

固定时间-离子选择性电极浓度直读法快速测定腐竹中的硼砂

高向阳^{1,2}, 魏姜勉², 张娜¹

(1. 郑州科技学院食品科学与工程学院, 河南 郑州 450064; 2. 河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 为建立一种快速测定食品中硼砂的新方法, 以腐竹为样品, 经酸化、氟化, 使硼砂转化为氟硼酸根, 用氟硼酸根离子选择性电极固定时间浓度直读法测定。结果表明: 酸化和氟化过程分别需1 mol/L硫酸1.00 mL, 4 mol/L氢氟酸4.00 mL, 当氟化温度80℃、氟化时间5 min时, 样品测定的相对标准偏差为0.076% ($n=11$)、加标回收率为93.04%~104.2%、氟硼酸根离子的最低检出限为 1.12×10^{-5} mol/L。该法成本低廉、无需作图、简便迅速, 利于样品的现场快速分析, 结果满意。

关键词: 离子选择性电极; 浓度直读; 硼砂; 腐竹; 固定时间法; 快速测定

Rapid Determination of Borax in Yuba by Fixed-Time Direct-Reading Ion Selective Electrode Method

GAO Xiang-yang^{1,2}, WEI Jiang-mian², ZHANG Na¹

(1. School of Food Science and Engineering, University for Science and Technology Zhengzhou, Zhengzhou 450064, China;
2. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A fixed-time direct-reading ion selective electrode method was proposed for the rapid determination of borax in yuba. Samples were acidified and fluorinated to form fluoroborate ion, which were measured by the method. Upon acidification with 1.00 mL of 1 mol/L sulfuric acid and fluorination at 80 °C for 5 min with 4.00 mL of 4 mol/L hydrofluoric acid, average recovery rates for spiked samples ranged from 93.04% to 104.2%, with RSD of 0.076% ($n = 11$). The detection limit for fluoroborate ion was 1.12×10^{-5} mol/L. The method is cheap, simple, quick, calibration-curve-free and useful for on-site determination with satisfying results.

Key words: ion-selective electrode (ISE); direct concentration reading; borax; yuba; fixed time method; rapid determination

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)18-0227-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201318046

腐竹含有丰富的谷氨酸和磷酸, 有预防老年痴呆、高血脂、动脉粥样硬化等功效, 在豆制品中营养价值颇高^[1-6]。硼砂具有防腐作用, 能增加食品强度及保水性, 但毒性较强, 成人一次摄入1~3g即中毒, 摄入15g可致死, 连续摄入会造成蓄积性中毒^[7-8]。国家明确规定硼砂是禁用食品添加剂, 但近年来, 部分生产者为了改善腐竹的外观和柔韧度, 加工中仍添加硼砂等禁用品, 给食品安全带来一定的隐患, 因此, 实现快速测定腐竹等食品中的硼砂对维护食品安全、保障人体健康有一定积极的现实意义。

硼砂定性检测常用姜黄试纸显色法^[9]、显微结晶法^[10],

定量分析有滴定法^[11]、分光光度法^[12]、旋光法^[13]、色谱法^[14]、荧光法^[15]、质谱法^[16]、原子发射光谱法^[17]、火焰原子吸收法^[18]等, 离子选择性电极浓度直读法快速测定食品中的某些组分, 近年来已经得到应用^[19-21], 但固定时间浓度直读法快速测定食品中的硼砂还未见文献报道。本实验用氟硼酸根选择性电极, 在最佳酸化、氟化条件下处理样品后直接测定, 用固定时间法读数, 方法的选择性好、设备便携、成本低廉、操作简单、读数直观, 无需作图和进行复杂计算, 能实现现场快速检测, 为腐竹等食品中硼化合物的快速测定提供了一种新型分析技术, 有一定的科学理论指导意义和实际推广应用价值。

收稿日期: 2012-06-19

基金项目: 河南省重点学科建设基金项目(10466-X-082301)

作者简介: 高向阳(1949—), 男, 教授, 主要从事食品安全分析、食品新资源的研究与开发。E-mail: ndgaoxy@163.com

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

腐竹 郑州市购。

氟硼酸根离子选择性电极、217型双盐桥饱和甘汞电极、PXSJ-216型离子分析仪 上海精密科学仪器有限公司; KQ-250E型超声清洗器 昆山市超声仪器有限公司; SYZ-B型石英亚沸高纯水蒸馏器 江苏省宜兴市勤华石英玻璃仪器厂; 电热恒温干燥箱 上海新苗医疗器械制造有限公司; 电子天平; 干燥器。

1.2 试剂及配制

所用水为二次重蒸去离子水, 所用试剂均为优级纯或分析纯。

0.1000mol/L氟硼酸根离子标准贮备液: 准确称取经105℃烘至恒质量的氟硼酸钠1.0981g, 用重蒸水定容于100mL容量瓶, 混匀。用前以重蒸水逐级稀释至所需浓度。

总离子强度缓冲调节剂(TISAB)溶液: 量取700mL重蒸水于1L烧杯中, 依次加50mL冰醋酸、58.50g氯化钠和0.30g柠檬酸钠, 加水200mL, 搅拌溶解后, 用5.0mol/L氢氧化钠溶液调节pH4.00。

1mmol/L氟硼酸根离子A标定液: 用移液枪取0.1000mol/L氟硼酸根离子标准贮备液0.50mL于80mL塑料烧杯中, 加入1mol/L硫酸1.00mL、4mol/L氢氟酸4.00mL、20.00mL TISAB、24.50mL水, 混匀, 备用。

10mmol/L氟硼酸根离子B标定液: 取0.1000mol/L氟硼酸根离子标准贮备液5.00mL于80mL塑料烧杯中, 加入1mol/L硫酸1.00mL、4mol/L氢氟酸4.00mL、20.00mL TISAB、20.00mL水, 混匀, 备用。

氟硼酸根离子空白溶液: 取1mol/L硫酸1.00mL、4mol/L氢氟酸4.00mL, 于80mL塑料烧杯中, 加入20.00mL TISAB、25.00mL水, 混匀, 备用。

1.00×10⁻⁵mol/L氟硼酸根溶液: 取0.1000mol/L氟硼酸根标准贮备液1.00mL于100mL容量瓶定容、混匀, 得浓度为1.00×10⁻³mol/L的氟硼酸根使用液。取1mol/L硫酸1.00mL、4mol/L氢氟酸4.00mL于80mL塑料烧杯中, 加入20.00mL TISAB、1.00×10⁻³mol/L氟硼酸根离子使用液0.50mL和24.50mL水, 混匀, 备用。

1.3 方法

1.3.1 仪器的标定

安装电极并开启仪器, 预热15min。选择“模式/4”中的“浓度直读”功能, 按“确认”, 选择浓度单位“mmol/L”, 按“确认”并进入“两点校准”模式, 输入c₁=1mmol/L, 将处理好的电极对和温度传感器插入A标定液中稳定3min, 按“确认”, 将清洗好的电极对插入B标定液中, 输入c₂=10mmol/L, 稳定3min, 按“确认”键即显示出校准好的电极斜率。按“确认”, 进入“空白

校准”状态, 将处理好的电极对插入空白溶液中, 3min后按“确认”键, 储存空白值后, 仪器标定结束。

1.3.2 样品的测定与计算

将腐竹样品研成粉末, 准确称取5g左右(称准至0.0001g)于塑料烧杯中, 加入1mol/L硫酸1.00mL, 4mol/L氢氟酸4.00mL, 在80℃水浴锅中氟化5min, 用15mL水分数次冲洗烧杯并将样品定量移入50mL容量瓶, 加入TISAB溶液20.00mL, 用重蒸水定容、混匀后倒入烧杯, 插入清洗好的电极对, 轻轻摇动后静置3min, 按“确认”键, 直接读出氟硼酸根离子的浓度, 按下式计算湿基样品中硼砂含量ω/(mg/g)。

$$\omega(\text{mg/g}) = \frac{c \times 0.05000 \times 201.37}{m \times 4}$$

式中: c为由仪器直接读出的氟硼酸根离子的浓度/(mmol/L); m为样品的质量/g; 201.37为硼砂的摩尔质量/(g/mol); 4为氟硼酸根与硼砂物质的量的换算倍数。

2 结果与分析

2.1 硫酸用量的影响

分别称取同一腐竹样品5.0000g(精确到0.0001g)于6个塑料烧杯, 各加入1mol/L硫酸0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、1.40mL, 4.00mL 4mol/L氢氟酸溶液, 在80℃水浴锅中氟化5min, 用15mL水分数次冲洗烧杯, 并将样品定量移入50mL容量瓶, 加TISAB溶液20.00mL, 用重蒸水定容、混匀后倒入80mL塑料烧杯, 插入电极对, 轻轻摇动后静置3min, 直接读出氟硼酸根浓度, 取5次平行测定的平均值。以硫酸体积为横坐标, 氟硼酸根浓度为纵坐标作图, 结果见图1。

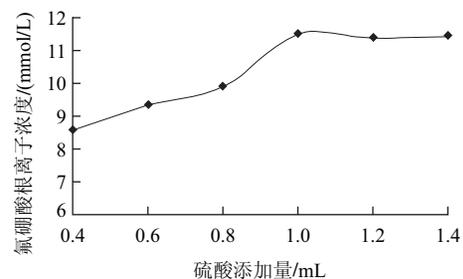


图1 硫酸添加量对氟硼酸根离子测定的影响

Fig.1 Effect of different amounts of sulfuric acid on the determination of fluoroborate ion

由图1可知, 取1mol/L的硫酸1.00mL酸化时, 氟硼酸根离子的测定信号较高且较稳定。

2.2 氟化温度的影响

分别称取腐竹样品5.0000g(精确到0.0001g)于6个塑料烧杯, 依次加入1mol/L硫酸1.00mL, 4mol/L的氢氟酸

4.00mL, 分别在50、60、70、80、90、100℃水浴中氟化5min, 用15mL水分数次冲洗烧杯并将样品定量移入50mL容量瓶, 加20.00mL TISAB, 用重蒸水定容、混匀后倒入80mL塑料烧杯, 插入电极对, 轻轻摇匀后静置3min读数, 取5次平行测定的平均值。以氟化温度为横坐标, 氟硼酸根浓度为纵坐标作图, 结果见图2。

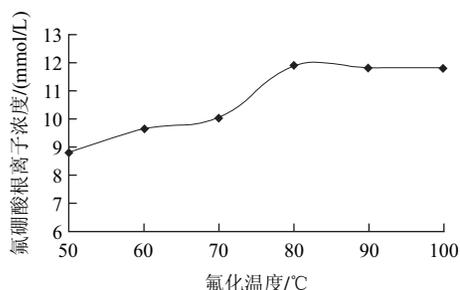


图2 氟化温度对氟硼酸根离子测定的影响

Fig.2 Effect of fluorination temperature on the determination of fluoroborate ion

由图2可知, 在实验条件下, 选择80℃作为氟化温度时, 氟硼酸根的测定信号较高且较稳定。

2.3 氟化时间的影响

分别称取同种腐竹样品5.0000g(精确到0.0001g)于5个塑料小烧杯, 依次加入1mol/L的硫酸1.00mL, 4mol/L的氢氟酸4.00mL, 分别在80℃水浴锅中氟化1.00、3.00、5.00、7.00min和9.00min, 用15mL水分数次冲洗烧杯并将样品定量移入50mL容量瓶, 加入20.00mL TISAB, 用重蒸水定容、混匀后倒入80mL塑料烧杯, 插入电极对, 轻轻摇匀后静置3min读数, 取5次平行测定的平均值。以氟化时间为横坐标, 氟硼酸根离子浓度为纵坐标作图, 结果见图3。

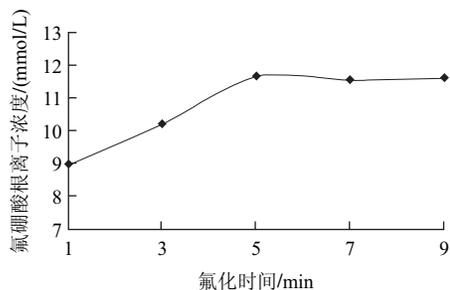


图3 氟化时间对氟硼酸根离子测定的影响

Fig.3 Effect of fluorination time on the determination of fluoroborate ion

由图3可知, 80℃水浴氟化5min时, 氟硼酸根的测定信号较高且较稳定。

2.4 读数时间的固定

为实现快速测定, 提高工作效率, 并减少测定误差, 保证测定结果的准确度, 采用固定时间法读数, 实验表明: 电极对与待测定溶液接触3min后读数, 效果较好。

2.5 样品测定结果

对腐竹各样品中硼砂分别进行5次平行测定, 检验无可疑值后取平均值报告, 结果见表1。

表1 样品测定结果
Table 1 Determination results of samples

样品	腐竹1	腐竹2	腐竹3	腐竹4	腐竹5
硼砂测定值/(mg/g)	7.896	3.579	6.511	2.175	5.267
相对标准偏差/%	0.086	0.094	0.079	0.097	0.091

2.6 精密度的

在实验条件下, 对腐竹样品3中的硼砂含量进行11次平行测定, 结果见表2。

表2 精密度
Table 2 Results of precision experiments

测定值/(mg/g)	平均值/(mg/g)	RSD/%
6.552 6.378 6.453 6.613 6.547 6.601 6.527 6.479 6.521 6.524 6.399	6.509	0.076

由表2可知, 样品测定的平均值为6.509mg/g, 相对标准偏差(RSD)为0.076%(n=11)。

2.7 加标回收率

准确称取2种样品各5.0000g, 加入经105℃烘至恒质量的硼砂100mg, 按照实验方法进行3次加标回收率实验, 检验无可疑值后, 取平均值报告, 结果见表3。

表3 回收率测定结果(n=3)
Table 3 Average recovery for two spiked samples (n=3)

样品	加标前测定均值/(mg/5.0000g)	加标后测定均值/(mg/5.0000g)	加标量/(mg/5.0000g)	平均回收率/%
腐竹1	7.856	112.1	100	104.2
腐竹5	5.267	98.31	100	93.04

由表3可知, 加标回收率为93.04%~104.2%。

2.8 干扰实验

取 1.00×10^{-4} mol/L 氟硼酸钠标准溶液10.00mL于100mL容量瓶, 加TISAB溶液20.00mL。取浓度分别为0.1000、0.0100、0.0010mol/L的碘化钠、硝酸钠、溴化钠、氯化钠干扰离子溶液10.00mL于上述氟硼酸钠标准溶液中, 定容至100mL。通过离子分析仪的浓度直读功能读出氟硼酸根离子的浓度。结果表明: 1000倍的碘离子、硝酸根离子、溴离子, 100倍的氯离子对测定结果不干扰。但1000倍的钠离子产生干扰, 而样品中的钠离子尚没达到干扰氟硼酸根测定的浓度。

2.9 检出限

与样品测定相同的条件下, 对 1.00×10^{-5} mol/L的氟硼酸根溶液进行11次平行测定, 按3倍标准偏差计算的方法检出限为 1.12×10^{-5} mol/L, 即2.25mg/L, 与火焰原子吸收法的检出限2.5mg/L相当^[18]。

3 结 论

酸化和氟化过程分别需1 mol/L硫酸1.00 mL, 4 mol/L氢氟酸4.00 mL, 当氟化温度80℃、氟化时间5 min时, 样品测定的相对标准偏差为0.076%($n=11$)、加标回收率为93.04%~104.2%, 氟硼酸根离子的方法检出限为 1.12×10^{-5} mol/L。离子选择性电极用固定时间和浓度直读法读数, 选择性好、快速方便、成本低廉、操作简单、工作效率高, 有利于现场快速检测, 为腐竹等食品中硼砂的测定提供了一种新型、便捷的分析技术, 实用价值较高。

参考文献:

- [1] 路来翠. 腐竹主要有哪些营养价值[J]. 监督与选择, 2006(4): 48-49.
- [2] 吴艳波. 腐竹的营养功效及鉴别技巧[J]. 现代农业科技, 2011(8): 337-339.
- [3] 谢向机. 腐竹揭皮工艺的优化[J]. 大科技: 科技天地, 2011(6): 36-38.
- [4] 张竞. 腐竹预防心血管病[J]. 农产品市场周刊, 2009(14): 33.
- [5] CHEN Yeming, YAMAGUCHI S, ONO T. Mechanism of the chemical composition changes of yuba prepared by a laboratory processing method[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(9): 3831-3836.
- [6] CHEN Yeming, YAMAGUCHI S. The mechanisms for yuba formation and its stable lipid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(10): 6485-6489.
- [7] 黄丽, 刘成梅, 罗舜菁, 等. 硼砂的危害及检测方法研究进展[J]. 江西食品工业, 2011(2): 46-48.
- [8] 郝凤桐. 食品中为什么不能加硼砂[J]. 饮食科学, 2011(10): 10.
- [9] 祖辛. 姜黄比色法检测硼砂方法失效原因的分析与探讨[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(7): 17-19.
- [10] 张晓凤, 项锦欣, 申世梅, 等. 硼砂检测方法[J]. 重庆工学院学报, 2008, 22(9): 94-97.
- [11] 朱利亚, 周建. 难溶解贵金属-硼焊料中硼的酸分解及其测定[J]. 贵金属, 2008, 29(3): 40-47.
- [12] 刘国中, 张正尧. 分光光度法测定中毒样品中硼砂[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(10): 1998-1999.
- [13] 葛德洲, 刘赏兰. 旋光度法测定冰硼散中硼砂含量[J]. 中国药事, 1998, 12(6): 360-361.
- [14] 洪朝进, 饶华孟. 高效液相色谱法测定丁硼乳膏中硼砂的含量[J]. 海峡药学, 2010, 22(7): 105-107.
- [15] 董学芝, 席会平. 荧光猝灭法测定食品中的硼砂残留量[J]. 分析实验室, 2008, 27(4): 84-86.
- [16] 林立, 曹宝森. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法分析食品中的总硼[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(11): 1337-1338.
- [17] 姚琳, 王志伟. ICP-AES同时测定水中的痕量钼、钴、硼、铍、钒和钛[J]. 光谱实验室, 2009, 26(3): 69-70.
- [18] 张晓光, 张晓丽, 张潮. 蔬菜中硼的螯合萃取氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收法测定[J]. 分析化学, 1995, 23(2): 238.
- [19] 高向阳, 冉慧慧. 南阳彩色小麦面粉中微量铜的快速测定方法研究[J]. 食品科学, 2007, 28(6): 274-277.
- [20] 高向阳, 冉慧慧, 王翠. 浓度直读法快速测定碘盐中的微量碘[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 423-425.
- [21] 王坤, 吴伶俐, 高向阳, 等. 微波消解-浓度直读法快速测定食品中的蛋白质[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 441-443.

《粮食加工》2014年征订启事

《粮食加工》杂志创刊于1976年, 为中文核心期刊, 被清华光盘版、中文科技期刊、中国学术期刊等多家著名数据库收录, 并以其学术性与实用性结合、内容详实、信息量丰富、发行面广、印刷精美, 在全国粮食加工行业具有很大的影响力。刊物主要栏目有粮食经济论坛、小麦加工、稻米加工、玉米及小杂粮加工、粮食加工设备、粮食深加工、粮食研究与开发、粮食物流与仓储及粮食检测分析等。

《粮食加工》为国内外公开发行人, 双月刊(逢双月1日出版), 8元/期, 全年定价: 48元。国际标准A4开本, 全国各地邮局均可订阅。邮发代号: 52-202, 外发代号: BM2990。

地 址: 西安市莲湖区劳动路138号《粮食加工》杂志社

联系人: 肖: 锋

电 话: 029-88648175

传 真: 029-88631191

邮 编: 710082

E-mail: xibu98@sina.com; lsjg2004@126.com

网 址: <http://www.lsjg.cn>