

团 体 标 准

T/SATA 053—2023

婴幼儿配方食品中溴酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、硝酸盐和硫氰酸盐的测定 离子色谱法

Determination of bromate, nitrite, chlorate, nitrate and thiocyanate in infant formula -
Ion Chromatography

2023 - 04 - 18 发布

2023 - 05 - 18 实施

深圳市分析测试协会 发布

目 次

| | |
|---|----|
| 前 言 | II |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 原理 | 1 |
| 5 试剂和材料 | 1 |
| 5.1 试剂 | 1 |
| 5.2 试剂的配制 | 1 |
| 5.3 标准品 | 1 |
| 5.4 标准溶液的制备 | 2 |
| 5.5 材料 | 2 |
| 6 仪器和设备 | 2 |
| 7 分析步骤 | 2 |
| 7.1 试样预处理 | 2 |
| 7.2 提取 | 3 |
| 7.3 空白试验 | 3 |
| 7.4 色谱参考条件 | 3 |
| 7.5 测定 | 3 |
| 8 分析结果的表述 | 3 |
| 9 精密度 | 4 |
| 10 其他 | 4 |
| 附录 A （资料性） 酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子的色谱图 | 5 |

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由深圳市分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：深圳市计量质量检测研究院、伊金霍洛旗市场监管综合行政执法大队、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、深圳市分析测试协会。

本文件主要起草人：陈文亮、胡灰、熊伟华、朱愉献、张林丽、郑洪国、刁晓云、赵惠吉、何美霞、林丰、王一晨。

婴幼儿配方食品中溴酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、硝酸盐和硫氰酸盐的测定 离子色谱法

1 范围

本文件规定了婴幼儿配方乳粉、婴幼儿配方液体乳、婴幼儿谷物类辅助食品中溴酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、硝酸盐和硫氰酸盐的测定方法。

本文件适用于婴幼儿配方乳粉、婴幼儿配方液体乳、婴幼儿谷物类辅助食品中溴酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、硝酸盐和硫氰酸盐的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经沉淀蛋白质，采用相应的方法提取和净化，以氢氧化钾溶液为淋洗液，阴离子交换柱分离，电导检测器检测。以保留时间定性，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本文件的水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈：色谱纯。

5.1.2 甲醇：色谱纯。

5.1.3 氢氧化钾：优级纯。

5.2 试剂的配制

氢氧化钾溶液(100 mmol/L)：称取 6 g 氢氧化钾，加入新煮沸并冷却至室温的水溶解，并稀释至 1 000 mL，混匀。

5.3 标准品

5.3.1 溴酸钾(KBrO₃，CAS 编号：7758-01-2)：纯度≥99%，或采用具有标准物质证书的溴酸盐标准溶液。

5.3.2 亚硝酸钠(NaNO₂，CAS 号：7632-00-0)：纯度≥99%，或采用具有标准物质证书的亚硝酸盐标准溶液。

5.3.3 氯酸钾(KClO₃，CAS 编号：3811-04-9)：纯度≥98%，或采用具有标准物质证书的氯酸盐标准溶液。

5.3.4 硝酸钠(NaNO₃，CAS 号：7631-99-4)：纯度≥99%，或采用具有标准物质证书的硝酸盐标准溶液。

5.3.5 硫氰酸钠(NaSCN, CAS 编号: 540-72-7): 纯度 $\geq 99\%$, 或采用具有标准物质证书的硫氰酸盐标准溶液。

5.4 标准溶液的制备

5.4.1 溴酸根标准储备液(1 000 mg/L, 以 BrO_3^- 计): 准确称取 0.1310 g 溴酸钾, 用水溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 混匀。置于棕色瓶中, 在 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 有效期为 2 个月。

5.4.2 亚硝酸根标准储备液(100 mg/L, 以 NO_2^- 计): 准确称取 0.1500 g 于 $110\text{ }^\circ\text{C}\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的亚硝酸钠, 用水溶解并转移至 1000 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 混匀。置于棕色瓶中, 在 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 有效期为 6 个月。

5.4.3 氯酸根标准储备液(1 000 mg/L, 以 ClO_3^- 计): 准确称取 0.1467 g 氯酸钾, 用水溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 混匀。在 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 有效期为 1 个月。

5.4.4 硝酸根标准储备液(1 000 mg/L, 以 NO_3^- 计): 准确称取 0.1370 g 于 $110\text{ }^\circ\text{C}\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的硝酸钠, 用水溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 混匀。在 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 有效期为 6 个月。

5.4.5 硫氰酸根标准储备液(1 000 mg/L, 以 SCN^- 计): 准确称取 0.1397 g 硫氰酸钠, 用水溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 混匀。在 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 有效期为 6 个月。

5.4.6 混合标准中间液: 准确移取溴酸根标准储备液、亚硝酸根标准储备液、氯酸根标准储备液、硝酸根标准储备液和硫氰酸根标准储备液各 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液每升含溴酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子 10.0 mg, 每升含亚硝酸根离子 1.00 mg。

5.4.7 混合标准工作液: 移取混合标准中间液适量, 用水稀释, 制成系列混合标准曲线。

5.4.8 溴酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子浓度分别为 0.000 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.600 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L; 亚硝酸根离子浓度分别为 0.000 mg/L、0.0100 mg/L、0.0200 mg/L、0.0400 mg/L、0.0600 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L。

5.5 材料

5.5.1 0.22 μm 水性滤膜针头滤器。

5.5.2 净化柱: C_{18} 柱(3 mL, 500 mg) 或等效柱。

5.5.3 注射器: 10 mL。

5.5.4 具塞比色管: 10 mL。

5.5.5 离心管: 15 mL 和 50 mL。

注: 所有玻璃器皿使用前均需依次用 2 mol/L 氢氧化钾溶液和水分别浸泡 4 h, 然后用水冲洗 3 次 \sim 5 次, 晾干备用。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪: 配电导检测器及抑制器, 大容量阴离子交换柱, 50 μL 定量环。

6.2 超声波清洗器。

6.3 分析天平: 感量为 0.1 mg 和 1 mg。

6.4 离心机: 转速 $\geq 8000\text{ r/min}$ 。

7 分析步骤

7.1 试样预处理

7.1.1 婴幼儿配方奶粉和婴幼儿谷物辅助食品: 将试样装入能够容纳 2 倍试样体积的带盖容器中, 通过反复摇晃和颠倒容器使样品充分混匀直到使试样均一化。

7.1.2 婴幼儿配方液体乳: 通过搅拌或反复摇晃和颠倒容器使试样充分混匀。

7.2 提取

7.2.1 婴幼儿配方奶粉和婴幼儿配方液体乳：分别称取婴幼儿配方奶粉试样 2.5 g(精确至 0.001 g)或婴幼儿配方液体乳 5.0 g(精确至 0.001 g)，置于 10 mL 具塞比色管中，加水定容，摇匀，超声 30min，取出放置至室温，取 1.00 mL 至 10 mL 具塞比色管中，加入 2.0 mL 乙腈，加水稀释至刻度，混匀，4 °C 冷藏 10 min 以上，沉淀蛋白。转移样品溶液至 15 mL 离心管中，转速 8000 r/min，离心 10min，备用。

7.2.2 婴幼儿谷物辅助食品：称取试样 2.5 g(精确至 0.001 g)，置于 150 mL 锥形瓶中，加水 80 mL，摇匀，超声 30 min，每隔 5min 振摇一次，取出放置至室温，转移至 100 mL 容量瓶中，加水定容，摇匀。取 50 mL 样品溶液至 50 mL 离心管中，转速 8000 r/min，离心 10 min，备用。

7.2.3 净化：取上述备用溶液上清液，通过 0.22 μm 水性滤膜针头滤器、C₁₈柱，弃去前面 4 mL，收集后面滤液待测。

推荐 C₁₈柱固相萃取柱活化过程：使用前依次用 10 mL 甲醇、15 mL 水通过，静置活化 30 min，并保持柱体湿润。

7.3 空白试验

系指不加样品，其他的分析步骤、试剂用量均与样品相同，进行平行操作。

7.4 色谱参考条件

7.4.1 色谱柱：氢氧化物选择性，可兼容梯度洗脱的二乙烯基苯-乙基苯乙烯共聚物基质，烷醇基季铵盐功能团的高容量阴离子交换柱，4 mm×250 mm(带保护柱 4 mm×50 mm)，或性能相当的离子色谱柱。

7.4.2 淋洗液：氢氧化钾溶液，梯度淋洗时间及氢氧化钾浓度见表 1。

表 1 淋洗液梯度参考程序

| 时间/min | 流速/(mL/min) | 氢氧化钾浓度/(mmol/L) |
|--------|-------------|-----------------|
| 0.0 | 1.0 | 5 |
| 33.0 | 1.0 | 5 |
| 33.1 | 1.0 | 40 |
| 48.0 | 1.0 | 40 |
| 48.1 | 1.0 | 5 |
| 55.0 | 1.0 | 5 |

7.4.3 抑制器：120 mA。

7.4.4 检测器：电导检测器，检测池温度为 35 °C。

7.4.5 进样体积：50 μL(可根据试样中被测离子含量进行调整)。

7.5 测定

7.5.1 标准曲线的制作

将混合标准工作液分别注入离子色谱仪中，得到各浓度标准工作液色谱图，测定相应的峰高或峰面积，以标准工作液的浓度为横坐标，以峰高或峰面积为纵坐标，绘制标准曲线(溴酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子标准色谱图见图A.1)。

7.5.2 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液分别注入离子色谱仪中，得到空白溶液和试样溶液的峰高或峰面积，根据标准曲线得到空白溶液和试样液中溴酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子的浓度。

8 分析结果的表述

试样中溴酸盐（以溴酸根离子计）、亚硝酸盐（以亚硝酸根离子计）、氯酸盐（以氯酸根离子计）、硝酸盐（以硝酸根离子计）或硫氰酸盐（以硫氰酸根离子计）的含量按式（1）计算：

$$\chi = \frac{(\rho - \rho_0) \times v \times f \times 1000}{m \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

χ ——试样中溴酸盐（以溴酸根离子计）、亚硝酸盐（以亚硝酸根离子计）、氯酸盐（以氯酸根离子计）、硝酸盐（以硝酸根离子计）或硫氰酸盐（以硫氰酸根离子计）的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ ——测定用试样溶液中的溴酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子或硫氰酸根离子离子的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——试剂空白溶液中溴酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子或硫氰酸根离子离子的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

v ——试样溶液体积，单位为毫升（mL）；

f ——试样溶液稀释倍数；

1 000 ——换算系数；

m ——试样取样量，单位为克（g）。

试样中测得的溴酸盐（以溴酸根离子计）含量乘以换算系数 1.31，即得溴酸盐（以溴酸钾计）含量；试样中测得的亚硝酸盐（以亚硝酸根离子计）含量乘以换算系数 1.50，即得亚硝酸盐（以亚硝酸钠计）含量；试样中测得的硝酸盐（以硝酸根离子计）含量乘以换算系数 1.37，即得硝酸盐（以硝酸钠计）含量。

9 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%。

10 其他

以取样量为 2.5 g，定容体积为 100 mL 计算，本方法检出限分别为溴酸盐（以溴酸根离子计）0.1 mg/kg、亚硝酸盐（以亚硝酸根离子计）0.03 mg/kg、氯酸盐（以氯酸根离子计）0.2 mg/kg、硝酸盐（以硝酸根离子计）0.1 mg/kg、硫氰酸盐（以硫氰酸根离子计）0.2 mg/kg，定量限分别为溴酸盐（以溴酸根离子计）0.3 mg/kg、亚硝酸盐（以亚硝酸根离子计）0.1 mg/kg、氯酸盐（以氯酸根离子计）0.5 mg/kg、硝酸盐（以硝酸根离子计）0.3 mg/kg、硫氰酸盐（以硫氰酸根离子计）0.7 mg/kg。

附录 A

(资料性)

酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子的色谱图

溴酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子的色谱图见图A.1。

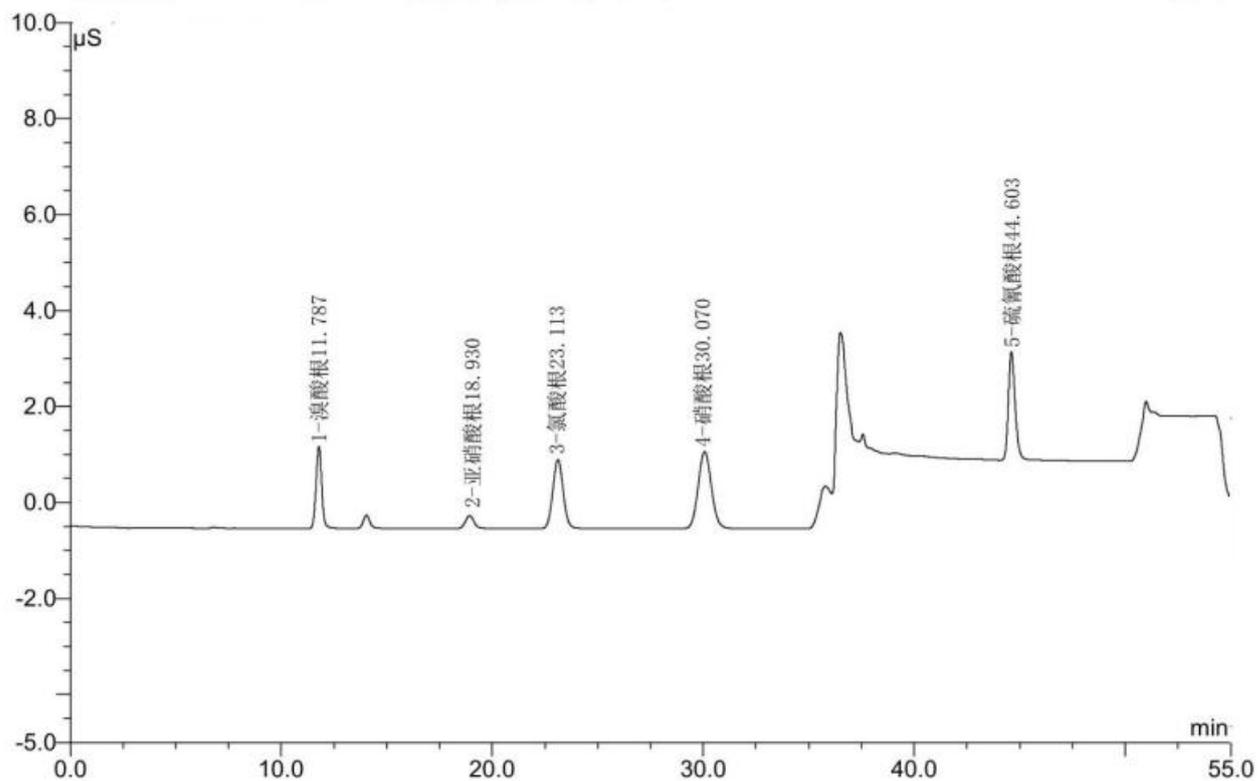


图 A.1 溴酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、硝酸根离子和硫氰酸根离子的色谱图