

食品卫生理化检验文集

201.6

009741

北京大学出版社

食品卫生理化检验文集

第二集

李明元 主编

北京大学出版社

《食品卫生理化检验文集》第一届编辑委员会

主任委员

李明元

副主任委员

王维谦	叶世柏	叶树德	向良迪
沈小婉	沈文	翟永信	李述信
编 委			
刁礼明	王仁元	王维谦	邓石昌
叶世柏	叶树德	向良迪	池凤
李明元	李俊民	吕澳生	许建民
刘翠英	刘福兴	沈小婉	沈文
宋德珍	吴佩霞	陆冰贞	林升清
周小弟	周爱珍	金秀华	杨貌端
杨群英	张立军	张鸿纲	俞大块
姚仲刚	姚必达	唐侠民	殷德明
高世忠	强卫国	翟永信	孟广政

责任编辑

王维谦	李述信	孟广政	郝琳
-----	-----	-----	----

编辑发行	食品卫生理化检验文集编委会
出 版	北京大学出版社
本集责任编辑	郝琳 王维谦 李述信
订 阅	各省卫生防疫站、食品卫生监督检验所
印 刷	北京市昌平环球科技印刷厂
出版日期	1990年2月第1版 1990年2月第一次印刷

ISBN 7-301-00770-1/O·138

定价：4.50元

目 录

• 检验技术 •

饮料中总砷的测定及价态形态分析	(1)
食品包装材料及容器中锑的测定	(3)
5-Br-DMPAP分光光度法测定食品中微量镉	(5)
对磺酸基苯重氮氨基偶氮苯法测定味精中的锌	(6)
对苯二胺比色法测定食盐中加碘盐的研究	(7)
对-氨基偶氮苯比色法测定食品中亚硝酸盐	(9)
苹果中B-9残留量的比色分析法	(11)
食品中山梨酸的比色测定	(13)
啤酒中甲醛测定方法研究	(15)
棉籽酱油中游离棉酚的测定方法	(17)
石墨炉原子吸收法测定乳粉中微量铬	(18)
高效液相色谱法测定棉籽酱油中游离棉酚	(20)
氯敌鼠的测定方法研究	(23)
氯敌鼠的高效液相色谱测定方法	(25)
胡萝卜素的HPLC测定法	(27)
高效液相色谱法测定奶及奶制品中黄曲霉毒素M ₁	(29)
HPLC测定水果中果糖葡萄糖和蔗糖	(31)
气相色谱法测定饮料中甜蜜素	(33)
蔬菜中甲胺磷和乙酰甲胺磷农药残留量的测定方法	(35)
毒蘑菇中毒肽与毒伞肽检验方法的探讨	(37)
薄层色谱法测定杀鼠迷	(39)
薄层层析法测定食物中甲胺磷	(40)
胡椒粉掺伪检验方法	(41)
花椒面中掺小茴香粉的检验	(44)
示波极谱法测定汽水中香兰素	(46)
松花蛋中铜锌铅镉示波极谱连续测定	(48)

• 经验交流 •

麻油纯度快速测定	(50)
食物中毒检样中黑索金的测定	(52)
强化食品中 α -氨基氮茚三酮比色法	(54)
火焰原子吸收光谱法测定锰时Ca ²⁺ 、NO ₃ ⁻ 的干扰及其消除	(55)
油脂中羰基价的测定方法改进	(57)
异烟酸-吡唑酮测氰法的改进	(58)

干豆腐中掺姜黄的简单快速测定方法	(60)
食品中咖啡因快速检验方法	(61)
金属薄层的研制及其应用	(62)
螺形和双曲线富集层析的实验研究	(65)
微柱层析法快速检验食品中色素	(67)
浸出油中溶剂残留测定方法的改进	(69)
PX ₅₁ -216型微处理机在糖精电极法测定食品中糖精含量的应用	(71)
微分电位溶出法测定液体样品中铅含量的两种前处理方法比较	(72)
粮食果蔬各部位含氟量分析及样品前处理的方法	(74)
蛋白质测定装置的简化试验	(75)
异烟酸-吡唑酮法测定白酒中氰化物时出现白色凝集絮状物原因的探讨	(77)
对GB 5009·48-85法测定白酒中甲醇的商榷	(78)
测定麦乳精中脂肪含量的两种不同提取方法比较	(79)
香菇成份分析	(80)
河南省首次食品卫生理化检验质量控制结果分析	(82)
分析方法的分析质量控制探索	(87)

· 综述 · 讲座 ·

CD-1型测碘仪	(91)
致癌物质的化学检验方法探讨 (二)	(94)
食品卫生化学检验方法的构思 (一)	(95)

· 文摘 · 问答 · 信息 ·

1- (β-烯丙醚基-2,4-二氯苯乙基) 咪唑在柑桔类水果中残留量气相色谱测定法	(99)
谷物、种籽及其制品中黄曲霉毒素及黄曲霉毒素醇的测定方法	(100)
萃取分离-分光光度法测定人参酒中人参皂甙的含量	(102)
石墨炉原子吸收法测定食用油溶性液体香精中微量铅的前处理方法探讨	(102)
铅电极法测定白酒中铅含量	(103)
编辑答读者问	(103)
分析检验又添生力军——山东电讯七厂推出微机化JP3-1示波极谱仪	(107)

饮料中总砷的测定及价态形态分析

牛建军 许春向 曹伟君

(哈尔滨医科大学公共卫生学院)

砷广泛存在于人类生活环境中,不同价态、不同形态的砷对人体生理活动产生不同的影响。因此,进行砷的价态和化学形态分析,具有重要意义。关于分离和测定无机砷和有机砷,国外报道的方法多为离子交换、氢化物发生后液氮冷冻、选择性挥发分离^[1-3],测定方法局限于脉冲极谱、原子吸收或原子发射光谱法。但这些方法所用仪器昂贵不利于普及使用。砷的价态分析,采用氢化物发生分离的方法在原子吸收、光度分析中得到了应用^[4-6]。

本文采用新银盐光度法,根据 As^{3+} 和 As^{5+} 与还原剂 KBH_4 反应生成氢化物能力的差异,通过改变氢化物发生时的酸度和介质,在不同条件下发生 AsH_3 ,成功地进行了饮料中砷的价态分析。并利用有机砷在所用的介质中不能产生 AsH_3 的特性,使有机砷和无机砷分离。强氧化性酸消解样品后测定总砷,从而进行砷的形态分析。

实验部分

试剂与仪器 As^{3+} 标准溶液:用三氧化二砷配制成含 As^{3+} $1.0\mu g/ml$ 的酸性溶液; As^{5+} 标准溶液:用砷酸钠配制成含 As^{5+} $1.0\mu g/ml$ 的溶液;硝酸银溶液:称取 $4.07g$ 硝酸银,加少量水溶解,加 $10ml$ 浓硝酸,加水稀释至 $500ml$; 0.2% 聚乙烯醇的水溶液;DMF混合液:乙醇胺与二甲基甲酰胺(DMF)以 $1:9$ 混合;硼氢化钾片(中科院长春应化所实验化工厂);柠檬酸铵缓冲液: $2M$ 柠檬酸与 $2M$ 氨水以 $1:1$ 混合,再用柠檬酸或 $1:1$ 氨水调至 $pH5.5$; 20% 酒石酸溶液。所用试剂均为优级纯或分析纯,实验用去离子水。多元素分析器(沈阳市北方仪器厂); 721 分光光度计; 791 电磁搅拌器。

实试方法 吸收液配制 硝酸银溶液、 0.2% 聚乙烯醇溶液、无水乙醇以 $1:1:2$ 混合。先加入前两种溶液混匀后再加入乙醇。

仪器装置 实验装置可直接使用多元素分析器,亦可按图1安装简易装置。

样品处理 取 $5-20ml$ 样品于烧杯中,加 $0.5g$ $Mg(NO_3)_2$ 、 $15ml$ HNO_3 ,放置过夜。加 $5ml$ H_2SO_4 ,加盖,放沙浴加热至 NO_2 冒出,停止加热,待反应平缓,继续加热消解至冒白烟(如果溶液变黑,可分次缓缓补加 $1:1$ HNO_3 ,直至溶液变为无色或淡绿色),去盖,加热挥发 H_2SO_4 至晶体析出,蒸干。冷却后加入 $10ml$ $0.5MHCl$,再加热近沸,冷却后移入反应瓶待测。

显色及测量 As^{3+} 的测定 在反应瓶中加入一定量砷标准液或待测试液,调节 pH 为 7 ,加 $15ml$ 柠檬酸铵缓冲液,用水稀释至 $50ml$ 。吸收管内加入 $3.0ml$ 吸收液,开动电磁搅拌器,加一片 KBH_4 于反应瓶中,立即塞紧塞子。待反应完毕后,将吸收液移入 $1cm$ 比色皿中,用吸收液作参比,于 $400nm$ 波长下测定吸光度。

无机砷总量测定 取同量砷标准液或试液于反应瓶中，调 $\text{pH} = 7$ ；加 5 ml 20% 酒石酸，加水至 50 ml，以下同 As^{3+} 测定。

结果与讨论

砷的价态分析条件 无机砷 As^{3+} 和 As^{5+} 与还原剂 KBH_4 的反应受酸度影响程度有明显差异， As^{3+} 较 As^{5+} 更易还原成 AsH_3 ，适于还原的酸度范围很宽，在较低的酸度下也可以被发生出来； As^{5+} 只能在强酸度下才能产生 AsH_3 。据此可控制介质酸度达到分离。在 HCl 介质中，当 $\text{pH} 4.5$ 时， As^{3+} 仍可完全转化为 AsH_3 ，而 As^{5+} 不能实现此反应。但在 HCl 介质中反应稳定性及重现性不易控制。本文以柠檬酸铵缓冲液控制 pH ，试验了不同酸度下发生 AsH_3 的情况（图 2）。试验表明在 $\text{pH} 4.5-6.0$ 时， As^{3+} 有最高灵敏度， As^{5+} 没有，故不干扰 As^{3+} 的测定，使之完全分离。 As^{3+} 和 As^{5+} 总量的测定采用酒石酸介质比用其它介质有好的精密度和灵敏度，且 As^{3+} 和 As^{5+} 同时发生 AsH_3 ，反应完全。利用差减法即求出 As^{5+} 含量。

无机砷与有机砷分离 无论在酒石酸介质还是在柠檬酸铵缓冲液中，有机砷或不能被还原成氢化物，或生成有机氢化物不与 AgNO_3 反应，从而不干扰无机砷的测定，因此可将有机和无机形态砷相分离。采用 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 体系消解，使样品中有机砷完全转化为可测的无机形态进行总砷的分析，根据无机砷及总砷的测定结果，可求得有机砷含量。加入有机砷（甲基砷酸、二甲基砷酸、苯基砷酸）标准溶液的实验表明，砷的两种形态分离完全，结果稳定。

样品的消解条件 不同的饮料，由于厂家不同，所用水质、添加剂不同，其中砷的组成也各不相同。为确定样品中是否含有有机砷并确定其含量，对样品进行了消解处理。发现在溶液中加入固定剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，与砷离子生成镁盐，可防止砷的挥发，在 $\leq 400^\circ\text{C}$ 下消解有机物、加热除去 H_2SO_4 时及蒸发至干时亦不发生损失。且由于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的加入，消解后的

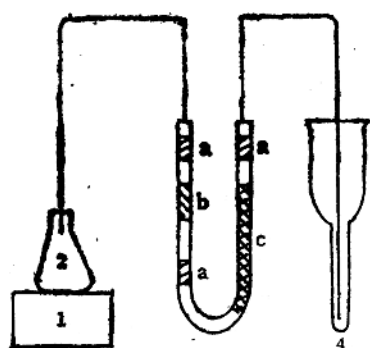


图1 反应装置简图

1. 电磁搅拌器 2. 反应瓶 3. U形管
(a. 脱脂棉, b. 醋酸铅脱脂棉, c. 脱脂棉加 2 ml DMF混合液浸润)

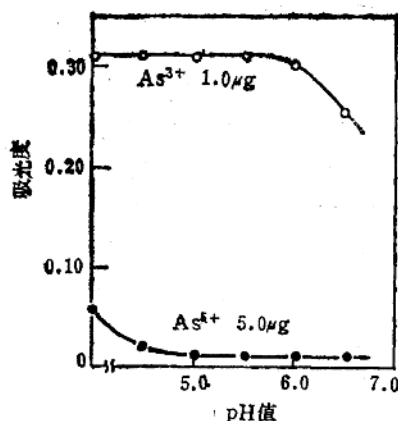


图2 柠檬酸铵介质中 pH 对 As^{3+} 、 As^{5+} 分离的影响

砷被均匀吸附在析出的晶体上，防止了器壁的吸附，提高了回收率。

用 HClO_4 参与消解时, 残留的 HClO_4 对测定有很强的干扰。

方法的精密度和检出限 As^{3+} 检出限为0.8ppb(3s), 含量为ppb级时, 变异系数为2.8%; 无机砷总量检出限为1ppb(3s), 含量为ppb级时, 变异系数为3.5%。若增大发生溶液的体积和相应的还原剂、缓冲液及酒石酸的量时, As^{3+} 和无机砷总量的检出限可达0.1ppb和0.2ppb。当砷的浓度为0—3 $\mu\text{g}/3\text{ml}$ 有良好的线性关系, 添加回收率为95—105%。

参 考 文 献

- [1] G.E.Pacey, J.A.Ford, Talanta, 28:1981;935.
- [2] R.S.Braman, et al, Anal.Chem, 45:1977;621.
- [3] F.T.Henry, T.M.Thorpe, Anal.Chem, 52:1980;80.
- [4] J.Aggett, A.C.Aspell, Analyst, 101:1976;341.
- [5] 李万春等, 分析化学, 15(6):1987;485.
- [6] 汪炳武等, 分析化学, 16(5):1988;419.

食品包装材料及容器中锑的测定

沈 文 方亚敏

(上海市食品卫生监督检验所)

本文对现行的孔雀绿分光光度法所用萃取剂进行了选择, 采用毒性较小的乙酸异戊酯替代苯作溶剂, 取得满意结果。

实 验 部 分

原理 Sb^{5+} 与三苯基甲烷染孔雀绿形成有色络合物, 在一定pH介质中被乙酸异戊酯萃取, 于628nm波长下比色。

仪器与试剂 722分光光度计; 无水硫酸钠; 乙酸异戊酯; 10% SnCl_2 溶液: 取12g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加10ml HCl 溶解后加水至100ml; 20% NaNO_2 溶液; 50%脲素溶液; 5:1 HCl ; 0.2%孔雀绿溶液; 20%柠檬酸钠溶液; 1:5 H_2SO_4 ; 锑标准液 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 使用前用1:5 H_2SO_4 稀释成10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

方法 树脂样片或成型品, 按2ml/cm²加4% HAc , 于60℃浸泡30min (受热容器于95℃ 30min)。取50ml浸泡液, 加2滴 H_3PO_4 , 微沸水浴蒸发至近干, 用4ml 5:1 HCl 及3ml水分数次分别洗涤蒸发皿内容物至分液漏斗中 (预先盛有1ml水), 加2滴10% SnCl_2 溶液, 放置5min。

取10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 锑标准液 0、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0ml于分液漏斗中 (预先盛有4ml 5:1 HCl 和4ml水), 加2滴10% SnCl_2 溶液, 放置5min。

向样品及标准中各加1ml 20% NaNO_2 溶液, 混匀, 用吸球吹除漏斗内棕色气体; 加入2.5ml 50%脲素, 充分振摇混匀, 待溶液无气泡逸出后, 加1ml 0.2%孔雀绿溶液、10ml 20%柠檬酸钠、5ml乙酸异戊酯, 振摇30Sec, 分层后弃去水相; 有机相经无水硫酸钠脱水后收集于试管中, 以1cm比色杯, 零管作参比, 于628nm下比色, 根据标准曲线定量。

结果与讨论

方法检出量 为生产透明度好的聚酯树脂制品,常加入锑或锆作聚合催化剂,可能造成锑的残留并可能向食品中迁移。各国对溶出锑均有限量规定(日本 $\leq 0.05\text{ppm}$,比利时 $\leq 0.05\text{ppm}$),本文检出的方法可满足如上规定和我国拟予制订的规定。即50ml浸泡液中含锑 $2.5\mu\text{g}$,在检出量 0.05ppm 以上。本法同时适于搪瓷食具(锑限量 $\leq 0.7\text{ppm}$)监测。

溶剂选择 锑孔雀绿络合物可溶于苯,不溶于环己烷,但苯对人体有害,选择一个和苯极性近似的溶剂(单一或混和)以替代苯很有必要。溶剂①4-甲基戊酮-2和石油醚(1:1)、②乙酰丙酮和石油醚(1:3)、③乙酸异戊酯等分子中有恰当碳原子数的烷基,与苯的极性相近似,试验表明用乙酸异戊酯作溶剂可获得满意结果,且毒性比苯小。

酸度影响 试验表明, HCl的加入量直接影响体系中 SnCl_2 和亚硝酸盐的氧化还原过程的完成,且影响溶剂对有色络合物的萃取,酸度为加入4ml 5:1 HCl最好(表1)。另外酸度还受柠檬酸钠的加入量的影响(表2)。

络合物的吸收光谱及稳定性 试验表明络合物在628nm处有最大吸收,当0.2%孔雀绿溶液加入量为1ml时,有最大灵敏度(表3);在乙酸异戊酯中稳定,数小时内测定吸光度无明显变化。

干扰试验 测定 $5\mu\text{g}$ 锑时,体系中存在 $200\mu\text{g}$ Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ge^{2+} 均无干扰。本法添加回收率为106%,变异系数6.8%。

表1 盐酸加入量对测定的影响

加入量 (ml)	2	4	6	8
吸光度	0.056	0.118	0.015	0.006

表2 柠檬酸钠用量对测定的影响

加入量 (ml)	1	2	4	6	8	10	12	15
吸光度	0.068	0.070	0.145	0.186	0.212	0.307	0.305	0.214

表3 孔雀绿用量对测定的影响

加入量 (ml)	0.5	0.8	1.0	1.2
吸光度	0.072	0.116	0.124	0.108

参考文献

- [1] 天津市卫生防疫站译, FAO/WHO第三次食品添加剂和污染物会议资料, 1973.10,
- [2] 上海市污水调查组, 水质中有害物质的测定, 1971.
- [3] 中华人民共和国国家标准, 食品卫生检验方法理化部分, 1986,

[4] 厚生省环境卫生局食品化学课, 食用プラスチック卫生学, 1980.

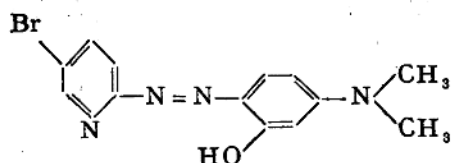
[5] Weininger stermitz, Organic Chemistry, 1984.

5-Br-DMPAP分光光度法测定食品中微量镉

钮为民

(江苏无锡市卫生防疫站)

部颁法^[1]采用双硫腙比色法、6-溴苯并噻唑偶氮萘酚比色法测定食品中的镉。这些方法都不同程度地存在某些缺陷。S. Shibata^[2]合成了2-[2-(5-溴代吡啶)偶氮]-5-二甲基氨基苯酚 (5-Br-DMPAP), 它是在PAR的分子结构中, 在吡啶环的第5-位上引入强吸电子的Br-原子, 苯环上与偶氮基对位的羟基被斥电子能力强的-N(CH₃)₂基取代的一种试剂。由于Br-的引入, 导致电子云向Br-移动, 增加了试剂共轭体系中 π 电子的活性, 电子流动性增加, 激化能降低, 致使络合物的最大吸收峰明显地向长波方向移动。偶氮基对位连有-N(CH₃)₂基, 共轭体系也发生改变, 使偶氮基具有较大的电子密度, 更容易与亲电的金属阳离子发生反应。



近年来有报导用于镉、铜、镓、铋、钴等多种元素的分析。其中与镉的反应, 当采用3-甲基+1-丁醇作萃取剂时, 摩尔吸光系数达 1.41×10^5 , 显示了高灵敏度的优点。本文应用该显色剂测定了食品及食品包装容器中的微量镉。

实 验 部 分

仪器与试剂 紫外可见分光光度计; 镉标准溶液 (1 mg/ml), 临用时稀释成 2 μ g/ml, 2% 聚乙二醇辛基苯基醚 (简称OP), pH9缓冲液, 称取氯化铵35g, 溶于水中, 加浓氨水24ml再加水至500ml, 5-Br-DMPAP, 0.035%乙醇溶液; 硝酸-高氯酸 (3:1) 混合酸。

试验方法 于25ml比色管中加入一定量 2 μ g/ml 镉标准液, 依次加入 2 ml NH₃·NH₄Cl缓冲液, 5 ml 2% OP, 1 ml 5-Br-DMPAP, 加水至刻度, 摇匀比色。

结 果 与 讨 论

吸收光谱 试验表明, 溶液的最大吸收峰在557.2nm。

显色剂用量 试验表明, 随着5-Br-DMPAP用量的增加, 吸光度上升; 当显色剂用量为 1 ml时, 吸光度最大; 超过1.4ml时, 吸光度明显下降。

pH的影响 试验表明, 当pH 9—10时, 吸光度最大。

增溶剂及其用量 试验了OP、十二烷基磺酸钠, 吐温60的增溶效果, 结果以OP最好。其用量由2—10ml对吸光度均无影响。

温度及放置时间的影响 试验表明, 随着显色温度升高, 吸光度上升; 当在30~40℃时, 有最大吸光度, 加入显色剂后可立即显色, 且颜色在3小时内持续不退。但当温度高于40℃时, 吸光度下降。

线性范围 镉在0—10μg范围内符合比耳定律, $r=0.9997$ 。

干扰元素的分离 由于5-Br-DMPAP能与多数金属离子产生显色反应而干扰测定[2], 因此样品测定前必须进行预分离, 本文采用DAM-CHCl₃萃取预分离[3]。

方法的精密度和回收率试验 采集了本市生产的搪瓷食具、陶瓷制釉彩花饰小碟、生产食具用铝块和市售凤尾鱼、油炸鲈鱼作为样品。食品容器前处理分别按GB5009·62—85、GB5009·63—85、GB3562—85, 和GB5009·15—85方法前处理, 样品经预分离后, 测得其平均回收率为86.3~99.5%; 变异系数0.46~1.14%。

本法与原子吸收法同时测定搪瓷容器结果如表1。

表1 搪瓷器具的测定结果 (ppb)

样品名称	本法	原子吸收法
搪瓷饭盆 1*	71	80.5
搪瓷饭盆 2*	65	77.4
搪瓷茶杯	48	36.8

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家标准, 食品卫生检验方法理化部分, 1985; 55, 261。
- [2] S. Shibata, Ejro Kamata and Ryoza Nakashima, Anal. Chim. Acta 82(1): 1976, 169—174。
- [3] 吴诚等, 理化检验化学分册, 19(1): 1983, 2—5。

对磺酸基苯重氮氨基偶氮苯法测定味精中的锌

邴俊良

(湖南医学专科学校)

锌多采用原子吸收法和双硫腙比色法测定[1], 魏复盛等[2]报导了镉试剂中以磺酸基取代硝基合成对磺酸基重氮氨基偶氮苯, 并对其性质及与汞的显色反应进行了研究。本文根据报导的方法, 合成了该试剂, 并应用于测定味精中的锌, 灵敏度达 8.0×10^4 L/mol·cm, 准确度在95%左右, 变异系数为2.2%。

实 验 部 分

仪器与试剂 721分光光度计; 5% Triton X-100水溶液; 0.05%对磺酸基苯重氮氨基

基偶氮苯乙醇溶液(实验室合成);四硼酸钠-氢氧化钠缓冲溶液:称取50g四硼酸钠溶于1升水中,用1M NaOH调pH=11;95%乙醇;1M NaOH;酚红指示液,0.1%乙醇溶液;锌标准溶液1mg/ml,使用时稀释成5 μ g/ml。

操作方法 取适量按GB5009.11—85方法[1]处理的试样溶液于50ml比色管中,加2ml缓冲溶液、1ml 5% Triton X-100、2ml 0.05%对磺酸基苯重氮氨基偶氮苯乙醇溶液,补水至25ml,摇匀,20min内用2cm比色杯,以试剂空白作参照,于525nm比色。

结果与讨论

吸收光谱 对磺酸基苯重氮氨基偶氮苯乙醇溶液为淡黄色,与锌形成的络合物为红色,其最大吸收波长分别在420nm和525nm,对比度相差105nm,本法选用525nm为测定波长。

显色剂用量 试验表明,吸光度随显色剂用量增加而增大,当加入量达2ml时,吸光度基本恒定,本法选用加入2ml显色剂。

5% Triton X-100用量 当加入1ml时,吸光度最大;超过1ml时,吸光度略有下降。本法选用1ml加入量。

显色稳定性 试验表明,显色反应在不同温度(0~40℃)下能立即显色,且对吸光度无影响。显色后吸光度为峰值,随后逐渐下降,在20min内吸光度基本不变。

溶液酸度 当pH=10.5~11.5时,吸光度恒定且有极大值,本法选用Na₂B₄O₇-NaOH缓冲液校正pH=11。

四硼酸钠-氢氧化钠缓冲液用量 当缓冲液用量为2ml时,吸光度达最大值。

干扰离子的影响 微克级的汞、镉、镍、钴、铝、铜等对测定产生正干扰;毫克级的其它离子无干扰。

线性浓度 锌在0—5 μ g/25ml符合比耳定律,摩尔吸光系数为 8.0×10^4 L/mol·cm。

准确度和精密度 在样品中添加2.5 μ g锌,回收率为94.7%;对同一份样品7次测定的变异系数为2.2%。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准,食品卫生检验方法理化部分,中国标准出版社,1986;49,36。
- [2] 魏复盛等,化学试剂,7:1985,155。

对苯二胺比色法测定食盐中加碘盐的研究

胡金轩 程绪芳

(湖北宜昌市卫生防疫站)

目前,国内测定食盐中加碘盐大多沿用滴定法[1],亦有文献介绍比色法[2],其原理都是以碘量法为基础。以上测定方法虽操作较简便,但易受氧化还原性物质影响,析出的碘易挥发。本文采用测定碘酸盐的新显色剂对苯二胺[3]建立了食盐中加碘盐的测定方法。如采用合

适的前处理,将碘化物氧化成碘酸盐,可应用于其它食品中碘的测定。

实 验 部 分

原理 在酸性介质中碘酸盐及过碘酸盐可与对二苯胺反应,生成稳定的桃红色化合物,在520nm下比色定量。

仪器与试剂 721分光光度计; 2%对苯二胺溶液:称取2g对苯二胺盐酸盐,用蒸馏水溶解并稀释至100ml; 1:1 H₂SO₄; 20%NaCl; 碘酸盐标准溶液:称取0.1224g碘酸钾,用蒸馏水溶解并稀释至100ml为储备液1mg/ml,使用前稀释成100μg/ml。碘酸钾为基准试剂,其它均为分析纯。

操作方法 称取2.00g样品于小烧杯中,用少量蒸馏水溶解,移入25ml比色管中,加水至10ml,摇匀;另准确吸取100μg/ml碘酸盐标准溶液0、0.05、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0ml于25ml比色管中,加20%NaCl至10ml,摇匀;样品及标准管各加0.5ml 1:1H₂SO₄、5ml 2%对苯二胺溶液,摇匀,放置10min后用2cm比色杯,以零管为参照,于520nm波长下比色。

计算

$$\text{碘酸盐(以 IO}_3\text{计, mg/kg)} = \frac{A \times 1000}{W \times 1000}$$

式中A——标准曲线中查得的碘酸盐量(μg); W——样品重量(g)。

结 果 与 讨 论

显色剂用量 试验表明,当加入5ml显色剂时,吸光度最高;当加入7ml显色剂时,

表1 酸性介质对反应显色的影响

1:1硫酸加入量 (ml)	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
碘酸盐含量 (μg)	50	50	50	50	50	50	50	50
吸光度	0.233	0.242	0.260	0.250	0.240	0.240	0.212	0.180

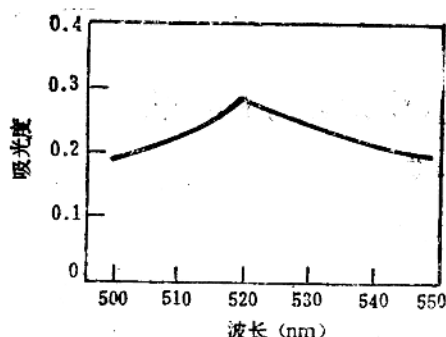


图1 反应产物的吸收光谱

吸光度明显下降,且显色不正常,颜色红中稍带黄色。本法采用加入5ml显色剂。

酸性介质对反应显色的影响 表1表明,当加入0.5ml 1:1 H₂SO₄时,有最好的显色效果。

反应产物的吸收光谱 图1表明反应产物在520nm处有最大吸收。

显色稳定性 试验表明,在30min内显色有良好的稳定性,本法选用显色后放置10min比色。

回收率与重现性 在样品中添加5—

100 μ g磷酸盐标准,回收率为96.6—105.0%。同批样品重复测定8次,变异系数为8.27%。

线性浓度 试验表明,在0—100 μ g范围内有良好线性, $r=0.998$ 。

干扰与实用性 试验表明,在加碘盐测定中未见有干扰。为了验证方法的可靠性,用本法与滴定法分别进行测定,结果二法无显著性差异($P>0.05$)。过磷酸盐能与对苯二胺发生显色反应,但食盐和食品中一般不存在过磷酸盐。本法适合测定加碘酸钾的食盐,如测加碘化钾食盐,尚需将碘化钾氧化成碘酸钾再测定。目前国内已逐步停止用碘化钾加碘盐而代之以加碘酸钾,因而本法有较大的适用性。本法测定结果表示方法,以碘酸盐、碘酸钾或以碘表示均可。

参 考 文 献

- [1] 食品卫生化学检验,湖北省卫生防疫站内部资料,1977;157—158。
- [2] 黄伟坤等,食品检验与分析,轻工业出版社,1989;251—252。
- [3] 方石岗,国外医学卫生学分册2:1987;124。

对-氨基偶氮苯比色法测定食品中亚硝酸盐

王淑琴 周庆娟 杜红旭 吕晓明

(辽宁铁岭市卫生防疫站)

姜 金 英

(辽宁铁岭市产品质量检验所)

发色剂亚硝酸盐的测定方法多是利用亚硝酸盐的重氮化、偶联反应进行测定[1—3],试验中需使用毒性较强的对-氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺或盐酸 α -萘胺、二氯化汞等试剂。本文提出用无毒性的对-氨基偶氮苯(P-AAB)测定亚硝酸盐,且能由一种试剂同时完成重氮化、偶联二个反应。方法灵敏度高,选择性好。

实 验 部 分

原理 在弱酸性条件下,亚硝酸盐与对-氨基偶氮苯重氮化后,在碱性介质中再与对-氨基偶氮苯偶联,生成紫红色染料。

仪器与试剂 721分光光度计;P-AAB溶液:取0.5g P-AAB,加1ml乙酸、50ml甲基溶剂,混匀;亚硝酸盐标准溶液:称取0.1000g亚硝酸钠(经硅胶干燥器干燥24h),加水溶解并稀释至500ml,临用时稀释成5mg/ml的使用液;2M NaOH溶液;甲基溶剂;硼砂饱和溶液:取5g硼砂溶于100ml热水中,冷却备用;乙酸锌溶液:取22g乙酸锌,加3ml冰乙酸,加水至100ml;亚铁氰化钾溶液:取10.6g亚铁氰化钾,加水溶解并稀释至100ml。实验用水为去离子水。

样品处理 取5g捣碎混匀样品于50ml烧杯中,加12.5ml硼砂饱和溶液,搅拌均匀,用约300ml热水(70℃)将样品全部洗入500ml容量瓶中,沸水浴15min,冷却,加入5ml

亚铁氰化钾（不断搅拌下）、5 ml 乙酸锌溶液，使蛋白沉淀，然后加水至刻度，混匀，放置片刻，去脂肪，清液用滤纸过滤后备用。

测定 取 5 ml 滤液于 50 ml 比色管中，另取 7 支 50 ml 比色管，分别加入亚硝酸盐标准使用液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 ml，加水至 5 ml。向样品及标准管中各加 5 ml P-AAB 溶液，于 25℃ 放置 40 min，加 5 ml 2 M NaOH 溶液、10 ml 甲基溶纤剂，振摇混匀后以空白作参比，于波长 570 nm 测定吸光度，绘制标准曲线并计算含量。

结果与讨论

吸收光谱 图 1 表明，显色溶液在 570 nm 处有最大吸收。

P-AAB 用量的影响 图 2 表明，随着 P-AAB 用量的增加，吸光度增大，当 P-AAB 用

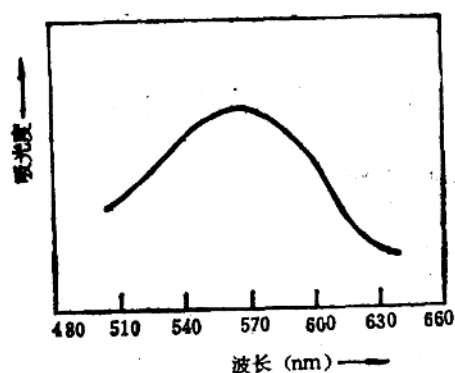


图1 亚硝酸盐吸收光谱

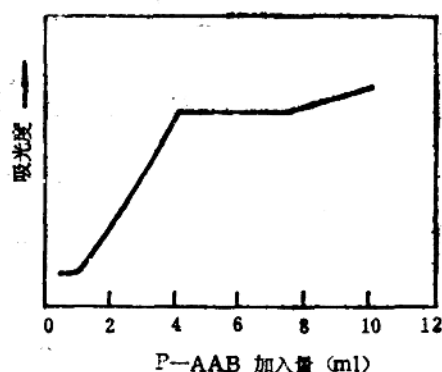


图2 P-AAB 用量的影响

量在 4—7 ml 范围内，吸光度恒定。本法选用加入 5 ml。

反应时间及温度的影响 图 3 表明，当 25℃ 时，反应 30—60 min，测定值基本恒定，而当 15℃ 和 60℃ 时，测定值变化大。

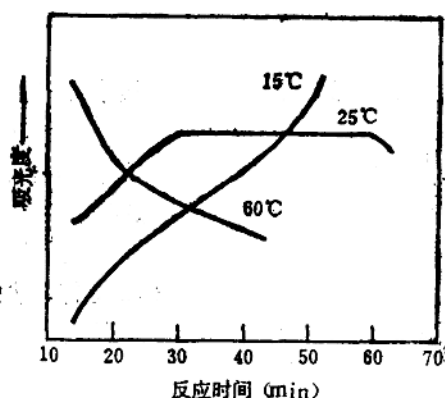


图3 反应时间及温度的影响

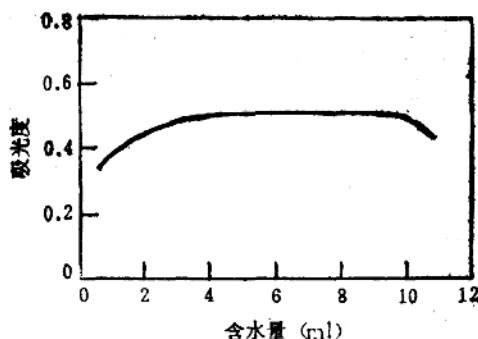


图4 溶液中含水量对测定的影响

溶剂的选择 P-AAB不溶于水, Sauick用N、N-二甲替甲酰胺作溶剂, 此溶剂有恶臭味, 且在偶联反应时产生泡沫。本工作试验了甲基溶纤剂、2-丙醇甲酰胺、甲醇、丙酮、乙腈等作溶剂, 结果以甲基溶纤剂的灵敏度最高。试验表明, 显色时当样液中存在4 ml以上的水时, 吸光度恒定; 当水量在10 ml以上时, 溶液中开始有P-AAB沉淀析出, 影响测定(图4)。本法中样液含水量为5 ml左右, 不影响测定。

酸对重氮化反应的影响 在配制P-AAB溶液时需加酸增溶, 且在重氮化反应时须在酸性下进行, 本文试验了盐酸、醋酸、一氯乙酸、三氯乙酸、磷酸等的效果, 结果以2% HAc的条件时, 吸光度最大且P-AAB有较好溶解度。

NaOH对偶联反应的影响 试验表明, 在0.05—0.4 M NaOH范围内, 吸光度恒定(图5)。本法采用0.2 M NaOH。

共存离子的影响 试验表明, 80 ppm Pb^{2+} 、50 ppm Zn^{2+} 、100 ppm Cu_2^{+} 、100 ppm SO_4^{2-} 、30 ppm Hg^{2+} 、80 ppm Cd^{2+} 对测定无影响。

线性浓度 试验表明, 亚硝酸盐在0.2—12 mg/25 ml范围内符合比耳定律, 最低检出量为0.02 mg/L。

准确度与精密度 试验表明, 本法添加回收率为96.5—102%, 平均98.5%; 测定相对标准偏差为1.12%。

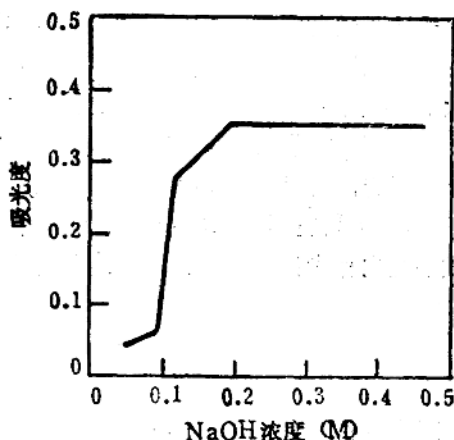


图5 NaOH对偶联反应的影响

参 考 文 献

- [1] 釜谷美则等, 分析化学(日), 1987; 204.
- [2] JISK, 排ガス中の窒素酸化物分析方法(日), 1984;
- [3] 中华人民共和国国家标准, 食品卫生检验方法理化部分, 中国标准出版社, 1986; 121.

苹果中B-9残留量的比色分析法

俞大块

赵贤四

(甘肃省防疫站)

(兰州医学院环境卫生专业87级研究生)

B-9是一种低毒农药, 化学名N-二甲胺基琥珀酰胺酸, 国外已用在作物中并对之残留量作了规定, 一般为10—30 ppm^[1]。本文根据有关文献, 对苹果中B-9残留量分析方法作了一些探讨。

实 验 部 分

原理 B-9在5%NaOH的煮沸溶液中很快水解, 蒸出偏二甲基胍, 与 TPF 试剂在 pH5.0时呈橙红色, 于490nm波长下比色定量。

仪器与试剂 721分光光度计; pH5-2酸度计; 20%TiCl₃溶液; TPF 试剂(五氰氨络亚铁三钠), 临用时配成0.1%水溶液; B-9标准液: 含量90%以上的商品B-9反复重结晶三次, 得熔点154℃纯品, 用水配制1mg/ml溶液, 使用时稀释成100μg/ml。

方法 将苹果洗净切碎混匀后, 称取50g于蒸馏瓶中, 加100ml 50%NaOH、2g 锌粒、一小块石蜡, 蒸馏, 以5ml 2%柠檬酸及1滴酚酞指示剂作吸收液, 收集约40ml 馏出液并用1M NaOH调pH=5.0, 加5.0ml TPF试剂, 定容50ml。于20℃左右放置1h, 过滤, 以试剂空白作参比, 在490nm处比色定量。

结 果 与 讨 论

测定吸收波长选择 图1表明, B-9在475nm有最大吸收, 但试剂空白在此亦有较大强度的吸收, 故选用490nm。

酸度的影响 改变溶液酸度, 吸收特性不变, 当pH=5.0时, 显色50min后有最大吸收值, 且稳定2h无变化。

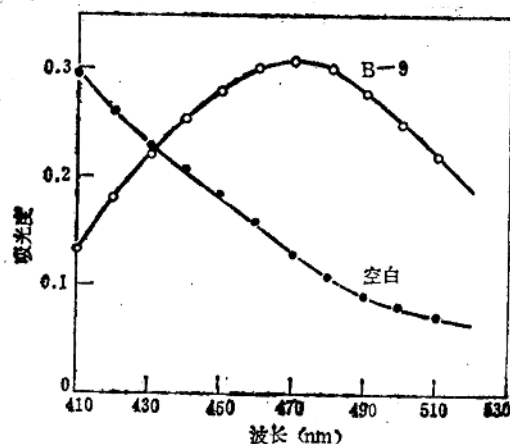


图1 B-9的吸收光谱曲线

温度的影响 试验表明, 在 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 时, 显色50min后达到平衡, 并有较好的稳定性。

B-9的蒸馏曲线 取500μg B-9标准物于200ml 50%NaOH中, 不加固体NaOH进行蒸馏。吸收管中加2ml吸收液, 每管接收10ml 馏出液, 顺次7管, 显色后其结果为: 当接收到第40ml 馏出液时, 已有95%的B-9蒸出。

回收试验 在50g样品中添加500μg B-9标准, 回收率为72—82%, 平均76.38%, 与文献[3]基本相符。

样品分析 作两组标准系列, 一组直

表1 两组标准系列溶液的吸光度

B-9 标准 (μg)	直接蒸馏	加样蒸馏	偏差 (%)
100	0.11	0.095	-13.7
200	0.21	0.178	-15.2
300	0.31	0.25	-19.4
400	0.41	0.327	-20.2
500	0.51	0.377	-26.1