附件 5

牙膏中砷的检验方法

Determination of Arsenic in Toothpaste

1 范围

本方法规定了氢化物原子荧光光度法测定牙膏中总砷的含量。

本方法适用于牙膏中总砷的测定。

2 方法提要

在酸性条件下，五价砷被硫脲－抗坏血酸还原为三价砷，然后与由硼氢化钠与酸作用产生的大量新生态氢反应，生成气态的砷化氢，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。

本方法对砷的检出限为1 μg/L，定量下限为4 μg/L。取样量为1 g，定容至25 mL时，检出浓度为0.025 mg/kg，最低定量浓度为0.1 mg/kg；取样量为0.5 g，定容至10 mL时，检出浓度为0.02 mg/kg，最低定量浓度为0.08 mg/kg。

3 试剂和材料

* 1. 硝酸（ρ20＝1.42 g/mL），优级纯。

3.2 硫酸（ρ20＝1.84 g/mL），优级纯。

3.3 过氧化氢[ω（H2O2）=30%]。

3.4 硫脲—抗坏血酸混合溶液：称取硫脲[(NH2)2CS] 12.5 g，加水约80 mL，加热溶解，待冷却后加入抗坏血酸12.5 g，稀释到100 mL，置4℃冰箱内保存，30天有效。

3.5 氢氧化钠（或氢氧化钾）溶液：称取氢氧化钠（或氢氧化钾）5 g溶于水中，稀释至1 L。

3.6 硼氢化钠（或硼氢化钾）溶液—氢氧化钠（或氢氧化钾）溶液：称取硼氢化钠（或硼氢化钾）20 g溶于1 L氢氧化钠（或氢氧化钾）溶液（3.5）中。置4℃冰箱内保存，一周有效。

3.7 盐酸（10+90）：取优级纯盐酸（ρ20＝1.19 g/mL）10 mL，加水90 mL，混匀。

3.8 砷单元素溶液标准物质[ρ（As）＝1000 mg/L]：国家标准单元素储备溶液，应在有效期范围内。

3.9 砷标准溶液Ⅰ：精密量取砷单元素溶液标准物质（3.8）1.00 mL置于100 mL容量瓶中，加水至刻度，混匀。置4℃冰箱内保存，30天有效。

3.10 砷标准溶液Ⅱ：临用时精密量取砷标准溶液Ⅰ（3.9）10.0 mL于100 mL容量瓶中，加水至刻度，混匀。

注：硼氢化钠（或硼氢化钾）溶液—氢氧化钠（或氢氧化钾）溶液的配制浓度和配制方式可根据所使用的仪器型号要求进行调整。

4 仪器和设备

4.1 原子荧光光度计。

4.2 天平（精度0.001 g）。

4.3 具塞比色管：10 mL、25 mL。

4.4 微波消解仪。

4.5 水浴锅（或敞开式电加热恒温炉）。

5 分析步骤

5.1 标准系列溶液的制备

精密量取砷标准溶液Ⅱ（3.10）0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL于25 mL容量瓶中，加盐酸（10+90）（3.7）定容至刻度，混匀，配制成相应浓度为0 μg/L、4 μg/L、8 μg/L、12 μg/L、16 μg/L、20 μg/L的砷标准系列溶液。

注：可根据仪器型号调整标准系列溶液范围。

5.2 样品处理

5.2.1 HNO3－H2SO4湿式消解法

称取样品1 g（精确到0.001 g）于150 mL锥形瓶中。同时作试剂空白。加数粒玻璃珠，加入硝酸（3.1）10 mL~20 mL，放置片刻后，缓缓加热，反应开始后移去热源，稍冷后加入硫酸（3.2）2 mL。继续加热消解，若消解过程中溶液出现棕色，可加少许硝酸（3.1）消解，如此反复直至溶液澄清或微黄。放置冷却后加水20 mL继续加热煮沸至产生白烟，将消解液定量转移至25 mL具塞比色管中，加水定容至刻度，备用。

5.2.2 微波消解法

称取样品0.3 g~1 g（精确到0.001 g）于清洗好的聚四氟乙烯消解罐内。同时作试剂空白。根据样品消解难易程度，样品或经预处理的样品，先加入硝酸（3.1）2.0 mL~3.0 mL，将消解罐晃动几次，使样品充分浸没。放入沸水浴或温度可调的恒温电加热设备中100ºC加热20 min取下，冷却。然后再加入过氧化氢（3.3）1.0 mL~2.0 mL，继续100ºC加热10 min取下，冷却。如溶液的体积不到3 mL则补充水至3 mL。将消解罐密封后放入微波消解系统。表1为一般牙膏样品消解时温度—时间的程序。

根据样品消解难易程度可在20 min~60 min内消解完毕，取出冷却，开罐，将消解好的含样品的消解罐放入沸水浴或温度可调的100ºC电加热器中，赶酸至近干。

表1 消解温度—时间程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度（ºC） | 升温时间（min） | 保持时间（min） |
| 140 | 10 | 5 |
| 185 | 12 | 20 |

注：可根据微波消解仪型号调整硝酸、过氧化氢加入量以及微波消解程序。

将样品转移至10 mL具塞比色管中，用水洗涤消解罐2~3次，合并洗涤液，用水定容至10 mL，备用。

5.3 仪器参考条件

灯电流：60 mA；光电倍增管负高压：280 V；原子化器高度：8 mm；载气流量：300 mL Ar/min；屏蔽气流量：800 mL Ar/min；测量方法：标准曲线法（Std.Curve）；读数时间：15 s；读数方式：PeakArea；延迟时间：1 s；加热温度：200ºC。

注：可根据仪器型号调整测量条件。

5.4 测定

在“5.3 仪器参考条件”下，测定标准空白后，取砷标准系列溶液（5.1）10.0 mL于25 mL具塞比色管中，加入硫脲－抗坏血酸混合溶液（3.4）2.0 mL，混匀，放置至反应完全后，依次测定其荧光强度（自动扣除空白值），以标准系列溶液浓度为横坐标、荧光强度为纵坐标，绘制标准曲线。

取预处理样品溶液及试剂空白溶液10.0 mL于25 mL具塞比色管中，加入硫脲－抗坏血酸混合溶液（3.4）2.0 mL，混匀，放置至反应完全后，按“5.3 仪器参考条件”先取试剂空白溶液测定荧光强度，再取样品溶液依次测定（自动扣除空白值），由标准曲线查出供试品溶液中砷的浓度。

6 计算

式中：*ω*—样品中元素的质量分数，mg/kg；

*ρ*—测试溶液中砷的质量浓度，μg/L；

*V*—样品消化液总体积，mL；

*D*—样品稀释倍数（不稀释则为1）；

*m*—样品取样量，g。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

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20%。

注：消解定容后若溶液浑浊或有沉淀，可过滤后测定。