

文章编号: 1001-7453(1999)03-0070-04

淀粉磷酸酯取代度的分析方法

姜元荣¹,倪巧儿²,吴嘉根¹

(1.无锡轻工大学食品学院,江苏无锡 214036; 2.杭州面粉厂,浙江杭州 310016)

摘要:分光光度计法和磷钼酸喹啉容量法是测定淀粉磷酸酯取代度的常用方法.实验表明,磷钼酸喹啉容量法在数据精密度和重现性方面差于分光光度计法,且试剂配制繁琐.而分光光度计法可同时测多种未知样品,且操作方便,结果准确.

关键词:分光光度计法;磷钼酸喹啉容量法;淀粉磷酸酯;取代度

中图分类号: TS237 **文献标识码:** A

淀粉易与磷酸盐反应生成淀粉磷酸酯,很低程度的取代就能改变原淀粉的性质.与原淀粉相比,淀粉磷酸酯的糊粘度、透明度和稳定性都很高,可应用于造纸、纺织和食品等行业^[1].在淀粉磷酸酯品质标准中,取代度是主要的分析数据之一,对于生产很重要.目前,测定淀粉磷酸酯取代度的方法有重量法、原子吸收法、石墨炉法、容量法和分光光度计法等^[2],各厂家提供的数据也因测定方法的不同而差异较大.本研究的目的是要确定一种在生产测试、质量监控中切实可行且准确可靠的通用方法.

淀粉磷酸酯取代度主要从结合磷来计算.通过实验,采用总磷减去游离磷求得结合磷,方法简捷可靠.作者对淀粉磷酸酯的总磷、游离磷的测定作了精密度、重现性和回收率的测试.

1 材料与方 法

1.1 仪器

72型分光光度计 上海第三分析仪器厂制.

1.2 方法

1.2.1 分光光度计法

1) 标准曲线的绘制:称取无水磷酸二氢钾 439.4 mg,溶于水并准确稀释至 1 L,取该液 10 mL,加水准确稀释至 100 mL,作为标准磷溶液.吸取 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0 mL 该液,分别放入 50 mL 容量瓶中,依次加入 10 mL 26% 的 H_2SO_4 溶液和 5 mL 2% 钼酸铵溶液,再加 2 mL 5% 的抗坏血酸溶液,混匀后沸水浴加热 10 min,迅速冷却后定容,在 680 nm

收稿日期: 1998-09-21; 修订日期: 1999-03-21

作者简介:姜元荣(1970年6月生),女,山东青岛人,工学硕士,讲师.

处测定吸光度,绘制标准曲线。

2) 总磷的测定:准确称取 1.0 g 试样放入 50 mL 的凯氏瓶中,加 15 mL $H_2SO_4-HNO_3$ 混合液,消化到液体清亮.加水约 10 mL,冷却后稀释,100 mL 容量瓶中定容.取 1 mL 放入 50 mL 容量瓶中,加水约 10 mL,混匀后与标准曲线显色反映相同,根据标准曲线得到磷的质量。

3) 游离磷的测定:准确称取 1.5~ 2.0 g 试样,置于 50 mL 烧杯中,用 1 mol/L 的稀盐酸溶解试样并用蒸馏水将试样全部洗进 250 mL 容量瓶中,充分摇匀定容,过滤待用.移取 5~ 10 mL 滤液(视含磷量定)至 50 mL 容量瓶中,发生显色反应,测定吸光值。

1.2.2 磷钼酸喹啉容量法

1) 游离磷的测定:准确称取 2 g 试样,置于 50 mL 的烧杯中,用 1 mol/L 的稀盐酸溶解试样并将试样全部洗进 250 mL 容量瓶中,摇匀过滤待用。

移取 50~ 100 mL 滤液(视含磷量定)于锥形瓶中,加 5 mL 浓 HNO_3 ,并稀释至 120 mL,煮沸约 5 min,以 30 mL 喹钼柠酮沉淀,继续煮沸并低温保持片刻,待沉淀与溶液分清时,取下冷却,用脱脂棉过滤,以倾泻洗涤沉淀数次,将沉淀转移至漏斗上,用水洗涤到滤液无酸性(取 20 mL 滤液,加 2 滴混合指示剂和 1 滴 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液,所呈颜色与处理同体积蒸馏水的颜色相同)为止,将沉淀与脱脂棉一起洗进原锥形瓶,加入 5 mL 0.2 mol/L 的 NaOH 标准液至沉淀完全溶解,加水稀释至 150 mL,加 0.5 mL 混合指示剂,以 0.1 mol/L 标准盐酸滴定过量的碱。

2) 总磷的测定:准确称取 1.0~ 1.5 g 试样,放入 50 mL 的凯氏瓶中,加入 15 mL $H_2SO_4-HNO_3$ 混合液,消化至液体清亮.冷却后转移至 250 mL 容量瓶中,定容.吸取 50~ 100 mL 溶液于锥形瓶中,加水至 120 mL,煮沸,沉淀,以下与游离磷测定方法相同。

3) 磷的质量分数计算

$$w_p = \frac{[c_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)} - c_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}] \times 0.001191}{m \cdot h}$$

式中 m ——试样质量(g); h ——分样试液与试液体积之比。

1.2.3 取代度的计算

$$\text{取代度 (DS)} = \frac{\text{结合磷质量分数} \times (162/30.974)}{\text{游离磷质量分数} \times 3.8734 + \text{结合磷质量分数} \times 3.2922} \div \left\{ (1 - \text{含水率}) \times 100 - \right.$$

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

以磷酸二氢钾作标准,其磷含量与吸光度 D 在 0~ 100 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内符合比尔定律,此标准曲线(图 1)的回归方程为:

$$Y = 0.0069x + 0.0086$$

相关系数 ($R = 0.99970$) > ($R_a = 0.8114$),回归效果显著。

2.2 精密度实验

2.2.1 总磷的精密度 对同一样品进行 10 次测定,结果见表 1。

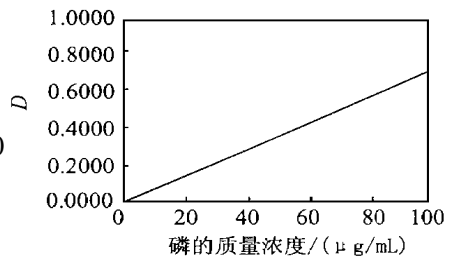


图 1 磷含量与吸光度标准曲线

表 1 总磷测定结果精密度分析

测定次数	分光光度计法			磷钼酸喹啉容量法		
	总磷 %	d	d ²	总磷 %	d	d ²
1	1.483	0.023	0.0005	1.32	0.05	0.0025
2	1.460	0.000	0.0000	1.34	0.03	0.0009
3	1.445	0.015	0.0002	1.36	0.01	0.0001
4	1.424	0.036	0.0013	1.41	0.04	0.0016
5	1.481	0.021	0.0004	1.43	0.07	0.0049
6	1.460	0.000	0.0000	1.32	0.05	0.0025
7	1.481	0.021	0.0004	1.36	0.01	0.0001
8	1.426	0.034	0.0012	1.33	0.04	0.0016
9	1.478	0.018	0.0003	1.41	0.04	0.0016
10	1.465	0.005	0.0000	1.37	0.00	0.0000
平均 $\bar{X} = 1.460$		\sum 0.150	\sum 0.0043	平均 $\bar{X} = 1.37$		\sum 0.0158
平均偏差	$\bar{d} = 0.015\%$			$\bar{d} = 0.034\%$		
相对平均偏差	$d/\bar{x} = 1.03\%$			$d/\bar{x} = 2.48\%$		
标准偏差	$s = \sqrt{d^2/n} = 0.02\%$			$s = 0.040\%$		

2.2.2 游离磷的精密度试验 对同一样品进行10次测定,结果见表2

表 2 游离磷测定结果精密度分析

测定次数	分光光度计法			磷钼酸喹啉容量法		
	总磷 %	d	d ²	总磷 %	d	d ²
1	0.753	0.005	0.0000	0.71	0.05	0.0025
2	0.749	0.009	0.0008	0.62	0.04	0.0014
3	0.764	0.006	0.0000	0.60	0.06	0.0036
4	0.781	0.023	0.0005	0.63	0.03	0.0009
5	0.746	0.012	0.0001	0.66	0.00	0.0000
6	0.760	0.002	0.0000	0.63	0.03	0.0009
7	0.753	0.005	0.0000	0.68	0.02	0.0004
8	0.744	0.014	0.0002	0.74	0.08	0.0064
9	0.772	0.014	0.0002	0.70	0.04	0.0016
10	0.760	0.002	0.0000	0.61	0.05	0.0025
平均 $\bar{X} = 0.758$		\sum 0.092	\sum 0.0018	平均 $\bar{X} = 0.66$		\sum 0.0202
平均偏差	$\bar{d} = 0.00\%$			$\bar{d} = 0.040\%$		
相对平均偏差	$d/\bar{x} = 1.18\%$			$d/\bar{x} = 6.06\%$		
标准偏差	$s = \sqrt{d^2/n} = 0.013\%$			$s = 0.045\%$		

由总磷和游离磷测定结果的精密度分析可以看出,分光光度计法的数据精密度明显高于磷钼酸喹啉容量法,而磷钼酸喹啉容量法的测定值均偏低,这可能是由于沉淀洗涤过程不完全所致。

2.3 重现性实验

考虑到总磷消化等的操作比游离磷的多,需较多观察,故对其着重进行重现性考察,对两种不同取代度的淀粉磷酸酯,在两个不同实验室条件下各测5次,数据见表3。

由重现性实验结果可以看出,分光光度计法的相对偏差远远小于磷钼酸喹啉容量法。

2.4 回收率实验

因为缺乏淀粉磷酸酯标样,所以作者采用外标法在处理游离磷时外加磷酸盐进行回收率测定分析,结果见表4。

表 3 总磷测定结果的重现性分析

方法	样品	总磷含量 %						平均值 / %	相对平均数差 %	标准偏差 %
		1	2	3	4	5	平均值			
分光光度计法	#	1.460	1.481	1.426	1.478	1.465	1.462	1.466	0.53	0.009
		1.456	1.484	1.468	1.181	1.462	1.470			
	#	0.546	0.544	0.524	0.537	0.536	0.537	0.535	1.18	0.008
		0.526	0.534	0.536	0.543	0.525	0.533			
磷钼酸喹啉容量法	#	1.32	1.34	1.36	1.41	1.43	1.37	1.33	5.34	0.095
		1.34	1.32	1.41	1.19	1.46	1.29			
	#	0.49	0.51	0.47	0.50	0.52	0.50	0.51	2.55	0.018
		0.51	0.53	0.50	0.51	0.50	0.51			

表 4 回收率测定结果分析

实验次数	分光光度计法测定值			磷钼酸喹啉容量法测定值		
	试样游离磷 /mg	(试样+ 外加磷) /mg	回收率 %	试样游离磷 /mg	(试样+ 外加磷) /mg	回收率 %
1	0.0753	1.0188	94.35	0.071	0.937	86.6
2	0.0749	1.0329	95.80	0.062	0.944	88.2
3	0.0764	1.0607	98.53	0.060	0.944	88.4
4	0.9781	1.0290	95.09	0.063	0.923	86.0
5	0.0746	1.0371	96.25	0.066	0.937	87.1

注: 称取磷酸二氢钾 439.4 mg, (含磷 100 mg), 溶解定容至 100 mL, 取 1 mL (含磷 1 mg) 为外加磷。

由回收率测定结果可以看出, 分光光度计法测定磷含量的回收率在 94.3% 以上, 而磷钼酸喹啉容量法回收率低于 89.0%, 差于分光光度计法。

参考文献:

- [1] 张力田. 变性淀粉 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1992
- [2] Mitchell W A. Analyzing the metaphosphate stabilization reaction of starch by acid titration [J]. Food Technol, 1972(26): 34

Analysis of the Degree of Substitute of Starch Ester-Phosphates

JIANG Yuan-rong¹, NI Qiao-er², WU Jiao-gen¹

(1. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Jiangsu Wuxi 214036 2. Hangzhou Flour Mill, Zhejiang Hangzhou 310016)

Abstract In this paper the degree of substitute of starch ester-phosphates was determined by phosphomoly adic acid-quinoline volumetry and spectrophotometric method. it was found that the former is less than the later in precision and reapearance. By spectrophotometric method, several samples can be examined quickly at the same time.

Key words spectrophotometric method; phosphomoly adic acid-quinoline volumetry; starch ester-phosphates; degree of substitute