

调味盐碘离子测定中碱保护剂的选择

袁宁^{1*}, 张晨², 赵志荣¹, 闫玉¹, 宋姝¹

(1. 辽宁省食品检验检测院, 沈阳 110015; 2. 中国石油集团东北炼化工程有限公司沈阳分公司, 沈阳 110167)

摘要: 目的 探索适合调味盐碘含量测定的碱保护剂。**方法** 选取低钠菇盐为样品, 在样品前处理过程中分别用 NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃ 作为碱保护剂, 采用国家标准氧化还原法, 对盐产品的碘含量进行检测。

结果 最佳碱保护剂为 NaHCO₃, 溶液最佳 pH 值为 4, 相对标准偏差 2.3%~4.2%, 回收率 98.9%~100.5%, 能够满足调味盐碘测定精密度和准确度要求。**结论** NaOH 作为碱保护剂对瓷坩埚造成强烈腐蚀性, 降低坩埚使用寿命; Na₂CO₃ 作为碱保护剂, 反应剧烈, 结果误差较大; NaHCO₃ 为碱保护剂时, 腐蚀刺激性低, 安全环保, 故推荐 NaHCO₃ 作为调味盐碘离子测定的碱保护剂。

关键词: 调味盐; 碱保护剂; 碘

Selection of alkali protectant in the determination of iodide in salt

YUAN Ning^{1*}, ZHANG Chen², ZHAO Zhi-Rong¹, YAN Yu¹, SONG Shu¹

(1. Liaoning Institute for Food Control, Shenyang 110015, China; 2. CNPC Northeast Refining & Chemical Engineering Co., Ltd., Shenyang Company, Shenyang 110167, China)

ABSTRACT: Objective To explore the suitable alkali protectant for the determination of iodine content in seasoning salt. **Methods** Low sodium mushroom salt was selected as sample, and NaOH, NaHCO₃ and Na₂CO₃ were used as alkali protectant in the sample pretreatment process. The iodine content of salt products was detected by the national standard redox method. **Results** The best alkali protectant was NaHCO₃. The best pH value of the solution was 4, the relative standard deviations were 2.3%-4.2% and the recovery rates were 98.9%-100.5%, which could meet the precision and accuracy requirements of the flavoring salt iodine. **Conclusion** NaOH as an alkali protector causes strong corrosiveness to porcelain crucible and reduces the life of crucible. Na₂CO₃ as an alkali protector, the reaction is intense, the result error is large. NaHCO₃ as an alkali protector has low corrosion irritation and safety. Therefore, NaHCO₃ is recommended as alkali protector for the determination of salt iodide ion.

KEY WORDS: seasoning salt; alkali protectant; iodine

1 引言

调味盐是以食用盐或低钠盐为载体, 添加一定量的调味品或能起到调味作用的食物。其能满足不同的口味需

求, 又能满足营养需要, 逐渐被老百姓接受并喜爱。碘是人类必需的微量元素, 是人体合成甲状腺激素的主要原料, 保证机体正常发育^[1]。我国缺碘的情况比较普遍, 防治碘缺乏病最适用、最经济、最根本的办法就是食盐加碘^[2]。

*通讯作者: 袁宁, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食用盐安全检测。E-mail: 553650551@qq.com

*Corresponding author: YUAN Ning, Master, Engineer, Liaoning Province Salt Product Quality Supervision and Inspection Center, No.109, Wanliutang Road, Shenhe District, Shenyang 110015, China. E-mail: 553650551@qq.com

食用盐产品碘的测定通常用氧化还原滴定法、直接滴定法^[3]、电位滴定法^[4]、分光光度法^[5]等,但调味盐中添加动植物调味成分,严重干扰碘离子的测定,因此在 QB/T 2020-2016《调味盐》^[6]中并未规定碘项目的检验要求。但1994年国务院颁发的《食盐加碘消除碘缺乏危害管理条例》中第十五条规定:“在缺碘地区产生、销售的食品和副食品,凡需添加食用盐的,必须使用碘盐”,这也给调味盐的生产和销售带来一定问题。目前学者正在探索的调味盐中碘检测方法为碱性保护、高温灰化法^[7]和饱和溴水法^[8],其中碱性保护、高温灰化法适用调味盐种类较多。由于盐的主要成分为NaCl,为了确保在实验过程中不掺入其他阳离子干扰实验,选取阳离子为Na⁺的碱性试剂,故选用氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、碳酸钠(Na₂CO₃)。盐中的碘强化剂含量一般在18~33 mg/kg^[9],碱保护剂的作用是加速有机调味品的灰化过程,并保护样品中的碘元素在高温下保持稳定,选取浓度为2 mol/L左右的碱性试剂即可,可以通过碱溶液的加入量来调节碱性强弱^[10]。碱保护剂在调味盐高温灰化过程中对碘元素的包裹程度直接影响测定值的准确性,本文就其前处理过程中碱保护剂NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃进行研究,探索更适合调味盐碘含量的碱保护剂。

2 材料与方法

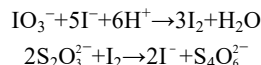
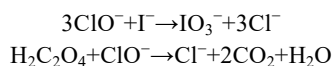
2.1 主要仪器与试剂

SX₂型箱式电炉(上海金沪电热仪器联营厂); LD210-2型电子天平(沈阳龙腾电子有限公司); TitraMate10 型半自动滴定仪[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 瓷坩埚(国药集团试剂有限公司); 10 mL 移液管(天津市天玻玻璃仪器有限公司); 120 mL 烧杯、10 mL 量杯(成都蜀牛科技有限公司)。

硫代硫酸钠、碘化钾、可溶性淀粉、次氯酸钠、无水碳酸钠、碳酸氢钠、草酸、盐酸(分析纯, 国药集团试剂有限公司); 氢氧化钠(优级纯, 国药集团试剂有限公司); 实验用水均满足实验室三级用水标准要求。

2.2 实验原理

在碱性条件下能保护调味盐碘元素在高温状态稳定不挥发, 高温灼烧将盐中的动植物添加剂碳化分解, 并在持续的高温过程中进一步灰化。调节样品pH值至酸性, 将样品中剩余的碱和碳酸盐去除, 次氯酸钠将碘离子氧化成碘酸根, 加入碘化钾析出单质碘, 以淀粉做指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液溶液滴定, 测定碘的含量^[11]。反应原理如下:



2.3 样品测定

称取10.00 g试样, 放入50 mL瓷坩埚中, 分别加入一定量的氢氧化钠溶液(2 mol/L)、饱和碳酸氢钠溶液、碳酸钠溶液(2 mol/L), 用玻璃棒搅拌均匀, 在电炉上碳化至无烟, 放入800 °C高温马弗炉中灼烧30 min, 取出冷却至室温^[12]。加水浸润瓷坩埚样品, 全部转移至150 mL烧杯中, 加水至80 mL, 静置待溶解。用盐酸溶液(2 mol/L)调节溶液pH值, 加入2 mL草酸-磷酸混合液, 1 mL次氯酸钠溶液, 用水冲洗瓶壁, 放在电炉上加热至刚刚沸腾时立即取下, 水浴冷却至室温。加入5 mL碘化钾溶液, 立即用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈浅黄色时, 加入5 mL淀粉溶液, 继续滴定至蓝色恰好消失为止。

碘含量的测定见式(1)。

$$X = \frac{V \times C \times 21.15 \times 1000}{m} \quad \text{式(1)}$$

X—试样中碘的含量, mg/kg;

V—滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

C—硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, mol/L。

2.4 方法的准确度与精密度

按照实验方法, 在相同条件下平行实验, 用相对标准偏差考察精密度, 通过回收率确定准确度^[13], 相对标准偏差见式(3)与回收率的计算见式(4)^[14]。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{式(2)}$$

$$\text{RSD} = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \times 100\% \quad \text{式(3)}$$

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\bar{x} - x_0}{x_{\text{实}}} \times 100\% \quad \text{式(4)}$$

n—份样数;

X_i—第i个份样碘含量值, mg/kg;

RSD—均匀度, 相对标准偏差;

X_实—实验样品碘含量, mg/kg。

3 结果与分析

3.1 碱保护剂的选择

实验中选用碘含量为30 mg/kg低钠盐作为实验样品, 分别使用氢氧化钠溶液、碳酸氢钠溶液和碳酸钠溶液作保护剂, 加入体积分别为3、4和5 mL, 溶液pH值为4时做9组实验。不同碱保护剂对检验结果的影响见表1。

可以看出, NaOH、NaHCO₃作为碱保护剂, 碱溶液加入量为4、5 mL时检测结果更准确。碱性与腐蚀性

表 1 碱保护剂选择的实验结果
Table 1 Experimental results of the selection of alkali protectant

碱保护剂	碱溶液加入量/mL	检验结果/(mg/kg)	相对误差/%
NaOH	3	23.86	20.45
	4	29.21	2.63
	5	28.75	4.17
NaHCO ₃	3	24.54	18.20
	4	29.18	2.73
	5	29.12	2.93
Na ₂ CO ₃	3	23.84	20.53
	4	26.80	10.67
	5	25.74	14.20

NaOH>Na₂CO₃>NaHCO₃, Na₂CO₃ 和 NaOH 溶解过程中还有强刺激性, 并且在实验过程中用 Na₂CO₃ 作保护剂时, 在高温马弗炉碳化过程中瓷坩埚发生几次崩裂, 可能是由于 Na₂CO₃ 在 744 ℃ 高温急速分解成 Na₂O 和 CO₂, 产生大量气体不稳定原因造成; NaOH 具有强腐蚀性, 在实验过程中对瓷坩埚造成强腐蚀, 使用寿命只有 3 次左右, 加大检测成本, 故在检测结果相近时保护剂用 NaHCO₃ 环保、安全、节约成本。从碱溶液加入量来看, 纵观 3 种碱保护剂 4 mL 与 5 mL 测得碘含量差距不明显, 并且在实验过程中 4 mL 以上的加入量能确保盐在高温灼烧后呈白色晶体, 没有黑色碳化物, 保证样品充分灰化而不使碘挥发, 故加入 4 mL 碱保护剂溶液即可。

3.2 溶液 pH 值的选择

选用碘含量为 20 mg/kg 低钠菇盐作为实验样品, NaHCO₃ 作为碱保护剂, 在碱溶液加入量为 4 mL 时, 测定 pH 值为 3、4、5 的碘含量, 测定结果见表 2。

由表 2 可见, 溶液 pH 值为 4 时最佳。在溶液 pH 的调

表 2 溶液 PH 值选择的实验结果
Table 2 Experimental results on the pH value selection of solution

pH 值	检验结果/(mg/kg)	相对误差/%
3	18.35	8.25
4	19.87	0.65
5	11.24	43.8

节过程中, 酸碱中和需要一定的缓冲时间, 需静置 10 min 后再做最后的酸度调节。在强酸性溶液中, S₂O₃²⁻ 容易分解成 S 和 SO₂, I⁻ 也容易被空气中的 O₂ 缓慢氧化成单质碘, 同时在弱酸环境中, 次氯酸钠对碘离子氧化效果最好, 碘与淀粉反应灵敏^[15]。

3.3 方法精密度和准确度

选取低钠褐藻盐、珍品低钠藻盐、调味菇盐为实验样品, 碘含量均为 20 mg/kg, 在相同条件下平行实验, 用相对标准偏差考察精密度, 通过回收率确定准确度, 检测结果如表 3。

该检验方法的相对标准偏差均在可接受的精密度范围之内, 能够满足调味盐中碘含量的测定精度。该方法的回收率 98.9%~100.5%, 准确度较高。

4 结论与讨论

本研究分别用 NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃ 作为碱保护剂, 采用国家标准氧化还原法, 对盐产品的碘含量进行检测。目前在碱性保护、高温灰化法中学者一般采用 NaOH 作为碱保护剂, 但通过实验发现 NaOH 作为碱保护剂对瓷坩埚造成强烈腐蚀性, 降低坩埚使用寿命; Na₂CO₃ 作为碱保护剂, 反应剧烈, 结果误差较大; NaHCO₃ 为碱保护剂时, 腐蚀刺激性低, 安全环保。通过该方法对低钠褐藻盐、珍品低钠藻盐、调味菇盐进行测定, 其相对标准偏差符合精度要求, 准确度较高, 为调味盐碘含量检测提供了更适合的碱保护剂, 具有一定推广价值。

表 3 精密度和准确度实验
Table 3 Experiments of precision and accuracy

	检验结果/(mg/kg)									相对标准偏差/%	回收率/%
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9		
低钠褐藻盐	19.87	18.68	20.42	20.15	19.87	18.76	19.25	20.33	20.87	3.8	99.0
珍品低钠藻盐	20.61	19.97	20.21	18.96	20.96	19.66	20.48	18.78	21.23	4.2	100.5
调味菇盐	19.59	20.29	20.14	19.79	19.94	20.06	18.79	19.56	19.99	2.3	98.9

参考文献

- [1] 郭玉熹, 黄文丽. 微量元素碘与人体健康的关系[J]. 国外医学(医学地理分册), 2014, 35(1): 64–68.
Guo YX, Huang WL. The association between iodine and human health [J]. Foreign Med Sci (Med Geogr), 2014, 35(1): 64–68.
- [2] 李军. 碘缺乏病及其防治对策分析[J]. 临床医药文献电子杂志, 2017, (78): 15326–15326.
Li J. Analysis of iodine deficiency disease and its countermeasures [J]. J Clin Med Literat, 2017, (78): 15326–15326.
- [3] GB/T 13025.7-2012 制盐工业通用试验方法 碘的测定[S].
GB/T 13025.7-2012 General test method in salt industry-Determination of iodine [S].
- [4] 赵卫京. 应用自动电位滴定法测定食用盐中的碘离子[J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33(4): 56–59.
Zhao WJ. Determination of iodine ions in edible salt by automatic potentiometric titration [J]. Stud Trace Element Health, 2016, 33(4): 56–59.
- [5] 王晓玲, 张萍, 陈燕. 盐酸氯丙嗪显色-分光光度法快速测定食盐中的碘含量[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 74–76.
Wang XL, Zhang P, Chen Y. Determination of iodine in salt based on color reaction between chlorpromazine and indate root by spectrophotometric method [J]. Chin J Inorgan Anal Chem, 2015, 5(3): 74–76.
- [6] QB/T 2020-2016 中华人民共和国轻工行业标准 调味盐[S].
QB/T 2020-2016 People's Republic of China light industry standard-Seasoning salt [S].
- [7] 袁宁, 赵志荣, 闫玉, 等. 调味盐中碘离子测定条件探索[J]. 盐科学与化工, 2018, (6): 13–15.
Yuan N, Zhao ZR, Yan Y, et al. Explore the conditions for determination of iodine ions in seasoning salt [J]. J Salt Sci Chem Ind, 2018, (6): 13–15.
- [8] 张玲玲, 崔志强. 菇盐系列产品中碘离子的测定[J]. 盐科学与化工, 2018, (1): 13–16.
Zhang LL, Cui ZQ. Determination of iodide in mushroom salt product [J]. J Salt Sci Chem Ind, 2018, (1): 13–16.
- [9] GB 26878-2011 食品安全国家标准 食用盐碘含量[S].
GB 26878-2011 Food safety national standard-Salt iodine content [S].
- [10] 佟云琨. 调味盐中碘离子的测定[J]. 盐业与化工, 2013, (3): 35–37.
Tong YK. Determination of the iodine in seasoning salt [J]. J Salt Sci Chem Ind, 2013, (3): 35–37.
- [11] 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 the index of salt [S].
- [12] 谭江涛, 沈敏, 魏瑜. 有机碘测定方法初探[J]. 中国井矿盐, 2014, (45): 40–42.
Tan JT, Shen M, Wei Y. Brief discussion on methods for organic iodine determination [J]. China Well Rock Salt, 2014, (45): 40–42.
- [13] 袁晓鹰, 周尊英. 准确度、正确度和精密度的区别与关系[J]. 煤质技术, 2008, (3): 30–33.
Yuan XY, Zhou ZY. The distinction and relationship of the test of accuracy, trueness and precision [J]. Coal Qual Technol, 2008, (3): 30–33.
- [14] GB/T 5461-2016 中华人民共和国国家标准 食用盐[S].
GB/T 5461-2016 PRC National standard-Edible salt [S].
- [15] 赵宇明, 陈岩. 氧化还原滴定法测定液态海藻碘类产品中碘含量[J]. 江苏调味副食品, 2016, (4): 41–43.
Zhao YM, Chen Y. Determination of iodine content in liquid alginate iodine products by oxidation-reduction titration [J]. Jiangsu Condiment Subsid Food, 2016, (4): 41–43.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



袁 宁, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食用盐安全检测。

E-mail: 553650551@qq.com