

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4378—2015

化肥中三聚氰胺含量的测定 高效液相色谱法和离子色谱法

Determination of melamine in fertilizer—
High performance liquid chromatography and ion chromatography

2015-12-04 发布

2016-07-01 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。

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：孙明星、邱丰、蔡婧、闵红、王文青、屠虹、赵雨薇、张继东、沈国清。

化肥中三聚氰胺含量的测定

高效液相色谱法和离子色谱法

1 范围

本标准规定了化肥中三聚氰胺含量的两种测定方法,即第一法高效液相色谱法和第二法离子色谱法。其中第一法高效液相色谱法为仲裁方法。

本标准适用于复合肥、复混肥、缓释肥及其他氮磷钾肥料中三聚氰胺含量的测定。其中高效液相色谱法测定含量范围为 0.5 mg/kg~3 000 mg/kg,离子色谱法测定含量范围为 5.0 mg/kg~ 10^5 mg/kg。

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 方法提要

试样经氨水甲醇水溶液提取。提取液振荡、离心后,取上清液氮气吹干,重新溶解定容,采用高效液相色谱进行检测,外标法定量。

试样经三氯乙酸溶液提取,提取液振荡、离心,取上清液经阳离子交换固相萃取柱净化,洗脱液经氮气吹干后溶解定容,注入配有电导检测器的离子色谱仪检测,外标法定量。

注:试样中三聚氰胺质量分数含量在 5.0 mg/kg~3 000 mg/kg 范围时,高效液相色谱法和离子色谱法都可以用于测定。

4 试剂和材料

除非另有规定,均使用分析纯试剂,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 乙腈:色谱纯。

4.3 庚烷磺酸钠:色谱纯。

4.4 甲基磺酸:色谱纯。

4.5 柠檬酸。

4.6 氨水:含量为 25%~28%。

4.7 三氯乙酸。

4.8 三聚氰胺标准品,纯度大于 99.9%,CAS 号:108-78-1。

4.9 三氯乙酸溶液(1%):称取 10 g 三氯乙酸(4.7)于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容至刻度,混匀后备用。

4.10 氨水甲醇水溶液:量取 20 mL 氨水(4.6),70 mL 甲醇(4.1)和 10 mL 纯水,混匀。使用前配制。

4.11 液相色谱流动相:称取 2.02 g 庚烷磺酸钠(4.3)和 2.10 g 柠檬酸(4.5)于 1 L 容量瓶中,加入

150 mL 乙腈(4.2),用水溶解并稀释至刻度。

4.12 离子色谱淋洗液:称取 0.29 g 甲基磺酸(4.4)于 1 L 容量瓶中,加入 150 mL 乙腈(4.2),用水溶解并稀释至刻度。

4.13 标准储备液:称取 1 g(精确到 0.1 mg)三聚氰胺标准品(4.8),用纯水溶解定容于 1 L 容量瓶中,配制成浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,于 4℃ 冰箱内贮存,有效期 3 个月。

4.14 标准中间液:吸取标准储备液(4.13)10 mL,于 100 mL 容量瓶内,用纯水定容至 100 mL,该溶液三聚氰胺浓度为 100 mg/L。

4.15 高效液相色谱标准工作溶液:用移液管分别移取标准中间液(4.14)1.0 mL、5.0 mL、10 mL、25 mL、50 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,用液相色谱流动相(4.11)定容至 100 mL,该溶液三聚氰胺浓度分别为 1.0 mg/L、5.0 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L。于 4℃ 冰箱内贮存,有效期 1 周。

4.16 离子色谱标准工作溶液:由三聚氰胺标准中间液(4.14)和标准储备溶液(4.13)用离子色谱淋洗液(4.12)稀释至 0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、250 mg/L 一系列浓度的标准工作溶液。于 4℃ 冰箱内贮存,有效期 1 周。

4.17 有机相滤膜:0.45 μm。

4.18 阳离子交换固相萃取柱:混合型阳离子交换固相萃取柱,基质为苯磺酸化的聚苯乙烯-二乙烯基苯高聚物,60 mg,3 mL,或相当者。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器。

5.2 离子色谱仪:配有数字型电导检测器。

5.3 循环往复振荡器:转速不低于 100 r/min。

5.4 超声波清洗器,功率≥100 W。

5.5 离心机:转速不低于 5 000 r/min。

5.6 固相萃取装置。

5.7 具塞试管:可与固相萃取装置以及氮吹仪配套使用。

5.8 分析天平:感量 0.000 1 g。

5.9 氮气吹干仪。

6 试样制备与保存

取化肥代表性试样约 500 g,充分捣碎过筛,装入样品瓶中,并标明标记,置于干燥器中。

7 测定步骤

7.1 第一法:高效液相色谱法

7.1.1 提取

称取制备好的化肥试样 1 g(精确至 0.01 g),置于 100 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 氨水甲醇水溶液(4.10),用循环往复振荡器(5.3)以 100 r/min 高速振荡 30 min,然后在离心机(5.5)上于 5 000 r/min 离心 5 min。将上清液移入 50 mL 容量瓶中。于残留物中再次加入 25 mL 氨水甲醇水溶液(4.10),重复上述振荡离心操作,将上清液移入上述容量瓶中,用液相色谱流动相(4.11)定容至 50 mL(V_0)。

7.1.2 净化

取 10 mL(V_1)提取液(7.1.1)于 70 °C 下氮气吹干,准确加入 5 mL(V_2)液相色谱流动相(4.11)充分溶解,过 0.45 μ m 有机相滤膜(4.17),用高效液相色谱仪测定。

7.1.3 测定

7.1.3.1 高效液相色谱参考条件

参考条件如下:

- 色谱柱: C_{18} 柱(5 μ m,250 mm \times 4.6 mm)或相当者。
- 流动相:0.01 mol/L 庚烷磺酸钠+0.01 mol/L 柠檬酸缓冲盐+15%(体积比)乙腈(4.11)。
- 流速:0.8 mL/min。
- 进样量:10 μ L。
- 柱温:常温。
- 波长:240 nm。

7.1.3.2 定量测定

根据试样中被测物的含量,以保留时间进行定性,选取响应值相近的标准工作液进行分析。以目标化合物的峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制标准工作曲线,外标法定量。标准工作溶液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,应用液相色谱流动相(4.11)稀释到适当浓度后分析。在上述色谱条件下,三聚氰胺标准溶液的液相色谱图参见附录 A 中图 A.1。

7.1.3.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

7.1.4 结果计算和表述

试样中三聚氰胺的含量按式(1)计算,计算结果需扣除空白值。

$$X_i = \frac{c_i \times V_2}{m} \times K \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中

- X_i —— 试样中三聚氰胺含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i —— 从标准曲线上得到的样液中三聚氰胺的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m —— 称取的试样质量,单位为克(g);
- V_2 —— 净化后加入液相色谱定溶液(4.11)的体积,单位为毫升(mL);
- K —— 样品前处理过程中的稀释倍数,按式(2)计算。

$$K = \frac{V_0}{V_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- V_0 —— 样品提取过程(7.1.1)中加入提取液的总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 —— 样品净化过程(7.1.2)中吸取的提取液的体积,单位为毫升(mL)。
- 计算结果以两次平行试验结果的算术平均值表示,保留 3 位有效数字。

7.1.5 定量限

本方法对化肥中三聚氰胺的定量限为 0.5 mg/kg。

SN/T 4378—2015

7.1.6 精密度

7.1.6.1 重复性

同一操作者用同一仪器在相同的实验条件下对同一个样品进行测定,获得的两个连续测定结果之差,不大于这两个测定值的算术平均值的10%。

7.1.6.2 再现性

不同操作者,不同实验室对同一样品,按正常的实验方法进行测定,获得的两个连续测定结果之差,不大于这两个测定值的算术平均值的15%。

7.2 第二法:离子色谱法

7.2.1 提取

称取制备好的化肥试样1 g(精确至0.01 g),准确加入50 mL(V_3)三氯乙酸溶液(4.9)。超声5 min,用循环往复振荡器(5.3)以100 r/min高速振荡30 min,然后在离心机(5.5)上于5 000 r/min离心5 min。

7.2.2 净化

依次用3 mL甲醇,3 mL水活化阳离子交换固相萃取柱(4.18),准确移取6 mL(V_4)提取液(7.2.1)过柱,控制过柱速度在1 mL/min以内。依次用3 mL水和3 mL甲醇洗涤固相萃取柱,最后用氨水甲醇水溶液(4.10)6 mL洗脱,洗脱液收集于具塞试管(5.7)中。将洗脱液置于70 °C的氮吹仪(5.9)中吹干,准确加入5 mL(V_5)离子色谱淋洗液(4.12),过0.45 μ m有机相滤膜(4.17),用离子色谱仪测定。准确移取离心液中三聚氰胺的离心液体积,可以根据三聚氰胺的浓度高低进行调整,应保证移取的离心液中三聚氰胺的量不超过1 mg。

7.2.3 测定

7.2.3.1 离子色谱参考条件

参考条件为:

- 色谱柱:分离柱为IonPac R SCSi separator(4×250 mm)或相当者。保护柱为IonPac R SCSi Guard(4×450 mm)或相当者。
- 淋洗液:3 mmol/L 甲基磺酸+15%(体积比)乙腈水溶液(4.11)。
- 流速:0.9 mL/min。
- 进样量:20 μ L。
- 柱温:30 °C。
- 氮气:纯度大于99.99%。

7.2.3.2 定量测定

根据试样中被测物的含量,以保留时间进行定性,选取响应值相近的标准工作液进行分析。以目标化合物的峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制标准上作曲线,外标法定量。标准上作溶液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,应用离子色谱淋洗液(4.12)稀释到适当浓度后分析。在上述色谱条件下,三聚氰胺标准溶液的离子色谱图参见附录B中图B.1。

7.2.3.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

7.2.4 结果计算和表述

试样中三聚氰胺的含量按式(3)计算,计算结果需扣除空白值。

$$X_i = \frac{c_i \times V_5}{m} \times K \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_i ——试样中三聚氰胺含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——从标准曲线上得到的样液中三聚氰胺的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——称取的试样质量,单位为克(g);

V_5 ——样品净化(7.2.2)后加入离子色谱定容液(4.13)的体积,单位为毫升(mL);

K ——样品前处理过程中的稀释倍数,按式(4)计算。

$$K = \frac{V_3}{V_4} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_3 ——样品提取过程(7.2.1)中加入提取液的总体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——样品净化过程(7.2.2)中吸取的提取液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果以两次平行试验结果的算术平均值表示,保留 3 位有效数字。

7.2.5 定量限

本方法对化肥中三聚氰胺的定量限为 5.0 mg/kg。

7.2.6 精密度

7.2.6.1 重复性

同一操作者用同一仪器在相同的实验条件下对同一个样品进行测定,获得的两个连续测定结果之差,不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

7.2.6.2 再现性

不同操作者,不同实验室对同一样品,按正常的实验方法进行测定,获得的两个连续测定结果之差,不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

附录 A
(资料性附录)

三聚氰胺标准物质的液相色谱图

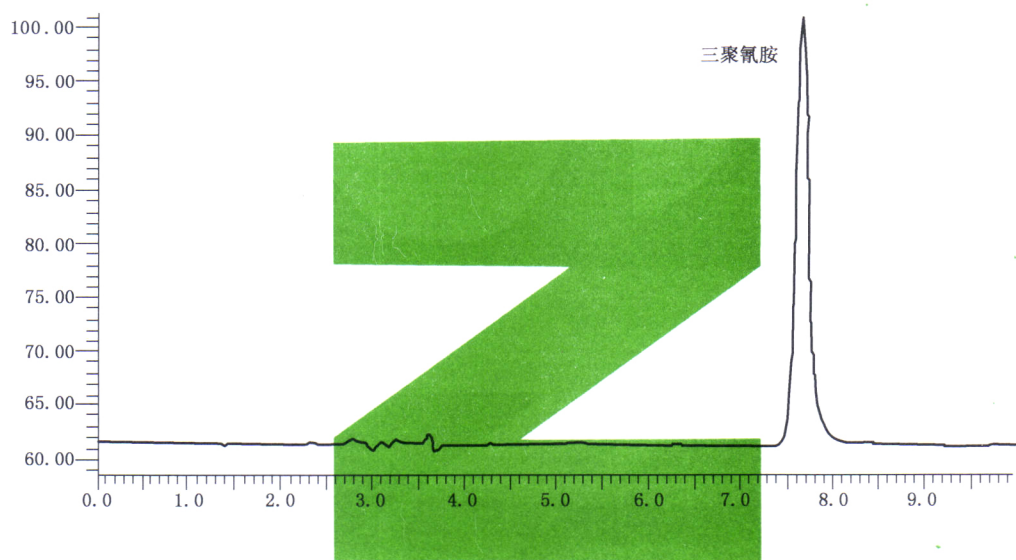


图 A.1 三聚氰胺标准物质的液相色谱图

附 录 B
(资料性附录)
三聚氰胺标准物质的离子色谱图

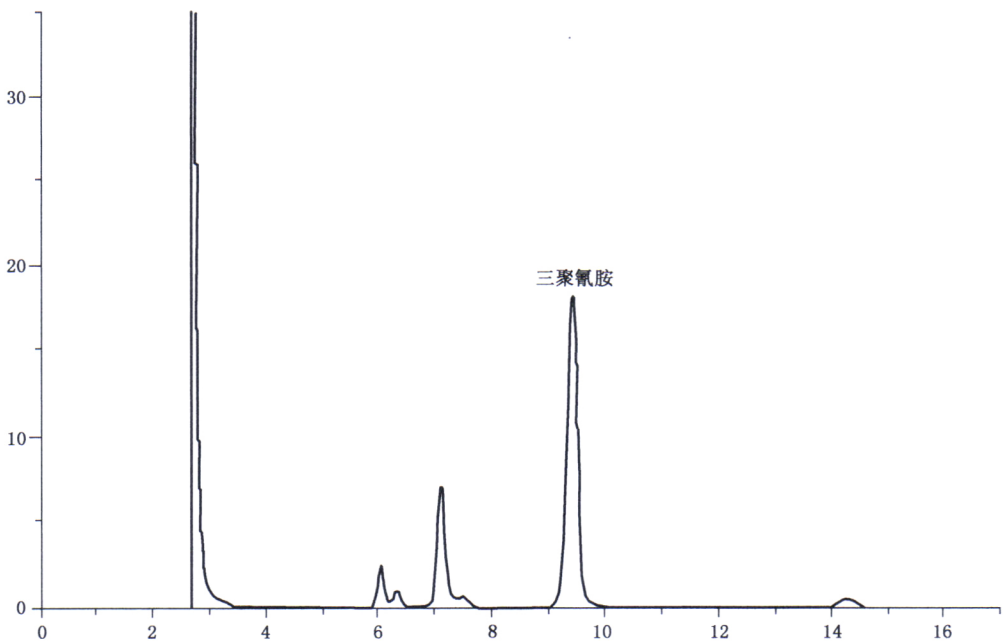


图 B.1 三聚氰胺标准物质的离子色谱图
