

表 7 重复性试验

测定天数	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	s	CV(%)
吸光度值	0.265	0.260	0.255	0.270	0.260	0.262	0.0057	2.20

由平行性和重复性试验结果表明, 本方法精密度良好。

(本实验得到了化工部北京化工研究院胡

玉芳高级工程师、全国食品添加剂委员会委员戴滢主任技师的指导和帮助, 谨致谢意。)

顶空气相色谱法测定醉蟹中乙醇浓度

崔道林 唐 洪 周立东 江苏省盐城市卫生防疫站 (224002)

食品中乙醇浓度的测定, 目前国内大多采用蒸馏后比重计法,^{〔1〕}化妆品中乙醇的测定多用气相色谱直接进样法。^{〔2〕}前者操作繁琐花费时间长, 酒精计测比重时个体差异大且受温度影响, 结果不甚稳定; 后者当粘度大时, 进样量微, 易挥发损失, 结果重现性差, 对色谱柱污染大, 样品分析周期长。我们根据气液平衡原理, 采用顶空气相色谱法(HSGC)^{〔3〕}测定醉蟹中乙醇浓度, 该法简便、快速、准确、重现性好, 对色谱柱污染少。

1 材料与方

1.1 原理 密闭容器中样品的乙醇, 在一定温度下气化, 当其气液两相动态平衡时, 气相中乙醇的含量与液相中的含量成正比, 通过对气相中乙醇的测定, 即可求出样品中该物质的含量。

1.2 仪器

103 型气相层析仪, 氢火焰离子化检测器(上海分析仪器厂生产)。

色谱柱 长 2m, 内径 3mm 不锈钢管, 内装 GDX-102(天津化学试剂二厂生产)。

130mL 气化瓶(容积 130mL $\pm$ 1mL, 体积用经过校正的输液瓶代替, 自制)。

1.3 试剂

乙醇, 色谱纯。

固定相 GDX-102, 60-80 目, 气相色谱

用。

标准溶液 乙醇 20.0mL 置于预先注入 80mL 水的 100mL 容量瓶中, 然后加水至刻度, 混匀备用。此溶液为 20% 乙醇溶液。

1.4 样品来源 样品来自盐城市所属各生产厂家的送检样和市场抽检样。

1.5 方法

色谱条件 气化室温度: 190 $^{\circ}\text{C}$; 检测室温度: 180 $^{\circ}\text{C}$; 柱温: 170 $^{\circ}\text{C}$; 载气 (N_2) 流速: 30mL/min; 氢气 (H_2) 流速: 55mL/min; 空气流速: 350mL/min。

标准曲线绘制 准确吸取标准溶液, 配制成乙醇浓度为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 (%v/v) 的标准系列各 100.0mL。用移液管精确吸取 50.0mL 乙醇系列标准液, 分别移入 130mL 气化瓶中, 立即加盖密封, 平衡 30min。抽取 1.0mL 顶空气进样, 得到各个浓度的色谱峰和保留时间, 每个浓度测 3 次, 计算峰高的平均值。以乙醇浓度 (%v/v) 为横坐标, 平均峰高 (mm) 为纵坐标绘制标准曲线。

样品预处理 取 20.0mL 试样(腌制醉蟹的汤), 加水至总体积 100mL 作为样液备用。

样品测定 精确吸取样液 50.0mL 于气化瓶中, 立即加盖密封, 平衡 30min。抽取 1.0mL 顶空气进样, 每个样品测 3 次。计算平均色谱峰高, 以保留时间定性, 峰高标准曲

环己基氨基磺酸钠中双环己胺的测定法——江月蓉

线法定量,或用直接比较法定量。

1.6 计算

$$X = \frac{A}{m \times \frac{V_1}{V_2}} \times 100$$

式中: X: 样品中乙醇浓度, %(V/V)
A: 从标准曲线中查得样液乙醇浓度, %;

m: 样品体积, mL;
V₁: 处理样液体积, mL;
V₂: 用于测定样液体积, mL;

2 结果与讨论

2.1 本方法在 2.0% ~ 10.0% 浓度范围内, 用峰高 (mm) 与乙醇浓度 (%V/V) 作图, 线性关系良好。回归方程: $\hat{y} = 1.41 + 14.745X$; $r = 0.99994$ 。

2.2 实际应用 用上述测定方法实际测定醉蟹 8 份, 乙醇浓度在 4.4% ~ 7.7%。样品中共存物不干扰测定 (见图 1)。样品加标回收率为 95.8%。本法还可用来测定含醇饮料、醉螺等中乙醇浓度。

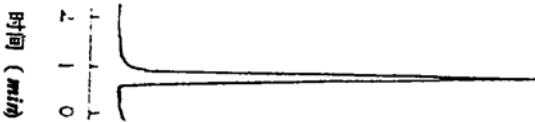


图 1 醉蟹中乙醇色谱图
(乙醇浓度 6.0%)

2.3 方法比较 取 8 份样品, 分别用比重计法和顶空气相色谱法测定乙醇浓度结果见表 1。

表 1 数据经用差数秩和试验和检验, T 大于 $T_{0.1(8)}=5, P>0.10$, 说明 2 种方法测定结果的差别无显著性。

2.4 精密度与检测限 将标准乙醇浓度系列 (浓度范围 2.0% ~ 10.0%), 按测定方法进行 5 次试验, 结果见表 2。本法的检测限为 0.12% (进样 1.0mL 顶空气)。

2.5 回收率试验 取 5 份样品待测液, 测定其含量后, 分别加入不同量的乙醇 (加样体积 < 0.5mL, 用 1.0mL 注射器加入) 测定其浓度 (见表 3)。平均回收率为 95.8%。

表 1 比重计法和顶空气相色谱法测定结果比较 %				
序号	比重计法	顶空气法	差值	秩次
1	5.4	5.6	-0.2	-5
2	6.4	6.3	+0.1	+2.5
3	8.0	7.7	+0.3	+6.5
4	6.9	6.8	+0.1	+2.5
5	5.9	6.0	-0.1	-2.5
6	6.4	6.4	0	0
7	4.3	4.4	-0.1	-2.5
8	5.9	6.2	-0.3	-6.5

表 2 精密度实验结果 (n=5)				
C	h/mm	s/mm	R.S.D	R.S.D
2.0	30.4	1.4	4.6	
4.0	60.7	2.2	3.6	
6.0	90.2	3.4	3.8	3.7
8.0	119.8	4.0	3.3	
10.0	148.3	4.7	3.2	

表 3 回收率试验 (n=3)				
编 号	样品浓度	加标量	测得量	回收率
螃蟹—1	4.2	3.0	6.97	92.3
螃蟹—2	5.9	4.0	9.78	97.0
螃蟹—3	8.0	5.0	13.3	106.0
小蟹—1	6.1	4.0	9.77	91.8
小蟹—2	8.2	5.0	12.8	92.0

2.6 干扰试验 经多次实验证实, 实际样品中甲醇、正丙醇不干扰测定 (见图 2)。

2.7 色谱条件的选择^[4]

色谱柱的选择 对 5%PEG 6000、5%SE-30、3%PEG 20M、10%FFAP、GDX-102 色谱柱进行了比较试验, 证明均可用于乙醇分析, GDX-102 为高分子多孔微球, 有很好的耐腐蚀性、耐高温, 故选用。

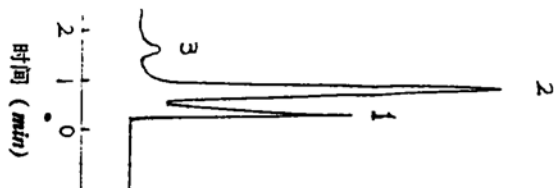


图2 干扰试验

- 1 甲醇 (浓度 2.0%) 2 乙醇 (浓度 4.0%)
3 正丙醇 (浓度 0.3%)

柱温、流速的选择 采用 $Lq(3^4)$ 正交试验选了最佳色谱条件 (见 1.5 色谱条件)。

2.8 平衡温度的选择 在室温 15°C 时, 将样品放入电热恒温箱中, 在不同温度下 ($15 \sim 80^{\circ}\text{C}$) 按上述方法分别测定其峰高, 其峰高随温度升高而逐渐升高。色谱法灵敏度高, 在室温 ($15 \sim 20^{\circ}\text{C}$) 已具有足够的响应值,

为消除加温引起的冷凝现象, 不必再加温增加灵敏度, 这样就省去了温控设备, 简化了操作步骤。故选在室温下进行分析。

为消除加温引起的冷凝现象, 不必再加温增加灵敏度, 这样就省去了温控设备, 简化了操作步骤。故选在室温下进行分析。

2.9 平衡时间的选择 将样品置于室温下, 平衡时间在 $5 \sim 60\text{min}$ 之间, 每隔一定时间, 分别进样两次。当 20min 时, 气液两相已处于平衡。为保证平衡体系充分平衡, 平衡时间选 30min 。

3 参考文献

- 1 中国预防医学科学院标准处编, 食品卫生国家标准汇编, 北京: 中国标准出版社, 1988:543
- 2 中华人民共和国国家标准, 化妆品卫生化学标准检验方法, 北京: 中国标准出版社, 1988:14 ~ 16
- 3 詹益兴, 实用气相色谱分析, 长沙: 湖南科学技术出版社, 1983:199 ~ 213
- 4 崔道林, 陈玉宏, 吕锦友, 等, 气相色谱法测定空气中氯苯酚的研究, 卫生研究, 1992,21(5):237
- 5 崔道林, 陈玉宏, 陈维楼, 香水类化妆品中甲醇测定方法的探讨, 中华预防医学杂志, 1992,26(6):367

《卫生研究》杂志是中国预防医学科学院五个研究所的学报, 是中国自然科学核心期刊。主要报道卫生领域的科研成果、先进方法和经验总结。面向科研、大学和各级防疫站、卫生监督检测单位。《卫生研究》提醒读者订阅该杂志的邮发代号改为 82 — 720。

联系电话: 3038761 — 323