



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3138—2012

出口面制品中溴酸盐的测定 柱后衍生离子色谱法

Determination of bromate in flour products for export—
Ion chromatography with postcolumn derivatization

2012-05-07 发布

2012-11-16 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国湖北出入境检验检疫局、中华人民共和国湖南出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：郭坚、崔海容、秦一娜、杜文、凌约涛、叶明立、陈换新。

出口面制品中溴酸盐的测定 柱后衍生离子色谱法

1 范围

本标准规定了面制品中溴酸盐的柱后衍生离子色谱测定方法。

本标准适用于面包、馒头、饼干、油条等面制品中溴酸盐的测定。

2 原理

试样中溴酸钾经超声波提取、离心分离后,以氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液为淋洗液,经离子色谱柱分离后的溴酸盐用氢碘酸衍生,用紫外检测器测定溴酸盐衍生物的含量,换算得出试样中溴酸钾的含量。采用外标法定量。

3 试剂

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

3.1 溴酸钾标准品:纯度大于等于 99.9%。

3.2 氢氧化钠:优级纯。

3.3 碘化钾。

3.4 57%(质量分数)碘化氢水溶液:相对密度为 1.70。

3.5 四水合钼酸铵。

3.6 石油醚:沸程 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.7 钼酸铵溶液:准确称取 0.247 g(精确至 0.1 mg)四水合钼酸铵(3.5),加水溶解,并稀释至 100 mL。于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 1 个月。

3.8 碘化钾溶液:准确称取 43.1 g(精确至 0.01 g)碘化钾(3.3),加入 500 mL 水溶解,加入 215 μL 钼酸铵溶液(3.7),加水稀释至 1 L,超声 20 min。避光保存,有效期 3 d。

3.9 溴酸盐衍生试剂:取碘化钾溶液(3.8),可通过溴酸盐衍生试剂在线制备装置进行制备,制备方法参见附录 A。

3.10 淋洗液储备液 [$c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol/L}$]:称取 4 g(精确至 0.1 g)氢氧化钠(3.2),加水至 1 000 mL,混匀。也可使用自动淋洗液发生器 OH^- 型制备。

3.11 溴酸盐标准储备液 [$c(\text{BrO}_3^-) = 1\,000 \mu\text{g/mL}$]:准确称取 0.131 g(精确至 0.1 mg)溴酸钾标准品(3.1),用水溶解,并定容至 100 mL。于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 6 个月。

3.12 溴酸盐标准溶液 [$c(\text{BrO}_3^-) = 10 \mu\text{g/mL}$]:移取溴酸盐标准储备液(3.11)1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水定容。于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 1 个月。

4 仪器和设备

4.1 离子色谱仪:带紫外检测器。

4.2 衍生装置:应配有恒流泵(流速可调范围为 $0 \text{ mL/min} \sim 1.0 \text{ mL/min}$)、加热器、衍生反应管、溴酸

盐检测专用衍生器、三通接头(或购买溴酸盐检测专用衍生设备)。衍生装置与离子色谱连接示意图参见附录 B。

4.3 食品粉碎机。

4.4 筛分设备:筛孔尺寸为 0.180 mm,标准目数为 80 目。

4.5 超声波清洗器。

4.6 离心机:4 000 r/min,配 50 mL 离心管。

4.7 分析天平:感量 0.01 g 和 0.1 mg。

4.8 移液管:1 mL、5 mL、10 mL。

4.9 移液器:1 mL、5 mL。

4.10 具塞三角瓶:250 mL。

4.11 注射器:2.5 mL。

4.12 C_{18} 柱(1.0 mL):使用前依次用 10 mL 甲醇(色谱纯)、10 mL 水通过,活化 30 min,或相当者。

4.13 Ag 型树脂柱(1.0 mL):使用前用 10 mL 水通过,活化 30 min,或相当者。

4.14 H 型树脂柱(1.0 mL):使用前用 10 mL 水通过,活化 30 min,或相当者。

4.15 尼龙滤膜:0.22 μ m。

5 试液的制备

5.1 试样的准备

将试样先剪碎或切成片(如:试样含夹心、馅或奶油,应先去除该部分),于 50 $^{\circ}$ C~60 $^{\circ}$ C 下烘干,取出冷却至室温,用食品粉碎机粉碎,全部过筛(4.4)。置于样品瓶中,密封,并标明标记。

5.2 试样的提取

5.2.1 不含油脂的试样

准确称取 10 g(精确至 0.01 g)试样于 250 mL 具塞三角瓶中,移入 100.0 mL 水,迅速摇匀后,在间歇搅拌下于超声波中提取 20 min,静置,转移 20 mL 上清液于 50 mL 离心管中,于 3 000 r/min 转速下离心 20 min,取上清液备用。

5.2.2 含油脂较多的试样

准确称取 10 g(精确至 0.01 g)试样于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 石油醚(3.6)洗去油脂,倾去石油醚,重复洗涤 3 次,于室温下干燥后全部转移至 250 mL 具塞三角瓶中,按 5.2.1 中“移入 100.0 mL 水,……取上清液备用”操作。

5.3 净化

取上述备用上清液 15 mL 依次通过活化后的 C_{18} 柱、Ag 型树脂柱、H 型树脂柱和 0.22 μ m 尼龙滤膜,弃去初滤液 6 mL,收集后面溶液供离子色谱进样分析。

6 空白试验

除不加样品外按 5.2 和 5.3 试样处理步骤进行处理。

7 测定

7.1 色谱条件

- 色谱条件如下：
- a) 色谱柱：选用高容量 IonPac® AS19 型阴离子分离柱(4 mm×250 mm)和 IonPac® AG19 型保护柱(4 mm×50 mm)，或相当者。
 - b) 柱温箱温度：30 ℃。
 - c) 淋洗液：按表 1 将淋洗液储备液(3.10)与水按比例混合，梯度淋洗。

表 1 淋洗液 OH ⁻ 浓度表		
时间/min	OH ⁻ 浓度/(mmol/L)	梯度曲线
0.00	10	5
8.00	10	5
8.10	60	5
15.00	60	5
15.10	10	5
22.00	10	5

- d) 淋洗液流速：1.0 mL/min。
- e) 进样体积：200 μL。
- f) 溴酸盐衍生试剂流速：0.4 mL/min。
- g) 衍生反应管：375 μL。
- h) 衍生温度：80 ℃。

7.2 离子色谱分析

7.2.1 定性分析

依据保留时间一致性进行定性识别的方法。根据溴酸盐标准物质的保留时间，确定试液中溴酸盐衍生物的色谱峰。溴酸盐标准物质衍生物的离子色谱图参见附录 C，几种典型面制品中添加溴酸盐后的离子色谱图参见附录 D。必要时应选用另一根性能相当的色谱柱进行确证。

7.2.2 定量分析

7.2.2.1 标准曲线的绘制

分别移取溴酸盐标准溶液(3.12)0.0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL，置于 7 个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。标准工作溶液中溴酸盐的浓度分别为 0.0 μg/mL、0.02 μg/mL、0.05 μg/mL、0.10 μg/mL、0.20 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL。按 7.1 所列测定条件，用注射器吸取标准工作溶液从低到高浓度依次进样测量，以溴酸盐的浓度(μg/mL)为横坐标，以溴酸盐衍生物的峰面积(或峰高)为纵坐标，绘制标准曲线。

7.2.2.2 试液测定

用注射器依次吸取空白溶液和样品试液注入离子色谱仪中，获得溴酸盐衍生物的峰面积(或峰高)。

根据线性方程计算空白溶液和样品试液中溴酸盐的含量,单位以 $\mu\text{g/mL}$ 表示。样品试液中待测物的响应值应在标准线性范围之内。当试样中溴酸盐的响应值超出方法的线性范围的上限时,可减少称样量再进行提取与测定,或将试液进行稀释后进行测定。

8 结果计算

试样中溴酸盐含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X —— 试样中溴酸盐的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c —— 试液中溴酸盐的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 —— 空白溶液中溴酸盐的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 试液体积,单位为毫升(mL);

f —— 试液稀释倍数;

m —— 试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留小数点后两位。

若结果以溴酸钾(KBrO_3)计时,乘以系数 1.31。

9 测定低限

本方法溴酸盐的测定低限为 0.1 mg/kg 。

10 回收率

在添加浓度 0.1 mg/kg ~1 mg/kg 浓度范围内,回收率在 70%~110% 之间,相对标准偏差小于 10%。

附录 A
(资料性附录)
溴酸盐衍生试剂的制备

A.1 引言

本附录给出了溴酸盐衍生试剂的制备方法,当无法获得溴酸盐衍生试剂时,可按本附录的方法进行制备。

A.2 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

A.2.1 浓硫酸。

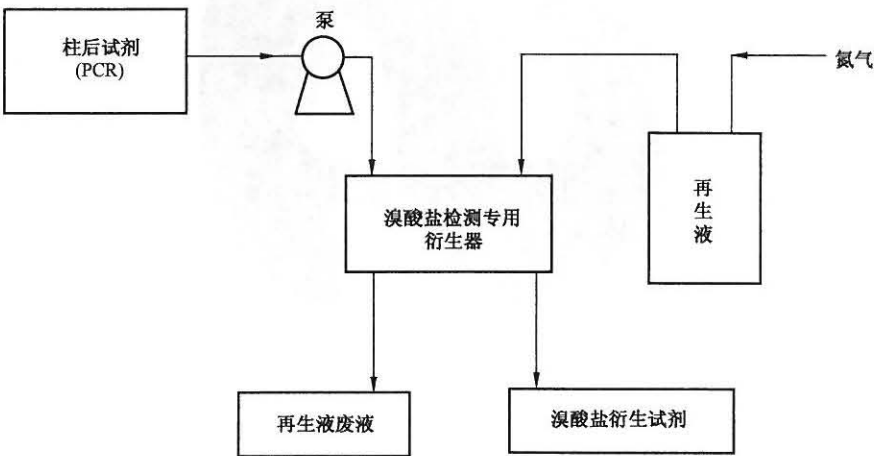
A.2.2 碘化钾溶液:准确称取 43.1 g(精确至 0.01 g)碘化钾(3.3),加入 500 mL 水使溶解,加入 215 μL 钼酸铵溶液(3.7),加水稀释至 1 L,超声 20 min。避光保存,有效期 1 d。

A.2.3 硫酸溶液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=350 \text{ mmol/L}$]:量取 9.32 mL 浓硫酸(A.2.1),加水稀释至 500 mL。

A.2.4 氮气:纯度大于等于 99.9%。

A.3 溴酸盐衍生试剂在线制备示意图

溴酸盐衍生试剂在线制备如图 A.1 所示。



说明:
柱后试剂(PCR)——碘化钾溶液(A.2.2),流速 0.4 mL/min;
再生液——硫酸溶液(A.2.3),流速 2.5 mL/min,盛于密封容器中,采用气动输送;
溴酸盐检测专用衍生器——一种在线氢离子生成器;
泵——流速可调范围为(0~1)mL/min。

图 A.1 溴酸盐衍生试剂在线制备示意图

附录 B

(资料性附录)

柱后衍生装置与离子色谱仪连接示意图

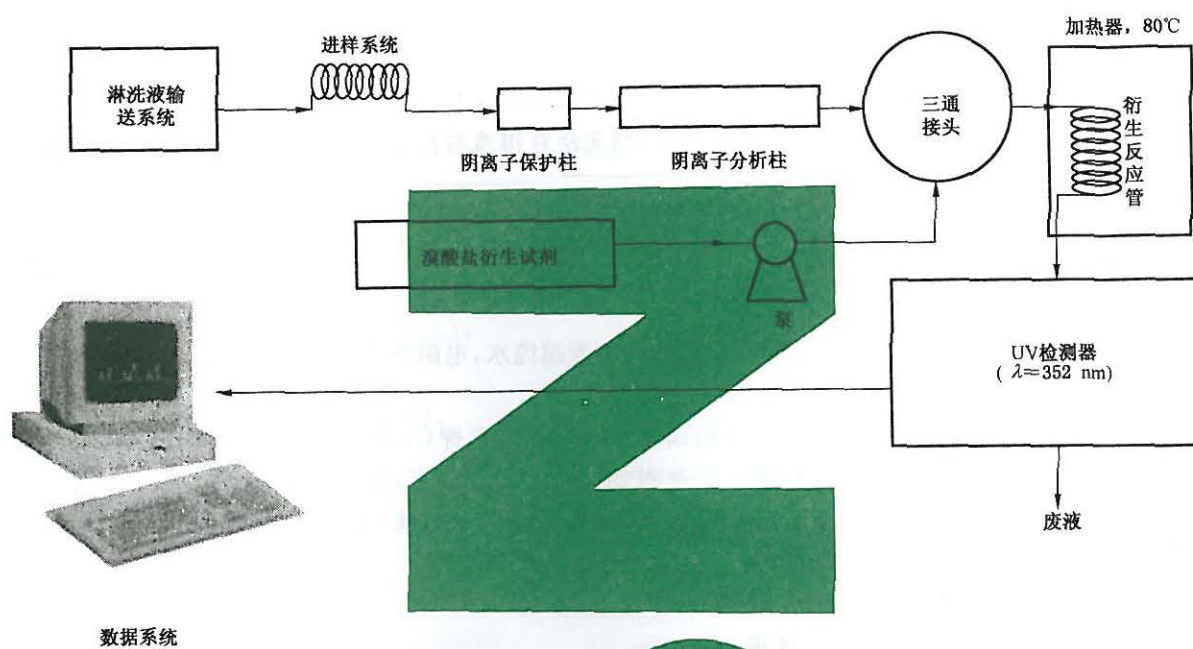
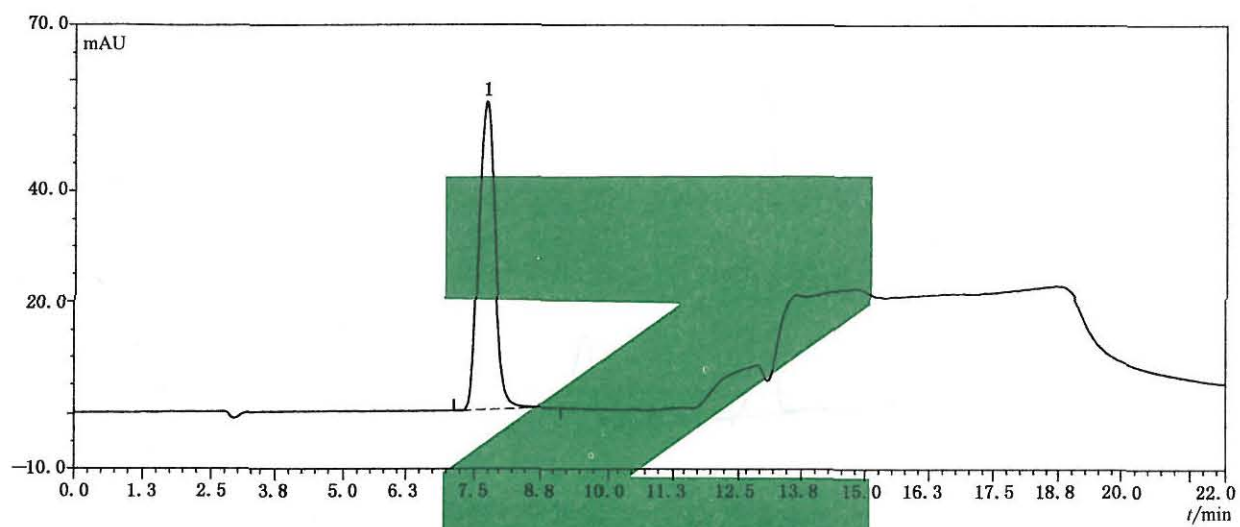


图 B.1 柱后衍生装置与离子色谱仪连接示意图

附录 C
(资料性附录)

溴酸盐标准物质的衍生物离子色谱图



说明:

1— BrO_3^- 衍生物。

图 C.1 经 Dionex IonPac[®] AS19 柱分离后的溴酸盐标准物质衍生物色谱图

附录 D
(资料性附录)

典型面制品中添加溴酸盐后的离子色谱图

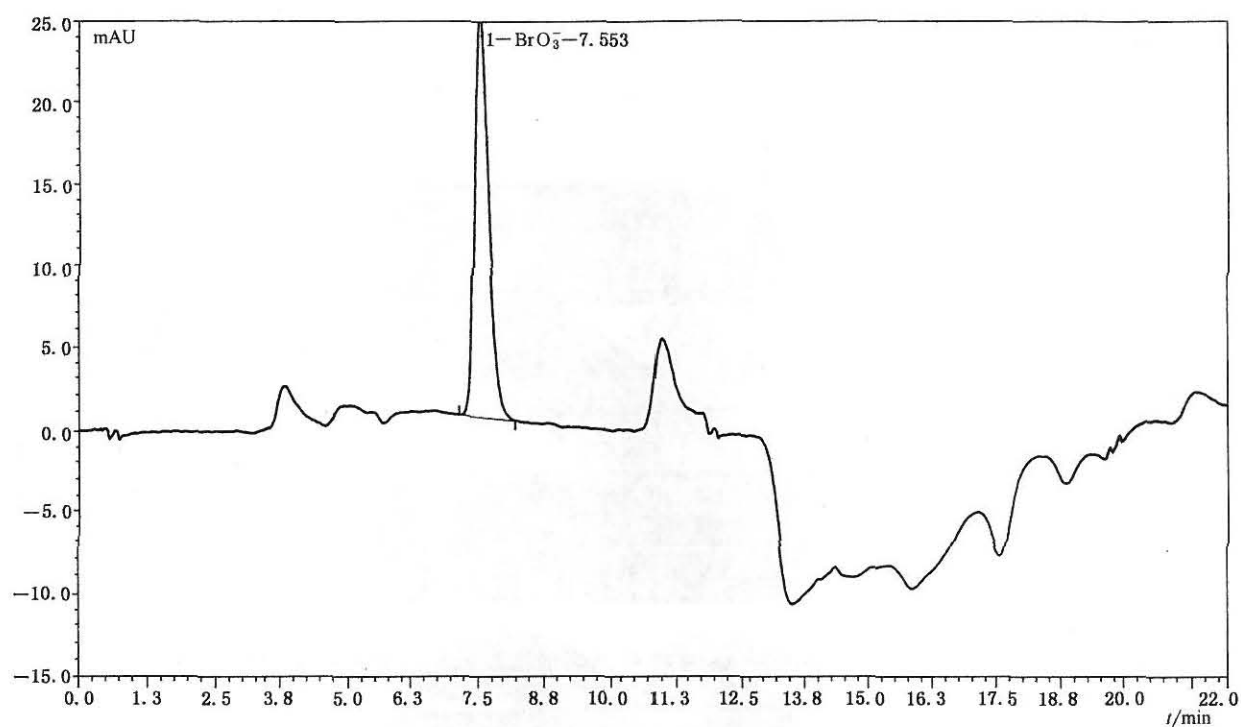


图 D.1 空白馒头加标 1 mg/kg 溴酸盐的离子色谱图

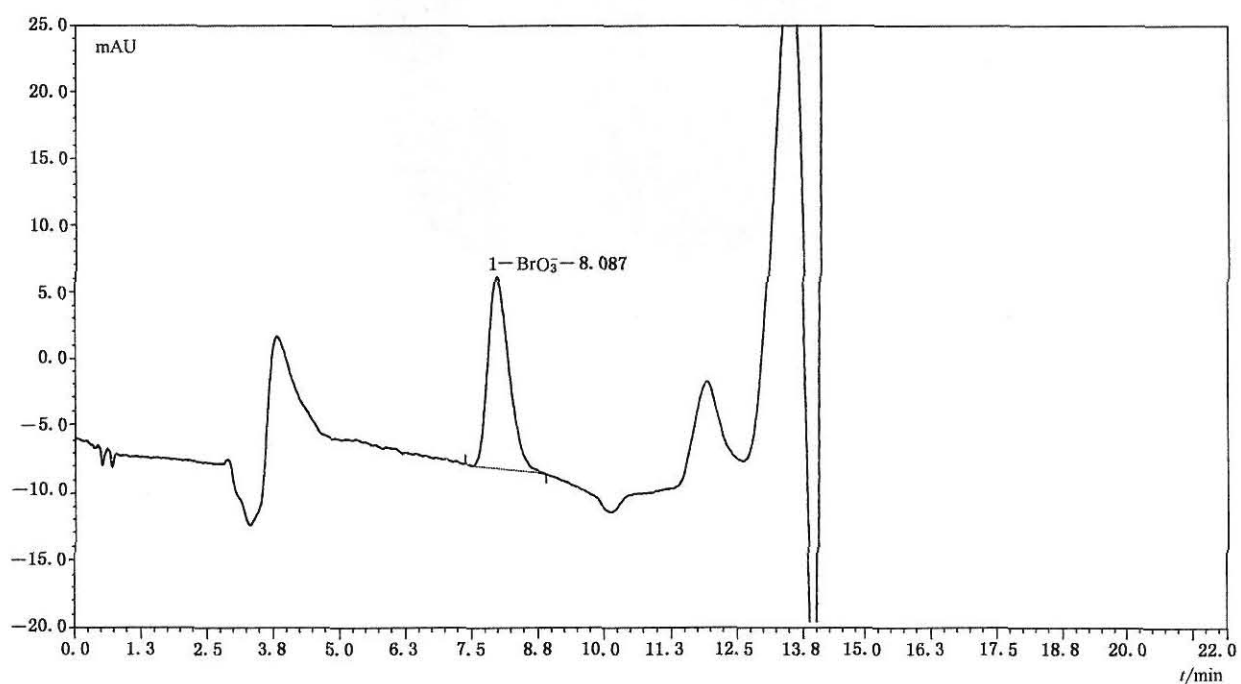


图 D.2 空白面包加标 1 mg/kg 溴酸盐的离子色谱图

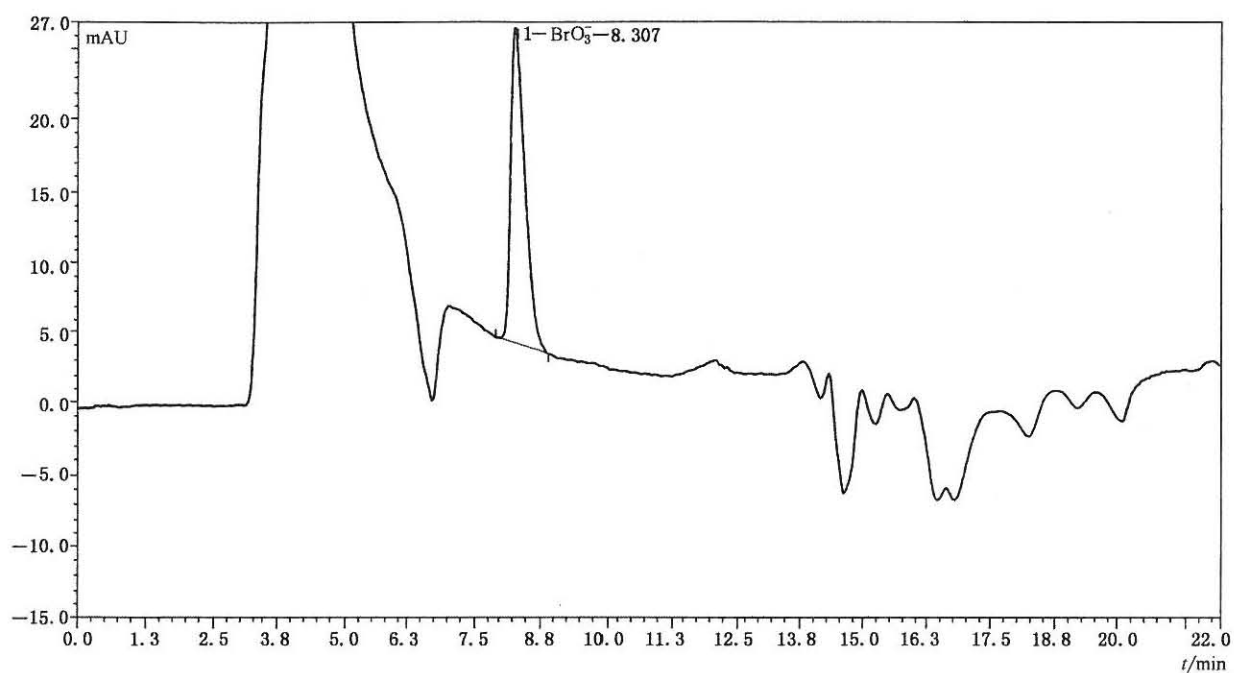


图 D.3 空白苏打饼干加标 1 mg/kg 溴酸盐的离子色谱图

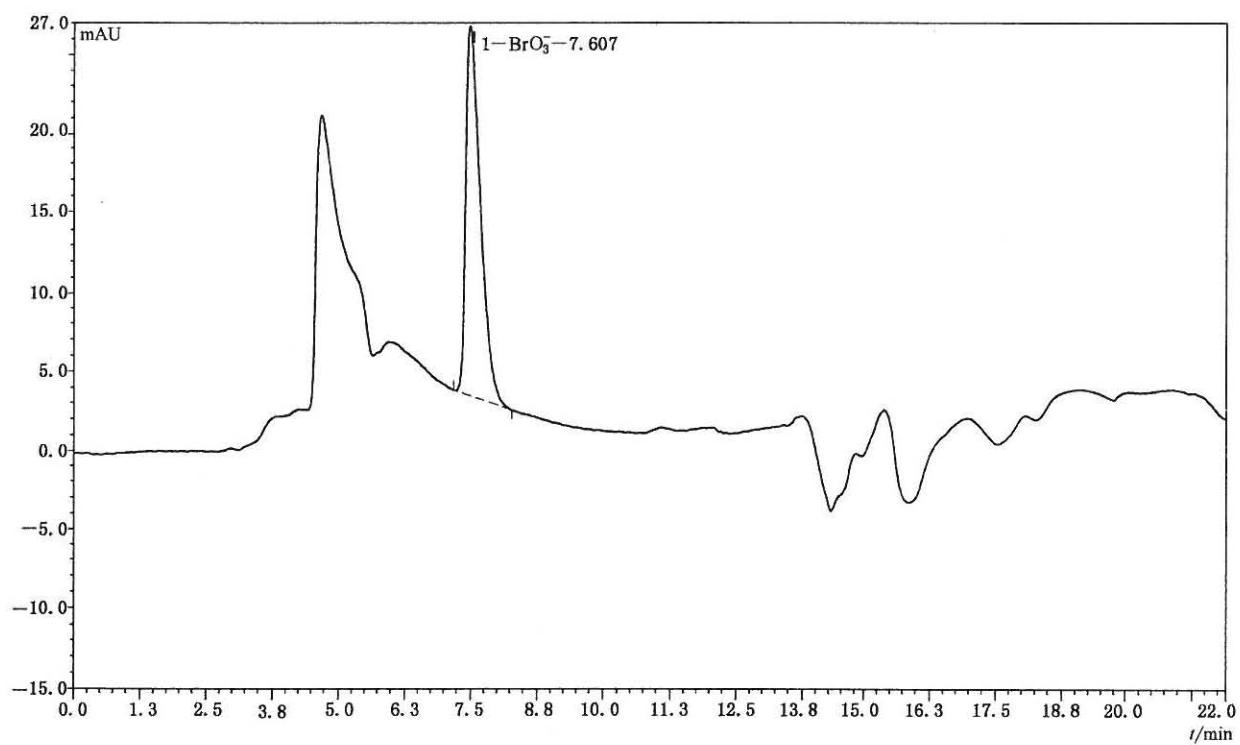


图 D.4 空白煎饼加标 1 mg/kg 溴酸盐的离子色谱图