

食品添加剂 三聚磷酸钠
砷含量的测定

QB 1035.2—91

1 主题内容与适用范围

本标准规定了食品添加剂三聚磷酸钠中砷含量的测定方法。
本标准适用于砷含量(以As计)等于或大于0.2mg/kg的产品。

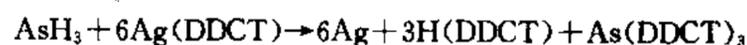
第一法 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法(仲裁法)

本标准方法等效采用国际标准ISO 5372—1978《工业用缩合磷酸盐(包括食品工业用)砷含量的测定——二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》。

2 原理

溶解试验份,用盐酸溶液酸化,溴化钾-溴酸钾溶液氧化,随后水解。在盐酸介质中,用锌还原砷,同时形成砷化氢,用二乙基二硫代氨基甲酸银[Ag(DDTC)]的吡啶溶液吸收砷化氢。在最大吸收波长(约540nm),对胶态分散银所产生的微紫红色进行光度测量。

注:生成胶态银的反应为:



3 试剂

所用试剂,除另有说明外,应为分析纯;所有试剂,特别是锌应不含砷或含砷量极微。
试验中应使用蒸馏水或纯度相当的水。

3.1 盐酸(GB 622)。

3.2 溴化钾(GB 649)-溴酸钾(GB 650)溶液

溶解20g溴化钾和5.20g溴酸钾于水中,转移至100mL容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。

注:如溶解不完全,可使用上面清液。

3.3 碘化钾(GB 1272),150g/L溶液。

3.4 氯化亚锡(GB 638)盐酸溶液

溶解40g氯化亚锡二水合物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于75mL盐酸(3.1)中,然后加入25mL水混合(在三个月内使用)。

3.5 乙酸铅(HG 3—974)吸收棉

溶解50g乙酸铅三水合物[$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]于250mL水中。以此溶液浸透脱脂棉,沥去过量的溶液,在低于100℃的烘箱内烘干,贮于瓶中备用。

3.6 无砷锌(GB 2304),粒径0.5~1mm。

3.7 砷标准溶液,每毫升溶液含砷100μg。

称取0.1320g三氧化二砷(As_2O_3)(GB 1256)于100mL烧杯中,用50g/L氢氧化钠溶液约2mL溶解。定量转移至1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.8 砷标准使用溶液,每毫升溶液含砷 $2.5\mu\text{g}$ 。

移取 25.0mL 砷标准溶液(3.7)至 1000mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。此溶液应在用时现配。

3.9 吡啶(GB 689),密度约 0.98g/mL 。

3.10 二乙基二硫代氨基甲酸银 $[\text{Ag}(\text{DDTC})]$, 5g/L 吡啶溶液。

将 1g 二乙基二硫代氨基甲酸银溶解于吡啶(3.9)中,用吡啶稀释至 200mL,混匀。贮于深色玻璃瓶中,密封,避光保存。

此溶液约稳定两周。

4 仪器

测定砷用的所有玻璃仪器均应用稀盐酸或稀硝酸浸泡过夜,用水充分冲洗并干燥。

4.1 测砷装置,见图 1¹⁾,另配一球形冷凝管,配以标准磨口连接。

4.2 分光光度计,波长范围 $350\sim 800\text{nm}$ 。

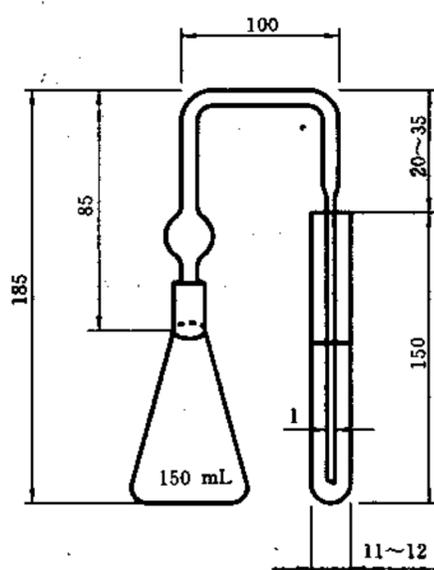


图 1 测砷装置(银盐法)

5 试验程序

预防措施:吡啶有毒且有令人不快的气味,应在良好的通风柜中小心操作。

5.1 试验份

称取约 5g 试样,准至 0.001g ,其含砷量应在 $1\sim 20\mu\text{g}$ 。

5.2 试验溶液的制备

将试验份(5.1)置于测砷装置(4.1)的锥形瓶中,加入 20mL 水并加入需要量的盐酸(3.1),使溶液的 pH 至 4。加水至约 30mL,再加入 12mL 盐酸(3.1)和 1mL 溴化钾-溴酸钾溶液(3.2)。装上回流冷凝管,煮沸 20min。在沸水浴上继续加热,直至溶液中的溴被彻底除去,冷却。

5.3 空白试验

按测定的同样程序,用相同量试剂,与测定并行做空白试验。

采用说明:

1) 本标准没有采用 ISO 5372 中使用的 15 球回流吸收管,而另配球形冷凝管作回流用,锥形瓶容积亦比 ISO 5372 中的(100mL)大。

5.4 标准曲线的制作

每用一批新的锌,每配制一次新的二乙基二硫代氨基甲酸银溶液,均应重新制作标准曲线。

5.4.1 光度测量用标准溶液的配制

按表中体积数分别取砷标准使用溶液(3.8)至六个锥形瓶(4.1)中。

砷标准使用溶液 mL	0*	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
相应含砷量 μg	0	2.5	5	10	15	20

* 补偿溶液。

向每个锥形瓶中加入 10mL 盐酸(3.1),加水至约 40mL。加入 2mL 碘化钾溶液(3.3)和 2mL 氯化亚锡溶液(3.4),旋摇混合。使静置 15min。

在每套连接管球部放入少许乙酸铅吸收棉(3.5),用以吸收随砷化氢一起释出的硫化氢。

移取 5.0mL 二乙基二硫代氨基甲酸银溶液(3.10)至各吸收管中。

静置 15min 后,向各锥形瓶中加 5g 锌粒(3.6),如图 1 迅速装配好仪器,使反应发生约 45min。室温高时需用冰水冷却锥形瓶,使反应缓慢进行。

拆下吸收管,摇动,使底部生成的红色沉淀溶解,并使溶液充分混匀。

溶液的颜色在无光条件下约可稳定 2h,应在此期间内进行光度测量。

5.4.2 光度测量

用分光光度计(4.2)在最大吸收波长(约 540nm)处,用 1cm 比色池,以补偿溶液作参比测定各溶液的吸光度。

5.4.3 绘制标准曲线

以砷含量(μg)为横坐标,相应的吸光度(A)为纵坐标绘制标准曲线。

5.5 测定

向盛试验溶液(5.2)的锥形瓶中,加入 2mL 碘化钾溶液(3.3)和 2mL 氯化亚锡溶液(3.4),旋摇混合。按 5.4.1 加氯化亚锡溶液后的程序继续进行。

如同 5.4.2,用空白试验(5.3)的吸收液作参比,测定样品试验吸收液的吸光度。

从标准曲线(5.4.3)查得相应于试验溶液吸收液吸光度的砷(A_s)的质量(μg)。

6 结果的表示

试样中的砷含量以毫克每公斤(mg/kg)表示,按下式计算:

$$\frac{m}{m_0}$$

式中: m ——试样测定所得砷的质量,μg;

m_0 ——试验份(5.1)的质量,g。

以两次测定的平均值作为结果,平行测定结果之差应不大于 0.3mg/kg。

第二法 砷斑法极限检验

7 原理

试验溶液以碘化钾、氯化亚锡将高价砷还原为三价砷,然后与锌粒和酸产生的新生态氢生成砷化氢,再与溴化汞试纸生成黄色至橙色的色斑,与标准砷斑比较作合格判断。

8 试剂

8.1 同银盐法 3.1~3.7。

8.2 砷标准使用溶液,每毫升溶液含砷 $1.0\mu\text{g}$ 。

移取 1.0mL 砷标准溶液(3.7)至 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液用时现配。

8.3 溴化汞(GB 1398), 50g/L 乙醇(GB 679)溶液。

8.4 溴化汞试纸:将剪成 2cm 直径的圆形或方形滤纸片,在溴化汞溶液(8.3)中浸渍 1h 以上。保存于约 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中,临用前取出置暗处阴干备用。

9 仪器

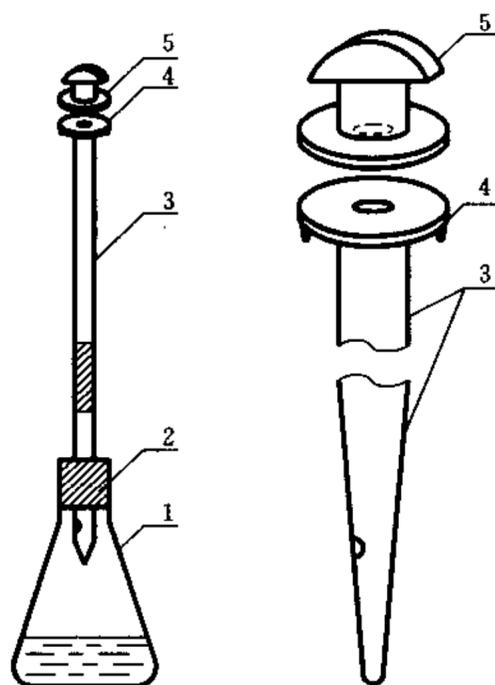
9.1 测砷装置:见图 2。

9.1.1 锥形瓶, 100mL 。

9.1.2 橡皮塞:中间有一孔。

9.1.3 玻璃测砷管:全长 18cm ,上粗下细,自管口向下至 14cm 一段的内径约为 6.5mm ,自此以下逐渐狭细,末端内径约为 $1\sim 3\text{mm}$,近末端 1cm 处有一孔,直径 2mm 。狭细部分插入橡皮塞中,使下部伸出至小孔恰在橡皮塞下面。上部较粗部分装入乙酸铅棉花 $5\sim 6\text{cm}$,上端至管口处至少空 3cm 。测砷管顶端为圆形扁平的管口,端面磨平,下面两侧各有一钩,为固定玻璃帽用。

9.1.4 玻璃帽:下面磨平,上面有弯月形凹槽,中央有圆孔,直径 6.5mm 。使用时将玻璃帽盖在测砷管的管口,使圆孔互相吻合,中间夹一溴化汞试纸,用橡皮圈或其他适宜的方法将玻璃帽与测砷管固定。



1—锥形瓶;2—橡皮塞;3—测砷管;
4—管口;5—玻璃帽

图 2 测砷装置(砷斑法)

10 试验程序

10.1 试验溶液的制备

称取 1.00g 试样,按 5.2 制备试验溶液。

10.2 测定

准确移取 3.0mL 砷标准使用溶液(8.2)至一测砷装置的锥形瓶中,加入 10mL 盐酸(3.1);将试验溶液(10.1)转移至另一测砷装置的锥形瓶中。

向每个锥形瓶加水使溶液体积至约 40mL。再分别加入 5mL 碘化钾溶液(3.3), 0.5mL 氯化亚锡溶液(3.4), 旋摇混合, 放置 10min。各加 3g 锌粒(3.6), 立即装上预先装有乙酸铅吸收棉(3.5)及溴化汞试纸(8.4)的测砷管, 于 25~30℃ 避光放置 1h。取出反应后的溴化汞试纸, 立即比较棕黄色砷斑。

11 试验结果评判

样品试验砷斑的棕黄色不深于标准砷斑的颜色, 可判样品中的砷含量(以 As 计)不高于 0.000 3mg/kg。

附加说明:

本标准由轻工业部质量标准司提出。

本标准由全国表面活性剂洗涤用品标准化中心和卫生部监督检验所技术归口。

本标准由轻工业部日用化学工业科学研究所负责起草。

本标准主要起草人董金凤。