

(六)拖尾峰：从图1可看出，在CH₃SeCN峰之前，有一拖尾峰2，空白溶液色谱图中也出现此峰，可能是由于氯仿抽提液中微量甲酸与柱内填充物作用所致，它对CH₃SeCN测定无任何影响。

溴化氰一气相色谱法具有操作简单、速度快、灵敏度高、干扰少等优点，这种方法对于动植物中硒蛋氨酸的研究具有一定的应用价值。

致谢：本工作得到陈建思、陈振声、杨曼君等同志帮助，特致谢意。

参 考 文 献

- (1) H.E.Ganther, Chem.Scr., 8A, 79(1975).
- (2) 徐辉碧,《生物微量元素——硒》,华中工学院出版社, P.142.1983.
- (3) K.A.Caldwell and A.L.Tappel, J. Chromatogr., 32, 625(1968).
- (4) 欧阳政、熊冠兰等, 色谱, 2(4), 205(1985).
- (5) E.Cross and B.Witkop, J.Amer. Chem. Soc., 83, 1510 (1961).
- (6) S.L. Mackenzie, J. Chromatogr., 130, 399

(1977).

- (7) A.J.Finlayson and S.L.Mackenzie, Anal. Biochem., 70, 397(1976).
- (8) C.Paul, Z. Pflanzenzüchrg, 78, 97(1977).
- (9) G.M.Ellinger and A. Duncan, Biochem. J., 155, 615(1976).
- (10) A. Duncan, G. M. Ellinger and R.T.Glennie, J. Sci. Food. Agric., 35, 381(1984).
- (11) L.Shepherd and R.E.Huber, Can. J. Biochem., 47, 877(1969).
- (12) A.J.Barak and S.C.Swanberg, J. Chromatogr., 31, 282(1967).

(收稿日期：1986年8月5日)

Determination of Selenomethionine by Reaction with Cyanogen Bromide and Gas Chromatography Wu Jiang and Ouyang Zheng, Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou

A new method for the determination of selenomethionine by gas chromatography is developed by measuring methyl selenocyanate released during the reaction with CNBr. Optimal conditions of reaction and gas chromatographic analysis are described. The linear range is 10⁻⁶—5×10⁻⁸g. The detection limit is 8×10⁻⁹g. This technique has the potential for measuring trace amount of selenomethionine in plants and animals.

食品中山梨酸、苯甲酸的快速气相色谱分析

陈贻文 李庆宏 何翎 郑丽琴

(湖南大学化学化工系, 长沙)

山梨酸、苯甲酸广泛地用作各种食品的防腐剂，使用量一般在0.5—2 g/kg。单独测定食品中的山梨酸和苯甲酸有多种方法(1)。但样品中含两种酸时，是将样品酸化后用水蒸气蒸馏三次，再分成二份分别予以测定(2)，操作很繁琐，分析时间长。薄层色谱法可同时测定样品中的山梨酸和苯甲酸(3)，但分析时间仍较长。文献(4、5)报道了山梨酸与苯甲酸的气相色谱测定法。本文对该法进行了改进研究，采用乙醚—石油醚混合液萃取，以GDX-103为柱填料于恒温下进行直接测定。山梨酸和苯甲酸分离好，色谱峰形对称，提高了方法的灵敏度，分析操作简单快速。

实 验 部 分

(一) 仪器：上分103色谱仪，长2 m内径3 mm的不锈钢柱，热导池检测。

(二) 试剂：1. 0.5mol/L氢氧化钠溶液。2. 1:3 (V/V)的乙醚—石油醚溶液。3. 磷酸，分析纯。4. 1.0%山梨酸、苯甲酸标准溶液：准确称取1.0000 g山梨酸与1.0000g苯甲酸，用0.5mol/L氢氧化钠溶液溶解，移入100ml容量瓶中，稀释至刻度。5. 0.5%十一烷(内标)甲醇溶液。

(三) 试验条件的选择：1. 萃取剂用量：样品进行预处理时，采用乙醚—石油醚溶液萃取山梨酸和苯甲酸。萃取剂用量增加，山梨

酸与苯甲酸的相对峰面积 (A_i/A_s) 也都增加, 其用量大于 4 ml 时, A_i/A_s 均基本保持不变, 故萃取剂用量以 4 ml 为宜。

2. pH 值的影响 加入乙醚—石油醚进行萃取前, 用磷酸调节溶液的酸度。实验表明, 随着磷酸的加入量增大, 溶液的 pH 值减小, 山梨酸与苯甲酸的相对峰面积 (A_i/A_s) 均增大, 加入量大于 0.1 ml 时, A_i/A_s 基本保持不变, 故选定磷酸的加入量为 0.1ml, 此时 pH 值为 1.60。

3. 色谱柱及操作条件的选择 实验选择了 OV-101、PEG-20M 等几种固定液进行分离, 但色谱峰均拖尾严重。而采用 GDX-103 色谱柱于恒温下进行分析, 能使山梨酸和苯甲酸得到良好分离, 色谱峰形对称, 操作简便, 分析速度快。

选定的色谱操作条件为: 柱温 230℃, 载气 (H_2) 35ml/min, 桥流 150mA, 汽化温度 260℃, 检测室温度 250℃, 色谱图形如图 1。

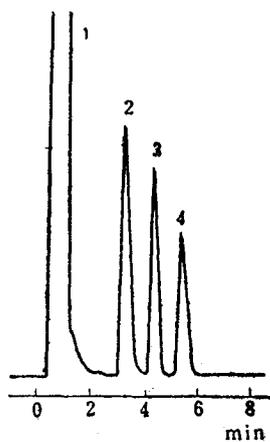


图 1 山梨酸、苯甲酸色谱图
1: 溶剂, 2: 山梨酸, 3: 十一烷 (内标), 4: 苯甲酸。

(四) 标准曲线 取 0.1 ml 1.0% 的山梨酸和苯甲酸标准溶液于 25ml 带塞纳氏比色管中, 用 0.5mol/L 氢氧化钠溶液 0.9ml 稀释至 1 ml, 滴加 0.1 ml 磷酸 (pH 值为 1.60), 加 4 ml 1:3 (V/V) 的乙醚—石油醚溶液, 充分摇动, 静置 2 min 分层。将有机层通过装在滴管中的无水硫酸钠滤入另一 25ml 纳氏比色管中, 在 65℃ 的恒温槽中蒸发至干。取出比色管冷却后, 再加 0.5 ml 内标溶液, 完全溶解后, 取 2 μ l 溶液进

样, 得色谱图。以 A_i/A_s 相对于山梨酸和苯甲酸的系列百分浓度作图, 结果表明, 山梨酸和苯甲酸的浓度在 0.6% 以下均与山梨酸和苯甲酸的 A_i/A_s 有良好的线性关系。

(五) 样品分析 将样品充分摇匀 (罐头饮料需捣碎, 过滤), 准确移取 3 ml 于 25ml 带塞纳氏比色管中, 加磷酸 0.3ml, 再加乙醚—石油醚溶液 12ml, 以下操作同标准曲线制作的操作方法, 所得结果如表 1。

表 1 样品中的山梨酸、苯甲酸测定结果

样品名	浓缩倍数	测定次数	浓缩液含量 (%)	原液含量 (%)	σ_{n-1}	
柑桔汁	山梨酸	10	5	0.12	0.012	± 0.015
	苯甲酸	10	5	0.24	0.024	± 0.004
苹果汁	山梨酸	10	5	0.21	0.021	± 0.029
	苯甲酸	10	5	0.27	0.027	± 0.022

结果与讨论

(一) 回收率试验 将山梨酸、苯甲酸的标准样加入到柑桔汁中, 测定其回收率, 结果如表 2。

表 2 回收率试验结果

物名	样品中含量 (%)	加入量 (%)	测出量 (%)	回收率 (%) *
山梨酸	0.021	0.0250	0.0456	99.1%
苯甲酸	0.027	0.0271	0.0557	103.0%

* 三次测定结果的平均值。

(二) 精密度考察 取柑桔汁样品, 重复测定 9 次, 测得山梨酸的含量分别为 0.025、0.026、0.026、0.023、0.025、0.021、0.025、0.020、0.024 (%), 计算得标准偏差为 0.020, 变异系数为 8.3%。测得苯甲酸的含量分别为 0.017、0.019、0.018、0.019、0.017、0.018、0.018、0.019、0.017 (%), 计算得标准偏差为 0.011, 变异系数为 6.1%。

(三) 干扰及其消除 样品中所含的胶质、色素等对测定有干扰, 但经前处理后均被消除, 处理方法如上述标准曲线制作及样

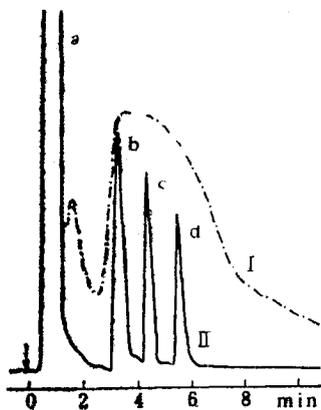


图2 干扰及消除后的色谱图
I: 未经处理的样品 II: 经前处理的样品, 其中 a: 溶剂, b: 山梨酸, c: 十一烷, d: 苯甲酸。

品分析方法。未经处理及经过处理的样品色谱图如图2。

(四) GDX-103 色谱柱使用一个月后, 出现基线不稳、噪音增大的现象, 是因为固定相吸附了少量杂物引起。经加大载气流量吹柱 6 hr, 或稍升高柱温吹柱后, 即可恢复正常。

参 考 文 献

(1) 上海商品检验局主编, 《食品化学分析》, 上海科学技术出版社, 1979。
(2) 中华人民共和国卫生部, 《食品卫生检验方法(理化部分)》, 第80页, 技术标准出版社, 1979。
(3) 杨祖英, 中国酿造, 2(3), 32(1983)。
(4) B.K.Larsson, J.Assoc. Off. Anal. Chem., 66(3), 775(1933)。
(5) E. G. C. Clarke, D. J. Humpihreys, E. Stoils, Analyst, 97, 433 (1972)。

(收稿日期, 1986年9月15日)

Rapid Gas Chromatographic Determination of Sorbic and Benzoic Acids in Food Chen Yiwun, Li Qinghong, He ling and Zheng Liqin, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha

Sorbic and benzoic acids are widely used as preservatives in several kinds of food. In this paper, a rapid gas chromatographic method is described for determination of sorbic and benzoic acids after extracted with diethyl ether-petroleum ether from samples. A column (2 m in length and 3 mm in I.D.) packed with 80-100 mesh GDX-103 was used. The lower limits of detection were 2.3 ppm and 2.9 ppm, and the coefficient of variation were $\pm 8.3\%$ and $\pm 6.1\%$ for sorbic and benzoic acids, respectively.

用气相色谱法研究微囊香精的逸香速率

胡 晔 邹剑云

(常州化工研究所)

所谓微囊香精就是用各种不同有机高分子材料(包括天然高分子材料)对各种香精进行微囊化处理, 使香气缓释, 达到延长保香期的目的。本实验采用微量挥发性有机物分析技术^(1,2), 用活性炭捕集香气, 后用二硫化碳解析, 继而用气相色谱分析法研究微囊香精逸香速率 k , 并由此推算出它的半衰期, 以评价微囊化技术及上香制品保香期。

实 验 原 理

众所周知, 香精是由几十种不同组分香

料配制而成的复杂混合物, 而这几十种香料组分各具有不同的挥发性, 故对所有组分的逸香速率进行研究是困难的, 也是不必要的。况且香精中都要加入一定量挥发保留剂(fixer, fixative)⁽³⁾, 其作用是防止各组分蒸气压变化, 使各组分香调不因挥发而变调。鉴于这一点, 我们可以认为在整个逸香过程中, 香精主要成分的比例基本上是不变的, 这样就可把问题简化为, 从研究其中一个有代表性组分的逸香速率来研究微囊香精整体逸香情况。一般选择具有中等挥发性、含量高, 在色谱图上分离好, 便于定量的色谱峰为代表