

# 制定《无机化工产品中砷测定的通用方法 第3部分： 原子荧光光谱法》国家标准编制说明 (征求意见稿)

## 一、工作简况

### 1. 基本信息

#### 1) 任务来源

全国化学标准化技术委员会无机化工分会根据《国家标准化管理委员会关于下达 2021 年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》国标委发[2021]12 号（计划编号：20211068-T-606）的要求，于 2022 年~2023 年 5 月完成对 GB/T 23947-2009《无机化工产品中砷测定的通用方法》国家标准的制定工作（全国化标委无机化工分会技术标准体系表编号：01-063-01-03-02）。本标准由全国化学标准化技术委员会（TC63）负责技术归口，中海油天津化工研究设计院有限公司、龙佰集团股份有限公司、国投新疆罗布泊钾盐有限公司、浙江荣耀生物科技股份有限公司等单位共同负责起草。

#### 2) 简要情况

##### (1) 原子荧光光谱法的基本原理

原子荧光光谱法（AFS）是原子光谱法中的一个重要分支，是介于原子发射（AES）和原子吸收（AAS）之间的光谱分析技术，它的基本原理就是：固态、液态样品在消化液中经过高温加热，发生氧化还原、分解等反应后样品转化为清亮液态，将含分析元素的酸性溶液在预还原剂的作用下，转化成特定价态，还原剂 KBH 反应产生氢化物 and 氢气，在载气（氩气）的推动下氢化物 and 氢气被引入原子化器（石英炉）中并原子化。特定的基态原子（一般为蒸气状态）吸收合适的特定频率的辐射，其中部分受激发态原子在去激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光，检测器测定原子发出的荧光而实现对元素测定的痕量分析方法。

##### (2) 原子荧光的类型

原子荧光是一种辐射的去活化（deactivation）过程。当有原子吸收由一合适的激发光源发射出的特征波长辐射后被激发，接着辐射区活化而发射出荧光。基本上，荧光线的波长和激发线的波长相同，也有可能比激发线的波长长，但比激发线波长短的情况也有，但不多。原子荧光有 5 中基本类型：①共振荧光。即激发波长与产生的荧光波长相同时，这种荧光称为共振荧光，是原子荧光分析中最常用的一种荧光；②直跃线荧光。即激发波长大于产生的荧光波长相同时，这种荧光称为直跃线荧光；③阶跃线荧光。即激发波长小于产生的荧光波长相同时，这种荧光称为阶跃线荧光；④热助阶跃线荧光。既原子吸收能量由基态  $E_0$  激发至  $E_2$  能级时，由于受到热能的进一步激发，电子可能跃迁至于  $E_2$  相近的较高能级  $E_3$ ，当其由  $E_3$  跃迁到较低能级  $E_1$  时所发射的荧光，称为热助阶跃线荧光；⑤热助反 Stokes 荧光。即电子从基态  $E_0$  邻近的  $E_2$  能级激发至  $E_3$  能级时，其荧光辐射过程可能是由  $E_3$  回到  $E_0$  所发出的荧光成为热助反 Stokes 荧光。

##### (3) 砷的检测方法

砷及其化合物属于剧毒物质，是国际国内进出口商品中一项重要理化指标。砷在体内达到一定量时，将对人的神经系统、肾、肝脏产生严重的损害。砷测定方法有二乙基二硫代氨基甲酸银光度法、砷斑法、原子荧光光谱分析法、电感耦合等离子体质谱法（CP-MS）、X射线荧光分析、HPLC-ICP/MS 和 ICP-AES 等。

#### （4）砷的检测方法对比

在上述各种测定方法中，经典分光光度法所需设备简单，但需使用吡啶或三氯甲烷作为吸收剂，该类试剂恶臭、具有一定的毒性，对人身带一定伤害或会污染环境；砷斑法为限量比色，不能给出精确的测定结果，且使用的试剂碘化砷有较强毒性，属于高毒类化学品。X射线荧光分析灵敏度高、且不损伤试样，但所需设备昂贵；HPLC-ICP/MS 原子吸收法灵敏度高，但精密度较差，成本非常高；ICP-AES 检出限高，耗气量非常大，成本高。

而原子荧光光谱法（AFS）相对于以上其它方法，具有以下优点：①谱线简单，仅需一般的分光光度计，甚至可以用滤光片或用日盲光电倍增管直接测量；②灵敏度高，检出限低；③适用于多元素同时分析；④线性范围宽，可达3个数量级；⑤分析速度快、操作简便。而原子荧光光谱法比其它方法准确度好、灵敏度高、检出限低等优点，特别是As-AFS测定砷具有极低的检出限，基体干扰少。

正是因为原子荧光法在砷含量测定方面具有一定的优势，通过加标回收率的实验，保证了测定结果的准确度和精密度。在实际工作中有很大的推广价值，具有社会效益和经济效益，很重要的一点是保障了检验人员的健康安全。

### 3) 目的意义

无机化工产品中砷测定的通用方法国家标准包括 GB/T 23947.1-2009《无机化工产品中砷测定的通用方法第1部分：二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》和 GB/T 23947.2-2009《无机化工产品中砷测定的通用方法第2部分：砷斑法》，该标准实施十余年以来，标准使用单位反映标准使用过程中存在一些问题。其一，GB/T 23947.1-2009 中规定使用吡啶或三氯甲烷作为吸收剂，该类试剂恶臭、具有一定的毒性，如检验人员防护不到位将对人身带一定伤害或会污染环境；其二，GB/T 23947.2-2009 中规定方法为限量比色，不能给出精确的测定结果，且使用的试剂碘化砷有较强毒性，属于高毒类化学品。随着先进的检测手段发展，如采用原子荧光光谱法等检测方法对无机化工产品中砷含量进行测定。因此，为了保障人体健康，有必要对现行的无机化工产品中砷测定通用方法国家标准进行补充，同时也填补无机化工产品中砷含量检测标准的空白。

### 4) 当前国际水平

砷的检测方法有多种，使用最多的还是传统的银盐法，此外还有早期的容量法、电化学法，随着现代分析测试技术的发展，新方法新技术不断涌现，原子吸收光谱法、原子荧光法、中子活化法、微波发射光谱、离子色谱法、气相色谱法、化学发光法、X-射线荧光法、等离子发射光谱法等砷的检测上得到广泛应用。不同方法各有所长，目前在各领域应用较多的方法有：

- a) 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法（DDC-Ag）
- b) Zn-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系统新银盐分光光度法
- c) 砷斑法
- d) 催化示波极谱法

- e) 液相色谱 - 原子荧光光谱 (LC-AFS) 法
- f) 液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法 (LC-ICP/MS)
- g) 氢化物原子荧光法

在 GB5009.11-2014 中《食品中总砷及无机砷的测定》中详细规定了总砷及无机砷的检测方法，其中食品中总砷的测定有电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生原子荧光光谱法、银盐法三种；而食品中无机砷测定的方法有液相色谱 - 原子荧光光谱 (LC-AFS) 法和液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法 (LC-ICP/MS) 两种。上述方法除了具有准确度高、线性范围宽等特点外，也有一些各自的优缺点，以电感耦合等离子体质谱法和氢化物发生原子荧光光谱法为例电感耦合等离子体质谱法可以多元素同时测定，但运行费用昂贵且样品的介质影响比较大氢化物发生原子荧光光谱法对汞、砷、镉等元素有相当低的检出限，镉可达 0.001mg/m<sup>3</sup>、Zn 为 0.04mg/m<sup>3</sup>，同时价格很便宜，但是可测的元素种类很少，复杂基体的样品测定比较困难。

## 二、主要工作过程

### 1 起草阶段 (2021. 12~2022. 5)

#### ①起草工作组

2021 年 12 月全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会同国内相关科研机构、企业、标准使用单位及有关检测部门成立了国家标准制定起草工作组，各成员单位认真查阅了国内外标准及有关技术资料，并向相关单位，包括企业、检测机构等发函，进行调查并广泛征求对修标的意见，在此基础上编制了文献小结及工作组讨论稿。起草工作组由中海油天津化工研究设计院有限公司、国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司等组成。

#### ②分工情况

起草工作组组长单位 (全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会) 主要负责标准制定工作总体协调，及资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

起草工作组成员单位主要负责对 GB/T 23947-2009 国家标准提出修改意见、开展试验方法验证和数据统计、商讨标准讨论稿的具体内容等。

#### ③调查研究过程

起草工作组根据下达的对 GB/T 23947-2009 国家标准的制定计划，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函，进行调查并广泛征求对标准制定工作的意见，在此基础上提出了文献小结。2022 年 3 月以网络会议形式召开了此项国家标准工作方案会，会上有关单位就各自对标准使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的名称、适用范围、分析步骤的细节等内容进行了深入、细致的讨论，提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

本次对标准的制定内容的重点是拓展标准的检测手段。由于近年来氢化物发生原子荧光光谱法测定砷含量得到了较大的应用，原标准中规定的两种检测手段 (二乙基二硫代氨基甲酸银光度法和砷斑法) 在目前的实际应用中存在一定局限。通过本次制定，将 GB/T 23947-2009 国家标准的应用领域更为广阔，从而提供一种快速、准确、安全可靠检测方法。

#### ④验证过程

2022年4月~2022年7月各相关单位结合标准拟制定的内容对标准中的测定方法进行了验证，通过实际验证结果分析，基本可以确认其方法适用于无机化工产品的检测。同时为进一步保证方法的可靠性，起草工作组安排各相关企业对试验方法进行数据累积工作。

## 2、标准征求意见阶段（2022. 2~2022. 5）

### 1) 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，2022年8月，标准制定小组根据前期工作情况，由负责起草单位起草了标准的征求意见稿及编制说明。向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上（[www.trici.com.cn](http://www.trici.com.cn)）公开征求意见。

## 三、标准编制原则、标准体系和确定国家标准主要内容

### （一）编制标准的原则和依据

#### 1 标准编制原则

制定标准时尽可能地做到简化、统一、协调、优化；既要考虑其先进性，也要考虑其实用性、可行性；既要符合国内外发展的需要，也要结合国内目前产业的实际状况。

- 符合国家的政策，贯彻国家的法律法规；
- 积极采用国际标准；
- 充分考虑使用要求；
- 简化、选优和通用互换；
- 技术先进、经济合理；
- 从全局出发，考虑各方的综合效益。

#### 2 编制标准的依据

本标准的制定将以相关标准为基础，按 GB/T1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的规定和要求起草标准草案。

- 相关砷含量氢化物发生-原子荧光光谱测定方法标准：
  - ☆ ISO 22863-8:2021 烟花爆竹特殊化学物质测定的试验方法第8部分:氢化物发生原子荧光光谱法测定砷含量
  - ☆ ISO 17378-1:2014 水质与灰分：砷和锑的测定第1部分:氢化物发生原子荧光光谱法（HG-AFS）
  - ☆ ISO/TS 19620-2018 水质. 砷（Ⅲ）和砷（Ⅴ）种类的测定. 用电感耦合等离子体质谱（ICP - MS）或氢化物发生原子荧光光谱法（HG - AFS）检测的高效液相色谱（HPLC）法
  - ☆ BS ISO 17378-1-2014 水质. 砷和锑的测定 使用氢化物发生-原子荧光光谱法 (HG-AFS) 的方法
  - ☆ GB/T 5195.12-2016 萤石 砷含量的测定 原子荧光光谱法
  - ☆ GB/T 33086-2016 水处理剂 砷和砷含量的测定 原子荧光光谱法
  - ☆ SN/T 5350.2-2021 硫磺 砷含量的测定 原子荧光光谱法
  - ☆ SN/T 4658-2016 萤石中砷、砷含量的同时测定 微波消解-原子荧光光谱法

➤ 试验验证数据（见附件 2 及试验验证报告）。

## （二）标准体系

根据全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）编制的技术标准体系表（2020）。

## （三）确定国家标准制定主要内容的论据

GB/T 23942 的本部分规定了无机化工产品中砷测定的通用方法-原子荧光光谱法。本方法适用于在全部试液或测定所取的部分试液中砷（As）含量为  $0.1\mu\text{g}\sim 20\mu\text{g}$  的产品。本方法的检出限为  $0.30\mu\text{g/L}$ ，测定下限为  $1.20\mu\text{g/L}$ 。本部分主要对无机化工产品中砷测定的通用方法-原子荧光光谱法的试剂材料、分析步骤、干扰与消除以及试验数据处理等内容进行规定。本测定方法的主要原理为：样品经消解后，砷元素均以高价离子态存在，在盐酸介质中加入硫脲抗坏血酸溶液，将砷(V)还原为砷(III)。其后进入氢化物发生器中，以盐酸溶液为载液，用硼氢化钾溶液为还原剂，生成的砷化氢由氩气作载气带入石英原子化器中，氩氢火焰中原子化。砷基态原子受相素灯的发射光激发产生原子荧光，通过原子荧光光度计测量原子荧光的相对强度。元素在一定浓度范围内其含量与原子荧光的相对强度呈线性关系，其他离子基本不对测定结果产生干扰。基于此原理采用原子荧光光谱法测定无机化工产品中的砷含量。

## 四、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

### （一）试验验证分析及实测数据

#### 1、试验方法的选择

砷的测定方法有银盐分光光度法、砷斑法、电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生原子吸收法和氢化物发生原子荧光光谱法等。近年来，原子荧光光谱法有显著进展。随着科学技术的不断提高，石化、水质、食品、药品、土壤等监测部门已普遍采用原子荧光光谱法测定微量砷。原子荧光光谱仪其结构简单，价格便宜，作为近年发展起来的一种痕量分析新技术，已广泛应用于可生成氢化物元素的分析中。原子荧光光谱法灵敏度高，检出限优于砷斑法和银盐分光光度法，在低浓度时校准曲线的线性范围宽达 3~5 个数量级，原子荧光光谱法还具有操作简便、用样量少、测量重现性好、自动化程度高、适合大批量分析等特点。综合比较，原子荧光光谱法较适合于砷含量的测定。

#### 2、测定条件的选择

##### 2.1 原子荧光仪器工作参数的优化选择

光电倍增管负高压的大小和光信号转变的电流值成正比关系。加大负高压，荧光强度值升高，仪器灵敏度增大，相应噪音也增大，而且可能产生暗电流。由于原子荧光采用非色散光路，灯电流的大小代表激发光源的强弱。相关试验表明，在一定范围内，灯电流大，激发强度大，灵敏度则越高，但是过高的灯电流会缩短灯使用寿命。原子化器高度的选择试验中，过小的炉高容易受到气相的干扰。此外，由于光源射到炉口所引起的反射光过强（表现为空白荧光强度较高）而使检出限上升很快，精密度下降。过高的炉高会带来灵敏度的下降，导致光束照射在体积较小而且状态不稳定的尾焰上，致使仪器的测定精密度下降，理论上不同元素的原子蒸汽密度最大值并不在同一高度上，但在实际测量时，由于元素灯照射在火焰上的光斑较大，而元素间最佳的观测高度相差很小。因此，需要调节的原子化器高度范围很小，可以固定在某一位置上，一般推荐  $9\sim 11\text{mm}$ 。载气的

作用是把生成的元素氢化物及时送到炉头参与原子化反应，屏蔽气的作用是在氢氩焰外围形成保护气以防止周围氧气渗入产生荧光猝灭，还可防止基态原子在原子化器中扩散而降低荧光强度，具有改善火焰稳定性和提高荧光发射强度的作用。通过优化试验条件和工作参数，砷的最佳工作条件见表 1。

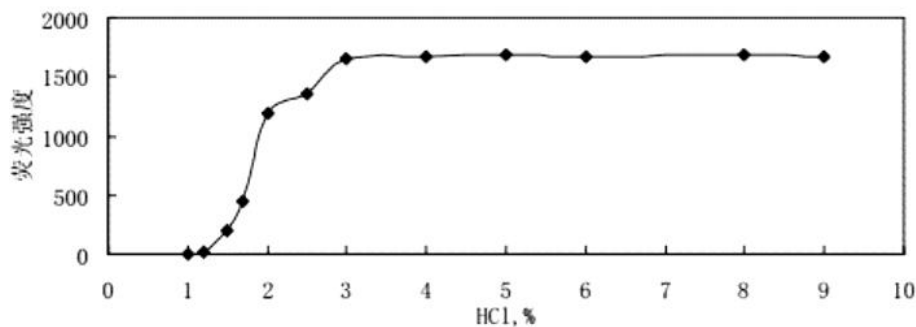
表 1 砷元素测定的仪器工作条件

元素	负高压 V	灯电流 mA	原子化器高度 mm	载气流量 mL/min	屏蔽气流量 mL/min
砷 (As)	270	60	10	300	900

## 2.2 氢化物发生反应体系酸度的影响

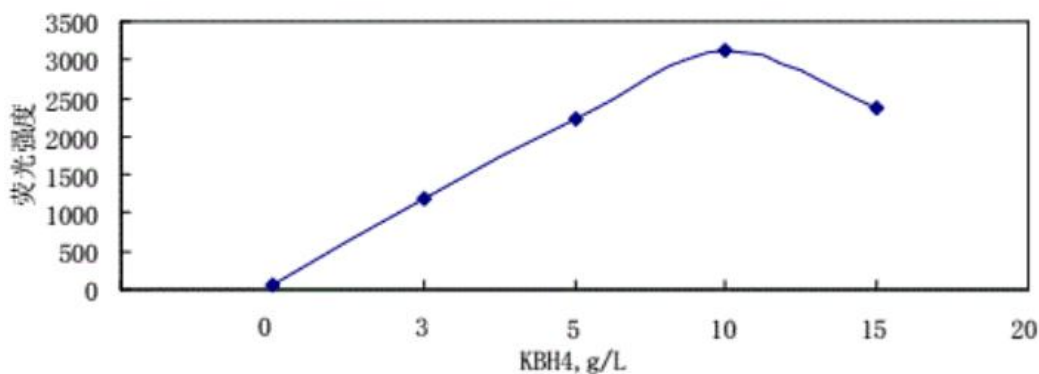
氢化物发生反应需要一定的酸度条件才能完成。酸度不足时，导致氢化物发生反应不完全，荧光信号较低；酸度过高时，氢化物发生反应的剧烈程度会增加，影响气液分离的效果，其他干扰也会增大，且对仪器的管路会产生不利影响。因此，样品酸度的选择是十分重要的。

氢化反应中的载流是用来推动样品溶液以及清洗管道的，它本身并不参与测量，原则上只要载流的酸度不高于标准空白溶液即可。载流和样品的酸度都会对测定造成影响，但载流液的影响一般没有样品的酸度影响大。通过查阅文献和试验验证，盐酸酸度在 3%~9%（体积分数）时，砷的荧光强度值变化不大，因此本标准选择的浓度为 5%。



## 2.3 还原液的浓度选择

氢化物原子荧光法中可采用硼氢化钾 ( $\text{KBH}_4$ ) 作为整个反应体系中的还原剂，其浓度大小直接影响砷汞的荧光强度，由于硼氢化钾不稳定，需配制在 0.5% NaOH 中，改变硼氢化钠浓度，浓度太低，还原能力弱，反应速度慢，荧光值低，使仪器灵敏度下降。浓度高，反应剧烈，产生大量气泡，容易把反应的液体带入原子化器，使火焰产生波动，造成结果不稳定，引起误差。同时反应产生过量氢气，反而稀释了原子化器中砷浓度，也使荧光强度下降，所以选择 10g/L 浓度的硼氢化钾可以获得较好的灵敏度和稳定性，本标准选择  $\text{KBH}_4$  的浓度为 10g/L。



## 2.4 消解方法选择

原子荧光光谱法测砷在水质分析、土壤、肥料等产品领域中有广泛应用，相对应的方法标准也比较成熟，不同产品消解方法各异，具体见表1。

表1 使用原子荧光光谱法测砷时不同消解方法汇总

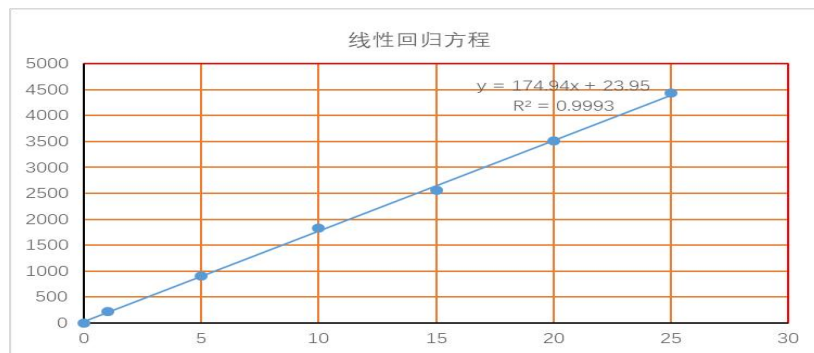
方法标准	处理样品	消解方法	反应容器	试验条件
SL 327.1-2005 《水质 砷的测定 原子荧光光度法》	地表水、地下水、含有机物较少的工业废水和生活污水	盐酸、硝酸、高氯酸	常规玻璃容器或高密度聚四氟乙烯	150℃~200℃可调电热板上加热 30min
NY/T1978-2010 《肥料汞、砷、镉、铅、铬含量的测定》	液体或固体肥料	王水	玻璃容器	150℃~200℃可调电热板上加热 30min
GB/T 33086-2016 《水处理剂 砷和汞含量的测定 原子荧光光谱法》	无机盐或含少量有机物水处理剂	盐酸、硝酸	玻璃容器	150℃~200℃可调电热板上加热
GB/T 39306-2020 《再生水水质 总砷的测定 原子荧光光谱法》	含微量有机物的工业再生水	盐酸、硝酸	玻璃容器	150℃~200℃可调电热板上加热
HJ 694-2014 《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》	地表水、地下水、工业废水和生活污水	盐酸、硝酸、高氯酸	常规玻璃容器或高密度聚四氟乙烯	150℃~200℃可调电热板上加热

无机化工产品（包括酸、碱、盐）大多数为水溶性，不溶于水的产品用酸或碱也基本能够进行溶解，极少数无机盐产品为保持其分散性，添加微量的有机防结块剂。因此，对于无机化工产品来说，其样品前处理（消解）采用硝酸、盐酸等即可满足测定要求。消解容器及消解温度通常采用玻璃容器，对含氟等对玻璃材质产生腐蚀作用的产品，采用高密度聚四氟乙烯容器。消解温度视样品溶解情况而定，通常是加酸（碱）后加热使样品溶解即可，少数产品需要将酸加热挥发，消解温度90℃~150℃即可。

## 3、标准曲线和检出限

表2 原子荧光光谱法测砷的工作曲线

砷标准溶液不同浓度 (μg/L) 的荧光值							线性回归方程	相关系数
0	1.00	5.00	10.00	15.00	20.0	25	y=174.94x-23.95	r= 0.9993
0	221	910	1823	2565	3508	4436		



#### 1) 标准曲线

在最合适的仪器条件下，测定系列浓度的标准溶液，As 浓度在 0~25μg/L 范围内，线性关系良好，经计算 As 回归系数 r=0.9993。对应系列浓度、回归系数及线性回归方程见表 2。

#### 2) 检出限

根据国际理论应用化学联合会对检出限的规定，对于光学分析方法，可测量的最小分析响应值为：

$$XL = XB + K \times SB$$

式中：

XL——最小响应值（检出限）

XB——n 次测量空白值的平均值（n≥20）

SB——n 次测量空白值的标准偏差

K——根据一定置信水平确定的系数（当置信水平为 90%，空白测量次数 n<20 时，K=3）

经计算 As 检出限 0.079μg/L

表 3 空白样品检测结果 (μg/L)

平行测定结果					平均值	标准偏差
0.074	0.050	0.040	0.042	0.058	0.052	0.009
0.046	0.050	0.048	0.054	0.042		
0.053	0.053	0.048	0.053	0.065		
0.039	0.048	0.064	0.053	0.052		

### 4、准确度和精密度试验

#### 1) 样品处理

称取 3.30g 聚合氯化铝，置于 100mL 蒸发皿中。加入 10mL 硫酸（1+1），在沸水浴上蒸至近干。冷却，以热水溶解（如有不溶物应过滤除去），移入 100mL 容量瓶中，用 5%盐酸溶液定容至刻度，摇匀，待测。用 5%盐酸溶液做为空白溶液和载流。

#### 2) 精密度试验

以聚合氯化铝为样品，用上述实验条件处理，取 10mL 用 5%的稀盐酸稀释至 100mL，按标准曲线测定方法进行 14 次平行测定，计算均值、标准偏差、变异系数。见表 4。



表 4 精密度试验结果 (μg/L)

平行检测结果	均值	标准偏差	变异系数 (%)
15.05 14.97 14.97 15.12 15.04 15.28 14.76 15.27 15.28 15.4 15.30 15.18 15.55 15.29	15.18	0.21	1.4

3) 加标回收试验

平行移取聚合氯化铝样品 10.0mL 于 3 只 100mL 容量瓶中, 分别加入砷 0.25μg、0.60μg、0.80μg。用 5%盐酸稀释至刻度。做高中低不同浓度的加标回收试验, 平行测定 14 次, 计算回收率。见表 5。

表 5 样品回收试验结果 (μg/L)

底样值 (μg/L)	加标量 (μg)	均值 (μg/L)	回收率 (%)	变异系数 (%)
15.18	0.25	17.54	94.40	0.70
	0.60	21.19	100.20	1.20
	0.80	23.14	99.50	1.10

4) 实际样品检测情况见表 6.

表 6 样品实测结果

样品名称	砷 (As) 含量						备注
	标准要求	平行测定 1	平行测定 2	平均值	报告结果	单位	
食品添加剂 磷酸氢钙	≤2.0	0.353	0.358	0.356	0.4	mg/kg	
食品添加剂 焦磷酸钠	≤3.0	0.181	0.184	0.183	0.2	mg/kg	
食品添加剂 三聚磷酸钠	≤3.0	0.147	0.140	0.144	0.1	mg/kg	
食品添加剂 六偏磷酸钠	≤3.0	0.185	0.201	0.193	0.2	mg/kg	
食品添加剂 三聚磷酸钠		0.081	0.075	0.078	0.08	mg/kg	
食品添加剂 焦磷酸钠	≤3.0	0.021	0.021	0.021	0.02	mg/kg	
食品添加剂 碳酸钠	≤2.0	0.276	0.266	0.271	0.3	mg/kg	
食品添加剂 碳酸钠	≤2.0	0.014	0.014	0.014	0.01	mg/kg	
饲料添加剂 磷酸氢钙	≤20	8.226	8.130	8.178	8	mg/kg	
饲料添加剂 磷酸氢钙	≤20	14.531	13.970	14.251	14	mg/kg	
饲料添加剂 磷酸氢钙	≤20	9.645	9.390	9.518	10	mg/kg	
饲料添加剂 磷酸氢钙	≤20	6.322	6.730	6.526	7	mg/kg	
饲料添加剂 磷酸氢钙	≤20	10.299	10.543	10.421	10	mg/kg	
肥料级磷酸氢钙	≤50	49.888	49.494	49.691	50	mg/kg	
肥料级磷酸氢钙	≤50	47.681	47.198	47.440	47	mg/kg	
肥料级磷酸氢钙		32.668	32.146	32.407	32	mg/kg	
聚合氯化铝	-	8.49	8.50	8.49	8.5	μg/L	
工业硫磺		0.168	0.149	0.159	0.2	mg/kg	

工业硫磺		1.010	1.056	1.033	1	mg/kg	
工业硫磺	加标回收率	99.46	100.38	99.92	砷的加标量： 10.0 μg	%	样品砷含量： 1.03mg/kg
饲料添加剂 磷酸氢钙	加标回收率	100.7	94.1	97.4	砷的加标量： 4.25 μg	%	样品砷含量： 16.36mg/kg
饲料添加剂 磷酸氢钙	加标回收率	95.5	97.0	96.3	砷的加标量： 8.50 μg	%	样品砷含量： 16.36mg/kg
食品添加剂 磷酸二氢钾	加标回收率	105.5	107.7	106.6	砷的加标量： 0.10 μg	%	样品砷含量： 0.20mg/kg
食品添加剂 磷酸二氢钾	加标回收率	92.6	93.0	92.8	砷的加标量： 0.20 μg	%	样品砷含量： 0.20mg/kg
食品添加剂 磷酸二氢铵	加标回收率	105.9	107.7	106.8	砷的加标量： 0.05 μg	%	样品砷含量： 0.10mg/kg
食品添加剂 磷酸二氢铵	加标回收率	103.1	101.9	102.5	砷的加标量： 0.10 μg	%	样品砷含量： 0.10mg/kg

## （二）技术经济论证，预期的经济效果

在 GB/T 23947 无机化工产品中砷测定的通用方法中规定了砷的检测方法，其中 GB/T 23947.1 是二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法，GB/T 23947.2 是砷斑法。上述方法除了具有准确度高、线性范围宽等特点外，也有一些各自的优缺点，GB/T 23947.1 中规定使用吡啶或三氯甲烷作为吸收剂，该类试剂恶臭、且具有一定的毒性，如检验人员防护不到位将对人身带一定伤害或会污染环境；GB/T 23947.2 中规定方法为限量比色，不能给出精确的测定结果，且使用的碘化汞试剂有较强毒性，属于高毒类化学品。随着先进的检测手段发展，如采用原子荧光光谱法等检测方法对无机化工产品中砷含量进行测定。因此，为了保障人体健康，有必要对现行的无机化工产品中砷测定通用方法国家标准进行制定，同时也填补无机化工产品中砷含量检测标准的空白。

通过对标准的制定引领了我国无机化工产品中砷测定技术的发展，具有广泛的应用前景，标准的实践意义十分巨大，在减少有毒有害物质物质的排放，产生一定的环境生态效益，对于推动绿色发展也具有一定的意义。同时将传统的化学测定方法提升为相对先进的分析仪器测定法，提升了测定结果的可靠性，并大大降低了有毒有害物质对操作人员身体健康的影响因素。

## 五、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

### （一）采用国际标准和国外先进标准的程度

收集到的砷测定方法有：ISO 2590-1973《砷测定的通用方法 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》、ISO 17058-2004 钢铁砷含量的测定 分光光度法、ISO 3705-1976《工业用硫磺 砷含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》、ISO 5792-1978 工业用硫酸 砷含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法、工业(包括食品)用碳酸氢铵 砷含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法、ISO 3359-1975 工业用磷酸 砷含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法、ISO 22863-8-2021《烟花爆竹特殊化学物质测定的试验方法第 8 部分：氢化物发生原子荧光光谱法测定砷含量》、ISO 17378-1:2014 水质与灰分 砷和锑的测定第 1 部分：氢化物发生原子荧光光谱法 (HG-AFS)、ISO/TS 19620-2018 水质 砷 (III) 和砷 (V) 的测定方法 高效液相色谱法 (HPLC) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 或氢化物发生原子荧光光谱法 (HG-AFS)、BS ISO 17378-1-2014 水质 砷和锑的测定 使用氢化物发生-原子荧光光谱法 (HG-AFS) 的方法等。

从上述收集到的 ISO 标准看，砷含量的测定采用二乙基二硫代氨基甲酸银光度法是为较普遍的方法。而近年来，氢化物发生原子荧光光谱法测定砷含量得到了较大的应用，国内得多行业也已推广采用。如水质分析、水处理剂行业、食品及食品添加剂行业、饲料及饲料添加剂行业等。

通过文献检索及网络查询均无法获取针对无机化工产品中砷含量的测定信息，从收集到的国内标准看，相关标准主要针水质、土壤、食品及食品添加剂行业、饲料及饲料添加剂行业等的砷含量测定。因此，本次制定无国际、国外标准可以采纳，收集到的标准在制定过程中作为参考。

## **(二) 与国际、国外同类标准水平的对比情况**

由于未能收集到国外针对无机化工产品砷测定通用方法标准，所以无法进行对比。

## **(三) 水平分析**

制定后的标准为适应目前国内实际使用的要求，对无机化工产品砷含量测定方法进行扩展，使制定后的标准应用范围更加广泛。制定后的标准大大减少了测定过程中有毒有害物质对操作人员身体健康危害的可能性，提升了砷测定的准确性和可靠性。

综合分析，本标准规定的分析方法准确、适用，总体水平达到国内先进水平。

## **六、 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

与现行相关法律、法规、规章及相关标准无冲突。

## **七、 重大分歧意见的处理经过和依据**

无重大分歧。

## **八、 国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议**

建议作为推荐性国家标准。

## **九、 贯彻国家标准的要求和措施建议**

建议尽快发布实施本标准。建议标准实施后组织标准宣贯，使相关单位了解标准内容，促进标准顺利实施。

## **十、 废止现行有关标准的建议**

无。

## **十一、 其他应予说明的事项**

无。