

硝酸根离子选择电极测定食品中硝酸盐含量

邱少敏 江苏省产品质量监督检验中心所 210029

摘要 研究了应用离子选择电极测定腌腊肉制品、肉类罐头及全脂乳粉中硝酸盐含量的方法。对实际测定中硝酸根离子选择电极的性能、一些影响测定的因素及方法的可行性进行了实验论证。实验结果表明,所测食品样品经加酸水解去除脂肪后,以硝酸根离子选择电极测定滤液中的硝酸盐含量,其测定值与国家标准规定的镉柱法^[1]的测定值基本一致;方法的精密度和准确度符合要求,与镉柱法相比具有简便快速、测定范围广、干扰因素较少、检验成本低等特点,可以替代镉柱法作为日常检验食品中硝酸盐含量的方法。

腌腊肉制品、肉类罐头及全脂乳粉中含有一定量的硝酸盐和亚硝酸盐,来源于作为食品发色剂、防腐剂加入的硝酸盐和亚硝酸盐。食品中过多的硝酸盐对人体有害,而且硝酸盐在还原物质或细菌作用下易还原成亚硝酸盐,亚硝酸盐中的亚硝基与食品中的胺类化合物化合形成的亚硝胺是公认的强致癌物质^[2];因此以上3类添加硝酸盐或亚硝酸盐的食品中硝酸盐含量的控制及其检验方法的研究已经受到各级技术监督部门的重视。目前这3类食品中硝酸盐含量的测定采用国家标准规定的镉柱法,在实际检测中,镉柱法存在操作手续冗繁、操作方法难以掌握、必须同时测定样品中亚硝酸盐含量以及使用有机有毒品(盐酸萘乙二胺)等不足之处。本文就应用离子选择电极法作为腌腊肉制品、肉类罐头及全脂乳粉中硝酸盐含量日常检验方法(仲裁检验例外)的可行性进行了实验论证,结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器

- 1.1.1 Orion 811 pH/mv 计
- 1.1.2 Orion 93-07 硝酸根离子选择电极
- 1.1.3 Orion 93-02 Ag/AgCl 参比电极
- 1.1.4 Orion 917002 自动温度补偿测头
- 1.1.5 磁力搅拌器

1.2 试剂

- 1.2.1 硝酸钠标准溶液:精密称取0.1371 g 于110~120℃干燥至恒量的硝酸钠,加水溶解,移于500 ml 容量瓶中,并稀释至刻度,此溶液每ml 相当于200 ug NO₃⁻。
- 1.2.2 缓冲液^[3]:称取6.7 g 硫酸铝[Al₂(SO₄)₃·18H₂O],3.1 g 硫酸银,1.2 g 硼酸,1.9 g 氨基磺酸,溶解于约600 ml 水中,用5 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至6,稀释至1 L。
- 1.2.3 5 mol/L NaOH 溶液。
- 1.2.4 2 mol/L (NH₄)₂SO₄溶液。
- 1.2.5 1:1 H₂SO₄溶液。

1.3 实验样品

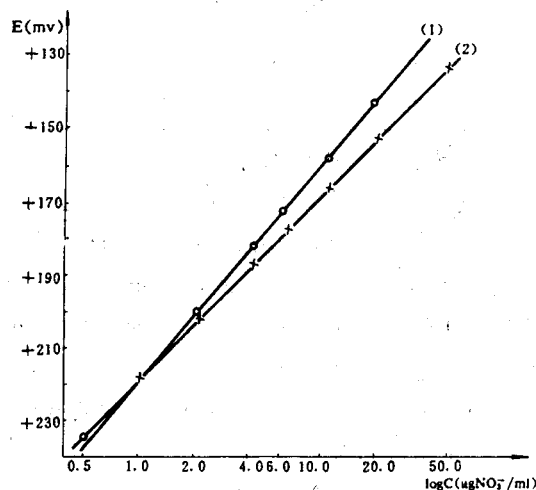
- 1.3.1 实验样品:省内企业生产的香肠、香肚;火腿罐头、午餐肉罐头;全脂乳粉。
- 1.3.2 样品处理:称取实验样品(肉类制品需经破碎)5 g 左右(精确至0.0002 g),置于50 ml 烧杯中,加水润湿后加入 H₂SO₄溶液10 ml,将烧杯置于电热板上加热5~10 min,稍冷后以80℃左右的水将样品全部洗入100 ml 容量瓶中,冷至室温,调节溶液 pH 值6左右,加水至刻度,静置30 min,清液以滤纸过滤,滤液供实验用。

1.4 测定方法

1.4.1 标准曲线

吸取0.25,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00,10.00,25.00 ml 硝酸钠标准溶液于100 ml 容量

瓶中,各加入6 g NaCl(乳粉标准曲线不加),定容至刻度。分别准确吸取20 ml 上述各标准溶液于50 ml 烧杯中,加入20 ml 缓冲液,以滤纸过滤沉淀,滤液置50 ml 烧杯中(乳粉标线加5 ml 缓冲液及2 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液,不需过滤),搅拌2 min,将电极浸入溶液,继续搅拌1 min,读取稳定电位值E,绘制 $E-\log C_{\text{NO}_3^-}$ 标准曲线(图1)。



(1) 肉类制品; (2) 全脂乳粉
图1 NO_3^- 离子测定标准曲线

1.4.2 样品测定

分别准确吸取20 ml 处理后的样品滤液于50 ml 烧杯中,加入20 ml 缓冲液,以滤纸过滤沉淀,滤液置50 ml 烧杯中(全脂乳粉加5 ml 缓冲液及2 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液,无沉淀不需过滤),搅拌2 min,将电极浸入溶液,继续搅拌1 min,读取稳定电位值,根据测得的电位值,可从标准曲线

(图1)上查得相应的浓度值。

2 结果与讨论

2.1 电极性能测试

2.1.1 电极选择性能试验

电极的选择性能通常以选择性常数来表示(此值小时,表示共存离子对所测离子的干扰小)。本实验以文献[4]中的 Pungor 方法测定 NO_3^- 离子选择电极对 NO_2^- 、 Cl^- 、 NO_2^+ 离子(样品所含主要干扰离子)的选择性常数,结果见表1。

表1 选择性常数测定结果

共存离子	共存离子浓度 (mol/L)	NO_3^- 离子浓度 (mol/L)	电位值差 (mv)	选择性常数
NO_2^-	0.01	0.01	1.25	0.05
Cl^-	0.01	0.01	0.18	0.007
SO_4^{2-}	1.00	0.01	0.01	4×10^{-6}

选择性常数的实测值与文献[5][6]中数值基本一致。鉴于 NO_2^+ 离子对 NO_3^- 离子测定的干扰比 Cl^- 离子小得多,因此样品处理时选用了 H_2SO_4 。

2.1.2 电极响应时间及重现性试验

取香肠、肉类罐头、全脂乳粉样品各2个,依上述测定方法进行电极响应时间及重现性试验,结果见表2,可见电极响应时间在90 s 以内,重现性良好,符合实际测定的要求。

2.2 样品前处理方法对测定结果的影响

表2 电极响应时间及重现性试验结果

样品	响应时间(s)	电位值 (mv)	样品	响应时间(s)	电位值 (mv)	样品	响应时间(s)	电位值 (mv)
香肠(1) (B ₁)	60	190.1	火腿 罐头(1) (A ₁)	40	181.9	全脂乳 粉(2) (E ₂)	65	192.8
	59	190.3		42	182.2		68	192.4
	57	189.9		44	182.0		65	192.6
香肠(2), (B ₂)	51	186.4	午餐肉 罐头(2) (D ₂)	72	200.5	全脂乳 粉(3) (E ₃)	85	205.1
	49	186.3		75	200.7		81	204.8
	53	186.6		75	200.4		82	205.0

表3 样品前处理方法对比试验结果

样 品	方法1	方法2	样 品	方法1	方法2
	测定值(ppm NO ₃ ⁻)	测定值(ppm NO ₃ ⁻)		测定值(ppm NO ₃ ⁻)	测定值(ppm NO ₃ ⁻)
火腿罐头(1) A ₁	87.30	87.07	午餐肉罐头(1) D ₁	68.52	68.65
火腿罐头(2) A ₂	90.27	90.45	午餐肉罐头(2) D ₂	34.76	34.54
香肠(1) B ₁	69.35	69.21	全脂乳粉(1) E ₁	71.42	71.23
香肠(2) B ₂	72.82	73.01	全脂乳粉(2) E ₂	64.32	64.03
香肚(1) C ₁	60.40	60.29	全脂乳粉(3) E ₃	39.27	39.60
香肚(2) C ₂	75.49	75.52	全脂乳粉(4) E ₄	59.44	59.21

镉柱法中规定的样品前处理方法^[1](方法1)步骤繁琐、操作费时,本方法采用酸水解法处理样品(方法2)。作者对两种样品前处理方法对测定结果的影响进行了对比试验,试验结果见表3。由表3可见,两种处理方法对样品 NO₃⁻ 离子含量测定影响不大,测定结果基本一致。由于方法2简便易行,所以样品处理以此法为宜。

2.3 缓冲液及(NH₄)₂SO₄用量对测定的影响

实验结果如图2、图3所示,由图可知,肉类制品样品中因含有较多的食盐(6%左右)及亚硝酸盐(15~18 mg/kg NaNO₂),缓冲液用量少于15 ml时,测定结果明显偏低,本实验采用20 ml;样品中大量存在的 Na⁺ 离子本身起着离子强度调节剂作用,(NH₄)₂SO₄溶液加入与否对测定结果无明显影响,故本实验不加(NH₄)₂SO₄溶液。全脂乳粉样品中存在的干扰离子较少,缓冲液用量相应减少,本实验取5 ml;(NH₄)₂SO₄溶液用量低于1.5 ml时,对测定结果具有较大影响,本实验加入2 ml。

2.4 溶液 pH 值对测定的影响

实验结果表明,溶液 pH 值过高或过低对测定具有明显影响,本实验条件下,pH 值大于8.5小于3.5无法得到稳定的电位值,这是由于溶液中过多高活动性的 OH⁻ 离子、H⁺ 离子的存在对液接电位产生明显影响所致。本实验控制溶液 pH 值为4.0~8.0,此范围内,溶液 pH 值对测定无明显影响。

2.5 溶液温度对测定的影响

取香肠、肉类罐头、全脂乳粉样品各2个,依上述测定方法在不同温度下进行测定,结果见表4。由表4可知,溶液温度对测定具有较为明显的影响,测定时标准溶液及各待测溶液的温度需保持一致。

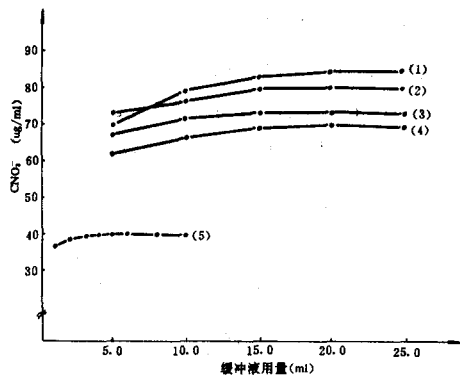
2.6 精密度及回收率试验

2.6.1 精密度试验

取香肠、香肚、火腿罐头、午餐肉罐头,全脂乳粉样品各2个,按上述的测定方法重复测定6次,结果见表5。

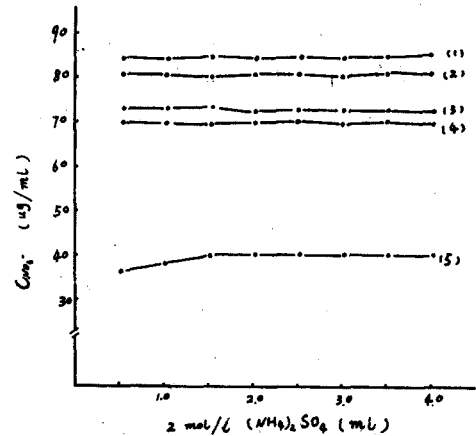
表4 溶液温度对测定的影响

样 品	温度(℃)			样 品	温度(℃)		
	20	22	25		20	22	25
测定值(ppm NO ₃ ⁻)				测定值(ppm NO ₃ ⁻)			
香肠(3) B ₃	78.91	82.01	85.80	午餐肉罐头(1) D ₁	68.65	71.51	74.91
香肠(4) B ₄	66.62	69.07	73.15	全脂乳粉(3) E ₃	39.60	41.08	43.56
火腿罐头(3) A ₃	83.02	85.24	90.32	全脂乳粉(4) E ₄	59.21	61.57	64.93



(1)火腿罐头;(2)香肠;(3)香肚;
(4)午餐肉罐头;(5)全脂乳粉

图2 缓冲液用量对测定的影响



(1)火腿罐头;(2)香肠;(3)香肚
(4)午餐肉罐头;(5)全脂乳粉
图3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液用量对测定的影响

表5 精密度试验结果

样 品	平行测定结果(n=6)						平均值 ($\bar{x}$)	标准差 (S)	变异系数 (cv%)
	测定值(ppm NO ₃ ⁻)								
火腿罐头(1) A ₁	86.06	86.23	88.92	87.02	86.77	87.42	87.07	1.035	1.19
火腿罐头(2) A ₂	90.12	89.98	90.99	89.68	91.21	90.72	90.45	0.610	0.67
香肠(1) B ₁	70.27	68.12	68.95	69.77	68.02	70.13	69.21	0.995	1.44
香肠(2) B ₂	73.92	73.52	73.50	72.02	71.87	73.23	73.01	0.855	1.17
香肚(1) C ₁	60.82	60.29	61.08	59.98	50.62	59.95	60.29	0.560	0.93
香肚(2) C ₂	74.80	76.81	75.75	74.47	74.97	76.32	75.52	0.925	1.22
午餐肉罐头(1) D ₁	68.33	69.65	69.57	68.52	68.01	67.82	68.65	0.783	1.14
午餐肉罐头(2) D ₂	34.34	34.22	34.69	35.34	34.42	34.23	34.54	0.428	1.24
全脂乳粉(1) E ₁	71.21	70.29	70.12	72.43	70.86	72.47	71.23	1.023	1.44
全脂乳粉(2) E ₂	62.77	64.03	64.97	63.62	64.52	64.27	64.03	0.766	1.20

2.6.2 回收率试验

表6 回收率试验结果

样品	加入量 (ppm NO_2^-)	本底值 (ppm NO_2^-)	测定值 (ppm NO_2^-)	回收率 (%)	样品	加入量 (ppm NO_2^-)	本底值 (ppm NO_2^-)	测定值 (ppm NO_2^-)	回收率 (%)
火腿罐头 (4) A ₄	60.0	57.22	114.60	95.6	香肚(4) C ₄	100.0	52.65	149.65	97.0
火腿罐头 (5) A ₅	100.0	65.43	161.82	96.4	午餐肉罐头 (3) D ₃	50.0	32.70	80.41	95.4
香肠 (5) B ₅	50.0	38.76	85.96	94.4	午餐肉罐头 (4) D ₄	50.0	29.92	77.13	94.4
香肠 (6) B ₆	80.0	43.47	120.21	95.9	全脂乳粉 (5) E ₅	100.0	49.07	145.32	96.2
香肚 (3) C ₃	100.0	68.53	164.77	96.2	全脂乳粉 (6) E ₆	100.0	71.10	168.57	97.5

取香肠、香肚、火腿罐头、午餐肉罐头,全脂乳粉样品各2个,加入一定量的标准 NO_3^- 离子溶液,按本文的测定方法进行回收率试验,结果见表6。

2.7 对比试验

香肠样品4个,香肚样品2个,火腿罐头样品2个,午餐肉罐头样品4个,全脂乳粉样品8个,按本法与镉柱法(样品处理亦按规定进行^[1])同时测定,测定结果见表7。试验结果及成对数据显著性检验分析表明,本法与镉柱法测定值在置信度达99%以上无显著性差异。

表7 本法与镉柱法对比试验结果

样品	本法 测定值	镉柱法 ppm NO_3^-	样品	本法 测定值	镉柱法 ppm NO_3^-
火腿罐头(2) A_2	90.45	86.37	午餐肉罐头(3) D_3	80.41	74.87
火腿罐头(4) A_4	57.22	58.98	午餐肉罐头(4) D_4	77.13	73.07
香肠(1) B_1	69.21	72.23	全脂乳粉(1) E_1	71.23	74.64
香肠(3) B_3	78.91	82.73	全脂乳粉(2) E_2	64.03	60.75
香肠(5) B_5	38.76	37.82	全脂乳粉(3) E_3	39.60	37.11
香肠(6) B_6	43.47	41.35	全脂乳粉(4) E_4	59.21	56.72
香肚(1) C_1	60.29	63.46	全脂乳粉(5) E_5	49.07	52.23
香肚(4) C_4	52.65	50.02	全脂乳粉(6) E_6	71.10	75.08
午餐肉罐头(1) D_1	68.65	64.79	全脂乳粉(7) E_7	52.05	50.65
午餐肉罐头(2) D_2	34.54	35.67	全脂乳粉(8) E_8	56.23	58.31
两法测定值显著	t	0.08	$t < t_{0.01}(20)$		
性检验	$t_{0.01}(20)$	2.845			

参 考 文 献

- 1 中华人民共和国国家标准《食品卫生检验方法理化部分》食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定方法. 北京: 中国标准出版社, 1986。
- 2 关鹏然等. 食品卫生工作手册. 北京: 人民卫生出版社, 1985。
- 3 城乡建设环境保护部环境保护局. 《环境监测分析方法》硝酸盐氮, 1983。
- 4 K. Srinivasan, G. A. Rechnitz. Anal. chem. 1969, 41: 1203。
- 5 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册(第三分册电化学分析与光学分析). 北京: 化学工业出版社, 1983。
- 6 高小霞. 电化学分析法在环境监测中的应用. 北京: 科学出版社, 1982。