

碱性酒石酸铜溶液对还原糖测定的影响

李建新, 李诗华, 卿太辉, 李超银*

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519000)

摘要: 目的 考察不同厂家试剂配制的碱性酒石酸铜溶液对还原糖测定的影响, 确保还原糖检测的准确性。**方法** 用不同厂家(各 3 个)的亚铁氰化钾、酒石酸钾钠、氢氧化钠、硫酸铜、亚甲基蓝, 配制成酒石酸铜甲液、酒石酸铜乙液, 考察其对检测结果的影响, 分析检测结果是否满足 t 检验的要求。再选取不满足 t 检验要求的试剂, 用多个厂家的该试剂进行对比, 考察其准确度是否满足要求。**结果** 酒石酸钾钠是唯一一个对检测影响较大的试剂, 6 个厂家的酒石酸钾钠只有一个厂家满足准确度要求。**结论** 由于不同厂家的酒石酸钾钠对还原糖的检测结果有较大的影响, 而且不是所有厂家的准确度都能够满足要求, 因此在使用前, 要对酒石酸钾钠进行验收, 确保所用试剂的检测结果满足准确度要求, 从而保证还原糖检测的准确度。

关键词: 碱性酒石酸铜溶液; 酒石酸钾钠; 还原糖

Effect of alkaline copper tartrate solution on the determination of reducing sugar

LI Jian-Xin, LI Shi-Hua, QING Tai-Hui, LI Chao-Yin*

(By-Health Co., Ltd, zhuhai 519000, China)

ABSTRACT: Objective To ensure the accuracy of the determination of reducing sugar by investigating the effect of alkaline copper tartrate solution on the determination of reducing sugar. **Methods** Using potassium ferricyanide, sodium potassium tartrate, sodium hydroxide, copper sulfate and methylene blue from different manufacturers (three each), to prepare cupric tartrate solution A and cupric tartrate solution B to investigate their influence on the test results and analyze whether the test results meet the requirements of t test. Then reagents that did not meet the requirements of t test were selected, and the reagents from multiple manufacturers were compared to check whether their accuracy meets the requirements. **Results** It was concluded that potassium sodium tartrate was the only reagent that has great influence on the detection. Only one of the six manufacturers of potassium and sodium tartrate met the accuracy requirement. **Conclusion** Potassium sodium tartrate from different factories has a great influence on the test results of reducing sugar. Moreover, not all manufacturers can meet the requirements of accuracy, so before use, potassium and sodium tartrate should be checked and accepted to ensure that the detection results of the reagent used meet the requirements of accuracy, so as to ensure the accuracy of reducing sugar detection.

KEY WORDS: copper basic tartrate solution; sodium potassium tartrate; reducing sugar

*通讯作者: 李超银, 助理工程师, 主要研究方向为膳食营养补充剂的质量检测。E-mail: 99296728@qq.com

*Corresponding author: LI Chao-Yin, Assistant Engineer, By-Health Co., Ltd, Zhuhai 519000, China. E-mail: 99296728@qq.com

1 引言

在食品生产中,糖类对改变食品的形态、组织结构物化性质以及色、香、味等感官指标起重要作用^[1]。然而现今社会中,人们对食物的要求越来越高,很多食物中糖分含量成了限量指标。因此,糖类的测定,在食品加工中具有十分重要的意义^[1]。

目前糖类的检测方法主要有:直接滴定法^[2-16]、高锰酸钾滴定法^[2,5,14]、铁氰化钾法^[2,5,14,15]、奥氏试剂滴定法^[2,5,14]、液相色谱法^[11,14,17]、分光光度法^[14]等。各个方法的特点是,直接滴定法:试剂用量少、操作简单快速、滴定终点明显;高锰酸钾滴定法:准确度高、重现性好,但操作复杂、费时;铁氰化钾法:专属性强、准确度高、操作步骤较简单;奥氏试剂滴定法:专属性强、准确度高,但操作步骤复杂,耗时长^[5];液相色谱法:操作简便、省时、准确度高;分光光度法:操作简便、快速,灵敏度高、杂质干扰较小^[14]。直接滴定法、高锰酸钾滴定法、铁氰化钾法、奥氏试剂滴定法是标准 GB 5009.7-2016《食品安全国家标准食品中还原糖的测定》^[2]规定的还原糖检测方法。

碱性酒石酸铜溶液分为碱性酒石酸铜甲液和碱性酒石酸铜乙液,其中碱性酒石酸铜甲液由硫酸铜和亚甲基蓝配制成,碱性酒石酸铜乙液由氢氧化钠、酒石酸钾钠、亚铁氰化钾配制成。硫酸铜的作用是氧化剂,与还原糖发生反应;亚甲基蓝为指示剂,达到终点时,稍过量的还原糖将蓝色的亚甲基蓝指示剂还原为无色,从而判定反应的终点^[1];氢氧化钠主要提供碱性条件,与硫酸铜反应生成氢氧化铜沉淀^[1];酒石酸钾钠主要与氢氧化铜反应生成酒石酸钾钠铜^[1];亚铁氰化钾可以与氧化亚铜反应生成可溶性络合物,阻止红色沉淀析出,以确保滴定终点清晰可见^[1]。本文研究不同厂家的试剂配制的碱性酒石酸铜溶液对检测结果的准确性的影响,并筛选准确度满足标准要求的试剂厂家,为选择合适的厂家提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

AL204 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); H6 水浴锅(常州普天仪器制造有限公司); DK-98-II 可调温电炉(天津市泰斯特仪器有限公司); 酸式滴定管(25 mL, 天津市天玻玻璃仪器有限公司)。

乙酸锌(AR 级, 500 g/瓶, 广州化学试剂厂); 三水合亚铁氰化钾、五水硫酸铜、氢氧化钠、亚甲基蓝(均为 AR 级, 500 g/瓶, 广州化学试剂厂、厂家 A、厂家 B、厂家 C); 酒石酸钾钠(均为 AR 级, 500 g/瓶, 厂家 A、厂家 B、厂家 C、厂家 D、厂家 E、厂家 F); 葡萄糖[GR 级, 99.95%, 500 g/瓶, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]。

实验用样品:自制样品(含葡萄糖、糊精、硬脂酸镁),其中葡萄糖的理论含量为 72.94%。

2.2 实验方法^[2]

2.2.1 溶液配制

(1) 乙酸锌溶液:称取二水合乙酸锌 21.9 g 加冰乙酸 3 mL,加水溶解并定容至 100 mL。

(2) 亚铁氰化钾溶液:称取三水合亚铁氰化钾 10.6 g,加水溶解并定容至 100 mL。

(3) 碱性酒石酸铜甲液:称取五水硫酸铜 15 g 和亚甲基蓝 0.05 g,溶于水中,加水定容至 1000 mL。

(4) 碱性酒石酸铜乙液:称取四水合酒石酸钾钠 50 g 和氢氧化钠 75 g,溶解于水中,再加入三水合亚铁氰化钾 4 g,完全溶解后,用水定容至 1000 mL,贮存于橡胶塞玻璃瓶中。

2.2.2 标准溶液配制

葡萄糖标准溶液(1.0 mg/mL):称取经过 98~100 °C 烘箱中干燥 2 h 后的葡萄糖 1 g, (精确至 0.001 g),加水溶解后加入盐酸 5 mL,并用水定容至 1000 mL。

2.2.3 试样处理

称取试样 4 g(精确至 0.001 g),置 150 mL 烧杯中,加水 100 mL,超声至无明显颗粒状,转移至 250 mL 容量瓶中,缓慢加入乙酸锌溶液 5 mL 和亚铁氰化钾溶液 5 mL,加水至刻度,混匀,静置 30 min,用滤纸过滤,弃去初滤液,收集续滤液备用。取 10 mL 滤液,置 100 mL 容量瓶中,加水定容至刻度。

2.2.4 碱性酒石酸铜溶液的标定

吸取碱性酒石酸铜甲液 5.0 mL 和碱性酒石酸铜乙液 5.0 mL 于 150 mL 锥形瓶中,加水 10 mL,加入适量玻璃珠,从滴定管中加葡萄糖标准溶液约 9 mL,控制在 2 min 内加热至沸,以每 2 s 一滴的速度滴加葡萄糖溶液,直至溶液颜色刚好褪去,记录消耗葡萄糖溶液的体积,计算每 10 mL 碱性酒石酸铜溶液(碱性酒石酸甲、乙液各 5 mL)相当于葡萄糖的质量(mg)。

2.2.5 试样的测定

(1) 预测滴定:吸取碱性酒石酸铜甲液 5.0 mL 和碱性酒石酸铜乙液 5.0 mL 于 150 mL 锥形瓶中,加水 10 mL,加入适量玻璃珠,置电炉上加热,控制在 2 min 内加热至沸,滴入样液至溶液蓝色完全褪去,读取所用样液的体积。

(2) 精确滴定:吸取碱性酒石酸铜甲液 5.0 mL 和碱性酒石酸铜乙液 5.0 mL 于 150 mL 锥形瓶中,加水 10 mL,加入适量玻璃珠,从滴定管中加入样液(比预测定的体积小 1 mL),控制在 2 min 内加热至沸,以每 2 s 一滴的速度滴入样液,直至溶液颜色刚好褪去,记录试样液消耗的体积。

2.2.6 计算公式

(1) 碱性酒石酸铜溶液的滴定度 A 按公式(1)计算

$$A = \frac{m_1 \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中: A —碱性酒石酸铜溶液相当于葡萄糖的质量, mg;

V_1 —每 10 mL 碱性酒石酸铜溶液消耗葡萄糖溶液的体积, mL;

V —葡萄糖标准溶液的配制体积, mL;

m_1 —葡萄糖的质量, mg。

(2) 试样中的还原糖含量按公式(2)计算

$$X = \frac{A \times 2500}{m \times V_2 \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X —试样中蔗糖含量, %;

A —碱性酒石酸铜溶液相当于葡萄糖的质量, mg;

m —样品的质量, g;

2500—样品试液的稀释体积, mL;

V_2 —碱性酒石酸铜溶液消耗试样液的体积, mL;

1000—换算系数。

3 结果与分析

3.1 考察各个试剂及试剂厂家的影响

用不同厂家(各 3 个)的亚铁氰化钾、酒石酸钾钠、氢氧化钠、硫酸铜、亚甲基蓝, 按照 2.2.1 配制酒石酸铜甲液、酒石酸铜乙液, 考察其对检测结果的影响。以厂家 A 的试剂作为对比对象, 按照表 1 进行实验。

将其他实验结果分别与 1 号实验的结果进行 t 检验^[18] 的比较, 若满足 t 检验判断结果, 则表明该试剂对检测结果影响较小。反之则影响较大。实验结果见表 2。

从表 2 中数据可以得出, 只有 4 号实验的 t 检验结果超出标准要求, 可以确定不同厂家的酒石酸钾钠对还原糖的检测有很大的影响; 而且厂家 A、B、C、的还原检测结果分别为 67.2%、69.3%、66.3%, 实验样品的还原糖

理论值为 72.94%, 厂家 A、B、C、的还原检测结果的准确度分别为 92.1%、95.0%、90.9%。并不是所有厂家的准确度都能满足要求(95%~105%)。

表 1 实验次数及方式
Table 1 Test times and methods

实验次数	亚铁氰化钾	酒石酸钾钠	氢氧化钠	硫酸铜	亚甲基蓝
1	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 A
2	厂家 B	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 A
3	厂家 C	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 A
4	厂家 A	厂家 B	厂家 A	厂家 A	厂家 A
5	厂家 A	厂家 C	厂家 A	厂家 A	厂家 A
6	厂家 A	厂家 A	厂家 B	厂家 A	厂家 A
7	厂家 A	厂家 A	厂家 C	厂家 A	厂家 A
8	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 B	厂家 A
9	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 C	厂家 A
10	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 B
11	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 A	厂家 C

3.2 不同厂家酒石酸钾钠的对比

多个厂家的酒石酸钾钠进行比对(见表 3), 从而找出准确度满足要求的厂家。从表 3 中实验数据得出, 不同厂家的结果的 RSD 为 3.6%, 不满足标准要求($\leq 1.3\%$), 6 个厂家的酒石酸钾钠只有一个厂家(厂家 E)满足准确度要求。因此在使用前应对酒石酸钾钠这个试剂进行技术验收, 确认满足要求后才能进行检测。

表 2 各厂家的结果及 t 检验
Table 2 Results of each manufacturer and t test

实验序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
实验结果/%	67.2	67.4	66.9	69.3	66.3	67.1	67.5	67.2	66.8	66.9	67.3
t 检验结果	0.00	1.74	1.04	12.13	3.90	0.35	1.04	0.00	1.39	1.74	0.44
判定标准	4.30										
相对标准偏差/%	1.2										

表 3 不同厂家酒石酸钾钠的检测结果的对比
Table 3 Comparison of seignette salt test results from different manufacturers

酒石酸钾钠的厂家	检测结果/%	还原糖理论含量/%	准确度/%	准确度要求	RSD/%
厂家 A	67.56	72.94	92.6	95%~105%	3.6
厂家 B	69.08		94.7		
厂家 C	66.33		90.9		
厂家 D	68.52		93.9		
厂家 E	71.72		98.3		
厂家 F	66.21		90.8		

4 结论与讨论

(1) 硫酸铜、亚甲基蓝、氢氧化钠、酒石酸钾钠、亚铁氰化钾这 5 个试剂中, 只有酒石酸钾钠会对还原糖的检测结果产生影响, 6 个厂家的对比结果的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 3.6%, 不能满足标准要求 ($\leq 1.3\%$)。

(2) 并不是所有厂家试剂配制的碱性酒石酸铜溶液的检测结果的准确度都能够满足要求, 因此在使用前, 要对酒石酸钾钠进行验收, 确保所用试剂测得的结果满足准确度要求, 从而保证还原糖检测的准确度。

参考文献

- [1] 马振华. 浅析影响食品饮料中糖分检测的因素[J]. 价值工程, 2015: 325-326.
Ma ZH. On the factors influencing the sugar detection in food and drink [J]. Value Eng, 2015: 325-326.
- [2] GB 5009.7-2016 食品安全国家标准 食品中还原糖的测定[S].
GB 5009.7-2016 National food safety standard-Determination of reducing sugar in foods [S].
- [3] 赵巍. 影响食品中还原糖测定的因素[J]. 辽宁化工, 2001, 30(10): 463-464.
Zhao W. Factors affecting the determination of reducing sugar in food [J]. Liaoning Chem Ind, 2001, 30(10): 463-464.
- [4] GB 5009.8-2016 食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定[S].
GB 5009.8-2016 National food safety standard-Determination of fructose, glucose, sucrose, maltose and lactose in foods [S].
- [5] 张弛, 刘坤, 刘荣光, 等. 食品中还原糖测定方法的比较综述[J]. 吉林农业, 2018, (10): 93.
Zhang C, Liu K, Liu RG, *et al.* Comparison of determination methods of reducing sugar in foods [J]. Jilin Agric, 2018, (10): 93.
- [6] 梁雪辉. 对食品中总糖检测方法的研究[J]. 科技资讯, 2016, 22: 168, 170.
Liang XH. Study on the method of total sugar detection in food [J]. Sci Technol Inf, 2016, 22: 168, 170.
- [7] 史建国, 杨俊慧, 马耀宏, 等. 斐林氏法测定还原糖的误差分析[J]. 发酵科技通讯, 2002, 31(4): 1-2.
Shi JG, Yang JH, Ma YH, *et al.* Error analysis of determination of reducing sugar by fehling method [J]. Ferment Technol Commun, 2002, 31(4): 1-2.
- [8] 叶海辉, 何秀芬, 王秀兰. 费林试剂滴定法测定还原糖方法的改进[J]. 热带农业科学, 2001, 3: 9-11.
Ye HH, He XF, Wang XL. Improvement of method for determination of reducing sugar by fering reagent titration [J]. Chin J Trop Agric, 2001, 3: 9-11.
- [9] 黄闻燕, 钟小伶. 莱茵-埃农氏法测定婴幼儿奶粉中乳糖含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(12): 1529, 1533.
Huang MY, Zhong XL. Determination of lactose in infant milk powder by Lane-Eynon's method [J]. Chin J Health Lab Technol, 2005, 15(12): 1529, 1533.
- [10] 蒋珍菊, 林芳栋. 莱茵-埃农氏法测定原料乳中乳糖含量的研究[J]. 食品工业科技, 2012, (14): 80-82.
Jiang ZJ, Lin FD. Research of content determination of lactose in the raw milk by Lane-Eynon's method [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, (14): 80-82.
- [11] 郭秀春, 郭小白, 张苗苗, 等. 莱茵-埃农氏法和高效液相色谱-示差折光法检测奶粉中乳糖和蔗糖的比较研究[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 139-143.
Guo XC, Guo XB, Zhang MM, *et al.* Comparative detection of lactose and sucrose in milk powder by Lane-Eynon's method and high performance liquid chromatography with refractive index detector [J]. Food Sci, 2016, 37(12): 139-143.
- [12] 钟宁, 侯彩云. 三种乳糖检测方法的比较[J]. 食品科技, 2011, 36(7): 263-265.
Zhong N, Hou CY. Comparison in three determination methods of lactose [J]. Food Sci Technol, 2011, 36(7): 263-265.
- [13] 覃海纯. 食品饮料中糖分检测的重要性及影响检测的因素分析[J]. 现代食品, 2018, (8): 97-98.
Qin HC. Analysis of factors affecting sugar detection in food and beverages [J]. Mod Food, 2018, (8): 97-98.
- [14] 杨柳, 王建立, 王淑英, 等. 糖类物质测定方法评价[J]. 北京农学院学报, 2009, 24(4): 68-70.
Yang L, Wang JL, Wang SY, *et al.* A review on determination methods of sugar content [J]. J Beijing Univ Agric, 2009, 24(4): 68-70.
- [15] 薄海波. 蔗糖和还原糖测定方法的探讨[J]. 检验检疫学刊, 1999, 9(1): 52-54.
Bo HB. Study on the determination methods of sucrose and reducing sugar [J]. J Insp Quar, 1999, 9(1): 52-54.
- [16] 李雪梅, 杨俊慧, 张利群, 等. 还原糖测定方法的比较[J]. 山东科学, 2008, 21(2): 18-20.
Li XM, Yang JH, Zhang LQ, *et al.* Comparisons of determination approaches of reducing sugar [J]. Shandong Sci, 2008, 21(2): 18-20.
- [17] 费腾, 付雪侠, 王勇, 等. 高效液相色谱-蒸发光散射器法定量分析葡萄汁中的果糖、葡萄糖、蔗糖[J]. 农业科学, 2019, 39(12): 5-7.
Fei T, Fu XX, Wang Y, *et al.* High performance liquid chromatography-quantitative analysis of fructose, glucose and sucrose in grape juice by evaporative light scatterer method [J]. Agric Sci, 2019, 39(12): 5-7.
- [18] 夏玉宇. 化验员实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
Xia YY. Laboratory technician's Manual [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



李建新, 主要研究方向为保健食品的质量检测。

E-mail: 815455530@qq.com



李超银, 助理工程师, 主要研究方向为膳食营养补充剂的质量检测。

E-mail: 99296728@qq.com