

由上表可见 1 % KCN 洗除剂制作的铅标准曲线其各含量相应的吸光度值与其回归值之差的绝对值均 >0.005 , 而氨性洗液剂所作的铅标准曲线则否。

二、讨论

1 双硫脲单色法测铅, 用 1 % KCN 作洗除剂其空白管吸光度明显高于用氨性洗除剂的空白值。它掩盖了数据间的真实关系, 违背了 a 值越小越好的定理。

2 对于一条标准曲线, 其各含量相应的实测吸光度与其回归值的比较, 是判断这一标准曲线的实测结果是否理想的最好方法。根据统

计学对分光光度测定中当吸光度为 $0\sim0.3$ 之间时, a 值及各实测值与其回归值之差的绝对值都不得 >0.005 的限额规定, 可以明显看出双硫脲单色法测铅, 用 1 % KCN 作双硫脲洗除剂是很不理想的。

3 建议改用氨性洗除剂作为单色法测铅的双硫脲洗除剂为妥。

参考文献

- (1) 湖南省劳动卫生研究所、湖南岳阳地区卫生学会卫生检验及环境化学工作者《统计学手册》第八章。
- (2) 中华人民共和国国家标准《食品卫生检验方法理化部分》食品中铅测定方法。

无汞盐比色法测定砂糖的二氧化硫

湖南轻工研究所 冷俊峰

砂糖中含有一定量的二氧化硫, 其来源是生产过程中采用二氧化硫澄清蔗汁及硫熏糖浆的残留物质。

测定二氧化硫的方法大致可分为三类, 即碘量法, 氧化中和法和比色法。砂糖中的二氧化硫的测定多采用盐酸付玫瑰苯胺比色法^[1,2]。此法于1956年由 West 和 Gaeke 首次提出^[3], 作为比色测定二氧化硫的主要方法一直沿用至今, 缺点是使用有剧毒的二氯化汞和标准溶液不稳定而要经常配制。

无汞盐比色法不用四氯汞钠而用甲醛作吸收剂, 以羟甲基磺酸的形式固定二氧化硫, 显色时加氢氧化钠使之分解, 再和盐酸付玫瑰苯胺反应, 生成紫红色的化合物, 其吸光值和二氧化硫的含量成正比。无汞盐比色法测定大气中二氧化硫已见报道^[4,5], 但操作繁琐, 显色稳定时期短。本文研究了此反应的性质, 建立了合适的显色条件, 用于测定砂糖的二氧化硫, 取得了令人满意的结果。测定样品的精密密度为 9.08 ± 0.34 ppm ($\pm 3.8\%$) 和 55.3 ± 1.18 ppm ($\pm 2.14\%$), 回收率是 $94.4\sim96.8\%$, 和汞盐比

色法对照, 结果一致。该方法的优点是不使用有剧毒的汞盐, 标准溶液稳定可使用时间长, 显色温度适应范围宽, 是比色测定砂糖中二氧化硫的较好方法。

仪器和试剂

1. 721 分光光度计
2. 0.02% 甲醛: 0.55ml 无聚合沉淀的 36% 甲醛, 0.2g 邻苯二甲酸氢钾, 加水稀释至 1 L。
3. 0.02% 盐酸付玫瑰苯胺 (1 M 盐酸)
4. 1 N 氢氧化钠
5. 0.6 % 氨基磺酸
6. 0.1% CDTA: 0.1g 1,2 环己二胺四乙酸, 加 6 ml 0.1N 氢氧化钠, 稀释至 100ml。
7. 二氧化硫标准溶液:
0.3g 亚硫酸氢钠, 溶于水, 稀释至 250ml。
吸取 25ml 上述溶液于碘量瓶中, 加水 50 ml, 准确加入 10ml 0.1N 碘溶液, 5 ml 36% 乙酸, 摇匀放置于暗处 2min 后迅速以 0.1 N 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加 0.5ml 1 % 淀粉指示剂, 再滴定至无色。另取水 50ml, 准确加入

10ml 0.1N 碘溶液, 5 ml 36% 乙酸, 按同一方法做空白试验。计算二氧化硫的浓度。

8. 二氧化硫标准使用液: 将上述二氧化硫标准液以 0.02% 甲醛稀释成每 ml 相当于 $5 \mu\text{g}$ 二氧化硫, 此溶液在室温下可使用三个月以上。

测定方法

1. 标准曲线:

吸取 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 二氧化硫的标准使用液于比色管中, 各加 0.02% 甲醛 5.00, 4.00, 3.00, 2.00, 1.00, 0.00 ml, 0.1% CDTA 1 ml, 0.6% 氨基磺酸 0.5 ml, 2.5 ml 1 N 氢氧化钠, 加 3 ml 0.02% 盐酸付玫瑰苯胺, 立即摇匀, 放置 15 分钟 (20°C 以上 10 min), 用 1 cm 的比色皿, 以零管调节零点, 于波长 550nm 处测定吸光度, 绘制标准曲线如图 1。

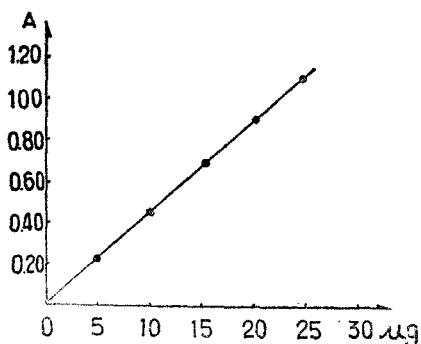


图 1 标准曲线

2. 白砂糖的测定:

称 10.00g 白砂糖, 以 0.02% 甲醛稀释至 100 ml, 取 5 ml 置于比色管内, 加 1 ml 0.1% CDTA, 0.5 ml 0.6% 氨基磺酸, 2.5 ml 1 N 氢氧化钠, 立即加入 3 ml 0.02% 盐酸付玫瑰苯胺, 摇匀, 放置 15 min, 用 1 cm 比色皿, 以标准曲线的零管调零, 于波长 550nm 处测定吸光值, 和标准曲线比较, 从而计算白砂糖中二氧化硫的含量。

3. 赤砂糖的测定:

称 5.00g 赤砂糖, 以 0.02% 甲醛稀释至 100 ml。取 5 ml 置于比色管内, 加 1 ml 0.1% CDTA, 0.5 ml 氨基磺酸, 放置 30 min, 加 2.5 ml

1 N 氢氧化钠, 3 min 后加入 3 ml 0.02% 盐酸付玫瑰苯胺, 摇匀, 放置 15 min, 以标准曲线的零管调节零点, 用 1 cm 比色皿于波长 550nm 处测定吸光值。同时取样液 5 ml, 按上法同样操作 (不过以 3 ml 1 M 盐酸代替 0.02% 盐酸付玫瑰苯胺), 以蒸馏水调零, 测其吸光值, 减去此值再和标准曲线比较计算赤砂糖中二氧化硫的含量。

结果与讨论

1. 酸度对显色的影响:

实验结果表明, 酸度高, 则空白值低, 灵敏度和稳定时间随之降低; 酸度低, 则空白值高, 灵敏度增加和稳定时间延长。本实验采用酸度为 0.5 mmol 盐酸 / 12 ml, 既保证一定的灵敏度, 又使空白值不致于太高。

2. 最大吸收波长:

在上述酸度下, 所生成的化合物呈紫红色, 在 545~555nm 有最大吸收, 本实验以 550nm 为最大吸收波长。

3. 氢氧化钠的用量对显色的影响:

对 $25 \mu\text{g}$ 二氧化硫, 加入不同量的氢氧化钠, 所得的结果如表 1, 可见 2.0 ml 1 N 氢氧化钠就可达到最大显色值。本实验采用 2.5 ml。

表 1 氢氧化钠用量和 A 值关系

NaOH (1N, ml)	0.50	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
A	0.83	1.00	1.05	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

4. 盐酸付玫瑰苯胺的用量对显色的影响:

对 $25 \mu\text{g}$ 二氧化硫, 加入不同量 0.02% 的显色剂, 所得的结果见表 2, 可知 2 ml 0.02% 盐酸付玫瑰苯胺就可使显色完全, 本实验取 3 ml。

表 2 显色剂量和 A 值关系

显色剂 ml	1.0	2.0	3.0	4.0
A	0.88	1.10	1.10	1.10

5. 甲醛用量对显色的影响:

对25 μ g二氧化硫,加入不同量的0.02%甲醛,所得结果见表3,3 ml甲醛可使A值达到最大,过多反而会使吸光值降低,本实验采用5 ml。

表3 甲醛用量和A值关系							
甲醛 ml	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
A	0.55	0.95	1.10	1.10	1.10	1.10	1.07

6. 温度对显色的影响:
对于25 μ g二氧化硫,在本实验条件下,20 $^{\circ}$ C以上10分钟可达到最大显色剂,20 $^{\circ}$ C以下为15分钟。温度对空白值影响较大,对灵敏度影响很小。在15 $^{\circ}$ C以下,显色可稳定1小时以上,20 $^{\circ}$ C时可稳定50分钟,25 $^{\circ}$ C可稳定25分钟、30 $^{\circ}$ C为15分钟,完全可满足分析测定之要求。

7. 常见离子显色的影响:
对25 μ g二氧化硫,加入不同量的各种离子做干扰试验。结果表明,1 mgCa²⁺, Mg²⁺, 100 μ gNO₃⁻, Cu²⁺, Zn²⁺, 25 μ gFe³⁺, Al³⁺, AS(III), pb²⁺, 10 μ gFe³⁺, Cr³⁺, Sn(IV), Sn(II), 1 μ gCr⁶⁺, 0.5 μ gAg⁺不干扰显色。在CTDA存在下,25 μ gMn²⁺不干扰;在氨基磺酸存在下,50 μ gNO₃⁻对显色无影响。(以上离子量不一定是最大允许量)

8. 测定样品的精密度:
取白砂糖和赤砂糖的样品各2个,按前面所述的方法重复测定8次,结果见表4。

表 4 测定样品的精密度									
结果 ppm 样 品	项 目	测 定 值 (n = 8)				平 均 值	标准 偏差	相 对 偏 差 (%) 标准	
白砂糖 A ₁		14.9	14.9	14.6	15.7	14.8	±0.27	±1.79	
		14.6	14.5	14.3	15.0				
白砂糖 A ₂		8.95	8.93	8.86	8.64	9.08	±0.34	±3.80	
		9.55	9.32	8.86	9.55				
赤砂糖 B ₁		55.0	53.6	55.0	53.6	55.3	±1.18	±2.14	
		56.8	55.9	56.4	55.5				
赤砂糖 B ₂		24.6	23.2	24.1	22.7	23.5	±0.78	±3.33	
		22.7	24.1	24.1	22.8				

9. 回收率试验
取白砂糖和赤砂糖的样品各2个,加入一定量的标准二氧化硫,按本文所确定的方法做回收率试验,结果见表5。

表 5 回收率测定结果					
结果 ppm 样 品	项 目	加入量	原有量	测定量	回收率 %
白砂糖 A ₃		25.0	10.2	34.3	96.4
		25.0	15.9	40.1	96.8
赤砂糖 B ₃		50.0	22.7	70.4	95.4
		50.0	43.7	90.9	94.4

注:以上系四次测定平均结果
10. 对照试验:
白砂糖6个样品,赤砂糖4个样品,按本法和汞盐比色法同时测定,所得的结果见表6。

表 6 对 照 结 果							
结果 ppm 样品	项 目	汞 盐 法	无 汞 盐 法	结果 ppm 样品	项 目	汞 盐 法	无 汞 盐 法
白砂糖 A ₁		21.4	20.6	白砂糖 A ₁₀		12.9	12.4
白砂糖 A ₂		16.8	16.7	赤砂糖 B ₁		43.5	40.9
白砂糖 A ₃		9.2	9.0	赤砂糖 B ₂		23.5	21.6
白砂糖 A ₄		17.9	17.5	赤砂糖 B ₃		54.8	57.0
白砂糖 A ₅		12.1	12.8	赤砂糖 B ₄		74.2	73.0

注:以上结果系四次测定的平均值
参考文献

(1)《甘蔗制糖日常分析方法》,全国甘蔗糖业标准化与质量检测中心(1985)
(2) GB500P. 34—85食品中亚硫酸盐测定方法。
(3) P.W. West and G.C Gaeke: Anal chem 28(12), 1816(1956)
(4) P.K. Dasgupta et al: Anal Chem, 52 (12), 1912 (1980)
(5) P.K. Dasgupta: J. Air Pollut. Control. Assoc., 31(1), 779(1981)