

食盐中亚硝酸盐测定方法的研究

刘友序 天津出入境检验检疫局(天津,300456)

于秀玲 中盐制盐工程技术研究院(天津,300450)

摘要 该文提出了食用盐中亚硝酸盐的测定方法。食盐中的亚硝酸盐在弱酸性条件下,与对a-氨基苯磺酸重氮化后,和N-1-盐酸萘己二胺偶合形成紫红色染料,在538 nm的波长下,光度法测定。线性范围0 mg/L~0.3 mg/L,线性相关系数 $r=0.999$,检出限为0.14 mg/kg的亚硝酸钠含量。

关键词 食盐 亚硝酸盐 分光光度法 重氮偶合反应

中图分类号 R155.5 文献标识码 B

1 简介

亚硝酸盐(NO_2^-)作为食品防腐剂和发色剂,能改善食品的色泽和口感,但亚硝酸盐也使血红蛋白变性,使其失去携氧功能。亚硝酸盐还是一种致癌物,长期摄入可导致消化道癌症。亚硝酸盐对人的中毒量为0.3 g~0.5 g,致死量为3.0 g。国家规定,食用盐中亚硝酸盐含量 ≤ 2 mg/kg。另外亚硝酸盐与食用盐的外观极其相似,因误食中毒事件时有发生。国家对亚硝酸盐的监测十分重视,在环保监测、进出口食品检测、海水养殖、食品加工等领域中,亚硝酸盐是例行检测项目。

目前亚硝酸盐测量较好的方法有导数紫外光度法,离子色谱紫外光度法,气体分子吸收光度法等^[1],这些方法都能准确测量微量的 NO_2^- ,但都需要大型仪器,分析成本高。而经典的液体分子吸收的光度法(比色法)简便可行,易推广应用,适用于食盐行业。

至今为止,食用盐中 NO_2^- 的测定尚未建立行业标准分析方法,而采用食品中亚硝酸盐的测定方法重氮偶合光度法(GB/T 5009,33-2003)^[2],但食盐中的添加剂碘酸钾,对该法的测定有一定的干扰。该文依据此方法,对食盐基体干扰、取样量、样品处理、测光条件等进行实验,省去了此方法中的分离蛋白质,烦琐的前处理步骤^[3],采用量程扩大的方法提高测定准确度,回收率和精密度可满足分析要求^[4]。

2 方法原理

食盐溶液在弱酸性条件下,亚硝酸盐与对a-氨基苯磺酸重氮化后,与N-1-盐酸萘己二胺偶合形成

紫红色染料,光度法测定。

3 材料和方法

3.1 试剂

试剂均采用分析纯,分析用水符合GB/T 6682二级水的要求。

a-对氨基苯磺酸溶液(4 g/L)称取0.40 g a-对氨基苯磺酸,溶于100 mL 20%的盐酸中。

N-1-盐酸萘己二胺溶液(2 g/L)称取0.20 g N-1-盐酸萘己二胺,溶于100 mL水中,避光低温保存,1个月内有效。

亚硝酸钠标准溶液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)称取0.1000 g(精确至0.0001 g)已于110 $^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重的亚硝酸钠,加水溶解,转移至500 mL容量瓶中,定溶混匀。此溶液保存2个月。

亚硝酸钠标准工作溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)吸取5.00 mL亚硝酸钠标准溶液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于100 μmL 容量瓶中,加水定容混匀,用时新配。

3.2 仪器

分光光度计:722型(普及型),1 cm比色池。

贝克曼Du-7型(精密型),5 cm比色池(对照用)。

3.3 分析步骤

称取盐样10.00 $\text{g} \pm 0.01$ g于50 mL比色管中,加0.5 mL浓盐酸,加水溶解,定容混匀,必要时过滤,取25 mL该溶液于另一50 mL比色管中。另取50 mL比色管4支,分别加入亚硝酸钠标准工作溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)0 mL,0.100 mL,0.300 mL,0.500 mL,加水约25 mL。然后在各比色管中分别加入a-对氨基苯磺

酸溶液(4 g/L)2 mL,混匀后放置 3 min~5 min,再加入 1 mL N-1-盐酸萘己二胺溶液(2 g/L),加水定容,混匀,放置 10 min 后,在 538 nm 波长下测光,用试剂空白溶液调零。标准系列溶液为 0 μg NaNO₂/50 mL,1.0 μg NaNO₂/50 mL,3.0 μg NaNO₂/50 mL,5.0 μg NaNO₂/50 mL。

3.4 结果计算

计算公式: $X=C/5.00$

式中 X——亚硝酸钠(NaNO₂)含量,mg/kg;

C——测得的 NaNO₂ μg;

5.00——样品量 g。

3.5 精密度

在重复性条件下,获得的两次独立测定结果的绝对误差,不超过算术平均值的 10%。

4 结果与讨论

4.1 线性范围、检出限的测量结果(见表 1)

表 1 NaNO₂ 标准曲线

NaNO ₂ (μg/50mL)	0	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0
NaNO ₂ (mg/L)	0	0.02	0.06	0.1	0.2	0.3
NaNO ₂ (mg/kg)	0	0.2	0.6	1.0	2.0	3.0
吸光度	0	0.0147	0.0423	0.0756	0.1441	0.2177
回归方程	R=0.9998		C=13.80A			
检出限(mg/kg)	13.80 x 0.01 =0.14					

注 检出限是吸光度 A 为 0.010 时对应的浓度/含量

以上结果使用 Du-7 型分光光度计 5 cm 比色池,538 nm 波长测定。结果表明标准曲线呈线性,线性范围 0 mg/L ~ 0.3 mg/L, R=0.9998, 检出限为 0.14 mg/kg 的亚硝酸钠含量。

4.2 消除干扰,用控制取样量的方法来克服干扰(见表 2)

表 2 不同取样量对 NaNO₂ 测定结果的影响

食用盐(g/50 mL)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	7.0	8.0
NaNO ₂ (mg/kg)	0.15	0.23	0.25	0.28	0.32	无法检出	无法检出

为了提高测定准确度,试图增加取样量,但是出现严重的干扰。取样量增加至 7 g~8 g 时,加入显色剂,溶液迅速呈深紫色,然后褪色,变化成灰绿色,无法定量测定。

经验证,取不加碘的标准盐样品 10 g,加入 0.5 mg I-(KIO₃),也会出现上述现象,而不加 I-(KIO₃)时,则不出现上述现象。

以上试验结果表明,食用盐中的 KIO₃ 干扰测定,当控制取样量为 5.0 g 时,可避免食用盐中添加剂 KIO₃ 的影响,而且测定结果最高。至于干扰机理尚待进一步探讨。

4.3 本文方法(不消化)和 GB/T 5009.00-2003 方法(消化)测定结果比较(见表 3)

表中数据取样量为 5.0 g,用 Du-7 型分光光度计 50 mm 比色池,538 nm 波长测定。结果显示,该方法检出水平高,可省去 GB/T 5009.00-2003 中的除蛋白质前处理(消化)过程,操作方便可行。

4.4 回收率试验

称取 5 g 盐样,用工作曲线法和标准加入法测定,结果详见表 4。

以上结果显示,纯水工作曲线和盐水工作曲线斜率比相差 2.3%,小于 5%,表明 5 g 盐不干扰测定,

表 3 两方法结果比较

编号	1	2	3	4	5	6
样品名称	精制盐	精制盐	精制盐	日晒盐	日晒盐	多元素营养盐
本文方法	0.22	0.23	0.18	0.32	0.21	0.26
GB/T5009.00-2003	0.13	0.18	0.13	0.18	0.13	0.13

表 4 回收试验结果

NaNO ₂ (μg)	工作曲线				标准加入曲线(加入 5.0 g 盐)			
	0	1.0	3.0	5.0	0	1.0	3.0	5.0
吸光度A	0	0.0133	0.0451	0.0690	0.0050	0.0196	0.0483	0.0770
直线方程	r=0.9982, c=71.01A-0.01				R=0.9999, c=69.37A-0.36			
测定值(μg)					0.34	1.38	3.42	5.46
回收值(μg)					1.04 3.08 5.12			
回收率(%)					104 103 102			
两曲线斜率比	S盐水/S水=69.37/71.01=97.7%							

表 5 平行样精密度实验结果

编号	1	2	3	4	5					
NaNO ₂ (mg/kg)	0.22	0.20	0.19	0.19	0.51	0.48	0.40	0.39	0.39	0.39
精密度(%)	10	0	6	3	0					

表 6 722 型光度计量程扩大后的标准曲线

	标准曲线			
NaNO ₂ (μg/5g)	0	1.0	3.0	5.0
NaNO ₂ (mg/kg)	0	0.2	0.6	1.0
吸光度 A	0	0.047	0.132	0.216
回归方程	R=0.9998 C=4.65A			
检出限(mg/kg)	4.65x0.01=0.05			

用工作曲线法测定是可行的,回收率均小于 105%,证明其准确率是可信的。

4.5 精密度实验

光度法测定,精密度一般要求是,在重复条件下两次独立分析结果的差值与算术平均值之比不大于 10%。取 5 g 不同批次的食用盐,重复测定两次,实验结果详见表 5。

以上结果显示 5 个不同食用盐样品,平行测定结果的精密度,均不大于 10%,符合光度法要求。

4.6 量程扩大

使用量程扩大测定,提高测定灵敏度,降低检出限,这是此方法的特异性。GB/T 5009.00-2003 方法,测定条件是 538 nm 2 cm 比色池,检出限 1 mg/kg。因食盐中亚硝酸含量甚低,当用可读出 0.001 A 光度计和只配备 1 cm 比色池测定时,其吸收值为 0.00 xA,接近仪器的漂移值和波动值,实验过程中发现采用量程扩大的方法,可以提高测定的吸收值,降低检出限。

目前,数字分光光度计都有 T、A、C 功能,即透射比、吸光度和浓度直读。因 $c=f \times A$,式中 f 可视为

扩大系数,可人工设定,一般可达 40 倍;c 为量程扩大后吸收值,可以是任意单位;A 为测定时的吸光度。因此仪器在稳定条件下,可以设定 f 至最大值,测定数值可提高 f 倍。

量程扩大的方法,以 722 光度计为例,将仪器预热至稳定,选择功能开关至 T 档,以空白溶液调至 T=100.0,然后将功能开关转到 C 档,用“消光零”按钮调读数为 0.00,“浓度”按钮顺时针旋转至尽头,此后可进行测定,吸收值是任意单位,为可比性,将吸收值 $\times 10^{-3}$,测定结果详见表 6。

以上结果使用 722 型分光光度计,1 cm 比色池,540 nm 波长,量程扩大的方法测定。结果表明标准曲线呈线性(R=0.9998),检出限为 0.05 mg/kg 的亚硝酸钠含量。能有效检出食用盐中微量的 NaNO₂ 含量。

5 结论

食用盐经溶解酸化直接显示测定,无须进行前处理,操作简便易行;用普通型数字光度计,1 cm 比色池,采用量程扩大的方法测定,降低检出限,可满足食用盐中 NO₂⁻低含量测定的要求,控制取样量,可避免食用盐中添加剂的干扰。

参考文献

- [1] GB17378.4-1998 海洋监测规范(第 4 部分).海水分析[S]
- [2] AB/T5009.33-2003 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S]
- [3] GB7493-1987 水质、亚硝酸盐氮的测定分光光度法[S]
- [4] GB13085-1991 饲料中亚硝酸盐的测定方法[S]

Research on nitrite determination in table salt

Liu Youxu

Tianjin entry-exit inspection and quarantine bureau of the P.R. China(Tianjin,300456)

Yu Xiuling

Salts research institute China national salt industry corporation (Tianjin,300450)

Abstract The paper described analytic methods of nitrite in table salt. In weak acidic solution, nitrite diazoted with α -aminobenzene sulfonic acid, then couple with N-(1-Naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride, making into fuchsia dyestuff. The content of nitrite was determined by spectrophotometry under 538 nm wavelength. The detectable linear range is from 0 mg/L through 0.3 mg/L, the correlation coefficient R equals 0.999 x, the detection limit is 0.14 mg/kg.

Key words Table salt nitrite spectrophotometry diazo coupling reaction

收稿日期 2008-11-19