



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

农产品水溶性提取物中金属离子消除技术 规程

Technical regulation for Metal ions removal in water soluble extracts of agricultural products

（征求意见稿）

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国国家市场监督管理总局 发
中国国家标准化管理委员会 布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由中国标准化研究院提出并归口。

本标准起草单位：

本标准主要起草人：

农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程

1 范围

本标准规定了基于离子交换法的农产品水溶性提取物中金属离子的消除方法的范围、规范性引用文件、原理、试剂和材料、仪器和设备、植物提取物中重金属离子的消除方法、结果计算与表示、精密度。

本标准适用于多糖、多酚、生物碱、色素等农产品水溶性提取物中铅、砷、镉、汞、铬等5种金属阳离子的消除。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 1631 离子交换树脂命名系统和基本规范

GB 5009.74 食品安全国家标准 食品添加剂中重金属限量试验

GB/T 5475 离子交换树脂取样方法

GB/T 5476 离子交换树脂预处理方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8855 水果和蔬菜 取样方法

GB/T 13659 001×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂

GB/T 37883 水处理剂中铬、镉、铅、砷含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES法）
中国药典 2020版

ISO 18664: 2020 Traditional Chinese Medicine- Determination of heavy metals in herbal medicines used in Traditional Chinese Medicine 中医药-中药材中中草药中重金属含量的测定

3 原理

农产品水溶性提取物样品溶于水后经强酸性阳离子交换树脂，固相和液相之间的离子进行交换，不溶物（树脂）从重金属离子水溶液中吸附铅、砷、镉、汞、铬等金属离子，同时以相同价态释放离子，维持溶液的电中性，进而完成离子交换的过程，然后再利用电感耦合等离子体发射光谱仪对离子交换技术处理前后的样品中金属离子的含量进行测定，计算各金属离子的去除率。

4 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水应符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

- 4.1 浓盐酸 (HCl): 优级纯。
- 4.2 浓硝酸 (HNO₃): 优级纯。
- 4.3 氢氧化钠 (NaOH): 分析纯。
- 4.4 重金属标准溶液: 质量浓度均为 1000 µg/mL 铅标准溶液、镉标准溶液、铬标准溶液、汞标准溶液、砷标准溶液。
- 4.5 盐酸溶液 (1 mol/L): 取 86 mL 浓盐酸溶液 (4.1) 于 1000 mL 容量瓶 (4.16) 中, 用去离子水 (4.12) 定容至刻度线, 摇匀待用。
- 4.6 氢氧化钠溶液 (1 mol/L): 称取 40 g 分析纯的氢氧化钠 (4.3) 于干净的烧杯中, 小心地加入少量去离子水溶解, 将其转移至 1000 mL 的容量瓶 (4.16) 中, 并用去离子水润洗烧杯, 将润洗液转移至 1000 mL 的容量瓶中, 最后用去离子水 (4.12) 定容至刻度线, 摇匀待用。
- 4.7 酚酞指示剂液, 按照 GB/T 603 配制。
- 4.8 硝酸溶液 (5%, V/V): 移取 50 mL 浓硝酸 (4.2) 于 1000 mL 容量瓶 (4.16) 中, 缓慢加入 950 mL 的去离子水 (4.12) 中, 混匀备用。
- 4.9 重金属标准储备液 (100 µg/mL): 分别取各元素标准溶液 (4.4) 1 mL 于 10 mL 容量瓶 (4.16) 中, 用 5% 的硝酸溶液 (4.8) 稀释 10 倍得到浓度为 100 µg/mL 的各金属元素的储备液, 避光保存于 4℃ 冰箱备用, 有效期 6 个月。
- 4.10 重金属系列标准工作溶液: 分别准确移取适量的各金属标准储备溶液 (4.9) 于 50 mL 容量瓶中, 用 5% 的硝酸溶液 (4.8) 稀释至定容刻度线, 摇匀, 得到五种重金属混合标准工作溶液供上机使用, 各元素质量浓度见附录表 A.1。
- 4.11 001×7 大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂: 粒度范围 ≥95% (0.315-1.25mm), 质量全交换容量 (干) ≥4.5 mmol/g。
- 4.12 去离子水为实验室自制, 符合 GB/T6682 中的要求。
- 4.13 氩气 (Ar): 氩气 (≥99.995%) 或液氩。
- 4.14 滤膜: 0.22 µm 水系滤膜。
- 4.15 广口瓶: 500 mL。
- 4.16 容量瓶: 10 mL, 50 mL, 1000 mL。

5 仪器和设备

- 5.1 离子交换柱：玻璃或有机玻璃。
- 5.2 分液漏斗：250 mL- 500 mL。
- 5.3 微波消解仪：配有聚四氟乙烯消解罐。
- 5.4 控温电热板。
- 5.5 电感耦合等离子体发射光谱仪。
- 5.6 电子天平，感量 0.0001 g。
- 5.7 电子恒温不锈钢水浴锅。
- 5.8 pH 计。
- 5.9 移液枪及配套枪头。
- 5.10 超声波清洗器，功率不低于 250W，或相当的设备。

6 植物提取物中重金属离子的消除方法

6.1 植物提取物中重金属离子的消除实验

6.1.1 样品前处理

6.1.1.1 试样制备

取 5.000 g 农产品水溶性提取物样品粗提粉，加 100 mL 超纯水，煮沸 20 min，真空抽滤（滤饼烘干备用），定容到 100 mL 得 5%粗提粉溶液，封口包装，放入冰箱冷藏备用。

6.1.1.2 过滤

将所得溶液用滤膜过滤，弃去渣滓，得过滤液。

6.1.2 离子交换技术消除金属离子

6.1.2.1 离子交换树脂预处理

所使用的离子交换树脂预取样方法参照GB/T 5475《离子交换树脂取样方法》执行，前处理方法按照GB/T 5476《离子交换树脂预处理方法》中的方法，离子交换树脂前处理操作如下：

将准备使用的新树脂，先用70~80℃的热水反复清洗。开始浸洗时，每隔约15 min换水一次，浸洗时要不时搅动，换水4~5次后，间隔约30 min换水一次，总共换水7~8次，浸洗至浸洗水不显褐色，泡沫较少时为止，也可用10%氯化钠溶液浸泡树脂24 h，然后用清水冲洗直到洗水为无色为止。

酸洗：用1 mol/L的HCl溶液缓慢流过树脂，用量约为树脂体积的2~3倍，每小时1.5倍床层体积流过。酸进完后，再浸泡1 h左右。然后用水冲洗，至出水pH为5左右为止。

碱洗：用1 mol/L的NaOH溶液缓慢流过树脂，用量约为树脂体积的2~3倍，每小时1.5倍床层体积流过。碱进完后，同样再浸泡1 h左右。然后用水冲洗，至出水pH为9左右为止。

最后用去离子水洗至中性后，加入3倍树脂体积1 mol/L的盐酸溶液，盐酸溶液流尽后，用去离子水洗至中性即可。

6.1.2.2 离子交换树脂吸附去除重金属离子

取适量植物提取物过滤液，调节好初始pH，淋洗处理好的离子交换柱，调节流速为1 mL/min，洗脱接触1 h，残留溶液用超纯水洗脱完全，记录总过柱后溶液体积，收集柱后溶液，反复吸附3次，得过滤液，测定洗脱后溶液中重金属含量。

6.2 样品中金属离子含量测定

分别称取农产品水溶性提取物样品0.2~0.5 g，离子交换处理后的样品溶液可适当增加称样量至1.0 g (精确至 0.001 g)于微波消解内罐中，加入 5mL~10mL 硝酸，加盖放置 1 h 或过夜，旋紧罐盖，按照微波消解仪操作步骤进行消解。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 ℃加热 30 min 或超声脱气 2 min~5 min，用去离子水定容至 50 mL，混匀备用，同时做空白试验，根据配制的五种金属元素的混合标准工作溶液，分别测定初始溶液和过滤液中重金属含量，测定方法按照 GB/T 5009.268《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中第二法及 GB/T 37883-2019《水处理剂中铬、镉、铅、砷含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES 法）》执行，计算样品消除后各金属离子的离子含量及金属离子去除率，其中涉及到的各元素的标准溶液质量浓度及分析谱线见附录 A 的表 A.1。

7 结果计算与表示

7.1 结果计算

根据公式（1）和（2）可以计算出离子交换树脂处理前后农产品水溶性提取物中重金属离子的含量，根据公式（3）可以计算出金属离子的去除率：

$$X_0=C_0*V/m_0 \tag{1}$$

$$X_1=C_1*V/m_1 \tag{2}$$

$$R=(X_0 -X_1)/X_0\times100 \tag{3}$$

其中：

X₀----农产品水溶性提取物经离子交换树脂处理前中重金属离子的含量，μg/g；

X_1 ---农产品水溶性提取物经离子交换树脂处理后中重金属离子的含量, $\mu\text{g/g}$;

C_0 ---离子交换技术处理前样品中金属离子的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_1 ---离子交换技术处理后样品溶液中金属离子的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ---测定样品定容的体积, mL ;

R ---金属离子的去除率, %;

m_0 ---金属离子处理前称取农产品提取物的质量, g ;

m_1 ---金属离子处理后称取农产品提取物的质量, g 。

计算经过离子交换技术处理过的样品中金属离子的含量,根据其对应的金属离子最大残留限量的要求判断各金属离子是否去除完全,如不满足的应当再次进行离子交换,直至其满足相应的最大残留限量为止。

7.2 结果表示

测定结果以金属离子的去除率的算术平均值表示,计算结果保留三位有效数字。

8 精密度

本方法以枸杞多糖提取物和茶多酚提取物为样品进行金属离子的去除实验,测定去除后金属离子的含量结果参见附录A的表A.2,计算结果保留小数点后三位,同时计算金属离子的去除率,结果保留两位有效数字,并计算其日内和日间精密度,其相对标准偏差均小于10%。

附录 A 五种金属元素的混合标准溶液质量浓度及分析谱线
(规范性附录)

表 A.1 五种金属元素的混合标准溶液质量浓度及分析谱线

待测元素	分析谱线 (nm)	混合标准曲线质量浓度 (μg/mL)							待测元素的含量范围/ %
		1(空白)	2	3	4	5	6	7	
Cr	267.7	0.00	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	0.00025~0.0005
Cd	214.4	0.00	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	0.00025~0.0005
Pb	280.2	0.00	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	0.00025~0.0005
As	228.8	0.00	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	0.00025~0.0005
Hg	194.2	0.00	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	0.00025~0.0005

表 A.2 离子交换处理前后农产品水溶性提取物中金属离子的含量对比

样品名称		金属含量(mg/kg)				
		Cd ²⁺	As ²⁺	Cr ³⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
枸杞多糖提取物	处理前	3.961	2.852	3.515	0.605	3.857
	处理后	0.887	0.602	0.464	0.144	0.640
茶多酚提取物	处理前	3.996	3.389	3.118	0.732	4.227
	处理后	0.991	0.769	0.542	0.217	0.926