

3种测定皂类产品中氯含量方法的比较研究

杨园园*, 程白羽, 吴秀萍

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要: **目的** 采用反滴定法、电位滴定法以及离子色谱法分别对皂类产品中的氯含量进行分析和比较。**方法** 反滴定法采用硫氰酸铵和硝酸银标准溶液进行滴定。电位滴定法采用银电极作为指示电极, 硝酸银作为标准溶液滴定。离子色谱法采用 IonPac AS₁₉ 阴离子交换色谱柱分离, 淋洗液为 20 mmol/L KOH 溶液, 以电导检测器检测。通过对市售 6 个香皂样品的检测结果分析, 进行 3 种方法的比较。**结果** 反滴定法、电位滴定法、离子色谱法的相对误差为 1.2%~2.0%、1.5%~2.2%和 0.9%~1.7%; 相对标准偏差分别为 0.009%~0.014%、0.013%~0.016%和 0.008%~0.012%; 加标回收率分别为 101.9%±4.6%、99.8%±8.3%和 101.9%±3.0%。**结论** 从精密度、准确度和加标回收率来看, 离子色谱法检测效果最好, 值得推广应用。

关键词: 香皂; 氯含量; 反滴定法; 电位滴定法; 离子色谱法

Comparison of 3 kinds of test methods for determination of chloride content in soap products

YANG Yuan-Yuan*, CHEN Bai-Yu, WU Xiu-Ping

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To compare 3 kinds of methods for determination of chloride content in soap products, including back titration, potentiometric titration and ion chromatography. **Method** The back titration method used ammonium thiocyanate and silver nitrate standard solution for titration. In potentiometric titration method, the silver electrode was used as indicator electrode, and silver nitrate was used as standard solution for titration. In ion chromatography method, IonPac AS₁₉ anion exchange column was used for separation with leachate of 20 mmol/L KOH and detector of conductivity. Six soap samples were detected to compare the 3 different kinds of methods. **Results** The relative errors of back titration, potentiometric titration, ion chromatography were 1.2%~2.0%, 1.5%~2.2% and 0.9%~1.7%, respectively; the relative standard deviations of 3 test methods were 0.009%~0.014%, 0.013%~0.016% and 0.008%~0.012%, respectively; and the recoveries were 101.9%±4.6%, 99.8%±8.3% and 101.9%±3.0%, respectively. **Conclusions** Based on the precision, accuracy and recovery, the ion chromatography method is the best, which deserves to be popularized and applied.

KEY WORDS: soap; chloride content; back titration; potentiometric titration; ion chromatography

*通讯作者: 杨园园, 工程师, 主要研究方向为食品安全及产品质量检测。E-mail: ylyf2001@163.com

*Corresponding author: YANG Yuan-Yuan, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China. E-mail: ylyf2001@163.com

1 引言

自从出现餐具洗涤剂、沐浴液等洗涤用品,香皂在日化产品中的市场份额越来越小;但随着市场日益细分^[1],目前又有了厨房清洁皂、果蔬液体皂等产品。由于婴幼儿香皂所占市场份额较大,香皂也可能在食品、人体皮肤上存在残留,因此需控制皂类产品的安全质量^[2]。在皂类产品生产工艺过程中,油脂皂化后生成甘油,同时也有大量的强碱液体,为了将废液及副产品更好地与皂粒分离,同时使香皂产生一定的硬度,此时有一道盐析工序^[3],即加入氯化钠使甘油溶解到盐水中。产品中有了氯化物的成分,可能产生泡沫较少、容易开裂等问题,同时影响洗涤效果,长期过量使用会对皮肤产生刺激作用^[4],所以需要检验控制其氯化物含量。

目前氯化物的检测方法普遍采用 QB/T 2623.6-2003 《肥皂试验方法 肥皂中氯化物含量的测定 滴定法》^[5]。该方法是采用硝酸银反滴定法,前处理步骤长,计算相对繁琐且效率不高,无法满足数据准确性和时效性的实验要求。电位滴定法^[6]和离子色谱法^[7]是近年来在检测实验室进行氯含量分析应用较为广泛的方法,具有便捷、高效及准确的特点,但是由于皂类产品成分与一般食品不同,具有大量的脂肪酸物质^[8],因此本研究拟优化选择合适的前处理方法,并从精密性和准确度方面做对比分析,以期为皂类产品中氯含量的检测提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

0.1 mol/L AgNO₃ 标准滴定溶液(中国标准物质中心); 0.1 mol/L NH₄SCN 标准滴定溶液(中国标准物质中心); 1000 mg/L(0.1%) Cl⁻标准储备溶液(中国标准物质中心); 氯化钠(分析纯,国药集团); 硫酸铁铵(分析纯,国药集团); 硝酸(分析纯,国药集团)。

AL 204 电子天平(瑞士梅特勒公司); 848 型电位滴定仪(瑞士万通公司); ICS-2000 型离子色谱仪,配 IonPac AS 14A 阴离子交换色谱柱(4 mm×250 mm)和电导检测器(美国 Dionex 公司); OnGuard II 固相萃取小柱(美国 Dionex 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 反滴定法

称取约 5 g 样品,用热水溶解,转移到 200 mL 容量瓶中,加入硝酸 5 mL,准确加入硝酸银标准滴定溶液 25.0 mL,沸水浴约 30 min,观察到脂肪酸已经完全分离,容量瓶中液面表层聚集大量深色物体。冷却后定容至刻度,摇匀,过滤。取滤液 100 mL,加入硫酸铁铵溶液约 2 mL,用硫酸铁铵标准滴定溶液滴定至红棕色为终点,记录滴定体

积^[5]。计算公式为:

$$\text{NaCl}(\%) = 0.0585 \times (25 \times c_{\text{AgNO}_3} - 2 \times V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \times c_{\text{NH}_4\text{SCN}}) \times \frac{100}{m}$$

2.2.2 电位滴定法

用烧杯称取约 5 g 样品,加入 100 mL 热水溶解,加入约 1 mL 硝酸,搅拌 5 min,观察到液体表面聚集大量皂色固体物质,用银电极做指示电极,饱和甘汞电极做参比电极,用硝酸银标准溶液滴定至终点^[9]。计算公式为:

$$\text{NaCl}(\%) = 0.0585 \times \frac{100 \times V_{\text{AgNO}_3} \times c_{\text{AgNO}_3}}{m}$$

2.2.3 离子色谱法

(1) 标准溶液的配制

将 1000 mg/L 的 Cl⁻标准溶液配制为 1.0、2.0、5.0、10.0 和 20.0 mg/L 的标准工作溶液。

(2) 样品前处理

称取 1 g 左右样品,用热水溶解后加 1 mL 硝酸溶液,搅拌 5 min 后,冷却定容至 100 mL,取下层液体过 0.22 μm 滤头,然后过预先用 10 mL 甲醇和 15 mL 水活化的 OnGuard II 固相萃取小柱^[10]。

(3) 色谱条件:

进样量为 10 μL,采用 IonPac AS₁₉ 阴离子交换色谱柱(4 mm×250 mm)分离,淋洗液为 20 mmol/L KOH,流速为 1.0 mL/min,柱温为 30 °C,以电导检测器检测^[11,12]。

计算公式为:

$$\text{NaCl}(\%) = \frac{A_{\text{样品峰面积}} \times c_{\text{标准溶液浓度}} \times V_{\text{定容体积}}}{A_{\text{标准溶液峰面积}} \times m} \times \frac{58.5}{35.5}$$

3 结果与讨论

3.1 离子色谱法结果

离子色谱法测得的样品、加标后样品和标准品的谱图见图 1。

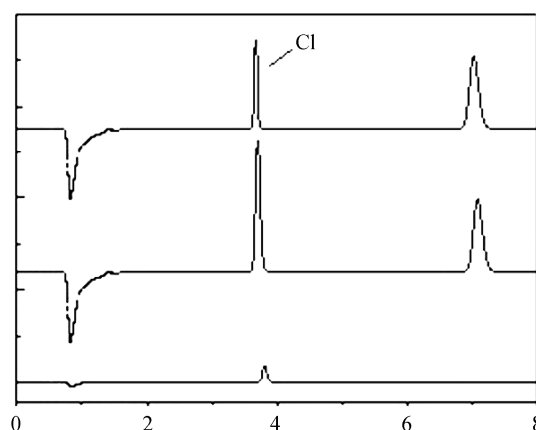


图1 离子色谱法测得的样品、加标后样品和标准品的色谱图
Fig.1 Chromatogram of sample, spiked sample and standard by ion chromatography

3.2 对氯化物分析的准确度、精密度及加标回收率

到检测结果见表 1~3。同时以香皂样品作为本底, 加标量为 0.1%进行加标回收实验。

利用 3 种分析方法分别对 6 个香皂样品进行分析, 得

表 1 采用反滴定法的检测结果(n=6)
Table 1 Results of back titration method (n=6)

检测次数 \ 样品	1(%)	2(%)	3(%)	4(%)	5(%)	6(%)
1	0.254	0.334	0.383	0.401	0.455	0.482
2	0.255	0.338	0.385	0.411	0.452	0.475
3	0.256	0.340	0.391	0.413	0.464	0.480
4	0.253	0.332	0.388	0.406	0.451	0.473
5	0.258	0.339	0.380	0.412	0.466	0.471
6	0.249	0.345	0.385	0.406	0.459	0.479
平均值	0.254	0.338	0.385	0.408	0.458	0.477
相对误差	2.0	1.8	1.4	1.8	1.5	1.2
相对标准偏差/%	0.012	0.014	0.010	0.011	0.014	0.009
加标回收率/%	106.5	105.8	102.5	99.7	101.3	95.7

表 2 采用电位滴定法的检测结果(n=6)
Table 2 Results of potentiometric titration method (n=6)

检测次数 \ 样品	1(%)	2(%)	3(%)	4(%)	5(%)	6(%)
1	0.259	0.342	0.395	0.418	0.466	0.495
2	0.262	0.349	0.398	0.421	0.468	0.479
3	0.265	0.351	0.401	0.425	0.473	0.483
4	0.266	0.342	0.391	0.412	0.459	0.480
5	0.268	0.348	0.388	0.415	0.467	0.490
6	0.269	0.356	0.405	0.426	0.479	0.492
平均值	0.265	0.348	0.396	0.420	0.469	0.486
相对误差	2.2	1.7	2.1	1.8	2.1	1.5
相对标准偏差/%	0.014	0.016	0.016	0.013	0.014	0.014
加标回收率/%	108.2	93.6	106.2	104.1	92.8	94.6

表 3 采用离子色谱法的检测结果(n=6)
Table 3 Results of ion chromatography (n=6)

检测次数 \ 样品	1(%)	2(%)	3(%)	4(%)	5(%)	6(%)
1	0.248	0.335	0.390	0.408	0.458	0.477
2	0.249	0.337	0.385	0.414	0.450	0.474
3	0.252	0.341	0.394	0.412	0.461	0.478
4	0.254	0.335	0.390	0.409	0.455	0.482
5	0.256	0.337	0.388	0.413	0.465	0.472
6	0.253	0.344	0.389	0.405	0.457	0.471
平均值	0.252	0.338	0.389	0.410	0.458	0.476
相对误差	1.6	0.9	1.1	1.3	1.7	0.9
相对标准偏差/%	0.012	0.011	0.008	0.008	0.011	0.009
加标回收率/%	104.2	98.8	102.6	103.1	97.6	104.9

由上述数据可以看出,反滴定法的相对误差为1.2%~2.0%,电位滴定法的相对误差为1.5%~2.2%,离子色谱法的相对误差为0.9%~1.7%;3者的相对标准偏差分别为0.009%~0.014%、0.013%~0.016%和0.008%~0.012%;3者的加标回收率分别为101.9%±4.6%、99.8%±8.3%和101.9%±3.0%。从精密度、准确度和加标回收率来看,离子色谱法检测效果最好。

同时以1.0、2.0、5.0、10.0和20.0 mg/L的氯离子标准工作溶液绘制标准曲线,结果显示相关系数达到0.999。离子色谱法的最低检测限为5 mg/L。

反滴定法与电位滴定法是按照一定配比的氯离子与银离子反应的机制来测定氯离子^[13],因此本研究暂不讨论此2种方法的线性试验。通过计算可得出,反滴定法的最低检测限为0.1%,电位滴定法的最低检测限为0.005%。

4 结 论

本研究建立了离子色谱法测定皂类产品中氯化物的分析方法,该法前处理简便快速、灵敏准确,可满足实验室的检测要求。反滴定法、电位滴定法和离子色谱法3种方法都可以实现对香皂样品的定量分析,其中离子色谱法准确度、精密度和加标回收率效果最好,而且检测效率高且更为环保,建议将此方法广泛应用于日常检测中。

参考文献

- [1] 英敏特. 婴幼儿香皂及沐浴产品占婴幼儿护理用品市场销售总额三成[J]. 中国化妆品, 2015, 2: 36-37.
Ying MT. Infants and young children's soap and bath products accounted for three of the total sales of infant care products market [J]. Chin Cosmet, 2015, 2: 36-37.
- [2] 秦卉, 刘伟毅. 肥皂与洗涤剂的历史[J]. 日用化学品科学, 2016, 39(1): 44-49.
Qin H, Liu WY. History of soap and detergent [J]. Deterg Cosmet, 2016, 39(1): 44-49.
- [3] 刘之诚, 闫宁, 刘大玮, 等. 一种从餐饮废油中提取油酸的工艺: 中国, 201510302013.9 [P]. 2015-9-2.
Liu ZC, Yan N, Liu DY, et al. The technique of extracting linoleic acid from waste cooking oil: CN, 201510302013.9 [P]. 2015-9-2.
- [4] 乌龙茶检出农药成分进口香皂氯化物超标[EB/OL].
http://news.bandao.cn/news_html/201408/20140824/news_20140824_2447215.shtml. 2014-08-24.
Oolong tea was detected to contain pesticide ingredients, Chloride content of imported soap exceeded the national standard[EB/OL].
http://news.bandao.cn/news_html/201408/20140824/news_20140824_2447215.shtml. 2014-08-24.
- [5] QB/T 2623.6 肥皂试验方法 肥皂中氯化物含量的测定 滴定法[S].
QB/T 2623.6 Test methods of soaps Determination of chloride content in soaps-titrimetric method [S].
- [6] YC/T 153-2001 烟草及烟草制品 氯含量的测定 电位滴定法[S].
YC/T 153-2001 Tobacco and tobacco products-Determination of chlorides-Potentiometric titration method [S].
- [7] DB41/T 778-2013 化肥中氯离子含量的测定 离子色谱法[S].
DB41/T 778-2013 Determination of chloride ion content in chemical fertilizer-Ion chromatography method [S].
- [8] Edmund DG, David JR, 石露伊, 等. 传统肥皂的洗涤机理[J]. 中国洗涤用品工业, 2015, 4: 40-53.
Edmund DG, David JR, Shi LY, et al. Washing mechanism of traditional soap [J]. Chin Clean Ind, 2015, 4: 40-53.
- [9] 叶蔓莉, 邵青松, 程化鹏. 电位滴定法测定有机-无机复混肥料中的氯离子方法探讨[J]. 科技视界, 2015, (23): 314-315.
Ye ML, Shao QS, Cheng HP. Discussion on the chloride method of organic-inorganic compound fertilizers by potentiometric titration [J]. Sci. Technol Vis, 2015, (23): 314-315.
- [10] 丁岚, 马强, 白桦, 等. 离子色谱法测定护发和皂类产品中羟乙磷酸及其盐类[J]. 分析科学学报, 2013, 5: 643-646.
Ding L, Ma Q, Bai H, et al. Determination of etidronic acid and its salts in hare care and soap products by ion chromatography [J]. J Anal Sci, 2013, 5: 643-646.
- [11] 董道明, 孙军. 离子色谱法测定水样中氯离子的标准系列配制中测量不确定度的评定[J]. 分析测试技术与仪器, 2007, 6: 102-106.
Dong DM, Sun J. Evaluation of the uncertainty in the determination of the standard series of chloride ion in water samples by ion chromatography [J]. Anal Test Technol Instrum, 2007, 6: 102-106.
- [12] 肖清燕, 郝晓斌, 杜建侠. 离子色谱法测定醋酸中氯离子、硫酸盐、亚硫酸盐的含量[J]. 广东化工, 2016, 43(3): 124-124.
Xiao QY, Hao XB, Du JX. Determination of chloride, sulfate and sulfite in acetic acid by ion chromatography [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(3): 124-124.
- [13] 黄思玉, 蒙冕武, 陈朝述. 仪器分析中电位滴定法讲解[J]. 广州化工, 2015, 6(43): 190-191.
Huang SY, Meng MW, Chen CS. Explaining potentiometric titration in instrumental analysis [J]. Guangzhou Chem Ind, 2015, 6(43): 190-191.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



杨园园, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全及产品质量检测。
E-mail: ylyf2001@163.com