

# SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4060—2014

---

出口保健品中硒酸和亚硒酸含量的测定

Determination of seleniate and selenite in export health care products

2014-11-19 发布

2015-05-01 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：中华人民共和国北京出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：高峰、卢晓宇、刘岩、孔维恒、林远辉、李晶、程喜明、张朝晖。

## 出口保健品中硒酸和亚硒酸含量的测定

### 1 范围

本标准规定了保健品中硒形态[亚硒酸 Se(IV)和硒酸 Se(VI)]的液相色谱-串联电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于液体、胶囊、鱼油、片状保健品中亚硒酸、硒酸的测定。

### 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 方法原理

试样样品经氢氧化钠溶液提取、净化后,用液相色谱仪对硒的各种形态进行分离,并直接导入电感耦合等离子体质谱仪测定,与标准系列进行比较定量。

### 4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为优级纯,用水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇。

4.2 正己烷。

4.3 浓氨水。

4.4 碳酸氢铵。

4.5 0.1 mol/L 氢氧化钠:准确称量 4.00 g 氢氧化钠用水定容至 1 000 mL。

4.6 流动相(2%甲醇-10 mmol/L 碳酸氢铵, pH=11):准确称量 0.79 g 碳酸氢铵(4.4),用水溶解,加入 20 mL 甲醇(4.1),用水定容至 1 000 mL,用氨水(4.3)调节 pH 值为 11。当日配制使用。

4.7 标准储备溶液:亚硒酸根标准储备液的浓度为 68.9  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,以亚硒酸根计;硒酸根标准储备液的浓度为 75.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,以硒酸根计。

4.8 标准工作液:分别吸取亚硒酸根标准储备液(4.7)1.45 mL、硒酸根标准储备液(4.7)1.33 mL 到 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度线,配得混合标准工作液浓度为 1.0 mg/L。分别吸取混合标准工作液 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,得到亚硒酸根、硒酸根溶液的浓度均为 0.0 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.08 mg/L 的混合标准溶液。使用时现配。

4.9 滤膜:0.45  $\mu\text{m}$ ,水相。

### 5 仪器和设备

5.1 液相色谱电感耦合等离子体质谱联用仪(HPLC-ICP/MS),配碰撞池或反应池。

- 5.2 pH 计。
- 5.3 分析天平:感量为 0.001 g,0.01 g。
- 5.4 粉碎机。
- 5.5 涡旋混合器。
- 5.6 水浴振荡器。
- 5.7 高速冷冻离心机:转速不小于 8 000 r/min。

## 6 样品制备与保存

### 6.1 片状保健品样品

取片状保健品样品约 500 g,将样品研磨成粉末状。混匀,均分成两份作为试样,分装入洁净的盛样袋内,密闭并标明标记。

### 6.2 胶囊、鱼油样品

取胶囊、鱼油样品约 500 g,用粉碎机将样品破碎。混匀,均分成两份作为试样,分装入洁净的盛样袋内,密闭并标明标记。

### 6.3 液体状样品

取液体状样品约 500 g,摇匀后,均分成两份作为试样,分装入洁净干燥的试剂瓶内,密闭并标明标记。

## 7 分析步骤

### 7.1 提取

#### 7.1.1 胶囊、片状、液体状保健品

准确称取 1 g(精确至 0.001 g)的样品于 25 mL 的比色管中,用 0.1 mol/L 氢氧化钠(4.5)定容至 25 mL,放入水浴振荡器中,转速为 200 r/min,振摇 10 min 后,以 8 000 r/min 离心 10 min,分离出上层清液,过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜(4.9),胶囊和片状样品清液应再用流动相稀释 1 倍后,待测。

#### 7.1.2 鱼油保健品

准确称取 1 g(精确至 0.001 g)的样品于 25 mL 的比色管中,用 0.1 mol/L 氢氧化钠(4.5)定容至 25 mL,再加入 15 mL 正己烷(4.2)旋涡 10 min,放入水浴振荡器中,转速为 200 r/min,振摇 10 min 后,以 8 000 r/min 离心 10 min,取水相层过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜(4.9),用流动相稀释 1 倍后,待测。

### 7.2 液相色谱参考条件

7.2.1 色谱柱参数:阴离子分析柱 IonPac AS11(250 mm $\times$ 4 mm)或相当者;阴离子保护柱 IonPac AG11(50 mm $\times$ 4 mm)或相当者。

7.2.2 流动相:2%甲醇-10 mmol/L 碳酸氢铵,pH=11(4.6),等度洗脱。

7.2.3 流速:0.8 mL/min。

7.2.4 进样量:50  $\mu\text{L}$ 。

### 7.3 电感耦合等离子体质谱参考条件

电感耦合等离子体质谱参考条件如下：

- a) 积分时间:0.5 s。
- b) 功率:1 550 W。
- c) 雾化器:同心雾化器。
- d) 载气体流量:0.60 L/min~1.20 L/min。
- e) 辅助气体流量:与载气体流量的总和保持在 1.0 L/min~1.2 L/min 之间。
- f) 采样深度:9.5 mm。
- g) 采集质量数:硒 82。
- h) 灵敏度:中质量数 $\geq 300$  Mcps。
- i) 进样管内径: $\leq 0.2$  mm。
- j) 载气:氩气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- k) 色谱柱与 ICP-MS 相联的管线距离不超过 0.5 m。

注:本标准所列参数是在 Elan DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪上完成的,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。

### 7.4 测定

取样品处理液和标准工作液各 50  $\mu$ L(或相同体积)分别注入液相色谱仪进行分离,电感耦合等离子体质谱仪进行检测。以其标准溶液峰的保留时间定性,以其峰面积求出样液中被测物质的含量,供计算。亚硒酸根、硒酸根标准样品色谱图参见附录 A。

### 7.5 平行试验

按上述步骤,对同一试样进行平行试验测定。

### 7.6 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

## 8 结果计算和表述

保健品中亚硒酸根或硒酸根含量(mg/kg)的计算见式(1):

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $X$  —— 试样中亚硒酸或硒酸的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);  
 $A_1$  —— 测定用试样液中亚硒酸或硒酸的含量,单位为毫克每升(mg/L);  
 $A_2$  —— 试剂空白液中亚硒酸或硒酸的含量,单位为毫克每升(mg/L);  
 $V$  —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);  
 $m$  —— 试样质量,单位为克(g)。

注:结果以亚硒酸根、硒酸根计,计算结果保留三位有效数字。

## 9 测定低限、回收率和精密度

### 9.1 测定低限

本方法对液体状样品中硒酸根和亚硒酸根的测定低限均为 0.25 mg/kg；对胶囊、鱼油、片状样品中硒酸根和亚硒酸根的测定低限均为 0.5 mg/kg。

### 9.2 添加回收率

本方法的添加浓度和回收率范围参见表 B.1 和表 B.2。

### 9.3 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 15%。

附录 A  
(资料性附录)  
无机硒标准样品色谱图

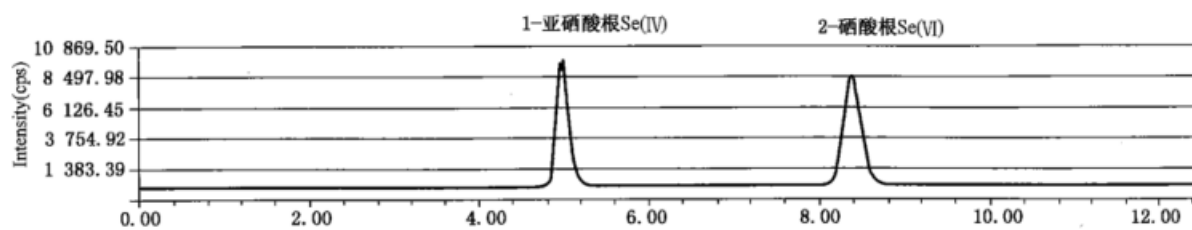


图 A.1 无机硒标准溶液色谱图

**附 录 B**  
(资料性附录)  
回收率范围和精密度

表 B.1 样品中亚硒酸根的添加回收率范围及精密度( $n=6$ )

样品基质	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%	相对标准偏差/%
液体状	0.25	105.1~120.0	4.1
	0.5	97.6~110.3	3.3
	5.0	80.8~95.8	5.8
胶囊	0.5	71.9~90.1	7.3
	1.0	74.2~93.8	7.8
	10.0	75.4~92.5	6.7
鱼油	0.5	77.7~89.2	4.6
	1.0	75.5~91.2	5.0
	10.0	80.5~99.9	5.4
片状	0.5	78.2~89.2	4.0
	1.0	82.1~90.8	3.4
	10.0	86.3~96.3	5.5

表 B.2 样品中硒酸根的添加回收率范围及精密度( $n=6$ )

样品基质	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%	相对标准偏差/%
液体状	0.25	106.7~119.1	3.6
	0.5	95.3~100.5	1.3
	5.0	81.4~90.2	3.2
胶囊	0.5	78.1~96.2	6.5
	1.0	79.2~93.6	5.6
	10.0	76.5~94.3	6.5
鱼油	0.5	77.2~88.9	5.1
	1.0	79.1~90.2	4.4
	10.0	82.9~95.2	4.5
片状	0.5	77.3~88.9	4.4
	1.0	81.9~91.4	4.2
	10.0	88.6~94.8	3.8