

# 离子色谱法测定食盐中的硫酸根

何攀<sup>1,2\*</sup>, 邓洁红<sup>2</sup>

(1.湖南省产品质量监督检验研究院, 长沙 41007; 2.湖南农业大学 食品科学技术学院, 长沙 410128)

**摘要:** **目的** 建立食盐中硫酸根的离子色谱检测方法。**方法** 利用银柱和钠柱做固相萃取柱, 简化样品前处理, 对分离硫酸根的淋洗液梯度条件进行了优化设计, 建立了食盐中硫酸根含量的自动分析方法。**结果** 在最佳工作条件下, 获得硫酸根在 1~100 mg/L 浓度范围内具有良好的线性关系, 加标回收率为 97.89~100.50%, 相对标准偏差为 0.57%。**结论** 方法优化后, 基于 ICS3000 型的离子色谱方法能够去除高浓度氯离子的干扰, 缩短样品的处理时间, 提高硫酸根的选择性。本方法具有操作简单、响应迅速、干扰小、精确度和灵敏度高等特点。**关键词:** 离子色谱; 食盐; 硫酸根

## Determination of sulfate in salt by ion chromatography

HE Pan<sup>1,2\*</sup>, DENG Jie-Hong<sup>2</sup>

(1.Hunan Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Changsha 41007, China; 2.College of food science and technology, Hunan Agricultural University, Changsha 41028, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a determination methods of sulfate in salt by ion chromatography. **Methods** The modified gradient procedure was used to separate the sulfate standard on an anion exchange column by using silver column and nano-column as solid phase extraction column, and automatic analysis method of sulfate in salt was established. **Results** Under optimal experimental condition, the linear range of the sulfate was 0~100 mg/L. Standard addition recovery was 97.89~100.50%, the sulfate of salt RSD value was 0.57%. **Conclusion** The method base on ICS3000 ion chromatography could exclude chloride ion interference, shorten the processing time of sample, and improve the selectivity of sulfate. This method has many advantages such as simple operation, quick response, low interference, and high accuracy and sensitivity. **KEY WORDS:** ion chromatography; salt; sulfate

## 1 引言

离子色谱(ion chromatography, IC)是高效液相色谱的一个重要分支, 是分析无机离子、有机离子的重要手段之一, 是由美国 Small 等<sup>[1]</sup>在 1975 年发展起来的一项新的液相色谱技术, 已被广泛应用于食品、农业、环境等分析领域当中。该法具有前处理简单、分析速度快、灵敏度高、选择性好, 可实现多种组分同

时测定并且能够分析不同的化合价态, 易实现自动化等优点, 是实验室常规的分析方法。其基本原理是基于离子交换平衡, 固定相是离子交换树脂, 可游动的配位离子以及固定的带电荷的基团分布于离子交换树脂上。当样品进入离子交换色谱柱之后, 采用合适的溶液进行洗脱, 分布于树脂上可游动的离子就能够同样品离子进行交换, 同时还能够进行连续多次的可逆吸附与解吸, 最终达到吸附平衡<sup>[2-5]</sup>。苗建

\*通讯作者: 何攀, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 674794506@qq.com

\*Corresponding author: HE Pan, ProAssistant Engineer, Hunan Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, No.189, Xingjianxi Road, Yuhua District, Changsha 410000, China. E-mail: 674794506@qq.com

明等<sup>[6]</sup>利用离子色谱法测定牛奶中的硫氰酸根,该方法线性关系好、回收率高、重现性好。

目前硫酸根的测定方法有很多种,如比浊法<sup>[7]</sup>,铬酸钡滴定法<sup>[8]</sup>,电位滴定法<sup>[9]</sup>,离子色谱法<sup>[10-12]</sup>,EDTA-钡容量法<sup>[13]</sup>,ICP-AES<sup>[14]</sup>等,其中比浊法虽然操作简单但检测限不高,对比色管洁净度要求严格且受时间、温度影响较大而未被广泛采用;铬酸钡滴定法所需设备简单,但操作较复杂且受外界环境影响较大;电位滴定法虽然设备简单,操作方便,但测定的精确度不高,且不宜低含量硫酸根的测定;EDTA-钡容量法虽然经济,但是耗时较长;ICP-AES虽然准确快速,但是成本造价高;离子色谱法既简单又准确快速,且准确度和精密度都比较高<sup>[15]</sup>。目前食品、药品、纺织品都必须采用离子色谱,发展简便快捷的离子色谱新方法成为液相色谱研究领域的热点方向,因此,探索简单、快速、灵敏的新方法已成为目前离子色谱研究中的前沿课题<sup>[16]</sup>。本文通过离子色谱在检测阴离子的优势建立了基于离子色谱法检测食盐中硫酸根离子的新方法,为制盐工艺提供更加快速方便的方法。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪 器

戴安 ICS3000 型离子色谱仪, 配电导检测器, ASRS-4 mm 型抑制器, EG 型 OH<sup>-</sup> 自动淋洗液发生器, AS-AP 型自动进样器。

### 2.2 试 剂

1000 mg/L 硫酸根标准溶液, 购于 Fluka

### 2.3 前处理耗材

1.0 mL 银柱及钠柱; 0.22 μm 水性针式过滤器, 购于艾杰尔。

### 2.4 色 谱 条 件

色谱柱: AS19 型阴离子分离柱及保护柱; 柱温: 30 °C; 检测池温度: 35 °C; 流速: 1.0 mL/min; 洗脱条件: 0~10 min, 10 mmol/L OH<sup>-</sup>; 10.1~18.0 min, 35.00 mmol/L OH<sup>-</sup>; 18.1~23.0 min, 10 mmol/L OH<sup>-</sup>。

### 2.5 样 品 处 理

准确称取 25 g 样品, 精确至 0.001 g, 置于 400 mL 烧杯中, 加入约 200 mL 超纯水, 置沸水浴上加热, 用玻璃棒搅拌至溶解, 冷却后定容至 500 mL 容量瓶中。准确吸取上述溶液 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加超纯水至刻度, 摇匀, 取此溶液分别过 1.0 mL 串联的银柱、钠柱及 0.22 μm 水性针式过滤器后直接进样。

## 3 结果与讨论

### 3.1 定 性 分 析

按上述方法测定标准硫酸根溶液的硫酸根保留时间为 15.00 min

### 3.2 标准曲线及检出限

按上述方法求得线性范围, 以 3 倍噪声求得最低检出限, 硫酸根离子的线性范围为 1~100 mg/L, 标准方程为:  $Y=1.748X-0.383$ , 相关系数  $r$  为 0.999188, 检出限为 0.002 mg/L。

### 3.3 精 确 度 与 回 收 率

将处理后的样品溶液连续测定 6 次, 计算峰面积的标准偏差 RSD 为 0.57%。取 3 个样品按 1.4 方法处理后测定硫酸根离子含量, 同时, 在这 3 个样品中加入一定量的标准硫酸根溶液, 做加标回收率实验。结果见表 1。由表 1 可见回收率在 96.89%~100.5%之间, 平均回收率为 98.73%。

表 1 加标回收率(%)  
Table 1 Recovery of standard addition (%)

样品	未加标测试液本底质量浓度(mg/L)	加标量(mg)	加标实验测试液质量浓度(mg/L)	回收率(%)
1	0.54	0.50	1.04	100.21
		25.00	25.85	98.80
		50.00	51.07	98.97
2	25.25	0.50	25.62	100.50
		25.00	51.33	97.89
		50.00	76.43	98.45
3	49.95	0.50	51.07	98.78
		25.00	76.15	98.43
		50.00	100.25	99.70

表 2 离子色谱方法与分光光度法结果比较(%)  
Table 2 Comparison of ion chromatography and spectrophotometry method

样品	离子色谱法(%)	分光光度法(%)
1	0.27	0.26
2	0.23	0.25
3	0.46	0.46
4	0.48	0.49
5	0.41	0.49
6	0.23	0.22
7	0.27	0.29
8	0.26	0.26

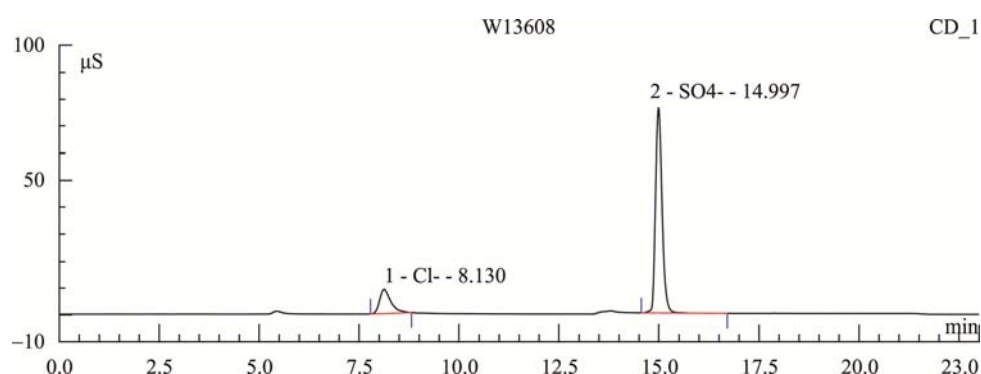


图 1 离子色谱图

Fig. 1 The ion chromatogram

### 3.4 与 GB/T 5009.42-2003 规定的方法比较

用此两种方法分别测试了 8 个不同样品结果见表 2。结果经  $t$  检验,  $t=0.393$ , 查  $t$  值表,  $t_{0.05,6}=2.477$ ,  $t < t_{0.05,6}$ ,  $P > 0.05$ , 说明结果无显著性差异。

### 3.5 样品结果离子色谱图。

由图 1 可以看出样品中高浓度氯离子经过固相萃取小柱之后, 氯离子已经降到很低的水平, 对硫酸根离子无干扰。

## 4 结 论

用 ICS3000 型离子色谱测定食盐中硫酸根, 该方法在 0~100 mg/L 浓度范围内具有良好的线性关系, 精密度、准确度好, 加标回收率为 96.89%~100.5%, 相对标准偏差为 0.57%, 通过固相萃取银柱和钠柱处理的样品测试结果, 消除了高浓度氯离子对结果的干扰, 能简单快速测定硫酸根, 对于盐的加工与生产有一定指导意义。

### 参考文献

- [1] Small H, Stevens T, Bauman W. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection [J]. *Anal Chem*, 1975, 47(11): 1801-1809.
- [2] 王磊. 离子色谱在食品检测中的应用进展[J]. *食品工程*, 2013, 3: 10-13.  
Wang L. Application progresses in the determination of food samples by ion chromatography [J]. *Food Eng*, 2013, 3: 10-13.
- [3] 丁明玉, 田松柏. 离子色谱原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.  
Ding MY, Tian SB. Ion chromatography principles and applications [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001.
- [4] 熊建飞, 周光明, 许丽, 等. 离子色谱法测定奶粉中的葡萄糖, 蔗糖和乳糖[J]. *食品科学*, 2012, 33(8): 176-179.  
Xiong JF, Zhou GM, Xu L, *et al.* Determination of glucose, sucrose and lactose in milk powder by ion chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33 (8): 176-179.
- [5] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

- Mou SF, Liu KN. Ion chromatography method and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [6] 苗建明, 郝晨雪, 于和水, 等. 离子色谱法测定牛奶中的硫氰酸根[J]. 食品安全质量检测学报, 2011, 2: 6-10.
- Miao JM, Hao CX, Yu HS, *et al.* Ion chromatographic determination of thiocyanate in milk [J]. *J Food Saf Qual*, 2011, 2: 6-10.
- [7] 谢卫, 刘泽春, 杨俊, 等. 光度比浊法测定烟草中硫酸根的含量[J]. 福建分析测试, 2014, 13(3-4): 2015-2017.
- Xie W, Liu ZC, Yang J, *et al.* Determination of sulfate radical in tobacco by turbidimetric method [J]. *Fujian Anal Test*, 2014, 13(3-4): 2015-2017.
- [8] 黄典文, 卢业玉, 温庆辉. 间接光度法测定水中硫酸根[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(3): 210-211.
- Huang QW, Lu YY, Wen QH. Indirect spectrophotometric determination of sulfate in the water [J]. *Ptca: Chem Anal*, 2006, 42(3): 210-211.
- [9] 汤达斌. 电位滴定法检测油田水样中的硫酸根离子[J]. 传感器世界, 2006, (7): 12-16.
- Tang DB. The examination of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the water sample of oil field by potential titration [J]. *Sensor World*, 2006(7): 12-16.
- [10] 张枫华, 雷仲存, 顾红琴. 离子色谱法测定水中硫酸根离子浓度范围的探讨[J]. 冶金动力, 2013, 161(7): 56-60.
- Zhang FH, Lei ZC, Gu HQ. Discussion on suitable concentration range of sulfate ion in water determined by ion chromatography [J]. *Metallurgical Power*, 2013, 161(7): 56-60.
- [11] Neal M, Neal C, Wickham H, *et al.* Determination of bromide, chloride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfa LL, cloud waters at the plynlimon catchments of mid Wales [J]. *Hydro Earth Syst Sci*, 2007, 11(1): 294-300.
- [12] 黎涛, 于亮, 宋文吉, 等. 离子色谱法测定脱硫石膏粉中硫酸钙含量[J]. 理化检验-化学分册, 2014, 50(1): 89-93.
- Li T, Yu L, Song WJ, *et al.* IC determination of calcium sulfate in desulfurized gypsum powder [J]. *Ptca: Chem Anal*, 2014, 50(1): 89-93.
- [13] 张春红, 蔡足根. EDTA-Ba 容量法快速测定地下水中硫酸根[J]. 广州化工, 2014, 42(18): 161-162.
- Zhang CH, Cai ZG. Rapid Determination of Sulfate in Groundwater by EDTA-Ba Volumetric Method [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2014, 42(18): 161-162.
- [14] 王玉功, 倪能, 杨发旺. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水和地下水中的硫酸根、磷酸根和硼酸[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 35-38.
- Wang YG, Ni neng, Yang FW. Determination of sulfate, phosphate and borate in surface water and underground water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2012, 2(4): 35-38.
- [15] 霍俊罪. 地下水中硫酸根离子的测定及方法比较[J]. 盐业与化工, 2014, 11(43): 36-39.
- Huo JF. Determination of sulfate ion in groundwater and its method comparison [J]. *J Salt Chem Ind*, 2014, 11(43): 36-39.
- [16] 王娜妮, 寿旦, 张嘉捷, 等. 样品前处理-离子色谱法应用于食品分析的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1288-1289.
- Wang NN, Shou D, Zhang JJ, *et al.* Recent applications of sample pretreatment techniques in food analysis by ion chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(5): 1288-1289.

(责任编辑: 白洪健)

## 作者简介

何攀, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: 674794506@qq.com