

ICP-AES 次灵敏线法 测定高盐食品中氯化钠的含量

张丽霞^{1,2}, 曾 丽¹, 郑迎新¹, 郭庆园³, 谢骏谦¹, 郭汉城^{1,*}

(1. 中华人民共和国清远海关, 广东清远 511515;

2. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510000;

3. 中华人民共和国广州海关, 广东广州 510000)

摘要: 本文以高盐食品为研究对象, 建立了运用等离子体发射光谱法(ICP-AES)次灵敏线(330.232 nm)检测高盐食品中 NaCl 含量的方法, 并比较了外界共存离子以及不同前处理方法对于测定结果的影响。结果显示: ICP-AES 次灵敏线(330.232 nm)的线性范围(10~300 mg/L, $r = 0.9995$) 宽于主灵敏线(589.59 nm)的线性范围(0~20 mg/L, $r = 0.9998$) 且精密度良好($RSD < 1.0\%$), 可以规避传统方法测定样品因稀释梯度大而导致的误差; 外界共存元素 K、Ca、Mg、Sn 及 Zn 离子对于 ICP-AES 发射光谱次灵敏线测定 NaCl 含量的结果没有影响, 这也规避了滴定法中非目标氯化物带来的干扰; 通过与国标方法的比较, ICP-AES 发射光谱次灵敏线法的准确性与精密度均与国标法持平, 这表明 ICP-AES 发射光谱次灵敏线在高盐食品中检测氯化钠含量的具有独特优势, 具有一定的推广价值。

关键词: 次灵敏线, 电感耦合等离子体发射光谱法, 高盐食品, NaCl

Determination of Sodium Chloride Content in High Salt Food by ICP-AES with Sub-sensitive Wave Line

ZHANG Li-xia^{1,2}, ZENG Li¹, ZHENG Ying-xin¹, GUO Qing-yuan³, XIE Jun-qian¹, GUO Han-cheng^{1,*}

(1. Qingyuan Customs House, Qingyuan 511515, China;

2. South China Agricultural University College of Food Science, Guangzhou 510000, China;

3. Guangzhou Customs District People's Republic of China, Guangzhou 510000, China)

Abstract: A method for the determination of sodium chloride in high salt food by icp-atomic (ICP-AES) emission spectrometry with sub-sensitive wave line (330.232 nm) was established. And the effect of exogenous potassium ion, calcium ion, magnesium ion, tin ion and zinc ion on the determination of sodium chloride by ICP-AES emission spectrometry with sub-sensitive wave line was estimated. Moreover, the pretreatment was also optimized. The results illustrated that liner range of this method was wider (10~300 mg/L, $r = 0.9995$) than the national standard method (0~20 mg/L, $r = 0.9998$) and the precision was good ($RSD < 1.0\%$), which was equal to the national standard method. The determination of sodium chloride by the ICP-AES emission spectrometry with sub-sensitive wave line method was not affected by the exogenous positive ions, which could avoid the bias from non-target chloride. The method was sensitive, accurate and could be applied in the determination of sodium chloride in high salt food.

Key words: sub-sensitive wave line; ICP; high salt food; NaCl

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2018)20-0240-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2018.20.040

引文格式: 张丽霞, 曾丽, 郑迎新, 等. ICP-AES 次灵敏线法测定高盐食品中氯化钠的含量[J]. 食品工业科技, 2018, 39(20): 240-243.

NaCl 是人体每日必须摄入的物质, 其适量摄入对人体健康至关重要。但是成人每日 NaCl 摄入量不应超过 6 g^[1], 摄入过高会引起高血压、心脏病等疾病^[2], 摄入过低又会导致四肢无力、视力模糊等症状。所以检测食品中 NaCl 的含量就尤为重要。食品中

NaCl 含量的测定方法通常采用国家标准 (GB 5009.44) 中的电位滴定法、直接滴定法、间接沉淀滴定法^[3] 以及国家标准 (GB 5009.91) 中的火焰原子吸收法、火焰发射光谱法^[4-5]、等离子体 (ICP-AES) 发射光谱法及电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法。

收稿日期: 2017-12-12

作者简介: 张丽霞 (1990-), 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 食品理化性质检验, E-mail: LIXIAZHANGVITA@126.com。

* 通讯作者: 郭汉城 (1962-), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品以及化矿金检验, E-mail: 304187020@qq.com。

还有一些研究采用离子色谱法^[6-7]。但是这些方法都存在着一一定的局限性,电位滴定法、直接滴定法、间接沉淀滴定法所测原理为测定 Cl^- 含量,存在非 NaCl 的氯化物干扰的问题^[6-8-9];非电位指示终点的滴定法不适用于深色食品中 NaCl 含量的测定^[5,8];火焰原子吸收及发射光谱法的线性范围比 ICP-AES 发射光谱法窄,光谱干扰较大^[5];而 GB 5009.91 采用的 ICP-AES 法选取最灵敏线(589.59 nm)测定 Na,线性范围相对较窄^[5],而 ICP-MS 不适合高盐食品的测定,且仪器昂贵,运作成本高^[9];离子色谱法适于低浓度氯离子的检测^[2,10-11]。

目前为止,大多数研究局限于针对普通食品(一般 NaCl 含量较低)中钠元素的 ICP-AES 测定法,对于高盐食品体系中钠元素的测定还缺乏深入的探讨。所以,本研究着眼于 ICP-AES 法测定高盐食品中 NaCl 的含量,分析不同 NaCl 浓度梯度在 ICP-AES 中不同波长的优势响应,选择出针对高盐食品应采用的优势波长;并对样品前处理方法进行了优化,探讨相关元素对 ICP-AES 测定 NaCl 含量结果的干扰,建立了 ICP-AES 发射光谱法测定高盐食品中 NaCl 含量的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

菜干 市售(含水率约 2%,NaCl 含量 < 1.0 mg/L);盐渍笋 市售(含水率约 63%,NaCl 含量 22.0 mg/L);萝卜干 市售(含水率约 25%,NaCl 含量 8.0 mg/L);烟熏肉 市售(含水率约 40%,NaCl 含量 5.0 mg/L);腊肠 市售(含水率约 35%,NaCl 含量 4.8 mg/L);钾、镁、钙、锌、锡标液 均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心,浓度 1000 mg/L;氯化钠 购于天津科密欧公司,优级纯,纯度 $\geq 99.8\%$;水 超纯水。

ICPE-9000 型等离子体发射光谱仪 日本岛津公司;PM5-1300TL 超声波清洗器 英国 Prima 公司;HSY-B 水浴恒温振荡器 中国精达公司;Therm 型马弗炉 德国 Thermconcept 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 称取经 500~600 °C 灼烧至恒重的氯化钠 0.2000 g,用少量超纯水溶解,最后定容至 200 mL,配制浓度为 2000 mg/L 的标准 NaCl 储备溶液。

1.2.2 检测波长的选择 用超纯水梯度稀释成质量浓度为 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mg/L、0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0、24.0 mg/L 以及 0、50.0、100.0、150.0、200.0、300.0 mg/L 的 NaCl 标准使用液,并分别用 588.995、589.592 及 330.232 nm 三条谱线 ICP-AES 测定。

1.2.3 共存元素干扰试验 K、Mg、Ca、Zn、Sn 标准溶液的浓度均为 1000 mg/L,NaCl 标准溶液的浓度为 2000 mg/L,用超纯水配制成含有各阳离子与 NaCl (100 mg/L) 的混合液。重点考察共存同族元素 K,碱土金属元素 Ca、Mg,以及罐头食品引入的污染元素 Sn、Zn 等。模拟高盐食品中 NaCl 含量 100 mg/L,

含 KCl 为 20 mg/L(使用低钠盐引入的钾盐),Mg、Ca、Zn、Sn 为 1 mg/L,采用 ICP-AES 发射光谱次灵敏线测定 NaCl 含量。

1.2.4 样品的前处理

1.2.4.1 准确度实验 选择经本实验室采用 GB 5009.44-2016 直接滴定法检测不含 NaCl 及其它氯化物(含量 < 1.0 mg/L)的菜干作为本底。称取 2.000 g 的菜干 2 份,从 2000 mg/L 标准储备溶液中分别移取 5.0、10.0 mL 加入 2 份菜干中,加入超纯水定容至 200 mL,使其 NaCl 含量分别为 50、100 mg/L,两组各自平行 6 份。选取 ICP-AES 次灵敏线进行测定,并采用国标 GB 5009.44-2016 直接滴定法^[3](记为 GB-1)以及国标 GB 5009.91(采用 589.59 nm,记为 GB-2)对 6 份样品的 NaCl 浓度对比检测^[5,12],经 t 检验法统计分析。

1.2.4.2 提取率实验 称取 2.000 g 试样(盐渍笋、萝卜干、烟熏肉、腊肠)于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 纯水,分别超声 10、15、20、30、40 min,取出冷却室温后于 200 mL 容量瓶定容,各样品各时间点平行 6 份,分取试样清液待测。

1.2.4.3 不同前处理方法 NaCl 含量的比较 称取 2.000 g 试样(盐渍笋、萝卜干、烟熏肉、腊肠)于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 纯水,超声 20 min(或 80 °C 的水浴中摇床振荡 30 min,或在常温下浸泡过夜,或称样于坩埚小火炭化后马弗炉 500~600 °C 灰化至白色),取出冷却至室温后于 200 mL 容量瓶定容,分取试样清液待测。

1.2.5 仪器条件 电感耦合等离子体功率 1200 W;等离子气流量 10.0 mg/L;辅助气流量 0.60 L/min;载气流量 0.70 L/min;曝光时间 5 s;轴向观测;钠的测定最终选择优势波长为 330.232 nm。

1.3 数据处理

方法的精密度以标准偏差(RSD)表示,用 t 检验进行统计学上的差异性分析,实验数据用 Graphpad Prism 7.0 软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

采用 588.995、589.592 及 330.232 nm 三条谱线,ICP-AES 轴向观测方式测定不同浓度梯度的 NaCl,不同检测波长下的线性参数见表 1。

表 1 钠在不同波长的线性参数

Table 1 The linear parameter of sodium in different wave length

波长 (nm)	线性范围 (mg/L)	线性回归方程	相关系数 r
330.232	10.0~300.0	$y = 48.9x - 1.7$	0.9995
589.592	0~20.0	$y = 6815.9x + 48.1$	0.9998
588.995	0~5.0	$y = 12498.0x - 249.8$	0.9998

实验表明 589.592 及 588.995 nm 波长分别在浓度大于 20.0 mg/L 及 5.0 mg/L 出现仪器超载,两者适用范围窄,而测定高浓度样品需多梯度稀释,降低了准确度。而次灵敏度线 330.232 nm 的线性范围宽,

表3 准确度试验

Table 3 The test of the accuracy

样品	平均值 ± 标准差 (mg/L)			t^c		P	
	ICP	GB-1	GB-2	GB-1 ^a	GB-2 ^b	GB-1 ^a	GB-2 ^b
1	50.3 ± 0.04	50.8 ± 0.10	50.4 ± 0.14	-1.1730	-0.1422	>0.05	>0.05
2	100.9 ± 0.10	100.5 ± 0.16	100.4 ± 0.29	0.5290	0.2839	>0.05	>0.05

注: a: GB-1 与 ICP 对比; b: GB-2 与 ICP 对比; c: 采用配对 t 检验。

可以有效减少由于稀释所带来的的误差,更适用于高含量样品的测定。

2.2 共存元素干扰试验

添加 K、Mg、Ca、Zn、Sn 标准溶液至 NaCl 标准溶液中,观察其对 NaCl 响应的干扰影响,结果见表 2。

表2 共存元素干扰试验

Table 2 Coexistence element interference test

NaCl	KCl	Ca	Mg	Zn	Sn	结果 (mg/L)	误差 (%)
+	+	-	-	-	-	99.91	0.09
+	-	+	-	-	-	99.62	0.38
+	-	-	+	-	-	100.12	0.12
+	-	-	-	+	-	100.48	0.48
+	-	-	-	-	+	99.64	0.36
+	+	+	+	+	+	99.72	0.28
-	+	+	+	+	+	0.00	0.00

表2结果表明,上述各干扰元素较大共存量的情况下,对 10.0% NaCl 含量样品的测定产生的相对误差均小于 0.50%,可视为无产生干扰。这也说明运用 ICP 次灵敏线检测高盐食品中 NaCl 的含量时,其测定结果并不受 K、Ca、Mg、Sn 以及 Zn 元素的影响。

2.3 准确度实验

采用 ICP-AES 330.232 nm 次灵敏线法、GB 5009.44-2016 直接滴定以及 GB 5009.91 ICP-AES 589.59 nm 灵敏线法测定合成样品中 NaCl 含量。

试验结果表明,三种方法测定的上述合成样品 NaCl 含量之间无显著差异 ($p > 0.05$)。表明其运用 ICP-AES 次灵敏线法在测定高盐食品中 NaCl 含量的结果在准确度与精密度上基本与国标法持平。

2.4 提取率实验

对四种样品分别采用 10、15、20、30、40 min 常温提取超声,观察其提取率(图 1)。结果表明,盐渍笋与萝卜干中的 NaCl 提取率在处理 15 min 后已经在 90.0% 以上,在处理 20 min 后提取率已经在 100.0%;烟熏肉与腊肠中的 NaCl 提取率在处理 20 min 后达到 100.0%。由此可见,处理时间为 20 min 是保证样品中 NaCl 已经提取完全的最短时间。

2.5 不同前处理方法 NaCl 含量的比较

选取盐渍笋、萝卜干、烟熏肉、腊肠 4 种样品经过干法消解、超声波提取、热水浴浸提及浸泡过夜等对不同样品进行处理,考察不同处理方法对 4 种样品中 NaCl 的提取量,结果见图 2。

结果表明,超声波浸提是效率最高的方法,热水

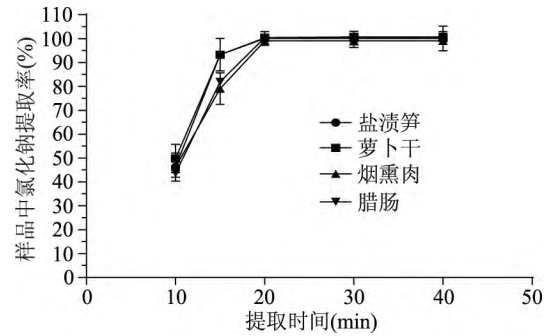


图1 提取率实验

Fig.1 Extraction yield experiment

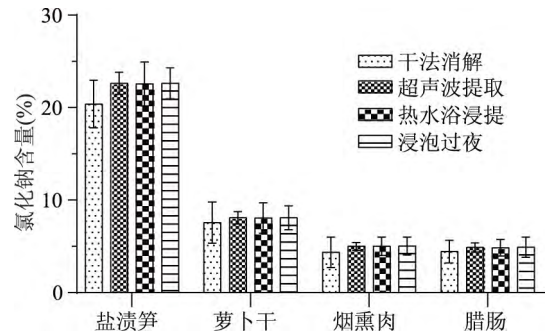


图2 不同处理方法下样品的 NaCl 含量

Fig.2 NaCl content of samples under different treatment methods

浴浸提也能较快的实现 NaCl 的完全迁移,浸泡过夜虽然时间较长,但操作方便。干法消解虽理论上可行,但存在耗能大、时间长、容易存在灰化不完全而导致测定结果不准确等缺点。

2.6 样品分析

对 4 种样品采取超声方法提取,平行 11 份。分别采用本方法、GB 5009.44-2016 和 GB 5009.91-2017 进行测定(采用 589.59 nm)^[3,5,12],其结果见表 4。

通过对四种常见高盐食品中 NaCl 含量的检测发现,ICP-AES 330.232 nm 次灵敏线检测方法的相对标准偏差(RSD)均低于 GB 5009.44 直接滴定法与国标 GB 5009.91 ICP-AES 589.59 nm 灵敏线测定法,由此可见,该方法的精密度较高。其中 GB 5009.44 直接滴定法的检测结果高于 ICP-AES 次灵敏线法以及国标 GB 5009.91 ICP-AES 测定,其原因可能为国标 GB 5009.44 直接滴定法测定的测定原理在于检测 Cl^- ,所以样品本身其它氯化物的存在以及测定过程中的系数是产生结果差异的重要原因。而采用国标 GB 5009.91 ICP-AES 测定法,其测定线性范围窄导致样品稀释倍数高、稀释梯度多,精密度较差,引入

表4 方法比对结果

Table 4 The results of comparison

样品	n			均值(g/100 g)			RSD(%)		
	本法	GB 5009.44 -2016	GB 5009.91 -2017	本法	GB 5009.44 -2016	GB 5009.91 -2017	本法	GB 5009.44 -2016	GB 5009.91 -2017
盐渍笋	11	11	11	22.64	23.03	22.63	0.7	1.2	2.0
烟熏肉	11	11	11	5.10	5.37	4.98	0.69	1.10	1.69
萝卜干	11	11	11	8.05	8.42	8.07	0.59	1.27	1.82
腊肠	11	11	11	4.86	5.09	4.87	0.77	1.49	1.70

更大的不确定度^[13]。而采用 ICP-AES 次灵敏线测定 Na^+ 能够避免非 NaCl 中 Cl^- 存在的干扰, 线性范围宽, 精密度好, 结果更加准确。

3 结论

本研究建立了 ICP-AES 发射光谱法次灵敏线法测定高盐食品中 NaCl 含量的新方法。仪器采取轴向观测模式, 光谱稳定、干扰少; 选用次灵敏线 330.232 nm 作测量谱线, NaCl 浓度范围为 10 ~ 300 mg/L, 线性范围宽, 相关系数 $r = 0.9995$, 对比 GB 5009.91 采用主灵敏线 589.59 nm 测定具有显著的优势; 共存元素 K、Ca、Mg、Sn、Zn 在较高共存浓度下不产生干扰; 本方法测定标物是 Na^+ , 避免了 GB 5009.44 测定 Cl^- 而存在非 NaCl 的 Cl^- 导致测量结果偏高的缺陷; 并对比前处理提取方法, 发现试样经超声波或热水浸取, 简便快速; 本方法检测范围宽, 准确性和精密度好, 适用于高盐食品中 NaCl 含量的测定, 具有较好的推广应用价值。

参考文献

- [1] GB 28050-2011 预包装食品营养标签通则[S].北京: 中国标准出版社, 2011.
- [2] 龚姝, 慎洁, 周振宁, 等. 间接滴定法测定食品中氯化钠含量[J]. 现代农业科技, 2016, 12: 293.
- [3] GB 5009.44-2016 食品中氯化物的测定[S].北京: 中国标准出版社, 2016.
- [4] 陈炜, 阎永利, 王仙琴. 芦笋罐头中氯化钠含量的不同测定方法的对比试验研究[J]. 宁夏农学院学报, 2000, 21(1):

72-75.

- [5] GB 5009.91-2017 食品中钾、钠的测定[S].北京: 中国标准出版社, 2017.
- [6] 刘庆. 食品中氯化钠含量的测定(离子色谱法)[J]. 生命科学仪器, 2012, 10(12): 36-38.
- [7] Ho Soo Lim, Ju Young Hwang, Eun A Choi, et al. Development and validation of HPLC method for determination of ferrocyanide ion in food grade salts [J]. Food Chemistry, 2018, 239(15): 1167-1174.
- [8] 陈泽林, 林维鹏, 莫桂英. 电位滴定法食品中的氯化钠[J]. 海南大学学报自然科学版, 1993, 11(4): 33-36.
- [9] 刘春清, 丁为民, 孙学义, 等. 微分示波电位滴定法测定调味品中氯化钠含量[J]. 中国调味品, 1998, 12: 25-26.
- [10] Edoardo Capuano, Grishja der Veer, Peter J J Verheijen, et al. Comparison of a sodium-based and a chloride-based approach for the determination of sodium chloride content of processed foods in the Netherlands [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 31(1): 129-136.
- [11] Abdelrahman Saleh Zaky, Nattha Pensupa, Aurea Andrade-Eiroa, et al. A new HPLC method for simultaneously measuring chloride, sugars, organic acids and alcohols in food samples [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 56: 25-33.
- [12] GB 5009.268-2016 食品中多元素的测定[S].北京: 中国标准出版社, 2016.
- [13] JJF 1059.1-2016 测量不确定度的评定与表示[S].北京: 中国标准出版社, 2016.

一套《食品工业科技》在手，
纵观食品工业发展全貌