

中华人民共和国国家标准

食品添加剂 乙氧基喹

Food additive
Ethoxyquin

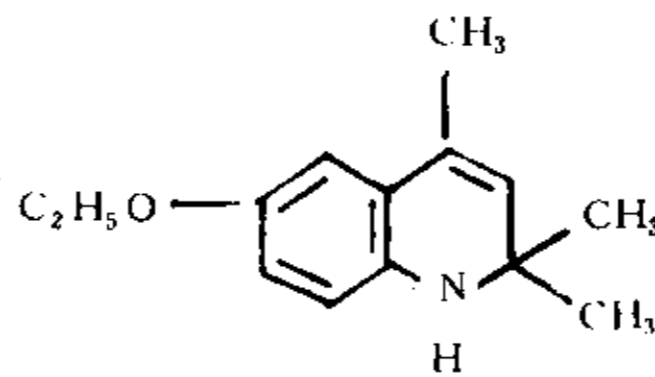
UDC 661.73
:664

GB 8849—88

本标准适用于以对氨基苯乙醚及丙酮为原料，在触媒和加热反应条件下合成的乙氧基喹。该产品作为抗氧化剂，主要用于防治苹果贮藏期发生的虎皮病。

分子式： $C_{11}H_{13}NO$

结构式：



分子量：217.31(按 1985 年国际原子量表)

1 技术条件

1.1 外观

淡黄色至琥珀色的粘稠液体(在光、空气中长久放置后逐渐变成暗棕色液体，但不影响使用效果)。

1.2 乙氧基喹应符合下列指标要求：

指标名称		指标
乙氧基喹，%	≥	95.0
砷(As)，%	≤	0.0003
重金属(以Pb计)，%	≤	0.001
对氨基苯乙醚，%	≤	1.0

2 试验方法

本标准除特别注明外，试验中所用试剂为分析纯；水为蒸馏水；仪器设备为一般实验室仪器设备。

2.1 鉴别

将乙氧基喹原油 1 mg 溶解在 10 ml 乙腈中，并在紫外灯下观察，能显示出强烈的荧光。

2.2 乙氧基喹原油含量的测定

2.2.1 试剂和溶液

中华人民共和国化学工业部 1988-02-04 批准

1988-11-01 实施

- 2.2.1.1 冰乙酸(GB 678—78);
- 2.2.1.2 1%甲基紫溶液:称取甲基紫 1 g 溶于 100 ml 冰乙酸中。
- 2.2.1.3 高氯酸(GB 623—77)标准溶液: $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ (即 0.1 N), 按 GB 601—77 配制和标定;
- 2.2.1.4 乙酸酐(GB 677—78);
- 2.2.1.5 邻苯二甲酸氢钾(GB 1291—77):优级纯。

2.2.2 测定步骤

称取乙氧基喹原油样品 0.2 g 左右(准确至 0.0002 g)于 200 ml 三角烧瓶中,加入冰乙酸(2.2.1.1)80 ml,混合均匀,加 1%甲基紫指示剂(2.2.1.2)2 滴,用高氯酸标准溶液(2.2.1.3)滴定至蓝绿色即为终点。记下消耗的标准溶液 ml 数。

2.2.3 计算

乙氧基喹百分含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{c \cdot V \times 0.2173}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——高氯酸标准溶液的浓度, mol/L;

V ——高氯酸标准溶液消耗的体积, ml;

m ——乙氧基喹原油的质量, g;

0.2173 —— 1 ml $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 高氯酸标准溶液相当于乙氧基喹的质量。

本方法允许的相对偏差不大于 0.4%。

2.3 砷和重金属(以 Pb 计)的测定

2.3.1 样品处理

2.3.1.1 试剂

2.3.1.1.1 硝酸(GB 626—78);

2.3.1.1.2 硫酸(GB 625—77)。

2.3.1.2 操作方法

称取乙氧基喹原油样品 5 g(准确至 0.001 g)于 250 ml 凯氏烧瓶或三角烧瓶中,加硝酸 10 ml 浸润样品,放置片刻后,缓缓加热,待作用缓和后,稍冷,沿瓶壁加入硫酸(2.3.1.1.2)5 ml,再缓缓加热,至瓶中溶液开始变成棕色,不断滴加硝酸至有机质分解完全,加大火力,生成大量的二氧化硫白色烟雾,最后溶液应无色或带黄色,冷却后将溶液移入 50 ml 容量瓶中,用少量水洗涤三角烧瓶 2~3 次,将洗液并入容量瓶中,加水至刻度,混匀。每 10 ml 该溶液相当于 1 g 样品。

取相同量的硝酸、硫酸按上述方法作试剂空白试验。

2.3.2 砷含量的测定 砷斑法

2.3.2.1 原理

在碘化钾和氯化亚锡存在下,将样品中的砷化物还原为三价砷,三价砷与新生态氢生成砷化氢气体,通过乙酸铅棉花除去硫化氢干扰,再与溴化汞试纸生成黄色至橙色的色斑,与标准砷斑比较作限量试验。

2.3.2.2 试剂

2.3.2.2.1 盐酸(GB 622—77);

2.3.2.2.2 碘化钾(GB 1272—77):15%溶液;

2.3.2.2.3 氯化亚锡(GB 638—78):40%盐酸溶液;

2.3.2.2.4 乙酸铅棉花:按 GB 603—77《化学试剂 制剂及制品制备方法》配制;

2.3.2.2.5 砷标准溶液:(1 ml 含 0.001 mg As),按 GB 602—77《化学试剂 杂质标准液制备方法》配制后稀释 100 倍;

2.3.2.2.6 溴化汞试纸:按 GB 603—77 配制。

2.3.2.3 仪器

按中华人民共和国药典 1985 年版“砷盐检查法”仪器装置。

2.3.2.4 测定

吸取 2.3.1 的样品硝化液 10 ml, 同量的试剂空白液和砷的标准液 (2.3.2.2.5) 3 ml 分别置于测砷瓶中, 加盐酸 5 ml, 再加水至 35 ml, 15% 碘化钾溶液 5 ml, 40% 氯化亚锡 5 滴, 室温放置 10 min。

于样品硝化液、试剂空白液及砷的限量标准液的测砷瓶中, 各加入锌粒 3 g, 立即塞上预先装有乙酸铅棉花及溴化汞试纸的测砷管, 于 25℃ 放置 1 h, 取出砷斑进行比较, 样品的砷斑不得深于砷的限量标准的砷斑。

2.3.3 重金属(以 Pb 计)的测定

2.3.3.1 原理

在弱酸性条件下, 试样中的重金属与硫化氢作用生成棕黑色, 经目视比色作限量试验。

2.3.3.2 试剂

2.3.3.2.1 盐酸(GB 622-77): 1+1 盐酸溶液, 按 GB 603-77 配制;

1+11 盐酸溶液;

2.3.3.2.2 氨水(GB 631-77): 2:30 氨水;

2.3.3.2.3 乙酸铵缓冲液: pH 为 3.5, 称取乙酸铵 25.0 g 溶于 25 ml 水中, 加 1+1 盐酸 45 ml, 用 1+11 盐酸或 2:30 氨水调节 pH 至 3.5, 用水稀释至 1000 ml;

2.3.3.2.4 1% 酚酞指示剂: 按 GB 603-77 配制;

2.3.3.2.5 饱和硫化氢水: 按 GB 603-77 配制;

2.3.3.2.6 铅标准溶液(1 ml 含 0.01 mg Pb): 按 GB 602-77 配制后稀释 10 倍。

2.3.3.3 仪器

2.3.3.3.1 硫化氢气体发生器。

2.3.3.3.2 50 ml 纳氏比色管。

2.3.3.4 测定

2.3.3.4.1 溶液 A: 吸取铅标准溶液 (2.3.3.2.6) 1 ml 于 50 ml 纳氏比色管中, 加水至 25 ml 混匀, 加 1% 酚酞指示剂 1 滴, 用 1+11 盐酸或 2:30 氨水调节 pH 至中性 (酚酞红色刚褪去), 加入 pH3.5 的乙酸盐缓冲液 5 ml, 用水稀释至 40 ml, 混匀备用。

2.3.3.4.2 溶液 B: 吸取 2.3.1 的样品硝化液 10 ml 于另一支与溶液 A 所配套的纳氏比色管中, 加水至 25 ml 混匀, 加 1% 酚酞指示剂 1 滴, 用 1+11 盐酸或 2:30 氨水调节 pH 至中性 (酚酞红色刚褪去), 加入 pH3.5 的乙酸盐缓冲液 5 ml, 用水稀释至 40 ml, 混匀备用。

2.3.3.4.3 溶液 C: 吸取 2.3.1 的样品硝化液 10 ml 于与溶液 A, B 所配套的纳氏比色管中, 再加入 1 ml 铅标准溶液, 加水至 25 ml, 混匀, 加 1 滴 1% 酚酞指示剂, 用 1+11 盐酸或 2:30 氨水调节 pH 至中性 (酚酞红色刚褪去), 加入 pH3.5 的乙酸盐缓冲液 5 ml, 用水稀释至 40 ml, 混匀备用。

2.3.3.4.4 目视比色: 向各管中加入新鲜制备的硫化氢饱和液 10 ml, 混匀, 放置 10 min 后在白色背景下观察, 溶液 B 的色度不得深于溶液 A 的色度, 溶液 C 的色度应与溶液 A 的色度相当或深于溶液 A 的色度。

2.4 对氨基苯乙醚含量的测定

2.4.1 仪器

2.4.1.1 气相色谱仪: 具有氢火焰离子化检测器;

2.4.1.2 玻璃色谱柱: 盘管形, 长 1 m、内径 2 mm, 内装涂有 1.5% OV-17/shimalite W AW (80~100 目);

2.4.1.3 微量注射器: 10 μ l。

2.4.2 试剂和溶液

2.4.2.1 无水乙醇(GB 678-78);

2.4.2.2 邻苯二甲酸二乙酯内标溶液:化学纯,称取邻苯二甲酸二乙酯 1 g(准确至 0.001 g)于 100 ml 容量瓶中,以无水乙醇为溶剂,稀释至刻度备用;

2.4.2.3 对氨基苯乙醚标准溶液:称取对氨基苯乙醚(纯度 $\geq 99\%$)0.05 g(准确至 0.0002 g)于具塞玻璃小瓶中,用移液管准确移取邻苯二甲酸二乙酯内标溶液(2.4.2.2)5 ml 于此小瓶中,盖好瓶塞,摇匀备用;

2.4.2.4 样品溶液:称取乙氧基喹原油 0.3 g(准确至 0.0002 g)于具塞玻璃小瓶中,用移液管准确移取内标溶液(2.4.2.2)5 ml 于此小瓶中,盖好瓶塞,摇匀备用。

2.4.3 测定步骤

2.4.3.1 气相色谱操作条件

温度:柱温 160℃;气化 190℃;检测 190℃;

气体流速:载气高纯氮(99.99%)25 ml/min;氢气 30 ml/min;空气 500 ml/min。

注:分析者可根据仪器特点,对上述操作条件作适当调整,以获得最佳效果。

2.4.3.2 测定

在 2.4.3.1 的气相色谱操作条件下,待仪器稳定后,注入数针标准溶液,直至相邻两针的峰面积之比基本稳定后,按下列顺序分析:

- a. 标准溶液(2.4.2.3);
- b. 样品溶液(2.4.2.4);
- c. 样品溶液(2.4.2.4);
- d. 标准溶液(2.4.2.3)。

进样量皆为 1 μ l。

2.4.3.3 计算

将求得的 a、d 和 b、c 的峰面积之比,分别加以平均。每次进样的峰面积之比 r 按式(2)计算:

$$r = \frac{S_1}{S_2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: S_1 ——对氨基苯乙醚的峰面积;

S_2 ——内标物的峰面积。

对氨基苯乙醚的百分含量(X_2)按式(3)计算:

$$X_2 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot P}{r_1 \cdot m_2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: r_1 ——标准溶液中对氨基苯乙醚与内标物峰面积之比的平均值;

r_2 ——样品溶液中对氨基苯乙醚与内标物峰面积之比的平均值;

m_1 ——对氨基苯乙醚标准品的质量, g;

m_2 ——乙氧基喹原油的质量, g;

P ——对氨基苯乙醚标准品的百分含量。

本方法允许的相对偏差不大于 6%。

3 验收规则

3.1 本品应由生产厂的技术检验部门负责检验验收,生产厂应保证出厂产品都符合本标准的要求,并在包装物内附有产品合格证。

3.2 使用单位可按照本标准的各项规定,核验产品质量是否符合本标准的要求。

3.3 乙氧基喹原油以不超过生产单批或包装贮罐的容量为一批。

3.4 取样方法:

由每批交付总数中选取 30% 的桶数取样,小批时不得少于 5 桶。用直径为 13 mm、长 1 m 的一端

较细的玻璃管采取样品,所采取的样品应包括桶上、中、下三部分,样品总数不得少于 500 ml。

对于 0.5 kg 瓶装的产品,取样时应将每瓶内产品摇匀,用吸管取样,样品总量不得少于 200 ml。

将选取的样品仔细混匀,分装于两个清洁干燥的、具有磨口塞的棕色玻璃瓶中,并贴上标签,注明生产厂名、产品批号、产品名称、生产日期和取样日期。一瓶由检验部门进行检验,一瓶密封保存,以备仲裁。

3.5 检验结果中的任何一项不符合本标准的规定时,应重新从二倍取样量的包装中取样复验,重新检验结果若仍有一项不合格,则该批产品不能验收。

3.6 当使用单位对产品质量提出异议需仲裁时,仲裁机构由双方协商选定,仲裁时应按照本标准规定的检验方法进行仲裁分析。

4 包装、标志、贮存及运输

4.1 乙氧基喹原油应用清洁干燥的聚乙烯塑料桶包装,每件净重为 25 kg。小包装应用清洁干燥的棕色玻璃瓶装,每件净重为 0.5 kg。

4.2 每批产品出厂时,应附有质量证明书,证明书内容包括生产厂名、生产批号、产品名称、出厂日期、净重、件数、产品质量符合本标准的证明,并在显著位置标明“食品添加剂”字样,包装桶或瓶上附有使用方法及贮存条件。

4.3 运输及贮存时,装卸应轻放,防止雨淋曝晒,车船需清洁、无毒、无味、严禁与有毒物品或其他有污染的物质混合存放。贮存时应放在阴凉的地方,避免光直接照射。

4.4 本品贮存有效期为一年。

附加说明:

本标准由化工部北京化工研究院、卫生部食品卫生监督检验所归口。

本标准由上海市农药研究所负责起草,上海长征第二化工厂参加起草。

本标准主要起草人叶文炳、姚君卿、李候根。