



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2211—2016
代替 SN/T 2211—2008

出口蜂皇浆中铅和镉的测定

Determination of lead and cadmium in royal jelly for export

2016-06-28 发布

2017-02-01 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。

本标准代替 SN/T 2211—2008《蜂皇浆中铅和镉的测定 石墨炉原子吸收光谱法》。

本标准与 SN/T 2211—2008 相比主要技术变化如下：

——增加了第一法 ICP-MS 方法；

——删除了第二法中使用的磷酸二氢铵溶液。

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：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、浙江省检验检疫科学技术研究院。

本标准主要起草人：戴骐、邹学权、王旭强、徐君辉、林晓娜、陈春、陈安、何卫东、俞梦翔、魏霄凌、戚锋峰。

出口蜂皇浆中铅和镉的测定

警示——浓硝酸具强氧化性和腐蚀性,操作时应注意防护并在通风橱内进行。使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了蜂皇浆中铅和镉含量的测定方法。

本标准适用于蜂皇浆中铅和镉含量的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

第一法 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS 法)

3 方法提要

试样经消解后,消解液用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,内标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为优级纯,实验用水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 硝酸:MOS 级,65%。

4.2 过氧化氢: $\rho=1.10\text{ g/mL}$,30%。

4.3 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸(见 4.1)缓慢加入到 950 mL 水中,摇匀。

4.4 铅元素标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.5 镉元素标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.6 铟元素标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.7 铋元素标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.8 铅、镉元素混合标准储备溶液(1.0 $\mu\text{g/mL}$):吸取 0.10 mL 铅元素标准溶液(见 4.4)、镉元素标准溶液(见 4.5),用硝酸溶液(见 4.3)定容至 100 mL,此标准储备溶液相当于每毫升含 1.0 μg 铅、镉。

4.9 铟和铋混合标准储备溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):分别吸取 1.0 mL 铟元素标准溶液(见 4.6)和铋元素标准溶液(见 4.7),用硝酸溶液(见 4.3)定容至 100 mL。

4.10 氩气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪。

5.2 分析天平:感量 1 mg。

- 5.3 微波消解系统。
- 5.4 控温加热器。
- 5.5 马弗炉。
- 5.6 可调压电炉。
- 5.7 容量瓶:使用前经 20%硝酸浸泡过夜。

6 样品制备与保存

样品取样后小心混匀,在混匀过程中应注意不使试样受到污染,试样应装入洁净的容器内,密封,并标明标记。试样应于室温下保存。

7 测定步骤

7.1 样品消解

7.1.1 微波消解

称取试样约 0.5 g(精确至 1 mg),置于微波消解内罐中,加 5 mL 硝酸(见 4.1)和 2 mL 过氧化氢(见 4.2),使样品充分浸润。置微波消解系统进行消解,参考消解程序参见附录 A 中表 A.1。消解完毕,取出消解罐置于控温加热器(见 5.4)上赶酸至近干,冷至室温,将溶液转移至 25 mL 容量瓶中,用水冲洗罐壁 3 次以上,合并洗液并定容至刻度,混匀。

7.1.2 湿法消解

称取试样 1.0 g(精确至 1 mg),置于 50 mL 瓷坩埚中,加入 1 mL~2 mL 硝酸(见 4.1),浸泡 5 h。将坩埚置于电炉上,小心蒸干,炭化至不冒烟为止,转移至马弗炉中 450 ℃灰化 2 h。取出,冷却后加数滴硝酸(见 4.1)于坩埚内的试样残渣中,再转入 450 ℃马弗炉中继续灰化 1 h~2 h,至试样呈灰白状,从炉中取出放冷后,用 5 mL 硝酸溶液(见 4.3)溶解残渣,将溶液转移至 25 mL 容量瓶中,用 10 mL 水冲洗坩埚 3 次,并入容量瓶中,定容至刻度,充分摇匀。

7.2 仪器工作条件

应根据各自仪器的性能调至最佳状态,参考仪器工作条件参见附录 B 中表 B.1 和表 B.2。

7.3 标准系列的制备

标准溶液系列由标准储备溶液(见 4.8)逐级稀释而成,介质为硝酸溶液(见 4.3),标准溶液系列浓度见表 1。取铟和铋混合标准储备溶液(见 4.9)用硝酸溶液(见 4.3)逐级稀释至 1.0 μg/L 作内标使用(可根据样品中被测元素的实际含量调整标准溶液系列浓度)。

表 1 标准溶液系列

元素	标准溶液系列/(μg/L)					
Pb	0.20	0.50	1.0	5.0	10	20
Cd	0.20	0.50	1.0	5.0	10	20

注:可根据样品中被测元素的实际含量确定标准溶液系列中元素的具体浓度。

7.4 样品测定

分析中在线加内标元素铟(¹¹⁵In)和铋(²⁰⁹Bi),采用 ICP-MS 分析方法中内标校正定量分析方法测

定,试验中内标使用浓度为 1.0 μg/L(可根据各自仪器性能调整内标浓度)。

7.5 空白试验

除不加入待测试样外,其他均按 7.1~7.4 步骤操作。

8 结果计算

蜂皇浆中铅和镉的含量以 X_i 表示,按式(1)计算:

$$X_i = \frac{(c_i - c_{i0}) \times V}{m \times 1\,000}$$

.....(1)

式中:

- X_i ——蜂皇浆中铅和镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——试样溶液中被测元素的浓度,单位为微克每升(μg/L);

c_{i0} ——空白溶液中被测元素的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V ——试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

9 测定低限、回收率和精密度

9.1 测定低限

本方法的测定低限:Pb 为 0.050 mg/kg,Cd 为 0.010 mg/kg。

9.2 回收率和精密度

本标准方法的回收率和精密度(在不同添加浓度范围内)见表 2。

表 2 蜂皇浆中铅和镉回收率和精密度

元素	消解方式	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%	精密度 RSD/%
铅	微波消解	0.050	85~115	4.1
		0.20	85~110	4.0
		0.50	90~110	2.8
	湿法消解	0.050	85~110	3.9
		0.20	85~110	3.3
		0.50	85~110	2.1
镉	微波消解	0.010	85~115	4.3
		0.10	85~110	4.0
		0.20	90~110	4.2
	湿法消解	0.010	85~110	2.7
		0.10	85~110	2.5
		0.20	85~110	2.9

第二法 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS 法)

10 方法提要

试样经消解并稀释定容,以石墨炉原子吸收光谱法进行测定。

11 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为优级纯,实验用水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

11.1 硝酸:MOS 级,65%。

11.2 过氧化氢: $\rho=1.10\text{ g/mL}$,30%。

11.3 硝酸溶液(1+99):量取 10 mL 硝酸(见 11.1)缓慢加入到 990 mL 水中,摇匀。

11.4 铅元素标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.5 镉元素标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

11.6 铅元素标准储备溶液(1.0 $\mu\text{g/mL}$):吸取 0.10 mL 铅元素标准溶液(见 11.4),用硝酸溶液(见 11.3)定容至 100 mL。此标准储备溶液相当于每毫升 1.0 μg 铅。

11.7 镉元素标准储备溶液(1.0 $\mu\text{g/mL}$):吸取 0.10 mL 镉元素标准溶液(见 11.5),用硝酸溶液(见 11.3)定容至 100 mL。此标准储备溶液相当于每毫升 1.0 μg 镉。

12 仪器和设备

12.1 原子吸收分光光度计:配置石墨炉和铅、镉元素空心阴极灯。

12.2 分析天平:感量 1 mg。

12.3 微波消解系统。

12.4 控温加热器。

12.5 马弗炉。

12.6 可调压电炉。

12.7 容量瓶:使用前经 20%硝酸浸泡过夜。

13 样品制备与保存

样品制备与保存按第 6 章操作。

14 测定步骤

14.1 样品消解

样品消解按 7.1 操作。

14.2 仪器工作条件

应根据各自仪器的性能调至最佳状态,参考仪器工作条件参见附录 C 中表 C.1 和表 C.2。

14.3 标准系列的制备

标准溶液系列由铅元素标准储备溶液(见 11.6)、镉元素标准储备溶液(见 11.7)逐级稀释而成,介质为硝酸溶液(见 11.3),标准溶液系列浓度见表 3。

表 3 标准溶液系列

元素	标准溶液系列/(μg/L)				
Pb	1.0	2.0	4.0	8.0	10
Cd	0.20	0.40	0.80	1.0	2.0
注:可根据样品中被测元素的实际含量确定标准溶液系列中元素的具体浓度。					

14.4 样品测定

石墨炉原子吸收光谱仪参考工作条件参见附录 C,分别吸取样液和试剂空白各 10 μL 注入石墨炉,测得其吸光度值。

14.5 空白试验

除不加入待测试样外,其他均按 14.1~14.4 步骤操作。

15 结果计算

蜂皇浆中铅和镉的含量以 X_i 表示,按式(2)计算:

$$X_i = \frac{(c_i - c_{i0}) \times V}{m \times 1\,000}$$

.....(2)

式中:

- X_i ——蜂皇浆中铅和镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i ——试样溶液中被测元素的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- c_{i0} ——空白溶液中被测元素的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- V ——试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

16 测定低限、回收率和精密度

16.1 测定低限

本标准方法的测定低限:Pb 为 0.050 mg/kg,Cd 为 0.010 mg/kg。

16.2 回收率和精密度

本标准方法的回收率和精密度(在不同添加浓度范围内)见表 4。

表 4 蜂皇浆中铅和镉回收率和精密度

元素	消解方式	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%	精密度 RSD/%
铅	微波消解	0.050	85~115	4.3
		0.20	90~110	3.9
		0.50	90~110	3.4
	湿法消解	0.050	85~110	2.5
		0.20	85~110	3.1
		0.50	85~110	3.3
镉	微波消解	0.010	85~115	5.5
		0.10	85~110	4.3
		0.20	90~110	4.2
	湿法消解	0.010	85~110	2.7
		0.10	85~110	2.8
		0.20	85~110	3.2

附 录 A
(资料性附录)
微波消解条件

微波消解条件见表 A.1。

表 A.1 微波消解装置消解程序

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	1 600	8	120	10
2	1 600	6	185	15
注：非商业性声明：表 A.1 所列参数是在 CEM MARS 微波消解系统上完成，此处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不同厂家和型号的仪器。				

附 录 B
(资料性附录)
仪器设备条件

仪器的常规性能指标见表 B.1,参考工作条件见表 B.2。

表 B.1 仪器的常规性能指标

内容	元素	性能指标
调谐溶液	Be, Mg, Co, Ba, Ce, In, Pb, Th	5 µg/L
灵敏度	⁹ Be ¹¹⁵ In ²³² Th	>5 Mcps/(mg/L) >50 Mcps/(mg/L) >20 Mcps/(mg/L)
双电荷比值	¹³⁸ Ba ⁺⁺ / ¹³⁸ Ba ⁺	<3%
氧化物比值	¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O/ ¹⁴⁰ Ce	<1%
背景	<i>m/z</i> = 5	<5 cps
注：非商业性声明：表 B.1 所列参数是在布鲁克 820 MS ICP-MS 上完成，此处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不同厂家和型号的仪器。		

表 B.2 仪器的参考工作条件

项目	工作参数
等离子流	18 L/min
辅助气体流量	1.8 L/min
冷却气体流量	0.14 L/min
雾化气流量	0.90 L/min
采样深度	7.0 mm
等离子体 RF 功率	1.40 kW
进样稳定时间	35 s
泵速	4 r/min
扫描模式	跳峰扫描模式
扫描次数	单点 30 次
重复次数	5
停留时间	10 ms
待测元素及内标元素同位素	²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁵ In, ²⁰⁹ Bi
进样系统	石英炬管、石英雾化室、石英雾化器、镍采样锥 (直径 1.1 mm)、截取锥(直径 0.5 mm)
注：非商业性声明：表 B.2 所列参数是在布鲁克 820 MS ICP-MS 上完成，此处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不同厂家和型号的仪器。	

附 录 C
(资料性附录)
石墨炉程序工作条件

石墨炉程序升温工作条件见表 C.1,原子吸收光谱仪工作条件见表 C.2。

表 C.1 石墨炉程序升温工作条件

步骤	程序	温度/℃		升温时间/s		氩气流速/ (L/min)
		Pb	Cd	Pb	Cd	
1	干燥	85	85	5	5	0.3
		95	95	40	30	0.3
		120	120	10	10	0.3
2	灰化	400	250	6	5	最后 2 s 停气
3	原子化	2 100	1 800	2	0.8	0
4	清除	2 100	1 800	2	2	0.3
注：非商业性声明：表 C.1 所列参数是在 Agilent 240 ZAA+GTA 120 上完成，此处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不同厂家和型号的仪器。						

表 C.2 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件

检测条件	灯电流/mA	狭缝/nm	波长/nm
Pb	10	0.5	283.3
Cd	4.0	0.5	228.8
注：非商业性声明：表 C.2 所列参数是在 Agilent 240 ZAA+GTA 120 上完成，此处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不同厂家和型号的仪器。			