

用数学方法校正基体影响 ——离子选择电极法测定酒中氟化物

王银起 吕凤英 王素霞 江苏省赣榆县防疫站 (222100)

酒类饮料中氟化物含量及其测定方法目前报导甚少。普通蒸馏酒在生产过程中由于蒸馏作用氟含量较低。但配制酒以及目前乡镇小酒厂以食用酒精勾兑而成的白酒均掺入大量常水,在高氟区,增加了氟化物的污染机会。为此,本文对酒中氟化物电极法测定进行了研究。试验了测定基体中大量乙醇存在时对测定的影响,采用了数学方法加以校正,建立的分析方法勿需分离乙醇,准确快速。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

PXJ—IB 数字式离子计。(江苏电分析仪器厂)

CSB—F—1 型氟电极及饱和甘汞电极。(长沙半导体材料厂)

1.2 试剂

氟标准液 10mg F⁻/L。

总离子强度缓冲液 (TISAB) 称取 NaCl (AR)58g、柠檬酸三钠 (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O AR)2.92g 及冰乙酸 (AR)57mL,溶于纯水中,用 10mol/L NaOH 调节 pH5.0~5.5,纯水定容至 1L。

1.3 方法

1.3.1 去乙醇测定法 吸取 10.0mL 酒样于小三角烧瓶中,加热蒸去乙醇,冷却后纯水定容至 10mL,加入等量 TISAB 液测定平衡电位值,按标准曲线法分析计算结果。

1.3.2 直接测定、数学校正法 酒样中大量乙醇存在对氟的电极法直接测定具有显著干扰。

本文采用下述方法加以校正。

先测定不同量乙醇对已知浓度的氟标准液

相对影响值 ΔE 。以对 3mg/L F⁻ 的影响为例: 10mL 量筒 9 只,分别加入 10mg/L 氟标准液 3.00mL,各加入 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0mL 无水乙醇,然后加纯水至 10mL,与等量 TISAB 液混匀,测定各管平衡电位值。以含醇管电位值减去不含醇管电位值得 ΔE ,数据计算结果见表 1。

以乙醇浓度 (10% 以上管) 和相对应的 ΔE 值用最小二乘法拟合影响关系曲线:

$$\Delta E = a + bx$$

测定样品酒度代入上式求出该酒度相对影响值 ΔE 。

吸取酒样 10.0mL 加入等量 TISAB 液,测得平衡电位值后减去 ΔE 值得校正值 E_1 ,代入下式计算结果:

$$F^- (\text{mg/L}) = C \cdot \log^{-1} \frac{E_1 - E_0}{S}$$

式中 C: 测定相对影响值所用氟标准液浓度 (mg/L);

E_0 : 测定相对影响值不含乙醇管氟标准液平衡电位值 (表 1 第一管);

S: 电极实测斜率。

相对影响因数 R 的计算 根据不同乙醇量的影响值 ΔE 、实测电极斜率及试验所用氟标准液浓度 C,换算出不同量乙醇对 1mg/L F⁻ 的相对影响因数 R (见表 1)。

$$R = \frac{\log^{-1} (\Delta E / S)}{C}$$

以 R 值与相对应的乙醇浓度 x 拟合抛物线方程 $R = b_0 + b_1x + b_2x^2$

测定样品酒度代入上式计算出该酒度下的 R 值。

表 1 相对影响值 ΔE 及相对影响因数 R 计算

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
试液组分 F^- mg/L	3	3	3	3	3	3	3	3	3
乙醇 %	0	5	10	20	30	40	50	60	70
E mv	-116.3	-115.4	-112.6	-107.5	-101.5	-96.2	-90.6	-84.5	-78.7
ΔE		0.9	3.7	8.7	14.8	20.1	25.7	31.8	37.6
R		0.3449	0.3833	0.4647	0.5828	0.7118	0.8794	1.107	1.378

取酒样 10.0mL, 加入等量 TISAB 液, 测得平衡电位值 E_2 代入下式计算结果:

$$F^- \text{ mg/L} = \frac{\log^{-1} \left(\frac{E_2 - E_0}{S} \right)}{R}$$

2 结果与讨论

不同乙醇量对 1 mg/L、2 mg/L、3 mg/L F^- 的测定影响见图 1。

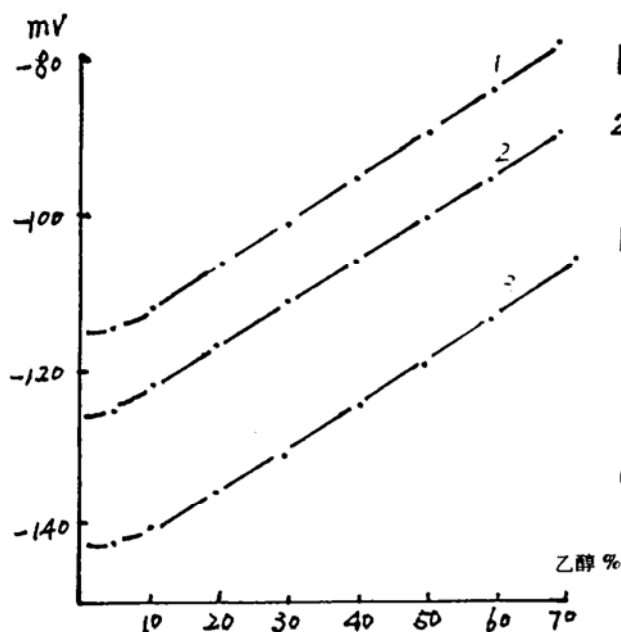


图 1 不同乙醇量对氟测定的影响曲线

曲线 1: 3mg/L F^-
 2: 2mg/L F^-
 3: 1mg/L F^-

图 1 表明随乙醇浓度增加, 测得电位值升高, 乙醇浓度在 10% 以上时呈直线影响关系。其影响关系方程式为:

$$1\text{mg/L } F^- \quad \Delta E = -2.21 + 0.561x \quad r = 0.9997$$

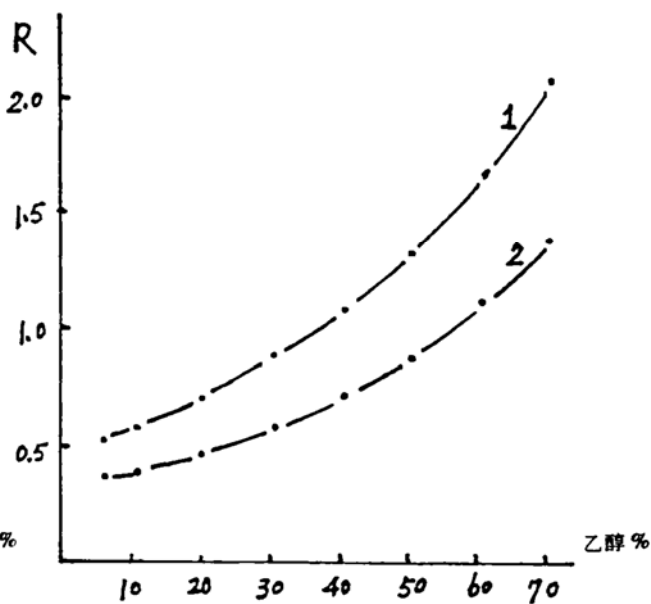
用数学方法校正基体影响——离子选择电极

法测定酒中氟化物——王银起 吕凤英 王素霞

$$2\text{mg/L } F^- \quad \Delta E = -2.11 + 0.565x \quad r = 0.9998$$

$$3\text{mg/L } F^- \quad \Delta E = -2.33 + 0.567x \quad r = 0.9998$$

同一样品重复测定 10 次, 分别采用 3 种相对影响关系方程校正、计算结果, 经方差分析其组间变异 $F = 1.89$ $F < F_{0.05(2,27)} = 3.35$ $P > 0.05$ 差异不显著。当酒度小于 10% 时, 使用上述影响关系方程校正稍有误差, 宜按 ΔE 对乙醇浓度坐标曲线求解。

图 2 不同乙醇量与 R 值的关系曲线

曲线 1: 2mg/L F^-
 2: 3mg/L F^-

不同乙醇量与相对影响因数 R 的关系见图 2, 图 2 表明两者关系宜采用多项式回归拟合影响曲线。本文试验了不同乙醇浓度对 1mg/L、2mg/L、3mg/L F^- 的测定影响, 得出 R 对乙醇量的关系方程式为:

1mg/L F^- $R=1.041+6.25 \times 10^{-3}x$
 $+5.262 \times 10^{-4}x^2$ 复相关系数=0.9999

2mg/L F^- $R=0.5159+4.041 \times 10^{-3}x$
 $+2.555 \times 10^{-4}x^2$ 复相关系数=0.9996

3mg/L F^- $R=0.3396+2.303 \times 10^{-3}x$
 $+1.767 \times 10^{-4}x^2$ 复相关系数=0.9993

同一样品重复测定 10 次, 分别按上述三种影响关系式计算结果, 经方差分析, 组间变异 $F=2.93$ $F < F_{0.05(2,27)}=3.35$ $P>0.05$, 差异不显著。

由于高浓度氟测定时平衡速度快, 电位值稳定, 且可避免电极记忆效应等因素对低浓度氟测定的影响, 故本文采用不同乙醇量对 3mg/L F^- 的影响关系方程计算结果。

精密度试验和回收试验见表 2、表 3。

表 2 数学校正法精密度试验结果

					(mg/L)
方法	测定对象	测定次数	$\bar{x}$	SD	RSD%
ΔE 值校正法	1mg/L F^- (含不同量乙醇)	8	1.005	0.027	2.7
	45 度白酒	10	1.094	0.038	3.5
R 值校正法	1mg/L F^- (含不同量乙醇)	8	1.024	0.013	1.2
	45 度白酒	10	1.114	0.041	3.6

表 3 回收试验结果

方法	样品数	加标量 mg/L	回收率范围 %	平均回收率 %	RSD%
去乙醇法	10	0.5 1.0	80.3 ~ 105.8	95.9	7.6
ΔE 值校正法	14	0.5 1.0	94.2 ~ 103.5	98.4	2.5
R 值校正法	14	0.5 1.0	97.5 ~ 105.7	100.2	2.5

3 参考文献

1 谢声洛, 等译, 离子选择电极分析方法指南, 南京: 江苏科学技术出版社, 1980:16

2 中国科学院数学研究所数理统计组, 回归分析方法, 北京: 科学出版社, 1975:77

环己基氨基磺酸钠中双环己胺的测定法

江月碧 广东省卫生防疫站 (510300)

环己基氨基磺酸钠, 俗称甜蜜素, 是一种甜味剂。1990 年经国家技术监督局批准, 发布了食品添加剂甜蜜素的国家标准 GB 12488—90, 于 1991 年 6 月 1 日实施。在此国标中没有包含双环己胺这一指标, 而双环己胺是生

产甜蜜素产品时的副产物, 联合国粮农组织和世界卫生组织 FAO/WHO(1971) 规定甜蜜素中双环己胺最大含量为 2mg/kg, 而其他一些国家规定为 1mg/kg。为了保障人民群众的身体健康, 使国产的甜蜜素达到国际先进水平,