。
- 17.1.8 过氧化氢(H_2O_2):30%。
- 17.1.9 盐酸(HCl)。
- 17.1.10 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。
- 17.1.11 正己烷 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$:色谱纯。

17.2 试剂配制

- 17.2.1 盐酸溶液(7+93):量取 70 mL 盐酸,溶于水并稀释至 1 000 mL,混匀。
- 17.2.2 硝酸溶液(0.15 mol/L):量取 10 mL 硝酸,溶于水并稀释至 1 000 mL,混匀。
- 17.2.3 硝酸+过氧化氢溶液(0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢):量取 10 mL 硝酸,15 mL 30%过氧化氢,加水稀释至 1 000 mL,混匀。临用现配。
- 17.2.4 氢氧化钾溶液(100 g/L):称取 10 g 氢氧化钾,溶于水并稀释至 100 mL,混匀。
- 17.2.5 氢氧化钾溶液(5 g/L):称取 5 g 氢氧化钾,溶于水并稀释至 1 000 mL,混匀。
- 17.2.6 硼氢化钾溶液(20 g/L):称取 20 g 硼氢化钾,用 5 g/L 氢氧化钾溶液溶解并定容至 1 000 mL,混匀。临用现配。
- 17.2.7 流动相 A(15 mmol/L 磷酸二氢铵,pH=6.0):称取 1.73 g 磷酸二氢铵,溶于 1 000 mL 水中,以氨水调节 pH 至 6.0,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 17.2.8 流动相 B(1 mmol/L 磷酸氢二铵,pH=9.0):称取 0.132 g 磷酸氢二铵,溶于 1 000 mL 水中,以氨水调 pH 至 9.0,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 17.2.9 流动相 C(30 mmol/L 磷酸氢二铵,pH=8.5):称取 3.96 g 磷酸氢二铵,溶于 1 000 mL 水中,以氨水调节 pH 至 8.5,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 17.2.10 流动相 D(5 mmol/L 磷酸氢二钾+1 mmol/L 硝酸铵,pH=10.9):称取 1.14 g 磷酸氢二钾和

0.08 g 硝酸铵,溶于 1 000 mL 水中,以氨水调节 pH 至 10.9,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。

17.2.11 流动相 E(25 mmol/L 磷酸氢二钾+40 mmol/L 硝酸铵,pH=9.2):称取 5.7 g 磷酸氢二钾和 3.2 g 硝酸铵,溶于 1 000 mL 水中,以氨水调节 pH 至 9.2,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。

注:本方法也可用硼氢化钠(20 g/L)作为还原剂,称取 20 g 硼氢化钠,溶于 1 000 mL 5 g/L 氢氧化钠溶液中,混匀。可根据仪器的灵敏度调整硼氢化钾或硼氢化钠溶液的浓度。临用现配。

17.3 标准品

17.3.1 三氧化二砷(As_2O_3 ,CAS 号:1327-53-3)标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

17.3.2 砷酸二氢钾(KH_2AsO_4 ,CAS 号:7784-41-0)标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

17.4 标准溶液配制

17.4.1 亚砷酸盐[As(III)]标准储备液(100 mg/L,以 As 计):准确称取于 100 °C 干燥 2 h 的三氧化二砷 0.013 2 g,加 100 g/L 氢氧化钾溶液 1 mL 和少量水溶解,转入 100 mL 容量瓶中,加入适量盐酸调整其酸度近中性,加水稀释至刻度。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 1 年。或经国家认证并授予标准物质证书的亚砷酸根标准溶液。

17.4.2 砷酸盐[As(V)]标准储备液(100 mg/L,以 As 计):准确称取于 100 °C 干燥 2 h 的砷酸二氢钾 0.024 0 g,用水溶解,转入 100 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 1 年。或经国家认证并授予标准物质证书的砷酸根标准溶液。

17.4.3 有机砷标准溶液:一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷甜菜碱(AsB),购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

17.4.4 有机砷标准中间液(10.0 mg/L,以 As 计):分别准确吸取一定量的一甲基砷、二甲基砷、砷甜菜碱标准溶液,用适量水稀释配制成 10.0 mg/L 的有机砷中间液。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 6 个月。

17.4.5 有机砷混合标准使用液(1.00 mg/L,以 As 计):分别准确吸取 1.00 mL 一甲基砷标准中间液(10.0 mg/L)、1.00 mL 二甲基砷标准中间液(10.0 mg/L)、1.00 mL 砷甜菜碱标准中间液(10.0 mg/L)于 10 mL 容量瓶中,用水稀释定容至刻度。临用现配。

17.4.6 As(III)和 As(V)混合标准使用液(1.00 mg/L,以 As 计):分别准确吸取 1.00 mL As(III)标准储备液(100 mg/L)、1.00 mL As(V)标准储备液(100 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容至刻度。临用现配。

17.4.7 五种砷形态混合标准溶液(10.0 $\mu\text{g/L}$ 或 50 $\mu\text{g/L}$,以 As 计):根据测定需要,分别准确吸取一定量的有机砷混合标准使用液(1.00 mg/L)和 As(III)和 As(V)混合标准使用液(1.00 mg/L),用硝酸溶液(0.15 mol/L)配制成 10.0 $\mu\text{g/L}$ 或 50 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液。临用现配。

17.4.8 As(III)和 As(V)混合标准系列溶液:分别准确吸取适量体积的 As(III)和 As(V)混合标准使用液(1.00 mg/L),用硝酸溶液(0.15 mol/L)稀释配制成质量浓度为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液。临用现配。

注:可根据样品中 As(III)和 As(V)的实际含量适当调整标准系列溶液中 As(III)和 As(V)的质量浓度。

18 仪器和设备

18.1 液相色谱-原子荧光光谱联用仪(LC-AFS):由液相色谱仪与原子荧光光谱仪组成。

18.2 组织匀浆器。

18.3 高速粉碎机。

- 18.4 微波消解系统:配有微波萃取罐。
- 18.5 离心机:转速 $\geq 8\ 000$ r/min。
- 18.6 pH计:精度为0.01。
- 18.7 电子天平:感量为0.01 mg、0.1 mg和1 mg。
- 18.8 恒温干燥箱:控温精度 ± 2 °C。
- 18.9 超声波清洗器。
- 18.10 滤膜:0.45 μm 。
- 18.11 筛网;粒径 ≤ 425 μm (筛孔 ≥ 40 目)。

注:玻璃器皿及微波萃取内罐均需以(1+4)的硝酸溶液浸泡24 h,用自来水反复冲洗,最后用水冲洗干净。

19 分析步骤

19.1 试样制备

19.1.1 固体样品

19.1.1.1 干样

谷物、干食用菌、婴幼儿谷类辅助食品、水产动物干制品、藻类等样品,取可食部分粉碎均匀,粒径达425 μm 以下(相当于40目以上);当采用热浸提法处理谷物试样时,试样需粉碎至粒径达250 μm 以下(相当于60目以上)。

19.1.1.2 鲜样

鲜食用菌、水产动物等样品,洗净晾干,取可食部分匀浆至均质。

19.1.1.3 速冻及罐装食品

经解冻的速冻食品,取可食部分粉碎至均匀;罐装食品粉碎或均浆至均匀。

19.1.2 液体样品

调味品、油脂及其制品等匀浆或均质。

19.1.3 半固体样品

搅拌均匀。

19.2 试样提取

19.2.1 谷物及其制品

19.2.1.1 热浸提法

称取试样约0.5 g~1.0 g(准确至0.001 g)于50 mL聚丙烯离心管中,加入20 mL 0.15 mol/L硝酸溶液。于90 °C恒温箱中热浸提2.5 h,每0.5 h振摇1 min。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min离心15 min,取上层清液,经0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

19.2.1.2 微波辅助提取法

称取试样约0.5 g~0.8 g(准确至0.001 g)于微波萃取罐中,加入15 mL 0.15 mol/L硝酸溶液,盖好内盖,旋紧外盖,置于微波消解仪中,采用梯度升温方式进行提取,微波辅助提取程序见附录C中

表 C.1。提取完毕,冷却后取出,8 000 r/min 离心 15 min,取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

19.2.2 水产动物及其制品

称取试样约 0.5 g~1.0 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液。于 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 15 min。取 5 mL 上清液置于离心管中,加入 5 mL 正己烷,振摇 1 min 后,8 000 r/min 离心 15 min,弃去上层正己烷。按此过程重复一次。吸取下层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

19.2.3 婴幼儿辅助食品

19.2.3.1 婴幼儿谷类辅助食品(添加藻类的产品除外)

称取试样约 1.0 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液,于 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕,取出冷却至室温。8 000 r/min 离心 15 min。吸取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

19.2.3.2 婴幼儿谷类辅助食品(添加藻类的产品)

称取试样约 0.5 g~1.0 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液。于 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 15 min。吸取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

19.2.3.3 婴幼儿罐装辅助食品

称取试样约 0.5 g~1.0 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液。于 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 15 min。吸取上层清液,经 0.45 μm 有机滤膜过滤,待测。按同一操作方法做空白试验。必要时可按 19.2.2 中“取 5 mL 上清液置于离心管中……吸取下层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。”步骤操作。同时做空白试验。

19.2.4 食用菌及其制品

称取干试样 0.2 g~0.5 g 或鲜试样 1.0 g~2.0 g(准确至 0.001 g)于 15 mL 聚丙烯离心管中,加入 10 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 超声水浴中提取 1 h,每 20 min 振摇 1 次。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 10 min,吸取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

19.2.5 调味品

称取试样约 1.0 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液。于 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 15 min。后续步骤同 19.2.2“取 5 mL 上清液置于离心管中……同时做空白试验”。

19.2.6 油脂及其制品

称取试样约 0.3 g~1.0 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液。于 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 15 min。后续步骤同 19.2.2“取 5 mL 上清液置于离心管中……同时做空白试验”。

19.2.7 藻类及其制品

称取试样约 0.2 g~0.5 g(准确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液。于 90 °C 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 振摇 1 min。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 15 min。吸取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

注:试样提取时可根据样品中砷含量适当调整加入提取试剂(0.15 mol/L 硝酸溶液或 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液)的体积。

19.3 仪器参考条件

19.3.1 液相色谱参考条件

液相色谱分离体系(一):

- 色谱柱:填料为季铵化的苯乙烯和二乙烯基苯共聚物的阴离子交换色谱柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm)或等效柱,阴离子交换色谱保护柱(20 mm×2.1 mm,10 μm)或等效柱;
- 等度洗脱:流动相 A:15 mmol/L 磷酸二氢铵溶液,pH=6.0;流速:1.0 mL/min;进样量:100 μL。等度洗脱适用于谷类及其制品和婴幼儿谷类辅助食品(添加藻类的产品除外);
- 梯度洗脱:流动相 B:1 mmol/L 磷酸氢二铵溶液,pH=9.0;流动相 C:30 mmol/L 磷酸氢二铵溶液,pH=8.5;流速:1.0 mL/min;进样量:100 μL。梯度洗脱程序见表 C.2。梯度洗脱程序适用于所有试样。

液相色谱分离体系(二):

- 色谱柱:填料为季铵化的苯乙烯和二乙烯基苯共聚物的阴离子交换色谱柱(50 mm×4 mm, 5 μm)或等效柱,阴离子交换色谱保护柱(50 mm×4 mm,5 μm)或等效柱;
- 梯度洗脱:流动相 D:5 mmol/L 磷酸二钾+1 mmol/L 硝酸铵,pH=10.9;流动相 E:25 mmol/L 磷酸氢二钾+40 mmol/L 硝酸铵,pH=9.2;流速:1.2 mL/min;进样量:100 μL。梯度洗脱程序见表 C.3。梯度洗脱程序适用于所有试样。

注:根据各自实验室仪器设备情况适当调整流动相浓度及 pH,以保证分离度及灵敏度满足试验要求。

19.3.2 原子荧光光谱参考条件

原子荧光检测参考条件如下:

- 负高压:280 V~300 V;
- 砷灯总电流:90 mA;
- 主电流/辅助电流:50/40 mA;
- 原子化方式:火焰原子化;
- 原子化器温度:200 °C;
- 载液:5%~7%盐酸溶液;
- 还原剂:20 g/L 硼氢化钾溶液;
- 载气(氩气)流速:400 mL/min;
- 辅助气(氩气)流速:600 mL/min。

19.4 标准曲线的制作

设定仪器最佳条件,待基线稳定后,测定砷形态混合标准溶液(10 μg/L 或 50 μg/L),确定各砷形态完全分离后,将 As(III)和 As(V)混合标准系列溶液按质量浓度由低到高分别注入液相色谱-原子荧光光谱联用仪中进行测定,以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标,以色谱峰面积为纵坐标,制作标准曲线。标准溶液色谱图见附录 D 中图 D.1~图 D.4。

注：当测定有机砷含量较高的水产动物及其制品、食用菌及其制品、鱼油、磷虾油及其制品、水产调味品、藻类及其制品等复杂基质样品中无机砷时，需采用质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的砷形态混合标准溶液确定分离度。

19.5 试样溶液的测定

吸取试样溶液 100 μL 注入液相色谱-原子荧光光谱联用仪中，得到色谱图，以保留时间定性。根据标准曲线得到试样溶液中 As(Ⅲ) 与 As(V) 含量。

20 分析结果的表述

试样中 As(Ⅲ) 或 As(V) 含量按式(3)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

X —— 试样中 As(Ⅲ) 或 As(V) 的含量(以 As 计)，单位为毫克每千克(mg/kg)；

ρ —— 测定溶液中 As(Ⅲ) 或 As(V) 的质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 —— 空白溶液中 As(Ⅲ) 或 As(V) 的质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V —— 试样提取液的体积，单位为毫升(mL)；

1 000 —— 换算系数；

m —— 试样的称样量，单位为克(g)。

无机砷含量等于 As(Ⅲ) 含量与 As(V) 含量之和。

当无机砷含量 ≥ 1.00 mg/kg 时，计算结果保留 3 位有效数字，当无机砷含量 < 1.00 mg/kg 时，计算结果保留 2 位有效数字。

21 精密度

样品中无机砷含量大于 1.00 mg/kg 时，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%；小于或等于 1.00 mg/kg 且大于 0.10 mg/kg 时，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%；小于或等于 0.10 mg/kg 时，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%。

22 其他

当称样量为 1.0 g，加入提取试剂体积为 20 mL 时，方法检出限为 0.02 mg/kg，方法定量限为 0.05 mg/kg。

第二法 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法

23 原理

试样中无机砷经稀硝酸等提取后，以液相色谱进行分离，分离后的目标化合物经过雾化由载气送入电感耦合等离子体-炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离测定。以保留时间和质荷比定性，外标法定量。

24 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

24.1 试剂

- 24.1.1 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$:分析纯。
- 24.1.2 硝酸 (HNO_3) 。
- 24.1.3 过氧化氢 (H_2O_2) :30%。
- 24.1.4 正己烷 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]$:色谱纯。
- 24.1.5 甲醇 (CH_3OH) :色谱纯。
- 24.1.6 氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。
- 24.1.7 氢氧化钾 (KOH) 。
- 24.1.8 盐酸 (HCl) 。
- 24.1.9 碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$:分析纯。
- 24.1.10 磷酸氢二钾 $(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$:分析纯。
- 24.1.11 硝酸铵 (NH_4NO_3) :分析纯。

24.2 试剂配制

- 24.2.1 硝酸溶液(0.15 mol/L):量取 10 mL 硝酸,加水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 24.2.2 硝酸+过氧化氢溶液(0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢):量取 10 mL 硝酸,15 mL 30%过氧化氢,加水稀释至 1 000 mL,混匀。临用现配。
- 24.2.3 流动相 A(10 mmol/L 磷酸氢二铵+1%甲醇,pH=8.4):准确称取 1.320 g 磷酸氢二铵,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水溶解,加入 10 mL 甲醇,用水稀释定容至刻度,氨水调节 pH 至 8.4,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 24.2.4 流动相 B(20 mmol/L 磷酸氢二铵+1%甲醇,pH=8.4):准确称取 2.640 g 磷酸氢二铵,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水溶解,加入 10 mL 甲醇,用水稀释定容至刻度,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 24.2.5 流动相 C(20 mmol/L 碳酸铵+1%甲醇,pH=9.7):准确称取 1.920 g 碳酸铵,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水溶解,加入 10 mL 甲醇,用水稀释定容至刻度,氨水调节 pH 至 9.7,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 24.2.6 流动相 D(10 mmol/L 磷酸氢二钾,pH=10.9):准确称取 2.30 g 磷酸氢二钾,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释定容至刻度,氨水调节 pH 至 10.9,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 24.2.7 流动相 E(60 mmol/L 硝酸铵,pH=9.0):准确称取 4.803 g 硝酸铵,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释定容至刻度,氨水调节 pH 至 9.0,混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min,备用。
- 24.2.8 氢氧化钾溶液(100 g/L):称取 10 g 氢氧化钾,加水溶解并稀释至 100 mL,混匀。

24.3 标准品

- 24.3.1 三氧化二砷 (As_2O_3) ,CAS 号:1327-53-3)标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 24.3.2 砷酸二氢钾 $(\text{KH}_2\text{AsO}_4)$,CAS 号:7784-41-0)标准品:纯度 $\geq 99.5\%$ 。

24.4 标准溶液配制

- 24.4.1 亚砷酸盐 $[\text{As}(\text{III})]$ 标准储备液(100 mg/L,以 As 计):准确称取于 100 °C 干燥 2 h 的三氧化二

砷 0.013 2 g(精确至 0.000 1 g),加 1 mL 氢氧化钾溶液(100 g/L)和少量水溶解,转入 100 mL 容量瓶中,加入适量盐酸调整其酸度近中性,加水稀释至刻度。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 1 年。或经国家认证并授予标准物质证书的亚砷酸根标准溶液。

24.4.2 砷酸盐[As(V)]标准储备液(100 mg/L,以 As 计):准确称取于 100 °C 干燥 2 h 的砷酸二氢钾 0.024 0 g(精确至 0.000 1 g),水溶解,转入 100 mL 容量瓶中并用水稀释至刻度。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 1 年。或经国家认证并授予标准物质证书的砷酸根标准溶液。

24.4.3 有机砷标准溶液:一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷甜菜碱(AsB),购买经国家认证并授予标准物质证书的溶液标准物质。

24.4.4 有机砷标准中间液(10.0 mg/L,以 As 计):分别准确吸取一定量的一甲基砷、二甲基砷、砷甜菜碱溶液标准物质,用适量水稀释配制成 10.0 mg/L 的单标准储备液。于 2 °C~8 °C 冰箱中避光保存,有效期 6 个月。

24.4.5 有机砷混合标准使用液(1.00 mg/L,以 As 计):分别准确吸取 1.00 mL 一甲基砷标准储备液(10.0 mg/L)、1.00 mL 二甲基砷标准储备液(10.0 mg/L)、1.00 mL 砷甜菜碱的标准储备液(10.0 mg/L)于 10 mL 容量瓶中,用水稀释定容至刻度。临用现配。

24.4.6 As(III)和 As(V)混合标准使用液(1.00 mg/L,以 As 计):分别准确吸取 1.00 mL As(III)标准储备液(100 mg/L)、1.00 mL As(V)标准储备液(100 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容至刻度。临用现配。

24.4.7 五种砷形态混合标准溶液(10.0 μg/L,以 As 计):分别准确吸取 1.00 mL 有机砷混合标准使用液(1.00 mg/L)、1.00 mL As(III)和 As(V)混合标准使用液(1.00 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(0.15 mol/L)[或水(仅限食用菌测定)]稀释定容至刻度。临用现配。

24.4.8 As(III)和 As(V)混合标准系列溶液:分别准确吸取适量体积的 As(III)和 As(V)混合标准使用液(1.00 mg/L),用硝酸溶液(0.15 mol/L)或水(仅限食用菌测定)稀释配制成质量浓度为 0.0 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L 和 100.0 μg/L 的系列标准溶液。临用现配。

注:可根据样品中 As(III)和 As(V)的实际含量适当调整标准系列溶液中 As(III)和 As(V)的质量浓度。

25 仪器和设备

25.1 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪(LC-ICP/MS):由液相色谱仪与电感耦合等离子体质谱仪组成。

25.2 组织匀浆器。

25.3 高速粉碎机。

25.4 离心机:转速 \geq 8 000 r/min。

25.5 pH 计:精度为 0.01。

25.6 电子天平:感量为 0.01 mg、0.1 mg 和 1 mg。

25.7 恒温干燥箱:控温精度 \pm 2 °C。

25.8 微波消解系统:配有微波萃取罐。

25.9 超声波清洗器。

25.10 滤膜:0.45 μm。

25.11 筛网:粒径 \leq 425 μm(筛孔 \geq 40 目)。

注:玻璃器皿及微波萃取罐均需以(1+4)的硝酸溶液浸泡 24 h,用自来水反复冲洗,最后用水冲洗干净。

26 分析步骤

26.1 试样制备

同 19.1。

26.2 试样提取

26.2.1 谷物及其制品

26.2.1.1 热浸提法

同 19.2.1.1。

26.2.1.2 微波辅助提取法

同 19.2.1.2。

26.2.2 水产动物及其制品

同 19.2.2。

26.2.3 婴幼儿辅助食品

同 19.2.3。

26.2.4 食用菌及其制品

称取干试样 0.2 g~0.5 g 或鲜试样 1.0 g~2.0 g(准确至 0.001 g)于 15 mL 聚丙烯离心管中,加入 10 mL 水,置于 60 °C 超声水浴中提取 1 h,每 20 min 振摇 1 次。提取完毕,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 10 min,吸取上层清液,经 0.45 μm 滤膜过滤,待测。同时做空白试验。

26.2.5 调味品

同 19.2.5。

26.2.6 油脂及其制品

同 19.2.6。

26.2.7 藻类及其制品

同 19.2.7。

注:试样提取时可根据样品中砷含量适当调整加入提取试剂(0.15 mol/L 硝酸溶液或 0.15 mol/L 硝酸+0.45%过氧化氢溶液)的体积。

26.3 仪器参考条件

26.3.1 液相色谱参考条件

液相色谱分离体系(一)适用于除食用菌及其制品外的试样,参考如下:

- 色谱柱:填料为季铵化的苯乙烯和二乙烯基苯共聚物的阴离子交换色谱柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm)或等效柱,阴离子交换色谱保护柱(20 mm×2.1 mm,10 μm)或等效柱;
- 流动相 A:10 mmol/L 磷酸氢二铵+1%甲醇,pH=8.4;流动相 B:20 mmol/L 磷酸氢二铵+1%甲醇,pH=8.4;
- 洗脱方式:梯度洗脱,梯度洗脱程序见表 C.4;
- 进样量:25 μL。

液相色谱分离体系(二)适用于食用菌及其制品试样,参考如下:

- 色谱柱:填料为季铵化的苯乙烯和二乙烯基苯共聚物的阴离子交换色谱柱(250 mm×4 mm,

5 μm)或等效柱,阴离子交换色谱保护柱(50 mm×4 mm,5 μm)或等效柱;

- b) 流动相 C:20 mmol/L 碳酸铵+1%甲醇,pH=9.7;
- c) 洗脱方式:等度洗脱;
- d) 流速:1 mL/min;
- e) 进样量:25 μL。

液相色谱分离体系(三)适用于所有试样,参考如下:

- a) 色谱柱:填料为季铵化的苯乙烯和二乙烯基苯共聚物的阴离子交换色谱柱(50 mm×4 mm,5 μm)或等效柱,阴离子交换色谱保护柱(50 mm×4 mm,5 μm)或等效柱;
- b) 流动相 D:10 mmol/L 磷酸氢二钾,pH=10.9;流动相 E:60 mmol/L 硝酸铵,pH=9.0;
- c) 洗脱方式:梯度洗脱,梯度洗脱程序见表 C.5;
- d) 流速:1.0 mL/min;
- e) 进样量:25 μL。

注:根据各自实验室仪器设备情况适当调整流动相浓度及 pH,以保证分离度及灵敏度满足试验要求。

26.3.2 电感耦合等离子体质谱参考条件

电感耦合等离子体质谱仪参考条件如下:

- a) 射频功率:1 200 W~1 550 W;
- b) 采样深度:8 mm;
- c) 雾化室温度:2 ℃;
- d) 载气(氩气)流量:0.85 L/min;
- e) 补偿气(氩气)流量:0.25 L/min;
- f) 积分时间:0.5 s;
- g) 检测质荷比(m/z):75(As)和 35(Cl)。

26.4 标准曲线的制作

设定仪器最佳条件,待基线稳定后,测定五种砷形态混合标准溶液(10 μg/L),确定各砷形态完全分离后,将 As(Ⅲ)和 As(V)混合标准系列溶液按质量浓度由低到高分别注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪中进行测定,以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标,以色谱峰面积为纵坐标,制作标准曲线。标准溶液色谱图见附录 E 中图 E.1~图 E.3。

26.5 试样溶液的测定

依次将空白溶液和试样溶液注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪中,得到色谱图,以保留时间定性。根据标准曲线得到试样溶液中 As(Ⅲ)与 As(V)含量。

27 分析结果的表述

试样中 As(Ⅲ)或 As(V)的含量按式(4)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- X —— 试样中 As(Ⅲ)或 As(V)的含量(以 As 计),单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ —— 测定溶液中 As(Ⅲ)或 As(V)的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);
- ρ_0 —— 空白溶液中 As(Ⅲ)或 As(V)的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

GB 5009.11—2024

V ——试样提取液的体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——换算系数;

m ——试样的称样量,单位为克(g)。

无机砷含量等于 As(Ⅲ)含量与 As(V)含量之和。

当无机砷含量 ≥ 1.00 mg/kg时,计算结果保留3位有效数字,当无机砷含量 < 1.00 mg/kg时,计算结果保留2位有效数字。

28 精密度

同第21章。

29 其他

当称样量为1.0 g,加入提取试剂体积为20 mL时,方法检出限为0.006 mg/kg,方法定量限为0.02 mg/kg。

附 录 A
微波消解参考条件

试样微波消解参考条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 试样微波消解参考条件(一)

步骤	温度 ℃	升温时间 min	保温时间 min
1	120	5	5
2	160	5	10
3	190	5	25

表 A.2 试样微波消解参考条件(二)

步骤	温度 ℃	升温时间 min	保温时间 min
1	120	5	5
2	160	5	10
3	200	5	25

附 录 B
仪器参考条件

石墨炉原子吸收光谱法仪器参考条件见表 B.1。

表 B.1 石墨炉原子吸收光谱法仪器参考条件

波长 nm	灯电流 mA	干燥温度及时间	灰化温度及时间	原子化温度及时间
193.7	8~12	80 °C~120 °C, 30 s~50 s	1 100 °C~1 600 °C, 20 s	2 200 °C~2 900 °C, 5 s
<p>注：根据样品基质特点,如高蛋白、高脂肪类样品,需增加预灰化步骤,预灰化温度为 400 °C~600 °C,15 s。 当选用无极放电灯时,灯电流选 380 mA~440 mA。</p>				

附 录 C
仪器参考条件

C.1 微波辅助提取程序见表 C.1。

表 C.1 微波辅助提取程序

步骤	功率 W	控制温度 ℃	保持时间 min
1	1 600	70	10
2	1 600	90	10
3	1 600	110	15

C.2 流动相梯度洗脱程序(一)见表 C.2。

表 C.2 流动相梯度洗脱程序(一)

组成	时间 min		
	0~5	5~11	11~20
流动相 B/%	100	0	100
流动相 C/%	0	100	0

C.3 流动相梯度洗脱程序(二)见表 C.3。

表 C.3 流动相梯度洗脱程序(二)

组成	时间 min		
	0~2	2~4	4~6
流动相 D/%	100	0	100
流动相 E/%	0	100	0

C.4 流动相梯度洗脱程序(三)见表 C.4。

表 C.4 流动相梯度洗脱程序(三)

组成	时间 min		
	0~5	5~11	11~15
流动相 A/%	100	0	100
流动相 B/%	0	100	0
流速/(mL/min)	1.0	1.2	1.0

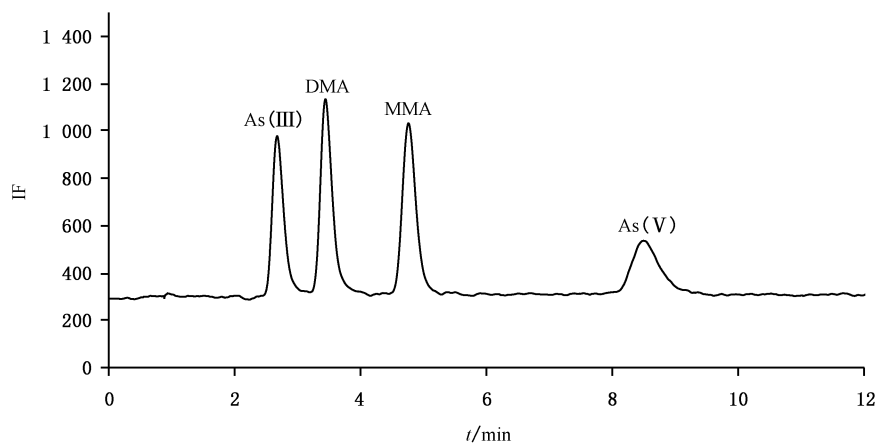
C.5 流动相梯度洗脱程序(四)见表 C.5。

表 C.5 流动相梯度洗脱程序(四)

组成	时间 s		
	0~80	80~320	320~402
流动相 D/%	100	0	100
流动相 E/%	0	100	0

附录 D LC-AFS 法色谱图

D.1 标准溶液色谱图[LC-AFS 法,液相色谱分离体系(一)等度洗脱]见图 D.1。



标引序号说明:

As(III)——亚砷酸根;

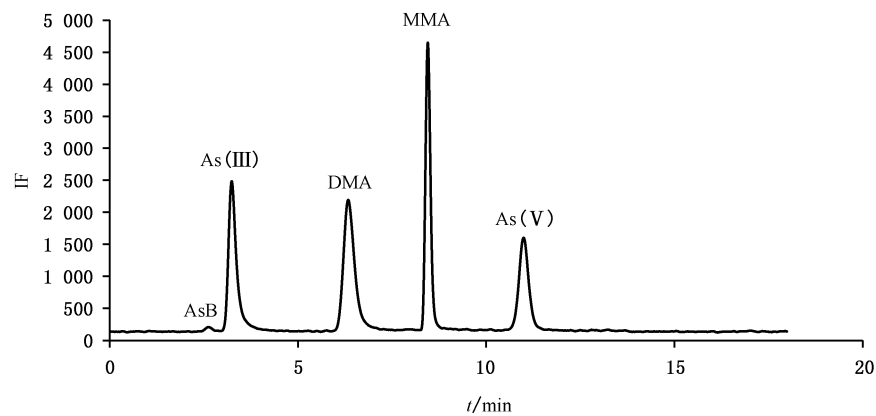
DMA ——二甲基砷;

MMA ——一甲基砷;

As(V)——砷酸根。

图 D.1 标准溶液色谱图[LC-AFS 法,液相色谱分离体系(一)等度洗脱,10 $\mu\text{g/L}$]

D.2 标准溶液色谱图[LC-AFS 法,液相色谱分离体系(一)梯度洗脱]见图 D.2。



标引序号说明:

AsB ——砷甜菜碱;

As(III)——亚砷酸根;

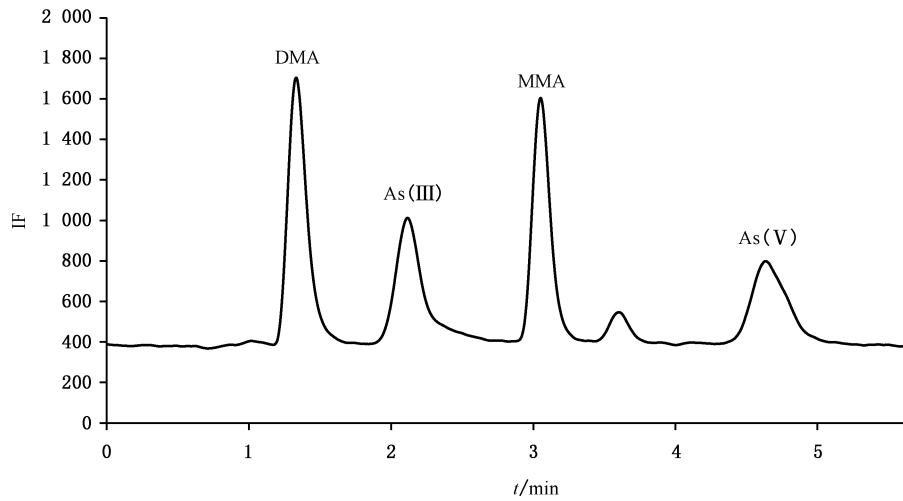
DMA ——二甲基砷;

MMA ——一甲基砷;

As(V)——砷酸根。

图 D.2 标准溶液色谱图[LC-AFS 法,液相色谱分离体系(一)梯度洗脱,50 $\mu\text{g/L}$]

D.3 标准溶液色谱图[LC-AFS法,液相色谱分离体系(二)梯度洗脱]见图 D.3。

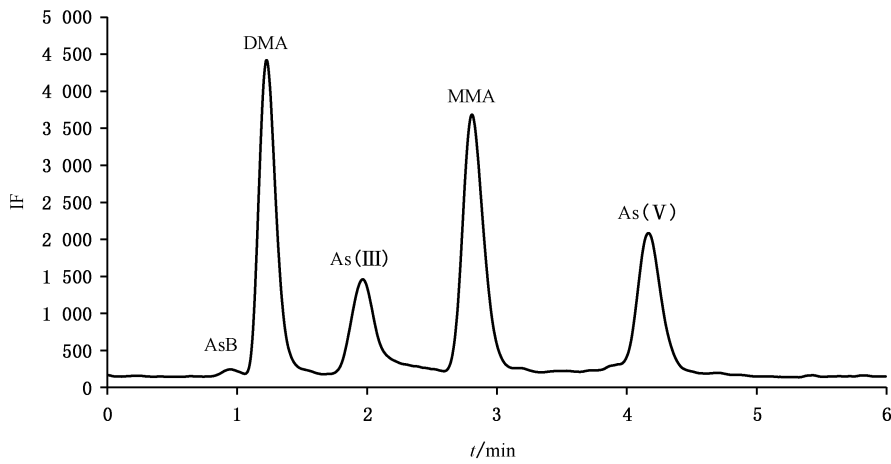


标引序号说明:

- As(III) —— 亚砷酸根;
- DMA —— 二甲基砷;
- MMA —— 一甲基砷;
- As(V) —— 砷酸根。

图 D.3 标准溶液色谱图[LC-AFS法,液相色谱分离体系(二)梯度洗脱,10 μg/L]

D.4 标准溶液色谱图[LC-AFS法,液相色谱分离体系(二)梯度洗脱]见图 D.4。



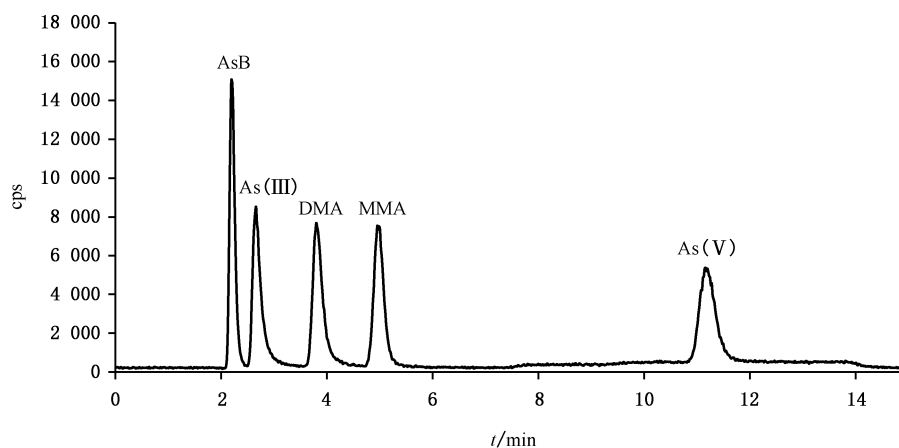
标引序号说明:

- AsB —— 砷甜菜碱;
- As(III) —— 亚砷酸根;
- DMA —— 二甲基砷;
- MMA —— 一甲基砷;
- As(V) —— 砷酸根。

图 D.4 标准溶液色谱图[LC-AFS法,液相色谱分离体系(二)梯度洗脱,50 μg/L]

附录 E LC-ICP/MS 法色谱图

E.1 标准溶液色谱图[LC-ICP/MS法,液相色谱分离体系(一)梯度洗脱]见图 E.1。



标引序号说明:

AsB —— 砷甜菜碱;

As(III) —— 亚砷酸根;

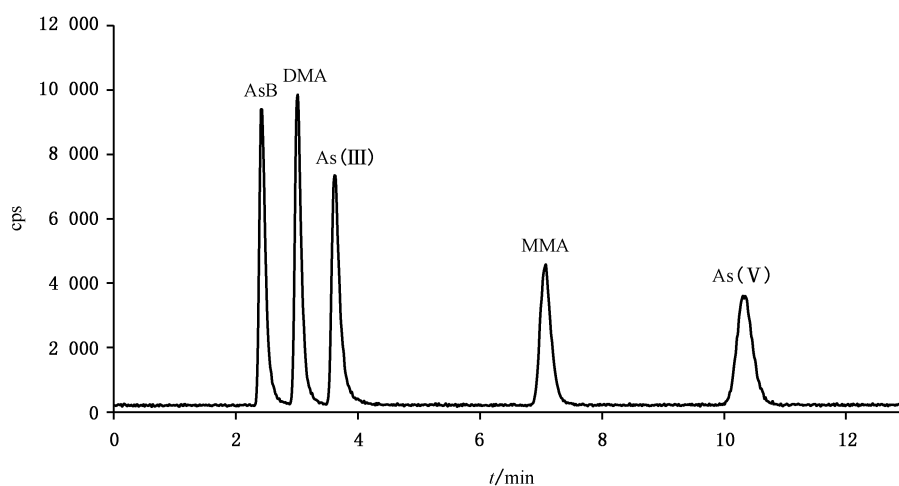
DMA —— 二甲基砷;

MMA —— 一甲基砷;

As(V) —— 砷酸根。

图 E.1 标准溶液色谱图[LC-ICP/MS法,液相色谱分离体系(一)梯度洗脱,10 μg/L]

E.2 标准溶液色谱图[LC-ICP/MS法,液相色谱分离体系(二)等度洗脱]见图 E.2。



标引序号说明:

AsB —— 砷甜菜碱;

As(III) —— 亚砷酸根;

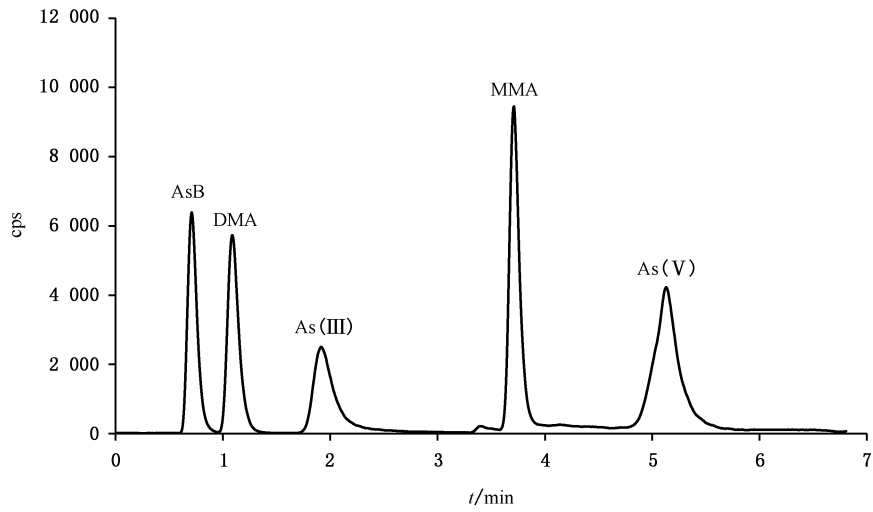
DMA —— 二甲基砷;

MMA —— 一甲基砷;

As(V) —— 砷酸根。

图 E.2 标准溶液色谱图[LC-ICP/MS法,液相色谱分离体系(二)等度洗脱,10 μg/L]

E.3 标准溶液色谱图[LC-ICP/MS法,液相色谱分离体系(三)梯度洗脱]见图 E.3。



标引序号说明:

AsB —— 砷甜菜碱;

As(III) —— 亚砷酸根;

DMA —— 二甲基砷;

MMA —— 一甲基砷;

As(V) —— 砷酸根。

图 E.3 标准溶液色谱图[LC-ICP/MS法,液相色谱分离体系(三)梯度洗脱,10 μg/L]