



中华人民共和国国家标准

GB 5009.268—2025

食品安全国家标准 食品中多元素的测定

2025-03-16 发布

2025-09-16 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》。

本标准与 GB 5009.268—2016 相比,主要变化如下:

- 将原第一法和第二法修改为第一篇的第一法和第二法;
- 增加了第二篇“复配食品营养强化剂中多元素的测定”;
- 第一篇第一法增加了锂、磷、硫和铷的测定;
- 第一篇第二法增加了砷、镉、钴、铬、钼、铅、硫、硒和锡的测定;
- 第一篇第一法修改了乳与乳制品、特殊膳食用食品中铬、锰、铅的方法检出限及定量限。

食品安全国家标准

食品中多元素的测定

1 范围

本标准第一篇规定了食品中多元素测定的电感耦合等离子体质谱和电感耦合等离子体发射光谱测定方法,第二篇规定了复配食品营养强化剂中多元素测定的电感耦合等离子体发射光谱测定方法。

第一篇第一法适用于食品中锂、硼、钠、镁、铝、磷、硫、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、钼、锶、钨、镉、锡、锑、钡、汞、铊、铅的测定,第一篇第二法适用于食品中铝、砷、硼、钡、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、镁、锰、钼、钠、镍、磷、铅、硫、硒、锡、锶、钛、钒、锌的测定。

第二篇适用于以矿物质为原料,添加或不添加辅料的复配食品营养强化剂中钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、磷、锌的测定。

第一篇 食品中多元素的测定

第一法 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

2 原理

试样经消解后,由电感耦合等离子体质谱仪测定,以元素特定质量数(质荷比, m/z)定性,以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比和待测元素的浓度成正比进行定量分析。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 硝酸(HNO₃)。

3.1.2 高纯硝酸(HNO_3):试剂中目标元素的含量小于 $1 \mu\text{g/L}$ 。痕量检测,宜选用高纯硝酸。

3.1.3 氩气(Ar):氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

3.1.4 氦气(He):氦气($\geq 99.995\%$)。

3.1.5 L-半胱氨酸盐酸盐一水合物($C_3H_{10}ClNO_3S$, CAS 号:7048-04-6): $\geq 98\%$, 色谱纯。

3.1.6 金(Au)元素溶液:质量浓度为 1 000 mg/L。

3.1.7 异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$,CAS 号:67-63-0);色谱纯。

3.1.8 盐酸(HCl)。

3.2 试剂配制

3.2.1 硝酸溶液(5+95)

取 50 mL 硝酸,缓慢加入 950 mL 水中,混匀。

3.2.2 汞标准稀释液

3.2.2.1 汞标准稀释液 A:取 2 g L-半胱氨酸盐酸盐一水合物,用硝酸溶液(5+95)溶解至 1 000 mL。

3.2.2.2 汞标准稀释液 B:取 0.2 mL 金(Au)元素溶液,用硝酸溶液(5+95)稀释至 1 000 mL。

3.3 标准溶液

3.3.1 单元素标准贮备液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):锂、硼、钠、镁、铝、磷、硫、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、铷、锶、钼、镉、锡、锑、钡、铊、铅,采用经国家认证并授予标准物质/标准样品证书的单元素标准贮备液,也可选用多元素混合标准贮备液。

3.3.2 汞标准贮备液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):采用经国家认证并授予标准物质/标准样品证书的单元素标准贮备液,需单独配制标准系列。

3.3.3 单元素标准内标贮备液(1 000 mg/L):钐、铕、铈、铟、铪、铼等单元素标准贮备液,也可选用多元素混合标准内标贮备液。

注:当采用单元素标准配制混合标准溶液和内标溶液时,需关注单元素标准中目标元素的杂质含量。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 混合标准溶液:吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液,用硝酸溶液(5+95)逐级稀释配成混合标准溶液系列,配制方法及各元素质量浓度参见表 A.1 和表 A.2。

3.4.2 汞标准溶液:取适量汞标准贮备液,用汞标准稀释液(A 或 B)逐级稀释配制成标准溶液系列,质量浓度见表 A.3。

3.4.3 内标使用液:取适量单元素内标贮备液或多元素混合标准内标贮备液,用硝酸溶液(5+95)配制合适浓度的内标使用液,内标使用液浓度见 A.2。

注:内标使用液中可适当加入异丙醇,降低试样消解不完全造成的砷、硒等元素的增敏效应(配制方法见表 A.4)。

4 仪器和设备

4.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

4.2 天平:感量为 0.001 g。

4.3 微波消解仪。

4.4 压力消解器。

4.5 恒温干燥箱。

4.6 控温电热板或可调式电炉。

4.7 超声水浴箱。

4.8 试样粉碎设备:匀浆机、高速粉碎机等。

5 分析步骤

5.1 试样制备

注:有试样制备要求的,参照相关方法执行。

5.1.1 固态样品

5.1.1.1 干样

豆类、谷物、菌类、茶叶、干制水果、干制蔬菜、焙烤食品等低含水量样品,取可食部分,经高速粉碎机

粉碎均匀；固体乳制品、蛋白粉、面粉等呈均匀状的粉状样品，充分混匀。

5.1.1.2 鲜样

蔬菜、水果、水产品等高含水量样品，去除泥沙，洗净，沥干，取可食部分匀浆均匀；肉类、蛋类等试样取可食部分匀浆均匀。

5.1.1.3 速冻及罐头食品

经解冻的速冻食品及罐头样品，取可食部分搅拌、粉碎或匀浆均匀；冰淇淋、奶酪等黏性大的食品，加热溶解后搅拌均匀。

5.1.2 液态样品

饮料、调味品等试样摇匀。

5.1.3 半固态样品

搅拌或匀浆均匀。

5.2 试样消解

5.2.1 微波消解法

称取 0.2 g~1.0 g 试样(精确至 0.001 g, 含水分较多的试样可适当增加取样量至 3.0 g), 或准确吸取 0.50 mL~3.00 mL 试样于微波消解内罐中, 含乙醇或二氧化碳的试样先在电热板上低温加热除去乙醇或二氧化碳, 加入 3 mL~5 mL 硝酸(消解内罐液体体积未满足仪器要求的, 可用水补充), 加盖放置 1 h 或过夜, 旋紧罐盖(对于锡含量高的试样, 上盖前需再加 1 mL 盐酸), 按照微波消解仪标准操作步骤进行消解(消解参考条件见表 B.1)。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中, 于 100 °C 加热 30 min 或超声脱气 2 min~5 min, 用水定容至 25 mL 或 50 mL, 混匀备用。同时做空白试验。

注: 为避免消解过程中压力过大导致的元素损失, 宜采用耐高压微波消解容器。

5.2.2 压力罐消解法

称取 0.2 g~2.0 g 试样(精确至 0.001 g, 含水分较多的试样可适当增加取样量至 5.0 g), 或准确吸取 0.50 mL~5.00 mL 试样于消解内罐中, 含乙醇或二氧化碳的试样先在电热板上低温加热除去乙醇或二氧化碳, 加入 3 mL~5 mL 硝酸, 放置 1 h 或过夜, 旋紧不锈钢外套(对于锡含量高的试样, 上盖前需再加 1 mL 盐酸), 放入恒温干燥箱消解(消解参考条件见表 B.1), 于 160 °C~170 °C 消解 4 h, 冷却后, 缓慢旋松不锈钢外套, 将消解内罐取出, 在控温电热板上或超声水浴箱中, 于 100 °C 加热 30 min 或超声脱气 2 min~5 min, 用水定容至 25 mL 或 50 mL, 混匀备用。同时做空白试验。

5.3 仪器参考条件

5.3.1 仪器操作条件: 仪器操作条件见表 B.2; 元素分析模式见表 B.3。

注: 对没有合适消除干扰模式的仪器, 需采用干扰校正方程对测定结果进行校正, 钒、砷、硒、钼、镉、铅等元素干扰校正方程见表 B.4。

5.3.2 测定参考条件: 在调谐仪器达到测定要求后, 编辑测定方法, 根据待测元素的性质选择相应的内标元素, 待测元素和内标元素的 m/z 见表 B.5。

5.4 标准曲线的制作

将混合标准溶液和汞标准溶液引入电感耦合等离子体质谱仪中, 测定待测元素和内标元素的信号

响应值,以待测元素的浓度为横坐标、待测元素与所选内标元素信号响应值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

5.5 试样溶液的测定

将空白和试样溶液分别引入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

注:为了减少进样系统的记忆效应,在标准溶液和试样溶液测定时,建议用汞标准稀释液、硝酸溶液(5+95)依次清洗进样系统。

6 分析结果的表述

试样中待测元素含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times F} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中待测元素的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

ρ ——试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每升或毫克每升($\mu\text{g/L}$ 或 mg/L);

ρ_0 ——试样空白液中待测元素的质量浓度(消解空白与试样同倍稀释),单位为微克每升或毫克每升($\mu\text{g/L}$ 或 mg/L);

V ——试样消解液的定容体积,单位为毫升(mL);

f ——试样稀释倍数;

m ——试样称取质量或吸取体积,单位为克或毫升(g 或 mL);

F ——换算系数(ρ 和 ρ_0 单位为 $\mu\text{g/L}$ 时, $F=1\,000$; ρ 和 ρ_0 单位为 mg/L 时, $F=1$)。

当元素含量 $\geq 0.1\text{ mg/kg}$ 或 0.1 mg/L 时,计算结果保留三位有效数字;当元素含量 $< 0.1\text{ mg/kg}$ 或 0.1 mg/L 时,计算结果保留两位有效数字。

7 精密度

试样中各元素含量大于 1.0 mg/kg 时,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 10% ;小于或等于 1.0 mg/kg 且大于 0.1 mg/kg 时,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% ;小于或等于 0.1 mg/kg 时,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% 。

8 其他

试样以 0.5 g(mL) 或 2.0 g(mL) 定容至 50 mL 计算,各元素的方法检出限和方法定量限见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检出限及定量限

序号	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg(mg/L)		定量限 mg/kg(mg/L)	
			取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)	取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)
1	锂	Li	0.2	0.05	0.5	0.2
2	硼	B	0.3	0.1	1	0.3
3	钠	Na	1	0.3	3	1
4	镁	Mg	1	0.3	3	1
5	铝	Al	0.5	0.2	2	0.5
6	磷	P	10	3	30	10
7	硫	S	100	30	300	100
8	钾	K	1	0.3	3	1
9	钙	Ca	1	0.3	3	1
10	钛	Ti	0.02	0.005	0.05	0.02
11	钒	V	0.002	0.000 5	0.005	0.002
12	* 铬	Cr	0.05	0.02	0.2	0.05
13	* 锰	Mn	0.1	0.03	0.3	0.1
14	铁	Fe	1	0.3	3	1
15	钴	Co	0.001	0.000 3	0.003	0.001
16	镍	Ni	0.2	0.05	0.5	0.2
17	铜	Cu	0.05	0.02	0.2	0.05
18	锌	Zn	0.5	0.2	2	0.5
19	砷	As	0.01	0.003	0.03	0.01
20	硒	Se	0.01	0.003	0.03	0.01
21	铷	Rb	0.2	0.05	0.5	0.2
22	锶	Sr	0.2	0.05	0.5	0.2
23	钼	Mo	0.01	0.003	0.03	0.01
24	镉	Cd	0.002	0.000 5	0.005	0.002
25	锡	Sn	0.01	0.003	0.03	0.01
26	锑	Sb	0.01	0.003	0.03	0.01
27	钡	Ba	0.02	0.005	0.05	0.02
28	汞	Hg	0.001	0.000 3	0.003	0.001

表 1 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检出限及定量限(续)

序号	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg(mg/L)		定量限 mg/kg(mg/L)	
			取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)	取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)
29	铊	Tl	0.000 1	0.000 03	0.000 3	0.000 1
30	* 铅	Pb	0.02	0.005	0.05	0.02
* 乳与乳制品、特殊膳食用食品中铬、锰、铅的方法检出限及定量限:当采用高纯硝酸,试样以 0.5 g(mL)定容至 25 mL 计算,铬、锰、铅的检出限分别为 0.02 mg/kg(mg/L)、0.002 mg/kg(mg/L)、0.005 mg/kg(mg/L),定量限分别为 0.05 mg/kg(mg/L)、0.005 mg/kg(mg/L)、0.02 mg/kg(mg/L);试样以 2.0 g(mL)定容至 25 mL 计算,铬、锰、铅的检出限分别为 0.005 mg/kg(mg/L)、0.001 mg/kg(mg/L)、0.002 mg/kg(mg/L),定量限分别为 0.02 mg/kg(mg/L)、0.003 mg/kg(mg/L)、0.005 mg/kg(mg/L)。						

第二法 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)

9 原理

试样消解后,由电感耦合等离子体发射光谱仪测定,以元素的特征发射光谱谱线波长定性,以待测元素谱线信号强度与元素浓度成正比进行定量分析。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

10.1 试剂

- 10.1.1 硝酸(HNO₃)。
- 10.1.2 高氯酸(HClO₄)。
- 10.1.3 氩气(Ar):氩气(≥99.995%)或液氩。
- 10.1.4 盐酸(HCl)。

10.2 试剂配制

- 10.2.1 硝酸溶液(5+95):取 50 mL 硝酸,缓慢加入 950 mL 水中,混匀。
- 10.2.2 硝酸+高氯酸(10+1):取 10 mL 高氯酸,缓慢加入 100 mL 硝酸中,混匀。

10.3 标准溶液

- 10.3.1 单元素标准贮备液(1 000 mg/L 或 10 000 mg/L):铝、砷、硼、钡、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、镁、锰、钼、钠、镍、磷、铅、硫、硒、锡、锑、钛、钒、锌,采用经国家认证并授予标准物质/标准样品证书的单元素标准贮备液,也可选用多元素混合标准贮备液。
- 10.3.2 标准溶液配制:精确吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液,用硝酸溶液(5+95)逐级稀释配制成混合标准溶液系列,各元素质量浓度见表 A.5。

11 仪器和设备

11.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

11.2 天平:感量为 0.01 g 或 0.001 g。

11.3 微波消解仪。

11.4 压力消解器。

11.5 恒温干燥箱。

11.6 控温电热板或可调式电炉。

11.7 马弗炉。

11.8 试样粉碎设备:匀浆机、高速粉碎机等。

11.9 石墨消解装置。

12 分析步骤

12.1 试样制备

同 5.1。

12.2 试样消解

12.2.1 微波消解法

同 5.2.1。

12.2.2 压力罐消解法

同 5.2.2。

12.2.3 湿式消解法

称取 0.5 g~5.0 g(精确至 0.001 g,含水分较多的试样可适当增加取样量至 10.0 g),或准确吸取 2.00 mL~10.0 mL 试样于玻璃或聚四氟乙烯消解器皿中,含乙醇或二氧化碳的试样先在电热板上低温加热除去乙醇或二氧化碳,加 10 mL 硝酸+高氯酸(10+1)混合溶液,于电热板上或石墨消解装置上消解,消解过程中消解液若变棕黑色,可适当补加少量混合酸,直至冒白烟,消解液呈无色透明或略带黄色,冷却,用水定容至 25 mL 或 50 mL,混匀备用。同时做空白试验。

注:对于锡含量高的试样,建议定容时加入 1 mL 盐酸。

12.2.4 干式消解法(砷、镉、铅、硫、硒和锡等元素除外)

称取 1.0 g~5.0 g(精确至 0.01 g,含水分较多的试样可适当增加取样量至 15.0 g),或准确吸取 10.0 mL~15.0 mL 试样于坩埚中,在电炉上微火碳化至不再冒烟,再置于 500 °C~550 °C 的马弗炉中灰化 5 h~8 h,冷却。若灰化不彻底有黑色炭粒,则冷却后滴加少许硝酸湿润,在电热板上干燥后,移入马弗炉中继续灰化成白色灰烬,冷却取出,加入 10 mL 硝酸溶液溶解,并用水定容至 25 mL 或 50 mL,混匀备用。同时做空白试验。

12.3 仪器参考条件

优化仪器操作条件,使待测元素的灵敏度等指标达到分析要求,编辑测定方法、选择各待测元素合

适分析谱线,仪器操作参考条件见 B.3.1,待测元素推荐分析谱线见表 B.6。

12.4 标准曲线的制作

将标准溶液引入电感耦合等离子体发射光谱仪中,测定待测元素分析谱线的强度信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标、分析谱线强度信号响应值为纵坐标,绘制标准曲线。

12.5 试样溶液的测定

将空白和试样溶液分别引入电感耦合等离子体发射光谱仪中,测定待测元素分析谱线强度信号响应值,根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

13 分析结果的表述

试样中待测元素含量按式(2)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X —— 试样中待测元素的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);
- ρ —— 试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ₀ —— 试样空白液中待测元素的质量浓度(消解空白与试样同倍稀释),单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 试样消解液的定容体积,单位为毫升(mL);
- f —— 试样稀释倍数;
- m —— 试样称取质量或吸取体积,单位为克或毫升(g 或 mL)。

当元素含量≥0.1 mg/kg 或 0.1 mg/L 时,计算结果保留三位有效数字,当元素含量<0.1 mg/kg 或 0.1 mg/L 时,计算结果保留两位有效数字。

14 精密度

同第 7 章。

15 其他

试样以 0.5 g(mL)或 2.0 g(mL)定容至 50 mL 计算,各元素的方法检出限和方法定量限见表 2。

表 2 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检出限及定量限

序号	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg(mg/L)		定量限 mg/kg(mg/L)	
			取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)	取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)
1	铝	Al	0.5	0.2	2	0.5
2	砷	As	2	0.5	6	2
3	硼	B	0.5	0.2	2	0.5

表 2 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检出限及定量限 (续)

序号	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg(mg/L)		定量限 mg/kg(mg/L)	
			取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)	取样量 0.5 g(mL)	取样量 2.0 g(mL)
4	钡	Ba	0.1	0.03	0.3	0.1
5	钙	Ca	5	2	20	5
6	镉	Cd	1	0.3	3	1
7	钴	Co	1	0.3	3	1
8	铬	Cr	2	0.5	6	2
9	铜	Cu	0.2	0.05	0.5	0.2
10	铁	Fe	1	0.3	3	1
11	钾	K	7	3	25	7
12	镁	Mg	5	2	20	5
13	锰	Mn	0.1	0.03	0.3	0.1
14	钼	Mo	1	0.3	3	0.8
15	钠	Na	3	1	10	3
16	镍	Ni	0.5	0.2	2	0.5
17	磷	P	5	2	20	6
18	铅	Pb	2	0.5	6	2
19	硫	S	10	3	30	8
20	硒	Se	5	2	15	4
21	锡	Sn	1	0.3	3	1
22	锶	Sr	0.2	0.05	0.5	0.2
23	钛	Ti	0.2	0.05	0.5	0.2
24	钒	V	0.5	0.2	2	0.5
25	锌	Zn	0.5	0.2	2	0.5

第二篇 复配食品营养强化剂中多元素的测定

16 原理

试样用硝酸溶解后,由电感耦合等离子体发射光谱仪测定,以元素的特征发射光谱谱线波长定性;待测元素谱线信号强度与元素浓度成正比进行定量分析。

17 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

17.1 试剂

17.1.1 硝酸(HNO_3)。

17.1.2 盐酸(HCl)。

17.1.3 氩气(Ar):氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

17.2 试剂配制

17.2.1 硝酸溶液(10+90):取 100 mL 硝酸,缓慢加入 900 mL 水中,混匀。

17.2.2 硝酸溶液(4+96):取 40 mL 硝酸,缓慢加入 960 mL 水中,混匀。

17.3 标准溶液

17.3.1 元素标准贮备液(1 000 mg/L 或 10 000 mg/L):钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、磷、锌,采用经国家认证并授予标准物质/标准样品证书的单元素标准贮备液,也可选用多元素混合标准贮备液。

17.3.2 标准溶液配制:精确吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液,用硝酸溶液(4+96)逐级稀释配制成混合标准工作溶液系列,各元素质量浓度见附录 C 中表 C.1。

18 仪器和设备

18.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

18.2 分析天平:感量为 0.000 1 g。

18.3 超声波发生器。

18.4 高速粉碎机。

19 分析步骤

19.1 试样制备

对于复配食品营养强化剂呈均匀状的粉状样品,直接称取。对于非粉末状样品,经高速粉碎机粉碎均匀后称取。

19.2 试样前处理

称取试样 0.5 g~1.0 g(精确至 0.000 1 g),置于 50 mL 离心管,缓慢加入 20 mL 硝酸溶液(10+90),超声波发生器中超声处理 20 min(如有浑浊,可适当加热溶解或加 1.0 mL~1.5 mL 盐酸溶解),冷却至室温后,转移至 50 mL 容量瓶中,用水定容。根据样品中矿物质标示量,用硝酸溶液(4+96)将样品溶液进行适当稀释,混匀。同时做空白试验。

19.3 仪器参考条件

优化仪器操作条件,使待测元素的灵敏度等指标达到分析要求,编辑测定方法、选择各待测元素合适分析谱线,仪器操作参考条件和待测元素推荐分析谱线见附录 D。

19.4 标准曲线的制作

将标准系列工作溶液注入电感耦合等离子体发射光谱仪中,测定标准工作液中待测元素分析谱线的强度信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标、分析谱线强度信号响应值为纵坐标,绘制标准曲线。

19.5 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体发射光谱仪中,测定待测元素分析谱线强度信号响应值,根据标准曲线得到试样溶液中待测元素的浓度。

20 分析结果的表述

试样中待测元素含量按式(3)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (3)$$

- 式中:
- X —— 试样中待测元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - ρ —— 试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - ρ_0 —— 空白溶液中待测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - V —— 试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
 - f —— 试样稀释倍数;
 - m —— 试样称取质量,单位为克(g)。

当元素含量 ≥ 1 mg/kg 时,计算结果保留三位有效数字,当元素含量 < 1 mg/kg 时,计算结果保留两位有效数字。

21 精密度

样品中各元素含量大于 100 mg/kg 时,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 5%;小于或等于 100 mg/kg 且大于 1 mg/kg 时,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 10%;小于或等于 1 mg/kg 且大于 0.1 mg/kg 时,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%。

22 其他

当样品称样量为 0.5 g,定容体积至 50 mL,本方法的各元素检出限和定量限见表 3。

表 3 电感耦合等离子体发射法(ICP-OES)检出限和定量限

序号	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
1	钙	Ca	5	20
2	铜	Cu	0.2	0.5
3	铁	Fe	1	3
4	钾	K	7	25
5	镁	Mg	5	20
6	锰	Mn	0.1	0.3

表 3 电感耦合等离子体发射法(ICP-OES)检出限和定量限 (续)

序号	元素名称	元素符号	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
7	钠	Na	3	10
8	磷	P	1	3
9	锌	Zn	0.5	2

附 录 A
标准溶液系列质量浓度

A.1 ICP-MS 法标准溶液系列质量浓度

ICP-MS 方法中元素标准溶液系列分为三组，质量浓度参见表 A.1～表 A.3，可根据试样中待测元素的浓度调整标准系列范围及中间点的浓度。

表 A.1 ICP-MS 方法中多元素混合标准溶液系列质量浓度(1)

序号	元素	单位	标准系列质量浓度					
			系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Na	mg/L	0	0.05	0.5	5	50	100
2	Mg	mg/L	0	0.05	0.5	5	50	100
3	P	mg/L	0	0.05	0.5	5	50	100
4	S	mg/L	0	0.15	1.5	15	150	300
5	K	mg/L	0	0.05	0.5	5	50	100
6	Ca	mg/L	0	0.05	0.5	5	50	100

表 A.2 ICP-MS 方法中多元素混合标准溶液系列质量浓度(2)

序号	元素	单位	标准系列质量浓度					
			系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Li	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
2	B	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
3	Al	μg/L	0	10	100	1 000	10 000	20 000
4	Ti	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
5	V	μg/L	0	0.1	1	10	100	200
6	Cr	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
7	Mn	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
8	Fe	μg/L	0	10	100	1 000	10 000	20 000
9	Co	μg/L	0	0.01	0.1	1	10	20
10	Ni	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
11	Cu	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
12	Zn	μg/L	0	10	100	1 000	10 000	20 000
13	As	μg/L	0	0.1	1	10	100	200
14	Se	μg/L	0	0.1	1	10	100	200
15	Rb	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
16	Sr	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000

表 A.2 ICP-MS 方法中多元素混合标准溶液系列质量浓度(2) (续)

序号	元素	单位	标准系列质量浓度					
			系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
17	Mo	μg/L	0	0.1	1	10	100	200
18	Cd	μg/L	0	0.1	1	10	100	200
19	Sn	μg/L	0	0.1	1	10	100	200
20	Sb	μg/L	0	0.1	1	10	100	200
21	Ba	μg/L	0	1	10	100	1 000	2 000
22	Tl	μg/L	0	0.01	0.1	1	10	20
23	Pb	μg/L	0	0.1	1	10	100	200

表 A.3 ICP-MS 方法中汞单元素标准溶液系列质量浓度(3)

序号	元素	单位	标准系列质量浓度					
			系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Hg	μg/L	0	0.05	0.5	1	1.5	2

A.2 ICP-MS 方法中内标元素使用液参考浓度

A.2.1 由于不同仪器采用的蠕动泵管内径有所不同,当在线加入内标时,需考虑内标元素在样液中的浓度,与样液混合后的内标元素参考浓度范围为 25 μg/L~500 μg/L,低质量数的内标元素可以适当提高使用液浓度。

A.2.2 内标溶液中加入适量异丙醇溶液,使试样与内标混合后的溶液中含有 2%~3%的异丙醇,不同内标管径的配制浓度可参考表 A.4。

表 A.4 内标溶液中异丙醇配制参考浓度

进样管与内标管 内径横截面积的比例	内标使用液的浓度 %		试样与内标混合后的浓度 %	
	硝酸	异丙醇	硝酸	异丙醇
20 : 1	5	40~60	5	2~3
2 : 1	5	6~9	5	2~3
1 : 1	5	4~6	5	2~3
注: 异丙醇不能与浓硝酸直接混合。				

A.3 ICP-OES 法标准溶液系列质量浓度

ICP-OES 方法中元素标准溶液系列质量浓度参见表 A.5,可根据试样中待测元素的浓度调整标准系列范围及中间点的浓度。

表 A.5 ICP-OES 方法中元素的标准溶液系列质量浓度

序号	元素	单位	标准系列质量浓度					
			系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Al	mg/L	0	0.05	0.5	2	5	10
2	As	mg/L	0	0.025	0.25	1	2.5	5
3	B	mg/L	0	0.005	0.05	0.2	0.5	1
4	Ba	mg/L	0	0.005	0.05	0.2	0.5	1
5	Ca	mg/L	0	0.5	5	20	50	100
6	Cd	mg/L	0	0.01	0.1	0.4	1	2
7	Co	mg/L	0	0.01	0.1	0.4	1	2
8	Cr	mg/L	0	0.01	0.1	0.4	1	2
9	Cu	mg/L	0	0.005	0.05	0.2	0.5	1
10	Fe	mg/L	0	0.025	0.25	1	2.5	5
11	K	mg/L	0	1.5	15	60	150	300
12	Mg	mg/L	0	0.5	5	20	50	100
13	Mn	mg/L	0	0.005	0.05	0.2	0.5	1
14	Mo	mg/L	0	0.01	0.1	0.4	1	2
15	Na	mg/L	0	0.5	5	20	50	100
16	Ni	mg/L	0	0.025	0.25	1	2.5	5
17	P	mg/L	0	0.5	5	20	50	100
18	Pb	mg/L	0	0.01	0.1	0.4	1	2
19	S	mg/L	0	2.5	25	100	250	500
20	Se	mg/L	0	0.025	0.25	1	2.5	5
21	Sn	mg/L	0	0.01	0.1	0.4	1	2
22	Sr	mg/L	0	0.005	0.05	0.2	0.5	1
23	Ti	mg/L	0	0.005	0.05	0.2	0.5	1
24	V	mg/L	0	0.005	0.05	0.2	0.5	1
25	Zn	mg/L	0	0.025	0.25	1	2.5	5

附 录 B
仪器参考条件

B.1 试样消解参考条件

试样消解操作参考条件见表 B.1。

表 B.1 试样消解参考条件

消解方式	步骤	控制温度 ℃	升温时间 min	恒温时间
微波消解	1	120	5	10 min
	2	150	5	10 min
	3	190	5	30 min
压力罐消解	1	80	—	2 h
	2	120	—	2 h
	3	160~170	—	4 h

B.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

B.2.1 仪器操作参考条件：

根据各自仪器性能设定最优参数,参考条件见表 B.2。

表 B.2 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1 200 W~1 600 W	雾化器	高盐/同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量	0.80 L/min	采样深度	8 mm~10 mm
辅助气流量	0.40 L/min	采集模式	跳峰(Spectrum)
氦气流量	4 mL/min~5 mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2 ℃	每峰测定点数	1~3
试样提升速率	0.1 r/s~0.3 r/s	重复次数	2~3
注：常量元素(或者含量较高元素)可采用气溶胶稀释功能(仪器自带),消解液直接上机测试。			

B.2.2 元素分析模式

元素分析模式参考表 B.3。

表 B.3 电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式

序号	元素名称	元素符号	分析模式	序号	元素名称	元素符号	分析模式
1	锂	Li	普通/碰撞反应池	16	镍	Ni	碰撞反应池
2	硼	B	普通/碰撞反应池	17	铜	Cu	碰撞反应池
3	钠	Na	普通/碰撞反应池	18	锌	Zn	碰撞反应池
4	镁	Mg	碰撞反应池	19	砷	As	碰撞反应池
5	铝	Al	普通/碰撞反应池	20	硒	Se	碰撞反应池
6	磷	P	碰撞反应池	21	铷	Rb	碰撞反应池
7	硫	S	碰撞反应池	22	锶	Sr	普通/碰撞反应池
8	钾	K	普通/碰撞反应池	23	钼	Mo	碰撞反应池
9	钙	Ca	碰撞反应池	24	镉	Cd	碰撞反应池
10	钛	Ti	碰撞反应池	25	锡	Sn	碰撞反应池
11	钒	V	碰撞反应池	26	锑	Sb	碰撞反应池
12	铬	Cr	碰撞反应池	27	钡	Ba	普通/碰撞反应池
13	锰	Mn	碰撞反应池	28	汞	Hg	普通/碰撞反应池
14	铁	Fe	碰撞反应池	29	铊	Tl	普通/碰撞反应池
15	钴	Co	碰撞反应池	30	铅	Pb	普通/碰撞反应池

B.2.3 元素干扰校对方程

元素干扰校对方程参考表 B.4。

表 B.4 元素干扰校对方程

同位素	推荐的校对方程
⁵¹ V	$[^{51}\text{V}] = [51] + 0.352\ 4 \times [52] - 3.108 \times [53]$
⁷⁵ As	$[^{75}\text{As}] = [75] - 3.127\ 8 \times [77] + 1.017\ 7 \times [78]$
⁷⁸ Se	$[^{78}\text{Se}] = [78] - 0.186\ 9 \times [76]$
⁹⁸ Mo	$[^{98}\text{Mo}] = [98] - 0.146 \times [99]$
¹¹⁴ Cd	$[^{114}\text{Cd}] = [114] - 1.628\ 5 \times [108] - 0.014\ 9 \times [118]$
²⁰⁸ Pb	$[^{208}\text{Pb}] = [206] + [207] + [208]$
注 1: $[X]$为质量数 X 处的质谱信号强度——离子每秒计数值(CPS)。 注 2: 对于同量异位素干扰能够通过仪器的碰撞/反应模式得以消除的情况下,除铅元素外,可不采用干扰校对方程。	

B.2.4 待测元素和内标元素同位素(m/z)的选择

待测元素和内标元素同位素(m/z)的选择参考表 B.5。

表 B.5 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

序号	元素	m/z	内标	序号	元素	m/z	内标
1	Li	7	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	16	Ni	60	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
2	B	11	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	17	Cu	63/65	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
3	Na	23	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	18	Zn	66	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
4	Mg	24	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	19	As	75	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
5	Al	27	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	20	Se	78	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
6	P	31	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	21	Rb	85	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
7	S	34	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	22	Sr	88	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
8	K	39	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	23	Mo	95	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
9	Ca	43	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	24	Cd	111	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
10	Ti	48	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	25	Sn	118	$^{103}\text{Rh}/^{185}\text{Re}$
11	V	51	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	26	Sb	123	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
12	Cr	52/53	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	27	Ba	137	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
13	Mn	55	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	28	Hg	200/202	$^{185}\text{Re}/^{209}\text{Bi}$
14	Fe	56/57	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	29	Tl	205	$^{185}\text{Re}/^{209}\text{Bi}$
15	Co	59	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	30	Pb	208	$^{185}\text{Re}/^{209}\text{Bi}$

B.3 电感耦合等离子体发射光谱仪

B.3.1 仪器操作参考条件：

根据各自仪器性能设定最优参数,参考条件如下：

- 观测方式:轴向观测,若仪器具有双向观测方式,高浓度元素,如钙、钾、镁、钠等元素采用径向观测方式,其余采用轴向观测方式；
- 功率:1 150 W 或根据仪器条件优化；
- 等离子气流量:15 L/min；
- 辅助气流量:0.5 L/min；
- 雾化气气体流量:0.65 L/min；
- 分析泵速:50 r/min。

B.3.2 待测元素推荐的分析谱线参见表 B.6,也可根据仪器谱线库选择干扰少的谱线。

表 B.6 待测元素推荐的分析谱线

序号	元素名称	元素符号	分析谱线波长 nm	序号	元素名称	元素符号	分析谱线波长 nm
1	铝	Al	396.152	14	钼	Mo	202.030
2	砷	As	189.042	15	钠	Na	589.592
3	硼	B	249.678/249.773	16	镍	Ni	231.604
4	钡	Ba	455.403	17	磷	P	213.618
5	钙	Ca	315.887/317.933	18	铅	Pb	220.353
6	镉	Cd	214.438/228.802	19	硫	S	182.034/180.731
7	钴	Co	228.616	20	硒	Se	196.090
8	铬	Cr	205.560/267.716	21	锡	Sn	189.989
9	铜	Cu	324.754/ 327.396	22	锶	Sr	407.771/421.552
10	铁	Fe	239.562/259.940/238.204	23	钛	Ti	323.452/334.941
11	钾	K	766.490	24	钒	V	292.402
12	镁	Mg	279.079	25	锌	Zn	206.200/213.856
13	锰	Mn	257.610/259.373	—	—	—	—

附 录 C
标准溶液系列参考质量浓度

标准溶液系列参考质量浓度见表 C.1。

表 C.1 标准溶液系列参考质量浓度

序号	元素	单位	标准系列质量浓度					
			系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Ca	mg/L	0	5	20	50	80	100
2	Cu	mg/L	0	0.025	0.1	0.25	0.4	0.5
3	Fe	mg/L	0	0.25	1	2.5	4	5
4	K	mg/L	0	5	20	50	80	100
5	Mg	mg/L	0	5	20	50	80	100
6	Mn	mg/L	0	0.025	0.1	0.25	0.4	0.5
7	Na	mg/L	0	5	20	50	80	100
8	P	mg/L	0	5	20	50	80	100
9	Zn	mg/L	0	0.25	1	2.5	4	5

附 录 D
电感耦合等离子体发射光谱仪参考条件

D.1 仪器参考条件

- D.1.1 观测方式:轴向观测,若仪器具有双向观测方式,高浓度元素,如钾、钙、钠、镁、磷等可采用径向观测方式,其余采用轴向观测方式。
- D.1.2 功率:1 150 W 或根据仪器条件优化。
- D.1.3 等离子气流量:15 L/min。
- D.1.4 辅助气流量:0.50 L/min。
- D.1.5 雾化气气体流量:0.65 L/min。
- D.1.6 分析泵速:50 r/min。

D.2 待测元素推荐的分析谱线

待测元素推荐的分析谱线参见表 D.1。

表 D.1 待测元素推荐的分析谱线

序号	元素	符号	分析谱线波长 nm	观测方式
1	钙	Ca	315.887/317.933	径向
2	铜	Cu	324.754	轴向
3	铁	Fe	239.562/259.940	轴向
4	钾	K	766.491	径向
5	镁	Mg	279.079	径向
6	锰	Mn	257.610/259.373	轴向
7	钠	Na	589.592	径向
8	磷	P	213.618	径向
9	锌	Zn	206.200/213.856	轴向