

DBS42

湖北省食品安全地方标准

DBS 42/ 003—2014

水产品中一甲基砷、二甲基砷、砷酸根及亚砷酸根的测定 高效液相色谱-原子荧光光谱法

2014-05-09 发布

2014-11-01 实施

湖北省卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009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。

本标准由湖北省农业科学院提出并归口。

本标准起草单位：湖北省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。

本标准主要起草人：姚晶晶、彭立军、李书谦、路 磊、袁友明、王明锐、任琼英、张 毅、王爱华、陶宁丽。

水产品中一甲基砷、二甲基砷、砷酸根和亚砷酸根的测定

高效液相色谱-原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了水产品中一甲基砷，二甲基砷，砷酸根，亚砷酸根的高效液相色谱-原子荧光光谱测定方法。

本标准适用于水产品中一甲基砷，二甲基砷，砷酸根以及亚砷酸根的测定。

本标准的方法检测限：一甲基砷为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，二甲基砷为3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，砷酸根为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，亚砷酸根为5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样中的一甲基砷，二甲基砷，砷酸根以及亚砷酸根，用50%甲醇超声提取、过滤，经离子色谱柱对砷的各种形态进行分离，并直接导入原子荧光光谱仪测定，与标准样品进行比较，外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682中规定的二级水。

- 4.1 甲醇：色谱纯。
- 4.2 硼氢化钾(KBH_4)。
- 4.3 氢氧化钾(KOH)。
- 4.4 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)。
- 4.5 盐酸(HCl)。
- 4.6 硝酸(HNO_3)。
- 4.7 氨水。
- 4.8 一甲基砷标准品：GBW08668。
- 4.9 二甲基砷标准品：GBW08669。
- 4.10 砷酸根标准品：GBW08667。
- 4.11 亚砷酸根标准品：GBW08666。
- 4.12 一甲基砷标准储备溶液：准确称取适量的一甲基砷标准品（4.8），用5%（v/v）硝酸（4.6）配制成 $2.0 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ 的一甲基砷标准储备液，避光保存于4℃冰箱备用。

4.13 二甲基砷标准储备溶液：准确称取适量的二甲基砷标准品（4.9），用5%（v/v）硝酸（4.6）配制成 2.0×10^{-3} g/L的二甲基砷标准储备液，避光保存于4℃冰箱备用。

4.14 砷酸根标准储备溶液：准确称取适量的砷酸根标准品（4.10），用5%（v/v）硝酸（4.6）配制成 2.0×10^{-3} g/L的砷酸根标准储备液，避光保存于4℃冰箱备用。

4.15 亚砷酸根标准储备液：准确称取适量的亚砷酸根标准品（4.11），用5%（v/v）硝酸（4.6）配制成 2.0×10^{-3} g/L的亚砷酸根储备液，避光保存于4℃冰箱备用。

4.16 混合标准溶液工作液

取适量四种标准储备液至10 mL容量瓶（5.8）中，加5%（v/v）硝酸（4.6）稀释至刻度，现配现用（见表1），如需单独检测，可使用表1中的单一标准溶液。

表1 砷4种形态混合标准溶液（浓度：g/L）

名称	标准溶液1	标准溶液2	标准溶液3	标准溶液4	标准溶液5
一甲基砷	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}
二甲基砷	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}
砷酸根	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}
亚砷酸根	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}

4.17 流动相

取1.981g磷酸二氢铵（4.4）加入1 000 mL水中，用盐酸（4.5）或者氨水（4.7）调节pH值为6.0。临用前，过0.45 μm滤膜（5.12）。

4.18 C₁₈净化柱。

5 仪器与设备

5.1 分析天平，感量0.001 g。

5.2 分样筛：孔径0.45 mm。

5.3 粉碎机。

5.4 漩涡混合器。

5.5 超声波震荡仪。

5.6 恒温水浴锅。

5.7 1 mL 可调移液器。

5.8 10 mL 棕色容量瓶。

5.9 50 mL 具塞 PVC 离心管。

5.10 2 mL 带盖 PVC 离心管。

5.11 0.45 μm 微孔滤膜（适用于水溶剂）。

5.12 0.45 μm 微孔滤膜（适用于有机溶剂）。

5.13 离心机，配有50 mL离心管适配器，RCF不小于2 500g。

5.14 氮吹仪。

5.15 高效液相泵。

5.16 原子荧光光谱仪，配有砷空心阴极灯。

6 分析步骤

6.1 提取与净化

称取经粉碎、混合均匀的样品 5g（精确至 0.001g）于 50mL 的离心管（5.9）中，加 10mL 50%甲醇（4.1）溶液，涡旋震荡均匀之后，70℃超声（5.5）萃取 15min，3000r/min 离心（5.13）15min，取其上清液于 25mL 的比色管中，将其沉淀重复上次萃取 1 次，合并两次上清液，用 50%甲醇定容至 25mL，取其上清液用滤纸过滤，取滤液 5mL，于 70℃下吹氮（5.14）浓缩至约 1.5mL，冷却后用流动相（4.17）定容至 2.5mL，再用过滤膜（5.12）过 2 次膜，过 C₁₈ 小柱（5.18），收集洗脱液待测。同时做试剂空白。

6.2 测定

6.2.1 参考条件

色谱柱：阴离子交换柱色谱（长250 mm，内径4.1 mm，粒径10 μm）或相当者，推荐使用Hamilton PRP-X100；

流速：1mL/min；

进样体积：100μL；

还原剂：1.5%KBH₄ 和 0.5%KOH；

载流：7%HCl；

蠕动泵速：70 r/min；

原子荧光条件：灯电流：100mA；

负高压：270V；

载气流量：300mL/min；

屏蔽气流量：600mL/min；

辅阴极电流：30mA。

6.2.2 标准曲线的绘制

向基线平稳的液相色谱分析仪连续注入各浓度混合标准工作溶液，浓度由低到高，以峰面积-浓度作图，建立工作曲线。

6.2.3 定量测定

注入待测样液，各待测物的峰面积响应值应在标准曲线线性范围内，超过线性范围则应稀释后再进行分析。依据峰面积，从标准曲线中得到待测样液中待测物的浓度（C），附录A给出了相关色谱图。

6.2.4 结果计算

按式（1）计算试样中检测目标物的含量（μg/kg）：

$$X = \frac{C \times V}{m} \times \frac{1\ 000}{1\ 000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

X——试样中检测目标物的含量，以质量分数表示，单位为微克每千克（μg/kg）；

C——由标准曲线计算得到的上机试样溶液中目标物浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V——浓缩至干后试样的定容体积，单位为毫升（mL）；

m——试样的质量，单位为克（g）。

平行测定结果用算术平均值表示，保留三位有效数字。

6.2.5 精密度

同一实验室由同一操作人员使用同一仪器完成的两个平行测定结果的相对偏差不大于15%。

附录 A
(资料性附录)
一甲基砷、二甲基砷、砷酸根和亚砷酸根色谱图

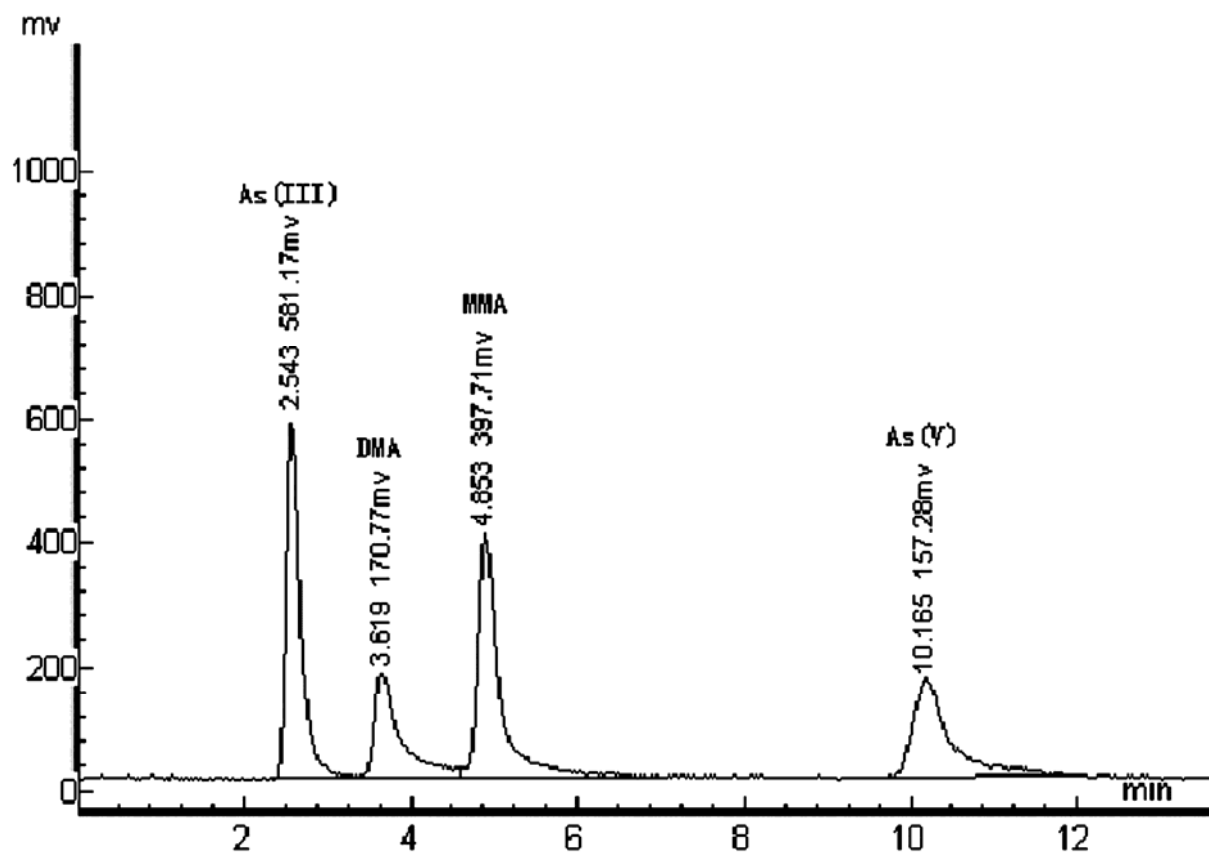


图 A 1 为亚砷酸根 (As^{III})、二甲基砷 (DMA)、一甲基砷 (MMA)、砷酸根 (As^V) 四种砷标准样品色谱图