



# 食品卫生理化检验讲义

胡云梯 童秀珍



新疆维吾尔自治区卫生防疫站

一九八〇年六月

# 目 录

前 言	(1)
第一讲 螯合物在分析化学中的应用	(2)
1—1 络合物	(2)
1—2 螯合物	(4)
1—3 螯合物在分析化学中的应用	(8)
第二讲 容量分析中各类指示剂	(14)
2—1 酸碱指示剂	(14)
2—2 金属指示剂	(20)
2—3 沉淀指示剂(吸附指示剂)	(23)
2—4 氧化还原指示剂	(28)
第三讲 分子吸收光度法	(32)
3—1 光吸收律	(32)
3—2 分子吸收光谱	(34)
3—3 克分子吸收系数的测定	(35)
3—4 光度计的构造	(36)
3—5 751型分光光度计的光学系统	(39)
3—6 751型分光光度计的操作步骤	(41)
3—7 光度分析的工作方法	(42)
3—8 光度分析的误差	(43)

3—9 紫外吸收法在食品卫生检验方面的应用	(44)
<b>第四讲 原子吸收光度法</b>	(47)
4—1 原子吸收谱线	(48)
4—2 原子吸收与原子浓度的关系	(50)
4—3 原子吸收光度计	(51)
4—4 干扰及消除	(55)
4—5 灵敏度和精密度	(56)
4—6 工作方法	(57)
4—7 原子吸收法在食品卫生检验中的应用	(58)
<b>第五讲 荧光分析法</b>	(60)
5—1 吸收光谱与荧光光谱	(60)
5—2 荧光强度与溶液浓度	(62)
5—3 荧光分光光度计	(64)
5—4 荧光分析的工作方法	(66)
5—5 荧光法在食品检验中的应用	(67)
<b>第六讲 气相色谱法</b>	(69)
6—1 气相色谱法原理	(69)
6—2 气相色谱仪	(74)
6—3 气相色谱法在食品检验中的应用	(79)
<b>第七讲 膜电极分析法</b>	(82)
7—1 离子膜与膜电极	(82)
7—2 膜电位及测量	(89)
7—3 选择系数的测定	(92)
7—4 工作方法	(93)
<b>第八讲 催化分析法</b>	(96)

8—1	催化分析基本原理	(96)
8—2	催化分析工作方法	(97)
8—3	Landalt 型反应	(101)
8—4	酶分析法	(103)
<b>第九讲</b>	<b>真菌毒素</b>	(107)
9—1	真菌毒素的分类	(107)
9—2	真菌毒素的理化性质	(109)
9—3	真菌毒素的定量分析	(117)
<b>第十讲</b>	<b>工农污染毒物</b>	(121)
10—1	工农污染毒物的来源和危害	(121)
10—2	工农污染毒物的理化性质	(122)
10—3	工农污染毒物的定量分析	(128)
<b>第十一讲</b>	<b>误差及数据处理</b>	(138)
11—1	准确度及精密度	(138)
11—2	误差的来源	(141)
11—3	实验数据的处理	(143)

## 前 言

为了加强我自治区的食品卫生工作，以适应“四化”建设的需要，以及提高食品卫生理化检验水平，更好地贯彻执行国家食品卫生标准，防止食品污染，以保证人民身体健康。我们举办了食品卫生理化检验训练班，主要教材是卫生部颁发的“食品卫生检验方法”（理化部分）。为搞好学习，我们请新疆八一农学院化学教研室负责人胡云梯同志参加和编写了这册补充材料，着重于食品化学分析的基础理论和仪器分析的基本原理的介绍。

由于食品的品种繁多，分析内容复杂和分析技术的不断发展，加上时间仓促，不足之处，在所难免，希望读者批评指正。

对新疆八一农学院大力支持我们办好这个训练班，谨致谢意！

新疆维吾尔自治区卫生防疫站

一九八〇年六月

# 第一讲 螯合物在分析化学中的应用

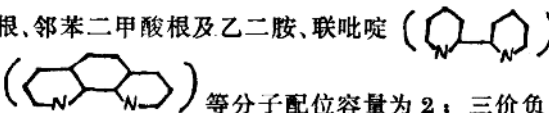
## 1.1. 络合物

络合物是一类由简单化合物组成的高级化合物，如 $K_4[Fe(CN)_6]$ 、 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 、 $(NH_2CH_2COO)_2Cu$ 等，络合物的中心离子称为形成体，如上述络合物中的 $Fe^{+2}$ 和 $Cu^{+2}$ 。与形成体直接结合的负离子或中性分子称为配位体，如 $CN^-$ 、 $NH_2CH_2COO^-$ 和 $NH_3$ 。形成体与配位体组成内配位层即络离子或络分子，如 $[Fe(CN)_6]^{-4}$ 、 $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ 和 $(NH_2CH_2COO)_2Cu$ 。络离子是能稳定存在于晶体和溶液中的微电离的复杂离子，常以方括弧标示。中和络离子电荷的外界离子如 $K^+$ 和 $SO_4^{-2}$ 称外配位层。内配位层中形成体与配位体以半极性的配价键相结合，而内配位层与外配位层之间则属离子键。

络合物中形成体同时以主价和副价与配位体相结合。所称主价是能用氢原子化合力为单位来衡量其饱和度的力，即相当于普通原子价，副价是指能把分子或离子结合成高级化合物的力。主价和副价实际是等同的。络合物中形成体所表现的主价和副价之和称为配位数，配位数决定于形成体的价电子层结构，如 $Co^{+3}$ 、 $Cr^{+3}$ 、 $Pt^{+4}$ 、 $Fe^{+3}$ 、 $Fe^{+2}$ 等离子的配位数恒是6； $B^{+3}$ 、 $Be^{+2}$ 、 $Pt^{+2}$ 、 $Cu^{+2}$ 、 $Hg^{+2}$ 、 $Zn^{+2}$ 恒

是 4； $\text{Ag}^+$  的配位数恒是 2。

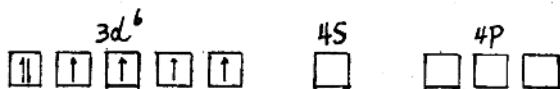
配位体的一个质点在形成体周围所能占用的配位数称为配位容量。配位容量决定于配位体的组成和性质。一价负离子  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{CN}^-$  及  $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等分子配位容量为 1；二价负离子如草酸根、硫代硫酸根、邻苯二甲酸根及乙二胺、联吡啶

二氮菲  等分子配位容量为 2；三价负离子

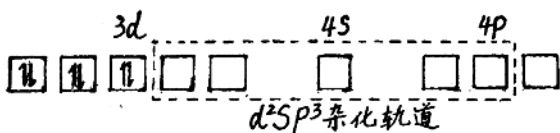
如磷酸根及丙三胺、丙三醇等配位容量为 3；氮三乙胺和氮三乙酸配位容量为 4；乙二胺四乙酸的配位容量为 6。

形成体与配位体系以配位键相互结合；形成体是电子对的接受者，而配位体则是电子对的给予者。形成络合物时，配位体给出自由电子对来填充形成体价电子壳层中空的数量子轨道，从而形成很稳定的体系。可知作为形成体的离子或原子，需具有可为电子对填充的空的数量子轨道，而其配位数也就决定于这样的空数量子轨道的数目；作为配位体的离子或分子需具有未被结合的自由电子对，而其配位容量也就决定于可提供的自由电子对的数目。

处在长周期中部的过渡金属元素，它们的原子（或离子）次外层有未填满的 d 轨道和最外层均有空的 p 轨道。例如  $\text{Fe}^{+2}$  离子的价电子层结构是  $3d^6 4s^4 4p$ 。



当  $\text{Fe}^{+2}$  离子成络时，3d 电子重新分配，空出 2 个轨道；同时 3d、4s、4p 经杂化后形成 6 个  $d^2sp^2$  杂化轨道：



这样它可容纳 6 个  $CN^-$  离子所提供的 6 对自由电子形成 6 个配价键，络合成  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  离子，故  $Fe^{2+}$  离子配位数是 6。  $[:C\equiv N:]^-$  只能提供一对自由电子，故其配位容量为 1。

络合物为数甚多，主要有下面三种类型：

1. 配位化合物，由一定数量的配位体排布在形成体的周围而成。例如  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 、 $[Co(NO_2)_6]^{3-}$  等。这类络合物通常是由含 N、O、S、卤素的配位体与形成体络合而成。由含 N 配位团形成的络合物，有氨合物、胺合物、氰合物、硝基合物。由含 O 配位体形成的络合物，有水合物、醇合物、酸合物、醛合物。含 S 配位体的络合物，有硫化物、硫醇 ( $R-CH_2-SH$ )、硫脲的加合物及多硫化物。卤素络合物如  $[HgI_4]^{2-}$  及多卤化物如  $KI_3$ 。

2. 多核络合物，包括同多酸如重铬酸  $H_2Cr_2O_7$ ，五钒酸  $H_3V_5O_{14}$  和杂多酸如磷钼酸  $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ ，硅钼酸  $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ 。

3. 螯合物，是一种具有环状结构的络合物。

## 1.2. 螯合物

螯合物又称为内络合物，是由配位容量为 2 和 2 以上的



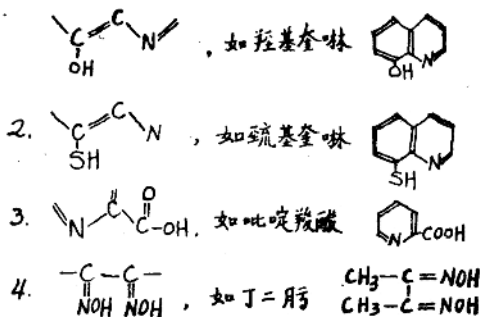


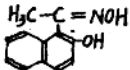
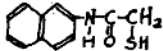
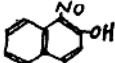
络合物的稳定性通常符合下面顺序：



其次，形成体由 $d^2sp^3$ 键所形成的络合物（内轨型络合物）比由 $sp^3d^2$ 键（外轨型络合物）或 $sp^3$ 键所形成的络合物稳定。

阳离子形成体配位数常为其氧化数的二倍。因此当配位容量为2的螯合剂中两个给电子基之一含有可被取代氢时，则形成体的配位数和氧化数同时得到满足，因而形成电中性分子，故又称为内络盐，例如丁二脒合镍。羧基（ $-\text{COOH}$ ），磺基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ），烯醇式羟基（ $-\text{OH}$ ），肟基（ $=\text{NOH}$ ），巯基（ $-\text{SH}$ ）都是含可取代氢的基，它们能以主价与中心离子联结。能以副价与中心离子相联的基有：伯胺基（ $-\text{NH}-\text{R}$ ），仲胺基（ $-\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{H}$ ），叔胺基（ $-\overset{\text{I}}{\text{N}}-$ ），肟基（ $=\text{NOH}$ ），醇式羟基（ $-\text{OH}$ ），羰基（ $=\text{CO}$ ），硫醚基（ $-\text{S}-$ ），杂环氮（ $\backslash\text{N}/$ ）等。形成内络盐的螯合剂必同时含有这两种基。这类配位活性基及其化合物举例于下：

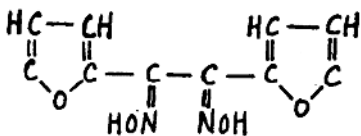


5.  $\begin{array}{c} -C=C- \\ | \quad | \\ OH \quad -C=NOH \end{array}$ , 如乙酰萘酚脎 
6.  $\begin{array}{c} -N-C-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ H \quad O \quad SH \end{array}$ , 如巯基乙酰萘脎 
7.  $\begin{array}{c} -C=C- \\ | \quad | \\ NO \quad OH \end{array}$ , 如α-亚硝基-β-萘酚 

在形成内络盐时, 金属离子总是要从配位基上置换出氢。因此, 内络盐的溶解度决定于金属离子的硷性, 金属硷性越弱, 则形成的内络盐溶解度越小。不同金属的内络盐在不同 PH 下表现不同的溶解度, 分析中常利用此种性质以定量分离金属离子。

某些活性基在一定条件下对指定金属离子具有一定特效

性。例如含  $\begin{array}{c} -C - C- \\ || \quad || \\ NOH \quad NOH \end{array}$  基化合物如丁二脎和联糠脎



在醋酸-醋酸钠微酸性介质中与  $Ni^{2+}$  形成鲜红色难溶的内络盐,  $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等不与试剂反应。

又如含  $\begin{array}{c} -C - C- \\ | \quad | \\ OH - C = NOH \end{array}$  基的化合物如水杨醛脎和乙酰

萘酚脎在酸性介质中与  $Cu^{2+}$  形成灰绿色难溶内络盐, 多数金属离子均不产生沉淀, 故对  $Cu^{2+}$  有很好的特效性。

螯合物有下面特性:

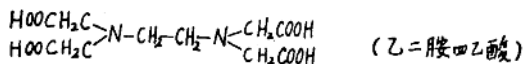
1. 多数内络盐实际不溶于水，分子量越大，溶解度越小。它们易溶于有机溶剂，特别是非极性有机溶剂。这种性质广泛用来作金属的萃取分离，萃取滴定和比色滴定。

2. 内络盐表现特别的热稳定性，在较高温度下亦不分解和挥发。例如丁二肟合镍在350℃仍然稳定。其次，内络盐的分子量一般都很大，故很适用于金属的重量分析。

3. 可溶于水的螯合物在溶液中实际是不电离的，且非常稳定，此种性质常用作金属离子的螯合滴定。

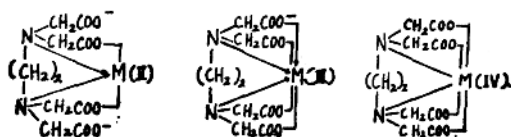
### 1.3. 螯合物在分析化学中的应用

(一) 螯合滴定：本世纪三十年代发现一系列羧胺螯合剂，如氮三乙酸，乙二胺四乙酸，1,2-二胺环己烷四乙酸等，其中最重要者为乙二胺四乙酸，常以EDTA表示。乙二



胺四乙酸为四元酸，各步电离常数指数是  $\text{PK}_1 = 2.0$ 、 $\text{PK}_2 = 2.67$ 、 $\text{PK}_3 = 6.16$ 、 $\text{PK}_4 = 10.26$ ，乙二胺四乙酸难溶于水，常用的是它的二钠盐。

EDTA中四个羧基和二个叔胺基都是给电子基，故其配位容量高达6。它可与二价、三价、四价金属离子形成非常稳定的可溶于水的1:1型螯合物，结构如下：

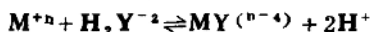


金属离子的水合物无色时，所形成的EDTA螯合物亦无色；金属离子的水合物有色，所形成的EDTA螯合物颜色加深。金属离子的硷性越弱，氧化数越高，则所形成的EDTA螯合物稳定度越大。EDTA螯合物的稳定指数列于表 1.1。

表1.1 EDTA 螯合物的稳定指数

螯合物	PK 络	螯合物	PK 络	螯合物	PK 络
AgY <sup>-3</sup>	7.30	FeY <sup>-2</sup>	14.33	PbY <sup>-2</sup>	18.04
BaY <sup>-2</sup>	7.76	LaY <sup>-1</sup>	15.40	NiY <sup>-2</sup>	18.62
SrY <sup>-2</sup>	8.63	GeY <sup>-1</sup>	16.05	CuY <sup>-2</sup>	18.80
MgY <sup>-2</sup>	8.69	AlY <sup>-1</sup>	16.13	TiY <sup>0</sup>	19.40
CaY <sup>-2</sup>	10.76	CoY <sup>-2</sup>	16.31	GaY <sup>-1</sup>	20.27
VY <sup>-2</sup>	12.70	CdY <sup>-2</sup>	16.46	HgY <sup>-2</sup>	21.80
MnY <sup>-2</sup>	13.79	ZnY <sup>-2</sup>	16.50	CrY <sup>-1</sup>	23.0
				FeY <sup>-1</sup>	25.1

EDTA与金属离子的螯合反应可用下式表示：



从反应可知，溶液中H<sup>+</sup>离子浓度对反应完全程度有很大关系。例如螯合物PK<sub>络</sub> = 8，溶液PH = 9时反应才能定量进行；PK<sub>络</sub> = 16，溶液PH可为5；如PK<sub>络</sub> = 25，即使在1N酸度下反应仍可进行完全；这时PK<sub>络</sub> < 18的金属离子则实际

上不与EDTA反应。

EDTA几乎可与所有+2、+3、+4金属离子形成稳定螯合物，原则上可用它来作所有这些金属离子的螯合滴定。但它的选择性很小，需要采取某些措施来消除共存离子的干扰和提高其选择性。常用的方法是：

1. 控制溶液中 $H^+$ 离子浓度和选用适当的指示剂。如在强酸性介质中用磺酸水杨酸指示剂滴定 $Fe^{+3}$ ，大多数重金属和硷土金属离子都不干扰。又如用螯合滴定测定钙时用氢氧化钠将溶液PH调至12用紫尿酸铵指示剂，这时镁沉淀为 $Mg(OH)_2$ ，不与EDTA和紫尿酸铵作用，故可单独测定钙。

2. 利用掩蔽剂将干扰离子掩蔽。例如在醋酸缓冲介质中用EDTA和磷苯二酚紫指示剂滴定铜， $Fe^{+3}$ 、 $Al^{+3}$ 干扰，可用 $NaF$ 掩蔽。因它们可与 $F^-$ 离子形成非常稳定的 $[FeF_6]^{-3}$ 、 $[AlF_6]^{-3}$ 。

用EDTA滴定金属离子时，要用金属指示剂（螯合指示剂）确定等当点。金属指示剂在下一讲介绍。

（二）分光光度滴定：分光光度滴定是以测量滴定过程中溶液吸光度变化为依据的方法。操作过程是将螯合剂的标准溶液加到被测成分的溶液中，在一定工作波长下溶液吸光度将不断变化。每加一份标准溶液测一次吸光度，以测得的吸光度 $A$ 对体积 $V$ 作图，所得 $E-V$ 曲线通常是由两条直线组成，两直线的交点即等当点。一般有以下四种情况：

1. 在能为滴定剂吸收不为被滴定物质和生成物吸收的光线下工作，例如在245nm波长下用EDTA滴定 $Mg^{+2}$ 、 $Ca^{+2}$ 、 $Zn^{+2}$ 、 $Cd^{+2}$ 。因 $Mg^{+2}$ 、 $Ca^{+2}$ 、 $Zn^{+2}$ 、 $Cd^{+2}$ 等离子及它们

与EDTA所形成的螯合物,其吸收都在222nm以下,而EDTA最大吸收为245nm。在此情况下,滴定到等当点,溶液消光保持不变;等当点后,过量滴定剂使溶液吸光度增大,所得A-V曲线如图1.1.a。

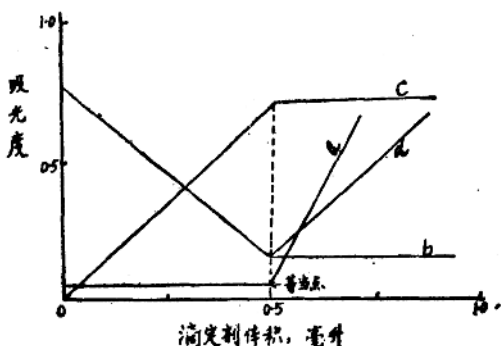


图 1.1 分光光度滴定曲线类型

2. 在可为被滴定物质吸收不为滴定剂和生成物吸收的光线下工作,例如在500nm波长下用EDTA滴定 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 。因 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 最大吸收在500nm,而EDTA及它与 $\text{Fe}^{+3}$ 的螯合物都不吸收此波长的光。随着滴定剂的加入吸光度逐减小,等当点后吸光度保持不变。故E-V曲线如图1.1.中b。

3. 在可为滴定生成物吸收不为被滴定物质和滴定剂吸收的光线下工作。例如在745nm波长下用EDTA滴定 $\text{Cu}^{+2}$ ,因 $\text{Cu}^{+2}$ 的水合离子及EDTA对此波长的光很少吸收,而 $\text{Cu}^{+2}$ 的EDTA螯合物则吸收最大,故滴定至等当点溶液吸光度逐渐增大,等当点后吸光度保持不变,所得E-V曲线如图1.1.中C。用磺酸水杨酸钠在500nm 滴定 $\text{Fe}^{+3}$ ,也属于这一类型。

4. 在可为被滴定物质和滴定剂吸收而不为滴定生成物吸收的光线下工作。例如用高锰酸钾滴定蓝色的钒的过氧化氢络合物。滴定至等当点消光减小，等当点后消光增加。所得曲线如图1.1.中d。

分光光度滴定系在分光光度计中进行，用光程2厘米液槽和1—2毫升的微量滴定管。在滴定剂用量很小的情况下，可以不考虑稀释影响。

也可以用目视比色进行，即将试液制成一定体积的发色液作对照；然后在另一具刻度的比色管中加入发色剂和其他辅助试剂并加水使其体积与对照管相近，用标准溶液滴定至颜色与对照管相同。

(三) 萃取滴定：是将螯合剂用有机溶剂（比重最好大于1）制成标准溶液，取一定体积待测液置分液漏斗中，调节PH并作适当稀释，然后从微量滴定管将标准溶液一小份一小份加入，每次加入后即振摇萃取，待分层，将有机相排出再加第二份，直至最后一份（约0.02—0.04毫升）有机相不变色呈螯合剂本身颜色为止。记下标准溶液的体积。

螯合剂标准溶液的标定：将不同体积的待测成份标准溶液置分液漏斗中如前用螯合剂进行滴定。将用去螯合剂的体积毫升数对待测成份的微克数作图制成工作曲线。从工作曲线即可直接找出试液中待测成份的微克数。

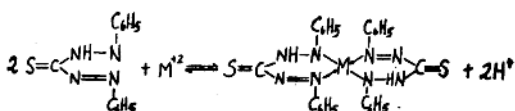
萃取滴定亦可如下进行：取定量的待测液置分液漏斗中，加入必要的辅助试剂，然后加入一定体积用有机溶剂制成的螯合剂溶液多次进行萃取，直至萃取完全。合并萃取液，移入一比色管。在另一相同比色管中放入同量的螯合剂溶液，从滴定管加入待测成份的标准溶液至颜色与前比色管



颜色相同为止。

双硫脲的四氯化碳溶液(滴定度一般为1微克Cu/毫升)在萃取滴定中有着广泛的用途。它可以直接测定食物中微量铜、铅和锌。

双硫脲可与二价重金属离子形成稳定有色螯合物:



这些螯合物都不溶于水而溶于四氯化碳和氯仿。在四氯化碳中 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Pb}^{+2}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 螯合物为红紫色或红色, $\text{Hg}^{+2}$ 为橙色;双硫脲四氯化碳溶液本身为亮绿色。因此滴定终点有机相呈纯绿色。

双硫脲成螯反应除与金属本性有关还取决于溶液的PH值。在 $\text{PH}2$   $\text{Cu}^{+2}$ 可被定量滴定,除 $\text{Hg}^{+2}$ 和大量 $\text{Ag}^+$ 外,其他离子不干扰。在 $\text{PH}4.0-5.5$ 时 $\text{Zn}^{+2}$ 可被滴定,加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 可阻止 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Hg}^{+2}$ 、 $\text{Pb}^{+2}$ 、 $\text{Bi}^{+3}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cd}^{+2}$ 的干扰。 $\text{Pb}^{+2}$ 可在 $\text{PH}8.5-9.0$ 被滴定,加入柠檬酸铵、氰化钾和盐酸羟胺可除去 $\text{Fe}^{+3}$ 、 $\text{Cu}^{+2}$ 、 $\text{Zn}^{+2}$ 的干扰。

(四) 制备液态选择性膜电极: 见第七讲。