

浓度直读法快速测定低钠盐中的钾

高向阳^{1,2}, 赵琛², 游新侠¹

(1. 郑州科技学院食品科学与工程学院, 河南 郑州 450064; 2. 河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 为建立一种快速测定食品中钾离子的新型分析方法, 以郑州地区市售营养强化低钠盐为材料, 用钾离子选择性电极浓度直读法快速测定样品中的钾含量。对测定体系的pH值、缓冲剂用量等条件进行优化和讨论。结果表明: 钾在0.50~4000.00mg/L范围内有良好的线性, 相关系数 r 为0.9994, 方法检出限为0.063mg/L, 加标回收率为100.2%~102.4%, 样品测定的RSD($n=9$)为0.4%。该法简便快捷、成本低廉、实用性强, 利于普及推广, 用于现场快速测定低钠盐中的钾, 结果令人满意。

关键词: 离子选择性电极; 浓度直读法; 低钠盐; 钾

Rapid Determination of Potassium in Low Sodium Salt by a Direct-Reading Ion-Selective Electrode

GAO Xiang-yang^{1,2}, ZHAO Chen², YOU Xin-xia¹

(1. School of Food Science and Engineering, University for Science and Technology Zhengzhou, Zhengzhou 450064, China;

2. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A rapid analytical method for potassium in low sodium salt was developed using a direct-reading ion-selective electrode. System pH, the amount of total ionic strength adjustment buffer (TISAB), and other factors were optimized in this study. The results showed that the linear range was 0.50–4000.00 mg/L with correlation coefficient (r) of 0.9994. The detection limit was 0.063 mg/L, and the recovery was 100.2%–102.4% with RSD ($n = 9$) of 0.4%. The method was simple, rapid, cheap and practical, and has been applied for *in situ* analysis of potassium in low sodium salt with satisfying results.

Key words: ion selective electrode; direct reading of ion concentration; low sodium salt; potassium

中图分类号: O657.15

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)14-0267-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201314055

钾元素是人体不可缺少的常量化学元素, 主要分布于人体的肌肉、皮肤和其他组织器官中。钾对维护心脏的正常功能有重要作用, 有助于神经传导功能的正常运行, 与钠共同作用可调节体内液体的酸碱度^[1]。钾元素主要通过食物、饮水等途径获得, 人体缺钾时, 会造成四肢酸软无力, 病情重者伴有胸闷、心慌、腹胀、恶心等症状, 严重缺钾会诱发心律失常、导致心脏停跳, 中毒性缺钾会引发呼吸肌麻痹, 导致呼吸困难, 威胁人的生命^[2]。日常进食中, 适量补充低钠含钾盐, 是防止缺钾, 维护人体健康常用的简便、有效的方法。

食盐中元素的测定方法主要有原子吸收光谱法^[3]、间接滴定法^[4]、等离子发射光谱法^[5]、离子色谱法^[6-7]、吸光度法^[8]等, 国家颁布的食品中测定钾的方法为火焰发射光谱法^[9], 这些方法操作较为繁琐、仪器昂贵, 需要作图或需进行较繁杂的计算, 不利于现场测定。离子选择性电极法仪器较为简单、选择性好, 已经用于多种元素的

测定^[10-15], 但浓度直读法^[16-20]快速测定食品等样品中的钾尚未见文献报道。本实验用钾选择性电极^[21]浓度直读法快速测定了低钠盐中的钾, 所用仪器小巧便携、价格低廉、操作简单, 仪器标定后, 数分钟内即可直接读取试液的测定结果, 无需作图和进行复杂计算, 大大降低了分析成本, 方法准确直观, 利于实现现场快速测定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

卫群牌营养强化低钠盐 河南省盐业总公司; 试剂均为分析纯; 水为石英亚沸蒸馏器重蒸的二次去离子水。

1.2 仪器与设备

PXSJ-216型离子分析仪、pK-1钾离子选择性电极、T-818-B-6型温度传感器 上海精密科学仪器有限公司; 217型双液接饱和甘汞电极 上海电光

收稿日期: 2012-06-10

基金项目: 河南省重点学科建设项目(10466-X-082301)

作者简介: 高向阳(1949—), 男, 教授, 研究方向为食品安全分析、食品新资源开发。E-mail: ndgaoxy@163.com

仪器厂; Dionex ICS-3000型离子色谱仪、IonPac® CS12A(4mm×250mm)阳离子分析柱、IonPac® CG12A(4mm×50mm)阳离子保护柱、CSRS ULTRA II 4mm抑制器、电导检测器 美国Dionex公司; SYZB-B型石英亚沸高纯水蒸馏器 江苏省宜兴市勤华石英玻璃仪器厂; Milli-Q超纯水机 美国Millipore公司; 电子天平等。

1.3 方法

1.3.1 溶液的配制

10.0000g/L钾离子标准溶液: 准确称取于105℃干燥、恒质量的氯化钾3.8231g于小烧杯中, 用去离子水定容到200mL容量瓶中, 混匀备用。用时逐级稀释为1000.00、300.00、100.00、10.00、0.50mg/L钾离子标准溶液。

12.7280g/L NaCl本底溶液: 准确称取于105℃干燥、恒质量的氯化钠2.5456g于小烧杯中, 用去离子水定容到200mL容量瓶中, 混匀备用, 此溶液含钠离子为5.0000g/L。

pH6.00的磷酸盐缓冲液: 分别称取7.1628g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和3.1202g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分别定容为200mL, 其浓度均为0.1mol/L, 用时按12.3:87.7的体积比混合即可。

1.3.2 仪器的标定

取10.0000g/L的 K^+ 标准溶液5.00mL于50mL容量瓶中, 加12.7280g/L NaCl本底溶液5.00mL、pH6.00磷酸盐缓冲液2.00mL, 定容至刻度。此溶液 Na^+ 的质量浓度为500.00mg/L, K^+ 的质量浓度为1000.00mg/L, 此为A标定液。取10.0000g/L的 K^+ 标准溶液0.50mL于50mL容量瓶中, 同法配制 K^+ 质量浓度为100.00mg/L的B标定液。

按说明书装好离子分析仪, 预热15min。按下“模式/4键”, 选择“浓度直读”模式, 按下“确认”键及“▲”“▼”键, 选择“mg/L”质量浓度单位。按“校准”并选择“两点校准”, 根据仪器提示输入B标定液的质量浓度值, 即 $\rho_1=100.00\text{mg/L}$, 并按下“确认”键。将B标定液倒入烧杯中, 将电极对和温度传感器插入标定液中, 中速搅拌15s左右停止, 待数显稳定后, 按两次“确认”键。清洗、处理好电极后将其插入到A标定液中, 输入 $\rho_2=1000.00\text{mg/L}$, 按照B标定液相同的操作进行A标定液的标定, 并进行“空白溶液”的校准和存储。最后按下“确认”键, 仪器校准结束。

1.3.3 样品的处理及测定

称取市售高钾低钠盐0.1000g左右(称准至0.0001g)于小烧杯中, 用少量去离子水溶解后转移至50mL容量瓶中, 加入pH6.00磷酸盐缓冲液2.00mL, 定容至刻度, 混匀后倒入小烧杯中, 在与标定液相同的仪器条件下进行测定, 直接从离子分析仪上读出样品溶液中所含钾离子的质量浓度(ρ , mg/L), 按下式计算样品中钾的质量分数(ω), 同时进行平行测定。

$$\omega/(\text{mg/g}) = \frac{50 \times \rho}{1000 \times m} = \frac{\rho}{20 \times m}$$

式中: m 为所称取的样品质量/g。

2 结果与分析

2.1 钾电极的处理及其转换系数

按照说明书将钾离子电极置于 10^{-3}mol/L KCl溶液中浸泡2h进行活化。测定前按1.3.2节标定仪器, 25℃时, 所用钾离子选择性电极的理论斜率为59.159, 测得电极的实际响应斜率为55.498, 转换系数为93.81%, 表明电极工作性能良好。每次测定结束, 均需用去离子水清洗至空白电极电位。

2.2 实验器皿的预处理

所用玻璃器皿均在6mol/L硝酸溶液中浸泡5h以上, 依次用自来水、去离子水、二次重蒸去离子水洗净投入使用。

2.3 pH值的确定

用质量浓度为300.00mg/L的钾离子标准溶液分别在pH4.00~10.00的条件下按照实验方法各进行6次平行测定, 检验无可疑值后分别取平均值作图, 如图1所示。

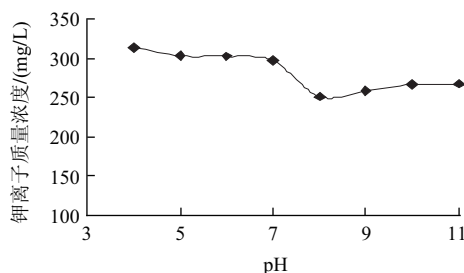


图1 pH值对钾离子标准溶液的影响

Fig.1 Effect of pH on the determination of potassium ion concentration

图1表明, 测定体系pH值为5.00~7.00时测定误差较小, 实验选择在pH6.00的体系中测定, 此时平均误差为0.43mg/L。

2.4 底液的选择

实验选用12.7280g/L NaCl调节溶液的离子强度, 用 Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 控制溶液的pH6.00, 并保证样品溶液和标定液的测定在相同的底液中进行。以抵消本底的影响, 提高分析的准确度。

2.5 缓冲剂用量的确定

在300.00mg/L钾离子标液中分别加入pH6.00的 Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 缓冲液0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、9.00mL, 各进行6次平行测定, 检验无可疑值后, 取平均值作图, 如图2所示。

由图2可知, Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 缓冲液的用量在

1.00~3.00mL时测定误差较小,实验选择加入 Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 缓冲液2.00mL。

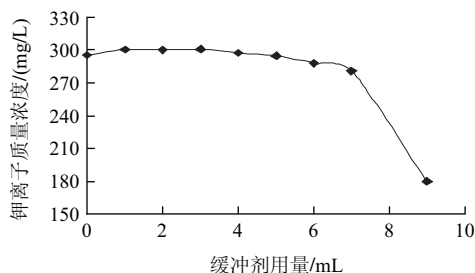


图2 缓冲剂用量对测定钾离子质量浓度的影响

Fig.2 Effect of TISAB amount on the determination of potassium ion concentration

2.6 检测下限

在与样品相同的条件下对0.50mg/L的钾标准溶液进行11次平行测定,按3倍标准偏差求得该方法的检出限为0.063mg/L。

2.7 线性范围

用10.0000g/L钾离子标准溶液,按逐级稀释的方法分别配制0.50、1.00、5.00、10.00、50.00、70.00、100.00、300.00、500.00、700.00、1000.00、2000.00、4000.00mg/L的钾标准溶液,通过浓度直读法读出实际质量浓度,并测定相应原电池的电动势 E ,以 E 对质量浓度 ρ 的对数值作图可知,钾在0.50~4000.00mg/L的质量浓度范围有良好的线性,回归方程为: $y=51.304x+287.97$, 相关系数 r 为0.9994。

2.8 干扰实验

用固定干扰法^[22]固定干扰离子的质量浓度,改变主离子质量浓度,测定其平衡电位值的变化,从而求出选择性系数,分别测定了 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 对钾的干扰,结果表明: Na^+ 对 K^+ 的干扰系数为 2.5×10^{-3} ,即 Na^+ 的浓度大于 K^+ 浓度的400倍以上时才会产生显著干扰^[23],本实验中 Na^+ 的浓度为 K^+ 的1.7倍左右。样品中 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 对 K^+ 测定的影响较小^[24],均可忽略。

2.9 测定结果与精密度

按实验方法对样品进行9次平行测定,结果分别为162.7、163.8、164.1、162.8、164.0、162.9、162.6、163.7、162.7mg/g,平均值为163.3mg/g,相对标准偏差(RSD)为0.4%。

2.10 加标回收率

表1 回收率测定结果

Table 1 Recovery of the method

样液加标前钾测定均值/(mg/L)	钾加标量/(mg/L)	样液加标后钾测定均值/(mg/L)	平均回收率/%
327.1	160	487.5	100.2
326.5	320	647.5	100.3
326.0	460	796.9	102.4

分别用10.0000g/L的钾标准溶液0.80、1.60、2.30mL进行加标回收实验,每个加标水平平行测定3次,检验无可疑值后以平均值报告测定结果,如表1所示。

由表1可知,该方法的平均加标回收率在100.2%~102.4%之间。

2.11 对照实验

离子色谱法有测定水果和水体中钾离子的报道^[25-26],按1.3.3节测定样品并参照文献[26]进行对照测定,两种方法均进行9次平行测定,结果如表2所示。

表2 对照实验结果

Table 2 Comparison of the results obtained for potassium concentration by the method and ion chromatography

方法	平行测定值/(mg/g)	均值/(mg/g)	标准偏差/(mg/g)	RSD/%
离子色谱法	163.3, 164.2, 164.4, 163.6, 164.1, 163.4, 163.3, 164.0, 163.2	163.7	0.46	0.3
浓度直读法	162.7, 163.8, 164.1, 162.8, 164.0, 162.9, 162.6, 163.7, 162.7	163.3	0.63	0.4

表2对照测定数据通过Q检验法检验无可疑值后,用F检验和t检验表明:在置信度为95%时,两种方法间均不存在显著的偶然误差和系统误差。

3 结论

用离子选择性电极浓度直读法测定低钠盐中的钾离子,不需要作图和进行繁杂的计算,仪器标定后,通过直读模式进行快速测定,数分钟内可获得试液的测定结果。方法简便、快捷,操作简单,仪器小巧、便携方便,分析成本低廉,为食品中钾离子的快速分析提供了一种理想的测定方法,有一定的普及和推广价值。用于现场实际样品低钠盐中钾离子的测定,结果令人满意。

参考文献:

- [1] 吴茂江. 钾与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(6): 64-65.
- [2] 曹月霞. 缺钾缘何让人体力不支[J]. 解放军健康, 2009(5): 37.
- [3] 汤宜昕. 火焰原子吸收法测定低钠盐中钾的含量[J]. 盐业与化工, 2007, 36(1): 20-21.
- [4] 李京雄. 低钠盐及其化验研究[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(6): 60-62.
- [5] 杨彦丽, 林立, 寇琳娜. 电感耦合等离子体质谱-离子色谱法检测食盐中的碘[J]. 分析化学, 2010, 38(9): 1381.
- [6] 李树辉, 黄向东, 林晓东. 离子色谱法检验亚硝酸盐[J]. 刑事技术, 2005(6): 56-57.
- [7] 王楼名, 林燕奎, 赵琼晖, 等. 离子色谱法测定食盐中的碘含量[J]. 中国调味品, 2011, 36(5): 101-104.
- [8] 朱瑕珣, 杨立新, 吴玉. 淀粉作显色剂吸光度法测定食盐中碘酸钾[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(12): 928-929.
- [9] 卫生部. GB/T 5009.91—2003 食品中钾、钠的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [10] GYETVAI G, NAGY L, IVASKA A, et al. Solid contact micropipette ion selective electrode II: potassium electrode for SECM and *in vivo* applications[J]. Electroanalysis, 2009, 21(17/18): 1970-1976.

- [11] ERDEN S, DEMIREL A, MEMON S, et al. Using of hydrogen ion-selective poly (vinyl chloride) membrane electrode based on calyx[4] arene as thiocyanate ion-selective electrode[J]. Sensors and Actuators B, Chemical 2006, 113(1): 290-296.
- [12] MICHALSKA A, OCYPA M, MAKSYMUK K. Highly selective all-plastic, disposable, Cu^{2+} -selective electrodes[J]. Electroanalysis, 2005, 17(4): 327-333.
- [13] BRALIĆ M, BRINIĆ S, GENERALIĆ E, et al. Development of a flow manifold for Fe(III) ion determination with a fluoride ion-selective electrode[J]. Talanta, 2004, 63(3): 777-783.
- [14] AROUA M K, LEONG S P P, TEO L Y, et al. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13): 5786-5792.
- [15] ZHANG Jie, HARRIS A R, CATTRALL R W, et al. Voltammetric ion-selective electrodes for the selective determination of cations and anions[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(5): 1624-1633.
- [16] 高向阳, 冉慧慧, 王翠. 浓度直读法快速测定碘盐中的微量碘[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 423-425.
- [17] 王坤, 吴伶俐, 高向阳, 等. 微波消解-浓度直读法快速测定食品中的蛋白质[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 441-443.
- [18] 高向阳, 朱玲, 孙玲霞. 离子选择性电极浓度直读法快速测定火棘果中的微量钙[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 305-307.
- [19] 高向阳, 郝梅, 李彩丽. 加标浓度直读法快速测定大蒜中微量氟的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(32): 15672-15673.
- [20] 任红涛, 程丽英, 杨莲芝. 离子选择性电极测定彩麦中铅含量[J]. 粮食与饲料工业, 2010(12): 62-64.
- [21] FARIDBOD F, GANJALI M R, DINARVAND R. The fabrication of potentiometric membrane sensors and their applications[J]. African Journal of Biotechnology, 2007, 6(25): 2960-2987.
- [22] 黄超伦, 修荣, 刘辉, 等. 固定干扰法测定ISE选择性系数试验方法的改进[J]. 化学通报, 1997(12): 54-56; 32.
- [23] 戴树桂. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1986: 131.
- [24] 任跃红, 杨娜, 张彩凤. 离子选择电极测定钾肥中钾含量的方法研究[J]. 腐植酸, 2011(3): 22-29.
- [25] 刘玉芬, 夏海涛, 连桂香. 离子色谱法测定水果中阳离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的含量[J]. 食品科学, 2005, 26(12): 182-183.
- [26] 林华影, 张琼, 盛丽娜. 离子色谱法同时测定水样中的10种阳离子[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(8): 920-922.