

原料及食品锌的检测方法 26934-86 国标

该标准适用于食品原料及食品并确定了测定锌的方法。方法主要以对样品干法消化，并使用硝酸为介质，在交流极谱中定量测定锌。

如化验食盐采用的方法，以食盐溶解于水中为介质，破坏有机化合物，用交流极谱测定锌。

(该标准系更改后再版使用)。

1. 采样方法及样品的准备

1.1 对于具体品种的产品，其采样方法及试验的准备在标准技术文件中作了规定。

2. 仪器，材料和试剂

ПУ-1 牌或其它商标，能保证在交流电状态下具备操作能力的极谱仪。

水浴锅。按 14919 国标，或其它商标的家用电炉。

按 949 国标，钢罐（瓶）。

按 13861 国标，带有 2405 国标的氧气压力计的减压器。

按 24104 国标，二级精确度，最大称重量为 200g 的实验室通用天平。

按 24104 国标，三级精确度，最大称重量为 1Kg 的实验室通用天平。

实验室烘干箱。按 17435 国标，图纸测量直尺。

按 1770 国标，2-25-2、2-50-2、2-100-2、2-500-2 和 2-1000-2 型量度烧瓶。

按 25336 国标，K_H-2-10-18、K_H-2-25-18、K_H-2-250-34 和 K_H-2-2000-34 型锥形烧瓶。

按 1770 国标，П-2-10 和 П-2-15 型量度试管。

容积为 1、2、5 和 10ml 的刻度移液管。

按 1770 国标，1-25 或 3-25、1-50 或 3-50、1-100 或 3-100、1-250 或 3-250 型量筒。

按 25336 国标，干燥器。

按 9147 国标，4 号或 5 号陶磁蒸发器。

按 25336 国标，XIII-500-29.32XC 回流冷却器。

按 18481 国标，一组（套）测定极限自 700-1840Kg/m³ 的 A1-1 型无球比重计。

多功能试纸。二次蒸馏水。

按 6709 国标，蒸馏水。

按 20478，x.ч 国标，硫酸二铵。

按 4204，x.ч 国标，硫酸，密度为 1.84g/ml。

用于光谱分析的 x.ч 氯化钠。

按 3118，x.ч 国标，盐酸，溶液 1: 1。三氯甲烷。

ч.д.а 标准，双硫脲在三氯甲烷中的溶液浓度为 0.01 和 0.30g/L。

按 24363，ч.д.а 国标，颗粒状氢氧化钾，溶液浓度为 600g/L。

按 4328，ч.д.а 国标，氢氧化钠颗粒。

焦樟酸 A（连苯三酚），ч.д.а 标准，溶液浓度为 250g/L。

按 9293，ос.ч 国标，气态氮或《O》，或其它氧的含量不超过 0.001% 的惰性气体。按 24147 国标特纯氨水或按 3760，ч.д.а 国标经等温蒸馏法提纯的氨水。

ос.ч 标准，氯化铵或按 3773，x.ч 国标，氯化铵。

ч.д.а 国标，柠檬酸二铵或按 ТУ6-09-01-768，ч.д.а 标准，柠檬酸铵，溶液浓度为 200g/L。

按 4461, x.ч 国标, 硝酸, 密度为 1.40g/ml。

按 14261 国标, 特纯盐酸或按 3118, x.ч 国标盐酸, 密度为 1.19g/ml, 经二次蒸馏水稀释(1:1)并且溶液浓度 $c(\text{HCL})=1\text{mol/L}$ 。

灼烧二水氯化钙

oc.ч 标准, 无水亚硫酸钠或按 195, ч.д.а 国标, 溶液浓度为 201.6g/L, 新配制。

按 4658 国标, 汞, PO 或 PI。

ч.д.а 标准, 颗粒锌。

oc.ч 标准, 氧化锌或按 10262, x.ч 国标。

允许使用具有以上技术性能质量不次于国产同样产品的进口设备, 器皿和试剂。

3. 试验的准备工作

3.1 样品的制备及用干法消化, 按 26929 国标。如化验食盐则消化。

3.2 实验室器皿的准备工作

用铬的混合物, 水, 密度为 1.40g/ml 的硝酸涮洗实验玻璃器皿, 用蒸馏水冲洗数次, 再用二次蒸馏水冲洗两次并晾干。然后用浓度为 0.01g/L 的双硫脲溶液冲洗。如有颜色变化用双硫脲进行几次处理: 先浓度为 0.30g/L 的双硫脲溶液加满玻璃器皿, 放置 30 分钟, 后用三氯甲烷冲洗且使用浓度为 0.01g/L 的双硫脲溶液重复处理。用三氯甲烷冲洗净并在通风橱中置于室外晾干。

3.1, 3.2 系更改后再版使用。

3.3 清除惰性气体中的氧气

如果有氧气杂质且超过 0.001%, 则通过由焦枞酸(连苯三酚)溶液和氢氧化钾溶液以 1:5 比例制成的吸收混合物, 将气体净化。

3.4 用等温蒸馏法提纯氨

在干燥器的底部放几小块氢氧化钾或氢氧化钠, 再倒入 500ml 3760 国标的氨水, 而在陶磁网上安有蒸发皿, 并装有 250ml 二次蒸馏水。将燥器用盖盖严, 并停留 5 昼夜。在蒸发皿中得到的提纯的氨溶液其浓度从 130-150g/L。氨在溶液中的浓度依据比重计测定。

3.5 本底电解液的制备

3.5.1 本底电解液 A, 氯化铵, 溶液浓度 $c(\text{NH}_4\text{CL})=1\text{mol/L}$ 和氨 $(\text{NH}_3)=1\text{mol/L}$: 将 53.49g 氯化铵溶解于少量的二次蒸馏水, 并移置到容积为 1000ml 的量度烧瓶中。往烧瓶中加入氨的水溶液使其含量为 17g 氨。氨的量以比重计测定的密度指为基础计算 (oc.ч 标准, 氨水自 63 至 75ml 或经等温蒸馏提纯的 ч.д.а 标准, 氨自 120 至 130ml)。用二次蒸馏水使烧瓶中的容量达到标定刻度。

用于化验分析肉, 肉制品, 禽肉, 蛋类及其加工食品; 奶制品; 骨胶; 肉类, 植物肉和果蔬罐头; 啤酒。

3.5.2 本底电解液 B, 浓度为 $c(\text{HCL})=0.1\text{mol/L}$ 的盐酸溶液: 用移液管量定 8.2ml 密度为 1.19g/ml 的盐酸置于容积为 1000ml 的量度烧瓶中, 并用二次蒸馏水标定到刻度。

用于化验分析酿酒原料, 面包及面包制品。

3.5.3 本底电解液 C, 浓度为 $c(\text{HCL})=0.4\text{mol/L}$ 的盐酸溶液: 用量筒量定 33ml 盐酸, 密度为 1.19g/ml, 置于容积为 1000ml 的量度烧瓶中, 并用二次蒸馏水标定到刻度。

用于化验分析粮谷及其加工制品; 面包, 面包制品及甜食品。

3.5.2,3.5.3 系更改后再版使用。

3.5.4 本底电解液 E, 含硫酸和硫酸二铵浓度为 50g/ml 的氯化钠溶液, 按以下方法制备: 将 50.00g 氯化钠定量移置到容积为 2L 的锥形烧瓶中, 溶解于 1L 蒸馏水, 再加入 10ml 硫酸溶液并加入约 10g 硫酸二铵。煮沸溶液 30 分钟, 冷却至室温, 定量移置到容积为 1L 的量度烧瓶中, 用蒸馏水标定到刻度。

3.5.5 本底电解液 F, 浓度为 50g/L 的氯化钠溶液, 按以下方法制备: 将 50.00g 氯化钠定量移置到容积为 1L 的量度烧瓶中, 用蒸馏水溶解并达到标定刻度。

用于化验分析真空—食盐和特种盐。

对 3.5.4,3.5.5 进行了补充并再版使用。

3.6 锌的基础溶液的制备

3.6.1 将 1.000g 颗粒锌溶解于 7ml 稀释的盐酸(1:1), 定量移置到容积为 1000ml 的量度的烧瓶中并用二次蒸馏水使溶液容量达到标定刻度。

3.6.2 将在(104±)°C 温度条件下烘干至恒重的氧化锌 1242g 溶解于 3.65ml 密度为 1.19g/ml 的盐酸, 定量移置到容积为 1000ml 的量度烧瓶中, 用二次蒸馏水使溶液容量达到标定刻度。

3.6.3 基础溶液可保存不超过 1 年。锌在基础溶液中的浓度等于 1mg/ml。

标准使用溶液在试验的当日制备: 依次将锌的基础溶液稀释 10, 100 和 1000 倍。如果使用本底电解液 A 测定锌在试验溶液中的浓度时则用二次蒸馏水稀释, 在其它情况下使用相应的本底电解液进行稀释。

3.7 校核溶液的制备

检验每一批新到的试剂。制备校核溶液相同于制备试验溶液时试剂和溶液。

如果校核溶液含可测定量的锌, 则它的制备每天均须进行各系列的测定。

3.8 试验溶液的制备

3.8.1 如使用本底电解液 A

2.8.1.1 如化验分析除奶和奶制品以外的所有食品, 把按 3.1 制备的灰分在坩埚中加 10ml 稀释(1:1)的盐酸溶解, 在水浴锅上加热。经万能试纸检验用氨的水溶液中和, 移置到容积为 50ml 的量度烧瓶中, 用二次蒸馏水冲洗坩埚几次。加入氨水溶液, 使其容量达到含有 0.85g 氨(按比重计测定的密度计算)。用二次蒸馏水使烧瓶中的溶液容量达到标定刻度, 搅拌并经预先用本底电解液涮洗的无尘滤纸过滤。

锌在试验溶液中的浓度应该是从 0.2 至 10ug/ml。如果锌的溶液浓度更高些, 应用本底电解液进行再稀释。

3.8.1.2 如化验奶和奶制品将按 3.1 制备的灰分在坩埚中 5ml 稀释(1:1)的盐酸溶解, 在电炉上加热。将溶液蒸发至容量约为 1ml, 然后在水浴锅上蒸干。将沉淀物溶解于 4ml 浓度为 $c(\text{HCL}) = 1\text{mol/L}$ 的盐酸溶液, 加入 4ml 柠檬酸铵溶液, 通过万能试纸试验用氨水溶液中和。将坩埚内容物移置到容积 25ml 的量度烧瓶中, 用本底电解液冲洗几次。如果出现溶液混浊现象, 加入的柠檬酸铵的量应该增加至 5ml。用本底电解液标定到刻度, 搅拌并经过预先用本底电解液冲洗的无尘滤纸过滤。

锌在试验溶液中的浓度应该是从 0.2-10ug/ml。如浓度更高则按 3.8.1.1 那样处理。

3.8.2 如使用本底电解液 B, 将按 3.1 制备的灰分在坩埚中加 5ml 稀释(1:1)的盐酸溶解, 在电炉上加热, 将溶液在电炉上蒸发至容量约为 1ml, 然后在水浴锅上蒸干。将沉淀物溶解于经加热的 5ml 本底电解液, 冷却, 并经预先用本底电解液洗涮的无尘滤纸过滤到量度试管中。用本底电解液冲洗坩埚和滤纸, 使溶液容量达到

10ml。锌在试验溶液中的浓度应该是从 0.2—20ug/ml。如浓度更高，则按 3.8.1.1 中所示处理。

3.8.3 如使用本底电解液 C，将按 3.1 制备的灰分在坩埚中溶解于 8ml 本底电解液，按每次 2ml 加入，并用玻璃棒搅拌。灰分完全溶解后，将溶液经预先用本底电解液洗刷的无尘滤纸过滤，移入量度试管中，用本底电解液冲洗坩埚和滤纸，使容量达 10ml。锌在试验溶液中的浓度应该是从 0.2—20ug/ml，如浓度更高，则按 3.8.1.1 中所示处理。

3.8.4 如化验食盐，将 5g 盐置于容积为 250 ml 的锥形烧瓶中，溶解于 200ml 蒸馏水，加入 1 ml 硫酸溶液，加入约 1g 硫酸二铵。连接回流冷却器，并将溶液煮沸 30 分钟，冷却，溶液经用 (1: 1) 盐酸和蒸馏水洗刷过的滤纸过滤到容积为 100ml 的量度烧瓶，用蒸馏水冲洗烧瓶和过滤器，并使容量达到标定刻度。锌在溶液中的浓度应该是 0.2-2.0ug/ml。如浓度更高些则用本底电解液 E 再度稀释溶液。

允许使用能够保证约 98% 的有机化合物完全被破坏，破坏有机化合物的物理法（紫外线照射，超声波处理）；这种情况下用本底电解液 F 进行稀释。

如化验真空食盐和特种盐不必破坏有机化合物，而是用本底电解液 F 稀释溶液。（以上各项须补充后再版使用）。

4. 进行试验

4.1 测定在容积为 5ml 的电解池中与带有滴汞电极在交流极谱仪进行。

记录在负 1.0 至正 1.4V 电压区间的极谱，根据极谱仪选择操作状态。如化验食盐时，使用容积为 25ml 的电解器。

（该项系更改后再版使用）。

4.1.1 使用本底电解液 A 极谱分析

往两个容积为 10 或 25ml 的锥形烧瓶中，分别加入 8ml 按 3.8.1 制备的校核或试验溶液，1ml 亚硫酸钠。往第一个烧瓶中加入 1ml 二次蒸馏水，将溶液立刻移置到预先用蒸馏水，本底电解液和极谱溶液洗刷的电解池中，极谱分析并测定锌的峰高值。

往第二个烧瓶中添加锌的标准溶液，其数量应使锌在极谱中的峰高较之初始时约提高一倍。添加应以少量为宜（不超过 1ml），以避免改变本底电解液中灰元素浓度。然后向烧瓶中加入必要容量的二次蒸馏水，使其达到 10ml。接下来不再添加，按化验溶液进行。

4.1.2 使用本底电解液 B 和 C 极谱分析

往两个容积为 10 或 25ml 的锥形烧瓶中，分别加入按 3.8.2 或 3.8.3 制备的校核溶液或试验溶液 4ml。往第一个烧瓶中加入 1ml 相应的本底电解液，吹氮或其它惰性气体 10 分钟。

立即将溶液加入事先按 4.1.1 所示刷洗干净的电解池中，极谱分析并测定锌的峰高值。

往第 2 个烧瓶中加入如 4.1.1 所示的添加物，接下来无须添加，而按化验溶液进行。

备注：如按 3.7、3.8 和 4.1 操作，液体的量只可用移液管量定。

4.1.3 使用本底电解液 E 和 F 极谱分析

用移液管将 25ml 试验溶液加入到预先用水和极谱溶液刷洗的电解池中。吹惰性气体 10 分钟，极谱分析并测定锌的峰高值。

接下来，往电解池中加入添加锌的标准溶液，其容量应添加为使锌在极谱中的

峰高值与初始时相比约提高一倍。添加应以少量为宜（不超过 0.5ml），以避免改变本底电解液的浓度。

吹惰性气体，并在同样的条件下极谱分析，测定锌的峰高值，对校核溶液同样地进行极谱分析。

5. 结果的计算

5.1 锌的含量(X)以 $\text{мЛН}^{-1}(\text{mg/Kg})$ 为单位，或质量浓度(X)以 mg/L 为单位，用精确度为 1mm 以内的直尺测定的锌的极谱峰高值，按相应的以下公式计算：

$$X = \left\{ \frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0 \cdot B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - mk \right\} : m ;$$

$$X = \left\{ \frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0 \cdot B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - mk \right\} : V ;$$

这里 m_1 —第二次极谱分析前加入的锌的质量，ug；

H_1 —经第一次极谱分析后所得的锌的峰高值；mm；

H_2 —第二次极谱分析后所得的锌的峰高值，mm；

mk —锌在校核溶液中的质量，ug；

m —取用于灰化的食品称样的质量，g；

V_0 —用灰分称样制备的溶液的总容量，ml；

V_1 —取用于极谱分析的试验溶液的容量，ml；

V —取用于灰化的食品的容量，ml；

B —如锌在试验溶液中出现高浓度时再稀释的次数，计算进行到小数位的第 2 位。

备注：在化验盐时 m —计算干物质中以 g 为单位的称样质量。

5.2 最终结果取两个平行测定结果的平均值(\bar{X})，当 $P=0.95$ 时，两个结果之间容许的偏差较之平均值)不应高于 20%。最终结果到小数位的第一位。

5.3 测定任何样品锌的含量，采用允许使用的方法，受变化因素的影响，其系统组合误差可能的极限值为 $\pm 0.04 \bar{X}$ 。

5.4 用指定方法测定的锌的最低浓度在以 ml 为单位的极谱分析中为 0.2ug。

5.5 同样的样品，在不同的实验室，采用许可的方法，受因素变化的影响测定锌的含量的偶然组合误差均方根的偏差值为 $0.14 \bar{X}$ 。

5.6 当 $P=0.95$ 时，在两个不同的实验室完成的试验结果之间容许的偏差较之平均值不应超过(高于)40%。

6. 原子吸收法测定食盐中的锌

方法主要预浓缩锌为基础，并依次用原子吸收分光光度计，在乙炔火焰中测定锌。方法用于仲裁分析。

6.1 仪器,试剂和溶液

原子吸收分光光度计

按 24104 国标，三级和二级精确度，最大称重量为 200g 的实验室通用天平。

按 14919 国标，带有封闭线圈的电炉子。

能保障加热温度为 100-200℃的任何型号的烘干箱。

能保证旋转速度为 6000 转/min 的任何型号的实验室离心机；任何型号的钟表。

按 25336 国标，B Д-1(3)-250XC 型分液漏斗。

按 1770 国标，2-100-2 和 2-1000-2 型量度烧瓶。

容积为 1、2、5、10 和 25ml 的玻璃移液管。

按 25336 国标，用于称量的小玻璃杯。

按 25336 国标，B-1-2000TXC 型玻璃杯。

按 1770 国标，1 (3) -25、1 (3) -50、1 (3) -100 型量筒。

按 3773，x.ч 国标，氯化铵，溶液浓度 25%。

按 20478，x.ч 国标，硫酸二铵。

按 T Y 6-09-14-32 标准，甲基异丁基甲酮。

按 22300，x.ч 国标，醋酸丁酯。

按 6709 国标，蒸馏水。按 4204x.ч 国标，密度为 1.84g/ml 的硫酸。

按 3118，x.ч 国标，盐酸溶液 1: 1。

按 4328，x.ч 国标，氢氧化钠，溶液浓度 $c(\text{NaOH}) = 3\text{mol/L}$ 。

按 8864，ч.д.а 国标，二乙基二硫代甲氨酸钠，溶液浓度为 1%，保存于深色玻璃器皿中。

x.ч 标准的柠檬酸钠，溶液浓度为 50%。

按 589，ч.д.а 国标，颗粒锌。

用于 x.ч 光谱分析的氯化钠。

锌的标准溶液。

溶液 1，在 1ml 溶液中含 1mg 锌，用以下方法制备：将 1000g 金属锌溶解于 7-10ml 盐酸溶液，并用蒸馏水稀释至 1L。

溶液 2，在 1ml 溶液中含 10 μg 锌，按如下方法制备：量出 10ml 溶液 1，置于容积为 1L 的量度烧瓶中，并用蒸馏水使溶液容量达到标定刻度。

溶液 3，在 1ml 溶液中含 1 μg 锌，以如下方法制备：量出 10ml 溶液 2，装入容积 100ml 的量度烧瓶中，并用蒸馏水使溶液容量达到标定刻度。

溶液 4，在 1ml 溶液中含 0.1 μg 锌，以如下方法制备：量出 10ml 溶液 3，放入容积 1L 的量度烧瓶中，并用蒸馏水使溶液容量达到标定刻度。

允许使用具有度量的其它测量材料和具有以上技术性能的设备，而试剂质量不次于标准中所述的试剂。

6.2 试验的准备工作

6.2.1 实验器皿的准备

用铬的混合物、水、蒸馏水洗刷实验室玻璃器皿，并晾干。

6.2.2 校核溶液的制备

校核溶液 1，用于计算与试剂一同加入到样品溶液中的杂质。按 6.2.3 中所示，依次使用制备试验溶液时相同试剂进行制备。

校核溶液 2，用于计算与试剂一同加入到比较溶液中的杂质。如 6.2.4 中所述，依次使用制备比较溶液时相同试剂（除锌的标准溶液以外）进行制备。

6.2.3 试验溶液的准备

将质量为 5g 的盐的试样，在玻璃杯中加 200ml 蒸馏水溶解，再加入 1ml 盐酸溶液，加入约 1g 硫酸二铵，煮沸 30 分钟，冷却后移置到分液漏斗中，用蒸馏水使溶液容量达到 100ml。再倒入 2.5ml 氯化铵溶液，2.5ml 柠檬酸钠溶液和 3ml 氢氧化钠溶液。在加入每一种试剂后，仔细搅拌，再倒入 1ml 二乙基二硫代甲氨酸钠溶液，

10ml 醋酸丁酯，并将所得混合物振荡 5 分钟。沉淀后将有机层分离出来。

允许使用能保证 98% 的有机化合物完全被破坏的物理方法（紫外线照射，用超声波处理）。

当化验分析特种和真空食盐时不必破坏有机化合物。允许使用甲基异丁基甲酮代替醋酸丁酯。

6.2.4 比较溶液的制备

在 5 个分液漏斗中，分别将 5.00g 氯化钠溶解于蒸馏水中，并使容量达到 90ml。再分别倒入 2.5ml 氯化铵溶液，2.5ml 柠檬酸钠溶液，3ml 氢氧化钠溶液，并仔细搅拌。倒入溶液 3 或 4，其容量如表中所示，并搅拌。再分别倒入 2ml 二乙基二硫代甲氨酸钠溶液，10ml 醋酸丁酯并振荡 5 分钟。

比较溶液	倒入溶液的容量, ml		备注
	溶液 3	溶液 4	
1	—	—	校核溶液
2	—	10.0	
3	2	—	
4	10.0	—	
5	14.0	—	
6	18.0	—	

沉淀后将有机层分离出来。

6.3 进行试验

按使用说明书将原子吸收分光光度计调整到共振线 213.9nm。测量醋酸丁酯的吸光度，确定零位吸收。接下来，测量比较溶液的吸光度，按照锌的浓度增加的次序依次入光焰中，然后是校核和试验溶液。

在每次测量之间必须用少量乙醇冲洗喷头。

6.4 结果的计算

根据所得到的数据建立刻度表，将锌的含量以 μg 为单位，置于横坐标轴（X 轴），而纵坐标轴（Y 轴）为带有校核试验计算结果的相应吸收值。

锌在食盐试验溶液中的含量，以 μg (мкг) 为单位，按照刻度表即可找到。

锌的含量较 (X_6) 以 $\text{млн}^{-1}(\text{mg/Kg})$ 为单位按：

$$X_6 = \frac{m_1}{m}, \text{ 公式计算;}$$

这里 m_1 —按刻度表确定的锌在试验样品中的含量， μg ;

m —在计算干物质中盐的称样质量， g ;

计算进行到小数位第 3 位。

试验结果取两个平行测定的平均值 (\bar{X}_6)，当可信系数 $P=0.9$ 时，两个结果之间容许的偏差较之平均值不应超过 20%。试验的最终结果到小数位的第 2 位。用该法测定的锌的最低浓度，在质量为 5g 的样品中为 $0.5\mu\text{g}$ (0.1млн^{-1} 或 0.1mg/Kg)。

当可信系数 $P=0.95$ 时，在两个不同的实验室完成的试验结果之间容许的偏差较之平均值不应超过 40%。

以上各项系补充后再版使用。