

食品中亚硝酸盐测定的条件 以及排除干扰离子试验

黄 伟 坤

目前食品中硝酸盐的测定方法是先将硫酸盐通过铜柱还原为亚硝酸盐,而亚硝酸盐可以通过分光光度计进行比色测定。这方法是根据在酸性溶液中,亚硝酸盐与对氨基苯磺酸作用并与1-萘胺基盐酸盐偶合成重氮化的对氨基苯磺酸化合物,产物是一种红色染料,它的最大吸收波长为540毫微米。但是我们实验中常常出现非重现性结果,彼此测定结果差别较大,误差的原因是由于没有正确地选择测定条件以及有些样品中存在着亚硫酸盐所致。本文通过食品中亚硝酸盐测定的条件以及排除干扰离子试验,阐明了本法测定中的温度、作用时间、酸碱度和样品中存在亚硫酸盐对它的影响,以及测定样品溶液加入一定量的甲醛溶液后能排除亚硫酸盐的干扰,以致能准确、简单、快速地测定食品中亚硝酸盐的含量。

一、试验方法:

1. 试剂:

①硼砂饱和溶液:溶解25克硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)于500毫升热的重蒸水中。

μg ,偏差1.25%;准确度为106%,误差+6%。

3. 样品分析与比较:将同一份加碘食盐,在生产单位以容量法⁽²⁾、在我站以本法各自

本法与容量法的比较 表 3

编号	容量法(mg/kg)	本 法 (mg/kg)
1	41.43	42.73
2	28.75	27.73
3	31.79	31.82
4	15.22	15.45

②硫酸锌溶液:溶解150克硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)于500毫升重蒸水中。

③果蔬抽提液:溶解50克氯化钡和50克氯化钡于1000毫升重蒸水中并用浓盐酸(2毫升左右)调整到pH1。

④0.4%对氨基苯磺酸溶液:溶解0.4克对氨基苯磺酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot (\text{SO}_3\text{H})]$ 于100毫升重蒸水中。

⑤0.2%1-萘胺基盐酸盐溶液:溶解0.2克1-萘胺基盐酸盐于100毫升重蒸水中。

⑥1:1的盐酸溶液。

⑦氢氧化铝乳浊液:溶解125克硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 于100毫升重蒸水中,滴加氨水使氢氧化铝全部沉淀(使溶液呈微碱性)。用蒸馏水反复洗涤,真空抽滤直至洗液分别用氯化钡、硝酸银溶液检验不发生混浊。取下沉淀物,加适量重蒸水使呈薄浆糊状,捣均备用。

⑧2%的甲醛溶液:吸取40%的甲醛溶液5毫升,用重蒸水稀释到100毫升。

进行独立分析,然后对照所得数据,结果一致,见表3。

四、小结:

本文对溴氧化比色测碘法进行了改良,使之适用于加碘食盐中碘化物或碘酸盐的全能性定量分析。本法准确度为106%,精密密度为 $8.0 \pm 0.1\mu\text{g}$,具有快速准确等优点。

主要参考资料:

- [1] 中国医科院卫研所:水质分析法,第四版,第186~188页,人民卫生出版社,1972。
- [2] 中华人民共和国轻工部:盐及食盐的检验方法部标准,北京,1977。

⑨亚硝酸盐标准溶液：精确称取0.1000克亚硝酸钠（优级纯），以重蒸水定容至500毫升。吸取此溶液25毫升，以重蒸水定容至500毫升。此溶液为10微克/毫升。

2.测定步骤：

1)样品抽提：

①肉制品（红烧类除外）：称取经搅碎混合均匀的试样5克于50毫升的烧杯中，加入硼砂饱和溶液12.5毫升，以玻璃棒搅和，继以70℃左右的重蒸水约300毫升，将其冲洗入500毫升的容量瓶中，置沸水浴中加热15分钟，取出，一面转动一面滴加2.5毫升硫酸锌溶液，以沉淀蛋白质。冷却到室温，用重蒸水定容至刻度，摇匀，放置片刻，撇去上层脂肪，清液用滤纸过滤，滤液必须清澈，留作亚硝酸盐和硝酸盐的测定。

②果蔬菜：样品用组织捣碎机打浆。称取适量浆液（视试样中硝酸盐含量而定，如青刀豆取10克，桃子、菠萝取30克）置于500毫升容量瓶中，加200毫升水，摇匀。再加100毫升果蔬抽提液（如滤液有白色悬浮物，可以适当减少加入量）振摇1小时，加2.5N氢氧化钠溶液40毫升，用重蒸水定容后立即过滤，然后取60毫升滤液于100毫升容量瓶中，加氢氧化铝乳液到刻度，用滤纸过滤，滤液应无色透明。

2)测定方法：

准确吸取样品溶液5（或10）毫升（依样品中亚硝酸盐含量的多少而定）于25毫升的比色管中，加入2%的甲醛溶液0.1毫升，加入1:1的盐酸溶液0.5毫升，然后加入等体积的0.4%对氨基苯磺酸与0.2%1-萘胺基盐酸盐溶液的混合液10毫升，用重蒸水稀释至刻度，每一次加入试剂后都需充分混合，置于37℃恒温箱中静止20~30分钟，用72型分光光度计，在540毫微米波长下测定光密度，同时以样品空白作对照，得到其光密度，从标准曲线上查出结果。

按上述亚硝酸盐的测定法，吸取亚硝酸钠标准溶液5、10、15、20、25微克的亚硝酸钠，测定其光密度，绘制标准曲线。

二、结果与讨论：

1.温度对亚硝酸盐测定的影响：

我们实验室未具备恒温条件，冬夏季室温相差较大，亚硝酸盐重氮化反应随着温度的升高而加速。表一说明不同的温度对亚硝酸盐测定的影响。本法采用在37℃恒温条件下亚硝酸盐进行重氮化反应，从而可以排除温度对亚硝酸盐测定的影响，得到比较准确的结果。

不同的温度对亚硝酸盐测定的影响 表一

温 度 (°C)		6		18		37	
光 密 度	5 微克亚硝酸钠	0.135	0.135	0.140	0.140	0.170	0.170
	10微克亚硝酸钠	0.26	0.26	0.285	0.285	0.336	0.336

2.酸碱度对亚硝酸盐测定的影响

从亚硝酸盐重氮化反应原理说明该反应需要在酸性条件下进行，才能得到准确的结果。表二说明同样量的亚硝酸钠在碱性条件下测定结果偏低，所以目前有些标准方法中规定食品中亚硝酸盐的测定需要加入0.5毫升浓氨缓冲溶液势必使结果偏低。

酸碱度对亚硝酸盐测定的影响 表二

酸 碱 度	酸性 (pH7以下)		碱性 (pH7以上)	
光 密 度	0.20	0.205	0.13	0.135

3.作用时间对亚硝酸盐测定结果的影响：

亚硝酸盐的重氮化反应需要一定的反应时间，表三说明在37℃恒温条件下，作用时间在20分钟以上为宜，如果冬天室温很低，反应时间很短就进行测定，势必导致结果偏低。

不同的作用时间对亚硝酸盐测定结果的影响

表三

作用时间(分)		5		10		20		30	
光 密 度	5 微克 NaNO ₂	0.19	0.195	0.195	0.20	0.22	0.22	0.22	0.22
	10微克 NaNO ₂	0.36	0.365	0.365	0.365	0.40	0.40	0.41	0.41

4. 亚硫酸盐的干扰:

据Shinn介绍,如果测定亚硝酸盐样品中存在着亚硫酸盐,在加入其它试剂前,样品溶液中加入盐酸,则亚硫酸盐与亚硝酸盐反应生成亚氮二磺酸盐,因此降低了亚硝酸盐的含量,表四说明了样品溶液中亚硝酸盐的测定误差随着样品溶液中亚硫酸盐浓度的增加而增加,同时亚硫酸盐的干扰程度因时间而定,样液中加入对氨基苯磺酸混合溶液前,亚硝酸盐和亚硫酸盐的反应时间越长,则干扰就越大,表五说明了这种关系的变化。

不同的亚硫酸盐含量对亚硝酸盐测定的影响

表四

亚硫酸盐浓度 (ppm)		0	10	20	30	40	50
光密度	5 ppm NaNO ₂	0.204	0.087	0.065	0.030	0.025	0.019
	10 ppm NaNO ₂	0.408	0.325	0.285	0.24	0.225	0.20

不同时间加入显色剂后亚硫酸盐对亚硝酸盐*干扰影响

表五

时 间 (分)	0			10		
光密度	0.203	0.22	0.14	0.145		

时间(分)	20		30		40	
光密度	0.05	0.055	0.033	0.03	0.019	0.019

*注: 实验中添加亚硝酸盐 5 微克, 亚硫酸盐 30 微克

5. 亚硫酸盐干扰的被排除:

有些食品中存在着亚硫酸盐和亚硝酸盐,

尤其是蔬菜、甜菜汁、食盐和经亚硫酸盐漂白的蜜钱等食品中,一般亚硫酸盐含量都在 10 ppm 左右,因此食品中含有亚硫酸盐同时需要测定其中的亚硝酸盐时,必须排除亚硫酸盐的干扰作用,甲醛与亚硫酸盐作用形成一种稳定的甲醛加成物,而且这个反应将使亚硫酸盐不与亚硝酸盐起作用,经试验表明样品溶液中加入 2% 的甲醛溶液 0.1 毫升,对偶氮染料色泽强度没有影响,但过量地加入甲醛溶液时,色泽强度逐渐下降,或使溶液混浊状态。同时从表六说明加入 2% 的甲醛溶液 0.1 毫升后可以有效地排除亚硫酸盐的干扰,得到准确的结果。

甲醛溶液排除亚硫酸盐的影响

表六

各溶液加入量		亚硝酸盐 (5ppm)		亚硝酸盐5(ppm) 亚硫酸盐 (30ppm)		亚硝酸盐5(ppm) 亚硫酸盐(30ppm) 2% 甲醛溶液0.1毫升	
光	1	0.19	0.185	0.093	0.095	0.175	0.17
密	2	0.184	0.176	0.002	0	0.166	0.170
度	3	0.175	0.180	0.093	0.095	0.16	0.16

综上所述,本法中亚硝酸盐的测定要适当地控制作用时间,温度和酸碱度以及加入一定量的甲醛溶液以排除样液中的亚硫酸盐的干扰,不但回收率高,可以达到 90% 以上,而且能准确、快速地得到令人满意的结果。

参考文献:

1. 罐头轻工部标准 1977
2. 食品卫生检验方法 1979
3. 食品化学分析 1979
4. The Analyst 102 1215 1977
5. J. AOAC 612 1978

《食品科学》编辑部通告

本刊责任编辑: 应迪之 石玉川 卢大修

如有来稿及其他事宜, 请与上列三位同志联系。