



中华人民共和国国家标准

GB/T 17337—1998

食 品 中 锗 的 测 定

Determination of germanium in foods

1998-04-20 发布

1999-01-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

微量元素锗具有抗癌、抗衰老及改善人体免疫等生理功能,尤其是有机锗制品在医疗、保健领域正在不断开发应用,但无机锗毒性较高。为了加强对锗制品的卫生监督管理,必须建立国家标准方法,提供监测手段。

本标准于 1998 年 4 月 20 日首次发布。

本标准附录 A 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准第一篇由卫生部食品卫生监督检验所负责起草,北京市卫生防疫站、北京进口食品卫生监督检验所参加起草;本标准第二篇由广东省食品卫生监督检验所负责起草,湛江市卫生防疫站、佛山市卫生防疫站参加起草;本标准第三篇由北京市卫生防疫站负责起草。

本标准第一篇主要起草人:杨惠芬、陈青川、毛红、阎军、车志军。本标准第二篇主要起草人:梁春穗、黄妙英、黄明骆、肖兵、陈庆韶。本标准第三篇主要起草人刘师诚、吴国华、杨永红、涂晓明。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院负责解释。

中华人民共和国国家标准

食品中锗的测定

GB/T 17337—1998

Determination of germanium in foods

第一篇 氢化物发生原子荧光光谱法

1 范围

本标准规定了采用氢化物发生原子荧光光谱分析技术测定锗的分析方法。

本标准适用于各类食品中锗的测定及保健饮品中锗-132和无机锗的分别测定。

2 原理

2.1 样品中总锗的测定原理:样品经酸加热消化后,在酸性介质中,样品中四价锗离子与硼氢化钾(KBH_4)或硼氢化钠(NaBH_4)反应,生成挥发性锗化氢(GeH_4),由载气(氩气)带入原子化器中进行原子化。在特制锗空心阴极灯照射下,基态锗原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与锗含量成正比,与标准系列比较定量。

2.2 保健饮品中 β -羧乙基锗倍半氧化物(即锗-132)和无机锗分别测定的原理:由于在一定的反应条件下,保健饮品中的无机锗可以与硼氢化钾(KBH_4)或硼氢化钠(NaBH_4)发生反应,生成挥发性锗化氢(GeH_4),而锗-132中的锗以有机结合状态存在,不能发生类似反应,必须在一定的温度和酸度条件下,经有机破坏后方能测定。此时测得的值为样品中的总锗含量。因此可以在不同的实验条件下,分别测定出样品中总锗和无机锗的含量,然后利用减差法算出锗-132的含量。

3 试剂

除特殊规定外,本方法所用试剂均为分析纯,试验用水为去离子水或同等纯度的水。

3.1 硝酸(优级纯)。

3.2 硫酸(优级纯)。

3.3 磷酸。

3.4 30%过氧化氢。

3.5 氨水(优级纯)。

3.6 磷酸溶液(1+4):量取50 mL磷酸,缓缓倒入200 mL水中,混匀。

3.7 氢氧化钾溶液(2 g/L):称取2 g氢氧化钾,溶于1 000 mL水中混匀。

3.8 硼氢化钾溶液(8 g/L):称取8.0 g硼氢化钾,溶于1 000 mL 2 g/L的氢氧化钾溶液中,临用现配。

3.9 锗标准溶液

3.9.1 准确吸取锗的国家标准溶液(GSBG 62073,浓度1 mg/mL)5.0 mL,移入100 mL小烧杯中,加入几滴过氧化氢,几滴氨水,稍加热至微沸,冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升相当于50 μg 锗。

3.9.2 准确称取光谱纯二氧化锗0.0720 g于250 mL烧杯中,加水约100 mL,加热溶解后,移入1 000 mL容量瓶中,加硫酸溶液(1+1)10滴,用水稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升相当于50 μg 锗。

3.10 锆标准使用液(500 ng/mL):用移液管吸取锆标准溶液(50 $\mu\text{g/mL}$)2 mL,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液浓度为 500 ng/mL。

4 仪器

4.1 XDY-2A 型双道原子荧光光度计或同类仪器。

4.2 电热板。

5 分析步骤

5.1 样品制备

粮食、豆类除去杂物和尘土,碾碎过 40 目筛。水果、蔬菜、肉、水产类洗净晾干,取可食部分制成匀浆。

5.2 样品中总锆的测定

5.2.1 样品消化

称取干样 1.00~2.00 g 或鲜样 5.00 g 于 150 mL 锥形瓶中,加 3 粒玻璃珠,加 10~15 mL 硝酸、2.5 mL 硫酸,盖表面皿放置过夜。次日置于电热板上加热。在加热过程中,如发现溶液变成棕色,则需将锥形瓶取下,补加少量硝酸。当溶液开始冒白烟时,将锥形瓶取下,稍冷后,缓慢加入 1 mL 过氧化氢,加热,重复两次,以除去残留的硝酸,并加热至白烟出现。将锥形瓶取下,冷却。将溶液移入 25 mL 容量瓶中,加入 5 mL 磷酸,用水稀释至刻度,摇匀。同时做试剂空白试验。待测。

5.2.2 标准系列配制

分别吸取 500 ng/mL 锆标准使用液 1.00,2.00,4.00,6.00,8.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 磷酸,用水稀释至刻度,混匀。各自相当于锆浓度 10.00,20.00,40.00,60.00,80.00 ng/mL。

5.2.3 测定

5.2.3.1 仪器参考条件:负高压:410 V;灯电流:80 mA;原子化器:温度 875℃,高度 8.5 mm;氩气流速:载气 450 mL/min,屏蔽气 1 000 mL/min;测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积;延迟时间:1.0 s;读数时间:10.0 s;硼氢化钾溶液加液时间:8.0 s;标液或样液加液体积:2 mL。

5.2.3.2 测定方法:根据实验情况任选以下一种方法。

浓度测定方式测量:设定好仪器最佳条件,逐步将炉温升至所需温度后,稳定 10~20 min 后开始测量。连续用标准系列的零管进样,待读数稳定之后,转入标准系列测量,绘制标准曲线。转入样品测量,分别测定样品空白和样品消化液,每测不同的样品前都应清洗进样器。样品测定结果按式(1)计算。

仪器自动计算结果方式测量:设定好仪器最佳条件,在样品参数画面输入以下参数:样品质量(g 或 mL),稀释体积(mL),并选择结果的浓度单位,逐步将炉温升至所需温度,稳定后测量。连续用标准系列的零管进样,待读数稳定之后,转入标准系列测量,绘制标准曲线。在转入样品测定之前,再进入空白值测量状态,用样品空白消化液进样,让仪器取其均值作为扣底的空白值。随后即可依次测定样品。测定完毕后,选择“打印报告”即可将测定结果自动打印。

5.3 保健饮品中无机锆和锆-132 的分别测定

移取保健饮品或其稀释液 1.0~5.0 mL(如体积不足 5 mL 应加水补足至 5 mL)于 150 mL 锥形瓶中,加 3 粒玻璃珠,加 5 mL 磷酸,盖上表面皿,在电热板上加热至微沸。将锥形瓶取下,冷却。将溶液移入 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。同时做试剂空白试验。待测。测定方法同 5.2.2 和 5.2.3。此时测得的值为样品中的无机锆含量。样品中总锆的测定方法同 5.2,样品中锆-132 的含量(以锆计)为总锆的含量减去无机锆的含量。

6 结果

6.1 计算

见式(1)。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中: X ——样品中锆的含量,mg/kg(或 mg/L);

A_1 ——样品消化液测定浓度,ng/mL;

A_2 ——试剂空白液测定浓度,ng/mL;

V ——样品消化液总体积,mL;

m ——样品质量(体积),g(mL)。

注:总锆的含量和无机锆的含量按式(1)计算,二者的差值再乘以 2.338 即为锆-132 的含量。

6.2 本标准检出限为 3.5 ng/mL;标准曲线线性范围为 0~100 ng/mL;测定样品中总锆时,方法回收率为 84.0%~93.2%,相对标准偏差为 2.22%。测定锆-132 保健饮品中无机锆时,方法回收率为 94.6%~103.4%,相对标准偏差为 3.57%。

第二篇 原子吸收分光光度法

7 范围

本标准规定了采用原子吸收光谱分析技术测定食品中锆的分析方法。

本标准适用于各类食品中总锆的测定及保健饮品中无机锆的分离测定。

8 原理

样品经处理后导入原子吸收分光光度计石墨炉原子化器中,经原子化后,吸收其 265.2 nm 共振线,其吸收量与锆量成正比,再与标准系列比较定量。

9 试剂

本方法所用试剂为分析纯或优级纯试剂,试验用水为去离子水或同等纯度的水。

9.1 硝酸及 2 mol/L 硝酸。

9.2 盐酸

9.3 2 mol/L 氢氧化钾溶液:称取 11.2 g 氢氧化钾,加水溶解,并稀释至 100 mL。

9.4 三氯甲烷

9.5 氯化铁溶液:称取 20.0 g 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),加水溶解,并稀释至 100 mL。

9.6 过氧化氢

9.7 钯盐溶液:称取 1.00 g 氯化钯(PdCl_2)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸,5 mL 盐酸,加热溶解后加入 45 mL 硝酸,冷后加水至 600 mL。

9.8 锆标准溶液:称取 0.144 1g 二氧化锆溶于 50 mL 2 mol/L 氢氧化钾溶液中,用水定容至 1 000 mL,此溶液每毫升相当于 0.1 mg 锆。

9.9 锆标准使用液:吸取 1.00 mL 锆标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 2 mol/L 硝酸溶液,用水稀释至刻度,混匀。此溶液每毫升相当于 1 μg 锆。

10 仪器

10.1 石墨炉原子吸收分光光度计及锆空心阴极灯。

10.2 微波消解仪及聚四氟乙烯消解罐。

10.3 电热板。

10.4 500 mL 蒸馏装置。

11 分析步骤

11.1 测定总锗样品处理

11.1.1 粮食、豆类、蔬菜、蛋类：粮食、豆类除去杂物，碾碎过 20 目筛，蔬菜洗净晾干，蛋类洗净去壳，取食用部分捣成匀浆。

11.1.1.1 微波消解：称取均匀样品 0.5~1 g，置于微波消解罐内，加 2~3 mL 硝酸，1 mL 过氧化氢。旋紧罐盖并调好减压阀后消解。微波消解程序 160 W, 10 min; 320 W, 10 min; 480 W, 10 min。消解完毕放冷后，拧松减压阀排气，再将消解罐拧开。将溶液移入 25 mL 容量瓶中，加 2 mL 钼盐溶液，加水稀释至刻度，混匀。同时做试剂空白。待测。

11.1.1.2 电热板消解：称取均匀样品 0.5~1 g 于 150 mL 锥形瓶，加 15~20 mL 硝酸，盖表面皿放置过夜。置于电热板上加热至近干。放冷后加 2~4 mL 过氧化氢再加热至近干，放冷。将溶液移入 25 mL 容量瓶中，加 2 mL 钼盐溶液，加水稀释至刻度，混匀。同时做试剂空白。待测。

11.1.2 饮料、固体饮料及矿泉水：称取均匀样品 0.5~1 g 于 25 mL 比色管中，再加 2 mL 硝酸，沸水浴中加热 10 min。放冷后加 2 mL 钼盐溶液，用水稀释至刻度，同时做试剂空白。待测。

11.2 测定保健饮品中无机锗样品处理

吸取 2 mL 均匀样品于 500 mL 蒸馏瓶中，加入 20 mL 盐酸，2 mL 水，1 mL 氯化铁溶液。轻轻摇匀浸泡，室温下放置 20 min。装上冷凝管，接收管中预先装有 50 mL 三氯甲烷作吸收液。采用冰浴冷却吸收液。小火加热蒸馏瓶，使溶液保持微沸。接收管中应维持有连续的小气泡，蒸馏 25 min 后取出吸收管。

将吸收液转移入 125 mL 分液漏斗中，加入 2 mL 盐酸轻轻振摇 120 次，静置分层。分出三氯甲烷于另一分液漏斗中，弃去盐酸层。加 10 mL 水于三氯甲烷提取液中，振摇 120 次，分出水溶液于 25 mL 容量瓶中，再加 10 mL 水重复萃取一次。合并两次水溶液，加入 0.5 mL 硝酸，2 mL 钼盐溶液，加水稀释至刻度，混匀。同时做试剂空白。待测。

11.3 测定

精密吸取 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 锗标准使用液，分别置于 25 mL 容量瓶中，各加 0.5 mL 硝酸，2 mL 钼盐溶液，加水至刻度（各容量瓶中每毫升相当于 0、40、80、120、160、200 ng 锗）。

将处理后的样品液，试剂空白和标准溶液分别导入石墨炉原子化器进行测定。测定条件：波长 265.2 nm，狭缝 0.4 nm，灯电流 10 mA，热解石墨管。石墨炉升温程序：干燥，80~120℃，30 s；120~300℃，20 s；灰化，300℃ 30 s；1 200℃，20 s；原子化，2 700℃，3 s（可根据仪器型号，调至最佳条件）。以锗含量对应的吸光度，绘制标准曲线比较。

12 结果

12.1 计算

见式(2)。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：X——样品中锗的含量，mg/kg(或 mg/L)；

A_1 ——样品液测定浓度，ng/mL；

A_2 ——空白液测定浓度，ng/mL；

V——样品质量总体积，mL；

m——样品质量(体积)，g(mL)。

12.2 按 11.1 处理的样品液测定结果为总锗含量。按 11.2 蒸馏分离的样品液测定结果为无机锗。从测定的总锗含量减去无机锗含量为样品中有机锗含量。

12.3 本方法最低检出限为 40 pg；标准曲线线性范围为 0~200 ng/mL。

第三篇 苯基荧光酮分光光度法

13 范围

本标准规定了食品中无机锗和有机锗经离子交换树脂分离后采用苯基荧光酮比色测定的分析方法。

本标准适用于各类食品中无机锗和有机锗的测定。

14 原理

样品经处理后,利用带[COOH]基的 717# 阴离子树脂能吸附有机锗化合物而不吸附无机锗化合物的作用从而达到将有机锗化合物与无机锗分离。吸附的有机锗化合物用 120 g/L 氢氧化钠溶液解析并经硝酸-硫酸消化后再与苯基荧光酮反应显色于 512 nm 处进行比色定量。

15 试剂及仪器

15.1 无机锗标准液:称取 GeO_2 (含量 99.999%) 0.144 g 用 4 g/L 氢氧化钠溶液 10 mL 加温溶解,再加入盐酸(1+119)10 mL 进行中和,于容量瓶中加水稀释至 100 mL,此溶液每毫升含 1 mg Ge。临用时用水稀释至每毫升含 1 μgGe 。

15.2 有机锗(Ge-132)标准液:称取有机锗(Ge-132 含量 99.99%) 0.234 g,用 4 g/L 氢氧化钠溶液 10 mL 加温溶解,加入盐酸溶液(1+119)10 mL,并在容量瓶中用水稀释至 100 mL,此溶液每毫升含 1 mgGe。临用时用水稀释至每毫升含 1 μgGe (若结果乘以 2.34 则为有机锗(Ge-132)量)。

15.3 苯基荧光酮溶液:称取苯基荧光酮 60 mg 用 8 mL 盐酸($\rho_{20}=1.18 \text{ g/mL}$)及乙醇溶解并稀释至 100 mL。

15.4 盐酸溶液(1+4)。

15.5 氢氧化钠溶液(120 g/L)。

15.6 醋酸溶液(1+5)。

15.7 四氯化碳。

15.8 阴离子交换树脂柱制备:取约 20 g 717 强碱性阴离子树脂,经处理转型为(CH_3COO)型,装柱备用。

15.9 阳离子树脂柱制备:取约 20 g Amberlite CG-120I 树脂,经处理后装柱备用。

16 分光光度计

17 分析步骤

17.1 样品处理

17.1.1 矿泉水类样品:取样品一定量(约 0.5~10 mg Ge),直接通过阴离子树脂交换柱,流速控制在 15 滴/min 左右,弃最初流出液约 10 mL 后,将滤液收集于 100 mL 容量瓶,并用水淋洗柱至滤液为 100 mL(此水洗液供测定无机锗用),排出多余的水溶液后加入 120 g/L 氢氧化钠溶液 30 mL,流速仍为 15 滴/min 左右,并继续用水淋洗至滤液为 50 mL 为止。取上述氢氧化钠滤液 10.0 mL 于凯氏瓶中加硫酸($\rho_{20}=1.84$)5 mL,硝酸($\rho_{20}=1.40 \text{ g/mL}$)5 mL 进行消化,最后稀释至 100 mL,取 1~5 mL 进行显色测定。

17.1.2 含色素、糖、蛋白质的液体样品:取样品一定量(约含 0.5~10 $\mu\text{g Ge}$)以每分钟约 10 滴速度先通过阳离子交换柱,并以水淋洗收集滤液大约 50 mL 为止,然后将滤液按前述方法 17.1.1 进行。

17.1.3 固体样品:粉碎过筛(80 目),称取 1~5 g 样品(约含 0.5~10 mg Ge),加入 HCL(1+119)

20 mL 于 60℃ 保温 2 h, 加入 4 g/L 氢氧化钠溶液 20 mL, 混匀后离心 (3 000 r/min) 15 min, 分取上清液, 再用约 10 mL 水洗沉淀一次, 合并上清液, 然后按上述 (17.1.2) 法进行。

17.2 显色测定

17.2.1 无机锆的测定

吸取以上制备的水洗液 1~5 mL (视 Ge 含量而定) 于 50 mL 分液漏斗中加水补足至 5.0 mL, 再加入 15 mL 盐酸 ($\rho_{20}=1.18$ g/mL), 放置约 10 min 后, 加入临时配制的 100 g/L 亚硫酸氢钠溶液 0.1 mL, 混匀后再加四氯化碳溶液 10.0 mL, 振摇约 2 min, 待分层后, 分取四氯化碳层备用。

取苯基荧光酮溶液 1 mL 于 10 mL 比色管中, 加入上述四氯化碳溶液 5.0 mL, 并用乙醇补足至 10 mL, 混匀, 放置 10 min 后于 512 nm 波长进行比色。

17.2.2 有机锆的测定

吸取消化液 1~5 mL (视 Ge 含量而定) “于 50 mL 分液漏斗中加水补足至…” 以下同 17.2.1 无机锆的测定相同。

17.3 标准曲线的制作

吸取无机锆标准溶液 (1 μ g/mL) 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL, 按上述 17.2.1 操作显色, 制备标准曲线。

18 结果

18.1 计算

18.1.1 无机锆的计算

见式 (3)。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1\,000}{m \times V_1 / V_2 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: X ——样品中锆的含量, mg/kg (或 mg/L);

A_1 ——测定溶液中锆的浓度, μ g;

A_2 ——空白溶液中锆的浓度, μ g;

V_1 ——测定时所取溶液量, mL;

V_2 ——总稀释体积, mL;

m ——测定时所取样品量, g 或 mL。

18.1.2 有机锆的计算

见式 (4)。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1\,000}{m \times V_1 / V_2 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: X ——样品中有机锆的含量, mg/kg (或 mg/L);

A_1 ——测定溶液中锆的浓度 μ g;

A_2 ——空白溶液中锆的浓度 μ g;

V_1 ——测定时所取溶液量, mL;

V_2 ——总稀释体积, mL;

m ——测定时所取样品量, g 或 mL。

18.2 本标准的检出限为 (以 Ge 计) 0.25 μ g; 标准曲线线性范围为 0~5 μ g; 方法回收率为 88.0%~105.0%; 相对标准偏差为 7.82%。

附录 A

(提示的附录)

食品中锆的测定 氢化物原子荧光光谱法

A1 方法评价

本方法适用于各类食品中总锆的测定。以往国内外对于锆的分析多集中在冶金、地质领域,所采用的方法多为光度法、原子吸收光谱法和电化学分析法。由于以上几种方法都需要经过复杂的样品预处理、线性范围较窄、基体干扰严重,而且灵敏度较差,因此不适于食品中锆含量的测定。本方法采用氢化物发生和原子荧光光谱分析联用新技术,无需预富集和分离过程,基体干扰少,具有灵敏度高、准确性好、操作简便快速等优点,可作为各类食品中锆含量测定的仲裁方法。

在实验条件下,50 000 倍的 Fe^{3+} ,25 000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,12 500 倍的 Al^{3+} ,5 000 倍的 Zn^{2+} ,1 250 倍的 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{VI})$,250 倍的 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 、 $\text{Te}(\text{VI})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$,125 倍的 Ag^+ ,25 倍的 Bi^{3+} 、 As^{5+} 、 Sb^{5+} ,1 倍的 Hg^{2+} 对锆的测定均不产生干扰(误差 $<10\%$)。

A2 方法研制及验证结果

见表 A1。

表 A1 方法研制及验证结果

单 位	卫生部食品卫生监督检验所	北京市卫生防疫站	北京进口食品卫生监督检验所
仪器型号	XDY-2A	AFS-220	AFS-210
检出限,ng/mL	3.5	4.5	3.5
回收率,%	84.0~93.2	89.4~92.0	85.6~96.6
相对标准偏差(RSD),%	2.22	6.43	5.06
标准曲线相关系数,r	0.999 9	0.999 6	0.999 6

A3 操作注意事项

A3.1 硼氢化钾溶液最好现用现配。如果放置时间稍长,其还原能力下降,从而导致方法灵敏度下降。

A3.2 在气温较高时($\geq 30^\circ\text{C}$),信号不稳定,因此在夏季测定样品时,最好在有空调的房间中进行。

A3.3 在样品消解过程中,一定要加热到有白烟出现,否则对于某些食品(尤其是保健食品)中的有机锆则可能消解不完全。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 中 锗 的 测 定

GB/T 17337—1998

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电 话:68522112

无锡富瓷快速印务有限公司印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 15 千字

1998年9月第一版 1998年9月第一次印刷

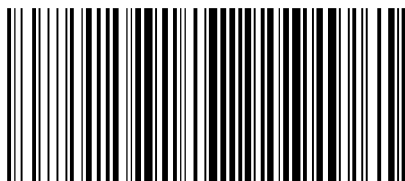
印数 1—2 000

*

书号: 155066·1-15199 定价10.00元

*

标 目 349—46



GB/T 17337—1998