



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3874—2014

出口药用植物中总砷的测定

Determination of total arsenic in medicinal herbs for export

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 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。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国北京出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：高峰、王金花、刘霁欣、何洪巨、孔维恒、朱平丽。

出口药用植物中总砷的测定

1 范围

本标准规定了药用植物中总砷的氢化物原子荧光光度法和电感耦合等离子体质谱法的测定方法。

本标准适用于红花、川芎、当归、西洋参、连翘、番泻叶等药用植物或类似的药用植物中总砷的测定，测定低限为 0.010 mg/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

第一法 氢化物原子荧光光度法

3 方法提要

样品经酸消解后，将样品溶液导入氢化物原子荧光光谱仪中，与标准系列比较定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为优级纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 硫酸。

4.2 硝酸。

4.3 盐酸。

4.4 高氯酸。

4.5 氢氧化钠。

4.6 硝酸镁。

4.7 氯化镁。

4.8 硫脲。

4.9 硼氢化钾。

4.10 硫脲溶液(50 g/L):称取 50.0 g 硫脲(4.8),溶解于 1 000 mL 水中,混匀。

4.11 盐酸溶液(1+1):量取 50 mL 盐酸(4.3),缓缓倒入 50 mL 水中,冷却后小心混匀。

4.12 硫酸溶液(1+9):量取 10 mL 硫酸(4.1),缓缓倒入 90 mL 水中,冷却后小心混匀。

4.13 氢氧化钠溶液(100 g/L):称取 100.0 g 氢氧化钠(4.5),溶解于 1 000 mL 水中,混匀。

4.14 硝酸镁溶液(150 g/L):称取 150.0 g 硝酸镁(4.6),溶解于 1 000 mL 水中,混匀。

4.15 标准储备溶液:砷,1 000mg/L(GBW 08611),中国计量科学研究院;或精密称取于 100 ℃干燥 2 h 以上的三氧化二砷(As_2O_3)1.320 0g,加 100 g/L 氢氧化钠溶液(4.13)10 mL 溶解,加适量水转入 1 000 mL 容量瓶中,加(1+9)硫酸(4.12)25 mL,用水定容至刻度,混匀,此溶液每毫升相当于1 mg砷。

4.16 标准工作溶液:分别移取不同体积砷标准储备溶液(4.15),各加(1+9)硫酸(4.12)12.5 mL,50 g/L 硫脲(4.10)2.5 mL,配制成所需浓度的标准溶液。此溶液应当日配制使用。

4.17 氢氧化钠溶液(20 g/L):称取 20.0 g 氢氧化钠(4.5),溶于水中,稀释至 1 000 mL,混匀。

4.18 硼氰化钾溶液(20 g/L):称取 20.0 g 硼氰化钾(4.9),溶于 20 g/L 氢氧化钠溶液(4.17)中,稀释至 1 000 mL,混匀,现用现配。

5 仪器和设备

5.1 原子荧光光谱仪。

5.2 电热炉。

5.3 微波消解炉。

5.4 捣碎机。

5.5 分析天平:感量为 0.01 g 和 0.000 1 g。

6 样品制备与保存

称取样品约 500 g,用捣碎机将样品加工成粉末状。混匀,均分成两份作为试样,分装入洁净的盛样袋内,密闭并标明标记,室温保存。

7 分析步骤

7.1 样品的消解(根据实验室条件可选用以下任何一种方法消解)

7.1.1 湿法消解

称取 1 g~2.5 g(精确到小数点后第 2 位)试样,置入 50 mL~100 mL 锥形瓶中,同时做两份试剂空白。加硝酸(4.2)20 mL~40 mL,硫酸(4.1)1.25 mL,摇匀后放置过夜,置于电热板上加热消解。若消解液处理至 10 mL 左右时仍有未分解物质或色泽变深,取下放冷,补加硝酸(4.2)5 mL~10 mL,再消解至 10 mL 左右观察,如此反复两三次,注意避免炭化。如仍不能消解完全,则加入高氯酸(4.4)1 mL~2 mL,继续加热至消解完全后,再持续蒸发至高氯酸的白烟散尽,硫酸的白烟开始冒出。冷却,加水 25 mL,再蒸发至冒硫酸白烟。冷却,用水将内容物转入 25 mL 容量瓶或比色管中,加入 50 g/L 硫脲溶液(4.10)2.5 mL,用水定容至刻度。

7.1.2 干灰化法

称取 1 g~2.5 g(精确到小数点后第 2 位)试样于 50 mL~100 mL 坩埚中,同时做两份试剂空白。加 150 g/L 硝酸镁(4.14)10 mL 混匀,低热蒸干,将氯化镁(4.7)1 g 仔细覆盖在干渣上,于电炉上炭化至无黑烟,移入 550 °C 高温炉灰化 4 h。取出放冷,小心加入(1+1)盐酸(4.11)10 mL 以中和氧化镁并溶解灰分,转入 25 mL 容量瓶或比色管中,向容量瓶或比色管中加入 50 g/L 硫脲溶液(4.10)2.5 mL,用(1+9)硫酸(4.12)分次刷洗坩埚后转出合并,直至 25 mL 刻度。

7.2 测定

7.2.1 分别将系列标准溶液导入调至最佳条件(参见附录 A 中表 A.2)的仪器中进行测定。以砷元素的浓度为横坐标,以被测元素的荧光强度为纵坐标绘制标准曲线和计算回归方程。

7.2.2 分别将处理后的样品溶液和试剂空白溶液导入调至最佳条件的仪器中进行测定。将砷元素的荧光强度与工作曲线比较或代入方程式求出含量。

7.3 平行试验

按上述步骤,对同一试样进行平行试验测定。

7.4 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表述

药用植物总砷含量(mg/kg)的计算见式(1):

$$X = c \times \frac{V}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——试样中砷的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——最终样品溶液所代表试样的质量,单位为克(g)。

注:结果以砷计,计算结果应扣除空白值。计算结果精确到 0.01。

9 测定低限、回收率和精密度

9.1 测定低限

本方法对总砷的测定低限为 0.010 mg/kg。

9.2 回收率

本方法的添加浓度和回收率范围参见附录 B 中表 B.1。

9.3 精密度

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%。

第二法 电感耦合等离子体质谱法

10 方法提要

试样样品经酸消解后,将样品溶液导入电感耦合等离子体质谱仪中,与标准系列比较定量。

11 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为优级纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

11.1 硝酸。

11.2 硫酸。

11.3 氢氧化钠。

SN/T 3874—2014

11.4 30%过氧化氢。

11.5 氢氧化钠溶液(100 g/L):称取 100.0 g 氢氧化钠(11.3),溶于 1 000 mL 水中,混匀。

11.6 硫酸溶液(1+9):准确量取硫酸(11.2)100 mL,小心倒入 900 mL 水中,混匀。

11.7 砷标准储备溶液:1 000 mg/L(GBW 08611),中国计量科学研究院;或精密称取于 100 ℃干燥 2 h 以上的三氧化二砷(As_2O_3)1.320 0 g,加 100 g/L 氢氧化钠溶液(11.5)10 mL 溶解,加适量水转入 1 000 mL 容量瓶中,加(1+9)硫酸(11.6)25 mL,用水定容至刻度,混匀,此溶液每毫升相当于 1 mg 砷。

11.8 钇标准储备溶液:1 000 mg/L (GBW 08657),中国计量科学研究院。

11.9 2%硝酸溶液:准确量取 20 mL 硝酸(11.1),用水稀释定容至 1 000 mL 容量瓶中。

11.10 标准溶液:分别移取不同浓度的砷标准储备溶液适量体积,加入钇标准储备溶液(11.8),使每一浓度的砷标准品溶液均含 100 $\mu\text{g/L}$ 的钇元素,用 2%硝酸(11.9)稀释,配制成所需浓度的标准溶液。此溶液应当日配制使用。

11.11 钇标准溶液:10 mg/L,准确量取钇标准储备溶液(11.8)1 mL,加 2%硝酸(11.9)稀释定容至 100 mL 容量瓶中,此标准溶液为 10 mg/L 钇标准溶液(作为 ICP/MS 检测中在线内标物,以校准仪器灵敏度)。

12 仪器和设备

12.1 电感耦合等离子体质谱仪。

12.2 电子天平:感量为 0.001 g 和 0.000 1 g。

12.3 微波消解炉。

13 样品制备与保存

取样品约 500 g,用捣碎机将样品加工成粉末状。混匀,均分成两份作为试样,分装入洁净的盛样袋内,密闭并标明标记,于室温保存。

14 分析步骤

14.1 样品的消解

准确称取 0.1 g~0.5 g(精确至 0.001 g)试样于消解罐中,加入 1 mL~5 mL 硝酸(11.1),1 mL~2 mL 过氧化氢(11.4),盖好安全阀后,将消解罐放入微波炉消解系统中,根据表 A.1 的微波炉消解系统参考条件至消解完全,冷却后,加钇标准溶液(11.11)0.25 mL,再用 2%硝酸溶液(11.9)定量转移并定容至 25 mL(低含量或高含量试样可按需定容至合适刻度,但应保证样品溶液中含有等浓度的钇元素),混匀待测。

14.2 测定

14.2.1 分别将系列标准溶液导入调至最佳条件(参见表 A.3)的仪器雾化系统中进行测定。以砷元素的浓度为横坐标,以砷元素和内标元素的强度比为纵坐标绘制标准曲线和计算回归方程。

14.2.2 分别将处理后的样品溶液和试剂空白溶液导入调至最佳条件的仪器雾化系统中进行测定。将砷元素和内标元素的强度比值与工作曲线比较或代入方程式求出含量。

14.3 平行试验

按上述步骤,对同一试样进行平行试验测定。

14.4 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

15 结果计算和表述

药用植物总砷含量(mg/kg)的计算见式(2),计算结果扣除空白值:

$$X = c \times \frac{V}{m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X —— 试样中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c —— 试样中砷的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m —— 最终样品溶液所代表试样的质量,单位为克(g)。

注:结果以砷计,计算结果精确到 0.01。

16 测定低限、回收率和精密度

16.1 测定低限

本方法对总砷的测定低限为 0.010 mg/kg。

16.2 回收率

本方法的添加浓度和回收率范围参见表 B.2。

16.3 精密度

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%。

附 录 A

(资料性附录)

参考微波消解程序及原子荧光仪、电感耦合等离子体质谱仪参考条件

表 A.1 参考微波消解程序

项 目	步 骤		
	1	2	3
功率/%	50	75	90
升压时间/min	30	30	30
保压时间/min	8	10	5

注：以上所列参数是在 CEM 公司微波消解仪上完成的，列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

表 A.2 原子荧光仪参考条件

项 目	指 标
KBH ₄ (质量分数)/%	2
原子化器温度/℃	300
原子化器高度/mm	8.0
负高压/V	240
灯电流/辅阴极/mA	70/35

注：以上所列参数是在中国吉天公司 AFS-9130 分析仪上完成的，列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

表 A.3 电感耦合等离子体质谱仪参考条件

项 目	指 标
离子透镜电压/V	6
雾化室气体流量/(L/min)	0.70
RF 功率/W	1 200
辅助气体流量/(L/min)	1.2
等离子体气流量/(L/min)	16

注：以上所列参数是在美国 PE 公司 ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱联用仪上完成的，列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附 录 B
(资料性附录)
回收率范围和精密度

表 B.1 原子荧光光谱法添加回收率范围及精密度(n=6)

样品基质	添加水平/(μg/kg)	回收率范围/%	相对标准偏差/%
番泻叶	10.0	97.9~101.0	1.0
	20.0	98.3~102.8	1.8
	2 000.0	97.2~101.4	1.5
	6 000.0	90.0~98.9	5.1
连翘	10.0	98.5~101.9	1.1
	20.0	94.5~105.6	4.3
	2 000.0	108.0~111.5	1.2
	6 000.0	89.8~98.9	4.0
川芎	10.0	89.9~94.2	1.8
	20.0	88.1~93.3	2.4
	2 000.0	87.3~91.1	1.7
	6 000.0	88.9~98.8	3.5
西洋参	10.0	98.5~101.7	1.1
	20.0	93.7~97.1	1.4
	2 000.0	88.7~92.2	1.8
	6 000.0	91.3~97.4	2.5
红花	10.0	92.7~109.7	6.0
	20.0	109.8~114.5	1.7
	2 000.0	107.6~113.6	2.3
	6 000.0	89.3~98.4	3.4
当归	10.0	92.5~109.8	7.6
	20.0	91.5~109.4	7.6
	2 000.0	92.5~110.5	6.8
	6 000.0	91.1~98.1	2.8

表 B.2 电感耦合等离子质谱法添加回收率范围及精密度(n=6)

样品基质	添加水平/(μg/kg)	回收率范围/%	相对标准偏差/%
番泻叶	10.0	99.7~106.7	2.8
	20.0	90.0~100.8	3.8
	2 000.0	96.6~108.4	4.8
	6 000.0	91.1~95.6	2.0

表 B.2 (续)

样品基质	添加水平/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率范围/%	相对标准偏差/%
连翘	10.0	91.1~96.8	2.6
	20.0	84.2~89.9	2.2
	2 000.0	83.7~87.0	1.7
	6 000.0	88.4~99.7	4.5
川芎	10.0	87.2~96.1	4.1
	20.0	92.4~98.6	2.3
	2 000.0	86.2~93.2	2.9
	6 000.0	91.7~98.1	2.8
西洋参	10.0	86.0~91.8	2.4
	20.0	85.3~96.3	4.3
	2 000.0	90.9~99.9	3.2
	6 000.0	92.8~98.2	2.1
红花	10.0	88.6~92.4	1.5
	20.0	89.0~100.8	4.7
	2 000.0	86.5~99.2	5.2
	6 000.0	87.4~99.2	5.2
当归	10.0	93.6~96.6	1.2
	20.0	93.9~99.5	2.0
	2 000.0	100.7~104.3	1.3
	6 000.0	90.2~98.3	3.8