

表2 两种市售糖果中桉叶油和薄荷素的含量(mg/100g)

测定序号	绿色圆糖		绿色方糖	
	桉叶油	薄荷素	桉叶油	薄荷素
1	11.23	230.75	160.01	10.55
2	11.28	228.01	169.48	10.62
3	11.20	227.20	165.55	10.58
4	11.30	227.92	165.20	10.81
5	11.30	230.33	167.67	10.56
6	11.29	227.85	160.20	10.50
7	11.18	225.47	169.52	10.62
8	11.29	230.33	171.05	10.67
9	11.32	231.28	163.98	10.42
10	11.25	223.71	173.04	10.55
X	11.26	228.29	166.57	10.59
S	0.04	1.91	3.58	0.07
C. V%	0.35	0.84	2.15	0.70

系数 C. V%, 考察该方法的精密度, 见表 2。

结果显示, 对于薄荷醇浓度高、低不同样品, 标准偏差 S 分别为 1.91 和 0.07, 变异系数 C. V% 分别为 0.84 和 0.70; 对于桉叶素浓度不同样品, 标准偏差 S 分别为 3.58 和 0.04, 变异系数 C. V% 分别为 2.15 和 0.35。表明该方法在较大浓度范围内, 精密度较高, 符合糖果内薄荷醇、桉叶油组分同步测定的要求。

参考文献:

- [1] 凌关庭主编. 天然食品添加剂手册 [M]. 化学工业出版社, 2000.
- [2] 高世年主编. 实用食品添加剂 [M]. 天津科学技术出版社, 1993.
- [3] 宋永芳. 我国桉树资源的利用与展望 [J]. 林产化工通讯, 1998, (4): 3-7.
- [4] 张克建. 中国桉叶油的开发与利用 [J]. 林产化工通讯, 1997, (2): 27-30.

食品防腐剂丙酸钙中微量元素铬的测定

张小燕¹, 张勤¹, 杨德玉², 朱粉霞², 范晓东³

(1. 西北大学化工学院, 西安 710069)

(2. 西北大学化学系, 西安 710069)

(3. 西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要: 测定用鸡蛋壳制作的食品防腐剂——丙酸钙中微量铬并对其可信度进行证明。采用化学发光法和石墨炉原子吸收法进行测定并比较其结果。两种方法均可达到快速、简便、干扰小、重现性好, 均可达到生产中检测的要求。化学发光法的最低检出限为 1.5×10^{-12} g/ml, Cr^{3+} 在 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ g/ml 浓度范围内与发光强度呈较好的线性关系。采用石墨炉原子吸收体系检测, 最低检出限为 1×10^{-12} g/ml, 标准曲线范围为 $0 \sim 1 \times 10^{-6}$ g/ml。

关键词: 食品防腐剂; 丙酸钙; 铬; 化学发光; 石墨炉原子吸收

Abstract: To determine trace chromium in food preservative calcium propionate made of eggshell to prove its reliability, we adopted chemiluminescence method and graphite furnace atomic absorption spectrometric (GFAAS) method to compare the obtained results. It was showed that results of the two methods were rapid simple, little interference and fine reproducibility. By chemiluminescence method the detection limit was 1.5×10^{-12} g/ml and the linear range $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$ g/ml. By GFAAS the same results were 1×10^{-12} g/ml and $0 \sim 1 \times 10^{-6}$ g/ml respectively.

Key words: food preservative; calcium propionate; chromium (Cr); chemiluminescence; graphite furnace atomic absorption spectrometric (GFAAS)

中图分类号: O657.39

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2003)02-0115-04

收稿日期: 2002-06-05

作者简介: 张小燕(1958-), 女, 副教授, 在职博士, 从事生命科学中营养素的研究与开发。

近几年来,随着生物食品技术的发展,食品防腐剂的的研究日趋广泛,要求食品检测技术要最快的跟上研究和生产的需求。化学发光法和原子吸收法测定铬的文献已有报道^[1],但是用于测定食品防腐剂丙酸钙中痕量铬尚未见报道。

化学发光是物质吸收反应过程中化学能产生的一种光辐射现象。化学发光分析法灵敏度高、分析线性范围宽、重现性好,操作简单^[2-3]。本文采用鲁米诺-H₂O₂体系,以EDTA掩蔽Cr³⁺以外的其它离子,在pH为11.5的Na₂CO₃-NaHCO₃溶液反应介质中,对丙酸钙铬进行测定。该方法的最低检出限为1.5×10⁻¹²g/ml, Cr³⁺在1×10⁻¹⁰~1×10⁻⁶g/ml浓度范围内与发光强度呈较好的线性关系。采用石墨炉原子吸收体系,在不扣除背景的情形下分析,该方法的最低检出限为1×10⁻¹²g/ml,标准曲线范围为0~1×10⁻⁶g/ml。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IFFL-DD型流动注射化学发光分析仪 西安瑞迈电子科技有限公司; PHS-3C精密PH计 上海雷磁仪器厂; TAS-986型石墨炉原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司。

丙酸钙,西北大学与陕西中丹合资天斗蛋业有限责任公司采用鸡蛋壳生产的产品; 铬标准溶液, 1×10⁻⁶g/ml; 鲁米诺储备液, 2×10⁻⁴mol/L; H₂O₂溶液, 4×10⁻²mol/L; EDTA溶液, 1×10⁻⁵g/ml; KBr溶液, 2.5mol/L; NaOH溶液, 0.1mol/L; HCl溶液0.1mol/L。

以上试剂均为分析纯。水为二次去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 化学发光法

铬标准工作溶液的配制: 取1ml Cr³⁺标准溶液于50ml容量瓶中,加入2.5mol/L KBr溶液10ml,后加入1×10⁻⁵g/ml EDTA溶液5ml,用NaOH或HCl(0.1mol/L)调节pH=3,加蒸馏水至标线,摇匀。

在负高压为-550V情况下进行测量。标样或样品测定液与鲁米诺和过氧化氢溶液经泵自动进样,测定发光强度,用峰高定量。

1.2.2 石墨炉原子吸收法

铬标准溶液的配制: 取1ml Cr³⁺标准溶液于50ml容量瓶中,加蒸馏水至刻度,摇匀。

在波长357.9nm,光谱带宽0.4nm,负高压370.75v和灯电流3.0mA以及工作参数为积分时间

6.0s,量程扩展1.0,滤波系数0.60和以峰高信号作为处理法进行分析。

2 结果与讨论

2.1 化学发光法

2.1.1 鲁米诺与过氧化氢溶液浓度的选择

配制不同浓度的鲁米诺溶液浓度从1×10⁻⁴~5×10⁻⁴mol/L与过氧化氢溶液浓度从2×10⁻²~8×10⁻²mol/L各四份,进行组合实验。由结果可知,鲁米诺溶液浓度为2×10⁻⁴mol/L, H₂O₂溶液浓度为4×10⁻²mol/L时,发光强度最大,故选择此浓度为分析浓度。

2.1.2 EDTA溶液浓度的选择

配制从1×10⁻³~3×10⁻³mol/L不同浓度的EDTA溶液各5份,与上述溶液相配合,进行组合实验,由结果可知,当EDTA溶液浓度低于2×10⁻³mol/L时,发光强度基本不变;高于此值时,发光强度减少,所以选1×10⁻³mol/L为试液EDTA的浓度。

2.1.3 干扰离子试验

经试验,1000倍的Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺不干扰测定;100倍的Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺不干扰测定;常见阴离子不干扰测定;Ag⁺干扰较严重,可加入KBr去除。

2.1.4 精密度试验

分别测定不同浓度(浓度分别为1×10⁻¹⁰、3×10⁻¹⁰、5×10⁻¹⁰g/ml)的溶液各12次,相对标准偏差分别为4.07%、3.89%、3.52%。

2.1.5 最低检出限

按空白值3倍标准偏差计算得Cr³⁺的最低检出限为1.5×10⁻¹²g/ml。

2.1.6 回收率试验

加入已知含量的标准铬溶液,测定回收率,结果见表1。

表1 铬的回收率

标准铬含量 (10 ⁻¹⁰ g/ml)	测量铬含量 (10 ⁻¹² g/ml)	回收率 (%)
0	299.97	
2.0	295.63	97.9
4.0	303.06	99.7
6.0	309.64	101.2
8.0	308.28	100.1

2.1.7 Cr³⁺工作曲线的绘制

取不同数量级的Cr³⁺工作溶液于50ml容量瓶中,加入5ml EDTA溶液,2.5ml KBr溶液,用蒸馏水稀释

至 30ml 左右, 用 HCl 或 NaOH 调节 pH=3, 定容, 摇匀。

调节预热仪器 20min 左右, 启动蠕动泵, 样品和试液自动注入反应池中。同时记录化学发光信号, 并绘制不同数量级的 Cr³⁺ 信号峰值与浓度的线性曲线。线性曲线见图 1。

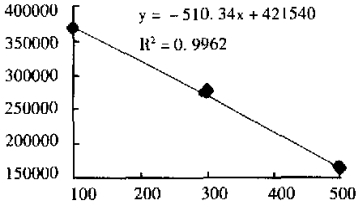


图 1 Cr³⁺ 发光强度与浓度的线性曲线

2.1.8 样品的测定

称取一定量的丙酸钙于 50ml 容量瓶中, 加入 5ml EDTA 溶液, 2.5ml KBr 溶液, 用蒸馏水稀释至 30ml 左右, 用 HCl 或 NaOH 调节 pH=3, 定容, 摇匀。

调节预热仪器 20min 后, 启动蠕动泵, 同时记录化学发光信号, 测定结果与石墨炉原子吸收法相比较, 见表 2。

表 2 食品防腐剂丙酸钙中微量铬含量的测定结果

样品浓度	化学发光法测定值	石墨炉原子吸收法测定值
1 × 10 ⁻³ g/ml	10.2 × 10 ⁻⁶ g/g	9.8 × 10 ⁻⁶ g/g

2.2 石墨炉原子吸收法

2.2.1 干燥温度和保持时间的选择

蒸馏水作溶剂, 一般干燥温度略高于溶剂温度。因而选择干燥温度 100℃, 保持时间 30s。

2.2.2 灰化温度和保持时间的选择

选定五组不同的灰化温度从 350 ~ 550℃ 和保持时间 10 ~ 30s, 进行组合试验, 由结果可知, 灰化温度 450℃, 保持时间 20s 时, 吸光度最大, 故选择此温度和时间。

2.2.3 原子化温度和保持时间的选择

选定 1400 ~ 1800℃ 不同原子化温度和 1 ~ 5s 不同时间, 以选定的温度和时间配合进行组合试验。由结果可知, 原子化温度 1600℃, 保持时间 3s 时, 吸光度最大, 故选此温度和时间。

2.2.4 除残温度和保持时间

根据文献^[3, 4], 除残温度一般要高于原子化温度, 故选择 2000℃, 保持时间和升温时间 1s。

2.2.5 精密度试验

测定不同浓度 1 × 10⁻¹⁰、3 × 10⁻¹⁰、5 × 10⁻¹⁰g/ml 的溶液各 12 次, 相对标准偏差分别为 3.56%、3.87%、3.63%。

2.2.6 回收率试验

做与化学发光相同的实验测定回收率, 结果分别为 98.9%、99.5%、99.7%、100.3%。

2.2.7 Cr³⁺ 工作曲线的绘制

取不同数量级的 Cr³⁺ 工作溶液于 50ml 容量瓶, 用蒸馏水稀释到刻度, 定容, 摇匀。

调节预热仪器 20min 左右, 开始进样测量, 同时记录各种测量数据, 并绘制不同数量级的 Cr³⁺ 吸光度信号峰值与浓度的线性曲线。工作曲线见图 2。

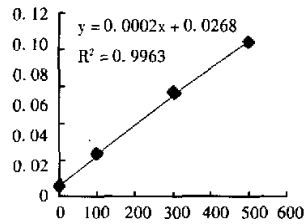


图 2 Cr³⁺ 吸光度与浓度的工作曲线

2.2.8 样品的测定

称取一定量的食品防腐剂于 50ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 定容, 摇匀。

调节预热仪器的 20min 后, 开始进样测量, 同时记录实验数据, 测定结果与化学发光法比较, 见表 2。

3 结论

3.1 Cr³⁺ 催化鲁米诺 - H₂O₂ 体系产生化学发光信号, Br⁻ 在一定量的范围内有敏化作用, 一般控制在 2mol/L 范围较好。

3.2 石墨炉原子吸收法升温时间的选择是根据吸光度的最大原则和仪器对一般升温所给的时间决定的, 其时间分别为干燥 3s, 灰化 3s, 原子化 1s, 除残 1s。

3.3 两种方法试验的结果都比较好。但是化学发光法前处理比较麻烦, 测量误差较大, 因而笔者认为石墨炉原子吸收法比较可行。

参考文献:

[1] 张小燕等. 化学发光分析技术 [M]. 西安地图出版社, 2000.
 [2] 高歧等. 利用鲁米诺-过氧化氢-铬体系测定环境水样中的痕量铬[J]. 河南化工, 1999, (11): 38-39.

- [3] 唐森富. 原子吸收光谱法测定金属原子簇化合物中铬[J]. 光谱实验室, 2001, 18(1).
- [4] Graf Harsany et al. Atomic absorption spectrometric determination of the total content and distribution of chromium in blood serum[J]. Anal Chim Acta, 1980, 116: 105 - 111.

蜂蜜中红霉素残留量的检测

韩南银¹, 周婷²

(1. 北京大学药学院, 北京 100083)

(2. 中国农业科学院蜜蜂研究所, 北京 100093)

摘要: 本文规定了薄层色谱法检查蜜蜂中的残留红霉素, 利用固相萃取原理对蜜蜂中红霉素进行提取, 其检测限度可达 5mg/kg, 对于把握蜂蜜的质量提供了简单、快速、方便而又经济的检测方法。

关键词: 红霉素; 蜂蜜; 薄层色谱法; 固相萃取

Abstract: The commercially available erythromycin was fed to bees by beekeepers. To extract the erythromycin in the honey, the solid phase extraction gave the best results. The most useful method for examination of erythromycin was Thin - Layer Chromatography. The limit of test was 5mg/kg. The method could be used to control the quality of honey.

Key words: erythromycin; honey; TLC; solid - phase extraction

中图分类号: TS207

文献标识码: A

文章编号: 1002 - 6630(2003)02 - 0118 - 03

随着人们生活水平的提高, 对于食品或保健品的质量要求也越来越高。蜂蜜则是人们喜爱的营养品, 由于养蜂场的蜂农经常给蜜蜂喂食红霉素, 因此, 检测蜂蜜中的残留红霉素极为重要。曾经有文献报道, 红霉素在固体制剂的测定采用改进的 HPLC 法^[1], 小鼠血浆、胃液和肝脏中红霉素的测定^[2]使用安培检测器, 因红霉素分子结构中没有共轭吸收, 有人采用加碱使其开环, 从而产生共轭双键, 具有较强的紫外吸收^[4], 最终用 HPLC 测定了红霉素血药浓度^[5]。因蜂蜜组成成分复杂, 前处理比较麻烦, 而采用薄层色谱法可以排除许多干扰, 类似的测定早期已有报道^[6, 7], 故本文拟采用 TLC 法检查蜂蜜中的残留红霉素, 收到了良好的效果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

玻璃层析柱, 25 × 1.3cm; 蠕动泵; 电子天平, 百分之一和万分之一; 微量毛细管, 2μl。

1.1.2 试剂

红霉素 923U/mg, 中国药品生物制品检定所; 甲醇; 乙酸乙酯; 乙醇 95%; 醋酸铵; 浓硫酸; 香草醛; 硅胶 G 青岛海洋华工厂; GDX 固定相 40~60目, 天津化学试剂二厂。

1.2 实验条件

薄层板: 硅胶 G 板(100 × 100mm);

显色剂: 香草醛 - 浓硫酸 - 95% 乙醇 (0.33: 4: 36);

展开剂: 乙酸乙酯 - 95% 乙醇 - 15% 醋酸铵 (浓氨水调 pH9.6) (86: 38: 76);

展开时间: 20min。

1.3 实验方法

1.3.1 红霉素储备液配制

分别准确称取红霉素 0.0193g 和 0.0125g 用无水甲醇溶解并定容至 10ml, 即得浓度为 1.93mg/ml 和 1.25mg/ml 的溶液。

1.3.2 红霉素标准溶液配制

移取上述贮备液 0.50ml 至 50ml 容量瓶中, 用无水甲醇稀释至刻度, 得 0.0193mg/ml 的溶液。

1.3.3 样品的提取

收稿日期: 2002 - 05 - 15

作者简介: 韩南银(1963 -), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 药物分析。