

食盐中氯化钠测定结果计算方案的建立

聂小林¹, 朱红军¹, 李淑慧¹, 熊晓辉^{2*}

(1. 国家轻工业食品质量监督检测南京站, 南京 211800; 2. 南京工业大学, 食品与轻工学院, 南京 211800)

摘要: **目的** 补充标准中氯化钠检测方法的计算过程。**方法** 依据标准 GB 5009.42-2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》和系列标准 GB/T 13025《制盐工业通用试验方法》测定食盐中各离子含量, 然后根据产品中所含离子的优先结合次序, 利用质量守恒定律构建氯化钠结果的计算模型。**结果** 明确了硫酸根离子与钙离子含量差异。根据化合物结合的3种可能性: ①硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠、氯化钠; ②硫酸钙、硫酸镁、氯化镁、氯化钠; ③硫酸钙、氯化钙、氯化镁、氯化钠, 正确选择计算方案。**结论** 本研究便于检测操作者对标准的理解, 为快速、批量计算氯化钠结果提供参考。

关键词: 氯化钠; 离子; 优先结合次序

Establishment of calculation scheme for determination results of sodium chloride in table salt

NIE Xiao-Lin¹, ZHU Hong-Jun¹, LI Shu-Hui¹, XIONG Xiao-Hui^{2*}

(1. National Light Industry Food Quality Supervision and Inspection in Nanjing, Nanjing 211800, China; 2. College of Food and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

ABSTRACT: Objective To supplement the calculation process of the sodium chloride detection method in the standard. **Methods** Ion content in salt was determined using standard GB 5009.42-2016 *Food safety national standard-Determination of salt index* and series standard GB/T13025 *General test method in salt industry*, and then the calculation model of the sodium chloride result was constructed by the conservation of mass according to the preferential binding order of the ions contained in the product. **Results** The content difference between sulfate ion and calcium ion was clarified. According to the 3 possibilities of compound binding: ① calcium sulfate, magnesium sulfate, sodium sulfate, sodium chloride, ② calcium sulfate, magnesium sulfate, magnesium chloride, sodium chloride; ③ calcium sulfate, calcium chloride, magnesium chloride, chlorine sodium, the calculation plan was correctly selected. **Conclusion** This study facilitates the detection of the operator's understanding of the standard and provides a reference for the rapid and batch calculation of sodium chloride results.

KEY WORDS: sodium chloride; ion; priority binding order

1 引言

食盐销售放开后, 各个地方的食盐销售商开始竞争销售, 为保障食盐安全和监管体系的无缝衔接, 维护食盐生产、经营秩序, 各地都在开展食盐质量安全检查, 确保

食盐监管体制改革的平稳过渡, 维护食盐改革过渡期间食盐市场的秩序稳定。在利益的驱使下, 产品质量难免出现差异, 因此, 对食盐质量进行安全监管尤为重要, 监督抽检更是为了提高食盐的质量安全, 让老百姓吃上“放心盐”^[1]。目前, 各地的市场监管总局加大了对食盐的监督抽

*通讯作者: 熊晓辉, 教授, 主要研究方向为食品生物技术、发酵工程。E-mail: xxh@njtech.edu.cn

*Corresponding author: XIONG Xiao-Hui, Professor, The Main Research Directions are Food Biotechnology and Fermentation Engineering. College of Food and Light Industry, Nanjing Tech University. 30 Puzhu South Road, Nanjing 211800, China. E-mail: xxh@njtech.edu.cn.

查力度, 各检测人员将面临大批量的食盐检测, 其中氯化钠的检测较为复杂, 计算氯化钠的结果需要检测相关离子含量。研究者虽然对氯化钠分析已有讨论, 但更多的偏向于改进氯离子的测定方法, 针对具体计算过程, 标准以及文献中均是理论, 可操作性不强, 新检验员理解需要过程, 影响实验效率。

氯化钠是食盐的主要成分, 监督抽检中氯化钠含量也是食盐的检测项目之一, 在 GB 5009.42-2016《食品安全国家标准食盐指标的测定》^[2]和 GB/T 5461-2016《食用盐》^[3]标准中氯化钠测定计算结果的各种可能性, 标准中均没有列出具体计算过程。根据食盐中的氯离子、钙离子、镁离子、钠离子、硫酸根离子、钾离子含量不同, 结合化合物的优先次序不同, 氯化钠的计算结果也不同^[4], 当批量样品同时检测时, 计算就需要花费大量时间。鉴于食盐检测数量越来越多, 且检测人员对氯化钠的计算结果系统总结较少或是未公开, 因此本文建立氯化钠的计算方案更有利于检测操作者对标准的理解, 提高检验效率, 为相关单位日常检测工作提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 样品来源

本实验中的食盐均购于南京本地超市。

2.1.2 仪器与试剂

BS224S 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司); A3AFG-12 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); 916 Ti-Touch 全自动电位滴定仪(瑞士万通中国有限公司); GX9070MBE 电热鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司)。

硝酸银、盐酸、乙二胺四乙酸二钠镁(disodium magnesium ethylene diamine tetraacetic acid, Mg-EDTA)、乙二胺四乙酸二钠(ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)、氯化钡、四苯硼钠、四苯硼钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 铬酸钾、钙指示剂(2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-苯甲酸)、铬黑 T(分析纯, 天津市化学试剂研究所有限公司); 氨水(分析纯, 上海展云化工有限公司)、氯化铵(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 无水乙醇、乙醇(95%)(分析纯, 无锡市亚盛化工有限公司); 盐酸羟胺(分析纯, 上海试四赫维化工有限公司); 氢氧化铝(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 氢氧化钠(不含钾)(分析纯, 南京化学试剂有限公司); 酚酞(分析纯, 上海三爱思试剂有限公司)。

2.2 分析步骤

2.2.1 氯离子测定

称取食盐试样于容量瓶中, 按照 GB 5009.42-2016《食

品安全国家标准 食盐指标的测定》2.2 和 GB/T 13025.5-2012《制盐工业通用试验方法 氯离子的测定》3 方法中的要求稀释 200 倍, 取适量稀释液加入铬酸钾指示剂^[5,6], 或按 GB/T13025.5-2012《制盐工业通用试验方法 氯离子的测定》4 的方法要求启动自动电位滴定仪^[5], 用硝酸银标准溶液滴定, 计算氯离子含量^[7]。

2.2.2 钙、镁离子测定

称取粉碎后的试样于容量瓶, 加水稀释 20 倍, 混匀, 为待测液。

钙离子; 吸取适量稀释液于三角瓶中, 按 GB/T 13025.6-2012《制盐工业通用试验方法 钙和镁的测定》3 方法加入水、氢氧化钠溶液和钙指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定至终点^[8]。或按 GB 5009.92-2016《食品安全国家标准 食品中钙的测定》中火焰原子吸收光谱法操作测定钙离子^[9]。

钙和镁离子总量; 吸取适量稀释液于三角瓶中, 按 GB/T 13025.6-2012 4 方法加入水、氨-氯化铵缓冲溶液、铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定至终点^[10]。

通过钙离子含量和钙、镁离子总量计算镁离子含量。或按 GB 5009.241-2017《食品安全国家标准 食品中镁的测定》中火焰原子吸收光谱法操作测定镁离子^[11]。

2.2.3 硫酸根离子测定

称取粉碎后的试样于容量瓶, 加水稀释 20 倍, 混匀, 为待测液。

标定氯化钡标准溶液; 吸取氯化钡标准溶液 5.00 mL 于三角瓶中, 依次加入 Mg-EDTA 溶液 5.00mL、无水乙醇 10.00 mL、氨-氯化铵缓冲溶液 5.00 mL、铬黑 T 指示剂 4 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定至亮蓝色, 记录消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积。

测定硫酸根; 吸取一定体积的稀释液于三角瓶中, 按照 GB 5009.42-2016 2.5 或 GB/T13025.8-2012《制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定》4 方法要求依次加入盐酸溶液^[12], 氯化钡标准溶液、Mg-EDTA 溶液、无水乙醇、氨-氯化铵缓冲溶液、铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至亮蓝色, 记录消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积。

吸取与测定硫酸根体积相同的试样溶液于烧杯中, 按 2.2.2 钙和镁离子总量的分析步骤记录消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积^[13]。

2.2.4 氯化钾的测定

由于低钠盐中氯化钾含量超过 2 g/100 g, 因此, 按 GB 5009.42-2016 8.2 重量法进行操作。

称取试样加水溶解, 过滤。取适量滤液加入 EDTA 溶液、酚酞指示剂, 在不断搅拌下加入氢氧化钠使溶液成弱碱性, 然后加入四苯硼钠溶液, 与钾离子生成四苯硼钾沉淀物, 沉淀物过滤于已恒重的砂芯漏斗中, 经干燥后称量。计算氯化钾或氯离子含量^[14]。

2.2.5 氯化钠的测定

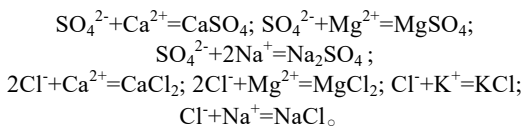
根据标准 GB 5009.42-2016 和 GB/T 5461-2016 氯化钠测定要求,按上述分析步骤,测出样品食盐中各单项离子硫酸根离子(SO₄²⁻)、钙离子(Ca²⁺)、镁离子(Mg²⁺)、氯离子(Cl⁻)、氯化钾(KCl)的百分含量。然后依据化合物优先结合顺序,计算硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠、氯化钙、氯化镁、氯化钾、氯化钠的含量。低钠盐或含有氯化钾的食盐中氯化钠测定需要钾离子或氯化钾参与计算,其他食用盐可忽略氯化钾含量。如果因某阳离子或阴离子不存在而不能形成化合物,则依次按顺序递补进行计算^[15],离子优先结合化合物顺序见表 1。

表 1 离子优先结合化合物顺序表

Table 1 Ion priority binding compound sequence table

阴离子	阳离子			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
SO ₄ ²⁻	①CaSO ₄	②MgSO ₄	—	③Na ₂ SO ₄
Cl ⁻	④CaCl ₂	⑤MgCl ₂	⑥KCl	⑦NaCl

由于钙离子和硫酸根离子含量的差异,化合物结合的可能性有 3 种。①硫酸钙(CaSO₄)、硫酸镁(MgSO₄)、硫酸钠(Na₂SO₄);②硫酸钙(CaSO₄)、硫酸镁(MgSO₄)、氯化镁(MgCl₂);③硫酸钙(CaSO₄)、氯化钙(CaCl₂)、氯化镁(MgCl₂)。如果是低钠盐,最后结合氯化钾,所有化合物结合完毕,剩余的氯离子结合成氯化钠。化合物反应方程式;



根据质量守恒定律,参加化学反应的各物质的质量总和等于反应后生成的各物质的质量总和,其各物质间的质量比等于各物质相对分子质量乘以各化学式前系数得到的积之比。化学反应式中各离子和生成的化合物的相对分子质量见表 2。

3 结果与分析

根据上述分析步骤计算各离子含量后,假设检测结果硫酸根离子含量 $a\%$,钙离子含量 $b\%$,镁离子含量 $c\%$,氯离子含量为 $d\%$,氯化钾含量 $e\%$ 。

(1) 当硫酸根含量 $a\%$ 远大于 Ca²⁺, Mg²⁺ 时,化合物只会生成; CaSO₄、MgSO₄、Na₂SO₄。

1) 当 $\frac{a}{b} > \frac{96.056}{40.08}$, 先生成 CaSO₄。消耗全部 Ca²⁺, 消耗的 SO₄²⁻ 为 $\frac{b \times 96.056}{40.08}$, 生成的 CaSO₄ 含量为 $\frac{b \times 136.136}{40.08}$, 剩余的 SO₄²⁻ 为; $a - \frac{b \times 96.056}{40.08}$ 。

当 $\left(\frac{a - \frac{b \times 96.056}{40.08}}{c} \right) > \frac{96.056}{24.305}$ 时, 剩余 SO₄²⁻ 结合 Mg²⁺ 生

成 MgSO₄。消耗全部 Mg²⁺。消耗对应的 SO₄²⁻ 为; $\frac{c \times 96.056}{24.305}$, 生成的 MgSO₄ 含量为 $\frac{c \times 120.361}{24.305}$ 。剩余的 SO₄²⁻ 全部跟 Na⁺ 结合生成 Na₂SO₄。

表 2 各离子和化合物的分子量

Table 2 Molecular weights of ions and compounds

各离子或化合物	分子量
Ca ²⁺	40.08
Mg ²⁺	24.305
SO ₄ ²⁻	96.056
Cl ⁻	35.45
Na ⁺	22.99
K ⁺	39.10
CaSO ₄	136.136
MgSO ₄	120.361
Na ₂ SO ₄	142.036
CaCl ₂	110.986
MgCl ₂	95.211
KCl	74.55
NaCl	58.44

2) 当 $\left(\frac{a - \frac{b \times 96.056}{40.08}}{c} \right) < \frac{96.056}{24.305}$, 先生成 CaSO₄ 后, 剩

余 SO₄²⁻ 跟 Mg²⁺ 结合生成 MgSO₄。此时 SO₄²⁻ 全部与 Mg²⁺ 结合, 消耗 SO₄²⁻ 的量为; $a - \frac{b \times 96.056}{40.08}$, 消耗的

Mg²⁺ 为; $\left(a - \frac{b \times 96.056}{40.08} \right) \times \frac{120.361}{96.056}$ 。剩余 Mg²⁺ 为;

$c - \left(a - \frac{b \times 96.056}{40.08} \right) \times \frac{24.305}{96.056}$, 剩余的部分 Mg²⁺ 全部跟 Cl⁻

结合, 生成 MgCl₂。生成的 MgCl₂ 含量为; $\left[c - \left(a - \frac{b \times 96.056}{40.08} \right) \times \frac{24.305}{96.056} \right] \times \frac{95.211}{24.305}$ 。

(2) 当硫酸根离子含量 $a\%$ 小于 Ca²⁺ 时, 硫酸根离子全部结合钙离子, 剩余 Ca²⁺ 生成 CaCl₂。Mg²⁺ 则全部被 Cl⁻ 结合, 生成 MgCl₂。

$\frac{a}{b} < \frac{96.056}{40.08}$, 先生成 CaSO₄。消耗全部 SO₄²⁻, SO₄²⁻ 消耗量为; $a\%$ 。消耗的 Ca²⁺ 为; $\frac{a \times 40.08}{96.056}$, 生成的 CaSO₄ 含量

为: $\frac{a \times 136.136}{96.056}$, 剩余的 Ca^{2+} 量为: $b - \frac{a \times 40.08}{96.056}$ 。

剩余 Ca^{2+} 全部跟 Cl^- 结合, 生成 CaCl_2 。生成的 CaCl_2

含量为: $\left(b - \frac{a \times 40.08}{96.056}\right) \times \frac{110.986}{40.08}$ 。 Mg^{2+} 全部跟 Cl^- 结合, 生

成 MgCl_2 。生成 MgCl_2 的量为: $\frac{c \times 95.211}{24.305}$ 。

(3) 食盐中含有钾离子时, K^+ 与剩余的 Cl^- 生成 KCl 。通过检测 KCl 含量 $e\%$ 计算结合 KCl 时消耗的 Cl^- 含量为: $\frac{e \times 35.45}{74.55}$ 。当所有化合物全部结合完毕, 最后剩余的 Cl^- 与 Na^+ 结合成氯化钠含量。

(4) 小结

总结氯化钠的计算, 分为 2 种情况。

1) 第 1 种情况, 当硫酸根离子大于钙离子时($\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}$);

①; $\text{CaSO}_4 = 3.3969 \times \text{Ca}^{2+}$;

②; $\text{SO}_4^{2-} = \text{①} - \text{Ca}^{2+}$ (结合钙离子消耗的硫酸根离子);

③; 剩余 $\text{SO}_4^{2-} = \text{总 } \text{SO}_4^{2-} - \text{②}$ (结合钙以后剩余的硫酸根离子);

④; $\text{MgSO}_4 = 1.253 \times \text{③}$ (硫酸镁含量, 剩余的硫酸根离子全部结合完),

或 $\text{MgSO}_4 = 4.9515 \times \text{Mg}^{2+}$ (镁离子全部结合完);

⑤; 结合 $\text{Mg}^{2+} = \text{④} - \text{③}$ (硫酸镁中被结合的镁离子含量, 镁离子全部结合完),

或结合 $\text{Mg}^{2+} = 0.202 \times \text{④}$ (剩余的硫酸根离子全部结合完);

⑥; 剩余 $\text{Mg}^{2+} = \text{总 } \text{Mg}^{2+} - \text{⑤}$ (剩余镁离子含量);

⑦; $\text{MgCl}_2 = 3.9173 \times \text{⑥}$ (剩余的镁离子全部结合成氯化镁);

⑧; 结合 $\text{Cl}^- = \text{⑦} - \text{⑥}$ (氯化镁结合的氯离子);

⑨; 结合 $\text{Cl}^- = 0.4755 \times \text{KCl}$ (低钠盐, 被氯化钾结合的氯离子);

⑩; 剩余 $\text{Cl}^- = \text{总 } \text{Cl}^- - \text{⑧} - \text{⑨}$ (剩余氯离子);

⑪; $\text{NaCl} = 1.6485 \times \text{⑩}$ (剩余氯离子全部与钠离子结合生成氯化钠)。

2) 第 2 种情况, 当硫酸根离子小于钙离子时($\text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+}$);

⑫; $\text{CaSO}_4 = 1.4172 \times \text{SO}_4^{2-}$;

⑬; 结合 $\text{Ca}^{2+} = 0.4172 \times \text{SO}_4^{2-}$ (硫酸根离子结合的钙离子);

⑭; 剩余 $\text{Ca}^{2+} = \text{总 } \text{Ca}^{2+} - \text{⑬}$ (剩余钙离子);

⑮; $\text{CaCl}_2 = 2.7691 \times \text{⑭}$ (剩余钙离子全部结合为氯化钙);

⑯; 结合 $\text{Cl}^- = 1.7691 \times \text{⑭}$ (氯化钙中结合的氯离子含量);

⑰; $\text{MgCl}_2 = 3.9165 \times \text{Mg}^{2+}$ (镁离子与氯离子结合成氯

化镁);

⑱; 结合 $\text{Cl}^- (\text{MgCl}_2) = 2.9165 \times \text{Mg}^{2+}$ (氯化镁中结合的氯离子含量);

⑲; 总 $\text{Cl}^- = \text{⑯} - \text{⑱}$ (结合氯化钙、氯化镁后剩余的氯离子);

⑳; $\text{NaCl} = 1.6485 \times \text{⑲}$ (剩余氯离子全部与钠离子结合生成氯化钠)。

4 结 论

本文对标准 GB 5009.42-2016 和 GB/T 5461-2016 中氯化钠的测定进行解析并总结, 完善计算过程。食盐中氯化钠分析计算虽然已有讨论^[16], 但未见大家对其进行总结。要正确表达分析结果, 需要解决两个方面的问题, 一是明确食盐中几种离子共存并结合成哪几种化合物; 其次是如何简便地判断氯化钠实际含量^[17]。本文建立的计算方案储存于计算机的办公软件中, 输入数据即可快速计算结果, 既高效又准确。因此, 本文对快速计算批量食盐的氯化钠结果有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 赵阳. 浅谈盐业体制改革后的食盐质量安全管理[J]. 轻工标准与质量, 2018, (4): 21-23.
Zhao Y. Talking about salt quality and safety management after salt industry reform [J]. Stand Qual Light Ind, 2018, (4): 21-23.
- [2] 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 salt indicators [S].
- [3] GB/T 5461-2016 食用盐[S].
GB/T 5461-2016 Table salt [S].
- [4] 陈建新, 李贤新, 李士永, 等. 食盐中氯化钠质量分数测定方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(8): 1886-1887.
Chen JW, Li XX, Li SY, et al. Study on the determination method of sodium chloride content in salt [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(8): 1886-1887.
- [5] GB/T 13025.5-2012 制盐工业通用试验方法 氯离子的测定[S].
GB/T 13025.5-2012 General test method in salt industry-Determination of chloride ion [S].
- [6] 王霞. 食盐氯化钠含量测定方法与对比[J]. 牙膏工业, 2009, 19(3): 22-23.
Wang X. Comparison of determination methods of sodium chloride in salt [J]. Toothpaste Ind, 2009, 19(3): 22-23.
- [7] 郑少婕. 食盐中氯化钠含量测定方法比较[J]. 科技信息, 2013, (8): 250-250.
Zhen SJ. Comparison of determination methods of sodium chloride in salt [J]. Sci Technol Inform, 2013, (8): 250-250.
- [8] GB/T 13025.6-2012 制盐工业通用试验方法 钙和镁的测定[S].
GB/T 13025.6-2012 General test method in salt industry-Determination of calcium and magnesium [S].
- [9] GB 5009.92-2016 食品安全国家标准 食品中钙的测定[S].
GB 5009.92-2016 National food safety standard-Determination of calcium

- in food [S].
- [10] 张丽萍, 李伟辉, 袁东, 等. 食盐中钙镁含量的测定[J]. 食品科学, 2006, (12): 663-664.
Zhang LP, Li WH, Yuan D, *et al.* Determination of calcium and magnesium content in table salt [J]. Food Sci, 2006, (12): 663-664.
- [11] GB 5009.241-2017 食品安全国家标准 食品中镁的测定[S].
GB 5009.241-2017 National food safety standard-Determination of magnesium in food [S].
- [12] GB/T 13025.8-2012 制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定[S].
GB/T 13025.8-2012 General test method in salt industry-Determination of sulfate [S].
- [13] 汤宜听, 韩仲果. 加热沉淀法测定食盐中硫酸根含量[J]. 苏盐科技, 2008, (2): 4-5.
Tang YT, Hang ZG. Determination of sulfate content in table salt by heating precipitation method [J]. Jiangsu Salt Sci Technol, 2008, (2): 4-5.
- [14] 殷杰. 工业氯化钾中氯化钾含量的测定[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(6): 134-135.
Yin J. Determination of potassium chloride content in industrial potassium chloride [J]. Chem Eng Design Commun, 2017, 43(6): 134-135.
- [15] 张鸿杰. 食盐中氯化钠的分析[J]. 化学世界, 1964, (7): 325.
Zhang HJ. Analysis of sodium chloride in salt [J]. Chem World, 1964, (7): 325.
- [16] 黄加忠, 李靖. 电导法测定食盐中氯化钠的含量[J]. 淮阴工学院学报, 2002, (3): 83-85.
Huang JZ, Li J. Determination of sodium chloride in table salt by conductance method [J]. J Huaiyin Instit Technol, 2002, (3): 83-85.
- [17] 金焕眉, 姚湘江. 酸碱软硬度与氯化钠分析计算[J]. 氯碱工业, 1981, (2): 33-35.
Jin HM, Yao XJ. Acid-base softness and hardness and analysis and calculation of sodium chloride [J]. Chlor-Alkali Ind, 1981, (2): 33-35.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



聂小林, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: niexiaolin_0916@163.com



熊晓辉, 博士, 教授, 主要研究方向为食品生物技术、发酵工程。

E-mail: xxh@njtech.edu.cn