

硫酸钡比浊法测定食盐中钡含量的优化

刘文倩^{1,2,3}, 岳元媛^{1,2,3*}, 王依平^{2,3}, 王 茹^{1,2,3}

(1. 湖南盐业股份有限公司, 长沙 410004; 2. 湖南省井矿盐工程技术研究中心, 长沙 410004;
3. 湖南省轻工盐业集团技术中心, 长沙 410004)

摘要: 目的 优化硫酸钡比浊法测定食盐中钡含量的分析方法。**方法** 采用紫外分光光度计对样品悬浊液进行光度测试, 分别探讨了测定波长、稳定剂加入量、静置时间对硫酸钡悬浊液体系的影响。**结果** 优化后的方法为: 待测溶液加入 5 mL 甘油-乙醇稳定剂静置 10 min 后, 在波长 420 nm 处进行测定, 标准曲线在钡含量 0~3 mg 范围, 相关系数 r^2 达到 0.99915, 线性良好, 实际检测样品的相对标准偏差在 0.71%~4.3%之间, 回收率大于 90%。**结论** 用分光光度法测定食盐中的钡含量解决了 GB 5009.42-2016 比浊法无法定量测定的缺陷, 对进一步监测食盐中的钡提供了帮助, 该检测方法可满足食盐中钡含量的定量测定要求。

关键词: 食盐; 钡; 硫酸钡比浊法

Optimization of barium in edible salt by barium sulfate turbidimetric method

LIU Wen-Qian^{1,2,3}, YUE Yuan-Yuan^{1,2,3*}, WANG Yi-Ping^{2,3}, WANG Ru^{1,2,3}

(1. Hunan Salt Industry Co, LTD., Changsha 410004, China; 2. Hunan Provincial Research Centre of Well and Rock Salt Engineering Technology, Changsha 410004, China; 3. Research Centre of Hunan Salt Industry, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the method for the determination of barium in edible salt by barium sulfate turbidimetric method. **Methods** Through testing absorbance of sample suspension by UV-visible spectroscopy, the effects of wavelength, stabilizer addition amount and reaction time on the system of barium sulfate suspension were discussed. **Results** The optimized method was as follows: added 5 mL glycerin ethanol stabilizer to the solution to be tested, and let it stand for 10 min, and then determined it at the wavelength of 420 nm. The standard curve was in the range of barium content 0–3 mg, and the correlation coefficient r^2 reached 0.99915. The relative standard deviation of the actual test samples was between 0.71% and 4.3%, and the recovery rate was greater than 90%. **Conclusion** Using spectrophotometry for determination of barium salt can solve GB 5009.42–2016 turbidimetry limited measurement defects, and provides help for further testing the specific content of barium in edible salt. This method is suitable for the quantitative determination of barium in edible salt.

KEY WORDS: edible salt; barium; barium sulfate turbidimetric method

基金项目: 湖南省 2019 年度创新平台与人才计划项目(2019TP2085)、长沙市 2019 年度重点技术及产品开发项目计划(kh1902249)

Fund: Supported by the Hunan Province's 2019 Innovation Platform and Talent Plan (2019TP2085), and Changsha City's 2019 Key Technology and Product Development Project Plan (kh1902249)

*通讯作者: 岳元媛, 副研究员, 主要研究方向为食品科学。E-mail: 13554829@qq.com

*Corresponding author: YUE Yuan-Yuan, Associate Professor, Hunan Salt Industry Co, Ltd., Changsha 410004, China. E-mail: 13554829@qq.com

1 引言

钡元素广泛存在于自然界, 其化学性质非常活泼, 一般以硫酸钡和碳酸钡的形式存在, 过量摄入对人体有一定的毒害^[1]。因此, 在食盐检测分析中对钡的含量有限量要求^[2,3]。

目前钡的检测方法有原子吸收分光光度法^[4,5]、比浊法^[6-9]、电感耦合等离子体质谱法^[10-12]、电感耦合等离子体发射光谱法^[13,14]、热电离质谱法(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)^[15]、钡选择性膜石墨电极法^[16]。国内研究较多的是比浊法、原子吸收光度法和电感耦合等离子体质谱法。比浊法操作最为简便, 但是只能做限量判定, 无法直接测定含量; 石墨炉原子吸收分光光度法由于钡的吸收波长在可见光波长范围内, 对检测结果有一定干扰, 而且钡在石墨炉中易生成耐高温的碳化物, 使测定的灵敏度降低; 而电感耦合等离子体质谱法成本较高。通过查阅文献^[16-19], 发现通过紫外分光光度计法对硫酸钡浑浊液进行测定可以达到定量效果, 其中葛荣正^[20]已采用该方法对食盐中的钡含量进行了检测。本研究在此基础上, 对该方法从稳定剂种类、测定波长、静置时间、样品处理等方面进行优化, 有效解决国标中不能量化的不足, 为食盐产品的质量安全提供更加精确可控的方法。

2 材料与方 法

2.1 试剂与仪器

硫酸溶液(优级纯, 体积分数 5.7%, 国药集团化学试剂有限公司); 甘油-乙醇混合液(V:V=1:2, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); BaCl₂·2H₂O(99.5%, 台山市粤侨试剂塑料有限公司)。

PL403 型号天平(感量 0.0001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司); UV-2450 紫外分光光度计(日本岛津公司)。

钡标准溶液: 准确称取 2.6680 g BaCl₂·2H₂O 溶于水, 移入 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 1 mL 此溶液相当于 15.0 mg 钡;

钡标准使用液: 吸取 1.0 mL 钡标准溶液, 置于 200 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 1 mL 此溶液相当于 0.075 mg 钡。

2.2 实验方法

2.2.1 检测条件选择

取 6 支 50 mL 比色管, 分别加入 0、0.5、1、2、3、4 mL 钡标准使用液(相当于样品浓度为 0.00、0.0375、0.075、0.15、0.225、0.3 mg), 加入 2 mL 硫酸溶液及一定量甘油-乙醇混合溶液, 摇匀后稀释至 50 mL。放置一段时间后, 在一定波长下, 以纯水做参比, 测定吸光度。依次对不同波

长(420、450、480 nm)、稳定剂加入量(0、1、3、5、7 mL)、静置时间(0 min、10 min、30 min、1 h、1.5 h)下的吸光值进行测定, 得出上述检测条件对测量结果的影响, 按照优化条件绘制标准工作曲线。

2.2.2 测定方法

称取 5 g 左右样品于 50 mL 比色管中, 按 2.2.1 确定的实验方法和优化条件操作, 样品中钡含量的计算公式为:

$$X(\text{mg/kg}) = \text{测定液中钡的浓度}(\text{mg/L}) \times 50 / \text{样品质量}(\text{g}) \quad (1)$$

3 结果与分析

3.1 波长的选择

不同波长下吸光值测定结果如下(见图 1、表 1), 检测波长的选择原则是吸收最大, 干扰最小, 在 420 nm 波长处测定的吸光度值最大, 且相关性最好($r^2=0.9932$), 因此后续研究中选择测定波长 420 nm。

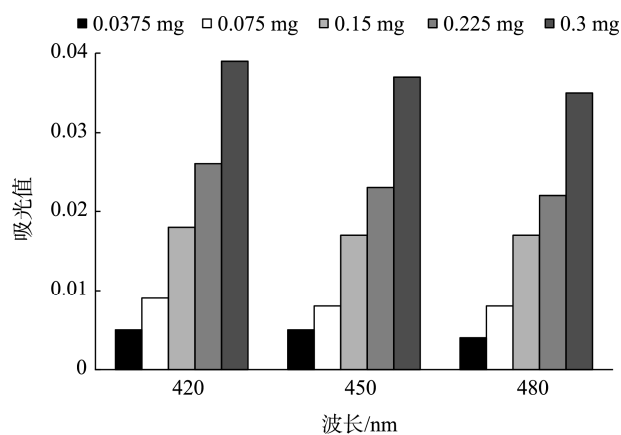


图 1 不同波长条件下测定吸光值结果

Fig.1 Results of measuring absorbance under different wavelength conditions

表 1 不同波长下吸光值线性方程

Table 1 Linear equations of absorbance values at different wavelengths

波长/nm	线性方程	相关系数 r^2
420	$Y=0.0063X-0.0003$	0.9932
450	$Y=0.0058X-0.0003$	0.9836
480	$Y=0.0057X-0.0008$	0.9868

3.2 稳定剂加入量的选择

取 5 只 50 mL 比色管, 分别加入 1 mL 钡标准使用液和 2 mL 硫酸溶液, 再分别加入 0、1、3、5、7 mL 甘油-乙醇混合溶液, 混匀定容至 50 mL。静置 10 min 后在 420 nm 处测定其吸光度值, 结果见图 2。

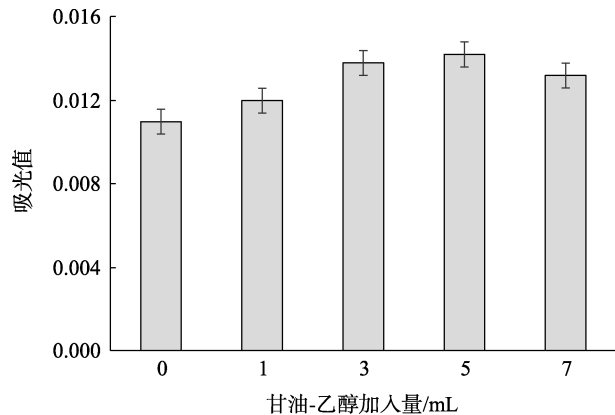


图 2 不同甘油-乙醇添加量对测定吸光值的影响($n=3$)
Fig.2 Effect of different glycerol-ethanol additions on the determination of absorbance($n=3$)

如图 2 所示, 吸光值随稳定剂加入量的增加呈现先增加后降低的趋势, 但均比不加入稳定剂的吸光值高, 说明稳定剂的加入对待测液的稳定性起到了一定效果, 可以维持悬浊物在体系中的均匀分布。从吸光值测定效果上看, 选择 5 mL 为最适稳定剂加入量。

3.3 静置时间的选择

待测液静置时间对吸光值的测定结果如下(见图 3、表 2), 待测液混合后立即测定, 由于没有反应完全, 测定吸光值较低; 放置到 10 和 30 min 时, 测定的吸光值达到最大值, 且线性方程和相关系数都比较好; 反应 60 和 90 min 时, 测定的吸光度值降低, 样品测定的线性方程和相关系数不太理想。综上所述, 选择静置 10 min 测定吸光值。

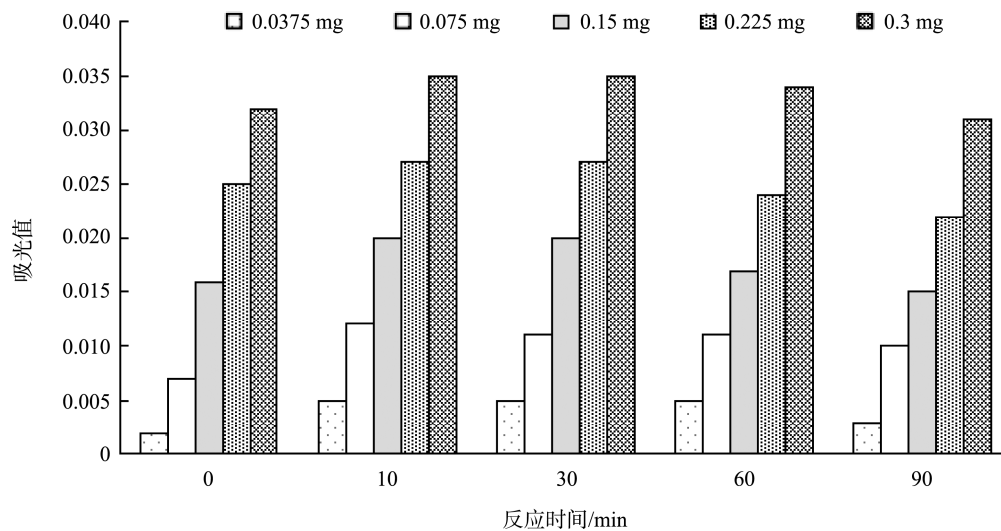


图 3 静置时间对测定吸光值的影响
Fig.3 Effect of standing time on measurement of absorbance

表 2 不同静置时间下吸光值线性方程

Table 2 Linear equations of absorbance values at different standing times

静置时间/min	线性方程	r^2
0	$Y=0.0056X-0.001$	0.9957
10	$Y=0.0071X-0.0084$	0.9958
30	$Y=0.0071X-0.0087$	0.9928
60	$Y=0.0067X-0.0148$	0.9857
90	$Y=0.0062X-0.0144$	0.9813

3.4 线性关系

待测液最佳反应条件为: 加入 5 mL 甘油-乙醇混合液, 摇匀后加入 2 mL 硫酸溶液, 定容至 50 mL, 摇匀后 10 min

测定吸光值, 在该实验条件下测得的标准曲线如图 4, 钡含量线性范围在 0 ~ 0.3 mg, 线性关系良好。

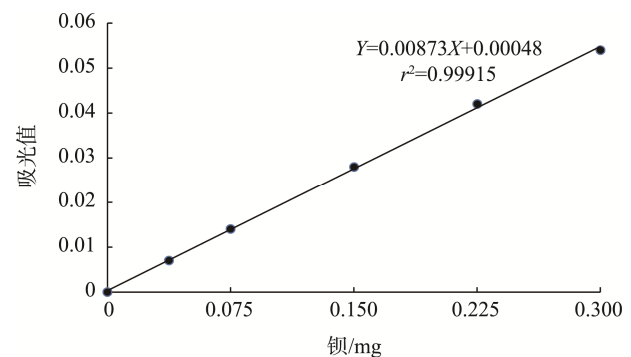


图 4 标准工作曲线
Fig.4 Standard working curve

3.5 精密度与准确度

选取 3 个样品, 每个样品平行测定 6 次, 计算标准偏差(standard deviation, SD)和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)判定方法的精密度, 结果见表 3。由表 3 可见, 3 个样品的相对标准偏差为 0.71%~4.3%之间, 方法精密度良好。

表 3 方法精密度实验结果(n=6)
Table 3 Results of method precision test (n=6)

样品	样品测定值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	SD/%	RSD/%
1	2.91	2.92	0.021	0.71
	2.90			
	2.94			
	2.90			
	2.90			
	2.94			
2	2.43	2.54	0.11	4.3
	2.65			
	2.43			
	2.45			
	2.64			
	2.64			
3	2.90	2.96	0.071	2.4
	3.01			
	3.03			
	2.89			
	2.91			
	3.04			

在样品中分别添加 0.075 mg 和 0.15 mg 的标准物质, 计算加标回收率以判定方法准确度, 结果表 4。

表 4 方法准确度实验结果
Table 4 Method accuracy test results

加入量/mg	测定值/mg	测定平均值/mg	RSD/%	回收率/%
0.075	0.069	0.070	2.2	93.3
	0.070			
	0.072			
0.150	0.142	0.143	1.1	95.3
	0.143			
	0.145			

表 4 表明 2 个样品加标后检测结果的 RSD 在 1.1%~2.2%之间, 回收率均大于 90%。同时采用对有证标准物质进行测定(水质钡: 标准值 2.03 mg/L, 扩展不确定度 0.10, k=2), 检测平均值为 2.06 mg/L, 可见方法准确度良好。

4 结论与讨论

通过探讨测定波长、稳定剂加入量和静置时间对检测方法进行选择优化, 确定硫酸钡比浊法测定食盐中钡含量的最适检测条件为: 样品中加入 5 mL 甘油-乙醇混合液、2 mL 硫酸溶液, 稀释至刻度, 摇匀后 10 min 在 420 nm 处测定吸光值, 硫酸根含量线性范围在 0~0.3 mg 时 $r^2=0.9992$, 精密度、准确性较好, 可以满足食盐中钡的测定要求, 解决 GB 5009.42-2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》^[10]中用肉眼比较浊度以判断钡含量是否超标产生的误差, 使检验结果更加精确可靠。

参考文献

- [1] 顾学民, 龚毅生, 臧希文, 等. 无机化学丛书: 第 2 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
Gu XM, Gong YS, Zang XW, et al. Inorganic chemistry series: Volume 2 [M]. Beijing: Science Press, 1990.
- [2] GB 2721-2015 食品安全国家标准 食用盐[S].
GB 2721-2015 National food safety standard-Edible salt [S].
- [3] GB/T 5461-2016 食用盐[S].
GB/T 5461-2016 Edible salt [S].
- [4] GB/T 13025.13-2012 制盐工业通用试验方法 钡的测定[S].
GB/T 13025.13-2012 General test method in salt industry-Determination of barium [S].
- [5] 沈仁富, 陈宇鸿, 王益萍. 沉淀富集火焰原子吸收光谱法测定食盐中钡[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(4): 844-845.
Shen RF, Chen YH, Wang YP. Determination of barium in salt by FAAS after precipitation enrichment [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(4): 844-845.
- [6] GB 5009.42-2016 食品安全国家标准 食盐指标的测定[S].
GB 5009.42-2016 National food safety standard-Determination of table salt index [S].
- [7] 李朝英, 郑路. 硫酸钡比浊改进法在测定森林地表径流中硫酸根含量的应用[J]. 环境保护科学, 2018, 44(5): 113-117.
Li ZY, Zheng L. Improvement of barium sulfate turbidimetry for determination of sulfate content in forest surface runoffs [J]. Environ Prot Sci, 2018, 44(5): 113-117.
- [8] 马文明, 董爱君, 李兴全, 等. 以 CTMAB 为稳定剂的硫酸钡比浊法改良[J]. 工业水处理, 2018, 38(9): 94-99.
Ma WM, Dong AJ, Li XQ, et al. Improvement of barium sulfate turbidimetry, using CTMAB as stabilizer [J]. Ind Water Treat, 2018, 38(9): 94-99.
- [9] 席改卿, 庞秀言. 硫酸钡比浊法分散体系的稳定性研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2007, 31(4): 503-505.
Xi GQ, Pang XY. Study on the stability of BaSO₄ dispersing system in the turbidimetric detection [J]. J Hebei Norm Univ (Nat Sci Ed), 2007, 31(4):

- 503–505.
- [10] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multiple elements in food [S].
- [11] Goddard SL, Williams KR, Robins C, *et al.* Determination of antimony and barium in UK air quality samples as indicators of non-exhaust traffic emissions [J]. *Envir Monit Assess*, 2019, 191(11): 641.
- [12] Gou LF. Determination of barium isotopic ratios in river water on the multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Anal Sci*, 2019, 35(5): 521–527.
- [13] 史静, 钱庆长, 周颖. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜阳极泥中钡[J]. *冶金分析*, 2020, 40(6): 81–85.
Shi J, Qian QC, Zhou Y. Determination of barium in copper anode slime by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metal Anal*, 2020, 40(6): 81–85.
- [14] 吴俊, 张明杰, 任小荣, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定重晶石中碳酸钡和硫酸钡[J]. *冶金分析*, 2017, 37(12): 38–44.
Wu J, Zhang M, Ren XR, *et al.* Determination of barium carbonate and barium sulfate in barite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metal Anal*, 2017, 37(12): 38–44.
- [15] Lin YB, Wei HZ, Jiang SY. Accurate determination of barium isotopic compositions in sequentially leached phases from carbonates by double spike-Thermal ionization mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2020, 92(3): 2417–2424
- [16] Gunwanti N, Anita S, Goswami G. Rapid determination of barium ions in water using ion selective electrode [J]. *Asian J Res Chem*, 2017, 10(4): 517.
- [17] 詹文毅, 江国庆, 姜国民, 等. 紫外分光光度法直接测定常量硫酸根[J]. *理化检验-化学分册*, 2016, 52(2): 159–162.
Zhan WY, Jiang GQ, Jiang GM, *et al.* Direct determination of macro-amounts of sulfate by UV spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*: 2016, 52(2): 159–162.
- [18] 王茂志, 吕早生, 徐珍. 紫外分光光度法测定混合溶液中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度[J]. *化学与生物工程*, 2016, 33(7): 68–70.
Wang MZ, Lv ZS, Xu Z. Determination of NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations in mixed solution by UV spectrophotometry [J]. *Chem Bioeng*, 2016, 33(7): 68–70.
- [19] 冉广芬, 马海州. 硫酸根分析技术及应用现状[J]. *盐湖研究*, 2009, 17(4): 58–62.
Ran GF, Ma HZ. Sulfate analysis methods and its application status [J]. *J Salt Lake Res*, 2009, 17(4): 58–62.
- [20] 葛荣正. 食盐中钡的检测方法研究[J]. *河南预防医学杂志*, 2012, 23(2): 101–103.
Ge RZ. Study on the detection method of barium in edible salt [J]. *Henan J Prev Med*, 2012, 23(2): 101–103.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



刘文倩, 硕士, 工程师, 主要研究方向为盐及食品质量检验。
E-mail: 283008854@qq.com



岳元媛, 副研究员, 主要研究方向为食品科学。
E-mail: 13554829@qq.com