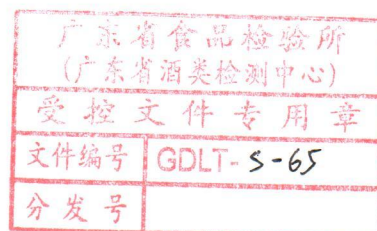


中华人民共和国国家标准

GB 5009.12—2017

食品安全国家标准 食品中铅的测定



2017-04-06 发布

2017-10-06 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
国家食品药品监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 5009.12—2010《食品安全国家标准 食品中铅的测定》、GB/T 20380.3—2006《淀粉及其制品 重金属含量 第3部分:电热原子吸收光谱法测定铅含量》、GB/T 23870—2009《蜂胶中铅的测定 微波消解—石墨炉原子吸收分光光度法》、GB/T 18932.12—2002《蜂蜜中钾、钠、钙、镁、锌、铁、铜、锰、铬、铅、镉含量的测定方法 原子吸收光谱法》、NY/T 1100—2006《稻米中铅、镉的测定 石墨炉原子吸收光谱法》、SN/T 2211—2008《蜂皇浆中铅和镉的测定 石墨炉原子吸收光谱法》中铅的测定方法。

本标准与 GB 5009.12—2010 相比,主要变化如下:

- 在前处理方法中,保留湿法消解和压力罐消解,删除干法灰化和过硫酸铵灰化法,增加微波消解;
- 保留石墨炉原子吸收光谱法为第一法,采用磷酸二氢铵-硝酸钼溶液作为基体改进剂;保留火焰原子吸收光谱法为第三法;保留二硫脲比色法为第四法;
- 增加电感耦合等离子体质谱法作为第二法;
- 删除氢化物原子荧光光谱法、单扫描极谱法;
- 增加了微波消解升温程序、石墨炉原子吸收光谱法和火焰原子吸收光谱法的仪器参考条件为附录。

食品安全国家标准

食品中铅的测定

1 范围

本标准规定了食品中铅含量测定的石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、火焰原子吸收光谱法和二硫脲比色法。

本标准适用于各类食品中铅含量的测定。

第一法 石墨炉原子吸收光谱法

2 原理

试样消解处理后,经石墨炉原子化,在 283.3 nm 处测定吸光度。在一定浓度范围内铅的吸光度值与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

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 规定的二级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 硝酸(HNO_3)。
- 3.1.2 高氯酸(HClO_4)。
- 3.1.3 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)。
- 3.1.4 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ 。

3.2 试剂配制

- 3.2.1 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 950 mL 水中,混匀。
- 3.2.2 硝酸溶液(1+9):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 450 mL 水中,混匀。
- 3.2.3 磷酸二氢铵-硝酸钯溶液:称取 0.02 g 硝酸钯,加少量硝酸溶液(1+9)溶解后,再加入 2 g 磷酸二氢铵,溶解后用硝酸溶液(5+95)定容至 100 mL,混匀。

3.3 标准品

硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,CAS 号:10099-74-8]:纯度 $>99.99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的铅标准溶液。

3.4 标准溶液配制

- 3.4.1 铅标准储备液(1 000 mg/L):准确称取 1.598 5 g(精确至 0.000 1 g)硝酸铅,用少量硝酸溶液(1+9)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,加水至刻度,混匀。

8 其他

当称样量为 0.5 g(或 0.5 mL),定容体积为 10 mL 时,方法的检出限为 0.02 mg/kg(或 0.02 mg/L),定量限为 0.04 mg/kg(或 0.04 mg/L)。

第二法 电感耦合等离子体质谱法

见 GB 5009.268。

第三法 火焰原子吸收光谱法

9 原理

试样经处理后,铅离子在一定 pH 条件下与二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)形成络合物,经 4-甲基-2-戊酮(MIBK)萃取分离,导入原子吸收光谱仪中,经火焰原子化,在 283.3 nm 处测定的吸光度。在一定浓度范围内铅的吸光度值与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

10 试剂和材料

注:除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

10.1 试剂

- 10.1.1 硝酸(HNO₃):优级纯。
- 10.1.2 高氯酸(HClO₄):优级纯。
- 10.1.3 硫酸铵[(NH₄)₂SO₄]。
- 10.1.4 柠檬酸铵[C₆H₅O₇(NH₄)₃]。
- 10.1.5 溴百里酚蓝(C₂₇H₂₈O₅SBr₂)。
- 10.1.6 二乙基二硫代氨基甲酸钠[DDTC,(C₂H₅)₂NCSSNa·3H₂O]。
- 10.1.7 氨水(NH₃·H₂O):优级纯。
- 10.1.8 4-甲基-2-戊酮(MIBK,C₆H₁₂O)。
- 10.1.9 盐酸(HCl):优级纯。

10.2 试剂配制

- 10.2.1 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,加入到 950 mL 水中,混匀。
- 10.2.2 硝酸溶液(1+9):量取 50 mL 硝酸,加入到 450 mL 水中,混匀。
- 10.2.3 硫酸铵溶液(300 g/L):称取 30 g 硫酸铵,用水溶解并稀释至 100 mL,混匀。
- 10.2.4 柠檬酸铵溶液(250 g/L):称取 25 g 柠檬酸铵,用水溶解并稀释至 100 mL,混匀。
- 10.2.5 溴百里酚蓝水溶液(1 g/L):称取 0.1 g 溴百里酚蓝,用水溶解并稀释至 100 mL,混匀。
- 10.2.6 DDTC 溶液(50 g/L):称取 5 g DDTC,用水溶解并稀释至 100 mL,混匀。
- 10.2.7 氨水溶液(1+1):吸取 100 mL 氨水,加入 100 mL 水,混匀。
- 10.2.8 盐酸溶液(1+11):吸取 10 mL 盐酸,加入 110 mL 水,混匀。

10.3 标准品

硝酸铅[Pb(NO₃)₂, CAS号:10099-74-8]:纯度>99.99%。或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的铅标准溶液。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 铅标准储备液(1 000 mg/L):准确称取 1.598 5 g(精确至 0.000 1 g)硝酸铅,用少量硝酸溶液(1+9)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,加水至刻度,混匀。

10.4.2 铅标准使用液(10.0 mg/L):准确吸取铅标准储备液(1 000 mg/L)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(5+95)至刻度,混匀。

11 仪器和设备

注:所有玻璃器皿均需硝酸(1+5)浸泡过夜,用自来水反复冲洗,最后用水冲洗干净。

11.1 原子吸收光谱仪:配火焰原子化器,附铅空心阴极灯。

11.2 分析天平:感量 0.1 mg 和 1 mg。

11.3 可调式电热炉。

11.4 可调式电热板。

12 分析步骤

12.1 试样制备

同 5.1。

12.2 试样前处理

同 5.2.1

12.3 测定

12.3.1 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件参见附录 C。

12.3.2 标准曲线的制作

分别吸取铅标准使用液 0 mL、0.250 mL、0.500 mL、1.00 mL、1.50 mL 和 2.00 mL(相当 0 μg、2.50 μg、5.00 μg、10.0 μg、15.0 μg 和 20.0 μg 铅)于 125 mL 分液漏斗中,补加水至 60 mL。加 2 mL 柠檬酸铵溶液(250 g/L),溴百里酚蓝水溶液(1 g/L)3 滴~5 滴,用氨水溶液(1+1)调 pH 至溶液由黄变蓝,加硫酸铵溶液(300 g/L)10 mL,DDTC 溶液(1 g/L)10 mL,摇匀。放置 5 min 左右,加入 10 mL MIBK,剧烈振荡提取 1 min,静置分层后,弃去水层,将 MIBK 层放入 10 mL 带塞刻度管中,得到标准系列溶液。

将标准系列溶液按质量由低到高的顺序分别导入火焰原子化器,原子化后测其吸光度值,以铅的质量为横坐标,吸光度值为纵坐标,制作标准曲线。

12.3.3 试样溶液的测定

将试样消化液及试剂空白溶液分别置于 125 mL 分液漏斗中,补加水至 60 mL。加 2 mL 柠檬酸铵

溶液(250 g/L),溴百里酚蓝水溶液(1 g/L)3滴~5滴,用氨水溶液(1+1)调pH至溶液由黄变蓝,加硫酸铵溶液(300 g/L)10 mL,DDTC溶液(1 g/L)10 mL,摇匀。放置5 min左右,加入10 mL MIBK,剧烈振摇提取1 min,静置分层后,弃去水层,将MIBK层放入10 mL带塞刻度管中,得到试样溶液和空白溶液。

将试样溶液和空白溶液分别导入火焰原子化器,原子化后测其吸光度值,与标准系列比较定量。

13 分析结果的表述

试样中铅的含量按式(2)计算:

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X ——试样中铅的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg或mg/L);

m_1 ——试样溶液中铅的质量,单位为微克(μg);

m_0 ——空白溶液中铅的质量,单位为微克(μg);

m_2 ——试样称样量或移取体积,单位为克或毫升(g或mL)。

当铅含量 ≥ 10.0 mg/kg(或mg/L)时,计算结果保留三位有效数字;当铅含量 < 10.0 mg/kg(或mg/L)时,计算结果保留两位有效数字。

14 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20%。

15 其他

以称样量0.5 g(或0.5 mL)计算,方法的检出限为0.4 mg/kg(或0.4 mg/L),定量限为1.2 mg/kg(或1.2 mg/L)。

第四法 二硫腈比色法

16 原理

试样经消化后,在pH 8.5~9.0时,铅离子与二硫腈生成红色络合物,溶于三氯甲烷。加入柠檬酸铵、氰化钾和盐酸羟胺等,防止铁、铜、锌等离子干扰。于波长510 nm处测定吸光度,与标准系列比较定量。

17 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定的三级水。

17.1 试剂

17.1.1 硝酸(HNO_3):优级纯。

17.1.2 高氯酸(HClO_4):优级纯。

- 17.1.3 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):优级纯。
 17.1.4 盐酸(HCl):优级纯。
 17.1.5 酚红($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$)。
 17.1.6 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)。
 17.1.7 柠檬酸铵 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3]$ 。
 17.1.8 氰化钾(KCN)。
 17.1.9 三氯甲烷(CH_3Cl ,不应含氧化物)。
 17.1.10 二硫脲($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSN}=\text{NC}_6\text{H}_5$)。
 17.1.11 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):优级纯。

17.2 试剂配制

- 17.2.1 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 950 mL 水中,混匀。
 17.2.2 硝酸溶液(1+9):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 450 mL 水中,混匀。
 17.2.3 氨水溶液(1+1):量取 100 mL 氨水,加入 100 mL 水,混匀。
 17.2.4 氨水溶液(1+99):量取 10 mL 氨水,加入 990 mL 水,混匀。
 17.2.5 盐酸溶液(1+1):量取 100 mL 盐酸,加入 100 mL 水,混匀。
 17.2.6 酚红指示液(1 g/L):称取 0.1 g 酚红,用少量多次乙醇溶解后移入 100 mL 容量瓶中并定容至刻度,混匀。
 17.2.7 二硫脲-三氯甲烷溶液(0.5 g/L):称取 0.5 g 二硫脲,用三氯甲烷溶解,并定容至 1 000 mL,混匀,保存于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下,必要时用下述方法纯化。

称取 0.5 g 研细的二硫脲,溶于 50 mL 三氯甲烷中,如不全溶,可用滤纸过滤于 250 mL 分液漏斗中,用氨水溶液(1+99)提取三次,每次 100 mL,将提取液用棉花过滤至 500 mL 分液漏斗中,用盐酸溶液(1+1)调至酸性,将沉淀出的二硫脲用三氯甲烷提取 2 次~3 次,每次 20 mL,合并三氯甲烷层,用等量水洗涤两次,弃去洗涤液,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴上蒸去三氯甲烷。精制的二硫脲置硫酸干燥器中,干燥备用。或将沉淀出的二硫脲用 200 mL、200 mL、100 mL 三氯甲烷提取三次,合并三氯甲烷层为二硫脲-三氯甲烷溶液。

17.2.8 盐酸羟胺溶液(200 g/L):称 20 g 盐酸羟胺,加水溶解至 50 mL,加 2 滴酚红指示液(1 g/L),加氨水溶液(1+1),调 pH 至 8.5~9.0(由黄变红,再多加 2 滴),用二硫脲-三氯甲烷溶液(0.5 g/L)提取至三氯甲烷层绿色不变为止,再用三氯甲烷洗二次,弃去三氯甲烷层,水层加盐酸溶液(1+1)至呈酸性,加水至 100 mL,混匀。

17.2.9 柠檬酸铵溶液(200 g/L):称取 50 g 柠檬酸铵,溶于 100 mL 水中,加 2 滴酚红指示液(1 g/L),加氨水溶液(1+1),调 pH 至 8.5~9.0,用二硫脲-三氯甲烷溶液(0.5 g/L)提取数次,每次 10 mL~20 mL,至三氯甲烷层绿色不变为止,弃去三氯甲烷层,再用三氯甲烷洗二次,每次 5 mL,弃去三氯甲烷层,加水稀释至 250 mL,混匀。

17.2.10 氰化钾溶液(100 g/L):称取 10 g 氰化钾,用水溶解后稀释至 100 mL,混匀。

17.2.11 二硫脲使用液:吸取 1.0 mL 二硫脲-三氯甲烷溶液(0.5 g/L),加三氯甲烷至 10 mL,混匀。用 1 cm 比色杯,以三氯甲烷调节零点,于波长 510 nm 处测吸光度(A),用式(3)算出配制 100 mL 二硫脲使用液(70%透光率)所需二硫脲-三氯甲烷溶液(0.5 g/L)的毫升数(V)。量取计算所得体积的二硫脲-三氯甲烷溶液,用三氯甲烷稀释至 100 mL。

$$V = \frac{10 \times (2 - \lg 70)}{A} = \frac{1.55}{A} \dots\dots\dots (3)$$

17.3 标准品

硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,CAS号:10099-74-8;纯度 $>99.99\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的

一定浓度的铅标准溶液。

17.4 标准溶液配制

同 10.4。

18 仪器和设备

注：所有玻璃器皿均需硝酸(1+5)浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用水冲洗干净。

18.1 分光光度计。

18.2 分析天平：感量 0.1 mg 和 1 mg。

18.3 可调式电热炉。

18.4 可调式电热板。

19 分析步骤

19.1 试样制备

同 5.1。

19.2 试样前处理

同 5.2.1。

19.3 测定

19.3.1 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。测定波长：510 nm。

19.3.2 标准曲线的制作

吸取 0 mL、0.100 mL、0.200 mL、0.300 mL、0.400 mL 和 0.500 mL 铅标准使用液(相当 0 μg、1.00 μg、2.00 μg、3.00 μg、4.00 μg 和 5.00 μg 铅)分别置于 125 mL 分液漏斗中，各加硝酸溶液(5+95)至 20 mL。再各加 2 mL 柠檬酸铵溶液(200 g/L)，1 mL 盐酸羟胺溶液(200 g/L)和 2 滴酚红指示液(1 g/L)，用氨水溶液(1+1)调至红色，再各加 2 mL 氰化钾溶液(100 g/L)，混匀。各加 5 mL 二硫腈使用液，剧烈振摇 1 min，静置分层后，三氯甲烷层经脱脂棉滤入 1 cm 比色杯中，以三氯甲烷调节零点于波长 510 nm 处测吸光度，以铅的质量为横坐标，吸光度值为纵坐标，制作标准曲线。

19.3.3 试样溶液的测定

将试样溶液及空白溶液分别置于 125 mL 分液漏斗中，各加硝酸溶液至 20 mL。于消解液及试剂空白液中各加 2 mL 柠檬酸铵溶液(200 g/L)，1 mL 盐酸羟胺溶液(200 g/L)和 2 滴酚红指示液(1 g/L)，用氨水溶液(1+1)调至红色，再各加 2 mL 氰化钾溶液(100 g/L)，混匀。各加 5 mL 二硫腈使用液，剧烈振摇 1 min，静置分层后，三氯甲烷层经脱脂棉滤入 1 cm 比色杯中，于波长 510 nm 处测吸光度，与标准系列比较定量。

20 分析结果的表述

同 13。

21 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 10%。

22 其他

以称样量 0.5 g(或 0.5 mL)计算,方法的检出限为 1 mg/kg(或 1 mg/L),定量限为 3 mg/kg(或 3 mg/L)。

附录 A
微波消解升温程序

微波消解升温程序见表 A.1。

表 A.1 微波消解升温程序

步骤	设定温度 ℃	升温时间 min	恒温时间 min
1	120	5	5
2	160	5	10
3	180	5	10

附 录 B
石墨炉原子吸收光谱法仪器参考条件

石墨炉原子吸收光谱法仪器参考条件见表 B.1。

表 B.1 石墨炉原子吸收光谱法仪器参考条件

元素	波长 nm	狭缝 nm	灯电流 mA	干燥	灰化	原子化
铅	283.3	0.5	8~12	85 °C ~120 °C/40 s~50 s	750 °C/20 s~30 s	2 300 °C/4 s~5 s

附录 C

火焰原子吸收光谱法仪器参考条件

火焰原子吸收光谱法仪器参考条件见表 C.1。

表 C.1 火焰原子吸收光谱法仪器参考条件

元素	波长 nm	狭缝 nm	灯电流 mA	燃烧头高度 mm	空气流量 L/min
铅	283.3	0.5	8~12	6	8