

高。挑取带菌落的培养基置于洁净干燥的滤纸片上、水份被迅速吸收,亚硝酸盐的浓度就更高。加入试验试剂就能立即显示出鲜红色。

3.3 微量快速法与标准法硝酸盐还原试验的最终结果完全相符 两种方法的实验原理完全一致、就标准法而言、若要保证此项生化试验结果准确无误、同一株菌必须同时接

种 4 支硝酸盐还原试验试管、每隔 24h 检测一次结果、无疑工作量很大、又浪费试剂。

4 参考文献

1 中华人民共和国国家标准. 食品卫生检验方法(微生物部分). 第1版. 北京: 中国标准出版社 1986.131

微分电位溶出法测定食品中铜

陈 兵 万永平
张德超 陆 娟

通州市卫生防疫站站(226300)

目前食品中铜的分析普遍采用原子吸收法或铜试剂法、〔1〕前者仪器昂贵、后者灵敏度低且操作繁琐。近年来利用微分电位溶出法 (DPSA) 作微量元素分析已有报道。〔2〕笔者在文献〔2〕的基础上、对实验底液的组成、实验条件的选择进行了进一步的探讨、认为玻碳汞膜电极的汞膜容易脱落、使测得的数据重现性较差、而银基汞膜电极的汞膜不易脱落、重现性好、结果准确可靠。针对以上问题、提出了铜的实用测定方法。

1 技术与方法

1.1 仪器

MP—1 型溶出分析仪、MCP—1T 极谱工作台及银电极 (均为山东电讯七厂生产)。

222 型饱和甘汞电极、弯型铂电极。
玻璃器材 均用 1+1HNO₃浸泡过夜、用无离子水冲洗干净、阴干、备用。

1.2 试剂

镀汞液 (0.012mol/L Hg²⁺) 称取 HgCl₂22.7g, 溶于水中、加入 0.63mL 浓硝酸、加水定容至 1000mL, 摇匀。

底液 (0.06mol/L NH₃~ 0.1mol/L NH₄⁺)
称取 5.3gNH₄Cl, 溶于水中、加入浓氨水 4.3mL 定容至 1000mL, 摇匀。

铜标准溶液 称取 1.000g 金属铜、溶于 20mLHNO₃ (1+1) 中、并用水定容至 1000mL。此液 1.00mL 含 1.00mg 铜。用时稀释成 1.0mL 含 10.0μg 铜的标准应用液。

水 去离子水再经亚沸蒸馏器蒸馏。

1.3 分析步骤

仪器操作条件列于表 1。

表 1 仪器操作条件		
	镀汞	测定
电解电位 (V)	-1.0	-0.94
溶出记录上限电位 (V)	-0.8	-0.80
溶出记录下限电位 (V)	-0.2	-0.20
搅拌时间 (s)	40	120
灵敏度 (S)		10 或 20
电极转速 (r/min)	2500	2500

银电极预镀汞膜 将银电极以 50% 硝酸浸洗、水冲干净后、插入镀汞液中、使用 3 电极系统、按表 1 设定操作条件、镀汞一溶出反复进行 3 次、此汞膜可连续使用

1 ~ 2 天、工作间隙置于去离子水中。

标准曲线的制作 吸取底液 10mL 于 50mL 烧杯中，按表 1 设定仪器操作条件、先测定空白峰高值，然后加入 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 铜标准溶液 5、10、15、20、25、30 μl 进行测定，此标准曲线范围 0 ~ 300ng，每次加标重复读数 4 次，取后 3 次读数求峰高的平均值，以峰高均值对铜含量作标准曲线，求回归方程。

样品处理 取均匀样品 2.0g，加 HNO_3 适量和 H_2SO_4 2mL，常法消化后移入 25mL 容量瓶中，定容混匀后吸取 0.1 ~ 1.0mL（视浓度高低）置于 50mL 烧杯中，加酚酞指示剂 1 滴，加 1+1 氨水使呈微红色，加底液至 10mL，待测。

样品测定（标准加入法） 按表 1 设定仪器操作条件测定，记录溶出峰后，再加入与样品含铜量相近的铜标准溶液，再测定其峰高。同时作底液空白测定，按下式计算样品铜的浓度。

$$\text{铜浓度 (mg/kg)} = \frac{\text{样品峰高} - \text{空白峰高}}{\text{加标后峰高} - \text{样品峰高}} \times \frac{\text{加标量} (\mu\text{g})}{\text{样品体积 (mL)}} \times \text{样品稀释倍数}$$

2 结果与讨论

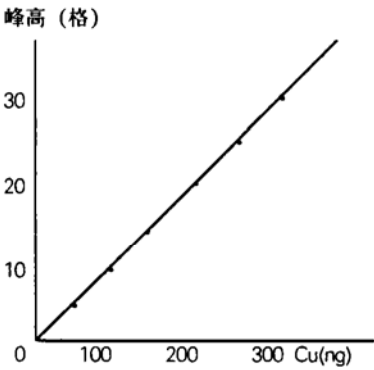


图1 铜标准曲线 ($r=0.9997$)

2.1 线性范围和检出限 在本实验条件下，铜在 0 ~ 300ng 范围内，线性关系良

好， $y=0.0989X-0.1000(r=0.9997)$ ， y 为峰高（示波器格数）， x 为铜含量（ng）。铜的标准曲线见图 1。因此用标准加入法可准确定量。以底液为空白，按测定步骤重复测定 6 次，空白峰高为 3.5 ~ 4.0 格，按 3 倍标准差 1.5 格计算，检出限为 16ng。

2.2 精密度和准确度 利用本方法的实验条件，对 2 份不同浓度的样品分别不同天连续测定 6 次，其变异系数均小于 5%，结果见表 2。

对 6 份不同浓度的样品，分别加入适量的铜标准液进行加标回收率实验，其回收率为 96% ~ 106%，结果见表 3。

表 2 精密度试验结果

	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	s	CV%
A(ng)	68	71	75	66	72	71	70.5	3.15	4.46
B(ng)	276	282	269	288	284	282	280.2	6.71	2.39

表 3 准确度试验结果

	本底 (ng)	加铜量 (ng)	测得值 (ng)	回收率 (%)
1	68	50	116	96
2	48	50	99	102
3	91	100	193	102
4	122	100	220	98
5	132	150	291	106
6	147	150	303	104

2.3 本法与铜试剂法对照实验 为进一步考察本法的可行性，取 10 份样品，分别用本法和铜试剂法测定铜的含量，结果经统计学处理 $P>0.05$ ，差异无显著性意义，结果见表 4。

2.4 银基汞膜电极的均匀性 银基汞膜电极通常采用活汞来制备，在电位溶出分析中，由于汞膜的均匀性及汞膜的厚度对检测信号的影响颇大，故采用镀汞的方法来制备银基汞膜电极，以获得薄而均匀的汞膜。本实验采用 0.01mol/L Hg^{2+} 溶液做镀汞液，以 3 $\times$ 70s/次的富集时间镀汞。银基汞膜电极

（下接 27 页）