

实验技术与方法

分光光度法测定食盐中硫酸根含量

高牡丹,李静,李新玲,杨振东

(山东省食品药品检验研究院,山东省特殊医学用途配方食品质量控制工程技术研究中心,
山东省食品药品安全检测工程技术研究中心,山东济南 250100)

摘要:目的 建立一种测定食盐中硫酸根含量的分光光度方法。方法 样品溶液中加入过量铬酸钡悬浊液处理后,滤液中含有被硫酸盐所取代的铬酸盐离子,呈现黄色,进行比色定量。结果 方法的相对标准偏差为0.37%~2.34%($n=7$),精密度高;回收率在98.9%~101.8%之间,准确度好。结论 该方法精密度高、准确度好、操作简便,适合食盐中硫酸根含量的批量检测。

关键词:硫酸根;食盐;分光光度;铬酸钡

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2023)01-0086-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.01.013

Determination of sulfate in table salt by spectrophotometry

GAO Mudan, LI Jing, LI Xinling, YANG Zhendong

(1. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Quality Control of Food for Special Medical, Shandong Research Center of Engineering and Technology for Safety Inspection of Food and Drug, Shandong Institute for Food and Drug Control, Shandong Ji'nan 250100, China)

Abstract: Objective To develop a spectrophotometric method for the determination of sulfate in salt. **Methods** After excessive of barium chromate suspension was added to the sample solution, the filtrate contained chromate ions replaced by sulfate and appeared yellow, which could be quantified colorimetrically. **Results** The method had high precision with the RSD of 0.37%-2.34% ($n=7$). And the recoveries was between 98.9% and 101.8% with good accuracy. **Conclusion** The method is suitable for the batch determination of sulfate content in salt with high precision, good accuracy and easy operation.

Key words: Sulfate; salt; spectrophotometry; barium chromate

食盐是人们生活中不可缺少的调味品,其提供的钠离子和氯离子在人体内发挥着重要的生理作用。但是食盐食用过量也会对人体产生危害^[1-2],因此准确计算食盐中氯化钠含量非常重要^[3-6]。由于食盐中含有镁盐、钙盐、钾盐、硫酸盐、其他氯化物等杂质,GB 5009.42—2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》^[7]和 GB/T 5461—2016《食用盐》^[8]中,食盐中硫酸根的含量是计算最终食盐氯化钠含量的重要指标。

综合目前 GB 5009.42—2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》^[7]、GB/T 13025.8—2012《制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定》^[9]和文献中一些检测方法^[10-16],食盐中硫酸根的检测方法主要有

EDTA 络合滴定法、比浊法、重量法、离子色谱法等。然而以上方法存在诸多缺陷,比如 EDTA 络合滴定法所用铬黑 T 指示剂滴定终点易发生滞后,影响结果准确性;重量法检测低含量样品时测量误差大;比浊法中硫酸根含量大的样品,比浊液易发生沉降,导致结果不准确;离子色谱法中氯化钠基质背景干扰较大。此外,很多方法操作复杂,不适合批量检测。因此,建立一种准确度高、操作简便、适合批量检测方法非常必要。

本方法主要原理是:在酸性溶液中,铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀和铬酸根离子。将溶液中和至偏碱性后,多余的铬酸钡及生成的硫酸钡沉淀可过滤除去。滤液中则含有被硫酸盐所取代的铬酸盐离子,呈现黄色,比色定量。经过分析:本方法存在的干扰主要有两个来源:一是样品溶液中的碳酸根、碳酸氢根离子也会与钡离子结合生成沉淀,同样会置换出黄色的铬酸钡离子。本方法所加的碱

收稿日期:2021-12-29

作者简介:高牡丹 女 高级工程师 研究方向为食品质量分析

E-mail:51980184@qq.com

性试剂——钙氨溶液,针对这种干扰可以完全消除。原因是其中的钙离子会先于钡离子与样液中的碳酸盐及碳酸氢盐生成碳酸钙和碳酸氢钙沉淀。二是特殊样品(如氨基酸盐)溶解后溶液本身呈现黄色带来的干扰。针对这种情况时,需检测样品空白予以扣除,以消除干扰。由此可知,分光光度法测硫酸根,显色液稳定,特异性好,相比其他检测方法更为方便准确。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

电子分析天平(精度 0.1 mg,梅特勒公司),紫外可见分光光度计(精度 0.000 1,日本岛津),离心机(德国达美科),磁力搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器)。

乙醇、乙酸、盐酸、氨水、铬酸钡、氯化钙(分析纯,国药集团),硫酸根标准溶液(1 mg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心),实验用水均符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》^[17]三级水要求,食盐(市售)。

1.2 方法

1.2.1 试剂配制和标准工作溶液的制备

铬酸钡悬浊液:称取约 50.0 g 铬酸钡,研磨,加入约 500 mL 水,吸取 0.90 mL 盐酸,28.6 mL 冰乙酸,用水定容至 1 000 mL,充分振摇均匀,制成悬浊液,保存于聚乙烯瓶中,使用前摇匀。

钙-氨溶液:称取 1.9 g 氯化钙溶于 500 mL 氨水中,密闭保存;硫酸盐标准工作溶液 $[\rho(\text{SO}_4^{2-})=0.20 \text{ mg/mL}]$:以硫酸根标准溶液(1 mg/mL)稀释 5 倍;硫酸盐标准工作溶液 $[\rho(\text{SO}_4^{2-})=0.10 \text{ mg/mL}]$:以硫酸根标准溶液(1 mg/mL)稀释 10 倍。

1.2.2 标准曲线的制作

分别吸取 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 硫酸盐标准工作溶液(0.10 mg/mL)于刻度比色管,另外分别吸取 3.0、4.0、5.0 mL 硫酸盐标准工作溶液(0.20 mg/mL)于刻度比色管中,得到含量分别为 0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.80、1.00 mg 标准系列。向比色管中各加 5.0 mL 搅拌均匀的铬酸钡悬浊液,盖塞,充分混合,静置 10 min。在离心管中加 1.0 mL 钙-氨溶液,混匀。再各加 4.0 mL 乙醇,定容至 15 mL 刻度线。盖塞,剧烈振摇 1 min,放置 30 min 后。将其转入 15 mL 螺帽离心管中,离心(3 000 r/min,5 min,离心半径为 9.94 cm)。取上层清液于波长 420 nm 处,用 1 cm 玻璃比色皿,以零管为参比,测定吸光度。绘制校准曲线。比色时,不要荡起沉淀物质,必要时过滤。

1.2.3 样品测定

称取粉碎好的试样约 10 g(精确至 0.1 mg)样品,置于 200 mL 烧杯中。加入约 100 mL 水,溶解。转移至 200 mL 容量瓶中,用水定容,过滤。吸取适量滤液(1.0~5.0 mL,含硫酸根 1 mg 以下)于 15 mL 刻度比色管中,与标准系列同样处理后于波长 420 nm 处,用 1 cm 玻璃比色皿比色。根据标准曲线计算样品中硫酸盐含量。样品滤液有颜色时,需检测样品空白予以扣除。

1.2.4 反应条件的确认

1.2.4.1 铬酸钡悬浊液加入后反应时间的确认

本方法选用的铬酸钡悬浊液浓度为 50 g/L,添加量为 5.0 mL。选取三个食盐样品(精制盐、氨基酸盐、果蔬盐),按 1.2.3 处理后,加入 5.0 mL 铬酸钡悬浊液,分别放置 1、2、3、5、7、9、10、20、30、60 min 后,检测硫酸根含量,绘制变化曲线,以比较反应时间对结果的影响。

1.2.4.2 碱性试剂用量的确认

选定三个不同品种食盐样品(精制盐、氨基酸盐、果蔬盐),按 1.2.3 处理后,分别添加 0.5、0.8、1.0、2.0、3.0、5.0 mL 钙-氨溶液测定其硫酸根含量,绘制变化曲线,以比较碱性试剂用量对结果的影响。

1.2.4.3 乙醇用量的确认

选取 3 个食盐样品(精制盐、氨基酸盐、果蔬盐),按 1.2.3 处理后,分别添加 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 乙醇,对硫酸根含量测定其硫酸根含量,绘制变化曲线,分析乙醇用量对结果的影响。

1.2.5 方法学考察

1.2.5.1 精密度实验

选取 7 个不同含量水平的食盐基质(精制盐、烤盐、果蔬盐、氨基酸盐、井矿盐、日晒盐、海藻盐)按照 1.2.3 重复测定 7 次,以考察方法的精密度。

1.2.5.2 准确度实验

选取 7 个不同的食盐基质(精制盐、烤盐、果蔬盐、氨基酸盐、井矿盐、日晒盐、海藻盐)样品进行不同浓度水平的加标回收实验按照 1.2.3 测定,以考察方法准确度。

2 结果

2.1 硫酸根含量标准曲线

以硫酸根含量为横坐标,以吸光度为纵坐标以绘制标准曲线(图 1)。由图 1 可以看出,硫酸根在 0.05~1.0 mg 含量范围内(3.33~66.7 mg/L)线性良好,决定系数为 $R^2=0.999 0$ 。说明在此区间,硫酸根含量可以准确定量。

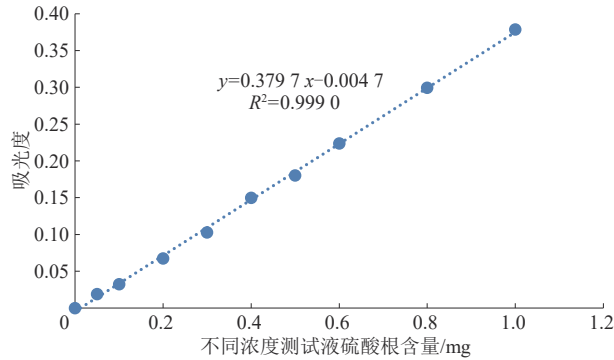


图1 硫酸根含量标准曲线

Figure 1 Standard curve of sulfate content

2.2 铬酸钡悬浊液加入后反应时间的确认结果

由于铬酸钡悬浊液是一个不稳定的体系,添加时容易出现不均匀、不一致情况。加铬酸钡悬浊液前,需将悬浊液充分混匀后倒入烧杯,在磁力搅拌器上进行实时搅拌,同时吸取加入,保证了该悬浊液添加的均匀性和一致性。加入的铬酸钡与样液中硫酸根发生化学反应,因此需要对反应时间进行确认以确保反应完全。以不同反应时间对硫酸根含量变化绘制曲线,详见图2。由图2可知,随着反应时间延长,硫酸根离子能更充分的置换出铬酸根离子,使得检测结果增高,但10 min后结果趋于稳定,说明10 min硫酸根离子和钡离子已完成反应,检测结果趋于稳定。因此最佳反应时间为10 min。

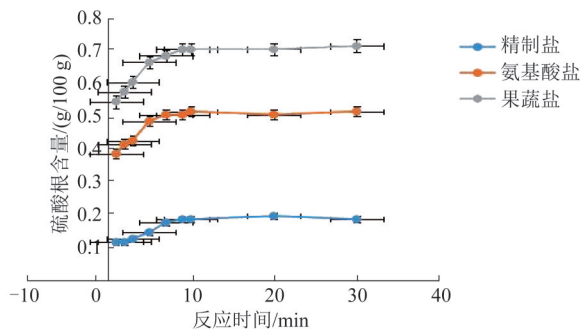


图2 不同反应时间对硫酸根含量的变化曲线

Figure 2 Variation curves of sulfate radical content with different reaction time

2.3 碱性试剂用量的确认结果

本方法选用碱性试剂的是钙-氨溶液,以提供碱性环境。以不同碱性试剂添加量对硫酸根含量绘制变化曲线,见图3。由图3看出,随着碱性试剂添加量的增加,精制盐结果基本保持不变,氨基酸盐和果蔬盐硫酸根呈上升趋势,在钙-氨溶液用量为1.0 mL及以上时,结果基本保持不变。原因是氨基酸盐和果蔬盐呈酸性,所以需要添加的碱性试剂也需相应增加。在钙-氨溶液用量为1.0 mL时,就足以使反应溶液的环境由酸性转化为碱性,使重铬酸

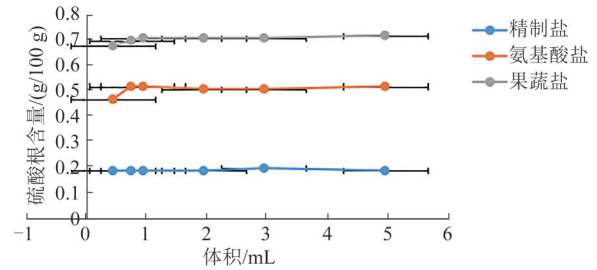


图3 不同碱性试剂添加量对硫酸根含量的变化曲线

Figure 3 Variation curves of different alkaline reagent addition amount to sulfate radical content

根离子转化为铬酸根离子,从而准确测定样品硫酸根含量。

2.4 乙醇用量的确认结果

反应溶液中加入乙醇,目的是用来降低沉淀的溶解度,使反应完的溶液体系更稳定,有利于铬酸根离子吸光度的测定。本方法就乙醇用量对硫酸根检测结果的影响进行了考察。不同乙醇用量对硫酸根含量变化曲线详见图4。由图4可知,随着乙醇用量的增加,检验结果呈上升趋势。在乙醇用量为4.0 mL及以上时,结果趋于稳定。本方法前期试剂添加量总和为11 mL,由于本方法选用的离心管为15 mL,为了便于操作,选取乙醇添加量为4.0 mL。

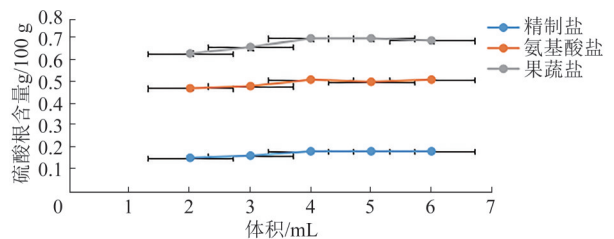


图4 不同乙醇用量对硫酸根含量的变化曲线

Figure 4 Variation curves of different amount of ethanol on sulfate radical content

2.5 精密度结果

由表1可知,相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)在0.37%~2.34% (n=7)范围,结果精密度较好,符合GB/T 27417—2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》^[18]中对方法精密度的要求。

2.6 加标回收实验结果

由表2可知,本研究方法加标回收率为98.9%~101.8%,符合GB/T 27417—2017标准质量控制要求^[18]。

3 讨论

本实验的食盐中硫酸根通过化学置换反应生成铬酸盐溶液,显色呈现黄色,在420 nm波长下比

表1 精密度实验结果

Table 1 The precision results

样品基质	样品硫酸根含量检测结果(g/100 g)								RSD/%
	平行1	平行2	平行3	平行4	平行5	平行6	平行7	平均值	
精制盐	0.148	0.152	0.156	0.154	0.146	0.152	0.154	0.152	2.34
烤盐	0.214	0.212	0.219	0.218	0.222	0.211	0.216	0.216	1.83
氨基酸盐	0.347	0.342	0.351	0.347	0.333	0.353	0.349	0.346	1.94
果蔬盐	0.374	0.377	0.379	0.375	0.371	0.379	0.375	0.376	0.76
井矿盐	0.524	0.529	0.532	0.531	0.525	0.515	0.525	0.526	1.09
日晒盐	0.811	0.813	0.819	0.818	0.818	0.818	0.815	0.816	0.37
海藻盐	0.924	0.927	0.935	0.923	0.934	0.922	0.927	0.927	0.56

表2 回收率实验结果

Table 2 The results of recovery test

样品	加标前测定值/(g/100g)	称样量/g	硫酸盐加标量/mg	加标后检测值/(g/100g)	回收量/mg	回收率/%
精制盐	0.152	10.244 8	20	0.345	19.77	98.9
烤盐	0.216	10.627 4	20	0.403	19.87	99.4
氨基酸盐	0.346	10.517 3	25	0.587	25.35	101.4
果蔬盐	0.376	10.264 7	25	0.624	25.46	101.8
井矿盐	0.526	10.245 0	50	1.009	49.48	99.0
日晒盐	0.816	10.624 8	50	1.287	50.04	100.1
海藻盐	0.927	10.541 1	50	1.399	49.75	99.5

色定量硫酸根含量,特异性好。通过实验条件优化确认和方法学考察结果表明,本方法精密度高、准确性好,适用于食盐中硫酸根含量的批量检测,具有广泛的实用意义。

参考文献

[1] LOYOLA I P, SOUSA M, JARDIM T, et al. Comparison between the effects of himalaian salt and common salt intake on urinary sodium and blood pressure in hypertensive individuals [J]. Arquivos Brasileiros de Cardiologia, 2022, 118 (5) : 875-882.

[2] FILIPPOU C, TATAKIS F, POLYZOS D, et al. Overview of salt restriction in the Dietary Approaches to Stop Hypertension (DASH) and the Mediterranean diet for blood pressure reduction [J]. Reviews in Cardiovascular Medicine, 2022, 23(1) : 36.

[3] 鲍连艳, 程月红, 张廷文, 等. 食盐中氯化钠测定的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16) : 5245-5249.

BAO L Y, CHENG Y H, ZHANG T W, et al. Study on determination of sodium chloride in salt [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(16) : 5245-5249.

[4] 吴丽冬, 温铁岩. 浅析食盐中氯化钠含量的测定方法[J]. 食品安全导刊, 2021(18) : 173-174.

WU L D, WEN T Y. Analysis on the determination method of sodium chloride content in table salt [J]. China Food Safety Magazine, 2021(18) : 173-174.

[5] 岳超, 王峰, 袁堃, 等. 快速计算食用盐中氯化钠结果方法的建立[J]. 中国调味品, 2021, 46(2) : 116-117, 121.

YUE C, WANG F, YUAN K, et al. Establishment of rapid calculation method for determination results of sodium chloride in edible salt[J]. China Condiment, 2021, 46(2) : 116-117, 121.

[6] 聂小林, 朱红军, 李淑慧, 等. 食盐中氯化钠测定结果计算方案的建立[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(24) : 8484-8488.

NIE X L, ZHU H J, LI S H, et al. Establishment of calculation

scheme for determination results of sodium chloride in table salt [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(24) : 8484-8488.

[7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食盐指标的测定: GB 5009.42—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Food Safety Standard—Determination of salt index: GB 5009.42—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

[8] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 食用盐: GB/T 5461—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Edible salt: GB/T 5461—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

[9] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定: GB/T 13025.8—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. General test method in salt industry—Determination of sulfate: GB/T 13025.8—2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.

[10] 温权, 李可, 梁肇海. 间接配合滴定法测定食盐中硫酸根 [J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(1) : 24-25, 30.

WEN Q, LI K, LIANG Z H. Determination of sulfate radical in salt sample by indirect complexometric titration [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(1) : 24-25, 30.

[11] 许龙福. 硫酸钡比浊法测定食盐中硫酸根 [J]. 理化检验: 化学分册, 1995, 31(1) : 33-34.

XU L F. Determination of sulfate in salt by barium sulfate turbidimetry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B Chemical Analysis, 1995, 31(1) : 33-34.

- [12] 胡燕秀. 氯化钡比浊法测定食盐中的硫酸根离子[J]. 化工管理, 2018(28): 87-88.
HU Y X. Determination of sulfate ion in table salt by barium chloride turbidimetry [J]. Chemical Enterprise Management, 2018(28): 87-88.
- [13] DJILLALI B, SAMIRA K, NOUREDINE B. Infrared turbidimetric titration method for sulfate ions in brackish water [J]. Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry, 2012, 13(2): 5.
- [14] 何攀, 邓洁红. 离子色谱法测定食盐中的硫酸根[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(2): 673-676.
HE P, DENG J H. Determination of sulfate in salt by ion chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(2): 673-676.
- [15] 杨文英, 王艳春. 离子色谱法测定食盐中的硫酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(6): 732-733.
YANG W Y, WANG Y C. Determination of sulfate in table salt by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2004, 14(6): 732-733.
- [16] AKTER F, SAITO S, TASAKI-HANDA Y, et al. Partition/ion-exclusion chromatographic ion stacking for the analysis of trace anions in water and salt samples by ion chromatography [J]. Analytical Sciences, 2018, 34(3): 369-373.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 分析实验室用水规格和试验方法: GB/T 6682—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Water for analytical laboratory use—Specification and test methods: GB/T 6682—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Conformity assessment—Guidance on validation and verification of chemical analytical methods: GB/T 27417—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.