

中分别加入低、中、高浓度铊标准溶液,采用微波消解方法处理后,测定样品的加标回收率,回收率在80%~99%之间。见表3。

表3 方法回收率

Table 3 Recovery of the method

样品	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)
样品 1	4.8	2.0	6.4	80
		2.0	6.6	90
		4.0	8.2	85
		4.0	8.4	90
		8.0	12.7	99
		8.0	12.2	92

3 总结

用微波消解鱼肉样品,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定样液中铊的含量,对该方法线性范围、检出限、精密度、加标回收等指标进行方法学研究。结果表明,该方法线性好、检出限低、精密度好、准确性高、干扰少、损失少、试剂消耗少、快速灵敏,适用于日常检测的痕量分析和公共突发事件的应急检测。

此次监测抽取了60份北江流域鱼样品,食用部位鱼肉铊检出浓度范围为0.002~0.024 mg/kg,数

据显示部分鱼类受到铊不同程度的污染。人体通过食物链平均摄入的铊含量应少于0.005 mg/d,长期食用高浓度铊污染的鱼类食品会对人体健康造成危害。

参考文献

- [1] 邓红梅,陈永亨.水中铊的污染及其生态效应[J].环境化学,2008,27(3):363-367.
- [2] 朱延河,牛小麟.铊的生态健康效应及其对人体危害[J].国外医学医学地理分册,2008,29(1):14-16.
- [3] 高金燕,陈红兵,余迎利.铊-人体的毒害元素[J].微量元素与健康研究,2005,22(4):59-61.
- [4] 王春霖,陈永亨.环境中的铊及其健康效应[J].广州大学学报,2007,6(5):50-53.
- [5] 周晓平,陈伟珍,邓林儒.微波消解 ICP-AES 法测定海洋鱼类中痕量金属元素的含量[J].微量元素与健康研究,2010,27(2):34-36.
- [6] 刘杨,吉钟山,朱醇,等.电感耦合等离子体质谱法测定铊中毒事件中的铊含量[J].中国卫生检验杂志,2008,18(1):49-50.
- [7] 姚琳,王志伟.ICP-MS 测定饮用水源中的铅、钴、铍、镉、镍、钡、钷、钛和铊等9种特定项目[J].光谱实验室,2011,28(4):1852-1855.
- [8] 李先强,储溱,张红旗,等.ICP-MS 定量检测人体组织铊含量1例[J].中国法医学杂志,2011,26(1):81.

实验技术与方法

离子色谱法测定食品中二氧化硫的应用研究

蔡刚,邢海龙,林永通

(海南省三亚市疾病预防控制中心,海南 三亚 572000)

摘要:目的 建立一种简便快速测定食品中二氧化硫残留量的离子色谱检测方法。方法 选用瑞士万通 861 双抑制型离子色谱仪, Metrosep A Supp 4-250 分析柱, 3.1 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 淋洗液, 电导检测器检测, 样品粉碎经蒸馏后, 二氧化硫经 3% 双氧水氧化成硫酸根后测定。结果 二氧化硫含量在 0~266.76 mg/kg 线性范围良好, 线性回归方程 $y = 10.126x + 0.232$, 相关系数 $r = 0.9997$, 回收率为 91.61%~98.41%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%, 最低检出限为 0.067 mg/kg。结论 方法简便, 精密度、重现性良好, 准确度较高。

关键词: 食品安全; 二氧化硫; 离子色谱法

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2012)04-0338-04

Ion chromatography in the detection of sulfur dioxide in foods

Cai Gang, Xing Hailong, Lin Yongtong

(Sanya Centers for Disease Control and Prevention, Hainan Sanya 572000, China)

Abstract: Objective To establish a simple and rapid method for the detection of sulfur dioxide residues in foods by ion

chromatography. **Methods** Selecting a Metrohm 861 pairs of suppressed ion chromatography, a Metrosep A Supp. 4-250 analytical column, eluted by 3.1mmol/L Na_2CO_3 -1.0mmol/L NaHCO_3 , and using a conductivity detector. After the sample being crushed, sulfur dioxide in the sample was distilled and oxidized by 3% hydrogen peroxide to sulfate, and determined by ion chromatography. **Results** A good linear relationship was observed in the range of 0-266.76 mg/kg, the linear regression equation was $y = 10.126x + 0.232$, correlation coefficient (r) was 0.9997, the recovery was in the range of 91.61% -98.41%, the relative standard deviation (RSD) was less than 5%, the detection limit of the method was 0.067 mg/kg. **Conclusion** The ion chromatography method in the detection of sulfur dioxide in foods is simple, precise, strong reproducible and accurate.

Key words: Food safety; sulfur dioxide; ion chromatography

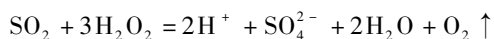
亚硫酸盐是食品工业广泛使用的漂白剂、防腐剂和抗氧化剂,通常是指二氧化硫(SO_2)及能够产生 SO_2 的无机性亚硫酸盐的统称。亚硫酸盐具有一定的毒性,可与蛋白质的巯基发生可逆反应,刺激消化道黏膜,出现恶心、呕吐、腹泻等症状,进而导致免疫力下降;过量摄入亚硫酸盐,会影响人体对钙的吸收,并破坏B族维生素;长期摄入则会使血红蛋白含量减少,对肝脏造成损害^[1]等。自20世纪80年代起,亚硫酸盐的安全性问题引起越来越多的关注,目前我国食品卫生标准(GB 2760—2011)对食品中亚硫酸盐的残留量作出了严格规定^[2],食品中亚硫酸盐的测定方法在国家标准(GB/T 5009.34—2003)中有两种:盐酸副玫瑰苯胺分光光度法;蒸馏滴定法^[3]。前法灵敏度高、精确度好,结果可靠,但四氯汞钠毒性大,对分析人员及环境均造成危害,显色步骤也较繁琐。后法操作简单,但有一定的局限性。本研究建立了离子色谱法测定食品中二氧化硫残留量,该方法能较准确地测定食品中二氧化硫残留量,并具有简便、快速、灵敏度高、干扰少的特点,可完全满足食品中二氧化硫残留量检测。

1 材料与方 法

1.1 原理

食品中二氧化硫经蒸馏后,用3%双氧水20 ml氧化吸收后,亚硫酸根被氧化成硫酸根,离子色谱法直接进样测定硫酸根,将硫酸根与亚硫酸根的量均折算成二氧化硫后计算。

反应式如下:



1.2 试剂

无水碳酸钠,无水碳酸氢钠,碘,无水亚硫酸钠,EDTA,硫代硫酸钠,淀粉,30%过氧化氢,浓硫酸、浓盐酸(优级纯),硫酸盐标准贮备液[$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1\,000\text{ mg/L}$] (国家标准物质研究中心),超纯水(电导率 $<1.0\ \mu\text{S/cm}$)。

1.3 仪器

861双抑制型离子色谱仪、863型自动进样器、IC Net 2.3色谱工作站、电导检测器、Metrosep A Supp 4-250分析柱加Metrosep A Supp 4/5 Guard保护柱、MSMII + MCS双阴离子抑制器系统(均为瑞士万通公司产品),超纯水机,超声波清洗机。

1.4 仪器工作条件

Metrosep A Supp 4-250分析柱加Metrosep A Supp 4/5 Guard保护柱,色谱条件:淋洗液3.1 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 ,流量1.0 ml/min,进样量20.0 μl 定量环。

1.5 分析步骤

1.5.1 实验器材前处理

实验使用的各种器材均先用超声波清洗机清洗,再用超纯水冲洗3次,烘干备用。

1.5.2 样品前处理

将样品处理均匀,精密称取5.00~10.00 g,置蒸馏装置的样品瓶中,加水150 ml,在100 ml容量瓶中加入20 ml双氧水3%作为接收液,吸取5.0 ml盐酸(1+1)加入样品瓶,立即密封,加热蒸馏。当接收瓶中液体接近100 ml时,使冷凝管下端离开液面,再蒸馏1 min,取下接收瓶。用去离子水稀释至刻度,摇匀,经0.2 μm 微孔滤膜过滤,作为样品溶液。自动进样器注入系统,记录峰面积和保留时间。

1.5.3 标准系列配制及二氧化硫标准的标定

硫酸盐标准贮备液为 $\rho = 1\,000\text{ mg/L}$,取7个100 ml棕色容量瓶,纯水稀释到0.1,1.0,5.0,50,100,200,300,400 mg/L标准溶液浓度;二氧化硫标准的标定:精密称取2.200 g无水亚硫酸钠,以0.05% EDTA溶解定容1 000 ml,用碘量法标定^[4],二氧化硫浓度标定为1 013.46 mg/L。

1.5.4 二氧化硫计算公式

$$X = \frac{c \times V \times 1000 \times 0.6669}{m \times 1000}$$

式中 X :试样中二氧化硫的含量, g/kg;

c :测得硫酸盐的浓度, mg/L;

V:试样蒸馏定容体积, L;
 m:试样取样重量, g;
 0.666 9-硫酸根折算成二氧化硫的常数。

选择阴离子分析柱、优化淋洗液浓度、流速等仪器条件。实验结果表明,在 Metrosep A Supp 4-250 柱与 Metrosep A Supp 4/5 Guard 保护柱搭配, 3.1 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃ 淋洗液浓度, 1.0 ml/min 淋洗液流速,样品可以在较短时间内检测出所有阴离子且具有良好的峰形和分离度。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

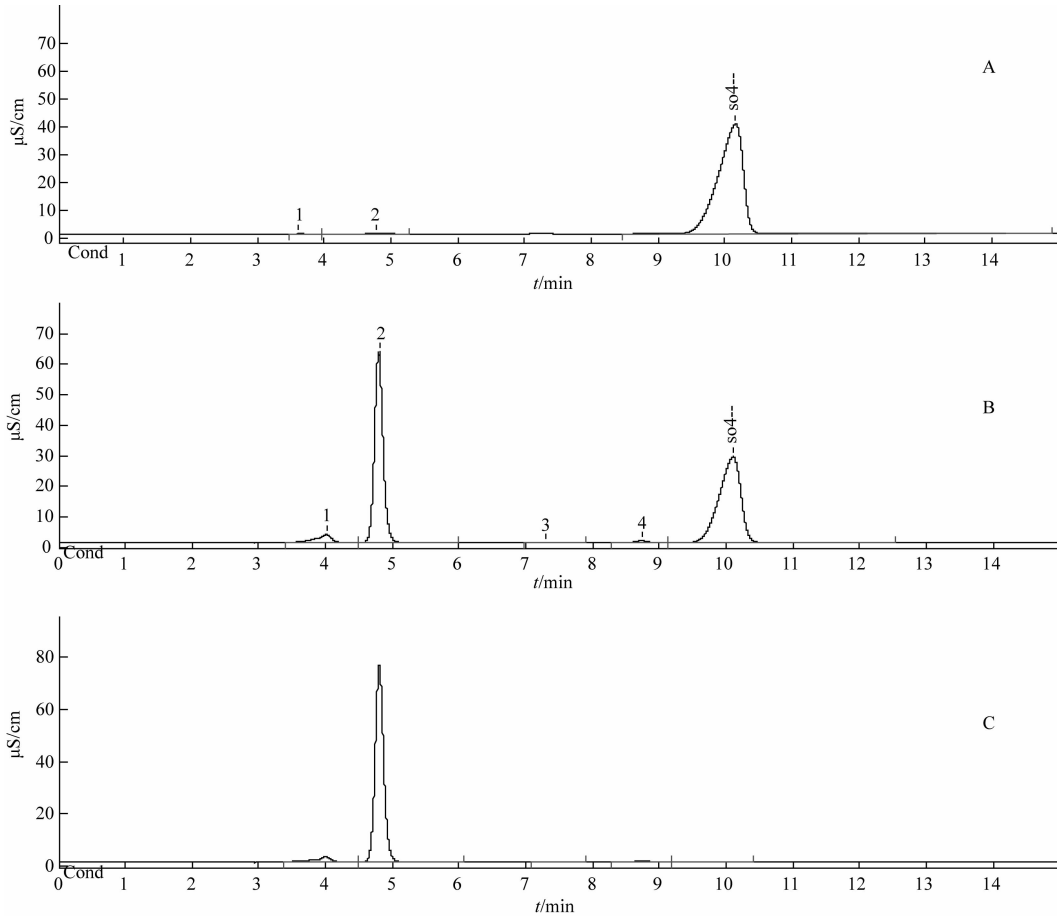


图1 标准品(A)、样品(B)及空白(C)色谱图
 Figure 1 Ion Chromatograms of reference substances(A), sample(B) and blank (C)

2.2 样品进样量试验

大体积进样可以提高灵敏度,但在考虑柱容量,避免增加进样体积后过载,选用 20.0、50.0 和 100.0 μl 定量环进量。实验表明:硫酸盐离子灵敏度较高,20.0 μl 进量完全能满足实验要求,因此,本方法选择 20.0 μl 定量环进量。

2.3 样品稳定性试验

取已制备好的同一份样品溶液,分别在 0、1、2、8、12、24 h 进样,记录峰面积,见表 1。实验表明,样品吸收溶液中二氧化硫在 24 h 内稳定性良好。

表1 样品稳定性试验结果

Table 1 Results of sample stability test

时间(h)	0	1	2	8	12	24
SO ₂ (mg/L)	154.23	155.15	154.84	154.65	155.02	154.98

2.4 共存离子的干扰试验

为了了解常见阴离子对本法的干扰,配制浓度为 50 mg/L F⁻、500 mg/L Cl⁻、50 mg/L NO₃⁻、500 mg/L PO₄³⁻ 等常见阴离子的模拟混合样品,加入 5.0 mg/L 硫酸盐标准中同步测定,实验结果表明,上述常见共存阴离子不会对目标离子造成影响且有较好的分离度。

2.5 工作曲线及检测限

配制 0~400.0 mg/L 的硫酸盐标准溶液,以峰面积对质量浓度作图,得到工作曲线。得线性回归方程 $y = 10.126x + 0.232$,线性范围良好,相关系数 $r = 0.9997$ 。根据仪器产生 3 倍于噪音水平的信号所代表的待测组分的最小浓度来计算检出限,当取样量为 10.0 g 时,方法的检出限(以 SO₂ 计)为 0.067 mg/kg。

2.6 方法的重复性

取抽样样品果脯,按方法测定,制备8份平行样品,结果样品中二氧化硫平均含量为153.90 mg/kg,相对标准偏差(RSD)为2.8%,表明本法具有很好的重复性。

2.7 方法的精密度、回收率试验

对葡萄酒、果脯样品分别做高、低浓度回收试验,每个浓度平行测定6次,测定结果见表2。

表2 方法的精密度、回收率试验

样品名称	样品本底含量(mg)	加标浓度(mg)	总测定量(mg)	平均回收率(%)	RSD(%)
葡萄酒	1.0560	1.0135	2.0534	98.41	2.3
		10.1346	10.8389	96.53	3.6
果脯	1.5390	1.0135	2.5003	94.85	3.5
		10.1346	10.8233	91.61	4.6

3 讨论

食品中二氧化硫残留测定方法,用离子色谱法直接测定样品中的亚硫酸盐^[5-6]。分离柱选定后,经过调整淋洗液浓度、流速后,在离子色谱上硫酸根和亚硫酸能完全分离,但样品处理方法的可控性较难解决,将样品直接超声,但提取液杂质太多,油质和大分子物质难以分离,回收率低,测定结果不能达到分析要求。改样品处理方法为直接蒸馏,在接收液中加入双氧水将亚硫酸盐氧化成硫酸盐,用离子色谱法测定溶液中的硫酸根离子,方法的可控性、可操作性及测定结果均能达到分析要求。

GB/T 5009.34—2003《食品卫生检验方法理化部分 二氧化硫的测定方法》中常量蒸馏滴定法所用的盐酸(1+1)为10.0 ml,本法曾加10.0 ml盐酸(1+1)蒸馏实验表明,有部分氯化物会被蒸馏出,氯化物峰值太高,影响峰形。改用5.0 ml盐酸(1+1)进行蒸馏,在高浓度及回收率结果均无差异。色素和加标硫酸盐都不能被蒸馏出来,不会影响结果测定。

柯洋丽等^[7]的研究结果显示,用(1+1000)高氯酸溶液作为吸收液,残留的高氯酸水解后会有大量的氯化物存在,使色谱柱过载。而双氧水不会产生其他杂质,方便购买、使用,但使用时必须临配。双氧水吸收液浓度要适度,要满足高浓度样品的饱和吸收,亦要防止残留的双氧水浓度太高,以免造成阴离子分离柱被氧化损坏。曾用1%、3%、5%双氧水作为吸收液,实验结果无差异,后根据有关文献^[8],选用3%双氧水作为样品最佳吸收液。

4 结论

本文建立了离子色谱法测定食品中二氧化硫残留量检测方法。方法简便、快速、灵敏度高、干扰少,线性范围广,精密度和准确度均符合分析要求,具有较高的实用价值。因此,建议在新的国标法“食品卫生检验方法理化部分 二氧化硫的测定方法”中添加“离子色谱法”。

参考文献

- [1] 陈飞东,戴志远.食品中亚硫酸盐测定方法的研究进展[J].食品研究与开发,2006,27(8):139-142.
- [2] 中华人民共和国卫生部.GB 2760—2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [3] 中华人民共和国卫生部.GB/T 5009.34—2003 食品卫生检验方法理化部分[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [4] 国家药典委员会.中国药典(二部)[M].北京:化学工业出版社,2005:894.
- [5] 冯斌超,代茹,卢家炯.离子色谱法检测银耳中亚硫酸盐含量的研究[J].食品与药品,2008,10(5):50-52.
- [6] 钟志雄,梁春穗,杜达安,等.离子色谱法测定食品中亚硫酸盐的应用研究[J].中国卫生检验杂志,2003,13(1):29-32.
- [7] 柯洋丽,李才津,蒋家保,等.工作场所空气中二氧化硫的测定方法研究[J].中国卫生检验杂志,2010,20(2):276-277.
- [8] 刘海静,杨瑞瑞,袁向辉,等.离子色谱法测定当归中二氧化硫残留量[J].药物分析杂志,2011,31(4):752-753.