

磷的极谱吸附波在食品分析中的应用

蓝 伟 光

(厦门水产学院食品工程系)

摘 要: 本文探讨了磷的极谱吸附波在食品分析中的应用。在 $0.19\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}-4.5 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钼酸铵— $9 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸锑钾—12%丙酮体系中, 磷会产生一尖锐、灵敏且稳定的络合物极谱吸附波, 其峰电位为 -0.38V (Vs. S. C.E.), 检出下限达 $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。应用于蔬菜、水果、鱼、肉、蛋等不同食品中磷的测定, 回收百分误差不大于5%, 变异系数在4%以内。同时以磷钼蓝分光光度法作对照试验, 所得相关数据经统计检验及误差分析后表明: 极谱法和磷钼蓝分光光度法的测定结果没有显著差异。

关键词: 磷, 极谱吸附波, 食品, 测定, 统计检验

磷广泛存在于动植物组织中, 其含量随种类的不同会发生很大的变化。它在人体中参与碳水化合物、脂肪和蛋白质的代谢, 调节机体的酸碱平衡, 以ATP等形式贮存和输送能量等重要的生理活动。磷缺乏时会导致食欲不振、生长不良等。因此, 测定食品中的磷具有营养学的意义。^[1,2]

食品中磷的测定方法目前采用的有喹钼柠重量法、磷钼蓝分光光度法^[3]。近年来萃取分光光度法^[4]、等速电泳法^[5]、极谱法^[6]等测定磷的方法续有文献报道, 但均未见用于食品中磷的测定。本文针对食品中磷的含量特征, 对食品中磷的极谱分析作了探讨, 提出了测定食品中磷的络合物极谱吸附波体系, 应用于水果、蔬菜、鱼、肉、蛋等食品中磷的测定, 方法简便、快速。测定的线性范围为 $0.3-280 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。回收百分误差不大于5%, 变异系数在4%以内。同时以磷钼蓝分光光度法作对照试验, 所得相关数据经统计检验及误差分析^[7]后结果表明, 当置信概率P取0.95时, 极谱法和磷钼蓝分光光度法的标准偏差是一致的(F检验), 两种方法测定的平均值没有显著性差异(t检验)。

1 主要仪器和试剂

JP-1A型示波极谱仪(三电极系统, 滴汞电极为工作电极, 铂电极为辅助电极,

本文1989年4月28日收到。

本文在厦门大学杨孙楷教授指导下完成, 厦门水产学院陈佳荣副教授审阅, 谨此致谢。

饱和甘汞电极为参比电极)。

721型分光光度计。

PHS-2型酸度计。

磷标准溶液:准确称取经110℃烘干二小时的磷酸二氢钾(GR)2.1935g溶于水,定容至1000ml,此为含P0.5mg/ml贮备液,使用时稀释配制各所需浓度之标准溶液。

钼酸铵溶液($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$):称取4.4g四水合钼酸铵溶于水,定容至500mL。

酒石酸锑钾溶液($0.002\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$):称取0.33g酒石酸锑钾溶于水,定容至500ml。

混合底液:将按上述要求配制好的钼酸铵溶液、酒石酸锑钾溶液各150ml和 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 105ml三者混合制得。

丙酮。

以上试剂除特别说明外均为AR试剂,所用水为二次蒸馏水。

2 试验方法与条件探讨

2.1 试验方法

于25ml容量瓶中,移入3.0ml混合底液、3.0ml丙酮及一定量的磷标准溶液,加水至刻度,摇匀。倾入电解池中,调示波极谱原点电位为 -0.30V ($V_s, S. C. E.$),于峰电位 -0.38V 记录峰电流值。

2.2 磷的络合物极谱吸附波体系的探讨

按上述试验方法对钼酸铵、酒石酸锑钾、pH值对峰电流的影响进行了测试,结果(图1—3)表明:以钼酸铵 $4.5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酒石酸锑钾 $9\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=0.7-0.8$ 时峰电流最大且稳定。添加适当的有机溶剂可显著提高峰电流值。实验比较了乙醇、丙酮、甘油、丁酮等溶剂及其混溶体系,发现在25ml总体积中,磷含量在 $0.5-8\mu\text{g}$ 范围内,以添加3ml丙酮效果最佳(图4)。

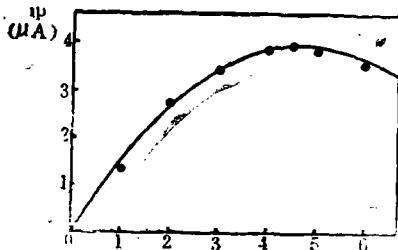


图1 钼酸铵浓度与峰电流的关系

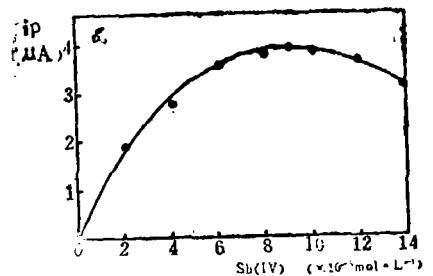


图2 酒石酸锑钾浓度与峰电流的关系

根据上述实验结果,体系的组成以 $0.19\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}-4.5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 钼酸铵- $9\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸锑钾-12%丙酮为最佳测试条件。

2.3 磷浓度与峰电流的关系

按试验方法配制一系列标准溶液进行测定,所得峰电流与磷浓度呈良好的线性关系

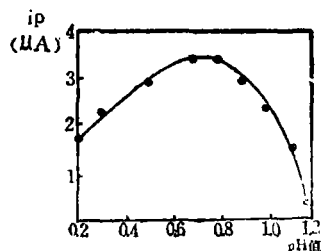


图3 pH与峰电流的关系

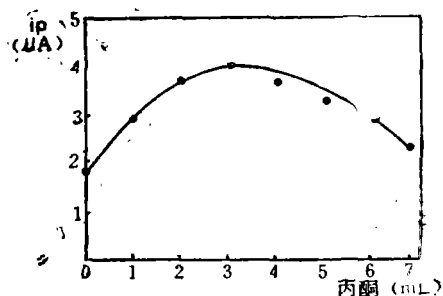


图4 丙酮用量对峰电流的影响

(图5)。检出下限达 $0.3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定的线性范围为 $0.3\text{--}280\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.4 共存物质的干扰试验

按试验方法配制含磷量为 $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的试液对可能共存的离子进行干扰试验, 结果表明: 超过100倍的 Fe^{3+} 共存时峰电流会明显降低, 但添加适量的抗坏血酸可消除干扰。 $\text{As}(\text{v})$ 与磷一样, 在此底液条件下亦能与 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 形成三元杂多酸, 产生络合物极谱吸附波, 波形尖锐, 其峰电位为 -0.33V (Vs. S. C. E.), 由于磷、砷吸附波的峰电位相差 50mV , 因此相互之间的影响甚小。下述元素的离子不干扰测定: K 、 Na 、 Ca 、 Mg 、 Zn 、 CO 、 Cu 、 Ni 、 Al 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III}$ 、 $\text{VI})$ 及大量的 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等。

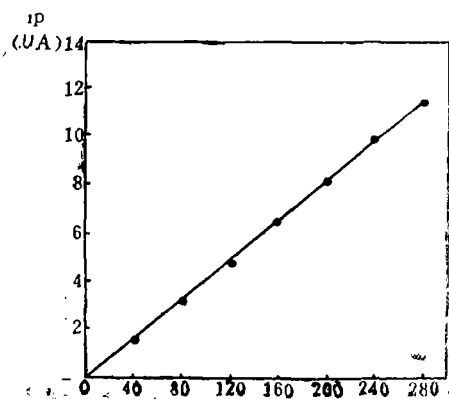


图5 磷浓度与峰电流的关系

3 食品中磷的测定方法

3.1 试样来源 所测试样均购自集美农贸市场。

3.2 取样方法

3.2.1 蔬菜和水果 先用水将表层洗净, 除去表面附着的水分。依食用习惯, 取可食部分沿纵轴剖开, 各取四分之一, 切碎, 充分混匀。

3.2.2 鱼类 去鳞、头、尾及内脏, 洗净, 除去表面附着的水分, 纵剖, 取其一半, 去骨刺后全部绞成肉泥状, 充分混匀。

3.2.3 肉类 将市购的瘦肉、猪肝任意取出部分, 切碎, 充分混匀。

3.2.4 蛋类 去壳后取其蛋清。

3.3 消化方法

称取捣碎混匀之食品 2.0g 于 100ml 凯氏烧瓶中, 加入 20ml 浓 HNO_3 、 0.5ml HClO_4 ,

混摇片刻,置于通风橱中加热消化,并蒸发至近干,尽可能使棕色的 NO_2 气体除尽。稍冷,加入10ml H_2O ,继续加热至无烟逸出为止。冷却,将内容物全部移入100ml容量瓶中定容,作为试验溶液备用。

3.4 分析步骤

根据样品中含磷量的大小不同,取适量消化好的试验溶液稀释,使溶液中磷浓度在测定的线性范围内,定容至一定体积,然后按2.1试验方法进行测定,用标准曲线法计算分析结果。

4 结果与讨论

4.1 分析方法的精密度与回收率

4.1.1 精密度试验 按3测定方法将每一试样进行6次平行测定,结果如表1所示。

表1 食品中磷测定精密度 (mg/100g)

试 样	测 定 次 序 (n=6)						平均值a	标准偏差S	变异系数 $\frac{S}{a}$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
苹 果	8.30	8.38	8.18	7.98	8.23	8.30	8.23	0.14	1.7
花 菜	16.54	15.92	16.48	16.05	16.94	16.85	16.46	0.41	2.5
葱 头	15.62	15.08	15.82	15.42	14.90	16.02	15.48	0.43	2.8
红萝卜	27.81	26.25	25.43	25.74	27.15	27.18	26.59	0.93	3.5
鳊 鱼	83.54	84.85	85.21	82.37	86.42	82.93	84.22	1.53	1.8
鲢 鱼	168.62	174.12	166.70	172.64	170.13	172.85	170.84	2.85	1.7
猪 肝	256.12	265.30	262.08	257.14	259.85	261.43	260.32	3.38	1.3
瘦 肉	190.48	186.52	193.63	189.21	192.14	187.85	189.97	2.66	1.4
鸭蛋清	302.54	296.45	298.10	304.96	303.81	300.64	301.08	3.32	1.1

4.1.2 回收率试验 按3测定方法在每一试样中添加一定量的标准磷进行回收试验,结果如表2所示。

表2 食品中磷测定回收率 (mg/100g)

试 样	试样含磷量	加入标准磷量	回收磷量	回收率 (%)
苹 果	8.23	1.25	1.30	104
花 菜	16.46	25.00	24.58	98
葱 头	15.48	25.00	24.67	99
红萝卜	26.59	25.00	26.25	105
鳊 鱼	84.22	125.00	121.84	97
鲢 鱼	170.84	125.00	126.50	101
猪 肝	260.32	250.00	258.90	104
瘦 肉	189.97	125.00	118.42	95
鸭蛋清	301.08	250.00	243.89	98

4.2 分析结果的统计检验与误差分析

4.2.1 测定结果平均值与标准偏差的置信区间

若置信概率 P 取0.95, 当 $n = 6$ 时, 查 t 分布表^[7]得: $t_{\text{临}} = 2.571$, 查标准偏差的置信限表 (χ^2 分布)^[7]得: $k_m = 0.624$ 、 $k_M = 2.453$ 。将临界值 t 和 k_m 、 k_M 分别代入 $a - t \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq a + t \frac{s}{\sqrt{n}}$ 与 $k_m s \leq \sigma \leq k_M s$ 计算所测试样结果的平均值及标准偏差的置信区间如表3所示。

表3 测定结果平均值与标准偏差的置信区间 (mg/100g)

试 样	平均值的置信区间		标准偏差的置信区间	
	$a - 1.05S \leq \mu \leq a + 1.05S$ ($P = 0.95, n = 6$)		$0.624S \leq \sigma \leq 2.453S$ ($P = 0.95, n = 6$)	
苹 果	[8.08	8.38]	[0.09	0.34]
花 菜	[16.03	16.89]	[0.26	1.00]
葱 头	[15.03	15.93]	[0.27	1.05]
红 萝 卜	[25.33	27.89]	[0.76	2.99]
鲳 鱼	[82.61	85.83]	[0.95	3.75]
鲢 鱼	[167.85	173.83]	[1.78	6.99]
猪 肝	[256.77	263.87]	[2.11	8.29]
瘦 肉	[187.18	192.76]	[1.66	6.52]
鸭 蛋 清	[297.59	304.57]	[2.07	8.14]

4.2.2 对照试验结果平均值与标准偏差一致性的检验

将上述用极谱法测定的各种食品试样同时用磷钼蓝分光光度法作对照试验, 结果如表4所示。

表4 食品中磷的分析及 F 、 t 统计检验结果 (mg/100g)

试 样	磷钼蓝分光法 ($n_1 = 3$)		极谱法 ($n_2 = 6$)		F	S	t
	平均值 a_1	标准偏差 s_1	平均值 a_2	标准偏差 s_2			
苹 果	8.17	0.22	8.23	0.14	2.47	0.17	0.50
花 菜	17.05	0.47	16.46	0.41	1.31	0.43	1.94
葱 头	15.19	0.83	15.48	0.43	3.72	0.57	0.72
红萝卜	25.35	1.05	26.59	0.93	1.27	0.96	1.83
鲳 鱼	84.77	2.66	84.22	1.53	3.02	1.92	0.40
鲢 鱼	167.49	4.25	170.84	2.85	2.22	3.31	1.43
猪 肝	263.26	4.63	260.32	3.38	1.88	3.78	1.10
瘦 肉	187.81	4.04	189.97	2.66	2.31	3.12	0.98
鸭蛋清	297.57	5.47	301.08	3.32	2.71	4.05	1.22

将表4中的 S_1 、 S_2 值代入标准差一致性检验 (F 检验) 公式: $F(V_1, V_2) = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ 计

算的F统计量同列于表4中。

若置信概率P取0.95, 当 $v_1 = n_1 - 1 = 2$, $v_2 = n_2 - 1 = 5$ 时, 查F分布临界值表^[7]得: $F_{\text{临}} = 5.79$ 。从表4结果可知, 所测食品试样的F值均小于临界值F, 说明用极谱吸附波法测定磷与用磷钼蓝分光光度法测定磷的标准偏差是一致的。故可用两列等精度平均值一致性的检验公式^[7]

$$t = \frac{a_1 - a_2}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \left\{ \text{其中 } S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \right\}$$

计算t值。所得结果见表4。

当 $P = 0.95$, $v = n_1 + n_2 - 2 = 7$ 时, 查t分布表^[7]得: $t_{\text{临}} = 2.365$ 。对照表4结果可见: 所有测试样品的统计值t均小于临界值t, 说明两种分析方法测定的平均值没有显著性差异。

综上所述, 可以得出如下结论: 采用极谱吸附波法测定磷和采用磷钼蓝分光光度法测定磷没有实质性差别, 两种分析方法之间不存在系统误差, 它们之间的差别是由于偶然误差引起的。

4.3 讨论

4.3.1 由于本分析方法的电化学响应属于络合物极谱吸附波, 因此试样测定必须和制备标准曲线的反应条件(如底液组成、汞柱高度、温度和起始扫描电位等)保持一致。

4.3.2 消化时若消化液蒸至近干时仍有黑粒存在, 应停止加热, 冷却后再加适量的 HNO_3 继续加热消化直至溶液呈无色透明或微黄绿色时表示消化完全。

4.3.3 对大多数食品来讲, 其磷的含量比铁高得多^[8], Fe^{3+} 的存在不足以对磷的测定产生干扰。因此, 实际应用中不必添加抗坏血酸消除之。

4.3.4 本分析方法具有快速、简便、灵敏、波形尖锐、测定线性范围宽等优点, 含磷量大小不同的食品均能做到准确、快速的测定, 便于推广应用。

参 考 文 献

- [1] Frank A. L. . Basic Food Chemistry. New York, The Avi Pub, 1983: 232
- [2] 蒋挺大等。食物与营养化学。北京: 科学出版社, 1987: 106—108
- [3] William S. . Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 14 ed, 1984: 419
- [4] 王尊本等。海水中活性磷酸盐的萃取分光光度法测定。厦门大学学报(自然版), 1986, 25(1): 113—116
- [5] 福士惠一等。共沈浓缩—细管式等速电泳泳动法による海水中σ各種りい酸イオンの定量。分析化学, 1985, 34(1): 21—25
- [6] 陈立义等。矿石中微量磷的示波极谱测定。理化检验化学分册, 1987, 23(2): 66—67
- [7] 达式奎等。食品工程测试。上海: 上海交通大学出版社, 1987, 41—50, 416—420
- [8] 上海市商检局。食品化学分析。上海: 上海科技出版社, 1978, 352—355

APPLICATION OF THE POLAROGRAPHIC WAVE ABSORPTION
OF PHOSPHORUS TO FOOD ANALYSIS

Lan Weiguang

(Department of food engineering, Xiamen Fisheries College)

Abstract: This paper probes into the application of the polarographic wave absorption of phosphorus to food analysis. In the bottom solution system of $0.19\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hydrochloric acid - $4.5 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ammonium molybdate - $9 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ antimony potassium tartrate - 12% acetone, a clear, sharp and sensitive wave absorption of phosphorus is obtained. Its peak electric potential is -0.38V (Vs. S. C. E.). The peak height is proportional to the concentration of phosphorus in the range of $0.3\text{--}280 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. It is applied to the determination of phosphorus in various food samples such as vegetables, fruit, meat, fish and eggs. All relative errors of recoveries are not more than 5%, their variant coefficients are less than 4%. At the same time, the contrast test is done by using phosphorus molybdovanadate spectrophotometry, and the relative data is obtained and their statistical test and error analysis are conducted, the conclusion is that the determined results between polarographic method and phosphorus molybdovanadate spectrophotometry have no obvious diversity.

Key words: Phosphorus, Polarographic wave absorption, Application, Food analysis, statistical test