



中华人民共和国国家标准

GB/T 13079—2022

代替 GB/T 13079—2006

饲料中总砷的测定

Determination of total arsenic in feeds

2022-12-30 发布

2023-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件代替 GB/T 13079—2006《饲料中总砷的测定》，与 GB/T 13079—2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 将适用范围中单一饲料更改为饲料原料，增加了精料补充料（见第1章，2006年版的第1章）；
- b) 更改了银盐法和氢化物发生-原子荧光光谱法的检出限，增加了定量限（见第1章，2006年版的第1章）；
- c) 更改了银盐法中混合酸消解法的酸使用量和放置时间（见4.5.1.1，2006年版的5.4.1.1）；
- d) 更改了银盐法中干灰化法，增加了动植物油脂类饲料原料的前处理方法（见4.5.1.2，2006年版的5.4.1.3）；
- e) 将盐酸溶样法更改为酸直接溶解法（见4.5.1.3和5.5.1.5，2006年版的6.4.1.2和7.4.1.1）；
- f) 氢化物发生-原子荧光光谱法中试样溶液制备增加了微波消解法和高压罐消解法（见5.5.1.3和5.5.1.4）；
- g) 增加了氢化物发生-原子荧光光谱法中的酸直接溶解法中硫酸铜、碱式氯化铜、铜含量超过0.8%的添加剂预混合饲料和饲料添加剂试样的处理方法（见5.5.1.5，2006年版的7.4.1.1）；
- h) 更改了银盐法和氢化物发生-原子荧光光谱法的试验数据处理（见4.6和5.6，2006年版的5.5和7.5）；
- i) 更改了银盐法和氢化物发生-原子荧光光谱法的精密度要求（见4.7和5.7，2006年版的5.5.3和7.5.3）；
- j) 增加了电感耦合等离子体质谱法（见第6章）；
- k) 删除了硼氢化物还原光度法（见2006年版的第6章）；
- l) 增加了微波消解参考条件（见附录A）。

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专利的责任。

本文件由全国饲料工业标准化技术委员会（SAC/TC 76）提出并归口。

本文件起草单位：四川威尔检测技术股份有限公司、陕西省畜牧技术推广总站、陕西秦云农产品检验检测有限公司。

本文件主要起草人：李宏、张凤枰、马川、杨海燕、晁娟娟、刘均、高勤叶、宋涛、皇甫凯。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1991年首次发布为 GB/T 13079—1991，1999年第一次修订，2006年第二次修订；

——本次为第三次修订。

饲料中总砷的测定

1 范围

本文件描述了饲料中总砷测定的银盐法、氢化物发生-原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法。

本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料、饲料原料和饲料添加剂中总砷的测定。

当取样量为 5 g、定容体积为 50 mL 时,银盐法的检出限为 0.25 mg/kg,定量限为 0.50 mg/kg;当取样量为 5 g、定容体积为 50 mL、稀释倍数为 20 时,氢化物发生-原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法的检出限为 0.02 mg/kg,定量限为 0.05 mg/kg。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 20195 动物饲料试样的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 银盐法(仲裁法)

4.1 原理

试样经酸消解、酸直接溶解或干灰化法处理后,用碘化钾、氯化亚锡将高价砷还原为三价砷,然后与锌粒和酸产生的新生态氢生成砷化氢,被二乙氨基二硫代甲酸银(Ag-DDTC)-三乙胺-三氯甲烷溶液吸收,形成红色胶状物,其颜色深浅与砷含量成正比,用分光光度计测定吸光度,与标准系列溶液比较定量。

4.2 试剂或材料

警示——各种强酸小心操作,稀释和取用均在通风橱中进行,使用高氯酸时注意不要烧干,小心爆炸。

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

4.2.1 水:GB/T 6682,二级。

4.2.2 硝酸。

4.2.3 盐酸。

4.2.4 三氯甲烷。

4.2.5 氧化镁。

4.2.6 硝酸镁。

4.2.7 L-抗坏血酸。

4.2.8 无砷锌粒:粒径 $3.0\text{ mm} \pm 0.2\text{ mm}$ 。

4.2.9 混合酸溶液:硝酸+高氯酸+硫酸=230+50+30,混匀,于棕色试剂瓶中保存。

4.2.10 盐酸溶液(6 mol/L):量取 250 mL 盐酸(4.2.3),加 250 mL 水,混匀。

4.2.11 硝酸镁溶液:称取 180 g 硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,加水溶解,稀释、定容至 1 000 mL,混匀。

4.2.12 碘化钾溶液(150 g/L):称取 75 g 碘化钾,加水溶解,稀释至 500 mL,混匀,贮存于棕色瓶中。

4.2.13 酸性氯化亚锡溶液:称取 40 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),用 100 mL 盐酸(4.2.3)溶解后,加入数颗锡粒,保存于棕色试剂瓶中,可用 1 周。

4.2.14 二乙氨基二硫代甲酸银(Ag-DDTC)-三乙胺-三氯甲烷溶液(2.5 g/L):称取 2.5 g(精确至 0.000 1 g) Ag-DDTC 于干燥的烧杯中,加适量三氯甲烷,待完全溶解后,加入 20 mL 三乙胺,用三氯甲烷转移至 1 000 mL 容量瓶中,定容,混匀,保存于棕色试剂瓶中,于 $2\text{ }^\circ\text{C} \sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存。若有沉淀,应过滤后使用。

4.2.15 乙酸铅溶液(200 g/L):称取 40 g 乙酸铅,加水溶解,稀释至 200 mL,混匀。

4.2.16 乙酸铅棉花:将医用脱脂棉在乙酸铅溶液(4.2.15)中浸泡 1 h,挤压除去多余的乙酸铅溶液,使之松散,自然晾干,或于 $90\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,保存于密闭瓶中。

4.2.17 氢氧化钠溶液(200 g/L):称取 200 g 氢氧化钠,加入 500 mL 水溶解后,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.2.18 硫酸溶液(6%):量取 60 mL 硫酸,缓慢加入 500 mL 水中,冷却后用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.2.19 砷标准储备溶液(0.1 mg/mL,以砷计):准确称取 0.132 0 g(精确至 0.000 1 g)经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的三氧化二砷(CAS:1327-53-3,纯度 $\geq 99.5\%$),加 5 mL 氢氧化钠溶液(4.2.17)使之溶解后,加入 25 mL 硫酸溶液(4.2.18),然后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用新煮沸冷却后的水定容,混匀,贮存于塑料瓶中,于 $2\text{ }^\circ\text{C} \sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存,有效期为 12 个月。或购买砷有证标准物质。

4.2.20 砷标准中间溶液($1\text{ }\mu\text{g/mL}$):准确移取 1 mL 砷标准储备溶液(4.2.19)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 盐酸溶液(4.2.10),用水定容,混匀,贮存于塑料瓶中,于 $2\text{ }^\circ\text{C} \sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存,有效期为 1 个月。

4.3 仪器设备

4.3.1 分光光度计:波长精度为 $\pm 2\text{ nm}$ 。

4.3.2 分析天平:精度为 0.000 1 g。

4.3.3 电热干燥箱:控温精度为 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

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

4.3.5 马弗炉:控温精度为 $\pm 15\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.3.6 石墨消解仪:带有配套的聚四氟乙烯消化管。

4.3.7 砷化氢发生及吸收装置(见图 1):由带刻度线的 125 mL 砷反应瓶、5 mL 砷吸收管、连接砷反应瓶和砷吸收管的导气管组成。砷反应瓶、导气管和砷吸收管之间磨口连接,确保不漏气。

单位为毫米

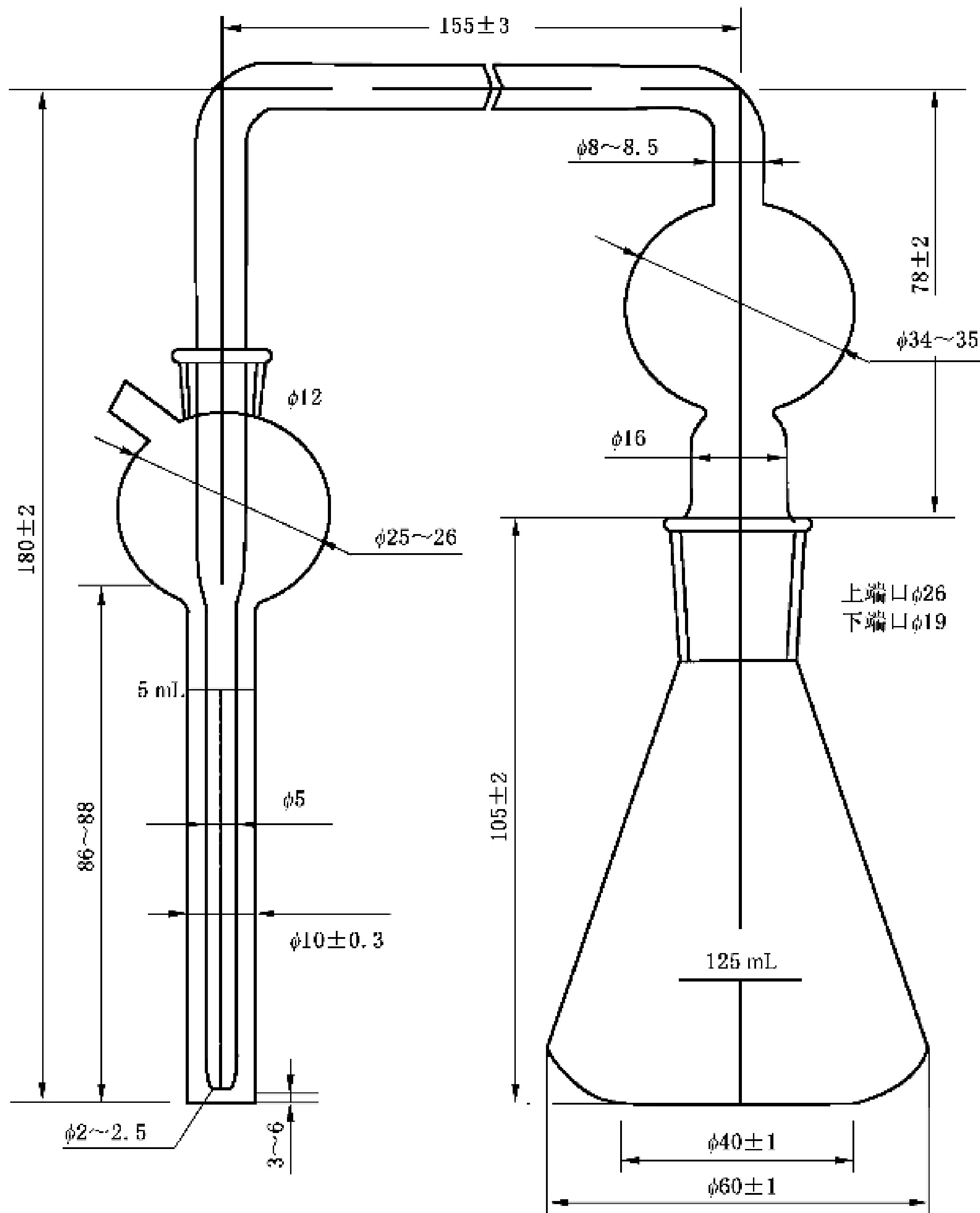


图 1 砷化氢发生及吸收装置

4.4 样品

按 GB/T 20195 制备样品,至少 200 g,使其全部通过 0.425 mm 孔径的分析筛,充分混匀,装入密闭容器中,备用。

4.5 试验步骤

4.5.1 试样溶液制备

4.5.1.1 混合酸消解法

平行做两份试验。配合饲料、精料补充料、动植物性饲料原料各称取 3 g~5 g,浓缩饲料、含有机物的添加剂预混合饲料、饲料添加剂和凹凸棒粉试样各称取 2 g~3 g,精确至 0.001 g,置于 250 mL 三角瓶中,加水少许湿润试样,加入 25 mL 混合酸溶液(4.2.9),混匀,盖上漏斗,静置过夜。取下漏斗,移至可调式电炉上于 150 ℃加热消化,待棕色气体消失、溶液澄清后,升高温度至 200 ℃,继续消解至高氯酸的烟散尽、硫酸白烟开始冒出时,立即取下,冷却。若仍有未分解物质或色泽较深时,补加 5 mL~10 mL

硝酸(4.2.2),继续加热消化,如此反复2次~3次,注意避免炭化,直至试样消解完全。加入25 mL水,再蒸发至硫酸冒白烟时,取下,冷却至室温,用水转移至50 mL容量瓶中,用少许水冲洗三角瓶3次~5次,洗液并入容量瓶中,定容,混匀,过滤,滤液为试样溶液。同时做空白试验。

4.5.1.2 干灰化法

4.5.1.2.1 配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、动植物性饲料原料(海产饲料原料除外)、含有机物的添加剂预混合饲料和饲料添加剂

平行做两份试验。配合饲料、精料补充料、动植物性饲料原料(海产饲料原料除外)试样各称取3 g~5 g,浓缩饲料、含有机物的添加剂预混合饲料和饲料添加剂试样称取2 g~3 g,精确至0.001 g,置于50 mL瓷坩埚中,加入10 mL硝酸镁溶液(4.2.11)、1 g氧化镁(4.2.5),混匀,浸泡4 h。于100 °C电热板上低温蒸干(或于105 °C电热干燥箱中干燥)后,移至电炉上炭化至无烟,然后转移至550 °C马弗炉中,灰化4 h。取出,冷却至室温,缓慢加入10 mL盐酸溶液(4.2.10),加热溶解至溶液澄清,转移至50 mL容量瓶中,用少许水冲洗坩埚3次~5次,洗液并入容量瓶中,定容,摇匀,过滤,滤液为试样溶液。同时做空白试验。

4.5.1.2.2 动植物油脂类饲料原料

平行做两份试验。动植物油脂类饲料原料试样称取5 g(精确至0.001 g),置于50 mL瓷坩埚中,加入10 g硝酸镁(4.2.6)、2 g氧化镁(4.2.5),混匀,移至电炉上小火加热至刚冒烟,立即取下坩埚,以防内容物溢出,待油烟散尽,再炭化至无烟,然后转移至550 °C马弗炉中灰化4 h。取出冷却,缓慢加入10 mL盐酸溶液(4.2.10),加热溶解至溶液澄清,转移至50 mL容量瓶中,用少许水冲洗坩埚3次~5次,洗液并入容量瓶中,定容,混匀,过滤,滤液为试样溶液。同时做空白试验。

4.5.1.3 酸直接溶解法

平行做两份试验。矿物质饲料原料、不含有机物的微量元素预混合饲料、不含络(螯)合物的矿物元素饲料添加剂试样各称取1 g~3 g,精确至0.000 1 g,置于150 mL三角瓶中,缓慢加入10 mL盐酸溶液(4.2.10)、1 mL硝酸(4.2.2)溶解,待反应过后,转移至电炉或电热板上加热消煮,至溶液澄清体积约5 mL时取下,冷却至室温,转移到50 mL容量瓶中,用少许水冲洗三角瓶3次~5次,洗液并入容量瓶中,定容,摇匀,过滤,滤液为试样溶液。同时做空白试验。

4.5.2 测定

4.5.2.1 标准系列溶液制备

准确移取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL的砷标准中间溶液(4.2.20),分别置于砷反应瓶中,用水稀释至30 mL,加入10 mL盐酸(4.2.3),混匀,从加入2 mL碘化钾溶液(4.2.12)起,按4.5.2.2规定步骤操作。

4.5.2.2 还原反应

根据试样中总砷含量,准确移取2 mL~20 mL试样溶液(4.5.1)于砷反应瓶中,补加盐酸(4.2.3)至总量为10 mL,用水稀释到40 mL,使溶液盐酸浓度为3 mol/L,然后向试样溶液、空白溶液、标准系列溶液中各加入2 mL碘化钾溶液(4.2.12),混匀,加入1 mL酸性氯化亚锡溶液(4.2.13)、0.2 g L-抗坏血酸(4.2.7),混匀,静置还原反应15 min,待测。

准确移取5 mL二乙氨基二硫代甲酸银(Ag-DDTC)-三乙胺-三氯甲烷溶液(4.2.14)于砷吸收管中,

将反应装置导气管[导管膨大部塞有蓬松的乙酸铅棉花(4.2.16)]尖嘴部插入砷吸收管中,在砷反应瓶中迅速加入 4 g 无砷锌粒(4.2.8),立即接好导气管的另一端,防止漏气,待反应 45 min 后,取下砷吸收管,用三氯甲烷(4.2.4)定容至 5 mL,混匀。若砷吸收颜色变黑,表明试样中硫含量过高,取 20 mL 试样溶液,加入 5 mL 乙酸铅溶液(4.2.15),用水定容至 25 mL,混匀,静置 20 min。准确移取适量体积上清液,按照 4.5.2.2、4.5.2.3 重新试验。

注:还原反应的适宜温度为 18 ℃~28 ℃,完成还原反应时控制环境温度,保证砷还原反应充分。

4.5.2.3 比色测定

调节分光光度计至最佳工作状态,以二乙氨基二硫代甲酸银(Ag-DDTC)-三乙胺-三氯甲烷溶液(4.2.14)为参比,在 520 nm 处,用 1 cm 比色皿,依次测定标准系列溶液、空白溶液和试样溶液的吸光度值,以标准系列溶液中砷的质量为横坐标、吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线,相关系数 $r \geq 0.995$ 。当试样溶液的吸光度值超出曲线线性范围时,减少分取试样溶液体积,按照 4.5.2.2、4.5.2.3 重新测定。

4.6 试验数据处理

试样中的总砷含量 w_1 以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times V \times n \times 1\,000}{m \times V_1 \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

- 式中:
- m_1 ——试样溶液中砷的质量,单位为微克(μg);
 - m_2 ——空白溶液中砷的质量,单位为微克(μg);
 - V ——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);
 - n ——试样中硫含量过高时的稀释倍数;
 - m ——试样质量,单位为克(g);
 - V_1 ——试样溶液分取体积,单位为毫升(mL)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留 3 位有效数字。

4.7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值与该算术平均值的比值应符合表 1 要求。

表 1 允许相对偏差

总砷含量(w_1)/(mg/kg)	相对偏差/%
$w_1 \leq 0.50$	≤ 20
$0.50 < w_1 \leq 1.00$	≤ 15
$1.00 < w_1 < 5.00$	≤ 10
$w_1 \geq 5.00$	≤ 5

5 氢化物发生-原子荧光光谱法

5.1 原理

试样经酸消解、酸直接溶解或干灰化法处理后,加入硫脲使五价砷预还原为三价砷,然后在酸性环

境下与硼氢化钾还原生成气态砷化氢,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,其荧光强度与被测溶液中砷的浓度成正比,外标法定量。

5.2 试剂或材料

警示——各种强酸小心操作,稀释和取用均在通风橱中进行,使用高氯酸时注意不要烧干,小心爆炸。

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

5.2.1 水:GB/T 6682,一级。

5.2.2 硝酸:优级纯。

5.2.3 盐酸:优级纯。

5.2.4 硫酸:优级纯。

5.2.5 过氧化氢。

5.2.6 氧化镁。

5.2.7 硝酸镁。

5.2.8 氢氧化钾:优级纯。

5.2.9 硼氢化钾:优级纯。

5.2.10 混合酸溶液:硝酸(5.2.2)+高氯酸+硫酸(5.2.4)=230+50+30,混匀,于棕色试剂瓶中保存。

5.2.11 盐酸溶液(6 mol/L):量取 250 mL 盐酸(5.2.3)、250 mL 水,混合均匀。

5.2.12 氢氧化钾溶液(8 g/L):称取 8 g 氢氧化钾(5.2.8),加水溶解,并稀释、定容至 1 000 mL,混匀。临用现配。

5.2.13 硼氢化钾溶液(20 g/L):称取 20 g 硼氢化钾(5.2.9),溶于 1 000 mL 氢氧化钾溶液(5.2.12)中,混匀。临用现配。

5.2.14 硝酸镁溶液(180 g/L):称取 180 g 硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,加水溶解,并稀释、定容至 1 000 mL,混匀。

5.2.15 硫脲-抗坏血酸溶液(100 g/L):称取 100 g 硫脲、100 g L-抗坏血酸,加水溶解、定容至 1 000 mL,混匀。临用现配。

5.2.16 硫氰酸铵-盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 100 g 硫氰酸铵、100 g 盐酸羟胺,加水溶解、定容至 1 000 mL,混匀。临用现配。

5.2.17 氢氧化钠溶液(200 g/L):称取 200 g 氢氧化钠,加水溶解、定容至 1 000 mL,混匀。

5.2.18 硫酸溶液(6%):量取 60 mL 硫酸(5.2.4),缓慢加入 500 mL 水中,冷却后用水稀释至 1 000 mL,混匀。

5.2.19 砷标准储备溶液(0.1 mg/mL):准确称取 0.132 0 g(精确至 0.000 1 g)经 100 °C 干燥 2 h 的三氧化二砷(CAS:1327-53-3,纯度 $\geq 99.5\%$),加 5 mL 氢氧化钠溶液(5.2.17)使之溶解后,加入 25 mL 硫酸溶液(5.2.18),然后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用新煮沸冷却后的水定容,混匀,贮存于塑料瓶中,于 2 °C~8 °C 避光保存,有效期为 12 个月。或购买砷有证标准物质。

5.2.20 砷标准中间溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确移取 1 mL 砷标准储备溶液(5.2.19)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 盐酸溶液(5.2.11),用水定容,混匀,贮存于塑料瓶中,于 2 °C~8 °C 避光保存,有效期为 1 个月。

5.2.21 砷标准工作溶液(100 ng/mL):准确移取 10 mL 砷标准中间溶液(5.2.20)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 盐酸溶液(5.2.11),用水稀释、定容,混匀,有效期为 1 周。

5.3 仪器设备

5.3.1 原子荧光光度计。

- 5.3.2 分析天平:精度为 0.000 1 g。
- 5.3.3 马弗炉:控温精度为 $\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.3.4 电热干燥箱:控温精度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.3.5 可调式电炉。
- 5.3.6 石墨消解仪:带有配套的聚四氟乙烯消化管。
- 5.3.7 微波消解仪:带有配套的聚四氟乙烯消化管。
- 5.3.8 高压消化罐:带有配套的聚四氟乙烯消化内管。
- 5.3.9 赶酸仪:控温精度为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4 样品

同 4.4。

5.5 试验步骤

5.5.1 试样溶液制备

警示——使用微波消解仪和高压消解管消解样品时,强酸、高温、高压极易引起不安全事件发生,操作者根据样品类型,严格按照仪器操作使用说明进行,确保人身和实验室安全。

5.5.1.1 混合酸消解法

同 4.5.1.1。

5.5.1.2 干灰化法

同 4.5.1.2。

5.5.1.3 微波消解法

平行做两份试验。配合饲料、精料补充料、饲料原料试样各称取 0.5 g,浓缩饲料、添加剂预混合饲料和饲料添加剂试样各称取 0.3 g~0.5 g,精确至 0.001 g,置于消解管中,加入 6 mL 硝酸(5.2.2)、4 mL 过氧化氢(5.2.5),旋紧管盖,放置 2 h 或静置过夜,盖好安全阀,将消解罐置于微波消解仪中,根据试样特性设置微波消解仪的最佳消解参数(消解参考条件按照附录 A 执行),进行消解。消解结束后,取出,冷却至室温。如果消解管内残酸量过大,移至赶酸仪于 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,将酸液赶至体积约 2 mL 时,取下,冷却至室温。用水转移至 25 mL 容量瓶中,加少许水洗涤消解管及管盖 3 次~5 次,洗液并入容量瓶中,定容,混匀,过滤,取其滤液为试样溶液。同时做空白试验。

5.5.1.4 高压罐消解法

平行做两份试验。配合饲料、精料补充料、饲料原料试样各称取 1.0 g,浓缩饲料、添加剂预混合饲料和饲料添加剂试样各称取 0.8 g~1.0 g,精确至 0.001 g,置于消解罐聚四氟乙烯内胆管中,加入 6 mL 硝酸(5.2.2)、4 mL 过氧化氢(5.2.5),拧紧管盖,放置 2 h 或静置过夜,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱或石墨消解仪中,于 180 $^{\circ}\text{C}$ 消解 4 h。取出,冷却至室温,缓慢旋松不锈钢外套,小心取出聚四氟乙烯内管。如果消解管内残酸量过大,转移至赶酸仪或可控温电加热板上,于 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,将酸液赶至体积约 2 mL 时取下,冷却至室温。用水转移至 25 mL 容量瓶中,加少许水洗涤消解管及管盖 3 次~5 次,洗液并入容量瓶中,定容,混匀,过滤,取其滤液为试样溶液。同时做空白试验。

5.5.1.5 酸直接溶解法

平行做两份试验。矿物质饲料原料、不含有机物的微量元素预混合饲料、不含络(螯)合物的矿物元素饲料添加剂试样各称取 2 g~3 g,精确至 0.001 g,置于 150 mL 三角瓶中,缓慢加入 10 mL 盐酸溶液(5.2.11)、1 mL 硝酸(5.2.2),待反应过后,转移至电炉或电热板上加热消煮,直至溶液约 5 mL 时,取下冷却至室温,用水转移到 50 mL 容量瓶中,用少许水冲洗三角瓶 3 次,洗液并入容量瓶中,定容,摇匀,过滤,取其滤液为试样溶液。同时做空白试验。

平行做两份试验。硫酸铜、碱式氯化铜、铜含量超过 0.8% 的添加剂预混合饲料和饲料添加剂试样各称取 2 g~3 g,精确至 0.001 g,置于 150 mL 三角瓶中,缓慢加入 10 mL 盐酸溶液(5.2.11)、1 mL 硝酸(5.2.2),待反应过后,转移至电炉或电热板上加热消煮,至溶液体积约 5 mL 时,取下,冷却至室温,用水转移到 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硫氰酸铵-盐酸羟胺(5.2.16),用少许水冲洗三角瓶 3 次~5 次,洗液并入容量瓶中,定容,混匀,静置 30 min,过滤,取其滤液为试样溶液。同时做空白试验。

5.5.2 砷标准系列溶液配制

分别准确移取适量体积的砷标准工作溶液(5.2.21)于 50 mL 容量瓶中,补水至约 40 mL,加入 2.5 mL 盐酸(5.2.3),混匀。缓慢加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(5.2.15),加水定容,混匀,配制成浓度分别为 0 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL、4.00 ng/mL、8.00 ng/mL、16.00 ng/mL 的砷标准系列溶液。

5.5.3 还原反应

根据试样中总砷含量,准确移取 5 mL~20 mL 试样溶液(5.5.1)于 50 mL 容量瓶中,补水约至 40 mL,加入 2.5 mL 盐酸(5.2.3),混匀。缓慢加入 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(5.2.15),加水定容,混匀,与砷标准系列溶液同步还原反应 30 min 后,待测。

5.5.4 仪器参考条件

仪器参考条件如下:

- a) 负高压:200 V~400 V;
- b) 砷空心阴极灯电流:15 mA~100 mA;
- c) 原子化器温度:200 °C;
- d) 原子化器高度:8 mm;
- e) 载气流量:600 mL/min;
- f) 屏蔽气流量:800 mL/min。

5.5.5 测定

调节原子荧光光度计至最佳工作状态,依次测定标准系列溶液、空白溶液和试样溶液的荧光强度值,以标准系列溶液的浓度为横坐标、荧光强度值为纵坐标,绘制标准曲线,相关系数 $r \geq 0.995$ 。当试样溶液的荧光度值超出曲线线性范围时,可减少试样溶液的分取体积,按 5.5.3、5.5.4 步骤重新测定。为了确保测定结果有较好重复性,建议每次测定序列数不宜超 30(含曲线序列个数)。

5.6 试验数据处理

试样中的总砷含量 w_2 以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times V \times n \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000}$$

.....(2)

式中：

ρ_1 ——试样溶液中砷的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

ρ_2 ——空白溶液中砷的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

V ——试样溶液总体积，单位为毫升(mL)；

n ——稀释倍数；

m ——试样质量，单位为克(g)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留 3 位有效数字。

5.7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值与该算术平均值的比值应符合表 2 要求。

表 2 允许相对偏差

总砷含量(w_2)/(mg/kg)	相对偏差/%
$w_2 \leq 0.50$	≤ 20
$0.50 < w_2 \leq 1.00$	≤ 15
$1.00 < w_2 < 5.00$	≤ 10
$w_2 \geq 5.00$	≤ 5

6 电感耦合等离子体质谱法

6.1 原理

试样经酸消解、酸直接溶解或干灰化法处理后，稀释为试样测试溶液，经雾化由载气送入 ICP 炬管中，经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程，转化成带电荷的离子，经离子采集系统进入质谱仪。质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱的信号强度与进入质谱仪的离子数成正比，即样品浓度与质谱信号强度成正比。以锗(⁷²Ge)进行校正，检测砷(⁷⁵As)的质谱信号强度。外标法定量。

6.2 试剂或材料

警示——各种强酸小心操作，稀释和取用均在通风橱中进行，使用高氯酸时注意不要烧干，小心爆炸。

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

- 6.2.1 水：GB/T 6682，一级。
- 6.2.2 硝酸：优级纯。
- 6.2.3 盐酸：优级纯。
- 6.2.4 硫酸：优级纯。
- 6.2.5 过氧化氢。
- 6.2.6 氧化镁。
- 6.2.7 硝酸镁。
- 6.2.8 盐酸溶液(6 mol/L)：量取 250 mL 盐酸(6.2.3)、250mL 水，混合均匀。

6.2.9 硝酸镁溶液(180 g/L):称取 180 g 硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,加水溶解,并稀释、定容至 1 000 mL,混匀。

6.2.10 硫氰酸铵-盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 100 g 硫氰酸铵、100 g 盐酸羟胺,加水溶解、定容至 1 000 mL,混匀。临用现配。

6.2.11 硝酸溶液(5%):量取 50 mL 硝酸(6.2.2)缓慢加入适量水中,用水定容至 1 000 mL,混匀。

6.2.12 氢氧化钠溶液(200 g/L):称取 200 g 氢氧化钠,加水溶解、定容至 1 000 mL,混匀。

6.2.13 硫酸溶液(6%):量取 60 mL 硫酸(6.2.4),缓慢加入 500 mL 水中,冷却后用水定容至 1 000 mL,混匀。

6.2.14 砷标准储备溶液(0.1 mg/mL):准确称取 0.132 0 g(精确至 0.000 1 g)经 100 °C 干燥 2 h 的三氧化二砷(CAS:1327-53-3,纯度 $\geq 99.5\%$),加 5 mL 氢氧化钠溶液(6.2.12)使之溶解后,加入 25 mL 硫酸溶液(6.2.13),然后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用新煮沸冷却后的水定容,混匀,贮存于塑料瓶中,于 2 °C~8 °C 避光保存,有效期为 12 个月。或购买砷有证标准物质。

6.2.15 砷标准中间溶液(1 $\mu\text{g/mL}$):准确移取 1 mL 砷标准储备溶液(6.2.14)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 盐酸溶液(6.2.8),用水定容,混匀,贮存于塑料瓶中,于 2 °C~8 °C 避光保存,有效期为 1 个月。

6.2.16 砷标准工作溶液(100 ng/mL):准确移取 10 mL 砷标准中间溶液(6.2.15)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 mL 盐酸溶液(6.2.8),用水稀释、定容,混匀,有效期为 1 周。

6.2.17 内标工作溶液:移取适量锗(^{72}Ge)标准溶液,用硝酸溶液(6.2.11)稀释至 100 ng/mL,有效期 3 个月。

6.2.18 砷标准系列溶液:准确移取适量砷的标准工作溶液(6.2.16),用硝酸溶液(6.2.11)配制成砷浓度分别为 0.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、25.0 ng/mL、50.0 ng/mL,混匀。临用现配。

6.2.19 氙气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.3 仪器设备

6.3.1 电感耦合等离子体质谱仪。

6.3.2 电子天平:精度为 0.000 1 g。

6.3.3 马弗炉:控温精度为 $\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.3.4 电热干燥箱:控温精度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.3.5 可调式电炉。

6.3.6 石墨消解仪:带有配套的聚四氟乙烯消化管。

6.3.7 微波消解仪:带有配套的聚四氟乙烯消化管。

6.3.8 高压消化罐:带有配套的聚四氟乙烯消化内管。

6.3.9 赶酸仪:控温精度为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

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

6.4 样品

同 4.4。

6.5 试验步骤

6.5.1 试样溶液制备

6.5.1.1 干灰化法

同 4.5.1.2。

6.5.1.2 微波消解法

同 5.5.1.3。

6.5.1.3 高压罐消解法

同 5.5.1.4。

6.5.1.4 酸直接溶解法

同 5.5.1.5。

6.5.2 试样测试溶液制备

准确移取 5 mL~10 mL 试样消解溶液(6.5.1)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(6.2.11)稀释、定容,摇匀,作为试样测试溶液,待测。同时做空白试验。

6.5.3 仪器参考条件与干扰消除方法

6.5.3.1 仪器参考条件

仪器参考条件如下:

- a) RF 功率(W):1 600;
- b) 载气流速(L/mL):1.14;
- c) Ni 采样锥/Ni 截取锥;
- d) 采样深度(mm):7~8;
- e) 雾化室温度(℃):2;
- f) 分析元素质量数(m/z):⁷⁵As;
- g) 内标元素质量数(m/z):⁷²Ge。

6.5.3.2 干扰消除方法

质谱干扰主要来源于同量异位素、多原子、双电荷离子等,可采用最优化仪器条件、干扰校正方程校正或采用碰撞池、动态反应池技术消除干扰。砷的干扰校正方程为: $As = {}^{75}As - {}^{77}M(3.127) + {}^{82}M(2.733) - {}^{83}M(2.757)$ 。采用内标⁷²Ge 校正、稀释样品等方法校正非质谱干扰。推荐使用碰撞池/动态反应池技术,在没有碰撞池/动态反应池技术的情况下使用干扰方程消除干扰的影响。

6.5.4 测定

将仪器调至最佳工作状态,在线加入内标工作溶液(6.2.17),用 5%硝酸溶液调零,依次测定标准系列溶液(6.2.18)、空白测试溶液(6.5.2)和试样测试溶液(6.5.2)中砷(⁷⁵As)的信号强度,以标准系列溶液的浓度为横坐标、信号强度为纵坐标,绘制标准曲线,标准曲线相关系数 $r \geq 0.999$ 。当试样溶液的响应值超出曲线线性范围时,可参照标准系列溶液的酸浓度进行适度稀释后测定,确保试样溶液的响应值在曲线线性范围之内。

6.6 试验数据处理

试样中的总砷含量 w_3 以质量分数计,单位为毫克每千克(mg/ kg),按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{(\rho_3 - \rho_4) \times V \times n \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ρ_3 ——试样测试溶液中砷的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

ρ_4 ——空白测试溶液中砷的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

V ——试样溶液总体积，单位为毫升(mL)；

n ——试样测试溶液稀释倍数；

m ——试样质量，单位为克(g)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留 3 位有效数字。

6.7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值与该算术平均值的比值应符合表 3 要求。

表 3 允许相对偏差

总砷含量(w_3)/(mg/kg)	相对偏差/%
$w_3 \leq 0.50$	≤ 20
$0.50 < w_3 \leq 1.00$	≤ 15
$1.00 < w_3 < 5.00$	≤ 10
$w_3 \geq 5.00$	≤ 5

附 录 A
(资料性)
微波消解参考条件

A.1 一般试样微波消解参考条件

一般试样微波消解参考条件见表 A.1。

表 A.1 一般试样微波消解参考条件

步骤	1	2	3
工作温度/℃	120	150	180
升温速率/(℃/min)	8	8	8
保持时间/min	10	10	20
保持压力/kPa	2 000	2 000	2 000
功率/W	600	600	600
百分比/%	100	100	100
升温时间/min	8	8	8
控制温度/℃	100	150	180
保压时间/min	5	5	10

A.2 特殊试样微波消解参考条件

动植物油脂类饲料原料、鱼粉等特殊试样微波消解参考条件见表 A.2。

表 A.2 特殊试样微波消解参考条件

步骤	1	2	3
功率/W	600	600	600
百分比/%	100	100	100
升温时间/min	8	5	8
控制温度/℃	100	160	180