

第六章 灰分及几种重要矿物元素含量的测定

第一节 灰分的测定

一、概述

食品的组成十分复杂，除含有大量有机物质外，还含有丰富的无机成分，这些无机成分包括人体必须的无机盐（或称矿物质），其中含量较多的有 Ca、Mg、K、Na、S、P、Cl 等元素。此外还含有少量的微量元素，如 Fe、Cu、Zn、Mn、I、F、Ca、Se 等。当这些组分经高温灼烧时，将发生一系列物理和化学变化，最后有机成分挥发逸散，而无机成分（主要是无机盐和氧化物）则残留下来，这些残留物称为灰分。灰分是标示食品中无机成分总量的一项指标。

食品组成不同，灼烧条件不同，残留物亦各不同。食品的灰分与食品中原来存在的无机成分在数量和组成上并不完全相同，因此严格说应该把灼烧后的残留物称为粗灰分。这是因为食品在灰化时，某些易挥发的元素，如氯、碘、铅等，会挥发散失，磷、硫等也能以含氧酸的形式挥发散失，这部分无机物减少了。另一方面，某些金属氧化物会吸收有机物分解产生的二氧化碳而形成碳酸盐，又使无机成分增多了。

食品的灰分常称为总灰分（粗灰分）。在总灰分中，按其溶解性还可分为水溶性灰分，水不溶性灰分和酸不溶性灰分。其中水溶性灰分反映的是可溶性的钾、钠、钙、镁等氧化物和盐类含量。水不溶性灰分反映的是污染的泥沙和铁铝等氧化物及碱土金属的碱式磷酸盐含量。酸不溶性灰分反映的是环境污染混入产品中的泥沙及样品组织中的微量氧化硅含量。测定灰分具有十分重要意义：1、不同食品，因所用原料，加工方法和测定条件不同，各种灰分的组成和含量也不相同。当这些条件确定后，某种食品的灰分常在一定范围内，如果灰分含量超过了正常范围，说明食品生产过程中，使用了不合乎卫生标准的原料，或食品添加剂，或食品在生产、加工、贮藏过程中受到了污染。因此测定灰分可以判断食品受污染的程度。2、灰分可以作为评价食品的质量指标。例如在面粉加工中，常以总灰分含量评定面粉等级，富强粉为 0.3~0.5%；标准粉为 0.6~0.9%；加工精度越细，总灰分含量越小，这是由于小麦麸皮中灰分的含量比胚乳的高 20 倍左右。生产果胶、明胶之类的的胶质品质时总灰分是这些胶的胶冻性能的标志。水溶性灰分可以反映果酱果冻等制品中的果汁含量。3、测定植物性原料的灰分可以反映植物生长的成熟度和自然条件对其的影响，测定动物性原料的灰分可以反映动物品种，饲料组分对其的影响。常见食品的灰分含量见表 6-1。

表 6-1 食品的灰分含量

食品名称	含量(%)	食品名称	含量(%)	食品名称	含量(%)
牛乳	0.6-0.7	罐藏甜炼乳	1.9-2.1	鲜肉	0.5-1.2
乳粉	5-5.7	鲜果	0.2-1.2	鲜鱼(可食部分)	0.8-2.0
脱脂乳粉	7.8-8.2	蔬菜	0.2-1.2	鸡蛋白	0.6
罐藏淡炼乳	1.6-1.7	小麦胚乳	0.5	鸡蛋黄	1.6
精制糖、糖果	痕量-1.8	糖浆、蜂蜜	痕量-1.8	纯油脂	无

二、总灰分的测定

1、原理：将食品经炭化后置于 500-600℃ 高温炉内灼烧，食品中的水分及挥发物质以气态放出，有机物质中的碳、氢、氮等元素与有机物质本身的氧及空气中的氧生成二氧化碳、氮的氧化物及水分而散失；无机物质以硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、氯化物等无机盐和金属氧化

物的形式残留下来,这些残留物即为灰分,称量残留物的质量即可计算出样品中总灰分的含量。

2、灰化条件的选择

(1)灰化容器:

测定灰分通常以坩埚作为灰化容器。坩埚分素烧瓷坩埚、铂坩埚,石英坩埚等多种。其中最常用的是素烧瓷坩埚。它具有耐高温(1200℃),内壁光滑,耐稀酸,价格低廉等优点,但耐碱性能较差,当灰化碱性食品时(如水果、蔬菜、豆类时),瓷坩埚内壁的釉层会部分溶解,反复多次使用后,往往难以保持恒重。另外当温度骤变时,易发生破裂,因此要注意使用。铂坩埚具有耐高温(1773℃),能抗碱金属碳酸盐及氟化氢的腐蚀,导热性能好,吸湿性小等优点,但价格昂贵,故使用时应特别注意其性能和使用规则。另外,使用不当时会腐蚀和发脆。

灰化容器的大小要根据试样性状来选用,需前处理的液态样品,加热膨胀的样品及灰分含量低,取样量大的样品,需选用稍大些的坩埚。

(2)取样量

测定灰分时,取样量的多少应根据试样种类和性状来决定,同时应考虑到称量误差。一般以灼烧后得到的灰分量为 10-100mg 来决定取样量。通常情况下,奶粉、麦乳精、大豆粉、调味料、鱼类及海产品等取 1-2g;谷物及其制品,肉及其制品,糕点,牛乳等取 3-5g;蔬菜及其制品,砂糖及其制品,蜂蜜,奶油等取 5-10g;水果及其制品取 20g;油脂取 50g。见表 6-2。

(3)灰化温度

灰化温度的高低对灰分测定结果影响很大,由于各种食品中的无机成分组成性质及含量各不相同,灰化温度也应有所不同,一般为 525℃-600℃。其中只有黄油规定在 500℃以下,这是因为用溶剂除去脂类后,残渣加以干燥,由灰化减量算出酪蛋白,以残渣作为灰分,还

表 6-2 AOAC 公定法规定不同食品灰分测定温度与重量

食品名称	测定条件	试样量
谷物及其制品	550℃或 700℃	3-5g
通心粉、鸡蛋面条及制品	550℃	3-5g
淀粉制品、淀粉、甜食粉	525℃	5-10g
大豆粉	600℃	2g
肉及其制品	525℃	3-5g
乳及制品	≤550℃	3-5g
鱼类及海产品	≤525℃	2g
水果及制品	≤525℃	25g
蔬菜及制品	525℃	5-10g
砂糖及制品	525℃	3-5g
糖蜜	525℃	5g
醋	525℃	25ml
啤酒	525℃	50ml
蒸馏酒	525℃	25-100ml
茶叶	525℃	5-10g

注: AOAC 公定法 (Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists)

要在灰化后定量食盐，所以采用抑制氯的挥发温度，其它食品全是 525、550、600 及 700℃。700℃仅适合于添加醋酸镁的快速法。

灰化温度选定在此范围，是因为灰化温度过高，将引起钾、钠、氯等元素的挥发损失，而且磷酸盐、硅酸盐类也会熔融，将碳粒包藏起来，使碳粒无法氧化，灰化温度过低，则灰化速度慢，时间长，不易灰化完全，也不利于除去过剩的碱（碱性食品）吸收的二氧化碳。此外，加热速度也不可太快，以防急剧干馏时灼热物的局部产生大量气体而使微粒飞失---爆燃。

(4)灰化时间

一般以灼烧至灰分呈白色或浅灰色，无碳粒存在并达到恒重为止。灰化至达到恒重的时间因试样不同而异，一般需 2-5h，通常根据经验灰化一定时间后，观察一次残灰的颜色，以确定第一次取出时间，取出后冷却，称重，然后再置入马福炉中灼烧，直达到恒重。应该指出，对有些样品，即使灰化完全，残灰也不一定呈白色或浅灰色。如铁含量高的食品，残灰呈褐色，锰，铜含量高的食品，残灰呈蓝绿色。有时即使灰的表面呈白色，内部仍残留有碳块，所以应根据样品的组成，性状注意观察残灰的颜色，正确判断灰化程度。

3、加速灰化的方法

对于难以灰化的样品，可用下述方法来加速灰化。

改变操作方法：

(1)样品经初步灼烧后，取出冷却，从灰化容器边缘慢慢加入（不可直接洒在残灰上，以防残灰飞扬）少量无离子水，使水溶性盐类溶解，被包住的碳粒暴露出来，在水浴上蒸发至干涸，置于 120-130℃烘箱中充分干燥，再灼烧到恒重。

(2)添加硝酸、乙醇、碳酸铵、双氧水，这些物质经灼烧后完全消失不至于增加残灰的重量。样品经初步灼烧后，加入上述物质如硝酸（1：1）或双氧水，蒸干后再灼烧到恒重，利用他们的氧化作用来加速碳粒灰化，也可加入 10%碳酸铵等疏松剂，在灼烧时分解为气体逸出，使灰分呈现松散状态，促进未灰化的碳粒灰化。

(3)硫酸灰化法：对于糖类制品如白糖、绵白糖、葡萄糖、饴糖等制品，以钾等为主的阳离子过剩，灰化后的残灰呈碳酸盐，通过添加硫酸使阳离子全部以硫酸盐形式成为一定组分的方法。采用硫酸的强氧化性加速灰化，结果用硫酸灰分来表示。在添加浓硫酸时应注意，如有一部分残灰溶液和二氧化碳气体呈雾状扬起，要边用表面玻璃将灰化容器盖住边加硫酸，不起泡后，用少量去离子水将表面玻璃上的附着物洗入灰化容器中。

(4)加入醋酸镁，硝酸镁等助灰化剂

谷物及其制品中，磷酸一般过剩于阳离子，随着灰化进行，磷酸将以磷酸二氢钾的形式存在，容易形成在比较低的温度下熔融的无机物，因而包住未灰化的碳造成供氧不足，难以完全灰化。因此采用添加灰化辅助剂，如醋酸镁或硝酸镁等，使灰化容易进行。这些镁盐随着灰化进行而分解，与过剩的磷酸结合，残灰不熔融，成白色松散状态，避免碳粒被包裹，可大大缩短灰化时间。此法应做空白实验，以校正加入的镁盐灼烧后分解产生 MgO 的量。

4、测定方法

(1)瓷坩埚的准备：将坩埚用盐酸（1：4）煮 1~2h，洗净晾干后，用三氯化铁与蓝墨水的混合液在坩埚外壁及盖上写上编号，置于规定温度的高温炉中灼烧 1h，移至炉口冷却到 200℃左右后，再移入干燥皿中，冷却至室温后，准确称重，再放入高温炉内灼烧 30min 取出冷却称重，直至恒重(两次称量之差不超过 0.5mg)。

(2)样品预处理

a.果汁、牛乳等液体试样:准确称取适量试样于已知重量的瓷坩埚中,置于水浴上蒸发至近干,再进行炭化。这类样品若直接炭化,液体沸腾,易造成溅失。

b.果蔬、动物组织等含水分较多的试样:先制备成均匀的试样,再准确称取适量试样与已知

重量坩埚中，置烘箱中干燥，再进行炭化。也可取测定水分后的干燥试样直接进行炭化。

c. 谷物、豆类等水分含量较少的固体试样，先粉碎成均匀的试样，取适量试样于已知重量的坩埚中再进行炭化。

d. 富含脂肪的样品：把试样制备均匀，准确称取一定量试样，先提取脂肪，再将残留物移入已知重量的坩埚中，进行炭化。

(3) 炭化

试样经上述预处理后，在放入高温炉灼烧前要先进行炭化处理，防止在灼烧时，因温度高试样中的水分急剧蒸发使试样飞扬，防止糖、蛋白质、淀粉等易发泡膨胀的物质在高温下发泡膨胀而溢出坩埚，不经炭化而直接灰化，碳粒易被包住，灰化不完全。

炭化操作一般在电炉或煤气灯上进行，把坩埚置于电炉和煤气灯上，半盖坩埚盖，小心加热使试样在通气情况下逐渐炭化，直到无黑烟产生。对特别容易膨胀的试样(如含糖多的食品)，可先于试样中加数滴辛醇或纯植物油，再进行炭化。

(4) 灰化：

灰化后，把坩埚移入已达规定温度 高温炉炉口处稍停留片刻，再慢慢移入炉膛内，坩埚盖斜倚在坩埚口，关闭炉门，灼烧一定时间(视样品种类、性状而异)至灰中无碳粒存在。打开炉门，将坩埚移至炉口处冷却至 200℃左右，移入干燥器中冷却至室温，准确称重，再灼烧，冷却，称重，直至达到恒重。

5、计算结果：

$$\text{灰分}\% = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

式中： m_1 —空坩埚质量，g；

m_2 —样品加空坩埚质量，g；

m_3 —残灰加空坩埚质量，g。

6、说明

(1) 样品炭化时要注意热源强度，防止产生大量泡沫溢出坩埚。

(2) 把坩埚放入高温炉或从炉中取出时，要在炉口停留片刻，使坩埚预热或冷却，防止因温度剧变而使坩埚破裂。

(3) 灼烧后的坩埚应冷却到 200℃以下再移入干燥器中，否则因热的对流作用，易造成残灰飞散，且冷却速度慢，冷却后干燥器内形成较大真空，盖子不易打开。

(4) 从干燥器内取出坩埚时，因内部形成真空，开盖恢复常压时，应注意使空气缓缓流入，以防残灰飞散。

(5) 灰化后得到的残渣，可留作 Ca、P、Fe 等成分的分析。

(6) 用过的坩埚经初步洗刷后，可用粗盐酸或废盐酸浸泡 10-20 分钟，再用水冲刷洗净。

(7) 粮食、油料；淀粉及微生物，食用菌，茶叶，香辛料和调味品等国家标准中总灰分测定方法都采用此法，国标代号分别是 GB5505-85，GB12086-89，GB125320-90，GB8306-87，GB/T12729.7-91、GB/T5009.4。

三、水溶性灰分和水不溶性灰分的测定

向测定总灰分所得残留物中加入 25mL 无离子水，加热至沸，用无灰滤纸过滤，用 25mL 热的无离子水分多次洗涤坩埚，滤纸及残渣，将残渣连同滤纸移回原坩埚中，在水浴上蒸发至干涸，放入干燥箱中干燥，再进行灼烧，冷却，称重，直至恒重。按下式计算水溶性灰分和水不溶性灰分的含量。

$$\text{水不溶性灰分}(\%) = \frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

式中： m_4 —不溶性灰分和坩埚的质量，g；

其他符号同总灰分的计算。

水溶性灰分(%) = 总灰分(%) - 水不溶性灰分(%)

四、酸不溶性灰分的测定

向总灰分或水不溶性灰分中加入 25ml 0.1mol/l 盐酸，以下操作同水不溶性灰分的测定，按下式计算酸不溶性灰分含量。

$$\text{酸不溶性灰分}(\%) = \frac{m_5 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

式中： m_5 —酸不溶性灰分和坩埚质量，g

其他符号意义同总灰分计算。

说明：茶叶，香辛料和调味品等产品的水不溶性灰分和酸不溶性灰分的国家标准测定方法如上所述，代号分别是 GB8307-87，GB8308-87，GB/T12729.8-91，GB/T12729.9-91。

第二节 几种重要矿物元素的测定

一、概述

食品中所含的元素已知有 50 多种，除去 C、H、O、N 四种构成水分和有机物质元素以外，其它元素统称为矿物元素。其中含量较多的矿物元素有 Ca、Mg、K、Na、P、S、Cl 等 7 种，含量都在 0.01% 以上，称为常量元素，约占矿物质总量的 80%。此外还含有 Fe、Co、Ni、Zn、Cr、Mo、Al、Si、Se、Sn、I、F 等元素，含量都在 0.01% 以下，称为微量元素或痕量元素。其中一些元素是人体所必需的，在维持体液的渗透压，维持机体的酸碱平衡，酶的活化剂，构成人体组织等方面，起着十分重要的作用。由于食物中矿物质含量较丰富，分布也较广泛，一般情况下都能满足人体需要，不易引起缺乏，但对于一些特殊人群或处于特殊生理状况时，如婴幼儿、孕妇、青春期、哺乳期等常易引起缺乏症。测定食品中某些矿物元素含量，对于评价食品的营养价值，开发和生产强化食品，具有十分重要意义。

考察一种食品的营养质量时，不仅要考虑其中营养素的含量，而且还要考虑这些成分被生物机体利用的实际可能性，即生物有效性尤为重要。前者主要用测定含量多少来表示。后者则要考虑矿物元素的存在形式，与其它营养成分的相互作用等等。一般来说，动物性食品中矿物元素的生物有效性高于植物性食品。

本节只介绍其中 Ca、Fe、I、P 等元素的测定方法。食品中有些矿物元素是非人体必需的有毒元素，还有些虽是人体必需元素，但需要量很小，摄入过量将对人体产生危害，因此必须严格限制这类元素在食品中的含量，有关这些元素的测定在第十三章中作介绍。

矿物元素的测定方法很多，常用的有化学分析法，比色法，原子吸收分光光度法。此外极谱法，离子选择性电极法，荧光法等也有一定应用。

二、钙的测定

钙(Calcium)是构成机体骨骼、牙齿的主要成分，长期缺钙会影响骨骼和牙齿的生长发育，严重时产生骨质疏松，发生软骨病，钙还参与凝血过程和维持毛细血管的正常渗透压，并影响神经肌肉的兴奋性，缺钙时可引起手足搐搦。

食品中含钙较多的是豆、豆制品、蛋、酥鱼、排骨、虾皮等。机体对食品中钙的吸收受多种因素的影响，蛋白质、氨基酸、乳糖，维生素有利于钙的吸收，脂肪太多或含镁量过多不利于钙的吸收，草酸、植酸或脂肪酸的阴离子能与钙生成不溶性沉淀，也会影响钙的吸收。菠菜、韭菜、苋菜等蔬菜中含草酸量较高，不但其本身所含钙不能被吸收，而且还影响其他食物中钙的吸收，使有效钙量为负值。

表 6-3 部分食品中钙的含量 (mg/100g)

食品名称	钙含量	食品名称	钙含量	食品名称	钙含量	食品名称	钙含量
牛肉	12	猪肉	11	羊肉	15	鸭蛋	71
鸡肉	11	鸭肉	11	牛乳	120	鲤鱼	25
全脂乳粉	1030	脱脂乳粉	1300	鸡蛋	58	对虾	35
鸡蛋白	19	鸡蛋黄	134	全蛋粉	186	干虾皮	1760

有效钙量= (钙重/钙分子量— 草酸重/草酸分子量) × 钙原子量

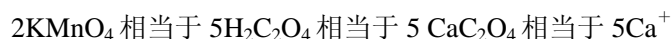
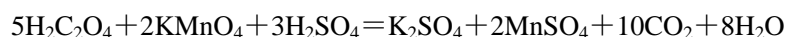
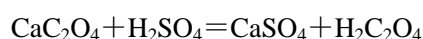
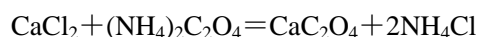
为此, 对含草酸多的蔬菜, 有时不仅要测定钙的量, 还要同时测定草酸的量,

食品中钙的来源以乳及乳制品为最好, 不但含量丰富, 而且吸收率高。中国营养学会制定钙每月摄入量为 800mg 为标准, 但现全国人均不足 500mg, 所以钙强化剂具有重要意义。目前钙制剂大约有如下三代产品: 第一代, 主要以无机盐为主。其来源为 A、B 两类, 前者主要是动物鲜骨, 珍珠粉, 贝壳, 主要形式是多羟基磷酸钙和碳酸钙。后者是碳酸钙矿石, 化学合成碳酸钙, 磷酸氢钙, 氯化钙等; 第二代, 主要以有机盐为主, 如乳酸钙, 醋酸钙, 葡萄糖酸钙, 柠檬酸钙等有机钙盐; 第三代是具有生物活性结构的有机酸钙如 L-蔗糖酸钙, L-天门冬氨酸钙及甘氨酸钙。这三代钙营养强化剂各有利弊。

钙测定方法经典的是用草酸铵使钙生成草酸钙沉淀, 然后用重量法或容量法测定, 例如高锰酸钾滴定法, 此法虽有较高的精确度, 但需经沉淀, 过滤, 洗涤等步骤, 费时费力, 现在较为少用, 目前广泛应用的是 EDTA 络合滴定法和原子吸收分光光度法。

(一) 高锰酸钾滴定法

样品经灰化后, 用盐酸溶解, 在酸性溶液中, 钙与草酸生成草酸钙沉淀, 沉淀经洗涤后, 加入硫酸溶解, 把草酸游离出来, 用高锰酸钾标准溶液滴定与 Ca 等量结合的草酸, 稍过量一点的高锰酸钾使溶液呈现微红色, 即为滴定终点。根据高锰酸钾标准溶液消耗量, 可计算出食品中 Ca 的含量。反应式如下:



钙的摩尔数=5/2 高锰酸钾的摩尔数

$$\text{食品中钙的含量 (mg/100g)} = \frac{2.5(MV) \times 40.08 \times 1000}{S} \times 100$$

式中: M—KMnO₄ 标准溶液浓度, mol/L;

V—滴定时消耗 KMnO₄ 的体积, L;

40.08 为钙的摩尔质量;

S—样品的质量, g。

同时测定蔬菜中钙和草酸的含量时, 可采用硝酸浸取法, 将蔬菜中的钙和草酸同时浸溶出来, 并分别测定其含量。测定草酸以氯化钙作沉淀剂; 测定钙用草酸铵为沉淀剂, 其余操作原理相同。

(二) EDTA 络合滴定法

EDTA (乙二胺四乙酸二钠盐) 滴定法测定钙含量, 基于 EDTA 与样品消化液中的钙能形成比钙红指示剂与钙所形成的络合物更加稳定的 EDTA-Ca 络合物。在 pH13-14 的含钙溶液中, 同时有氰化钾和柠檬酸等掩蔽剂消除干扰离子 (铜、铝、铁) 影响的情况下, 首先是

钙红指示剂与溶液中钙络合成酒红色，随着滴入 EDTA，由于形成更稳定的 EDTA-Ca 络合物，钙红指示剂变成蓝色的游离状态，终点时溶液呈纯蓝色，根据滴入的 EDTA 量和它的滴定度即可算出消化液中钙的含量。

注意事项：

- (1) 滴定用的样品量随钙含量而定，最适合的范围是 5-50 μg。
- (2) 加钙红指示剂后，不能放置过久，否则终点发灰，不明显。
- (3) 氰化钾是消除锌、铜、铁、铝、镍、铅等金属离子的干扰，而柠檬酸钠是防止钙和磷结合形成磷酸钙沉淀。
- (4) 滴定时 pH 应为 12-14，过高过低指示剂变红，滴不出终点。

(三) 原子吸收分光光度法

样品经干法灰化，将有机物彻底分解后，加酸使无机元素全部溶解，直接吸入空气和乙炔中原子化。并在光路中直接测定钙原子对其空心阴极灯发射谱线（钙为 242.7nm）的吸收。测定钙时，需加镧作为稀释剂，以消除磷酸等物质的干扰。

三、铁的测定

铁（iron）是人体必需的微量元素，它是人体内血红蛋白和肌红蛋白的组成成分，参与了血液中氧的运输作用，又能促进脂肪氧化，所以人体每日都必须摄入一定量的铁。1988 年中国营养学会推荐的 Fe 的供应量：成年男子 12mg/天，女子 18mg/天，缺乏铁会引起低色素性贫血和血浆水平低下等病症，体内含铁过量时也会引起血红症等疾病。在肉、蛋、肝脏和果蔬中均含有丰富的铁质（表 6-4 食品中 Fe 的含量）食品在贮存过程中会常常由于污染了大量铁而使之产生金属味，色泽加深并导致食品中脂肪氧化和维生素 D 分解，造成食品品质降低，影响食品风味，所以食品铁的测定不但具有卫生意义而且具有营养学意义。

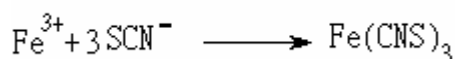
表 6-4 食品中铁的含量（mg/100g）

品名	含铁量	品名	含铁量	品名	含铁量	品名	含铁量
牛肉	3.2	羊肉	3.0	猪肉	2.4	草鱼	0.7
鸡肉	2.8	鸭肉	3.1	鸡蛋	4.3	胡萝卜	0.56
蛋黄粉	14.0	鸭蛋	3.2	牛乳	0.1	生白菜	0.98
牛肝	26.08	猪肝	65.22	全脂乳粉	1.9	花生	1.19
脱脂乳粉	0.6	带鱼	1.8	鲤鱼	1.6	青鱼	0.9

食品中铁含量测定方法有邻菲罗啉比色法（邻二氮菲比色法），硫氰酸盐比色法，磺基水杨酸比色法和原子吸收分光光度法等。

(一) 硫氰酸盐比色法

食品样品经消化后，各种铁均以三价 Fe 盐形成存在，在酸性溶液中，三价 Fe 与硫氰酸钾溶液作用，生成红色的硫氰酸铁配合物，在 485nm 下有最大吸收，其吸光度与铁含量成正比。反应式如下：



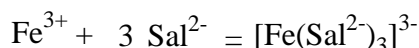
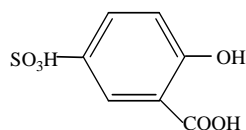
为了防止三价 Fe 转变成二价 Fe，应加入少量过硫酸钾（K₂S₂O₈）作氧化剂。

应注意：

- (1) 硫氰酸铁的稳定性差，时间稍长，红色会逐渐消退，故应在规定时间内比色。
- (2) 当三价 Fe 浓度较低时，可用戊醇萃取富集，以提高吸光度值

(二) 磺基水杨酸法

磺基水杨酸在碱性条件下与三价铁离子生成黄色络合物，在 465nm 下有最大吸收，其吸光度与铁含量成正比，反应式如下： Sal^{2-} 代表磺基水杨酸的阴离子



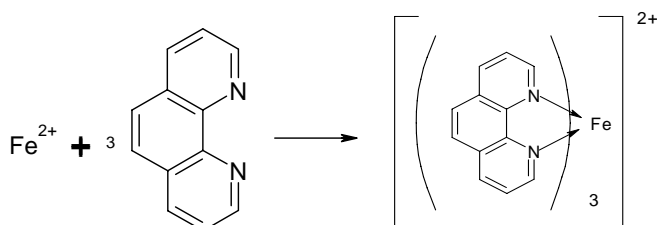
在碱性溶液中二价 Fe 能迅速被空气氧化，故不需另加氧化剂。

注意(1)本法与硫氰酸盐法比较，其稳定性远远大于上法，磺基水杨酸与三价 Fe 离子络合反应完全，方法准确度高，并且干扰离子的影响大大减少，可在 F 离子和磷酸根离子存在下测定铁。

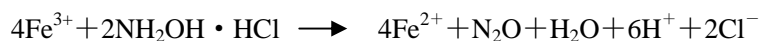
(2) 铝离子与铜离子也能与磺基水杨酸络合而干扰测定，前者生成无色络合物，但要消耗一定量磺基水杨酸，故加入过量的磺基水杨酸溶液可消除其干扰。

(三) 邻菲罗啉法 (邻二氮菲法)

邻菲罗啉 (邻二氮菲, 1, 10-二氮杂菲, 邻菲绕啉 orthophenanthroline) 在微酸性条件下二价铁离子能与邻菲罗啉生成橙红色的络合物，在 510nm 波长下有最大吸收，其吸光度与铁的含量成正比，反应式如下：



食品样品经消化后，铁以三价形式存在，故显色以前应先加盐酸羟胺，将三价 Fe 还原成二价铁，反应式如下：



如果有其他金属离子干扰，可加柠檬酸盐或 EDTA 作掩蔽剂。

注意：

(1) 配制试剂及测定中用水均系以玻璃仪器重蒸的蒸馏水。

(2) 邻菲罗啉比色法测定铁，灵敏度较高，溶液中含铁 0.1mg/Kg 时其颜色也很明显，易于比色。

(3) 邻菲罗啉与二价铁在微酸性条件下形成的红色络合物颜色相当稳定，比硫氰酸盐比色法稳定得多。

(4) 本法选择性高，干扰少，显色稳定，灵敏度和精密度都较高。

(四) 原子吸收分光光度法

在原子吸收分光光度计上点燃铁空心阴极灯 (波长为 248.3nm)，将试样消化液在空气-乙炔火焰中喷雾，使 Fe 原子化，由于原子化浓度与吸光度成正比，故测其吸光度，用标准工作曲线法即可算出样品中铁的含量。

此法灵敏，快速，但是仪器设备昂贵。

四、碘的测定

碘是人体必需的微量元素之一，是人体内甲状腺球蛋白，甲状腺素的重要组成成分。甲状腺素能够调节体内新陈代谢，促进身体的生长发育，是人体正常健康生长必不可少的激素之一。人体对碘的日需要量约为 100-150 μg 。身体缺碘时，会发生甲状腺肿大，甲状腺素的合成减少甚至缺乏，可使人产生呆小症，人体需要的碘主要来源于饮水和食品，进入人体内的碘主要 (98%左右) 到达甲状腺，用来合成甲状腺球蛋白和甲状腺素 (T_3 和 T_4)。食品中

碘含量最丰富的是海产品，部分食品中碘含量见表 6-5。

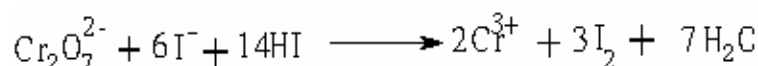
表 6-5 部分食品中的碘含量(μg/kg)

品名	碘含量	品名	碘含量	品名	碘含量
海带(干)	240000	紫菜(干)	18000	发菜(干)	11800
黄花鱼(鲜)	120	带鱼(鲜)	80	鱼肚(干)	480
蚶(干)	2400	蛤(干)	2400	蛭干	1900
干贝	1200	海参(干)	6000	海蜇(干)	1320

食品中碘的测定方法有氯仿萃取比色法，硫酸铈接触法，溴氧化碘滴定法，仪器分析法（HPLC 法，极谱仪测定法，分光光度法）等，其中最常用的是氯仿萃取比色法。

（一）氯仿萃取比色法

样品在碱性条件下灰化，碘被有机物还原成碘离子，碘离子与碱金属离子结合成碘化物，碘化物在酸性条件下与重铬酸钾作用，定量析出碘。当用氯仿萃取时，碘溶于氯仿中呈现粉红色，当碘含量低时，颜色深浅与碘含量成正比，故可以比色测定，反应式如下：

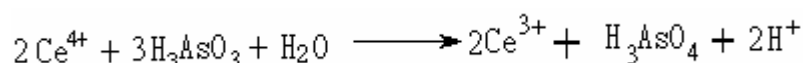


注意：

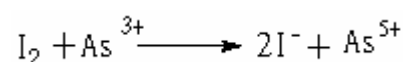
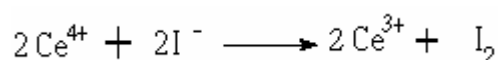
- (1)灰化样品时，加入氢氧化钾的作用是使碘形成难挥发的碘化钾，防止碘在高温灰化时挥发损失。
- (2)本法操作简便，颜色稳定，重现性好。

（二）硫酸铈接触法

本法是测定微量碘的方法。可测至 0.002μg/ml 水平。在酸性条件下，亚砷酸与硫酸铈在室温下进行氧化还原反应速度很慢



当有碘离子存在时，碘首先与铈离子起反应被氧化，接着又重新被三价砷离子还原



碘离子作为反应的媒介起促进作用，同时碘的催化作用与样液中碘离子的浓度成比例，但不呈线性关系，并且此反应受温度与时间的影响很大，故反应要在恒温下进行，且在反应进行至一定时间后，加入亚铁盐以终止砷，铈离子氧化还原反应的进行，使余下的高铈离子与亚铁离子作用，把亚铁离子氧化成铁离子，这个反应是与高铈离子浓度成正比的。生成的铁离子再与加入的硫氰酸钾溶液起络合反应，生成红色的硫氰酸铁，此生成物颜色稳定可进行颜色测定：



同时上述生成物的浓度与溶液中碘离子的浓度成反比，生成红色的硫氰酸铁愈多，则碘离子愈少，与标准曲线比较，求出样品中碘离子的含量。

注意：温度与时间控制要十分严格。

(三) 溴水氧化法

样品在碱性条件下灰化，碘被还原，与碱金属结合成碘化物，碘化物在酸性条件下加入过量溴水氧化成碘酸，加入甲酸钠除去过量溴，溶液加热至 100℃ 时除去甲酸，最后加入碘化钾，释放出样品溶液中碘，与标准曲线比较，在 570nm 下测定碘与淀粉呈兰色的吸光度，其吸光度大小与碘成正比。

(四) 催化分光光度法

痕量碘对高碘酸钾氧化孔雀绿退色反应 (KIO₃-孔雀绿反应) 有极佳的催化效应，碘在 10-200ng/ml 范围内，孔雀绿吸光度在 615nm 下的减少符合朗伯一比耳定律。

五、磷的测定

磷 (phosphorus) 广泛存在于动植物组织中，与蛋白质或脂肪结合成核蛋白，磷蛋白，磷脂等，还有少量以无机磷化合物的形式存在。除植酸形式的磷不能被机体充分吸收利用外，其他大部分磷的化合物都能被消化吸收。人体内的磷参与各种生理活力和新陈代谢，同时磷是骨骼的重要成分，含磷的食品能补充脑磷脂，特别是对幼儿时期补磷显得尤为重要。因此测定食品中的磷具有重要意义。如果测定食品中总磷后，再减去植酸磷，则可算出可利用磷的量。各种食品中磷的含量见表 6-6。

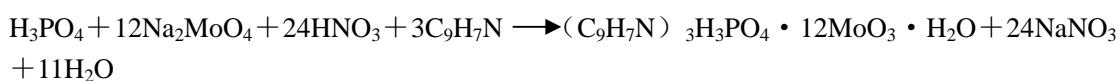
表 6-6 食品中磷的含量 (mg/100g)

品名	磷含量	品名	磷含量	品名	磷含量	品名	磷含量
牛肉	233	羊肉	168	猪肉	177	鸡蛋	248
鸡肉	189	鸭肉	145	鹅肉	23	鹌鹑蛋	238
兔肉	175	猪肝	270	牛肝	400	鲤鱼	175
牛心	185	牛乳	93	炼乳	228	芥鱼	160
全脂奶粉	883	脱脂奶粉	1030	鸭蛋	210	对虾	150

磷的测定方法很多 (GB/T9695.4-1988)，如果食品中磷的含量较高，可采用喹钼柠酮重量法测定；如果磷含量很低，则采用钼蓝比色法。其它如植酸中磷的测定及血清中无机磷的测定等。

(一) 喹钼柠酮重量法 (磷钼酸喹啉重量法)

样品经消化或灰化后，在酸性条件下，磷与喹钼柠酮作用生成磷钼酸喹啉沉淀，沉淀物经过滤，洗涤，在 260±20℃ 下烘干，称重可计算出磷的含量。反应式如下：



$$P_2O_5 \% = \frac{(G_1 - G_2) \times 0.03207}{m \times \frac{V}{500}} \times 100$$

G₂: 砂芯坩埚的质量，g；

V: 吸取样品溶液的量，mL；

M: 样品的质量，g；

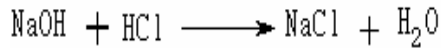
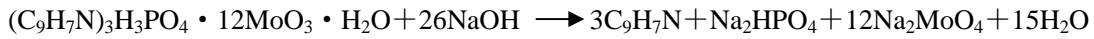
500—样液的总体积，mL；

0.03207—磷钼酸喹啉对 P₂O₅ 的换算因子。

注意：(1) 洗涤坩埚中的沉淀可先用自来水冲洗剩余部分，用 1: 1 氨水浸泡至黄色消失，再用自来水冲洗，最后用热蒸馏水洗涤数次，烘干备用。

(2) 此法也可改用容量法进行：试样经灰化后制成稀盐酸的溶液，在酸性溶液中，磷酸根离子

与钼酸钠和喹啉反应生成磷钼酸喹啉沉淀，过滤 洗涤后，用过量标准碱溶液溶解沉淀，然后用标准酸溶液回滴，根据标准溶液的用量求得



计算

$$P_2O_5\% = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) - (N_1V_3 - N_2V_4) \times 0.00273 \times 100}{m}$$

式中 N_1 —NaOH 标准溶液的浓度，mol/L；

N_2 —HCl 标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 —滴定时 NaOH 标准溶液的用量，mL；

V_2 —滴定时 HCl 标准溶液的用量，mL；

V_3 —空白试验时 NaOH 标准溶液的用量，mL；

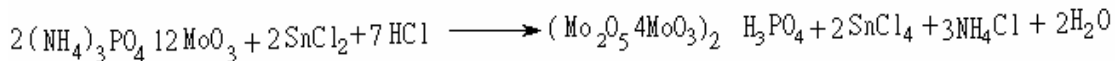
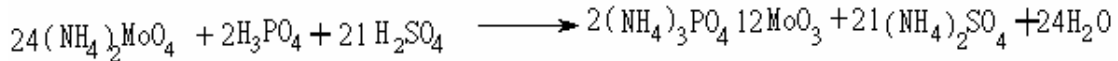
V_4 —空白试验时 HCl 标准溶液的用量，mL；

m —样品的质量，g；

0.00273— P_2O_5 的毫克摩尔质量。

(二) 钼蓝比色法

食品样品中的磷经灰化或消化后以磷酸根形式进入样品溶液，在酸性条件下与钼酸铵作用生成淡黄色的磷钼酸铵，其中高价的钼具有氧化性，可被抗坏血酸，氯化亚锡（或者对苯二酚与亚硫酸钠）还原成蓝色化合物---钼蓝在 650nm（或 660nm）下有最大吸收，其吸光度与磷浓度成正比，即可定量分析磷含量，本法最低检出限为 2 μ g，反应式如下：



钼蓝

(三) 植酸中磷的测定法

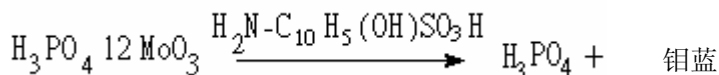
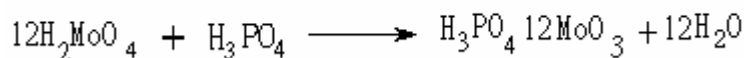
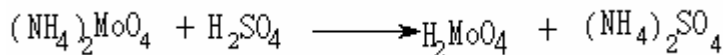
植酸为六磷酸环己酯，分子式为 $C_6H_6(O-H_2PO_3)_6$ ，其中含有丰富的磷，但不易被机体消化吸收，稻谷中的磷主要以植酸的形式存在。故应分别测定并从总磷中减去。

食品样品先用盐酸进行浸取，浸取液加三氯化铁，使植酸生成植酸铁沉淀收集洗涤沉淀，于沉淀中加入氢氧化钠溶液，便生成可溶性植酸钠，加浓酸消化后，按测定总磷方法（钼蓝比色法、喹钼柠酮重量法）测得植酸中磷的含量。

总磷减去植酸中磷的量，便可求得可利用磷的量。

(四) 血清中无机磷的测定

用三氯乙酸沉淀血清中蛋白质，溶液中无机磷盐与钼酸铵试剂作用，生成磷钼酸。磷钼酸与氨基萘酚碘酸作用还原成钼蓝，与同样处理的磷标准液比色，求出血清中无机磷的含量。



注意测定的血样应不溶血。

思考题：

1. 食品的灰分与食品中原有的无机成分在数量与组成上是否完全相同？
2. 测定食品灰分的意义何在？
3. 加速食品灰化的方法有哪些？
4. 为什么说添加醋酸镁或硝酸镁的醇溶液可以加速灰化？
5. 为什么食品样品在高温灼烧前要进行炭化处理？
6. 比较一下铁的几种测定方法的特点。

(章银良)