

分析检测

用比光谱导数法测定肉制品中 NO_3^- 和 NO_2^- 含量的方法

黄志勇 邓满萍

(集美大学食品工程系, 厦门 361021)

摘要 用比光谱导数法同时测定光谱重叠严重的肉制品中 NO_3^- 和 NO_2^- 含量, 在不需分离和掩蔽的条件下, 测定的回收率和精密度均较高, 得出二者的浓度分别在 $0 \sim 9 \text{ mg/L}$ 和 $0 \sim 9 \text{ mg/L}$ 之内符合线性关系, 回归的相关系数 r 均达 0.999 以上。探讨了波长、共存物影响和求导间隔等测量条件, 并将该法应用于肉制品中 NO_3^- 和 NO_2^- 含量的实际测量。

关键词 比光谱导数 测定 肉制品 硝酸盐 亚硝酸盐

Abstract A way of measuring nitrate and nitrite content whose spectrums are overlapped badly in admixture, by derivative ratio spectrum method is proposed. The results indicate that their concentrations ranging $0 \sim 9 \text{ mg/L}$ and $0 \sim 9 \text{ mg/L}$ are in direct proportion to their values of derivative ratio spectrum without any separations and camouflages. The correlative coefficient "r" is above 0.999. The results of rate of recovery and the RSD tests are satisfactory. This paper also discusses some measuring conditions such as wavelength, concomitant, and the derivative interval. This method is applied to the measurement of nitrate and nitrite in meat products.

Key words derivative ratio spectrum method; measure; meat ware; nitrate; nitrite

在光谱分析的众多方法中, 比光谱导数法是较新颖、有应用价值的一种分析方法。它融合了导数光度法比普通分光光度法具有更高选择性的优点, 而且用这种方法测定混合组分时, 允许使用组分灵敏度低的波长作为测量波长。1990年 Salinas F 等人^[1]首次提出后, 由于该法计算方法简单, 在许多领域迅速得到应用, 尤其是食品中混合组分的含量测定^[2~4]。

用光度法测定硝酸盐及亚硝酸盐已有很多报道^[5], 但这些方法大多需进行繁琐的分离与转化工作, 不利于快速分析。本文用比光谱导数法直接可测定食品中硝酸盐和亚硝酸盐含量, 方法简单, 准确度高。

1 方法原理

对组分 a 和 b 的混合物, 根据比耳吸光定律, 其吸光度具有加和性, 在某一波长 λ_i 处, $A = A_a^i + A_b^i$, 若采用吸收池的厚度为 1cm, 则:

$$A^i = \epsilon_a^i C_a + \epsilon_b^i C_b \quad (1)$$

式中 ϵ_a^i 和 ϵ_b^i 分别为 a 和 b 在 λ_i 处的摩尔吸光系数, C_a 和 C_b 分别为 a、b 的浓度。若以 $A_{b0}^i = \epsilon_b^i C_{b0}$ 除以式 (1) 的两边, 则

$$A^i / A_{b0}^i = \epsilon_a^i C_a / \epsilon_b^i C_{b0} + C_b / C_{b0} \quad (2)$$

将式 (2) 对波长 λ 进行求导, 得:

$$d(A^i / A_{b0}^i) / d\lambda = (C_a / C_{b0}) d(\epsilon_a^i / \epsilon_b^i) / d\lambda \quad (3)$$

在选定的波长间隔 n 下, 将 $i = \lambda + n/2$; $j = \lambda - n/2$ 代入式 (3), 得:

$$(A^i / A_{b0}^i - A^j / A_{b0}^j) = (C_a / C_{b0}) (\epsilon_a^i / \epsilon_b^i - \epsilon_a^j / \epsilon_b^j) \quad (4)$$

令 $A' = (A^i / A_{b0}^i - A^j / A_{b0}^j)$, $K = C_{b0} (\epsilon_a^i / \epsilon_b^i - \epsilon_a^j / \epsilon_b^j)$, 则式 (4) 改写为:

$$A' = K a C_a \quad (5)$$

式 (5) 表明比值导数值 A' 与 a 组分的浓度成正比, 而与 b 组分的浓度无关。同理可推得:

$$A' = K b C_b \quad (6)$$

即比值导数值 A' 与 b 组分的浓度成正比, 而与 a 组分的浓度无关。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

所用试剂 均为分析纯; 实验所用蒸馏水为煮沸冷却蒸馏水;

NO_3^- 和 NO_2^- 储备液 分别准确称取 0.1000g 硝酸钠和亚硝酸钠溶于蒸馏水中, 配制成 100mg/L 备用;

亚铁氰化钾溶液 称取 106g 亚铁氰化钾溶于水, 并稀释至 1000ml;

乙酸锌溶液 称取 220g 乙酸锌, 加 30ml 冰醋酸溶于水, 并稀释至 1000ml;

饱和硼砂溶液 称取 50g 硼酸钠溶于 1000ml 热

水中,冷却后备用;

火腿、猪肉脯、午餐肉 均为商场购进;肉灌肠、香肠、腊肉 均购于集美农贸市场,无包装品;

样品处理 称取样品 25.0g,于组织捣碎机中,加入约 100ml 水,捣碎。取出匀浆,加入 63ml 硼砂饱和液,调 pH 为 9.0,搅匀,于沸水浴中加热 15min,取出冷至室温,加入 25ml 亚铁氰化钾,摇匀,再加入 25ml 乙酸锌溶液以沉淀蛋白质,加水至刻度,摇匀,放置半小时,弃去上层脂肪,然后过滤,滤液备用。

DU-640 Nucleic Acid and protein Analyzer 美国 Beckman 公司。

2.2 实验方法

用 10ml 吸量管准确量取一定量 NO_3^- 和 NO_2^- 标准溶液或其混合液,用 1cm 石英比色皿,以蒸馏水作参比,在选择的波长下测量吸光度值。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

按实验方法分别测量 NO_3^- 和 NO_2^- (mg/L) 在 200~220nm 波长范围内的吸收光谱,结果如图 1 所示。从图中可知,在测量波长范围内二者的吸收严重重叠。

3.2 线性范围与加和性

试验表明 NO_3^- 和 NO_2^- 在 200~220nm 范围内均服从比耳定律,在 0~10mg/L 范围内线性良好,且具有加和性。

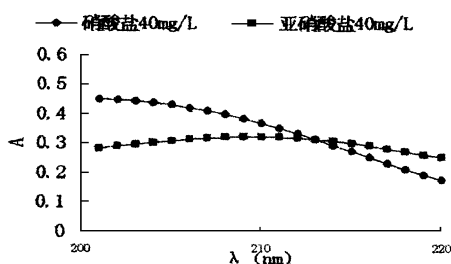


图 1 亚硝酸盐与硝酸盐吸收光谱图

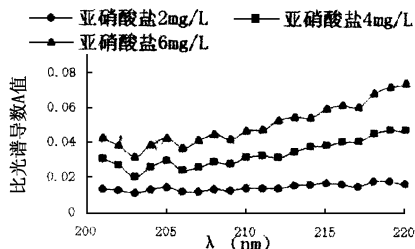


图 2 亚硝酸盐的比光谱导数图[硝酸盐 4mg/L 混合物,以硝酸盐 40mg/L 作除数因子]

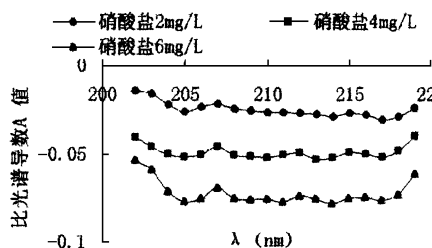


图 3 硝酸盐的比光谱导数图[混合液中亚硝酸盐皆为(4mg/L),以亚硝酸盐 4mg/L 作除数因子]

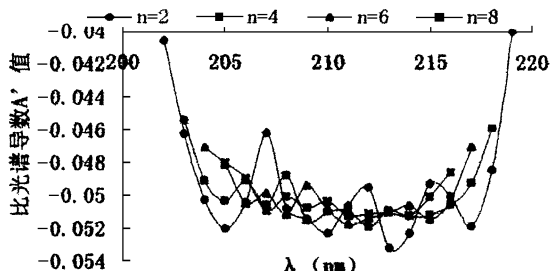


图 4 求导间隔对硝酸盐比光谱导数图的影响[以亚硝酸盐 4 作除数因子]

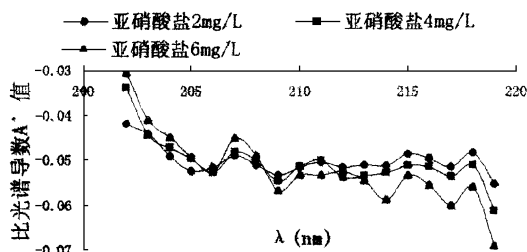


图 5 亚硝酸盐共存物对硝酸盐比光谱导数图的影响[以亚硝酸盐(4mg/L)作除数因子]

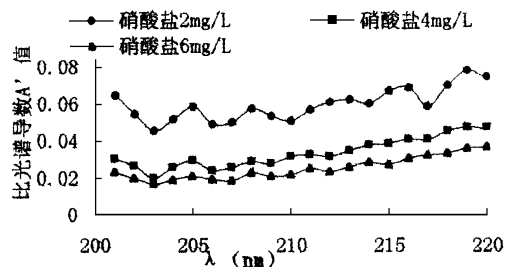


图 6 除数因子对亚硝酸盐比光谱导数图的影响

3.3 测量波长

在 200~220nm 范围内以间隔 2nm 绘制不同浓度 NO_3^- 和 NO_2^- 混合物的比光谱导数图。结果如图 2、图 3 所示,从图 2 及图 3 可看出 NO_3^- 和 NO_2^- 的比光谱导数分别在 208nm 和 216nm 处有较大的导数值,因此本实验选择这两个波长作为二者的测量波长。

3 4 波长间隔 n

在浓度皆为 4mg/L 的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 混合溶液中, 分别用 n=2、4、6、8 的不同波长间隔求的比光谱导数, 结果如图 4 所示, 以 n=2 时, NO₃⁻ 比光谱导数值最大。NO₂⁻ 的比光谱导数也有类似的结果, 本实验采用 n=2 作为测量的求导波长间隔。

3. 5 共存组分对比光谱导数的影响

以不同浓度的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ (4mg/L)混合溶液, 测量 NO₃⁻ 比光谱导数图的变化, 结果如图 5。实验表明不同浓度 NO₂⁻ 共存时对 NO₃⁻ 的比光谱导数不影响, 与方法原理所推导的结果是一致的。

3 6 除数因子对比光谱导数的影响

在浓度皆为 4mg/L 的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 混合溶液中, 当用不同浓度的 NO₃⁻ 作除数因子时, 计算 NO₂⁻ 的比光谱导数值, 结果如图 6 所示, 从图中可知三条光谱曲线的形状相同, 只是导数值不同而已, 本实验采用 NO₂⁻ 或 NO₃⁻ 的浓度为 4mg/L 作除数因子。

3 7 标准工作曲线

在选定的实验条件下, 测定混合物中硝酸盐和亚硝酸盐标准溶液的比光谱导数值与其浓度的标准曲线回归方程分别为:

在 λ=208nm 处:
 $A' = -0.0520C(\text{硝酸盐 mg/L}) + 0.0092$, 相关系数 r=0.9994;
λ=216nm 处: $A' = 0.0523C(\text{亚硝酸盐 mg/L}) + 0.0033$, 相关系数 r=0.9996。

3 8 样品的分析

3 8. 1 合成试样的回收率 配制一系列的合成试

样, 分别含有不同浓度的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻, 分别用其相应的线性方程计算测量值及其各自的回收率, 结果如表 1 所示。

表 1 合成试样的测定及其回收率

编号	标准加入量(mg/L)		测量值(mg/L)		回收率(%)	
	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	1.0	1.0	0.94	1.03	94	103
2	1.0	5.0	1.05	4.73	105	100
3	3.0	1.0	2.74	1.07	91	107
4	3.0	9.0	2.67	8.10	90	90
5	5.0	5.0	4.94	4.64	99	93
6	5.0	9.0	5.14	8.35	103	93
7	7.0	1.0	7.09	1.00	101	100
8	7.0	9.0	7.32	8.83	104	98
9	9.0	1.0	9.39	0.94	104	96
10	9.0	5.0	9.51	4.46	105	89

3. 8 2 合成试样的精密度 配制一系列不同浓度比例的 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 混合溶液, 测定两者的精密度, 每个试样平行测量 6 次, 计算相对标准偏差(RSD), 结果见表 2。

3. 8 3 实际样品中 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 含量及其回收率、精密度的测定 应用上述实验方法和条件, 对实际食品中的 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 进行测量, 同时测定其回收率及精密度, 结果如表 3 所示。从表 3 可看出, 本法测定结果稳定可靠。

表 2 合成试样的精密度试验

编号	测量值(mg/ L)													
	1		2		3		4		5		6		RSD(%)	
	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	0.97	1.16	0.95	1.02	0.87	1.10	0.80	1.04	0.83	1.07	0.92	1.02	0.75	1.95
2	1.14	4.73	0.60	4.66	1.09	4.75	0.67	4.63	1.14	4.72	0.72	4.60	8.65	0.47
3	3.32	2.76	2.73	2.73	3.13	2.52	2.89	2.73	3.32	3.99	2.87	2.78	2.51	0.47
4	3.21	4.63	2.70	4.61	3.02	4.54	2.51	4.61	3.05	4.60	2.54	4.68	4.65	0.46
5	4.85	1.01	5.50	1.07	4.97	1.05	4.90	0.95	4.86	1.02	5.00	1.04	0.12	0.80
6	4.30	4.61	4.79	4.64	4.30	4.73	4.68	4.46	4.32	4.66	4.02	4.51	3.88	0.07
7	6.47	0.77	6.92	0.58	6.60	0.70	6.95	0.64	6.46	0.63	6.87	0.60	1.07	0.46
8	6.17	6.41	6.64	6.44	6.23	6.37	6.73	6.39	6.56	6.72	6.87	6.31	2.32	0.49

氧化偶氮胂 II褪色光度法测定微量碘的研究

严金龙 孙汝东

(盐城工学院化学工程系, 盐城 224003)

摘要 IO_3^- 对偶氮胂 II具有氧化褪色作用, 借此可以进行吸光光度测定碘。试验表明, 在稀硫酸介质中, 有色溶液的最大吸收波长为 550nm, 表观摩尔吸光系数为 $1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。碘浓度在 $0 \sim 30 \mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内遵守比耳定律。方法用于测定加碘食盐中碘, 回收率可达 $98\% \sim 102\%$, 结果满意。

关键词 偶氮胂 II 褪色光度法 碘

Abstract The reagent arsenazo III is oxidized by IO_3^- in a H_2SO_4 media leading to the decolorization of the reagent. The decrease of the color intensity is proportional to the amount of IO_3^- present. The absorptive maximum lies at 550nm with an apparent molar absorptivity of $1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the concentration range from 0 to $30 \mu\text{g}/25\text{ml}$. Based on this phenomenon, a new photometric method for the determination of microamounts of iodine is proposed. It has been used for the determination of iodine in iodates, and the recovery is between $98\% \sim 102\%$.

Key words Arsenazo III; photometric determination; Iodine

目前, 光度法测微量碘的方法有硫酸高铈催化法^[1]、 IO_3^- - SCN^- -5°Br-PADAP 三元缔合物法^[2]、甲基橙氧化褪色法^[3]、二甲酚橙褪色光度法^[4]。而氧化偶氮胂 II褪色光度法测定微量碘的方法尚未见报道。本文利用 IO_3^- 的强氧化性对偶氮胂 II具有强烈的褪色作用, 而且褪色程度与 IO_3^- 量有关, 从而建立了测定微量碘的方法。该方法简单、快速、准确、选择性好, 应用于加碘盐中的碘含量的测定, 结果满意。

- 1 材料与方法
- 1.1 材料与仪器
- 碘标准溶液 1.0mg/ml, 称取优级纯碘酸钾 0.1686g, 用水配 100ml。临用时稀释至 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的工作液; 硫酸 9.0mol/L; 偶氮胂 II溶液 0.5g/L。
- 721 型光栅分光光度计 上海第三分析仪器厂; PHS-2 型酸度计。
- 1.2 试验方法

表 3 实际样品 NO_2^- 和 NO_3^- 含量的测定及其回收率、稳定性试验(测量次数为 6 次)

样品	测量值(g/kg)		标准加入量(mg/L)		RSD(%)		RSD(%)	
	NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-
火腿	0.242	0.524	3.0	3.0	0.76	3.74	94.1	93.5
鲜香肠	1.298	1.084	3.0	3.0	0.69	0.61	95.0	95.5
肉灌肠	1.034	0.414	3.0	3.0	1.43	2.65	93.0	100.0
腊肉	3.666	0	3.0	3.0	0.27	0.16	91.8	103.2

4 结语

由上述实验结果可看出, 比光谱导数法用于多组分同时测定是可行的, 分析结果准确可靠, 操作方法简便。在用该法测量肉制品中的 NO_2^- 和 NO_3^- 含量时, 采用求导间隔为 2nm 时, 二者的浓度范围分别在 $0 \sim 9\text{mg}/\text{L}$ 和 $0 \sim 9\text{mg}/\text{L}$ 之内符合线性关系, 回归相关系数 r 均达到 0.999 以上, 回收率及精密度试验结果表明, 测量 NO_2^- 和 NO_3^- 含量的结果可靠、准确。

参考文献

1 Salinas F, Berzds Nevado JJ, Espinosa Mansilla. A New Spec-

trophotometric Method for Quantitative Multicomponent Analysis Resolution of Mixtures of Salicylic and Salicyric Acids. [J] Talanta 1990, 37(3): 347~353

2 倪永年, 彭伏德. 比值导数波谱法分析混合色素. 分析化学, 1996, 24(3): 249

3 汤桂娜, 孔宏伟, 王保宁. 比光谱-导数-紫外分光光度法同时测定水中硝酸根和亚硝酸根. 分析化学, 1996, 24(3): 269

4 马晓国, 梁奕昌, 成晓玲. 比值光谱导数分光光度法同时测定微量磷和砷. 分析测试技术与仪器, 1998, 4(3): 169~173

5 宁正祥主编. 食品成分分析手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1998, 3: 535~548