

铁强化酱油中 NaFeEDTA 含量的测定

苏文斌, 兰瑞家

(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 河北 廊坊 065000)

摘 要: 在酸性($\text{pH} \leq 1.35$)条件下, 螯合物 NaFeEDTA 中的铁完全解离成游离的 Fe^{3+} 与显色剂硫氰酸铵发生反应生成红色络合物, 此红色络合物在 483.0nm 波长处有最大吸收峰, 且吸光度与浓度呈线性关系。利用此线性关系可以精确测定出铁强化酱油中 NaFeEDTA 的含量。此方法的线性范围在 2.028~24.336 $\mu\text{g/ml}$ (以 NaFeEDTA 含量计) 之间, 线性相关系数为 0.99992。该方法简单、快速、灵敏, 是测定铁强化酱油中 NaFeEDTA 含量的有效方法。
关键词: 紫外可见分光光度法; 铁强化酱油; 乙二胺四乙酸铁盐

Study on Analysis Method of NaFeEDTA in Iron Fortified Soy Sauce

SU Wen-bin, LAN Rui-jia

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers College, Langfang 065000, China)

Abstract: NaFeEDTA as a five-cycle chelating compound can be totally disassembled to produced Fe^{3+} under acid condition ($\text{pH} \leq 1.35$). Fe^{3+} can react with ammonium thiocyanate and forms red color complex. This red color complex has special absorption at 483 nm and the absorption is linear with the concentration of the complex. To take advantage of this principle, the content of NaFeEDTA in fortified soy sauce could be accurately measured. The results showed that the absorption has good linear relationship with the concentration of NaFeEDTA between 2.028~24.336 $\mu\text{g/ml}$ and the correlation coefficient is 0.99992. The method is a simple quick and accurate approach for the determination of the content of NaFeEDTA in iron fortified soy sauce.

Key words: spectrophotometry; iron fortified soy sauce; NaFeEDTA

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)06-0308-04

铁营养的缺乏是全球最严重的营养问题之一, 铁强化酱油是改善铁营养状况的有效途径。传统的铁营养强化剂主要为各种铁盐, 如硫酸亚铁、乳酸亚铁等, 此类铁强化剂不仅吸收率低, 而且可造成食物载体口感及色泽等方面的不良变化, 给食物中强化铁的吸收带来困难。NaFeEDTA 是一种性质稳定的络合型强化剂, 生物利用率高, 不易受食物中铁吸收抑制因子的影响, 对食物载体色泽、口感等感官指标的影响较小, 被视为目前最具前景的铁营养补充剂^[1-2]。因此研究一种直接准确测定酱油中 NaFeEDTA 含量的方法对铁强化酱油质量控制和市场监管有着极为重要的意义。

在现有的测量方法中, 原子吸收分光光度法^[3]只能测定铁强化酱油中总铁的含量, 而直接用紫外吸收分光光度法^[4-6]扣除本底测定时, 酱油中防腐剂氨基酸类色素及其它有机酸类物质在紫外光区有较强吸收, 势必干扰测定结果, 并且需要有强化前酱油做空白, 市场监管又很难获取强化前空白酱油, 造成方法局限性。本实验探索用醇沉和活性炭吸附^[7]两种方法来处理铁强化

酱油, 希望获得一种既可以消除各种游离铁干扰, 又可将空白酱油本身的颜色干扰扣除的快速测定铁强化酱油中 NaFeEDTA 含量的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

TU-1201 型紫外-可见分光光度计。

1.2 试剂

乙二胺四乙酸铁盐(NaFeEDTA)、硫氰酸铵、过硫酸铵、浓盐酸、甲醇、无水乙醇、丙酮均为分析纯试剂。

铁强化酱油 市售; 实验用水均为原子水。

1.3 储备液的配制

1.3.1 2mg/ml NaFeEDTA 标准溶液的配制

准确称取 NaFeEDTA 0.2000g, 置于 100ml 棕色容量瓶中, 加水溶解并定容至刻度, 摇匀备用。

1.3.2 显色剂的配制

收稿日期: 2007-07-23

作者简介: 苏文斌(1978-), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为发光分析和环境分析。E-mail: swimming234@163.com

称取硫氰酸铵 37.5g, 加水溶解, 置于 250ml 容量瓶中, 然后加丙酮 37.5ml, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。浓度为 1.97mol/L。

1.3.3 稀盐酸的配制

取浓盐酸 37.5ml, 加水定容至 500ml 容量瓶中, 摇匀备用。浓度约为 0.9mol/L。

1.3.4 75% 甲醇溶液的配制

量取无水甲醇 37.5ml, 加水定容至 500ml 容量瓶中, 摇匀备用。

1.4 方法

精确量取铁强化酱油 2ml 置于 50ml 容量中, 以 75% 的甲醇定容, 醇沉 60min 后过滤, 取滤液 10ml, 用水稀释至 50ml 容量瓶中, 精确量取稀释后的溶液 5ml, 分别置于两个 25ml 容量瓶中, 其中一个容量瓶中加水 1.25ml, 1.97mol/L 硫氰酸铵 3.50ml, 过硫酸铵 0.1g, 用无水乙醇定容, 以此作为参比溶液在 483nm 波长处测定加入 1.25ml 稀盐酸的溶液吸光度, 将吸光度的值代入标准曲线, 即可求出样品中 NaFeEDTA 的含量。

2 结果与分析

2.1 测定波长的选择

精确量取 NaFeEDTA 标准溶液 0.25ml, 置于 25ml 容量瓶中, 加稀盐酸 1ml, 加显色剂 5ml, 用无水乙醇定容, 显色后, 用紫外-可见分光光度计在 400~600nm 波长内扫描, 结果见图 1。

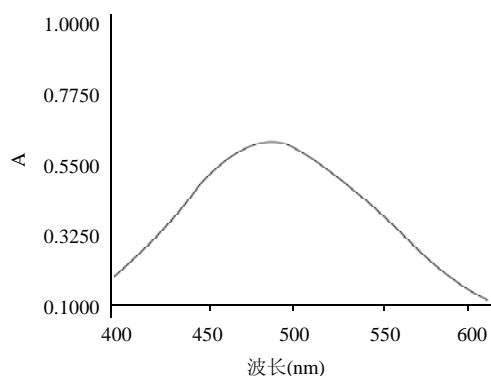


图1 NaFeEDTA 显色后络合物的紫外-可见吸收光谱
Fig.1 Ultraviolet-visible spectrum of red complex

由图 1 可以看出: 此红色络合物在 483nm 处有最大吸收, 所以本实验选择 480nm 作为测定波长。

2.2 盐酸用量对显色灵敏度的影响

由于 NaFeEDTA 只有在一定的酸性条件下才能离解出 Fe^{3+} , 本法采用盐酸来调节酸度, 并考察了加入不同量的盐酸对显色灵敏度的影响。

精确量取 NaFeEDTA 标准溶液 0.25ml, 显色剂

5.00ml, 分别加稀盐酸 0.00、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75ml, 用无水乙醇定容于 25ml 容量瓶中, 并在 483nm 处测定吸光度, 结果见图 2。

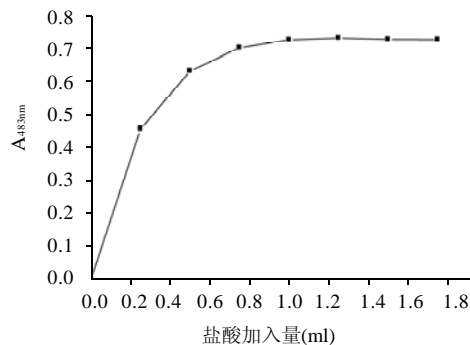


图2 盐酸加入量对显色灵敏度的影响
Fig.2 Effects of acidity on sensitivity

由图 2 可见: 当盐酸的加入量大于 1ml 时, 吸光度基本不变, 本实验采用的盐酸加入量为 1.25ml (pH1.35)。

2.3 显色剂用量的影响

精确量取 NaFeEDTA 标准溶液 0.25ml, 置于 25ml 容量瓶中, 加盐酸 1.25ml, 分别加显色剂为 0、2、3、4、5、6、7、8 和 9ml, 用无水乙醇定容, 在 483nm 波长处分别测定其吸光度, 考察显色剂加入量对测定结果的影响, 结果见图 3。

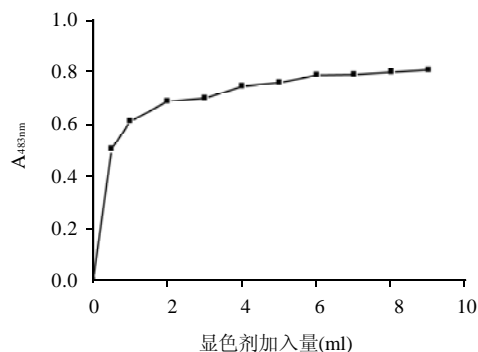


图3 显色剂用量对显色灵敏度的影响
Fig.3 Effects of content of colorant on sensitivity

由图 3 可见: 当显色剂加入的体积大于 6ml 时, 体系的吸光度基本不变, 所以本实验采用显色剂的加入量为 8ml。

2.4 显色产物的稳定性

精确量取 NaFeEDTA 稀释液 0.5ml, 置于 25ml 容量瓶中, 加入稀盐酸 1.25ml, 加入显色剂 8ml, 用无水乙醇定容, 测定不同放置时间的吸光度, 结果见图 4 所示。

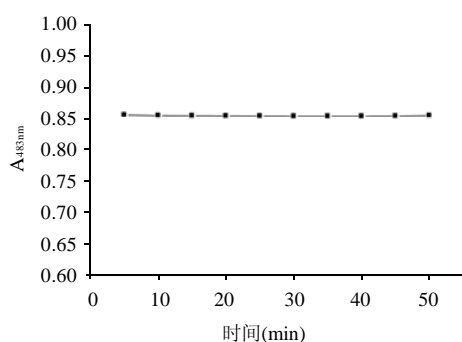


图4 显色产物的稳定性实验
Fig.4 Stability of red complex

由图4可见：反应在5min后基本反应完全，且吸光度在50min内基本无变化，本实验选择测定时间为10min。

2.5 标准曲线的绘制

精确量取NaFeEDTA标准溶液10ml置于100ml棕色容量瓶中，加水稀释成0.2mg/ml的NaFeEDTA标准溶液，精确量取稀释后的NaFeEDTA标准溶液0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00ml分别置于25ml容量瓶中，加水1.25ml，显色剂8ml，用无水乙醇定容，摇匀，在波长为483nm处分别测定其吸光度 A_0 。

将上述各标准溶液中的1.25ml的水改为1.25ml的盐酸，再各自测定吸光度 A_1 ，计算不同浓度时的 ΔA ($\Delta A = A_1 - A_0$)，以浓度C为横坐标， ΔA 为纵坐标绘制标准曲线，结果如图5所示。

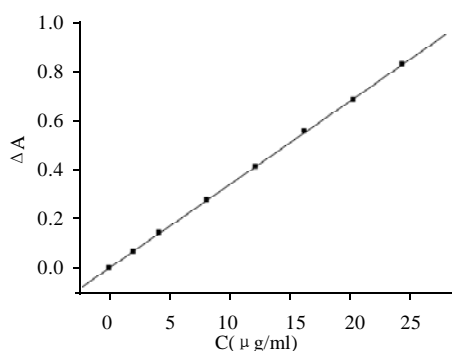


图5 标准曲线
Fig.5 Standard curve for NaFeEDTA measurement

由图5可知：当NaFeEDTA标准溶液的浓度在2.028~24.336 $\mu\text{g/ml}$ 之间，吸光度与其浓度成良好线性关系，其线性方程为： $y=0.00167+0.03391x$ (y 代表吸光度， x 代表NaFeEDTA溶液浓度)，线性相关系数 $r=0.99992$ ，说明用本法所得到的数据精确度良好。

2.6 不同样品处理方式对测定结果的影响

由于酱油中防腐剂氨基酸核类色素及其它有机酸类等物质在紫外光区有较强吸收，势必干扰测定结果。

本实验探索了用醇沉和活性炭吸附两种方法来处理铁强化酱油，从而消除酱油本身的颜色和有机酸类等物质的干扰。

2.6.1 醇沉条件的探索

2.6.1.1 醇沉时间对加标回收率的影响

取铁强化酱油样品3ml三份，置于三个50ml容量瓶中，均以75%甲醇定容，分别醇沉30、60、120min后过滤，取滤液10ml于50ml容量瓶中，用水定容，摇匀备用。准确量取0.2000mg/ml的NaFeEDTA标准溶液0.50ml，置于25ml容量瓶中，加水1.25ml，加显色剂3.50ml，过硫酸铵0.1g，用无水乙醇定容，摇匀，以此作为参比溶液测定加入盐酸的标准溶液吸光度 A_1 。样品溶液和加标样品溶液也各自以加水溶液为参比液，加盐酸溶液为测定液，分别测定各自吸光度 A_2 、 A_3 。然后带入标准曲线方程计算加标回收率，平行测定三次，加标回收率结果见表1。

表1 醇沉时间对NaFeEDTA加标回收率的影响
Table 1 Effects of precipitation time by alcohol on recovery

醇沉时间(min)	A_1	A_2	A_3	回收率(%)
30	0.1335	0.1417	0.2834	107.49
60	0.1335	0.1489	0.2820	100.96
120	0.1335	0.1372	0.2879	114.31

根据表1的实验结果，将醇沉时间定为60min。

2.6.1.2 甲醇浓度对加标回收率的影响

取铁强化酱油样品3ml，置于50ml容量瓶中，分别以30%、60%、75%、90%的甲醇溶液定容，醇沉60min后过滤，取滤液10.0ml，用水稀释至50ml容量瓶中待用，然后再按2.6.1.1的方法测定样品中NaFeEDTA的加标回收率，结果表2所示。

表2 甲醇浓度对NaFeEDTA加标回收率的影响
Table 2 Effects of concentration of methanol on recovery

甲醇浓度(%)	A_1	A_2	A_3	回收率(%)
30	0.1266	0.1713	0.2967	100.38
60	0.1266	0.1405	0.2875	117.67
75	0.1335	0.1489	0.2820	100.96
90	0.1266	0.1356	0.2666	104.86

由表2可以看出：当甲醇浓度为30%和75%时，加标回收率结果较好。但从样品处理结果看，由于用30%甲醇醇沉时，处理后的样品颜色明显比用75%甲醇醇沉后颜色深，对样品测定可能有一定影响，所以本实验采用醇沉时的甲醇浓度为75%。

2.6.2 活性炭条件的探索

2.6.2.1 活性炭用量对加标回收率的影响

称取三份活性炭分别为0.5、1.0、2.0g，量取铁酱

油样品 2.00ml, 置于 50ml 容量瓶中, 将称好的活性炭分别加入到容量瓶中, 加水定容, 放置 40min 后过滤, 取滤液 10.0ml, 用水定容到 50ml 容量瓶中待用, 然后再按照 2.6.1.1 的实验方法, 测定处理好的样品中 NaFeEDTA 的加标回收率, 结果如表 3 所示。

表 3 活性炭用量对加标回收率的影响
Table 3 Effects of dosage of active carbon on recovery

活性炭用量(g)	A ₁	A ₂	A ₃	回收率(%)
0.5	0.1168	0.0830	0.1922	94.85
1.0	0.1168	0.0546	0.1725	102.41
2.0	0.1168	0.0153	0.1370	105.71

由表 3 可见: 活性炭用量在 1.0g 时, 加标回收率最好。所以本实验选用 1.0g 作为活性炭的加入量。

2.6.2.2 活性炭脱色时间对加标回收率的影响

称取活性炭 1g 四份, 精确量取铁酱油样品 2ml 四份, 分别置于 50ml 容量瓶中, 将称好的活性炭分别加入到容量瓶中, 加水定容, 分别放置 30、40、60、90、120min 后过滤, 取滤液 10ml, 用水定容到 50ml 容量瓶中待用, 然后再按照 2.6.1.1 的实验方法, 测定处理好的样品中 NaFeEDTA 的加标回收率, 及结果见表 4 所示。

表 4 活性炭脱色时间对加标回收率的影响
Table 4 Effects of decolorization time on recovery

脱色时间(min)	A ₁	A ₂	A ₃	回收率(%)
30	0.1324	0.0478	0.1786	100.05
40	0.1168	0.0546	0.1725	102.41
60	0.1324	0.0592	0.1635	79.78
90	0.1324	0.0612	0.1678	81.54
120	0.1324	0.0474	0.1933	111.60

由表 4 可以看出: 当脱色时间为 30min 时, 加标回收率结果最好, 所以本实验选用 30min 作为活性炭的脱色时间。

2.6.3 样品测定结果

取铁强化酱油 2ml 置于 50ml 容量中, 以 75% 的甲

醇定容, 醇沉 60min 后过滤, 取滤液 10ml, 用水稀释至 50ml 容量瓶中。

取铁强化酱油 2ml 置于 50ml 容量中, 加活性炭 1g, 用水定容, 30min 后过滤, 取滤液 10ml, 用水稀释至 50ml 容量瓶中。

按照实验方法分别平行测定三次, 结果见表 5。

表 5 样品测定结果 (n=3)
Table 5 Concentration of NaFeEDTA in different samples (n=3)

处理方式	样品 1 (mg/100ml)	样品 2 (mg/100ml)	样品 3 (mg/100ml)
醇沉	168	184	176
活性炭	79	87	82

所选用的铁酱油中 NaFeEDTA 标示量均为 175~210mg/100ml, 根据实验结果可知, 由于活性炭对 NaFeEDTA 本身产生了吸附, 造成测量结果偏低, 故用活性炭对样品进行前处理不适用于铁酱油中 NaFeEDTA 含量的测定, 而采用醇沉对样品进行前处理可以有效地将酱油本身的干扰扣除, 快速准确地测定出铁酱油中 NaFeEDTA 含量。所以采用醇沉进行样品前处理, 再用紫外可见分光光度法是测定铁强化酱油中络合铁的有效方法。

参考文献:

- [1] 杨立苹. EDTA 钠铁在酱油中的应用[J]. 中国调味品, 2004(5): 11-13.
- [2] FIDLER M C, KRZYSZEK A, WALCZYK T, et al. Photostability of sodium Iron ethylenediaminetetraacetic acid (NaFeEDTA) in stored fish sauce and soy sauce[J]. Journal of Food Science, 2004, 69(9): 380-383.
- [3] 蒋瑾华, 刘江晖, 陈斌, 等. 强化酱油中铁含量的快速测定[J]. 分析检验, 2003, 24(4): 124-125.
- [4] 黄建, 霍军生. 铁强化酱油中 NaFeEDTA 含量测定[J]. 卫生研究, 2003, 32(增刊): 60-63.
- [5] 陈湛, 肖雪花, 陆云婷, 等. 有色酱油 NaFeEDTA 含量测定与底色干扰的排除[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(3): 322-323.
- [6] 苗虹, 于波, 霍君生, 等. 食品添加剂 NaFeEDTA 测定方法研究[J]. 食品科学, 2000, 21(8): 48-50.
- [7] 谢朝怀, 何军. 活性炭脱色法测定酱油中硝酸盐[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(1): 50.