



中华人民共和国国家标准

GB/T 20188—2006

小麦粉中溴酸盐的测定 离子色谱法

Determination of bromate in wheat flour—
Ion chromatography method

2006-05-10 发布

2006-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由国家质量监督检验检疫总局提出。

本标准由全国粮油标准化技术委员会归口。

本标准由中华人民共和国湖北出入境检验检疫局和大连市产品质量监督检验所共同负责起草。

本标准参加起草单位：中国科学院生态环境研究中心化学与生态毒理学国家重点实验室、上海天美科学仪器有限公司、浙江方圆检测集团。

本标准主要起草人：潘炜、郑顺利、崔海容、牟世芬、徐国平、陈自立、于利军、胡德聪、王棚林、李伟明、陈建华、郭坚。

小麦粉中溴酸盐的测定 离子色谱法

1 范围

本标准规定了采用离子色谱测定小麦粉和小麦粉品质改良剂中溴酸盐的原理、试剂和材料、仪器、样品制备、离子色谱测定、计算及精密度。

本标准适用于小麦粉和小麦粉品质改良剂中溴酸盐的测定。

本标准检出限为 0.5 mg/kg(以 BrO_3^- 计)。

2 原理

用纯水提取样品中溴酸根离子(BrO_3^-)，经 Ag/H 柱除去样品提取液中干扰氯离子(Cl^-)、超滤法除去样品提取液中水溶性大分子，采用离子交换色谱-电导检测器测定，外标法定量。

3 试剂和材料

3.1 硫酸溶液 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=50\text{ g/L}$ 。

3.2 硝酸银溶液 $c(\text{AgNO}_3)=50\text{ g/L}$ 。

3.3 氯化钠溶液 $c(\text{NaCl})=0.5\%$ (质量分数)。

3.4 强酸型阳离子交换树脂(H型):732#强酸型阳离子交换树脂(总交换容量 $\geq 4.5\text{ mmol/g}$)用水浸泡,用5倍体积去离子水洗涂3次、用1倍体积甲醇洗涤、再用5倍~10倍体积高纯水分数次洗涤,至清洗水无色澄清后,尽量倾出清洗水,加入2倍体积的硫酸溶液(3.1),用玻璃棒搅拌1h,使树脂转为H型,先用去离子水洗至接近中性,然后用高纯水洗,至清洗水的pH值约为6,将树脂转入广口瓶中覆盖高纯水备用。

注:可采用商品化的H型阳离子交换树脂柱 OnGuard II H 柱(1.0cc),或同等性能的其他柱子。

3.5 强酸型阳离子交换树脂(Ag型):取一定量处理好的H型阳离子交换树脂(3.4),加入2倍体积的硝酸银溶液(3.2),用玻璃棒搅拌1h,使树脂转成Ag型,先用5倍体积去离子水分数次洗涤,然后用5倍~10倍体积的高纯水分数次洗涤树脂,用0.5%氯化钠溶液检验清洗水,直至不出现白色浑浊为止,将树脂转入广口瓶中覆盖高纯水备用。

注:可采用商品化的Ag型阳离子交换树脂柱 OnGuard II Ag 柱(1.0cc),或同等性能的其他柱子。

3.6 层析柱:0.8 cm(内径) \times 10 cm(高)层析管。

3.7 BrO_3^- 标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):准确称取 KBrO_3 基准试剂(相对分子质量 167.00,含量 $\geq 99.9\%$) 0.131 0 g,用高纯水溶解并定容至 100 mL,配成含 BrO_3^- 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液,置于棕色瓶中4℃下保存,可稳定2个月。

3.8 BrO_3^- 标准稀释液(100 $\mu\text{g/mL}$):吸取 BrO_3^- 标准储备液 10.0 mL,用高纯水定容至 100 mL, BrO_3^- 浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

3.9 BrO_3^- 标准工作曲线溶液:分别取 BrO_3^- 标准稀释液(3.8)0 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL,用高纯水定容至 50 mL,该标准工作曲线浓度为:0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、3.0 $\mu\text{g/mL}$ 、4.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、6.0 $\mu\text{g/mL}$ 。若采用 200 μL 大体积进样时,标准工作曲线溶液需进行适当稀释。

3.10 相关阴离子标准储备溶液:配制与小麦粉基底相关的阴离子储备液(见表1)。

注:可选项,该储备溶液供配制阴离子标准混合工作溶液时使用。

表1 相关离子标准储备液的配制

序号	1	2	3	4	5	6
名称	NaF	KNO ₃	KBr	NaCl	NaNO ₂	Na ₂ SO ₄
称量/g	0.221	0.163	0.149	0.165	0.150	0.148
定容体积/mL	100					
阴离子浓度/(μg/mL)	1 000					
序号	7	8	9	10	11	
名称	甲酸钠 HCOONa · 2H ₂ O	乙酸钠 CH ₃ COONa	磷酸氢二钠 Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	草酸 C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O	柠檬酸 C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	
称量/g	0.231	0.139	0.373	0.143	0.111	
定容体积/mL	100					
阴离子浓度/(μg/mL)	1 000					

3.11 相关阴离子标准混合工作溶液:配制与小麦粉基底相关的阴离子标准混合工作溶液(见表2)。

注:可选项,该标准溶液供调整柱分离条件和观察柱清洗条件时使用。

表2 相关离子标准混合工作液的浓度

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
离子种类	F ⁻	BrO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	乙酸根	甲酸根	草酸根	柠檬酸根
吸取储备液/ mL	0.6	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	3.0
定容/mL	100											
阴离子浓度/ (μg/mL)	6	20	25	20	20	20	20	20	20	10	20	30

3.12 石油醚:分析纯,沸程(30~60)°C。

3.13 除另有说明外,所用试剂为分析纯,所用高纯水质量为18.2 MΩ·cm。

4 仪器

4.1 离子色谱仪:配电导检测器。

4.2 超声波清洗器。

4.3 振荡器。

4.4 离心机:4 000 r/min(50 mL离心管);10 000 r/min(1.5 mL离心管)。

4.5 0.2 μm 水性样品过滤器。

4.6 超滤器：截留相对分子质量 10 000(MWCO 10 000)，样品杯容量 0.5 mL，进样量为 200 μL 时使用容量为 4 mL 样品杯。

注：可采用 millipore microcon YM-10 型、Amicon Ultra-4 型及同等性能的超滤器。

4.7 分析天平：感量 0.1 mg。

4.8 移液器：0.1 mL~1 mL。

5 样品制备

5.1 提取

5.1.1 小麦粉

准确称取 10 g(精确至 0.1 g)小麦粉于 250 mL 具塞三角瓶中，加入 100.0 mL 高纯水，迅速摇匀后置振荡器上振荡 20 min(或在间歇搅拌下于超声波中提取 20 min)，静置，转移 20 mL 上层液于 50 mL 离心管中，3 000 r/min 离心 20 min，上清液备用。

5.1.2 含油脂较多的试样

准确称取 10 g(精确至 0.1 g)于 100 mL 烧杯中，加入 30 mL×3 次石油醚(3.12)洗去油脂，倾去石油醚，样品经室温干燥后按 5.1.1 中“加入 100.0 mL 高纯水，……上清液备用”操作。

5.1.3 包子粉、面包粉等小麦粉品质改良剂

根据 BrO_3^- 含量的不同准确称取(0.2~1)g(精确至 0.001 g)，用高纯水溶解并定容至 50.0 mL，经 0.2 μm 的水性样品滤膜过滤后直接进行色谱测定。

5.2 净化

5.2.1 Ag/H 柱去除样品提取液中的 Cl^- ：将 H 型树脂(3.4)慢慢倒入关闭了出水口的层析柱(3.6)中，用玻璃棒搅动树脂赶出气泡，并使树脂均匀地自然沉降，装入 2 mL 树脂后(约 3 cm 高)，再慢慢装入 2 mL Ag 型树脂(3.5)，不要冲击已沉降的 H 型树脂，尽量保持两层树脂界面清晰，待 Ag 型树脂完全沉降后，打开通出水口，控制流速为 2 mL/min，加 10 mL 高纯水冲洗，待柱中的水自然流尽后，立即将 5.1.1 中准备好的样品溶液沿柱内壁加入，不要冲击树脂表面，弃去前 5 mL 流出液，收集其后 2 mL 流出液进行下一步净化。若使用商品化的(OnGuard II Ag/H)脱 Cl^- 柱时，按产品说明书操作。对含 Cl^- 量在 1 g/kg 以下的小麦粉，也可省略此条操作。

5.2.2 超滤法去除样品提取液中的水溶性大分子：将 5.2.1 中收集液经 0.2 μm 的水性样品滤膜过滤后注入 4.6 中超滤器样品杯中，于 10 000 r/min 下离心 30 min 进行超滤，超滤液直接进行色谱分析。按 5.1~5.2 规定的条件进行空白小麦粉实验。

6 离子色谱测定

6.1 梯度色谱条件

6.1.1 色谱柱：DIONEX IonPac[®] AS19 4mm×250 mm(带 IonPac[®] AG19 4 mm×50 mm 保护柱)。

6.1.2 流动相：DIONEX EG50 自动淋洗液发生器， OH^- 型。

6.1.3 抑制器：DIONEX ASRS 4 mm 阴离子抑制器；外加水抑制模式，抑制电流 100 mA。

6.1.4 检测器：电导检测器，检测池温度：30℃。

6.1.5 进样量：根据样液中 BrO_3^- 含量选择进样 20 μL ~200 μL 。

6.1.6 淋洗液 OH^- 浓度:见表 3。表 3 淋洗液 OH^- 浓度表

时间/min	流速/(mL/min)	OH^- 浓度/(mmol/L)	梯度曲线/(curve)
0	1	5	5
15	1	5	5
25	1	30	5
30	1	40	5
42	1	40	5
46	1	5	5
48	1	5	5

注 1: 可采用其他型号同等性能的 OH^- 型阴离子交换分析柱, OH^- 淋洗液也可手工配制(使用高纯的质量浓度为 50% 的浓氢氧化钠溶液, 配制成含 OH^- 为 100 mmol/L 的淋洗液), 按表 3 梯度略作调整, 使 3.11 阴离子标准混合工作溶液分离中 BrO_3^- 和 Cl^- 的分离度在 3 以上。

注 2: 方法中所列仪器及配置仅供参考, 同等性能仪器及配置均可使用。

6.2 等度色谱条件

6.2.1 色谱柱: shodex IC SI-52 4E 4 mm×250 mm(带 shodex IC SI-90G 4 mm×50 mm 保护柱)。

6.2.2 流动相: 3.6 mmol/L Na_2CO_3 , 流速: 0.7 mL/min。

6.2.3 抑制器: 自动再生抑制器(具有去除 CO_2 功能)。

6.2.4 检测器: 电导检测器, 检测池温度: 室温。

6.2.5 进样量: 根据样品液中 BrO_3^- 含量选择进样 20 μL ~200 μL 。

注 1: 可采用其他型号同等性能的 CO_3^{2-} 型阴离子交换分析柱, 使 3.11 阴离子标准混合工作溶液分离中 BrO_3^- 和 Cl^- 的分离度在 1.5 以上。

注 2: 方法中所列仪器及配置仅供参考, 同等性能仪器及配置均可使用。

6.3 测定

使用 3.11 中与小麦粉本底相关的阴离子标准混合工作溶液调整柱分离条件并观察柱清洗情况, 保证 BrO_3^- 和 Cl^- 的分离度达到要求, 注入空白小麦粉提取液, 确认在 BrO_3^- 出峰处没有小麦粉本底干扰峰时, 才可进行校准曲线和样品的测定, 使用外标法定量。标准混合工作溶液和小麦粉样品的分离色谱图参见附录 A。

7 计算

7.1 按公式(1)计算样品中 BrO_3^- 的含量(c):

$$c = Y \times V / m \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——试样中 BrO_3^- 的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

Y ——由标准曲线得到样品溶液中 BrO_3^- 的含量, 单位为毫克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——样品溶液定容体积, 单位为毫升(mL);

m ——样品质量,单位为克(g)。

计算结果保留 2 位有效数字。

若结果以 KBrO_3 计时,乘以系数 1.31。

7.2 计算结果小于本标准检出限 0.5 mg/kg(以 BrO_3^- 计)时,视为未检出。

8 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)

小麦粉中溴酸盐测定的相关色谱图

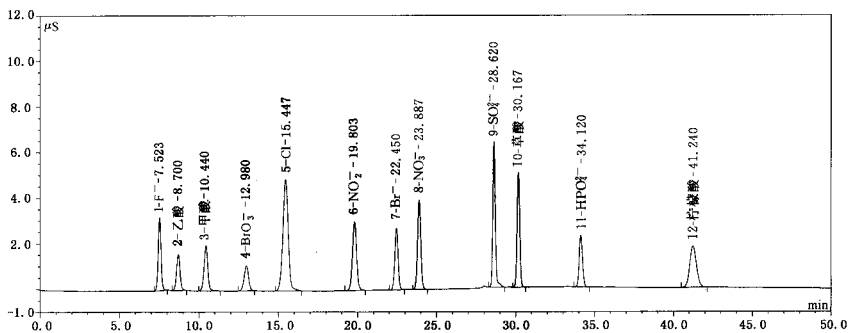


图 A.1 12种阴离子和有机酸在 DIONEX IonPac[®] AS19 柱上的梯度分离

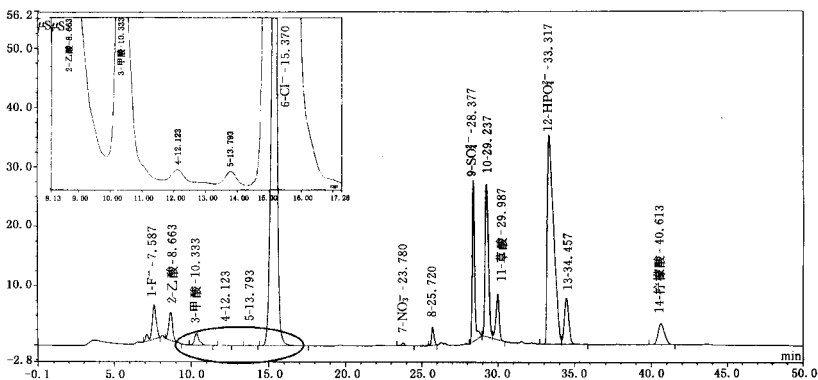


图 A.2 空白小麦粉在 DIONEX IonPac[®] AS19 柱上的梯度分离

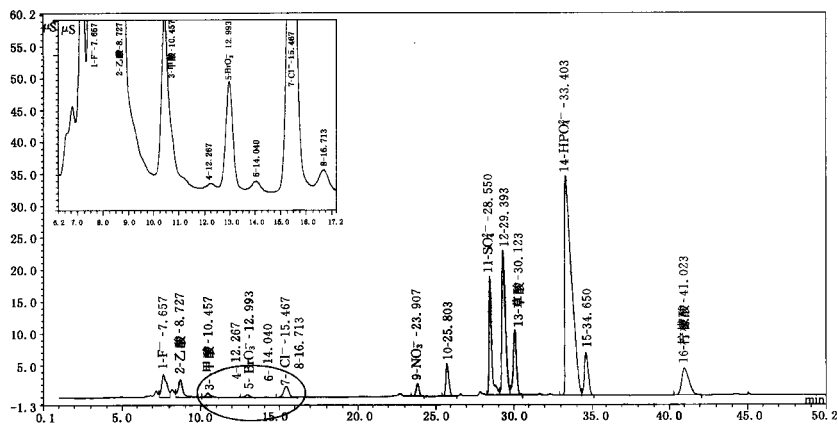


图 A.3 含 BrO_3^- 20 mg/kg 的面包粉在 DIONEX IonPac® AS19 柱上的梯度分离

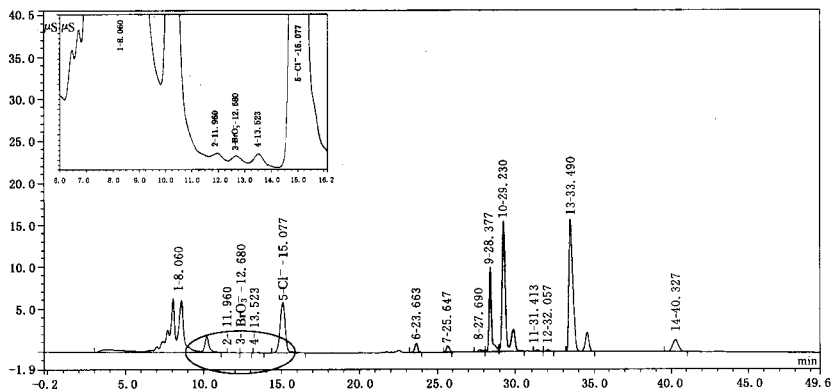


图 A.4 小麦粉加入 BrO_3^- 1 mg/kg 时在 DIONEX IonPac® AS19 柱上的梯度分离

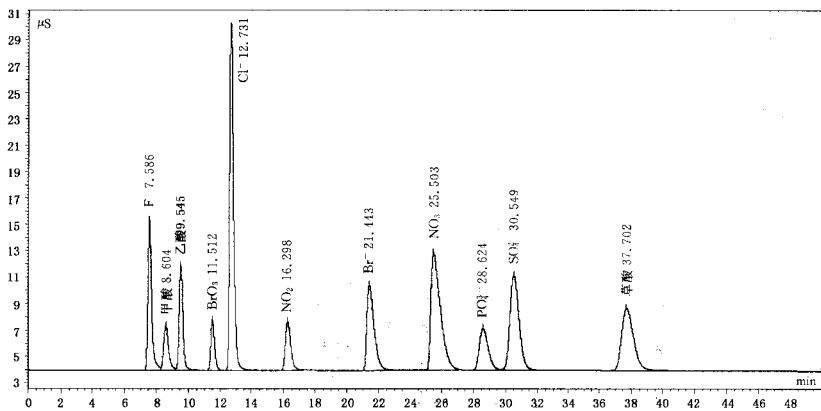


图 A.5 11种阴离子和有机酸在 shodex IC SI-52 4E 柱上的等度分离

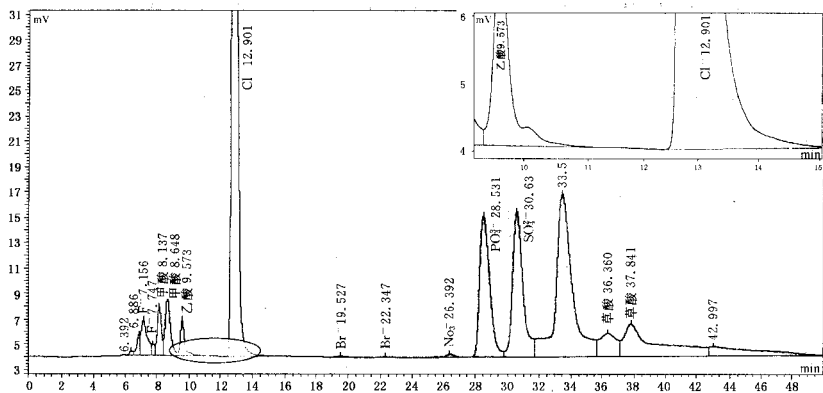


图 A.6 空白小麦粉在 shodex IC SI-52 4E 柱上的等度分离

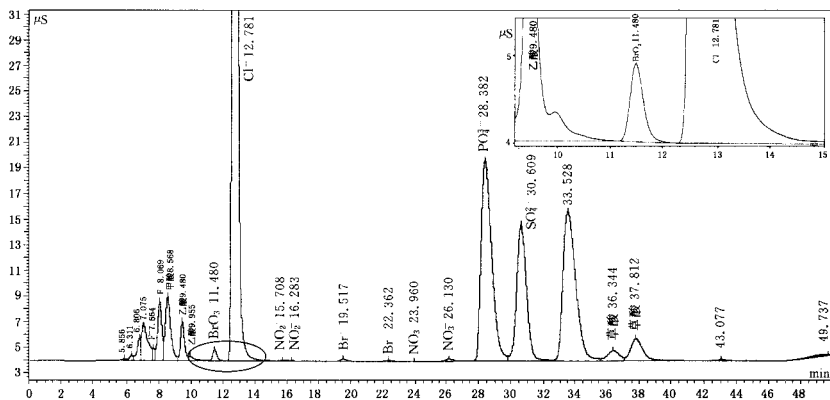


图 A.7 含 BrO_3^- 20 mg/kg 的面包粉在 shodex IC SI-52 4E 柱上的等度分离

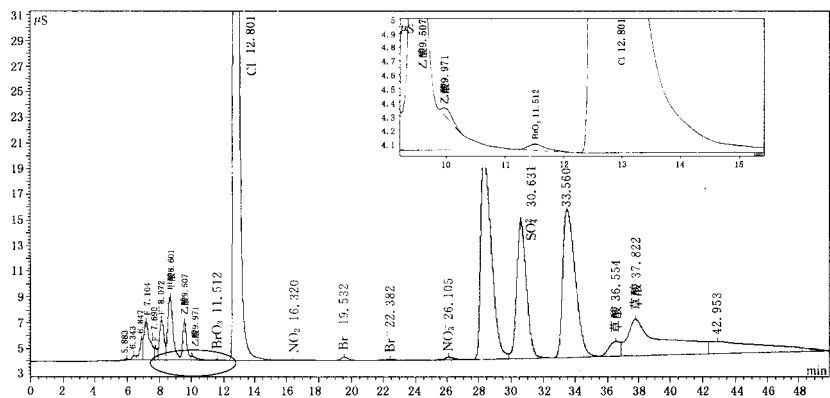


图 A.8 小麦粉加入 BrO_3^- 1 mg/kg 时在 shodex IC SI-52 4E 柱上的等度分离