



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3636—2013

出口食品中硫酸盐的测定 离子色谱法

Determination of sulfate in foods for export—
Ion chromatography method

2013-08-30 发布

2014-03-01 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

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：中华人民共和国山西出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：苑利、赵悠悠、张敏爱、吴海军、杜利君、张丽娜、张建军、宋洁。

出口食品中硫酸盐的测定 离子色谱法

1 范围

本标准规定了食品中硫酸盐含量的离子色谱测定方法。

本标准适用于苹果、梨、混合果汁、浓缩苹果清汁、胡萝卜、甘蓝、羊肉、鸡肾、牛奶、奶粉、葡萄酒和啤酒等食品中硫酸盐的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 原理

试样中所含的硫酸盐用水超声提取,采用阴离子交换色谱柱分离,离子色谱仪-电导检测器测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,在没有注明要求时,本实验所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

- 4.1 氢氧化钾:优级纯。
- 4.2 石油醚:沸程(30℃~60℃)。
- 4.3 冰乙酸。
- 4.4 乙酸溶液(3%):量取 3 mL 冰乙酸于 100 mL 容量瓶中,以二级水定容,混匀。
- 4.5 淋洗液:氢氧根体系淋洗液发生罐,或配制 20 mmol/L 和 70 mmol/L 氢氧化钾(4.2)溶液。
- 4.6 硫酸盐标准贮备溶液(1.00 mg/mL):准确称取 1.478 6 g 经 105℃干燥恒重的无水硫酸钠(基准试剂)或 1.814 1 g 无水硫酸钾(基准试剂)溶于少量二级水中,移入 1 000 mL 容量瓶,定容。也可采用有证标准物质溶液。
- 4.7 硫酸盐标准工作液(100 µg/mL):准确吸取 10.00 mL 硫酸盐标准贮备溶液(4.6)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释后定容,混匀,配成硫酸盐浓度为 100 µg/mL 的标准工作液。

5 仪器和设备

- 5.1 离子色谱仪:配电导检测器。
- 5.2 分析天平,感量分别为 0.1 mg 与 1 mg。
- 5.3 离心机,转速可达 10 000 r/min,适配 50 mL 离心管。
- 5.4 组织捣碎机。

5.5 超声波提取器。

5.6 微孔滤膜:0.22 μm ,水系。

5.7 净化柱:包括 RP 柱、Ag 柱和 Na 柱或等效柱。

RP 柱(1.0 mL),使用前以 3 mL/min 的速度依次用 10 mL 甲醇(色谱纯)、10 mL 水通过,活化 30 min。

Ag 柱(1.0 mL),使用前以 3 mL/min 的速度用 10 mL 水通过,活化 30min。

Na 柱(1.0 mL),使用前以 3 mL/min 的速度用 10 mL 水通过,活化 30 min。

5.8 注射器:1.0 mL,2.5 mL 和 10 mL。

6 试样制备和保存

6.1 苹果、梨、胡萝卜、甘蓝、羊肉和鸡肾

将取得的全部样品,倒入洁净的混样桶中,充分混匀后,取约 500 g 混匀样品用组织捣碎机将样品加工成浆状,混匀,分成 2 份,装入洁净容器内,密封并标识,冷冻保存。

6.2 混合果汁、浓缩苹果清汁、牛奶、奶粉和葡萄酒

从所取全部样品中取出有代表性样品约 500 g,充分混匀,装入洁净容器中,密封并标识,冷藏保存,备用。

6.3 啤酒

从所取全部样品中取出有代表性样品约 500 g,以搅拌器充分搅拌除去二氧化碳充分混匀,装入洁净容器中,密封并标识,冷藏保存,备用。

在制样过程中,应防止样品受到污染。

7 测定步骤

7.1 试样的处理

7.1.1 苹果、梨、混合果汁、浓缩苹果清汁、胡萝卜、甘蓝、葡萄酒和啤酒

称取适量试样 5.00 g~10.00 g(可适当调整试样取样量,下同)于三角瓶中。加入 50 mL 水,超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇一次,取出放置至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,转移约 50 mL 试液至 50 mL 离心管中,以 5 000 r/min 离心 15 min。取上清液备用。

7.1.2 牛奶和奶粉

称取适量试样(牛奶:3 g~6 g,奶粉:1 g~2 g)(精确至 0.01 g)于三角瓶中,加入 50 mL 水,超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇一次,取出放置至室温,加入 3%乙酸溶液 2 mL,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 放置 20 min,恢复至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,转移约 50 mL 试液至 50 mL 离心管中,以 10 000 r/min 离心 15 min。取上清液备用。

7.1.3 羊肉和鸡肾

称取适量试样 5 g(精确至 0.01 g)于三角瓶中,分两次各加入 25 mL 石油醚(30 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$)。振荡 3 min 后,倾出上层石油醚,在 50 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 下挥干残余石油醚,加入 50 mL 水,超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇一次,取出放置至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,转移约 50 mL 试液至

50 mL 离心管中,以 10 000 r/min 离心 15 min。取上清液备用。

7.2 净化

将 7.1 中所述样上清液经 RP 柱净化(氯离子含量大于 100 mg/L 时,需用 Ag 柱和 Na 柱净化),再过 0.22 μm 滤膜,弃去前 3 mL,收集后面溶液供离子色谱进样分析。

若样品中硫酸盐含量过高,可根据需要用一级水稀释后进行仪器分析。

7.3 测定

7.3.1 离子色谱条件

离子色谱条件如下:

- a) 色谱柱:阴离子交换色谱柱(推荐使用 IonPac ASII-HC, 4×250 mm,或效能相当者);
- b) 淋洗液:自动淋洗液发生器,OH⁻型,淋洗液浓度见表 1;
- c) 流速:1.0 mL/min;
- d) 抑制电流:175 mA;
- e) 检测池温度:30 ℃;
- f) 进样量:25 μL 。

表 1 淋洗液 OH⁻ 浓度表

时间/min	流速/(mL/min)	OH ⁻ /(mmol/L)	梯度曲线/(curve)
0.0	1.0	20	5
18.0	1.0	20	5
18.1	1.0	70	5
28.0	1.0	70	5
28.1	1.0	20	5

7.3.2 标准曲线的绘制

分别移取硫酸盐标准工作液(4.6)0.0 mL、0.5 mL、5 mL、10 mL、20 mL 和硫酸盐标准贮备液(4.5)5.0 mL、10.0 mL、20 mL,置于 8 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。标准工作溶液中硫酸盐的浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 、100.0 $\mu\text{g/mL}$ 、200.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

按 7.3.1 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,以硫酸盐的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,以硫酸盐的峰面积(或峰高)为纵坐标,绘制标准曲线。

7.3.3 离子色谱测定

用注射器吸取样品试液注入离子色谱仪中,获得硫酸盐的峰面积(或峰高)。根据线性方程计算,用标准工作曲线对样品进行定量。标准工作液和待测样液中硫酸盐的响应值均应在仪器线性响应范围内。按式(1)规定进行结果计算。在本方法条件下,硫酸盐的参考保留时间约为 7.1 min。标准物质色谱图参见附录 A 中图 A.1。

样品试液中待测物的响应值应在标准线性范围之内。

注:当试样中硫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。

7.3.4 空白试验

除不取试样外,均按上述步骤进行。

8 结果计算

试样中硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的测定结果可用色谱数据处理系统按外标法自动计算,也可按式(1)计算,计算结果需扣除空白值:

$$c = \frac{A \times c_s \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——每克试样中硫酸盐的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——试样溶液中硫酸盐的峰高或峰面积;

c_s ——标准工作溶液中硫酸盐浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试样溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_s ——标准工作溶液中硫酸盐峰高或峰面积;

m ——称样量,单位为克(g)。

计算结果保留至小数点后一位。

9 测定低限和回收率

9.1 测定低限

本方法测定适用线性范围 0.5 mg/L~200 mg/L。本标准苹果、梨、混合果汁、浓缩苹果清汁的测定低限为 10 mg/kg,葡萄酒和啤酒中硫酸盐的测定低限为 20 mg/kg,胡萝卜、甘蓝、羊肉、鸡肾、牛奶及奶粉中硫酸盐的测定低限为 50 mg/kg。

9.2 回收率

该方法回收率范围为 81.0%~107.0%,参见附录 B。

10 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%。

附录 A
(资料性附录)
硫酸盐标准品离子色谱图

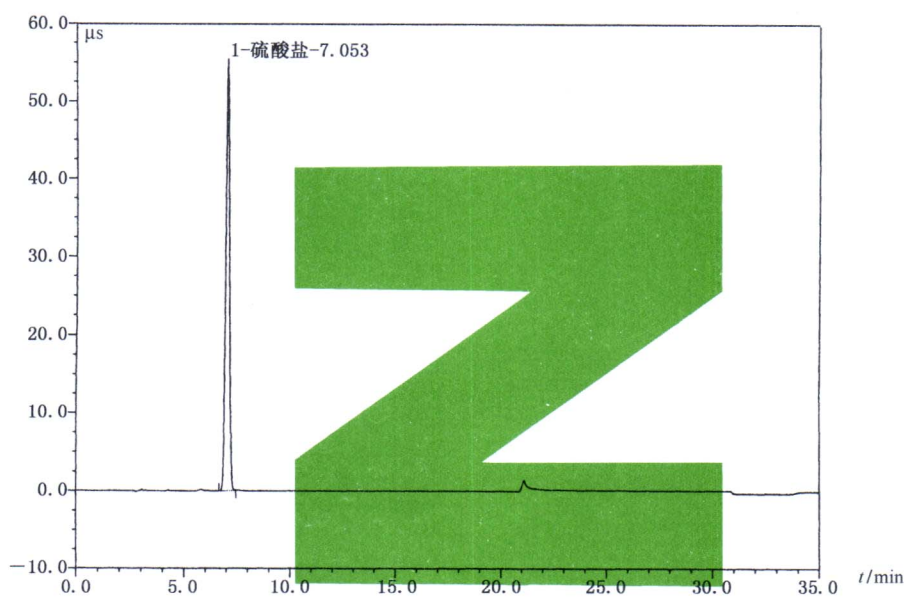


图 A.1 硫酸盐标准品离子色谱图

附 录 B
(资料性附录)
回收率试验

表 B.1 实验室内回收率试验

回收率范围	添加浓度				
	10 mg/kg	20 mg/kg	50 mg/kg	200 mg/kg	500 mg/kg
苹果	81.0%~107.0%	—	—	81.3%~99.9%	89.2%~100.0%
梨	82.0%~106.0%	—	—	82.3%~100.2%	81.6%~99.7%
混合果汁	82.0%~105.0%	—	—	83.4%~98.5%	84.3%~97.7%
浓缩苹果清汁	81.0%~98.0%	—	—	84.6%~105.3%	87.3%~104.6%
葡萄酒	—	81.5%~105.5%	—	83.3%~100.1%	85.3%~98.5%
啤酒	—	82.0%~106.5%	—	83.1%~106.3%	84.0%~104.6%
甘蓝	—	—	81.8%~102.6%	81.3%~99.8%	85.2%~99.3%
羊肉	—	—	82.0%~104.0%	83.2%~99.3%	87.6%~99.3%
胡萝卜	—	—	81.8%~95.6%	83.0%~98.9%	88.5%~100.0%
鸡肾	—	—	81.0%~99.2%	81.5%~97.3%	85.2%~99.9%
牛奶	—	—	82.2%~100.6%	81.5%~99.2%	87.7%~98.6%
奶粉	—	—	83.2%~106.2%	81.8%~99.4%	83.4%~100.8%