中华人民共和国国家标准

GB 5009.11—202×

食品安全国家标准
食品中总砷及无机砷的测定

（征求意见稿）

××××-××-××发布　　××××-××-××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》、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》。

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；

——删除了原第三法银盐法；

——修改第一法电感耦合等离子体质谱法为参见GB 5009.268第一法；

——修改了第二法氢化物发生原子荧光光谱法中试样消解方法。

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；第三法适用于谷物及其制品、水产动物及其制品、蔬菜水果及其制品、食用菌及其制品、肉及肉制品、乳及乳制品、水产调味品、食糖及淀粉糖、可可制品、巧克力和巧克力制品、婴幼儿罐装辅助食品、藻类中总砷的测定。

本标准第二篇规定了食品中无机砷的测定。

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 电感耦合等离子体质谱法

参见 GB 5009.268 第一法。

第二法 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（KBH_4）：分析纯。

3.1.4 硫脲（$CH_4N_2O_2S$）：分析纯。

3.1.5 盐酸（HCl）。

3.1.6 硝酸（HNO_3）。

3.1.7 硫酸（H_2SO_4）。

3.1.8 高氯酸（$HClO_4$）。

3.1.9　过氧化氢（H_2O_2）。

3.1.10　硝酸镁［$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$］：分析纯。

3.1.11　氧化镁（MgO）：分析纯。

3.1.12　抗坏血酸（$C_6H_8O_6$）。

3.2　试剂配制

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

3.2.2　硼氢化钾溶液（20 g/L）：称取硼氢化钾 20.0 g，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）：量取硫酸 100 mL，缓缓倒入 900 mL 水中，混匀。

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

注：本方法也可用硼氢化钠作为还原剂：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。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≥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 ℃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 ℃～8 ℃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 ℃～8 ℃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 μg/mL）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 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、60.0 μg/L 和 120.0 μg/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，混匀后放置 30 min 后测定。

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：控温电热板或石墨电热消解仪，控温精度±5 ℃。

4.6　马弗炉。

4.7　恒温干燥箱：控温精度±2 ℃。

4.8　微波消解系统：配有聚四氟乙烯消解内罐。

注：玻璃器皿及聚四氟乙烯消解内罐均需以硝酸溶液（1+4）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 固态样品

5.1.1.1 干样

谷物、干食用菌、水产动物干制品等的干剂样品，取可食部分粉碎均匀，装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。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、肉类及蛋类等的湿剂样品，洗净晾干，取可食部分匀浆至均质，装入洁净聚乙烯瓶中，密封，于2 ℃～8 ℃冰箱冷藏备用。

5.1.1.3 速冻及罐头食品

经解冻的速冻食品及罐头样品，取可食部分粉碎分散至均匀。

5.1.2 液态样品

饮料、调味品、乳及其制品、油脂及其制品等样品匀浆或均质后装入洁净聚乙烯瓶中，密封，于2 ℃～8 ℃冰箱冷藏备用。

注：在采样和制备过程中，应避免试样污染。

5.2 试样消解

5.2.1 湿法消解

固态试样称取 1.0 g～2.5 g，液态试样称取 5.0 g～10.0 g（或 mL）（精确至 0.001 g 或 0.01 mL）于消解瓶或消解罐中，加硝酸 20 mL，高氯酸 4 mL，硫酸 1.25 mL，放置过夜。次日，于 120 ℃～200 ℃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，且消解瓶或消解罐中充满白烟（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，将消解温度调至 280 ℃～300 ℃继续加热消解至消解液 0.5 mL 左右呈无色澄清，且消解瓶或消解罐中充满白烟）。冷却，加水 25 mL，再蒸发至消解瓶或消解罐充满白烟。冷却，用水将消解液转入 25 mL 容量瓶或比色管中，加入硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL，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

固态试样称取 1.0 g～2.5 g，液态试样称取 4.00 g（或 mL）（精确至 0.001 g 或 0.01 mL），置于 50 mL～100 mL 坩埚中。加 150 g/L 硝酸镁 10 mL 混匀，低热蒸干，将 1 g 氧化镁覆盖在干渣上，于电炉上炭化至无黑烟，移入 550 ℃马弗炉灰化 4 h。取出放冷，小心加入盐酸溶液（1+1）10 mL 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硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL，另用硫酸溶液（1+9）分次洗涤坩埚后合并洗涤液至 25 mL 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

固态试样称取 0.2 g～0.8 g（精确至 0.001 g），蔬菜、水果等含水分高的试样称取 2.0 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。对于肉类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，消解完全后，于 140 ℃～145 ℃赶酸至 1 mL～2 mL。用水将消化液转移至 25 mL 容量瓶或比色管，用少量水洗涤消解罐 3 次，合并洗涤液于容量瓶或比色管中并加入硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL，用硫酸溶液（1+9）定容至 25 mL，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、藻类及其制品等基质复杂的样品。

5.2.4 压力罐消解法

固态试样称取 0.2 g～1.0 g（精确至 0.001 g），湿样 1.0 g～5.0 g（精确至 0.001 g）或移取液体试样 2.0 mL～5.0 mL（精确至 0.01 mL）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 ℃～160 ℃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 ℃～145 ℃赶酸至 1 mL～2 mL，用水将消化液转移至 25 mL 容量瓶或比色管，用少量水洗涤消解罐 3 次，合并洗涤液于容量瓶或比色管中并加入硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL，用硫酸溶液（1+9）定容至 25 mL，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、油脂及其制品、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，砷浓度为横坐标绘制标准曲线，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。

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

式中：

X ——试样中砷的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）；

ρ ——试样溶液中砷含量，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0 ——空白液中砷含量，单位为微克每升（μg/L）；

V ——试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样称样量，单位为克（g）或毫升（mL）；

1 000 ——换算系数。

当砷含量≥1.00 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字；当砷含量＜1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

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。

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）。

10.1.3 硝酸钯［$Pd(NO_3)_2$］。

10.1.4 氢氧化钠（NaOH）。

10.2 试剂配制

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

10.2.2 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。

10.2.3 硝酸钯溶液（1 g/L）：称取 0.1 g 硝酸钯，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≥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）配制砷浓度分别为 0.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L 和 30.0 μg/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±5 ℃。

11.4 微波消解系统。

11.5 恒温干燥箱：控温精度±2 ℃。

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硝酸溶液（1+4）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

固态试样称取 0.2 g～0.8 g（精确至 0.001 g），蔬菜、水果等含水分高的试样称取 2.0 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，对于肉类、水产动物及其制品、油脂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（见附录 A 中表 A.2），按相关步骤进行消解，消解完全后于 140 ℃～145 ℃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

固态试样称取 0.2 g～1.0 g（精确至 0.001 g），湿样 1.0 g～5.0 g（精确至 0.001 g）或移取液体试样 2.0 mL～5.0 mL（精确至 0.01 mL）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 ℃～160 ℃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 ℃～145 ℃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 硝酸钯溶液（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 硝酸钯溶液（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。

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

式中：

X　——试样中砷的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）或毫克每升（mg/L）；

ρ　——试样溶液中砷含量，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0　——空白液中砷含量，单位为微克每升（μg/L）；

V ——试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样称样量，单位为克（g）或毫升（mL）；

1 000 ——换算系数。

当砷含量≥1.00 mg/kg（或 mg/L）时，计算结果保留三位有效数字；当砷含量＜1.00 mg/kg（或 mg/L）时，计算结果保留两位有效数字。

14 精密度

同第 7 章。

15 其他

当样品称样量为 0.5 g，定容体积为 25 mL 时，方法的检出限为 0.03 mg/kg，定量限为 0.09 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（$NH_4H_2PO_4$）：分析纯。

17.1.2 磷酸氢二铵（$(NH_4)_2HPO_4$）：分析纯。

17.1.3 硝酸铵（NH_4NO_3）。

17.1.4 磷酸氢二钾（$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$）。

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（$NH_3 \cdot H_2O$）。

17.1.11 正己烷[$CH_3(CH_2)_4CH_3$]。

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。

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≥99.5%。

17.3.2　砷酸二氢钾（KH_2AsO_4，CAS 号：7784-41-0）标准品：纯度≥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 ℃干燥 2 h 的三氧化二砷 0.013 2 g（精确至 0.000 1 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 ℃～8 ℃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 ℃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 ℃～8 ℃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　有机砷标准物质：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。

17.4.4　有机砷标准储备液（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，用适量水稀释成 10.0 mg/L 的单标准储备液。于 2 ℃～8 ℃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 一甲基砷标准储备液（10.0 mg/L）、1.0 mL 二甲基砷标准储备液（10.0 mg/L）、1.0 mL 砷甜菜碱标准储备液（10.0 mg/L）于 10 mL 容量瓶中，加水稀释并定容至刻度。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）、1.0 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 μg/L，以 As 计）：分别准确吸取 1.00 mL 有机砷混合标准使用液（1.0 mg/L）和 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）稀释定容至刻度。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）稀释配制成浓度为 0.0 μg/L、2.0 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。

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　冷冻干燥机。

18.5　微波消解系统：配有微波萃取罐。

18.6　离心机：转速≥8 000 r/min。

18.7　pH 计：精度为 0.01。

18.8　电子天平：感量为 0.01 mg、0.1 mg 和 1 mg。

18.9　恒温干燥箱：控温精度±2 ℃。

18.10　滤膜：0.45 μm。

18.11　筛网；粒径≤425 μm（筛孔≥40 目）。

注：玻璃器皿均需以硝酸溶液（1+4）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　固态样品

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、藻类等的干剂样品，取可食部分粉碎均匀，粒径达 425 μm 以下（相当于 40 目以上），装入洁净聚乙烯瓶中，密封保存备用。

注：当采用热浸提法处理谷物试样时，试样需粉碎至250 μm以下（相当于60 目以上）。

19.1.1.2　鲜（湿）样

鲜食用菌、水产动物等的湿剂样品，洗净晾干，取可食部分匀浆至均质，婴幼儿罐装辅助食品匀浆或均质，装入洁净聚乙烯瓶中，密封，于 2 ℃～8 ℃冰箱冷藏备用。

19.1.2　液态样品

调味品、油脂及其制品等匀浆或均质后装入洁净聚乙烯瓶中，密封，于 2 ℃～8 ℃冰箱冷藏备用。

注：在采样和制备过程中，应避免试样污染。

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塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸溶液。于90 ℃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10 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塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸-0.45%过氧化氢溶液。于90 ℃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塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸溶液，于90 ℃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塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸-0.45%过氧化氢溶液。于90 ℃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塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸-0.45%过氧化氢溶液。于90 ℃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 ℃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

称取调味品试样约1.0 g（准确至0.001 g）于50 mL塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸-0.45%过氧化氢溶液。于90 ℃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塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸-0.45%过氧化氢溶液。于90 ℃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塑料离心管中，加入20 mL 0.15 mol/L硝酸-0.45%过氧化氢溶液。于90 ℃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。

19.3 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）：

a）色谱柱：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；

b）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；

c）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。梯度洗脱程序见附录 C 中表 C.2。梯度洗脱程序适用于所有试样。

液相色谱分离体系（二）：

a）色谱柱：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）梯度洗脱：流动相 D：5 mmol/L 磷酸氢二钾+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。梯度洗脱程序见附录 C 中表 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实验要求。

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：

a）负高压：280 V～300 V；

b）砷灯总电流：90 mA；

c）主电流/辅助电流：90/50 mA；

d）原子化方式：火焰原子化；

e）原子化器温度：200 ℃；

f）载液：5%～7%盐酸溶液；

g）还原剂：20 g/L 硼氢化钾溶液；

h）载气（氩气）流速：400 mL/min；

i）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），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.3。

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（4）计算。

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

式中：

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

ρ_0 ——空白溶液中 As(III)或 As(V)浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ ——测定溶液中 As(III)或 As(V)浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ——试样提取液体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样称样量，单位为克（g）；

1 000——换算系数。

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，计算结果保留三位有效数字，当无机砷含量＜1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

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

食品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经过雾化由载气送入电感耦合等离子体（ICP）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。以保留时间定性和质荷比定性，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[$(NH_4)_2HPO_4$]：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[$CH_3(CH_2)_4CH_3$]。

24.1.5 甲醇（CH_3OH）：色谱纯。

24.1.6 氨水（$NH_3 \cdot H_2O$）。

24.1.7 氢氧化钾（KOH）。

24.1.8　盐酸（HCl）。

24.1.9　碳酸铵[$(NH_4)_2CO_3$]。

24.1.10　硝酸铵（NH_4NO_3）。

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（7 mmol/L 硝酸铵，pH=10.0）：准确称取 0.560 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 10.0，混匀。于超声水浴中超声脱气 30 min，备用。

24.2.7　流动相 E（70 mmol/L 硝酸铵，pH=9.0）：准确称取 5.603 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≥99.5%。

24.3.2　砷酸二氢钾（KH_2AsO_4，CAS 号：7784-41-0）标准品：纯度≥99.5%。

24.4　标准溶液配制

24.4.1　亚砷酸盐[As(III)]标准储备液（100 mg/L，以 As 计）：准确称取于 100 ℃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 ℃～8 ℃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 ℃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 ℃～8 ℃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　有机砷标准物质：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　有机砷标准储备液（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 ℃～8 ℃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）、二甲基砷标准储备液（10.0 mg/L）、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）和 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 浓度为（1.00 mg/L）有机砷混合标准使用液和 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）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（仅限食用菌测定时）稀释配制成浓度为 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≥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±2 ℃。

25.8　微波消解系统：配有微波萃取罐。

25.9　滤膜：0.45 μm。

25.10　筛网；粒径≤425 μm（筛孔≥40 目）。

注：玻璃器皿均需以硝酸溶液（1+4）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

称取干食用菌试样0.2 g～0.5 g或鲜食用菌试样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 ℃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。按同一操作方法做空白试验。

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。

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）适用于除食用菌外的试样，参考如下：

a）色谱柱：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；

b）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；

c）洗脱方式：梯度洗脱，梯度洗脱程序见附录 C 中表 C.4；

d）进样量：25 μL。

液相色谱分离体系（二）适用于食用菌试样，参考如下：

a）色谱柱：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：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：7 mmol/L 硝酸铵，pH=10.0；流动相 E：70 mmol/L 硝酸铵，pH=9.0；

c）洗脱方式：梯度洗脱，梯度洗脱程序见附录 C 中表 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实验要求。

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。

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.2。

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（6）计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \qquad \cdots\cdots (6)$$

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_0 ——空白溶液中 As(III)或 As(V)浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ ——测定溶液中 As(III)或 As(V)浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ——试样提取液体积体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样称样量，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数。

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，计算结果保留三位有效数字，当无机砷含量＜1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

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

A.1　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

B.1 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	8～12/380～440	80 ℃～120 ℃/30 s～50 s	1100 ℃～1600℃/20 s	2200 ℃～2900 ℃/5 s

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 ℃～600 ℃/15 s。

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	1600	70	10
2	1600	90	10
3	1600	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）

时间 min	流动相 A %	流动相 B %	流速 mL/min
0.00	100.0	0.0	1.0
4.99	100.0	0.0	1.0
5.00	0.0	100.0	1.2
10.99	0.0	100.0	1.2
11.00	100.0	0.0	1.0
15.00	100.0	0.0	1.0

C.5　流动相梯度洗脱程序（四）见表 C.5。

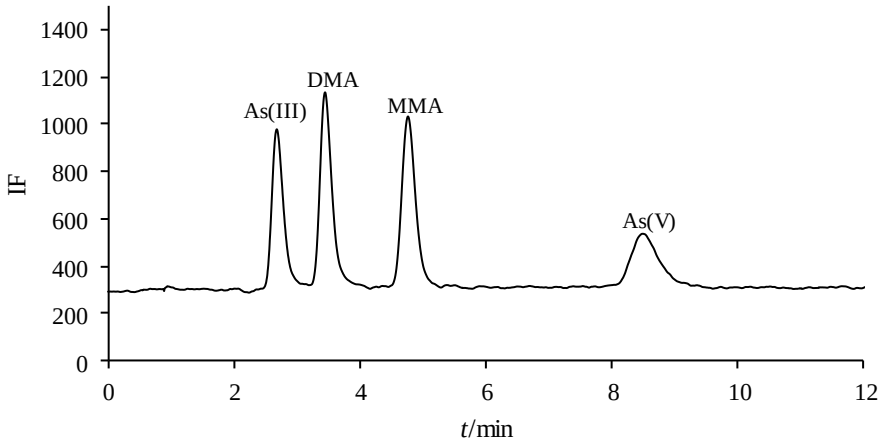
表 C.5　流动相梯度洗脱程序（四）

组成	时间 s		
	0～80	80～260	260～420
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。



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.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 μg/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，50 μg/L）见图 D.2。

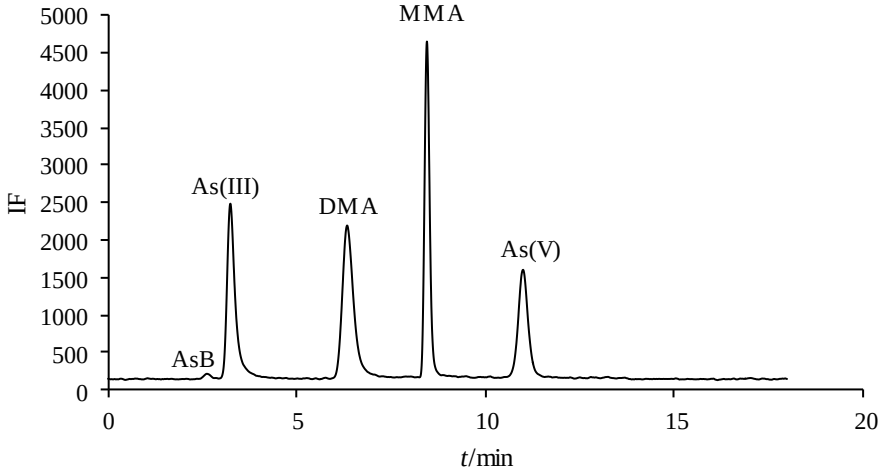


图 D.2　标准溶液色谱图（LC-AFS 法，液相色谱分离体系（一）梯度洗脱，50 μg/L）

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，10 μg/L）见图 D.3。

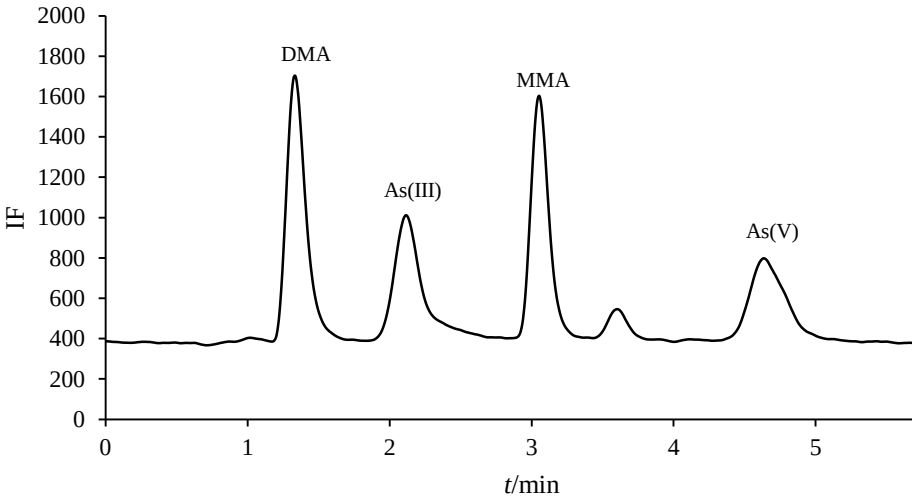
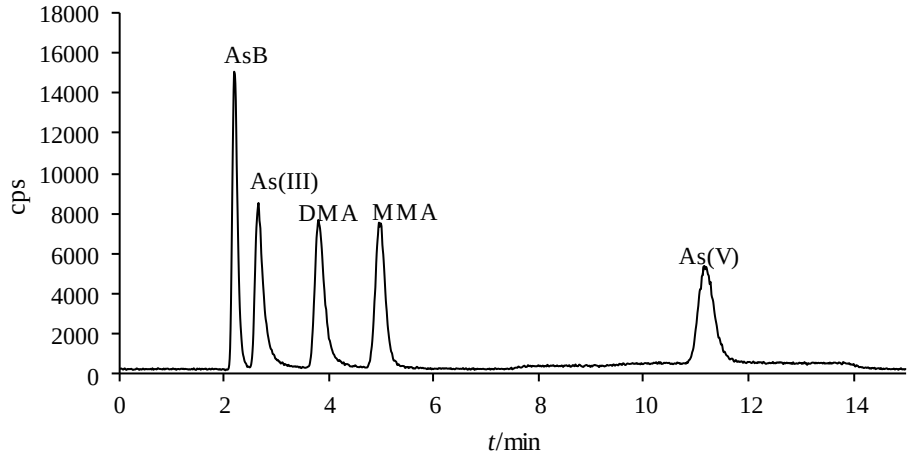


图 D.3　标准溶液色谱图（LC-AFS 法，液相色谱分离体系（二）梯度洗脱，10 μg/L）

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。



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。

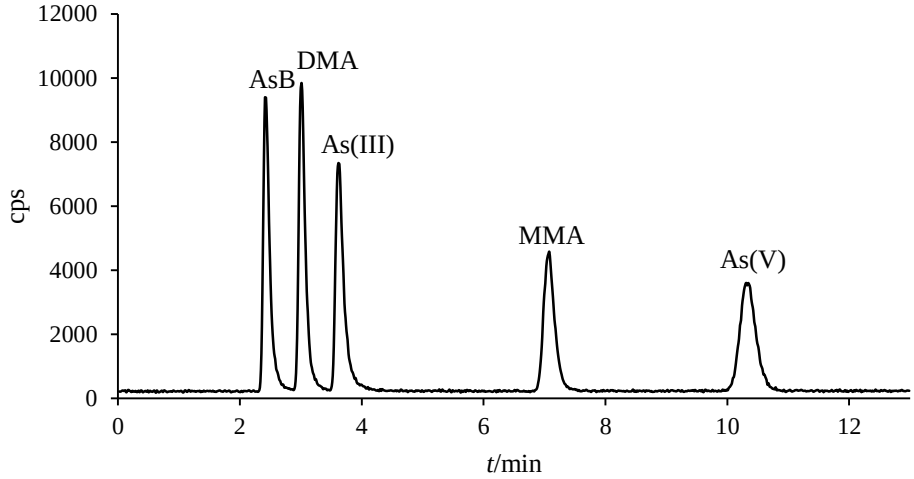


图 E.2　标准溶液色谱图（LC-ICP/MS 法，液相色谱分离体系（二）等度洗脱，10 μg/L）

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。

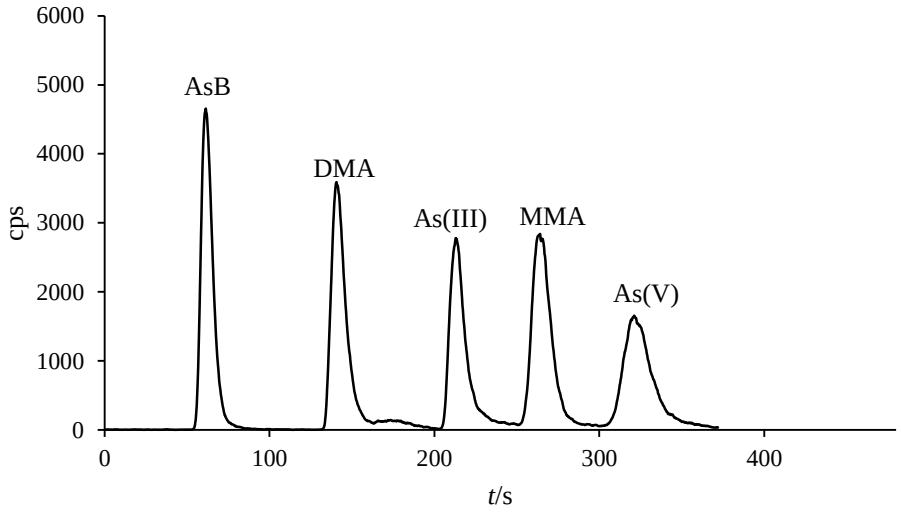


图 E.3　标准溶液色谱图（LC-ICP/MS 法，液相色谱分离体系（三）梯度洗脱，10 μg/L）