



中华人民共和国国家标准

GB/T 21126—2007

小麦粉与大米粉及其制品中 甲醛次硫酸氢钠含量的测定

Determination of sodium formaldehyde sulfoxylate in grain products



2007-10-16 发布

2008-05-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准由国家粮食局提出。

本标准由全国粮油标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：河南工业大学、国家粮油质量监督检验中心、陕西省粮油产品质量监督检验所。

本标准主要起草人：霍权恭、范璐、周展明、尚艳娥、党献民、刘旭、何丽君、张浩。

S M Q



小麦粉与大米粉及其制品中 甲醛次硫酸氢钠含量的测定

1 范围

本标准规定了采用高效液相色谱测定小麦粉与大米粉及其制品中甲醛及甲醛次硫酸氢钠的原理、试剂、仪器、样品前处理、高效液相色谱测定、结果计算和精密度。

本标准适用于小麦粉、大米粉及其制品中残留甲醛及甲醛次硫酸氢钠含量的测定。

本标准的检出限为 $0.08 \mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 2912.1—1998 纺织品 甲醛的测定 第1部分：游离水解的甲醛（水萃取法）

3 原理

在酸性溶液中，样品中残留的甲醛次硫酸氢钠分解释放出的甲醛被水提取，提取后的甲醛与2,4-二硝基苯肼发生加成反应，生成黄色的2,4-二硝基苯腙，用正己烷萃取后，经高效液相色谱仪分离，与标准甲醛衍生物的保留时间对照定性，用标准曲线法定量。

4 试剂

所用化学试剂中，正己烷为色谱纯，其余均为分析纯。配溶液所用水均为经高锰酸钾处理后的重蒸水。

4.1 盐酸-氯化钠溶液：称取20 g氯化钠于1 000 mL容量瓶中，用少量水溶解，加60 mL 37%盐酸，加水至刻度。

4.2 甲醛标准储备液：取1 mL 36%~38%甲醛溶液，用水定容至500 mL，使用前按GB/T 2912.1—1998中的亚硫酸钠法标定甲醛浓度。或者用甲醛标准溶液配制成 $40 \mu\text{g/mL}$ 的标准储备液，此溶液放置4℃冰箱中可保存1个月。

4.3 甲醛标准使用液：准确量取一定量经标定的甲醛标准储备液，配置成 $2 \mu\text{g/mL}$ 的甲醛标准使用液，此标准使用液必须使用当天配制。

4.4 磷酸氢二钠溶液：称取18 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，加水溶解并定容至100 mL。

4.5 2,4-二硝基苯肼(DNPH)纯化：称取约20 g 2,4-二硝基苯肼(DNPH)于烧杯中，加167 mL乙腈和500 mL水，搅拌至完全溶解，放置过夜。用定性滤纸过滤结晶，分别用水和乙醇反复洗涤5次~6次后置于干燥器中备用。

4.6 衍生剂：称取经过纯化处理的2,4-二硝基苯肼(DNPH)200 mg，用乙腈溶解并定容至100 mL。

4.7 流动相：乙腈+水混合溶液 $[V(\text{乙腈})+V(\text{水})=70+30]$ ，用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤，备用。

4.8 正己烷。

5 仪器

5.1 具塞三角瓶：150 mL、250 mL。

- 5.2 容量瓶:1000 mL、500 mL、250 mL、100 mL。
 5.3 比色管:25 mL。
 5.4 移液管:50 mL、5 mL、2 mL、1 mL。
 5.5 振荡机。
 5.6 高速组织捣碎机。
 5.7 高速离心机:最大转速 10 000 r/min。
 5.8 恒温水浴锅:50℃。
 5.9 高效液相色谱仪:带紫外-可见波长检测器。

6 分析步骤

6.1 色谱分析条件

化学键合 C_{18} 柱,4.6 mm×250 mm;乙腈+水流动相(4.7),流速 0.8 mL/min;紫外检测器,检测器波长 355 nm。

6.2 样品前处理

精确称取小麦粉、大米粉样品约 5 g 于 150 mL 具塞三角瓶中,加入 50 mL 盐酸-氯化钠溶液(4.1),置于振荡机上振荡提取 40 min。对于小麦粉或大米粉制品,称取 20 g 于组织捣碎机中,加 200 mL 盐酸-氯化钠溶液(4.1),2 000 r/min 捣碎 5 min,转入 250 mL 具塞三角瓶中,置于振荡机上振荡提取 40 min。将提取液倒入 20 mL 离心管中,于 10 000 r/min 离心 15 min(或 4 000 r/min 离心 30 min),上清液备用。

6.3 标准工作曲线绘制

分别量取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 甲醛标准使用液于 25 mL 比色管中(相当于 0.0 μg、0.5 μg、1.0 μg、2.0 μg、4.0 μg、8.0 μg 甲醛),分别加入 2 mL 盐酸-氯化钠溶液(4.1)、1 mL 磷酸氢二钠溶液(4.4)、0.5 mL 衍生剂(4.6),然后补加水至 10 mL,盖上塞子,摇匀。置于 50℃ 水浴中加热 40 min 后,取出用流水冷却至室温。准确加入 5.0 mL 正己烷(4.8),将比色管横置,水平方向轻轻振摇 3 次~5 次后,将比色管倾斜放置,增加正己烷与水溶液的接触面积。在一个小时内,每隔 5 min 轻轻振摇 3 次~5 次,然后再静置 30 min,取 10 μL 正己烷萃取液进样。以所取甲醛标准使用液中甲醛的质量(以微克为单位)为横坐标,甲醛衍生物苯腙的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

6.4 样品测定

取 2.0 mL 样品处理所得上清液(6.2)于 25 mL 比色管中,加入 1 mL 磷酸氢二钠溶液(4.4)、0.5 mL 衍生剂(4.6),补加水至 10 mL,盖上塞子,摇匀。以下按 6.3 自“置于 50℃ 水浴中加热 40 min 后”起依法操作,并与标准曲线比较定量。注意振摇时不宜剧烈,以免发生乳化。如果出现乳化现象,滴加 1 滴~2 滴无水乙醇。

7 结果计算

样品中甲醛次硫酸氢钠含量(以甲醛计)按式(1)计算:

$$c = \frac{m_1 \times 50}{m \times 2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——样品中甲醛含量,单位为微克每克(μg/g);

m_1 ——按甲醛衍生物苯腙峰面积,从标准工作曲线查得甲醛的质量,单位为微克(μg);

50——样品加提取液体积,单位为毫升(mL);

2——测定用样品提取液体积,单位为毫升(mL);

m ——样品质量,单位为克(g)。

8 结果报告

甲醛含量计算结果不超过 $10\ \mu\text{g/g}$ 时,报告结果为未检出。

9 精密度

以双试验测定结果的算术平均值作为样品的甲醛含量,保留小数点后 1 位。在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

S M Q