

团体标准

T/GYJCXH003-2024

林产品中总砷的测定—原子荧光法

Determination of total arsenic in forest products-

Atomic fluorescence method

(征求意见稿)

2024-xx-xx发布

2024-xx-xx实施

贵阳市检验检测与认证行业协会

发布

目 次

前 言	错误! 未定义书签。
1 范围	2
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	错误! 未定义书签。
5 仪器和设备	1
6 分析步骤	1
7 结果计算与表示	2
8 精密度和正确度	3
9 质量控制	3
10 废物处理	4
11 注意事项	4
附录 A (资料性附录)	5

前 言

本文件依据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》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。

本文件由贵州师范大学、贵州省林业科学研究院提出。

本文件由贵州师范大学、贵州省林业科学研究院归口。

本文件起草单位：贵州师范大学、贵州省林业科学研究院

本文件主要起草人：秦樊鑫、姬宁、黄安香、洪鲲、龚记熠、张宇斌、李欲轲、姜文鹏、张春艺、王涛、曾雪

林产品中总砷的测定-原子荧光法

1 范围

本文件规定了测定林产品中总砷的测定-原子荧光法的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和正确度、质量保证和质量控制及注意事项的要求。本方法当取样量为 0.5 g 时,定容体积为 25 mL 时。砷的检出限为 0.002 mg/kg;测定下限为 0.008 mg/kg。

本文件适用于林产品中总砷的测定。

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 6379.2 测量方法与结果的正确度(正确度和精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

HJ 168 环境监测分析方法标准制定技术导则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

试样经酸加热消解后,加入硫脲使五价砷预还原为三价砷,再加入硼氢化钾或硼氢化钠还原生成砷化氢,由氩气载入石英化原子器中分解为原子态砷,在高强度砷空心阴极灯的发射光下激发产生原子荧光,其荧光强度固定的条件下与被测液的砷浓度成正比,与校准系列比较定量。

4 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。

4.1 硝酸(HNO_3); $\rho(\text{HNO}_3)=1.41 \text{ g/mL}$ 优级纯或更高纯度

- 4.2 过氧化氢(H_2O_2) [$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$], 优级纯或更高纯度;
- 4.3 硫酸(H_2SO_4) 优级纯或更高纯度;
- 4.4 氢氧化钾(KOH) 优级纯或更高纯度;
- 4.5 硼氢化钾(KBH_4): 优级纯或更高纯度;
- 4.6 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) 分析纯或更高纯度;
- 4.7 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 分析纯或更高纯度
- 4.8 硫酸溶液(1+9): 量取 50 mL 硫酸, 缓缓加入 450 mL 水中, 混匀;
- 4.9 硝酸溶液(5+95): 量取 50 mL 硝酸, 缓缓加入 950 mL 水中, 混匀;
- 4.10 氢氧化钾溶液(5 g/L): 称取 5.0 g 氢氧化钾, 用水溶解并稀释至 1000 mL, 混匀;
- 4.11 硼氢化钾溶液(20 g/L): 称取 20.0 g 硼氢化钾, 用氢氧化钾溶液(5 g/L) 溶解并稀释至 1000 mL, 混匀。临用现配;
- 4.12 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。现用现配。
- 4.13 砷标准储备液(100mg/L): 准确称取 0.132 g 三氧化二砷(纯度 $\geq 99\%$), 用少量水溶解后并转移至 100 mL 容量瓶中, 稀释并定容至刻度, 混匀。或经国家认证并授予标准物质证书的砷标准溶液。
- 4.14 砷标准使用液(1.0 mg/L): 准确吸取砷标准储备液(4.13) 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(5+95) 稀释并定容至刻度, 混匀。于 $2^\circ\text{C}\sim 8^\circ\text{C}$ 冰箱中避光保存, 临用现配。
- 4.15 砷标准系列溶液: 取 50 mL 容量瓶 6 个, 依次准确加入砷标准使用液(4.14) 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL 和 0.5 mL, 补加硫酸(1+9) 12.5 mL, 硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL, 用纯水定容至刻度线后, 放置 30 min 后测定。

5 仪器和设备

- 5.1 原子荧光光谱仪: 配砷空心阴极灯;
- 5.2 天平: 感量为 0.1 mg 和 1 mg;
- 5.3 微波消解仪: 配有聚四氟乙烯消解内罐;
- 5.4 赶酸器: 与微波消解内罐配套;
- 5.5 控温电热板;
- 5.6 超声水浴箱;
- 5.7 样品粉碎设备: 匀浆机、高速粉碎机;

5.8 一般实验室常用仪器和设备;

6 分析步骤

6.1 试样制备

6.1.1 干样

草珊瑚、油茶、竹笋等低含水量样品，取可食部分，必要时经高速粉碎机粉碎均匀。

6.1.2 鲜样

草珊瑚、油茶、竹笋等高含水量样品必要时洗净，晾干，取可食部分匀浆均匀。

6.2 试样消解

称取固体样品 0.1 g~0.5 g(精确至 0.001g, 含水分较多的样品可适当增加取样量至 1 g) 于微波消解内罐中，含乙醇或二氧化碳的样品先在电热板上低温加热除去乙醇或二氧化碳，加入 5 mL~10 mL 硝酸(4.2)，加盖放置 1 h 或过夜，加入 1-2 mL 过氧化氢(4.3)。旋紧罐盖，按照微波消解仪标准操作步骤进行消解(消解参考条件见附录表 A.1)。冷却后取出，缓慢打开罐盖排气，用少量水冲洗内盖，将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中，于 100 °C 加热 30 min 或超声脱气 2 min~5 min，用水定容至 25 mL 或 50 mL，混匀备用，同时做空白试验。

注：可根据试样中待测元素的含量水平和检测水平要求选择相应的称样量和定容体积。

6.3 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为光电倍增管负高压:270V；砷空心阴极灯电流:60 mA；载气流速:400 mL/min；屏蔽气流速:800 mL/min。

6.4 标准曲线的制作

设定好仪器最佳条件，连续用硝酸溶液(1+9)进样，待读数稳定之后，转入标准系列溶液测量，由低到高浓度顺序测定标准溶液的荧光强度，以砷的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制标准曲线。

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

6.5 试样溶液的测定

转入试样测量，先用硝酸溶液(1+9)进样，使读数基本回零，再分别测定处理好的试样空白和试样溶液

7 结果计算与表示

7.1 待测元素的计算

试样中待测元素的含量按式(1)计算：

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

式中：

X—试样中待测元素含量，单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L)；

ρ —试样溶液中被测元素质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 —试样空白液中被测元素质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V—试样消化液定容体积，单位为毫升(mL)；

f—试样稀释倍数；

m—试样称取质量或移取体积，单位为克或毫升(g 或 mL)；

1 000 —换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

8 精密度及正确度

8.1 精密度

实验室对三种类别不同的试样分别进行了测试，精密度测试结果参见附表 A.2。其中砷的相对标准偏差范围为 0.4%~5.7%

8.2 正确度

实验室对绿茶国家统一标准物质 GBW10052 进行了测试，方法正确度测试数据参见附表 A.3 其中汞的相对误差范围为 10.0%~14.4%。

9 质量控制

9.1 每批次样品应至少做两个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

9.2 每次分析应建立校准曲线，曲线的相关性系数应不小于 0.999，且每分析 20 个样品后应进行校准曲线中间浓度点测定，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于 10%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

9.3 每次分析时应尽量抽取总样品数量的 5%进行平行样测定(少于 20 个样品时至少 1 个平行样)，测定结果相对平行偏差需 $\leq 20\%$ 。

9.4 每次分析时应同时测定相应的国家统一标准物质，结果应在保证值内。若无合适

的标准物质，可采用样品加标的方式进行代替，其回收率范围应在 80%~120%。

10 废物处理

实验过程中产生的废液及废物，应分类妥善保管，委托有资质的单位进行处理。

11 注意事项

11.1 分析所用器皿使用前需用(1+3)HNO₃浸泡 24h 后，用去离子冲净后方可使用。

11.2 实验过程中硝酸等具有腐蚀性，实验过程中做好安全防护工作。

附录 A
(资料性附录)
A.1 微波消解仪参考条件

步骤	功率	升温时间 / min	控制温度 / °C	保持时间 / min
1	1200W	5	120	7
2	1250W	6	160	7
3	1250W	6	190	15

A.2 方法精密度汇总表

元素名称	样品类型	平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 范围(%)	重复性限 r (mg/kg)
砷	草珊瑚	0.107	0.004	0.4~5.1	0.012
	油茶	0.228	0.007	0.7~4.2	0.020
	竹笋	0.223	0.012	0.4~7.2	0.034

A.3方法正确度汇总表

元素名称	样品类型	样品编号	有证标准物质含量 (mg/kg)	$\overline{RE}$	$S_{\overline{RE}}(\%)$	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}(\%)$
砷	绿茶	GBW10052	0.076	12.6	1.7	12.6±3.4

