

ICS 71.100.40
Y 40



中华人民共和国国家标准

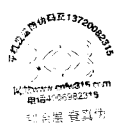
GB/T 30797—2014

食品用洗涤剂试验方法 总砷的测定

The test method of food detergents—Determination of total arsenic

2014-07-08 发布

2014-11-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国食品用洗涤消毒产品标准化技术委员会(SAC/TC 395)归口。

本标准起草单位：中国日用化学工业研究院[国家洗涤剂用品质量监督检验中心(太原)]、西安开米股份有限公司、石家庄威纳邦日化有限公司、表面活性剂和洗涤剂行业生产力促进中心。

本标准主要起草人：杨明明、姚晨之、贺春良、梁红艳、樊平、强鹏涛、赵亚欣、官志鹏。

食品用洗涤剂试验方法

总砷的测定

1 范围

本标准规定了食品用洗涤剂中总砷的4种测定方法,即氢化物发生原子吸收法、氢化物发生原子荧光法、银盐法和砷斑法。

本标准适用于食品用洗涤剂中总砷的测定,也适用于非食品用洗涤剂中总砷的测定。氢化物发生原子吸收法、氢化物发生原子荧光法、银盐法适用于总砷的定量测定,砷斑法适用于限量测定。

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 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 第一法 氢化物发生原子吸收法

3.1 原理

试样经预处理后,试样溶液中的砷在高酸性条件下被硫脲-抗坏血酸还原为三价砷,然后被硼氢化钾与酸作用产生的新生态氢还原为砷化氢,砷化氢被载气导入被加热的“T”型石英管原子化器,砷被原子化,砷空心阴极灯发射的特征谱线。在一定浓度范围内,吸光度与样品砷含量成正比。与标准系列比较定量。若取1 g样品,本方法检出浓度为0.075 μg/g,最低定量浓度为0.25 μg/g。

3.2 试剂

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规定的三级水。

3.2.1 盐酸,优级纯。

3.2.2 盐酸,1+10(体积比)水溶液。

3.2.3 硝酸,优级纯。

3.2.4 硫酸,优级纯。

3.2.5 硫酸,1+15(体积比)水溶液。

3.2.6 氢氧化钠,5 g/L溶液,称取0.5 g氢氧化钠溶解于100 mL水中。

3.2.7 氢氧化钠,200 g/L溶液,称取200 g氢氧化钠溶解于1 L水中。

3.2.8 硼氢化钾,15 g/L溶液,称取1.5 g硼氢化钾溶解于100 mL的氢氧化钠溶液中(3.2.6),过滤,储存于塑料瓶中,冰箱中可保存1周。

3.2.9 过氧化氢,质量分数 $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

3.2.10 硫脲-抗坏血酸混合溶液,称取12.5 g硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$,加70 mL水,溶解后加入2.5 g抗坏血酸,稀释到100 mL,储存于棕色瓶中,冰箱中可保存1个月。

3.2.11 氧化镁。

3.2.12 硝酸镁。

3.2.13 酚酞指示剂,1 g/L 乙醇溶液,称取 0.1 g 酚酞溶于 100 mL 95%乙醇。

3.2.14 尿素,500 g/L 溶液,称取 5.0 g 尿素溶解于 10 mL 水中,临用前配制。

3.2.15 砷标准储备液,准确称取经 150 °C 干燥 2 h 或在硫酸干燥器中干燥过的三氧化二砷 0.132 g(称准至 0.001 g),加 5 mL 氢氧化钠溶液(3.2.7),溶解后滴加几滴酚酞指示剂,用硫酸溶液(3.2.5)中和至中性,再加入 10 mL 硫酸溶液(3.2.5),用煮沸冷却后的水定容至 1 000 mL,混匀,此溶液含砷为 100 mg/L,贮存于棕色玻璃具塞瓶中。

注:亦可使用已知浓度的砷单元素标准溶液直接稀释配制。

3.2.16 砷标准工作液,100 μg/L 溶液,取砷标准储备液(3.2.15)用水逐级稀释至 100 μg/L,此标准溶液应当日配制使用。

3.3 仪器

3.3.1 原子吸收分光光度计。

3.3.2 流动注射氢化物发生器。

3.3.3 电热板。

3.3.4 锥形瓶,100 mL。

3.3.5 压力自控微波消解系统,带有高压密闭消解罐、聚四氟乙烯溶样杯等配套设备。

3.3.6 坩埚,50 mL。

3.3.7 水浴锅。

3.3.8 容量瓶,50 mL。

3.3.9 箱式电阻炉。

3.4 步骤

3.4.1 样品预处理

3.4.1.1 HNO₃-H₂SO₄ 湿式消解法

称取 1.0 g 试样(称准至 0.001 g),置于 100 mL 锥形瓶中。加数粒玻璃珠,加入硝酸(3.2.3)8 mL~12 mL,放置片刻后,置于电热板上缓缓加热,反应开始后移去热源,稍冷后沿瓶壁加入硫酸(3.2.4)2 mL。继续加热至消解液 5 mL 左右时,若消解液中仍有未分解物质或色泽变深,取下放冷,补加硝酸(3.2.3)2 mL~4 mL,如此反复,直至溶液澄清或微黄,并且硫酸的白色烟雾开始冒出。消解过程中注意避免炭化。放置冷却后加水 20 mL 继续加热至产生白烟。至少重复加水加热至产生白烟两次。冷却后,将消解液转移到 50 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(3.2.2)洗涤锥形瓶数次,合并洗涤液于容量瓶中,加入硫脲-抗坏血酸混合溶液(3.2.10)10 mL,并用盐酸溶液(3.2.2)定容,摇匀,静置 15 min 使还原完全。

取同样量的硝酸、硫酸,按上述方法同时做试剂空白试验。

3.4.1.2 干灰化法

称取 1.0 g 试样(称准至 0.001 g),置于 50 mL 坩埚中。加入 3.0 g 硝酸镁(3.2.12)并混匀,低温蒸干,将 1.0 g 氧化镁(3.2.11)仔细覆盖在干渣上,于电热板上炭化至无黑烟,移入 550 °C 箱式电阻炉中灼烧灰化 4 h。取出,向灰分中加入 5 mL 水润湿,然后用 20 mL 盐酸(3.2.1)分数次溶解灰分。将溶液转至 50 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(3.2.2)洗涤坩埚数次,合并洗涤液于容量瓶中,加入硫脲-抗坏血酸混合溶液(3.2.10)10 mL,并用盐酸溶液(3.2.2)定容,摇匀,静置 15 min 使还原完全。

在试样灰化的同时,另取一只坩埚,按上述方法同时做试剂空白试验。

3.4.1.3 微波消解法

称取 1.0 g 试样(称准至 0.001 g),置于清洗好的聚四氟乙烯溶样杯内。加入硝酸(3.2.3)2.5 mL,过氧化氢(3.2.9)1.0 mL,轻轻晃动,充分混匀。放置至少 30 min 进行预处理,把聚四氟乙烯溶样杯放进预先准备好的干净的高压密闭溶样罐中,拧上罐盖(不要拧的过紧)。微波消解采用梯度升温升压的方式,具体控制步骤参见表 1(可以根据仪器和样品情况适当变动,保证消解完全)。

表 1 微波消解程序

步骤	温度/℃	压力/atm	时间/min	功率/W
1	80	8	2.0	600
2	120	12	2.5	600
3	200	18	2.5	700

消解完成后,冷却至室温,取出消解罐,加入尿素 2.5 mL(3.2.14)并置于沸水浴中加热 10 min,再将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,并用盐酸溶液(3.2.2)洗涤溶样杯数次,合并洗涤液于容量瓶中,加入硫脲-抗坏血酸混合溶液(3.2.10)10 mL,用盐酸溶液(3.2.2)定容,摇匀,静置 15 min 使还原完全。

取同样量的硝酸、过氧化氢,按上述方法同时做试剂空白试验。

3.4.2 仪器条件

按仪器说明书调整好仪器工作条件,操作条件的选择取决于所用的仪器,可对下面给出的条件进行一定的变更,以便有效测定。

参考条件:砷灯电流 6 mA,积分时间 15 s,延迟时间 7 s,载气流量 180 mL/min,发生器电压 110 V。

3.4.3 标准曲线

分别移取砷标准工作溶液(3.2.16)0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 于 6 个 50 mL 容量瓶中,加入硫脲-抗坏血酸混合溶液(3.2.10)10 mL,用盐酸溶液(3.2.2)定容,摇匀,静置 15 min 使还原完全。用原子吸收分光光度计和流动注射氢化物发生器测定标准系列溶液的吸光度,以吸光度为纵坐标、砷含量(ng/mL)为横坐标,绘制标准曲线。

3.4.4 测定

用原子吸收分光光度计和流动注射氢化物发生器测定经 3.4.1 处理后的试样溶液和空白溶液的吸光度,由标准曲线查出测试溶液中砷的浓度。

3.5 结果计算

试样中砷含量 c 以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)计算:

$$c = \frac{(E_1 - E_0) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

E_1 ——试样溶液中砷的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

E_0 ——空白溶液中砷的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——试样溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

3.6 精密度和准确度

3.6.1 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 湿式消解法

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算数平均值的 10%,以大于这两个测定值的算数平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

方法回收率为 83%~101%。

3.6.2 干灰化法

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算数平均值的 15%,以大于这两个测定值的算数平均值的 15%的情况不超过 5%为前提。

方法回收率为 81%~101%。

3.6.3 微波消解法

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算数平均值的 10%,以大于这两个测定值的算数平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

方法回收率为 93%~102%。

4 第二法 氢化物发生原子荧光法

4.1 原理

在酸性条件下,五价砷被硫脲-抗坏血酸还原为三价砷,然后与由硼氢化钾与酸作用产生的大量新生态氢反应,生成气态的砷化氢,被载气输入石英管炉中,受热后分解为原子态砷,在砷空心阴极灯发射光谱激发下,产生原子荧光,在一定浓度范围内,其荧光强度与砷含量成正比,与标准系列比较定量。若取 1 g 样品,本方法检出浓度为 0.01 $\mu\text{g/g}$,最低定量浓度为 0.04 $\mu\text{g/g}$ 。

4.2 仪器

4.2.1 原子荧光光度计。

4.2.2 流动注射氢化物发生器。

4.3 步骤

4.3.1 样品预处理

样品预处理同 3.4.1。

4.3.2 仪器条件

按仪器说明书调整好仪器工作条件。

注:可以参考 GB/T 5009.11—2003 相关建议确定测试条件。

4.3.3 标准曲线

同 3.4.3 配制标准系列溶液,用原子荧光光度计和流动注射氢化物发生器测定标准系列溶液的荧光强度,以荧光强度为纵坐标,砷含量(ng/mL)为横坐标,绘制标准曲线。

4.3.4 测定

用原子荧光光度计和流动注射氢化物发生器测定经 4.3.1 处理后的试样溶液及空白溶液的荧光强度,由标准曲线查出测试溶液中砷的浓度。

4.4 结果计算

砷含量计算同 3.5。

4.5 精密度和准确度

精密度与准确度同 3.6。

5 第三法 银盐法

5.1 原理

样品消解后,用碘化钾、氯化亚锡将五价砷还原为三价砷,然后与锌粒和酸产生的新生态氢生成砷化氢气体,经银盐溶液吸收后,形成红色胶态物与标准系列比较定量。若取 1 g 样品,本方法检出浓度为 0.03 $\mu\text{g/g}$,最低定量浓度为 0.1 $\mu\text{g/g}$ 。

5.2 试剂

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 规定的三级水。

5.2.1 无砷锌粒,粒度 0.8 nm~1.8 nm。

5.2.2 碘化钾,165 g/L 溶液,称取碘化钾 16.5 g,溶于 100 mL 水中,储存于棕色瓶中。

5.2.3 氯化亚锡酸性溶液,400 g/L 溶液,取氯化亚锡 4 g,加盐酸(3.2.1)溶解至 10 mL,储存于棕色瓶中,使用期为 3 个月。

5.2.4 乙酸铅饱和吸收棉,溶解 50 g 三水合乙酸铅于 250 mL 水中,将脱脂棉以此溶液浸透后,压去多余溶液,使其疏松,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 以下的烘箱中干燥后,储存于玻璃具塞瓶中。

5.2.5 氯化亚铜饱和吸收棉,将脱脂棉浸在氯化亚铜饱和溶液中,浸透后压去多余溶液,使其蓬松,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下的烘箱中干燥,储存于玻璃塞具中。

5.2.6 二乙基二硫代氨基甲酸盐(AgDDC)-三氯甲烷-三乙醇胺溶液,称取 0.5 g 研细的二乙基二硫代氨基甲酸盐(AgDDC),加入 3%三氯甲烷-三乙醇胺溶液(体积分数)100 mL,溶解,放置过夜,过滤于棕色瓶中,保存于冰箱内。

5.2.7 三氯甲烷。

5.2.8 砷标准工作液,1.0 mg/L 溶液,取砷标准储备液(3.2.15)用水逐级稀释至 1.0 mg/L,应当日配制使用。

5.3 仪器

测砷所用玻璃仪器都应小心用盐酸溶液(3.2.2)浸泡过夜,或用硫酸溶液(3.2.5)洗涤,再用水充分淋洗并干燥。

5.3.1 测砷装置,见图 1。

5.3.2 分光光度计,波长范围 350 nm~800 nm。

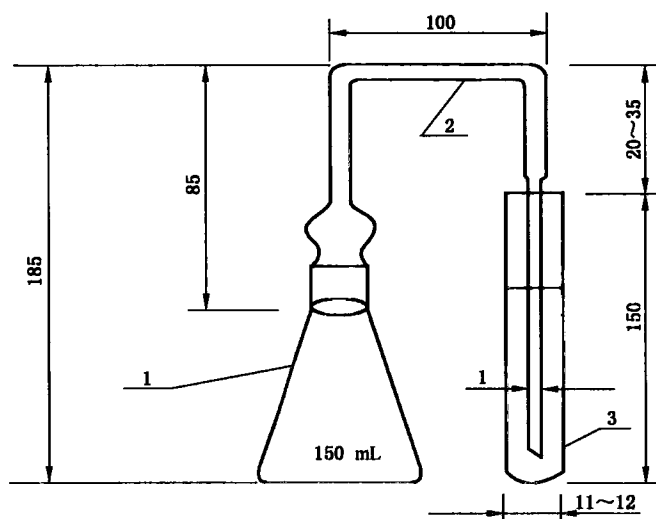
5.4 步骤

5.4.1 样品预处理

样品预处理同 3.4.1。

5.4.2 标准曲线

每用一批新的锌粒(5.2.1),每制备一瓶新的 AgDDC(5.2.6)溶液,标准曲线都应重新制作。



说明:

- 1——150 mL 锥形瓶;
- 2——连接管;
- 3——150 mL 吸收管。

图 1 测砷装置

分别移取 0.0 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL、9.0 mL 砷标准工作溶液(5.2.8)于 6 个 150 mL 锥形瓶中,加水至总体积为 50 mL,加入 8 mL 硫酸(3.2.4)和 3 mL 碘化钾溶液(5.2.2),摇匀,室温下静置 5 min,再加入 0.5 mL 氯化亚锡酸性溶液(5.2.3),摇匀后静置 15 min。

在测砷装置的玻璃连接管球部放入少许氯化亚铜饱和吸收棉(5.2.5)或乙酸铅饱和吸收棉(5.2.4),移取 5.0 mL AgDDC 溶液(5.2.6)于吸收管中。静置 15 min 后,向每个锥形瓶中加入 4 g 锌粒(5.2.1),如图 1 迅速装配好仪器。反应发生 1 h 后取下吸收管,用三氯甲烷(5.2.7)将因挥发而减少的体积补足至 5 mL,混匀,转入 10 mm 比色皿中,以空白试液作参比,于波长 515 nm 处测定各吸收液的吸光度。溶液的颜色在无直接光照射条件下可稳定约 2 h。

以吸光度为纵坐标、以砷含量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。

5.4.3 测定

分别移取适量体积试样溶液(5.4.1)和相同体积空白溶液于不同的 150 mL 锥形瓶中,按 5.4.2 规定的操作程序“加水至总体积为 50 mL……”测定吸光度,由标准曲线查出测试溶液中砷的含量。

测定时,若吸光度超出标准曲线检测范围,适当稀释溶液,并记下稀释倍数。

5.5 结果计算

样品中砷的含量 c 以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(2)计算:

$$c = \frac{(A_1 - A_0) \times V_1}{m \times V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_1 ——测定用试样溶液中砷的含量,单位为微克(μg);

A_0 ——测定用空白溶液中砷的含量,单位为微克(μg);

V_1 ——试样溶液的总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定时移取试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

5.6 精密度和准确度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算数平均值的 10%,以大于这两个测定值的算数平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

加标回收率为 89%~97%。

6 第四法 砷斑法

6.1 原理

样品消解后,用碘化钾、氯化亚锡将五价砷还原为三价砷,然后与锌粒和酸产生的新生态氢生成砷化氢气体,再与溴化汞试剂生成黄色至橙色的色斑,与标准砷斑比较定量。本方法检出浓度为 2.5 $\mu\text{g/g}$ 。

6.2 试剂

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 规定的三级水。

6.2.1 溴化汞,50 g/L 乙醇溶液。

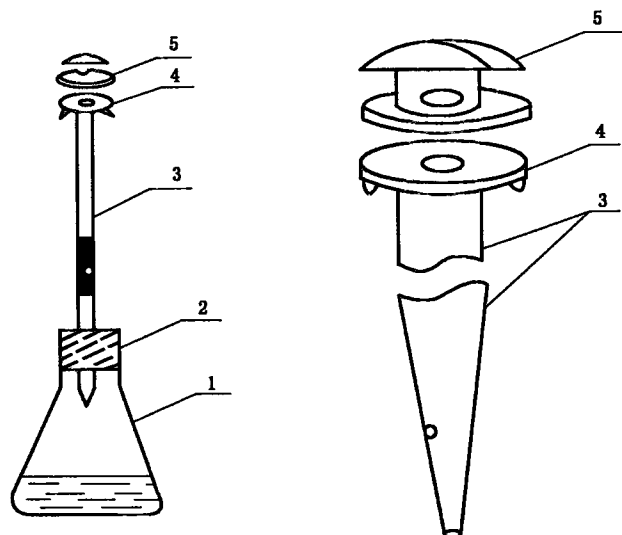
6.2.2 溴化汞试纸,剪成直径 20 mm 的滤纸圆片,在溴化汞乙醇溶液(6.2.1)中浸渍 1 h 以上,保存于冰箱中,临用前取出于暗处阴干备用。

6.3 仪器

6.3.1 测砷装置,见图 2。

装置中的玻璃测砷管全长 180 mm,上粗下细,自管口向下至 140 mm 一段的内径约为 6.5 mm,自此以下逐渐狭细,末端内径约为 1 mm~3 mm,近末端 10 mm 处有孔,直径 2 mm,狭细部分紧密插入橡皮塞中,使下部小孔伸出橡皮塞。上部较粗部分装入乙酸铅饱和吸收棉(5.2.4),长 50 mm~60 mm,上端至管口处至少 30 mm,测砷管顶端为圆形扁平的管口,上面磨平,下面两侧各有一耳,为固定玻璃帽用。

装置中的玻璃帽应下面磨平,上面有弯月形凹槽,中央有圆孔,直径 6.5 mm。使用时将玻璃帽盖在测砷管的管口,使圆孔互相吻合,中间夹一片溴化汞试纸(6.2.2),用橡皮圈或其他适宜的方法将玻璃帽与测砷管固定。



说明：

- 1——100 mL 锥形瓶；
- 2——橡皮塞，中间有一孔；
- 3——玻璃测砷管；
- 4——管口；
- 5——玻璃帽。

图 2 测砷装置

6.4 步骤

6.4.1 样品预处理

样品预处理同 3.4.1。

6.4.2 测定

分别移取 0.0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL 砷标准工作液(5.2.8)(相当于含 0 μg 、0.5 μg 、1.0 μg 、2.0 μg 的砷)于 4 个测砷装置的锥形瓶中，加 5 mL 盐酸(3.2.1)；移取适量体积试样溶液(相当于 0.2 g 洗涤剂)和相同体积空白溶液于不同测砷装置的锥形瓶中，加 3.5 mL 盐酸(3.2.1)。向每个锥形瓶中加水使总体积为 40 mL，加入 5 mL 碘化钾溶液(5.2.2)和 0.5 mL 氯化亚锡酸性溶液(5.2.3)，摇匀，室温下静置 10 min。各加入 3 g 锌粒(5.2.1)，立即装上预先装有乙酸铅饱和吸收棉(5.2.4)及溴化汞试纸(6.2.2)的测砷管，25 $^{\circ}\text{C}$ ~30 $^{\circ}\text{C}$ 避光放置 1 h。取出反应后的溴化汞试纸，比较试样砷斑、空白砷斑与标准砷斑的色泽深浅，由标准砷斑的砷含量(μg)确定试样溶液、空白溶液的砷含量(μg)。

6.5 结果计算

样品中砷含量的计算同 5.5。

6.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%，以大于这两个测定值的算术平均值的 20% 的情况不超过 5% 为前提。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 用 洗 涤 剂 试 验 方 法
总 砷 的 测 定

GB/T 30797—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

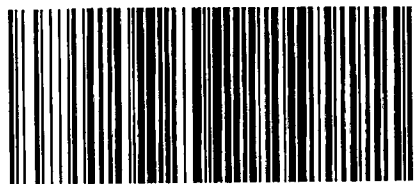
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 16 千字
2014年11月第一版 2014年11月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50032 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 30797—2014