

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2210—2008

保健食品中六价铬的测定 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法

Determination of hexavalent chromium in health foods—
IC-ICP-MS method

2008-11-18 发布

2009-06-01 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

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

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：中华人民共和国上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：杨振宇、郭德华、杨克成、葛黎萍。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

保健食品中六价铬的测定

离子色谱-电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了保健食品中六价铬的离子色谱-电感耦合等离子体质谱测定方法。

本标准适用于降糖奶粉、营养冲剂、保健饮品中六价铬的测定。

2 方法提要

试样中的六价铬采用氢氧化钠和碳酸钠碱性溶液提取,提取液用离子色谱-等离子体电感耦合质谱进行测定,外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯,水为电阻率大于等于 18.2 M Ω /cm 的超纯水。

3.1 硝酸:优级纯。

3.2 氨水。

3.3 六水合氯化镁。

3.4 氢氧化钠。

3.5 无水碳酸钠。

3.6 磷酸氢二钾。

3.7 磷酸二氢钾

3.8 碱性提取液:0.5 mol/L 氢氧化钠(NaOH)和 0.28 mol/L 碳酸钠(Na₂CO₃)混合溶液。取 20.0 g 氢氧化钠(3.4)和 30.0 g 无水碳酸钠(3.5)溶解在水中,用水定容至 1 000 mL,混匀待用。

3.9 缓冲溶液:将 8.71 g 磷酸氢二钾(3.6)和 6.80 g 磷酸二氢钾(3.7)溶解在水中,定容至 100 mL,混匀。

3.10 六价铬标准溶液:GBW(E)080257,标准值为 0.1 g/L,或相当者。

3.11 六价铬标准中间溶液:由六价铬标准溶液(3.10)用水逐级稀释成至 50 μ g/L,该溶液临用现配。

3.12 流动相(56 mmol/L 硝酸-67 mmol/L 氨水,pH=9.3):准确移取 2 mL 硝酸(3.1)和 2.5 mL 氨水(3.2)溶于大烧杯中,加水至约 500 mL,混匀。用氨水(3.2)或硝酸(3.1)溶液将 pH 调至 9.3。移入 500 mL 容量瓶,然后用水定容。使用前,超声处理 10 min。

3.13 微孔滤膜:0.45 μ m,水相系。

4 仪器和设备

4.1 离子色谱-等离子体电感耦合质谱仪:配有柱温箱。

4.2 分析天平:感量 0.001 g。

4.3 超声波发生器。

4.4 粉碎机。

4.5 涡旋混合器。

4.6 振荡器。

4.7 冷冻离心机:转速大于等于 10 000 r/min,最低温度小于等于 4 $^{\circ}$ C。

5 试样制备

从所取全部样品中取出有代表性样品约 500 g 或 500 mL。固体样品充分打碎,混匀,均分成两份,分别装入洁净容器内。液体样品直接混匀,均分成两份,分别装入洁净容器内。密封作为试样,标明标记。

6 分析步骤

6.1 提取

含水量少的固体样品称取 0.5 g(精确至 0.001 g)样品至 50 mL 离心管;含水量高的固体样品或液体样品称取 1.0 g(精确至 0.001 g)或移取 1.0 mL(精确至 0.001 mL)样品于 50 mL 离心管中,加入 0.5 mL 磷酸缓冲溶液(3.9)、0.4 g 六水合氯化镁(3.3),加入提取液(3.8)2.5 mL,加水至 25 mL,在涡旋混合器(4.5)上混匀。在振荡器(4.6)上振荡 60 min。然后在转速 6 500 r/min 4 ℃下离心 6 min。如离心后仍混浊,可吸取 5 mL 溶液至 10 mL 离心管中,在转速 10 000 r/min 4 ℃下离心 5 min。吸取清液过微孔滤膜(3.13),待上机测定。

6.2 标准曲线溶液的配制

分别吸取 0、0.2、0.5、1、2.5 mL 标准中间溶液(3.11)于 50 mL 离心管中。分别加入 0.5 mL 磷酸缓冲溶液(3.9)、0.4 g 六水合氯化镁(3.3),加入 2.5 mL 提取液(3.8),用水定容至 25 mL,混匀。在 6 500 r/min 转速下离心 6 min,吸取清液过微孔滤膜(3.13),即得到标准曲线溶液系列。该标准系列的六价铬浓度值分别为 0、0.4、1.0、2.0、4.0、10 μg/L。该标准系列临用现配。

6.3 测定

6.3.1 离子色谱条件

- 色谱柱:Hamilton PRP-X100,46 mm(内径)×150 mm,5 μm,或相当的阴离子柱;
- 柱温:35 ℃;
- 流速:1.0 mL/min;
- 进样量:100 μL。

6.3.2 质谱条件

- 测量质量数:52,53;
- 扫描方式:跳峰;
- RF 功率、雾化气流量、辅助气流量、等离子体气、脉冲电压应优化至最佳灵敏度,参见附录 A;
- 单次测量时间为 2 000 ms,重复测量次数为 450 次,总测量时间约为 15 min。可根据色谱和样品情况自定,但要保证杂峰全部出完。

6.3.3 定量测定

开机后按上述条件进行设置,按标准曲线、空白、样品次序依次测量。用质量数 52 的结果进行峰面积外标法定量。在上述离子色谱条件下,六价铬的保留时间约为 5.0 min。标准溶液和阴性样品标准添加的图谱参见附录 B。

6.3.4 定性测定

依据峰的保留时间与标准比较定性,并且利用质量数 53 结果协助定性。铬的自然丰度比为 $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}=8.8$,样品中 ^{52}Cr 与 ^{53}Cr 峰面积的比值在 7.2~9.7 之间,则可判断样品中含有六价铬。

6.4 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

7 结果计算

试样中六价铬的含量按式(1)进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——试样中六价铬的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

c_1 ——标准曲线上查得试样最终溶液中的六价铬含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

c_0 ——标准曲线上查得空白试样最终溶液中六价铬的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试样处理后最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL)。

8 测定低限、回收率和精密度

8.1 测定低限(LOQ)

本方法的测定低限为 0.01 mg/kg。

8.2 回收率和精密度

本方法在添加浓度上的回收率和精密度结果见表 1。

表 1 样品中六价铬回收率和精密度结果

样品名称	添加浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	精密度结果/%
保健奶粉	0.01	87~105	6.2
	0.05	84~94	5.8
	0.25	91~100	2.8
营养冲剂	0.01	87~102	6.1
	0.05	83~101	6.6
	0.25	101~108	2.1
保健饮品	0.01	88~102	5.2
	0.05	85~96	5.3
	0.25	91~99	2.6

附录 A
(资料性附录)
质谱工作参数¹⁾

- A.1 RF 功率:1 200 W。
- A.2 辅助气流量:1.00 L/min。
- A.3 雾化气流量:0.85 L/min。
- A.4 等离子体气:20 L/min。
- A.5 脉冲电压:1 400 V。
- A.6 测量方式:脉冲。

1) 非商业性声明:本附录所列参数是在 Elan6000 等离子电感耦合质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。

附录 B
(资料性附录)
标准品和样品的离子色谱-质谱图

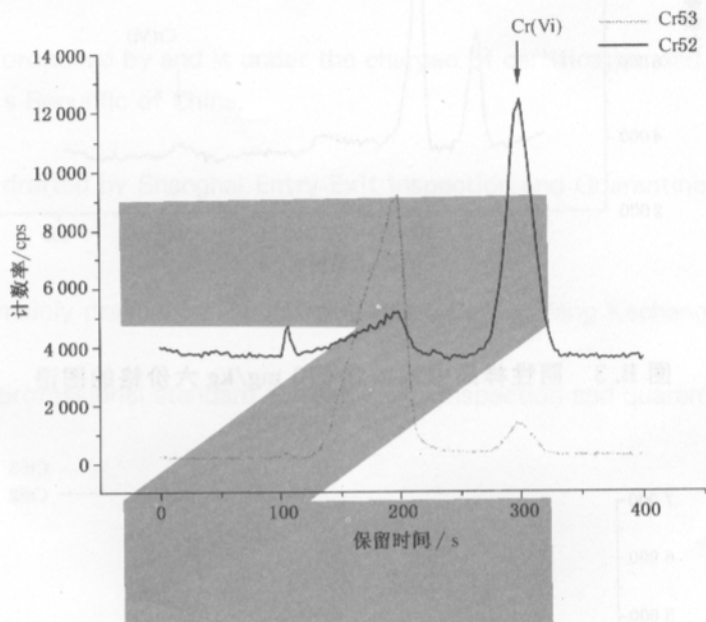


图 B.1 六价铬标准溶液(10 µg/L)的图谱

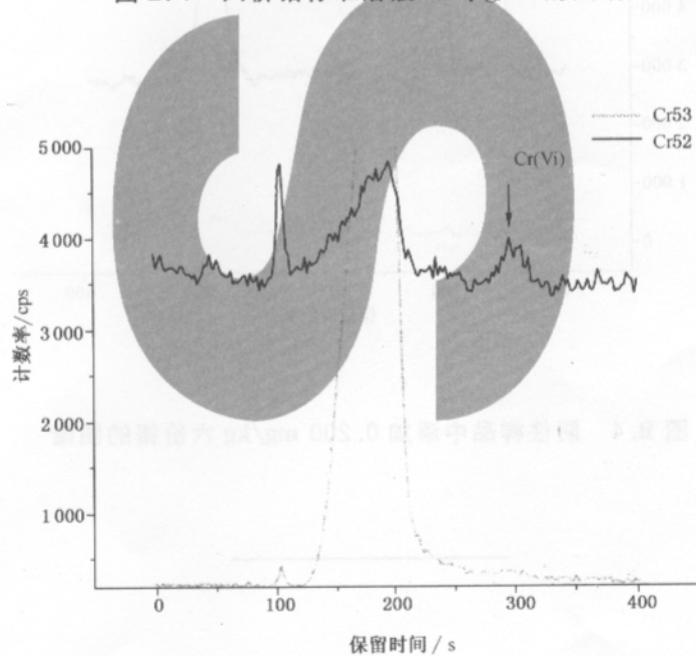


图 B.2 六价铬标准溶液(0.4 µg/L)的图谱

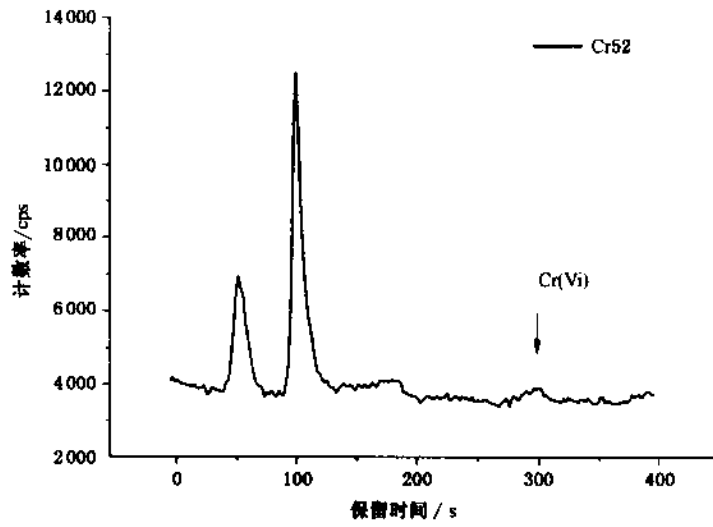


图 B.3 阴性样品中添加 0.010 mg/kg 六价铬的图谱

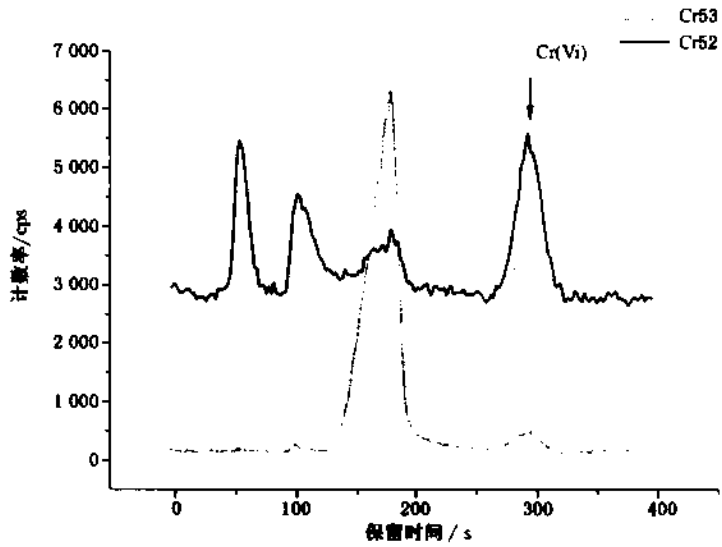


图 B.4 阴性样品中添加 0.200 mg/kg 六价铬的图谱