



中华人民共和国食品安全国家标准

GB ××××—××××
代替GB/T 5413.24—1997

婴幼儿食品和乳品中氯的测定

Determination of chlorine in foods for infants and young children,
raw milk and dairy products

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

本标准代替GB/T 5413.24—1997《婴幼儿配方食品和乳粉 氯的测定》。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 5413—1985、GB/T 5413.24—1997

婴幼儿食品和乳品中氯的测定

1 范围

本标准规定了婴幼儿食品和乳品中氯的测定方法。
本标准适用于婴幼儿食品和乳品中氯的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准；然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12457 食品中氯化钠的测定方法

方法一 电位滴定法

3 原理

试样经酸化处理后，加入丙酮，以玻璃电极为参比电极，银电极为指示电极，用硝酸银标准滴定溶液滴定试液中的氯离子，根据电位的“突跃”，确定滴定终点。按硝酸银标准滴定溶液的消耗量，计算婴幼儿食品和乳品中氯的含量。

4 试剂和材料

除非另有规定，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 蛋白质沉淀剂

4.1.1 沉淀剂 I：称取 106g 亚铁氰化钾，溶于水中，转移到 1 000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.1.2 沉淀剂 II：称取 220g 乙酸锌，溶于水中，并加入 30mL 冰乙酸，转移到 1 000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.2 硝酸溶液(1: 3)：1 体积浓硝酸与 3 体积水混匀。

4.3 丙酮。

4.4 0.01mol/L 氯化钠基准溶液：称取 0.058 44g 基准试剂氯化钠(或经 500~600℃灼烧至恒重的分析纯氯化钠)，精确至 0.000 2g，于 100mL 烧杯中，用少量水溶解，转移到 1 000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.5 0.02mol/L 硝酸银标准滴定溶液：

4.5.1 配制：称取 3.40g 硝酸银，精确至 0.01g，于 100mL 烧杯中，用少量水溶解后转移到 1 000mL 容量瓶中，用水定容，摇匀，避光贮存，或转移到棕色容量瓶中。

4.5.2 标定(二级微商法)：吸取 10.00mL 0.01mol/L 氯化钠基准溶液(4.4)于 50mL 烧杯中，加入 0.2mL 硝酸溶液(4.2)及 25mL 丙酮(4.3)。将玻璃电极和银电极浸入溶液中，启动电磁搅拌器。

从滴定管滴入 V 毫升硝酸银标准滴定溶液(所需量的 90%)，测量溶液电位值(E)。继续滴入硝酸银标准滴定溶液，每滴加 1mL 立即测量溶液电位值(E)。接近终点和终点过后，每滴加 0.1mL 测量溶液电位值(E)。继续滴入硝酸银标准滴定溶液，直至溶液电位数值不再明显改变。记录每次滴入硝酸银标准滴定溶液的体积数值和电位数值。

4.5.3 滴定终点的确定：根据滴定记录(4.5.2)，按硝酸银标准滴定溶液的体积数值(V)和电位数值(E)，用列表的方式(见表1)计算ΔE、ΔV、一级微商和二级微商。

表1 硝酸银标准滴定溶液滴定氯化钠基准溶液的记录

V	E	ΔE ^a	ΔV ^b	一级微商 ^c (ΔE/ΔV)	二级微商 ^d
0.00	400	70	4.00	18	22
4.00	470	20	0.50	40	
4.50	490	10	0.10	100	60
4.60	500	15	0.10	150	50
4.70	515	20	0.10	200	50
4.80	535	85	0.10	850	650
4.90	620	50	0.10	500	-350
5.00	670	20	0.10	200	-300
5.10	690	10	0.10	100	-100
5.20	700	—	—	—	—

^a 相对应的电位变化的数值。
^b 连续滴入硝酸银标准滴定溶液的体积增加的数值。
^c 单位体积硝酸银标准滴定溶液引起的电位变化的数值，即 ΔE 与 ΔV 的比值。
^d 相当于相邻的一级微商的数值之差。

当一级微商最大、二级微商等于零时，即为滴定终点，按式(1)计算滴定终点时硝酸银标准滴定溶液的量(V₁)。

$$V_1 = V_a + \left(\frac{a}{a-b} \Delta V \right) \dots\dots\dots(1)$$

式中：

V₁——滴定终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，mL；

V_a——在 a 时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

a——二级微商为零前的二级微商值；

b ——二级微商为零后的二级微商值；

$\square V$ —— a 与 b 之间的数值，mL。

示例：

从表中找出一级微商最大值为850，则二级微商等于零时应在650与-350之间，所以 $a = 650$ ， $b = -350$ ， $V_a = 4.8\text{mL}$ ，

$\square V = 0.10\text{mL}$ 。

$$V_1 = V_a + \left(\frac{a}{a-b} \square V \right) = 4.8 + \left[\frac{650}{650 - (-350)} \times 0.01 \right] = 4.8 + 0.065 = 4.87 \text{ (mL)}$$

即滴定终点时，硝酸银标准滴定溶液的用量为4.87mL。

4.5.4 硝酸银标准滴定溶液浓度的确定：硝酸银标准滴定溶液的准确数值 c_2 ，mol/L，按式（2）计算。

$$c_2 = \frac{10c_1}{V_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

c_1 ——氯化钠基准溶液浓度的准确数值，mol/L；

V_1 ——滴定终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，mL。

5 仪器和设备

5.1 精密 pH 计：精度 ± 0.1 ；

5.2 玻璃电极；

5.3 银电极；

5.4 电磁搅拌器；

5.5 滴定管：10mL。

6 操作步骤

6.1 试液的制备

称取约 20g 试样，精确至 0.001g，于 250mL 锥形瓶中，加入 100 mL 70℃ 热水沸腾后保持 15min，并不断摇动。取出，冷却至室温，依次加入 4mL 沉淀剂 I（4.1.1）和 4mL 沉淀剂 II（4.1.2）。每次加入后充分摇匀，在室温静置 30min。将锥形瓶中的内容物全部转移到 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用滤纸过滤，弃去最初部分滤液。

6.2 分析步骤

取 10mL 试液（6.1），于 50mL 烧杯中，加入 5mL 硝酸溶液（4.2）及 25mL 丙酮（4.3）。以下按第 4.5.2 步骤操作，并按 4.5.3 计算滴定到终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积数值（ V_2 ）。

7 分析结果计算与表述

7.1 结果计算：

试样中氯的含量以质量分数 X_1 计，数值以毫克每百克（mg/100g）表示，按式（3）计算：

$$X_1 = \frac{35.5 \square c_2 \square V_2 \square K}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中：

35.5——与1.00mL硝酸银标准滴定溶液[$c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的氯质量数值, mg;

V_2 ——滴定试样时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, mL;

K ——稀释倍数;

m_1 ——试样的质量, g;

c_2 ——硝酸银标准滴定溶液的准确数值, mol/L。

7.2 结果表示:

计算结果以两次独立测定结果的算术平均值表示。计算结果保留至小数点后两位。

8 精密度

同一样品两次平行测定值之差, 每100g样品不得超过0.2g。

方法二 沉淀滴定法

9 原理

有机酸沉淀样品中的蛋白质, 用硝酸银溶液滴定试样中的氯离子, 生成氯化银沉淀; 过量的硝酸银与指示剂铬酸钾反应生成铬酸银使溶液呈桔红色即为滴定终点。由硝酸银溶液的消耗量计算试样中的氯含量。

10 试剂和材料

除非另有规定, 本方法所用试剂均为分析纯, 水为 GB/T 6682 规定的三级水。

10.1 三氯乙酸溶液: 500g/L。

10.2 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})50\text{g/L}$ 。

10.3 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3)0.1\text{mol/L}$ 。

10.4 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 为 0.05mol/L 。

标定: 取 10mL 标准氯化钠溶液于 125mL 容量瓶中, 加 10 滴铬酸钾指示剂, 用上述硝酸银溶液滴定, 根据消耗的硝酸银溶液体积, 计算硝酸银溶液的实际浓度。

10.5 氯化钠标准溶液: $c(\text{NaCl})$ 为 0.1mol/L 。准确称取烘干 (130°C) 2h 的氯化钠 5.8440g 于 1000mL 容量瓶中, 用去离子水溶解并定容。

10.6 酚酞乙醇指示剂: 10g/L 乙醇。

10.7 铬酸钾溶液: $c(\text{KCrO}_4)$ 为 50g/L , 作指示剂。

11 仪器和设备

常用实验室仪器及:

11.1 分析天平。

11.2 容量瓶, 100mL。

11.3 三角瓶, 125mL。

11.4 棕色滴定管, 10mL。

12 操作步骤

12.1 准确称取混合均匀的试样 10g (精确至 0.1mg) 于小烧杯中, 加 50mL 水溶解后移入 100mL 容量瓶中, 加三氯乙酸溶液 (10.1) 10mL 混匀定容, 静置约 1min 后过滤。

12.2 吸取滤液 10mL 于 125mL 三角瓶中，加三滴酚酞指示剂（10.6），用氢氧化钠溶液调节至微红色。用硝酸溶液回调至红色刚好退去。再加 10 滴铬酸钾溶液（10.7）后用硝酸银溶液（10.4）滴定至桔红色 1min 内不褪色，即为终点，滴定时在底端放一黄色纸，更易于辨认终点。同时做空白试验。

13 结果计算和表示

试样中氯的含量以质量分数 X_2 计，数值以毫克每百克（mg/100g）表示，按式（4）计算：

$$X_2 = (V_3 - V_4) \times c_3 \times 35.5 \times \frac{V_5}{V_6} \times \frac{100}{m_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

V_3 —— 滴定样液所消耗的硝酸银溶液的体积，mL；

V_4 —— 空白液所消耗的硝酸银溶液的体积，mL；

c_3 —— 硝酸银溶液的浓度，mol/L；

V_5 —— 样液体积，mL；

V_6 —— 吸取滤液体积，mL；

m_2 —— 样品的质量，g。

计算结果以两次独立测定结果的算术平均值表示。计算结果保留至小数点后一位。

14 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过算术平均值的5%。

