乙酰丙酮比色法测定微量甲醛含量显色条件的研究

马美范

(山东轻工业学院食品与生物工程学院,山东 济南 250100)

摘 要: 研究乙酰丙酮比色法测定啤酒中微量甲醛含量的显色条件,考察最大吸收波长、显色剂用量、显色温度和时间、冷却时间等,确定了最佳试验方案,建立了回归方程 y=0.0279x+0.0011,其相关系数 R=0.9993。研究乙酰丙酮溶液、甲醛标准溶液、甲醛标准使用液放置时间对吸光度的影响,结果表明,乙酰丙酮溶液、甲醛标准溶液 5 d 内基本稳定,而甲醛标准使用液必须现用现配。

关键词: 分析方法; 甲醛; 乙酰丙酮; 显色条件

中图分类号:TS261.7;TS262.5 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-9286(2009)03-0054-03

Investigation on the Determination Conditions of Trace Formaldehyde Content by Acetylacetone Colorimetry

MA Mei-fan

(Food Science and Bioengineering Department,Shandong Institute of Light Industry, Ji'nan, Shandong 250353, China)

Abstract: In this paper, the colorimetric conditions of using acetylacetone colorimetry to determine the content of trace formaldehyde in beer including the maximum absorption wavelength, the use level of chromogenic reagent, coloration time and temperature, and cooling time etc. were studied. Besides, the best experimental scheme was determined and the regression equation y=0.0279x+0.0011 was established with its correlation coefficient R as 0.9993. The effects of the placement time of acetylacetone solution, standard formaldehyde solution and standard formaldehyde on the absorbance were also studied. The results showed that acetylacetone solution and standard formaldehyde solution kept stable properties within five days, while standard formaldehyde should be formulated immediately before its application.

Key words: analytic methods; formaldehyde; acetylacetone; colorimetric conditions

天然食品中微量甲醛普遍存在,甲醛是细胞代谢的正常产物,啤酒的自然发酵过程也会产生微量甲醛[1]。啤酒是人们常用的饮品,测定和了解啤酒中甲醛含量很有必要。目前,对啤酒中甲醛含量的测定主要采用乙酰丙酮分光光度法[2],另外还有极谱分析法[3]、色谱法[4]。其中分光光度法是《发酵酒卫生标准的分析方法》规定的方法,存在甲醛含量较低时难以检测、操作误差较大等问题,显色剂和甲醛标准使用液放置时间的长短会对测定结果产生很大的影响,因此,有必要对实验条件进行研究,以获得较理想的测定结果,便于啤酒中微量甲醛含量的检测。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

分光光度计:7501 型,上海天美仪器公司。

1.1.2 试剂

甲醛标准溶液(1 μg/mL)的配制和标定:准确吸取 1.4 mL 分析纯甲醛溶液和 0.1 mL 1 mol/L 硫酸,定容至 50 mL,吸此溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水稀释定容。再吸取 10.0 mL 稀溶液于 250 mL 碘量瓶中,加 90 mL 水、20 mL 0.1mol/L 碘标准溶液和 15 mL1mol/L NaOH 溶液,摇匀,放置 15 min。再加入 20 mL1 mol/L 硫酸溶液酸化,用标定后的硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,然后加约 1 mL 5 g/L 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色褪去即为终点。同时做试剂空白试验。

甲醛标准溶液的浓度计算:$X=(V_1-V_2)\times C\times 15$

式中:X——甲醛标准溶液的浓度,mg/mL;

V_1——空白实验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

V_2——滴定甲醛溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位 mL;

C——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;

15——与 1.00 mL 碘标准溶液(1.0000 mol/L)相当的甲醛的质量,mg。

计算出甲醛标准溶液的浓度。准确吸取标定好的甲

收稿日期:2008-12-05

作者简介:冯美范(1964-),山东临清人,工学硕士,副教授,主要从事生物工程与检测方面的教学与科研工作。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

醛标准溶液稀释成甲醛标准使用液(1 μg/mL)。

乙酰丙酮溶液：称取 0.1 g 乙酰丙酮和 6.25 g 乙酸铵、0.75 mL 乙酸溶于蒸馏水中，定容至 50 mL，贮存于棕色瓶中备用。

1.2 分析方法

甲醛含量的分析方法参考文献[2]。

2 结果与分析

2.1 最大吸收波长的选择

准确吸取 2.00 mL 乙酰丙酮和 4.00 mL 甲醛标准使用液于比色管中，同时作空白管对照，在煮沸状态下显色 10 min，冷却至室温后，选择不同的波长测定吸光度。结果见图 1。

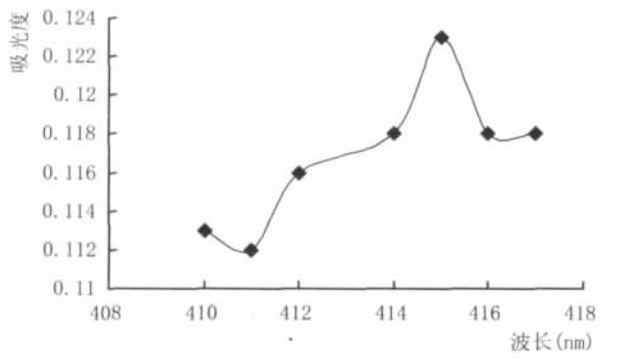

图 1 吸收曲线

由图 1 可知，波长在 415 nm 时吸光度最大，选择波长 415 nm 为最大吸收波长。

2.2 显色剂用量的影响

取一系列比色管，各准确加入 4.00 mL 甲醛标准使用液，分别加入不同体积的显色剂用量，在煮沸条件下显色 10 min，冷却至室温后在 415 nm 波长下测定吸光度，并作空白实验，结果见图 2。

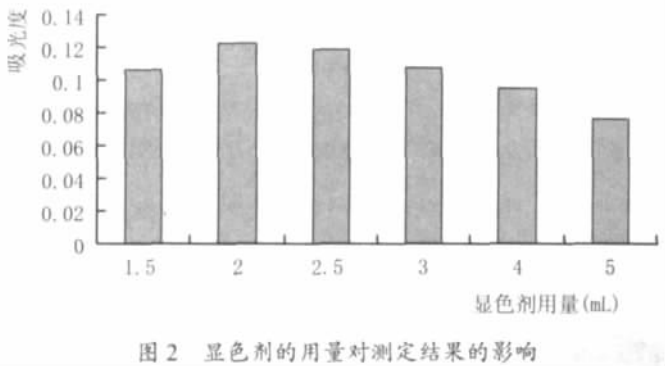

图 2 显色剂的用量对测定结果的影响

由图 2 可看出，显色剂用量为 2.00 mL 时吸光度最大，因此选择乙酰丙酮用量为 2.00 mL。

2.3 显色温度和时间的选择

取一系列比色管编号，分别准确吸取 2.00 mL 乙酰丙酮和 4.00 mL 甲醛标准使用液，分别在 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃和 100 ℃下显色不同的时间，冷却至室温后在 415 nm 波长下测定吸光度。其吸光度的变化趋势见图3。

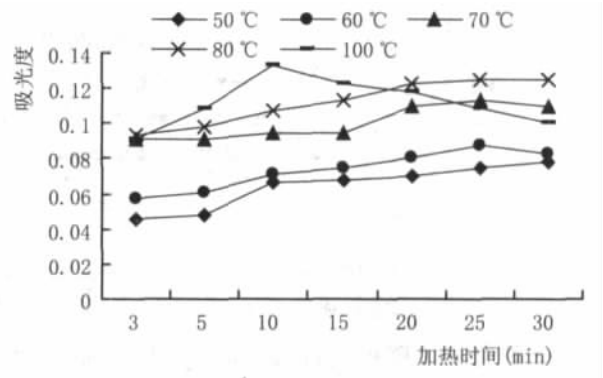

图 3 最佳显色温度和时间的选择

由图 3 可看出，50 ℃时，显色 30 min，吸光度最大为 0.078；60 ℃时，显色 25 min，吸光度最大为 0.088；70 ℃时，显色 25 min，吸光度最大为 0.113；80 ℃时，显色 25 min，吸光度最大为 0.125；100 ℃时，显色 10 min 时，吸光度最大为 0.133。由此选择煮沸状态下显色反应 10 min。

2.4 冷却时间不同对吸光度的影响

取一支洁净的比色管，准确加入 2.00 mL 乙酰丙酮和 4.00 mL 甲醛标准液，在煮沸状态下显色反应 10 min，同时作空白实验。冷却至室温后立即在 415 nm 波长下测定吸光度，放置不同的时间后再测定吸光度，比较吸光度的变化。吸光度变化结果见图 4。

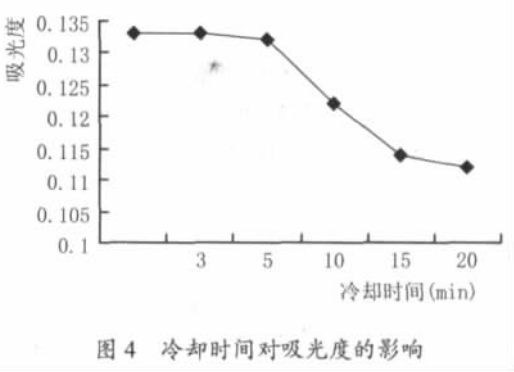

图 4 冷却时间对吸光度的影响

由图 4 可知，在放置的 5 min 内吸光度最高且稳定，5 min 后开始降低，因此放置时间不要超过 5 min。

2.5 乙酰丙酮溶液和甲醛标准液、甲醛标准使用液放置时间对实验结果的影响

将配制好的乙酰丙酮、甲醛标准液和甲醛标准液分别放置不同的时间，混合，在煮沸状态下显色 10 min，同时作空白实验对比；冷却至室温后在 415 nm 波长下测定吸光度。结果见图 5。

由图 5 可知，乙酰丙酮溶液和甲醛标准溶液可以放置 5 d，其吸光度变化不大。而随放置时间的延长，甲醛标

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

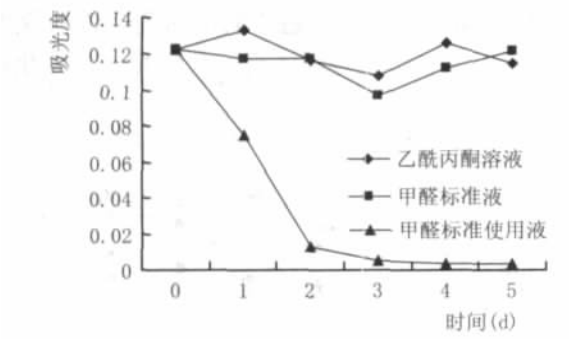

图 5 乙酰丙酮、甲醛标准液、甲醛标准使用液的不同放置时间对吸光度的影响

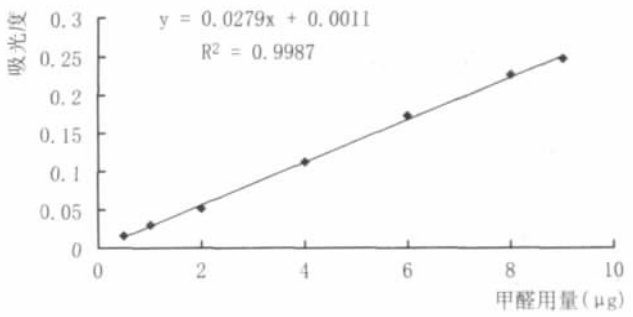

图 6 甲醛回归方程

其中:ε 为灵敏度,A 为吸光度,b 为比色皿厚度,c 为测定吸光度时甲醛的浓度,mol/L。

准使用液的吸光度降低,且降低幅度较大,由此可见,甲醛标准使用液不能放置,实验中要现用现配。

2.6 回归方程的建立

取一系列洁净的比色管编号,分别加入不同量的甲醛标准使用液,每个比色管中均加入 2.00 mL 乙酰丙酮溶液,摇匀,在煮沸状态下显色 10 min,同时做空白实验对比。冷却至室温后立即在 415 nm 波长下测定其吸光度,根据吸光度绘制回归方程,见图 6。

由图 6 可知,回归方程 y=0.0279x+0.0011,相关系数 R=0.9993,线性关系良好。

2.7 灵敏度分析

分析公式为:

$$\varepsilon=\frac{A}{bc}=5.07\times10^{3}(\mathrm{L/moL\cdot cm})$$

3 结论

乙酰丙酮比色法测定微量甲醛的条件为:测定波长为 415 nm、显色剂用量为 2.00 mL、于煮沸状态下显色 10 min、放置 5 min,乙酰丙酮溶液和甲醛标准溶液可以放置 5 d,但甲醛标准使用液要现用现配。

参考文献:

[1] 熊小莉,陈尚伟.啤酒中微量甲醛的光谱法测定[J].中国卫生检验杂志,2007,17(4):658-659.
[2] GB/T5009.49-2003,发酵酒卫生标准的分析方法[S].
[3] 李振林.啤酒中甲醛的测定[J].酿酒,2007,34(3):78.
[4] 叶青,魏培莲,尤玉如,等.HPLC 法直接测定啤酒中微量甲醛方法的研究[J].食品与发酵工业,2006,32(9):126-129.

(上接第 53 页)

3.3 经由 ^{1}H-NMR 结果分析,不同的处理结果酒体中分子缔和状态和结构也存在差别。可以将核磁分析结构与微量成分变化及口感品尝协调性相结合,进而优化白酒老熟工艺过程。

参考文献:

[1] 谭力,张文学.浅析白酒的人工老熟[J].酿酒,2008,(4):57-59.
[2] 朱国彪,王志祥.白酒催化老熟的研究[J].东南大学学报(自然科学版),1998,(1):115-118.
[3] 肖冬光.白酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
[4] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
[5] 郭生金,赵怀杰.白酒的人工催陈与化学平衡[J].酿酒科技,1996,(1):30-31.
[6] 曾新安,扶雄,等.电场催陈米酒核磁共振分析[J].光谱学与光谱分析,2004,24(6):748-751.
[7] 张晓静,张惠平,等.多个(重)强峰压制与白酒的核磁共振分析[J].分析化学研究简报,2005,33(11):1631-1634.

习酒销售再创"开门红"

本刊讯 2009 年春节前后,由于得到贵州省委、省政府的高度重视和支持,加之企业自主创新能力不断增强,在国酒茅台的引领下,贵州白酒企业产品销售走势日趋向好,黔酒品牌正越来越受到市场和消费者的认可。其中,习酒公司取得的市场销售业绩尤为突出。

据习酒贵阳销售公司披露:1 月份,习酒销售收入达 9800 余万元,创收税金为 2213 万元,上缴税金为 2073 万元,实现利润为 800 万元;与上年同期相比,分别增长 30.1 %、31.63 %、98 %和 58.06 %。

习酒公司在持续 9 年实现企业经济跳跃式增长的高起点上,之所以能够再度创造"开门红",这是茅台集团决策层正确领导、全力支持的结果,也是习酒企业团队在贯彻落实省委、省政府振兴黔酒战略决策进程中,遵循科学发展观和市场经济规律,坚持"质量第一"生产方针,认真践行"无情不商,诚信为本"经营理念,弘扬"爱我茅台,为国争光"企业精神,大力深耕营销市场的成果。(小小)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net