



中华人民共和国国家标准

GB 5413.24—2010

食品安全国家标准

婴幼儿食品和乳品中氯的测定

National food safety standard

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

2010-03-26 发布

2010-06-01 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》。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 5413-1985、GB/T 5413.24-1997。

食品安全国家标准

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

本标准中引用的文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

第一法 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，计算试样中氯的含量。

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 亚铁氰化钾（ $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ）。

4.2 乙酸锌（ $Zn(CH_3CO_2)_2$ ）。

4.3 冰乙酸（ CH_3COOH ）。

4.4 硝酸（ HNO_3 ）。

4.5 丙酮（ C_3H_6O ）。

4.6 氯化钠标准品（ $NaCl$ ）。

4.7 硝酸银标准品（ $AgNO_3$ ）。

4.8 蛋白质沉淀剂

4.8.1 沉淀剂 I：称取 106 g 亚铁氰化钾（4.1），溶于水中，转移到 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.8.2 沉淀剂 II：称取 220 g 乙酸锌（4.2），溶于水中，并加入 30 mL 冰乙酸（4.3），转移到 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.9 硝酸溶液（1+3）：1 体积硝酸（4.4）与 3 体积水混匀。

4.10 氯化钠基准溶液 (0.01 mol/L)：称取 0.5844 g 经 500 °C ± 50 °C 烘至恒重的氯化钠标准品 (4.6)，于 100 mL 烧杯中，用少量水溶解，转移到 1000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.11 硝酸银标准滴定溶液 (0.02 mol/L)

4.11.1 配制：称取 3.40 g (精确至 0.01 g) 硝酸银标准品 (4.7)，于 100 mL 烧杯中，用少量水溶解后转移到 1000 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀，避光贮存，或转移到棕色容量瓶中。

4.11.2 标定 (二级微商法)：吸取 10.00 mL 氯化钠基准溶液 (4.10) 于 50 mL 烧杯中，加入 0.2 mL 硝酸 (4.4) 及 25 mL 丙酮 (4.5)。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 1 mL 立即测量溶液电位值 (E)。接近终点和终点过后，每滴加 0.1 mL 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。按表 1 示例格式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。

4.11.3 滴定终点的确定：根据滴定记录 (4.11.2)，按硝酸银标准滴定溶液的体积数值 (V) 和电位数值 (E)，按表 1 示例的列表方式计算 ΔE 、 ΔV 、一级微商和二级微商值列入表中。

表1 硝酸银标准滴定溶液滴定氯化钠基准溶液的记录示例

V	E	ΔE^a	ΔV^b	一级微商 ^c ($\Delta E/\Delta V$)	二级微商 ^d
0.00	400	70	4.00	18	22
4.00	470				
4.50	490	20	0.5	40	60
		10	0.1	100	
4.60	500	15	0.1	150	50
		20	0.1	200	
4.70	515	20	0.1	200	50
		85	0.1	850	
4.80	535	85	0.1	850	650
		50	0.1	500	
4.90	620	50	0.1	500	-350
		20	0.1	200	
5.00	670	20	0.1	200	-300
		10	0.1	100	
5.10	690	10	0.1	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

液量(V_1)。

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

式中：

V_1 ——滴定终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_a ——在 a 时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升（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；

ΔV —— a 与 b 之间的数值，单位为毫升（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 $a = 650$ ， $b = -350$ ， $V = 4.8 \text{ mL}$ ， $\Delta V = 0.10 \text{ mL}$ 。

$$V_1 = V_a + \left(\frac{a}{a-b} \Delta V \right) = 4.8 + \left[\frac{650}{650 - (-350)} \times 0.10 \right] = 4.8 + 0.065 = 4.87 \text{ (mL)}$$

即滴定终点时，硝酸银标准滴定溶液的用量为 4.87 mL。

4.11.4 硝酸银标准滴定溶液浓度按式（2）计算。

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

式中：

c_2 ——硝酸银标准滴定溶液的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

c_1 ——氯化钠基准溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（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，单位为毫升（mL）。

5 仪器和设备

5.1 pH 计：精度为 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：10 mL。

5.6 天平：感量为 0.1 mg，1 mg。

6 分析步骤

6.1 试液的制备

称取约 20 g (精确至 0.001 g) 试样，于 250 mL 锥形瓶中，加入 100 mL 70 °C 热水沸腾后保持 15 min，并不断摇动。取出，冷却至室温，依次加入 4 mL 沉淀剂 I (4.8.1) 和 4 mL 沉淀剂 II (4.8.2)。每次

加入后充分摇匀，在室温静置 30 min。将锥形瓶中的内容物全部转移到 200 mL 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 10 mL 试液 (6.1)，于 50 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸溶液 (1+3) (4.9) 及 25 mL 丙酮 (4.5)。以下按第 4.11.2 步骤操作，并按 4.11.4 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 分析结果的表述

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/100 g) 表示，按式 (3) 计算：

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

式中：

X_1 ——试样中氯的含量，单位为毫克每百克 (mg/100 g)；

35.5——与 1.00 mL 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，单位为毫克 (mg)；

V_2 ——滴定试样时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

f ——稀释倍数；

m_1 ——试样的质量，单位为克 (g)；

c_2 ——硝酸银标准滴定溶液的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)。

7.2 结果表示

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留三位有效数字。

8 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%。

第二法 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 氢氧化钠 (NaOH)。

10.2 铬酸钾 (K_2CrO_4)。

10.3 氯化钠标准品 (NaCl)：纯度 $\geq 99\%$ 。

- 10.4 硝酸银 (AgNO₃)。
- 10.5 三氯乙酸溶液 (500 g/L)：称取 500 g 三氯乙酸溶于 1000 mL 水中。
- 10.6 氢氧化钠溶液 (50 g/L)：称取 25g 氢氧化钠溶于 500 mL 水中。
- 10.7 硝酸溶液 (0.1 mol/L)：吸取 6 mL 硝酸，用水稀释至 1000 mL。
- 10.8 铬酸钾溶液 (50 g/L)：称取 5 g 铬酸钾溶于 100 mL 水中。
- 10.9 氯化钠标准溶液 (0.1 mol/L)：称取经 500 °C ± 50 °C 烘至恒重的氯化钠标准品 5.8440 g 于 1000 mL 容量瓶中，用去离子水溶解并定容。
- 10.10 硝酸银溶液 (0.05 mol/L)：称取 8.50 g (精确至 0.01 g) 硝酸银标准品 (10.4)，于 100 mL 烧杯中，用少量水溶解后转移到 1000 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀，避光贮存，或转移到棕色容量瓶中。

取 10 mL 氯化钠标准溶液 (10.9) 于 125 mL 容量瓶中，加 10 滴铬酸钾溶液 (10.8)，用上述硝酸银溶液滴定，根据消耗的硝酸银溶液体积，按 (4) 式计算硝酸银溶液的实际浓度。

$$c = \frac{0.1 \times 10}{V} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- c*——硝酸银溶液的实际浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；
- V*——硝酸银溶液的体积，单位为毫升 (mL)；
- 0.1——氯化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；
- 10——氯化钠标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)。

- 10.11 酚酞乙醇指示剂 (10 g/L)：称取 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇 (95 %) 中。

11 仪器和设备

- 11.1 天平：感量为 0.1 mg。
- 11.2 容量瓶：100 mL。
- 11.3 三角瓶：125 mL。
- 11.4 棕色滴定管：10 mL。

12 分析步骤

- 12.1 称取混合均匀的试样 10 g (精确至 0.0001 g) 于小烧杯中，加 50 mL 水溶解后移入 100 mL 容量瓶中，加三氯乙酸溶液 (10.5) 10 mL 混匀定容，静置约 1 min 后过滤。
- 12.2 吸取滤液 10 mL 于 125 mL 三角瓶中，加三滴酚酞指示剂 (10.11)，用氢氧化钠溶液 (10.6) 调节至微红色。用硝酸溶液 (10.7) 回调至红色刚好退去。再加 10 滴铬酸钾溶液 (10.8) 后用硝酸银溶液 (10.10) 滴定至桔红色 1 min 内不褪色，即为终点，滴定时在底端放一白色纸，更易于辨认终点。同时做空白试验。

13 分析结果的表述

试样中氯的含量按式（5）计算：

$$X_2 = (V_3 - V_4) \times c_3 \times 35.5 \times \frac{V_5}{V_6} \times \frac{100}{m_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

X_2 ——试样中氯的含量，单位为毫克每百克（mg/100 g）；

V_3 ——滴定样液所消耗的硝酸银溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_4 ——空白液所消耗的硝酸银溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_3 ——硝酸银溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_5 ——样液体积，单位为毫升（mL）；

V_6 ——吸取滤液体积，单位为毫升（mL）；

m_2 ——样品的质量，单位为克（g）。

以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

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%。