



中华人民共和国国家标准

GB/T 23372—2009

食品中无机砷的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

Determination of inorganic-arsenic in foods—
Liquid chromatography-inductive coupled plasma mass spectrometer

2009-03-16 发布

2009-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国标准化研究院提出并归口。

本标准起草单位：国家食品质量安全监督检验中心。

本标准主要起草人：林立、陈玉红、陈光、杨彦丽、周谱非、王浩、杨红梅。

食品中无机砷的测定

液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了液相色谱和电感耦合等离子体质谱测定食品中无机砷[亚砷酸根 As(Ⅲ)和砷酸根 As(V)]的方法。

本标准适用于食品中无机砷的测定。

本标准的方法检出限为 As(Ⅲ)0.002 mg/kg, As(V)0.004 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987, MOD)

3 原理

样品中无机砷经提取、净化后,用液相色谱仪对砷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,与标准样品进行比较,外标法定量。

4 试剂

除非另有说明,在分析中所使用试剂均为优级纯,用水为 GB/T 6682—2008 中规定的一级水。

4.1 3%(体积分数)乙酸溶液:取 3.0 mL 乙酸置于适量水中,再稀释至 100 mL。

4.2 0.15%(体积分数)乙酸溶液:取 0.15 mL 乙酸置于适量水中,再稀释至 100 mL。

4.3 30%双氧水。

4.4 无水乙醇。

4.5 流动相(A相)

4.5.1 2 mmol/L 磷酸二氢钠:准确称取 0.312 0 g 磷酸二氢钠用水定容至 1 000 mL。

4.5.2 10 mmol/L 无水乙酸钠:准确称取 0.820 3 g 无水乙酸钠用水定容至 1 000 mL。

4.5.3 0.2 mmol/L 乙二胺四乙酸二钠:准确称取 0.074 6 g 乙二胺四乙酸二钠用水定容至 1 000 mL。

4.5.4 3 mmol/L 硝酸钾:准确称取 0.303 0 g 硝酸钾用水定容至 1 000 mL。

4.5.5 4%氢氧化钠水溶液:称取氢氧化钠 4 g 用水定容至 100 mL。

4.6 标准储备液:砷酸根、亚砷酸根、砷甜菜碱、一甲基砷、二甲基砷(以下简称五种砷),每种标准储备液的浓度为 5 μ g/mL,贮存于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中,有效期 3 个月。

4.7 五种砷标准工作液:吸取五种砷的标准储备液(4.6)2.0 mL 到 10 mL 的容量瓶中,配得混合标准工作液浓度为 1.0 mg/L。分别吸取混合标准工作液 0.0、0.1、0.2、0.5、1.0 mL 于一组 100 mL 的容量瓶中,用 0.15%的乙酸溶液(4.2)定容至刻度,得到单元素浓度分别为 0.0、0.001、0.002、0.005、0.010 μ g/mL 的混合标准溶液。使用时现配。

4.8 滤膜:0.45 μ m,水相。

4.9 聚二乙烯基苯聚合物反相填料(或等效的脱脂柱):250 mg,3 mL。该柱使用前采用 5 mL 甲醇和

10 mL 水活化,保持萃取柱处于湿润状态。

4.10 石墨化炭黑小柱:500 mg,6 mL。该柱使用前采用 10 mL 甲醇和 20 mL 水活化,保持萃取柱处于湿润状态。

5 仪器

5.1 液相色谱仪(LC):二元梯度泵。

5.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

5.3 pH 计。

5.4 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.5 粉碎机。

5.6 涡旋混合器。

5.7 恒温水浴锅。

5.8 超声波清洗器。

5.9 高速冷冻离心机:转速不小于 8 000 r/min。

6 分析步骤

6.1 提取和净化

6.1.1 植物性固体样品

试样用粉碎机粉碎。准确称取样品 1 g~4 g(精确至 0.01 g)(海带、紫菜等海产品类植物样品 1 g,谷物类样品 2 g,蔬菜类样品 4 g),加入 38 mL 水,涡旋混匀后,超声萃取 40 min,加入 3%乙酸溶液(4.1)2 mL 混匀沉淀蛋白,于 4℃冰箱中静置 5 min 后,取上清液过 0.45 μm 过滤膜(4.8)于 1.5 mL 离心管中,以 8 000 r/min 转速于 4℃离心 10 min,吸取上清液注入液相色谱仪进行分析。蔬菜等色素较深的样品要过石墨化炭黑小柱(4.10)去除颜色。海带、紫菜等样品萃取后,可在过滤前的溶液中加入 0.2 mL 双氧水(4.3),将 As(Ⅲ)氧化为 As(V)。同时制备试剂空白溶液。

6.1.2 动物性固体样品

试样用粉碎机粉碎。准确称取贝类及虾蟹类等海产品、乳粉、畜禽肉类样品 2 g(精确到 0.01 g),加入 38 mL 水,涡旋混匀后,超声萃取 40 min,加入 3%乙酸溶液(4.1)2 mL 混匀沉淀蛋白,于 4℃冰箱中静置 5 min 后,取上清液过 0.45 μm 过滤膜(4.8)于 1.5 mL 离心管中,以 8 000 r/min 转速于 4℃离心 10 min,吸取上清液注入液相色谱仪进行分析。油脂含量高的样品过聚二乙烯基苯聚合物反相填料的样品前处理柱(4.9)去除油脂。同时制备试剂空白溶液。

6.1.3 液体样品

取 5.0 mL 白酒类样品在 80℃下挥干酒精,用水定容至 10 mL 比色管中,直接上机进行检测。啤酒和乳制品等液体样品称取 10 g,加入水称重至 38 g(精确到 0.01 g),涡旋混匀后,超声萃取 20 min,加入 2.0 g(精确到 0.01 g) 3%乙酸溶液(4.1)混匀沉淀蛋白,于 4℃冰箱中静置 5 min 后,取上清液过 0.45 μm 过滤膜(4.8)于 1.5 mL 离心管中,以 8 000 r/min 转速在 4℃下离心 10 min,吸取上清液注入液相色谱仪进行分析。乳制品过聚二乙烯基苯聚合物反相填料的样品前处理柱(4.9)去除油脂。同时制备试剂空白溶液。

6.2 液相色谱分离条件

6.2.1 色谱柱参数:阴离子保护柱 IonPac AG 19(50 mm×4 mm)或相当者;阴离子分析柱 IonPac AS 19(250 mm×4 mm)或相当者。

6.2.2 流动相:A 相组成(10 mmol/L 无水乙酸钠,3 mmol/L 硝酸钾,2 mmol/L 磷酸二氢钠,0.2 mmol/L 乙二胺四乙酸铁钠,4%氢氧化钠水溶液调 pH=10.7)。

B 相组成(无水乙醇)。

A+B (99+1)。

6.2.3 流速:1.0 mL/min。

6.2.4 进样量:5 μL~50 μL(视样品中无机砷含量而定)。

6.3 电感耦合等离子体质谱参考条件

积分时间:0.5 s。

功率:1 550 W。

雾化器:同心雾化器,自动提升。

载气流量:0.60 L/min~1.20 L/min。

辅助气流量:与载气流量的总和保持在 1.0 L/min~1.2 L/min 之间。

采样深度:9.5 mm。

采集质量数:砷 75。

灵敏度:中质量数 ≥ 300 Mcps/(mg/L)。

进样管内径: ≤ 0.2 mm。

载气:氩气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

色谱柱与 ICP-MS 相联的管线距离不超过 0.5 m。

6.4 测定

取样品处理液和标准工作液各 5 μL(或相同体积)分别注入液相色谱仪进行分离,电感耦合等离子体质谱仪进行检测。以其标准溶液峰的保留时间定性,以其峰面积求出样液中被测物质的含量,供计算。五种砷标准样品色谱图参见附录 A。

7 结果计算

食品中无机砷含量(mg/kg)的计算见式(1):

$$X = \sum_{i=1}^2 [(A_{1i} - A_{2i}) \times V \times 1\,000 / m \times 1\,000] \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X——试样中无机元素[As(Ⅲ)和 As(V)的总和]的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_{1i} ——测定用试样液中无机砷[As(Ⅲ)或 As(V)]的含量,单位为毫克每升(mg/L);

A_{2i} ——试剂空白液中无机砷[As(Ⅲ)或 As(V)]的含量,单位为毫克每升(mg/L);

V——试样处理液的总体积,单位为毫升(mL);

m——试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

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%。

附录 A
(资料性附录)
五种砷标准样品色谱图

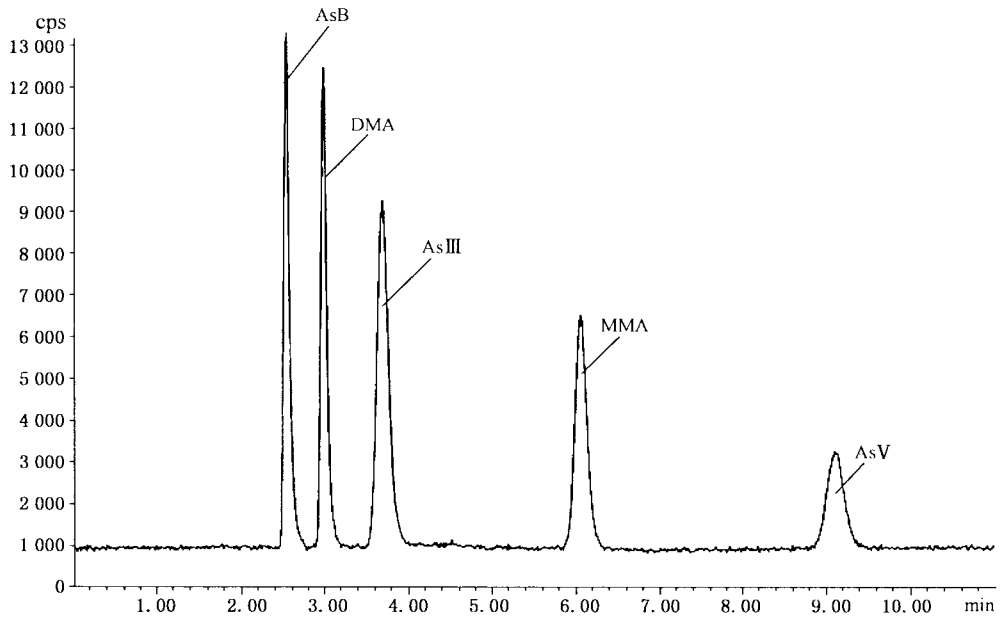


图 A.1 砷甜菜碱(AsB)、二甲基砷(DMA)、亚砷酸根(AsIII)、
一甲基砷(MMA)、砷酸根(AsV)五种砷标准样品色谱图