

ICS 67.040  
C 53



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.151—2003  
代替 GB/T 17337—1998

---

## 食品中锗的测定

Determination of germanium in foods

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

本标准代替 GB/T 17337—1998《食品中锗的测定》。

本标准按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准第一法负责起草单位：卫生部食品卫生监督检验所；参加起草单位：北京市卫生防疫站、北京进口食品卫生监督检验所。

本标准第二法负责起草单位：广东省食品卫生监督检验所，参加起草单位：湛江市卫生防疫站、佛山市卫生防疫站。

本标准第三法负责起草单位：北京市卫生防疫站。

本标准第一法主要起草人：杨惠芬、陈青川、毛红、阎军、车志军。

本标准第二法主要起草人：梁春穗、黄妙英、黄明骆、肖兵、陈庆韶。

本标准第三法主要起草人：刘师诚、吴国华、杨永红、涂晓明。

原标准于 1998 年首次发布，本次为第一次修订。

## 引 言

微量元素铬具有抗癌、抗衰老及改善人体免疫等生理功能,尤其是有机铬制品在医院、保健领域正在不断开发应用,但无机铬毒性较高。为了加强对铬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。

# 食品中锗的测定

## 第一法 原子荧光光谱法

### 1 范围

本方法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。

本方法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。

本方法检出限为 3.5 ng/mL;标准曲线线性范围为 0 ng/mL~100 ng/mL。测定试样中总锗时,方法回收率为 84.0%~93.2%。测定保健饮品中锗-132和无机锗时,方法回收率为 94.6%~103.4%。

### 2 原理

2.1 试样中总锗的测定原理:试样经酸加热消化后,在酸性介质中,试样中四价锗离子与硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )或硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )反应,生成挥发性锗化氢( $\text{GeH}_4$ ),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 $\beta$ -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,保健饮品中无机锗可以与硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )或硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )发生反应,生成挥发性锗化氢( $\text{GeH}_4$ ),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。因此可以在不同的实验条件下,分别测得出试样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

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 的氢氧化钾溶于中,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(GSBG62073,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  $\mu\text{g}$  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,此液每毫升相当于 50  $\mu\text{g}$  锗。

3.10 锗标准使用液(500 ng/mL):用移液管吸取锗标准溶液(50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )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 双道原子荧光光度计。

4.2 电热板。

5 分析步骤

5.1 试样制备

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 试样中总锆的测定

5.2.1 试样消化

称取干样1.00g~2.00g或鲜样5.00g于150mL锥形瓶中,加3粒玻璃珠,加10mL~15mL硝酸、2.5mL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1mL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25mL容量瓶中,加入5mL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500ng/mL锆标准使用液1.00,2.00,4.00,6.00,8.00mL于50mL容量瓶中,加入10mL磷酸,用水稀释至刻度,混匀。各自相当于锆浓度10.00,20.00,40.00,60.00,80.00ng/mL。

5.2.3 测定

5.2.3.1 仪器参考条件:负高压:410V;灯电流:80mA;原子化器:温度875℃,高度8.5mm;氩气流速:载气450mL/min,屏蔽气1000mL/min,测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积;延迟时间:1.0s;读数时间:10.0s;硼氢化钾溶液加液时间:8.0s;标液或样液加液体积:2mL。

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10min~20min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。转入试样测量,分别测定试样空白和试样消化液,每测不同的试样前都应清洗进样器。试样测定结果按式(1)计算。

仪器自动计算结果方式测量,设定好仪器最佳条件,在试样参数画面输入以下参数:试样量(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。在转入试样测定之前,再进入空白值测量状态,用试样空白消化液进样,让仪器取其均值作为扣底的空白值。随后即可依次测定试样。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1.0mL~5.0mL(如体积不足5mL应加水补足至5mL)于150mL锥形瓶中,加3粒玻璃珠,加5mL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25mL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。此时测得的值为试样中的无机锆含量,试样中总锆的测定方法同5.2,试样中锆-132的含量(以锆计)为总锆的含量减去无机锆的含量。

5.4 结果计算

按式(1)计算:

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X——试样中锆的含量,单位为毫克每千克(毫克每升[mg/kg(mg/L)]);

A<sub>1</sub>——试样消化液测定浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

$A_2$ ——试剂空白液测定浓度,单位为纳克每毫升( $\text{ng/mL}$ );

$V$ ——试样消化液总体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$ ——试样质量(体积),单位为克(毫升)[ $\text{g}/(\text{mL})$ ]。

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。

### 5.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 5%。

## 第二法 原子吸收分光光度法

### 6 范围

本方法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。

本方法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。

本方法检出限为 40  $\text{pg}$ ;线性范围为 0  $\text{ng/mL}$ ~200 $\text{ng/mL}$ 。

### 7 原理

试样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  $\text{nm}$  共振线,其吸收量与锆量成正比,再与标准系列比较定量。

### 8 试剂

8.1 硝酸及 2  $\text{mol/L}$  硝酸。

8.2 盐酸。

8.3 2  $\text{mol/L}$  氢氧化钾溶液:称取 11.2  $\text{g}$  氢氧化钾,加水溶解,并稀释至 100  $\text{mL}$ 。

8.4 三氯甲烷。

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

8.6 过氧化氢。

8.7 钯盐溶液:称取 1.00  $\text{g}$  氯化钯( $\text{PdCl}_2$ )于 100  $\text{mL}$  烧杯中,加入 20  $\text{mL}$  硝酸,5  $\text{mL}$  盐酸,加热溶解后加入 45  $\text{mL}$  硝酸,冷后加水至 600  $\text{mL}$ 。

8.8 锆标准溶液:称取 0.1441  $\text{g}$  二氧化锆溶于 50  $\text{mL}$  2  $\text{mol/L}$  氢氧化钾溶液中,用水定容至 1 000  $\text{mL}$ ,此溶液每毫升相当于 0.1  $\text{mg}$  锆。

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

### 9 仪器

9.1 石墨炉原子吸收分光光度计及锆空心阴极灯。

9.2 微波消解仪及聚四氟乙烯消解罐。

9.3 电热板。

9.4 500  $\text{mL}$  蒸馏装置。

### 10 分析步骤

#### 10.1 测定总锆试样处理

10.1.1 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。

10.1.1.1 微波消解:称取均匀试样 0.5  $\text{g}$ ~1.0  $\text{g}$ ,置于微波消解罐内,加 2  $\text{mL}$ ~3  $\text{mL}$  硝酸,1  $\text{mL}$  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。

10.1.1.2 电热板消解: 称取均匀试样 0.5 g~1.0 g 于 150 mL 锥形瓶, 加 15 mL~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 mL~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。

10.1.2 饮料、固体饮料及矿泉水: 称取均匀试样 0.5 g~1 g 于 25 mL 比色管中, 在再加 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。

10.2 测定保健饮品中无机锆饮品处理

吸取 2 mL 均匀试样 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 后取出接收管。

将吸收液移入 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。

10.3 测定

精密吸取 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 锆标准使用液, 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 锆)。

将处理后的试样液, 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)。以锆含量对应的吸光度, 绘制标准曲线比较。

10.4 结果计算

按式(2)计算:

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

式中:

X——试样中锆的含量, 单位为毫克每千克(毫克每升)[mg/kg(mg/L)];

A<sub>1</sub>——试样液测定浓度, 单位为纳克每毫升(ng/mL);

A<sub>2</sub>——空白液测定浓度, 单位为纳克每毫升(ng/mL);

V——试样质量总体积, 单位为毫升(mL);

m——试样质量, (体积), 单位为克(毫升)[g(mL)].

按 10.1 处理的试样液测定结果为总锆含量。按 10.2 蒸馏分离的试样液测定结果为无机锆。从测定的总锆含量减去无机锆含量为样品中有机锆含量。

第三法 苯基荧光酮分光光度法

11 范围

本方法规定了食品中无机锆和有机锆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。

本方法适用于各类食品中无机锆和有机锆的测定。

本方法的检出限为(以 Ge 计)  $0.25 \mu\text{g}$ ; 标准曲线线性范围为  $0 \mu\text{g} \sim 5 \mu\text{g}$ ; 方法回收率为  $88.0\% \sim 105\%$ 。

## 12 原理

试样经处理后,利用带[COOH]基的 717<sup>#</sup> 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  $120 \text{ g/L}$  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  $512 \text{ nm}$  处进行比色定量。

## 13 试剂

13.1 无机锗标准液:称取氧化锗( $\text{GeO}_2$ , 含量  $99.999\%$ )  $0.144 \text{ g}$  用  $4 \text{ g/L}$  氢氧化钠溶液  $10 \text{ mL}$  加温溶解,再加入盐酸(1+119)  $10 \text{ mL}$  进行中和,并在容量瓶中加水稀释至  $100 \text{ mL}$ ,此溶液每毫升含  $1 \text{ mg}$  锗(Ge)。临用时加水稀释至每毫升含  $1 \mu\text{g}$  锗(Ge)。

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

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

13.4 盐酸溶液(1+4)。

13.5 氢氧化钠溶液( $120 \text{ g/L}$ )。

13.6 醋酸溶液(1+5)。

13.7 四氯化碳。

13.8 阴离子交换树脂柱制备:取约  $20 \text{ g}$  717 强碱性阴离子树脂,经处理转型为( $\text{CH}_3\text{COO}$ )型,装柱备用。

13.9 阳离子树脂柱制备:取约  $20 \text{ g}$  Amberlite CG-120I 树脂,经处理后装柱备用。

## 14 仪器

分光光度计。

## 15 分析步骤

### 15.1 试样处理

15.1.1 矿泉水类试样:取试样一定量[约  $0.5 \text{ mg} \sim 10 \text{ mg}$  锗(Ge)],直接通过阴离子树脂交换柱,流速控制在  $15 \text{ 滴/min}$ ,左右,弃最初流出液约  $10 \text{ mL}$  后,将滤液收集于  $100 \text{ mL}$  容量瓶,并用水淋洗柱至滤液为  $100 \text{ mL}$ (此水洗液供测定无机锗用),排出多余的水溶液后加入  $120 \text{ g/L}$  氢氧化钠溶液  $30 \text{ mL}$ ,流速仍为  $15 \text{ 滴/min}$  左右,并继续用水淋洗至滤液为  $50 \text{ mL}$  为止。取上述氢氧化钠滤液  $10.0 \text{ mL}$  于凯氏瓶中加硫酸( $\rho_{20} = 1.84$ )  $5 \text{ mL}$ ,硝酸( $\rho_{20} = 1.40 \text{ g/mL}$ )  $5 \text{ mL}$  进行消化,最后稀释至  $100 \text{ mL}$ ,取  $1 \text{ mL} \sim 5 \text{ mL}$  进行显色测定。

15.1.2 含色素、糖,蛋白质的液体试样:取试样一定量[约含  $0.5 \mu\text{g} \sim 10 \mu\text{g}$  锗(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  $50 \text{ mL}$  为止,然后将滤液按前述方法 15.1.1 进行。

15.1.3 固体试样:粉碎过筛(80 目),称取  $1 \text{ g} \sim 5 \text{ g}$  试样[约含  $0.5 \text{ mg} \sim 10 \text{ mg}$  锗(Ge)],加入盐酸(1+119)  $20 \text{ mL}$  于  $60^\circ\text{C}$  保温  $2 \text{ h}$ ,加入  $4 \text{ g/L}$  氢氧化钠溶液  $20 \text{ mL}$ ,混匀后离心( $3000 \text{ r/min}$ )  $15 \text{ min}$ ,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(15.1.2)法进行。

15.2 显色测定

15.2.1 无机锗的测定

吸取以上制备的水洗液 1 mL~5 mL[视锗(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( $\rho_{20}=1.18\text{ g/mL}$ ),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。

15.2.2 有机锗的测定

吸取消化液 1 mL~5 mL[视锗(Ge)含量而定]“于 50 mL 分液漏斗中加水补足至...”以下同 15.2.1 无机锗的测定相同。

15.3 标准曲线的制作

吸取无机锗标准溶液( $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ )0.0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mL,按上述 15.2.1 操作显色,制备标准曲线。

15.4 计算结果

15.4.1 无机锗计算见式(3):

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

式中:

X——试样中锗的含量,单位为毫克每千克(毫克每升)[mg/kg(mg/L)];

A<sub>1</sub>——测定溶液中锗的浓度,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

A<sub>2</sub>——空白溶液中锗的浓度,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

V<sub>1</sub>——测定时所取溶液量,单位为毫升(mL);

V<sub>2</sub>——总稀释体积,单位为毫升(mL);

m——测定时所取试样量,单位为克(毫升)[g(mL)]。

15.4.2 有机锗计算见式(4):

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

式中:

X——试样中有机锗的含量,单位为毫克每千克(毫克每升)[mg/kg(mg/L)];

A<sub>1</sub>——测定溶液中锗的浓度,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

A<sub>2</sub>——空白溶液中锗的浓度,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

V<sub>1</sub>——测定时所取溶液量,单位为毫升(mL);

V<sub>2</sub>——总稀释体积,单位为毫升(mL);

m——测定时所取试样量,单位为克(毫升)[g(mL)]。

15.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。