

实验技术与方法

离子色谱法测定食品添加剂磷酸二氢钙中的阴离子

商荣宁,张锦梅

(青岛盛瀚色谱技术有限公司,山东 青岛 266101)

摘要:目的 建立一种同时测定磷酸二氢钙中的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 4 种阴离子的分析方法。方法 以碳酸钠和氢氧化钠溶液为淋洗液,通过对淋洗液等色谱分析条件的优化,选择离子色谱法测定食品添加剂 CaH_2PO_4 中的阴离子,以标准物质保留时间定性,以外标法定量。结果 在优化的色谱条件下,4 种离子的分离度好,检测灵敏度高;被测离子的浓度在一定范围内与色谱峰面积呈良好的线性关系,相关系数 $r > 0.999$ 。4 种离子测定结果相对标准偏差均 $< 3\%$ ($n = 9$),平均加标回收率为 $80\% \sim 105\%$ 。结论 离子色谱法简便、灵敏、快速,能够满足同时测定 CaH_2PO_4 中 4 种阴离子含量的要求。

关键词:离子色谱;食品添加剂;磷酸二氢钙;阴离子

中图分类号:R155;TS202;O658 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2013)01-0049-04

Determination of anion in the calcium phosphate of food additives by ion chromatography

Shang Rongning, Zhang jinmei

(Qingdao Shenghan Chromatography Tech Co. Ltd., Shandong Qingdao 266101, China)

Abstract: Objective A new analytical method was developed to simultaneously determine fluoride ion, chloride ion, sulfate and nitrate in calcium phosphate. **Method** The chromatography conditions were optimized, and the anions of calcium phosphate were determined by ion chromatography with elution of sodium carbonate and sodium hydroxide. The pesticides were identified by retention time and quantified by external standards. **Results** The results showed that the four ions were separated with high sensitivity in the optimized experiment conditions. Concentration of each ion was linear with its peak area, and the correlation coefficient was above 0.999. The RSD of the detection results was less than 3% ($n = 9$), and the recoveries were 80% - 105%. **Conclusion** This method is simple, sensitive and rapid for the simultaneous determination of four kinds of anions content in calcium phosphate.

Key words: Ion chromatography; food additives; calcium phosphate; anion

磷酸盐是目前世界各国应用最广泛的食品添加剂,在食品中添加这些物质有助于改善其色、香、味、形,保持食品的新鲜度和质量,并满足加工工艺过程的需求,在食品生产中是很重要的品质改良剂,它广泛应用于食品生产的各个领域,使得食品品种多样化。如应用于鱼类等水产品加工过程中,裂解肌动球蛋白可以增加保水力,减少食物在贮存、解冻、烹煮及加热时水分的流失,使水产品的肉汁更丰富^[1-2]。在面粉中添加磷酸盐也能改善饺子皮的质地和口感^[3],还可以提高面条表面光洁度^[4]。但是过多摄入磷酸盐对人体是有一定危害的,短时间内大量摄入可能会导致腹痛与腹泻,长期的影响主要在于导致机体的钙磷比失衡,引发相

应的疾病^[5-8]。磷酸氢钙和磷酸二氢钙等磷酸盐现被作为一种添加剂广泛应用于食品、饲料等行业^[9-10]。特别是磷酸二氢钙,由于其比普通磷酸氢钙的含磷高,且具有高水溶性、高吸收率等特点,对补充动物的磷与钙、促进其生长发育具有重要的意义,因此成为不可替代的饲料添加剂^[11-13]。此外,其还可用于肥料,玻璃制造,塑料稳定剂及焙粉和面粉的酸化剂等。

氟是人类生命活动所必须的微量元素之一,适量的氟化物可以预防龋齿,辅以钙剂和维生素 D 可治疗骨质疏松,但摄入过多则会造成氟斑牙、氟关节病等^[14]。国标 GB 22214—2008 中规定食品干燥剂氯化钙中氟的质量分数不大于 0.004%^[15],《美国食品化学法典》(第五版,2004)中规定食品添加剂氧化钙中氟的限量为 150 mg/kg,氢氧化钙中氟的限量为 50 mg/kg^[16]。氟离子应用于酿酒用水中可起到促进 α -淀粉酶、提高酵母活性的作用^[17-19];传

收稿日期:2012-07-20

作者简介:商荣宁 女 硕士 初级研发工程师 研究方向为色谱分析 E-mail:shangrongning8516@163.com

统的测定氯离子的主要方法有比浊法^[20]、分光光度法、氯离子选择性电极法^[21]、电位滴定法^[22]等,这些方法存在共存离子干扰多、测定灵敏度低等缺点。硝酸盐作为一种食品添加剂,由于其对保持腌制肉制品的色、香、味有特殊作用,至今仍在使用,但其可还原为亚硝酸盐,具有强致癌性。硫酸根离子在啤酒酿制用水中可起到消除碳酸根引起的碱度、增酸作用^[17-19]等。可见,检测磷酸二氢钙中4种阴离子尤为重要。目前,对于磷酸二氢钙中的磷和钙含量测定研究较多^[13],而对于其中的各种阴离子含量检测(如 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)却少有报道,本文以工业用磷酸二氢钙为样品,通过优化离子色谱条件对其中的4种阴离子进行定性和定量测定。

1 材料与与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:离子色谱仪(CIC-300型),阴离子色谱柱(Shodex 52-4E型),自再生抑制器(SHY-2型),电导检测器,Milli-Q超纯水仪。试剂:无水碳酸钠(工作基准试剂),氢氧化钠(优级纯),磷酸二氢钙(分析纯),淋洗液:1.5 mmol/L Na_2CO_3 与30.0 mmol/L NaOH混合溶液(称取0.159 g Na_2CO_3 、量取1.56 ml 50%过饱和NaOH溶液,用脱气去离子水定容至1 000 ml);实验用水为去离子水,除特别说明外,其他试剂均为分析纯。

1.2 离子色谱分析条件

淋洗液:1.5 mmol/L Na_2CO_3 与30.0 mmol/L

NaOH混合溶液,流速0.7 ml/min;柱温45℃;抑制电流75 mA;进样量25 μ l。

1.3 样品的制备

① CaH_2PO_4 样品1(1 000 mg/L):称取0.1 g(精确至0.001 g) CaH_2PO_4 试样于50 ml小烧杯中,用30 μ l浓盐酸溶解后,转移至100 ml容量瓶中并用去离子水定容至刻度;用0.22 μ m滤膜过滤,滤液即为待测液。用于测定 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 。② CaH_2PO_4 样品2(1 000 mg/L):称取0.1 g(精确至0.001 g) CaH_2PO_4 试样于50 ml小烧杯中,用20 μ l浓硝酸溶解后,转移至100 ml容量瓶中并用去离子水定容至刻度;用0.22 μ m滤膜过滤,滤液即为待测液。用于测定 F^- 和 Cl^- 。

2 结果

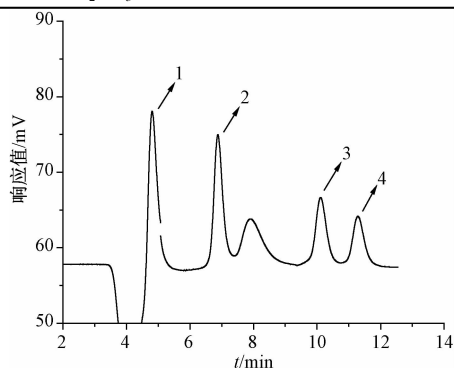
2.1 淋洗液的选择

分别试验了不同配比 Na_2CO_3 -NaOH体系时色谱峰的分离情况,结果表明,当NaOH浓度不变时, Na_2CO_3 对出峰时间影响较大,二者之间的关系表现为 Na_2CO_3 浓度越大,出峰时间越短,反之则时间越长。当 Na_2CO_3 浓度不变时,改变NaOH浓度主要对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 出峰先后顺序产生影响(见表1),但在此条件下 CaH_2PO_4 样品不能得到完全分离;当体系配比为1.5~30.0 mmol/L时,标准溶液和样品中各离子之间的分离度均在1.5以上,分别如图1和图2a、2b所示,故本实验选择1.5 mmol/L Na_2CO_3 与30 mmol/L NaOH混合溶液作为淋洗液。

表1 淋洗液条件实验

Table 1 The experiment of eluent condition

序号	Na_2CO_3 -NaOH体系配比(mmol/L)	结果
1	$Na_2CO_3 < 3.0$ NaOH < 25	SO_4^{2-} 和 NO_3^- 两色谱峰发生重叠或 SO_4^{2-} 出峰时间迟于 NO_3^-
2	$Na_2CO_3 = 6.0$ NaOH = 20	标准溶液 SO_4^{2-} 出峰早于 NO_3^- 但两者不能完全分离
3	$Na_2CO_3 = 6.0$ NaOH = 25	CaH_2PO_4 样品不能得到完全分离
4	$Na_2CO_3 = 4.0$ NaOH = 23	CaH_2PO_4 样品不能得到完全分离



1 - F^- ; 2 - Cl^- ; 3 - SO_4^{2-} ; 4 - NO_3^-

图1 标准溶液中 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子色谱图

Figure 1 The ion chromatogram of F^- , Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- in the standard solution

2.2 方法验证

2.2.1 工作曲线、线性范围和检测限

配制4种阴离子混合标准溶液, F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,浓度分别为5.0、5.0、10、5.0 mg/L,然后将此溶液依次稀释2、4、10、50倍,配制成系列标准工作溶液,在1.2色谱条件下分别进行测定;以离子浓度(mg/L)对峰面积进行线性回归,表明4种离子在0.1~10.0 mg/L范围内有良好的线性关系,同时以最低浓度标准溶液测得峰面积和噪声,以低限加标样品的测定结果按3倍信噪比计算检测限,得到4种离子的线性方程、线性范围、相关系数和检测限(表2)。

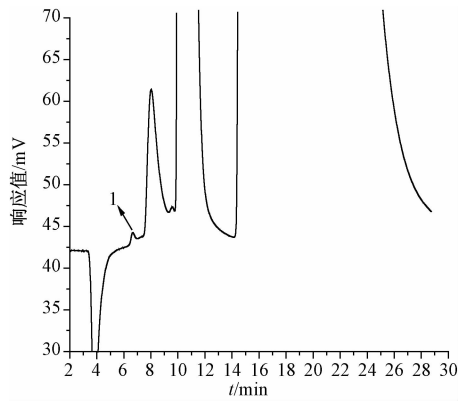
1 - Cl⁻图 2a 磷酸二氢钙样品中 F⁻ 和 Cl⁻ 离子色谱图

Figure 2a The ion chromatogram of F⁻ and Cl⁻ in the sample of Phosphate Dihydrogen Calcium

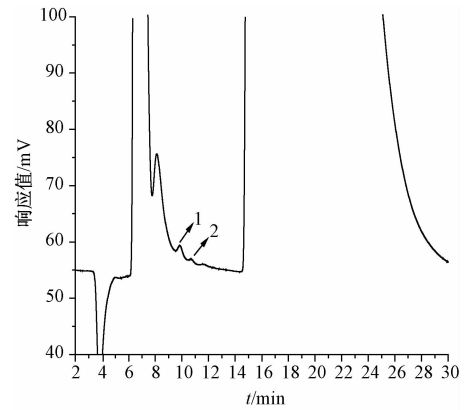
1 - SO₄²⁻; 2 - NO₃⁻图 2b 磷酸二氢钙样品中 SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 离子色谱图

Figure 2b The ion chromatogram of SO₄²⁻ and NO₃⁻ in the sample of Phosphate Dihydrogen Calcium

表 2 4 种阴离子的线性方程、线性范围、相关系数和检测限

Table 2 Regression equations, range, correlation coefficient (*r*) and LODs of four anions

离子	线性回归方程	线性范围(mg/L)	相关系数	检测限(mg/L)
F ⁻	$Y = -2.27 \times 10^5 + 1.291 \times 10^6 X$	0.1 ~ 5.0	0.999 112	0.000 62
Cl ⁻	$Y = 4.266 \times 10^4 + 7.786 \times 10^5 X$	0.1 ~ 5.0	0.999 416	0.000 59
SO ₄ ²⁻	$Y = -1.538 \times 10^4 + 4.117 \times 10^5 X$	0.1 ~ 10	0.999 941	0.001 46
NO ₃ ⁻	$Y = -8 029 + 2.266 \times 10^5 X$	0.1 ~ 5.0	0.999 828	0.000 88

2.2.2 精密度实验

在 1.2 色谱条件下对 2 份 CaH₂PO₄ 样品分别连

续进样测定 9 次,4 种阴离子测定结果相对标准偏差均在 3% 以内,实验测定结果如表 3 所示。

表 3 4 种阴离子精密度实验结果

Table 3 The experimental results of precision of four anions

离子	测定值(mg/L)			平均值(mg/L)	RSD(%)
F ⁻	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—
Cl ⁻	0.090 78	0.091 07	0.091 17	0.091	1.01
	0.092 45	0.090 87	0.090 84		
	0.091 01	0.090 12	0.090 93		
SO ₄ ²⁻	0.117 4	0.114 9	0.115 6	0.115 7	1.00
	0.115 2	0.116 7	0.115 8		
	0.116 4	0.115 4	0.114 0		
NO ₃ ⁻	0.013 2	0.016 3	0.018 4	0.016 3	1.03
	0.013 6	0.014 6	0.017 2		
	0.020 1	0.016 4	0.017 0		

注:“—”为未检出。

2.2.3 加标回收率实验

准确称取 0.1 g CaH₂PO₄ 样品 2 份,分别用 30 μl 浓盐酸和 20 μl 浓硝酸溶解,去离子水定容至 100 ml,于优化后的色谱条件下测定。准确称取 0.1 g CaH₂PO₄ 样品 2 份溶解于分别含有 F⁻ 和 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的 100 ml 混合标准溶液中,分别进样分析,进行加标回收实验(除 F⁻ 外,其他离子加标量分别为 1/2、等浓度和 2 倍加标),4 种离子的回收率在 80% ~ 120%,具体实验结果如表 4 所示。

3 结论

本研究建立了一种离子色谱法同时分离 CaH₂PO₄ 中的 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 的方法。该方法选用 Na₂CO₃-NaOH 为淋洗液,通过对其他色谱条件进行优化,被测离子的分离度好,检测灵敏度高,且被测离子浓度在一定范围内与色谱峰面积呈良好的线性关系($r > 0.999$),测定结果相对标准偏差均 < 3% ($n = 9$),加标回收率为 80% ~ 105%。该方

法简便、快速,测定结果准确,是一种实用性强的检测手段,可满足磷酸盐中阴离子的检测要求。

表4 样品中4种阴离子的加标回收率实验结果

Table 4 Recoveries and repeatabilities of four anions

离子	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
F ⁻	0.000 62	0.1	0.096 58	96.0	95.6
			0.094 35	93.7	
			0.097 82	97.2	
	0.000 62	0.2	0.197 4	98.4	97.2
			0.192 1	95.7	
			0.195 6	97.5	
0.000 62	0.3	0.293 1	97.5	97.3	
		0.296 5	98.6		
		0.287 6	95.7		
Cl ⁻	0.09	0.05	0.132	84.0	94.7
			0.138	96.0	
			0.142	104.0	
	0.086	0.1	0.176	90.0	93.7
			0.189	103.0	
			0.174	88.0	
0.092	0.2	0.296	102.0	100.2	
		0.288	98.0		
		0.293	100.5		
SO ₄ ²⁻	0.116 0	0.05	0.159	86.0	93.3
			0.162	92.0	
			0.167	102.0	
	0.116 4	0.1	0.209 7	93.3	93.8
			0.210 4	94.0	
			0.210 6	94.2	
0.116 7	0.2	0.319 7	101.5	101.5	
		0.316 4	99.85		
		0.323 0	103.1		
NO ₃ ⁻	0.016 7	0.005	0.020 8	82.0	86.7
			0.021 3	92.0	
			0.021	86.0	
	0.015 9	0.01	0.025	91.0	91.7
			0.025 3	94.0	
			0.024 9	90.0	
0.016 3	0.02	0.035 2	94.5	95.8	
		0.035 8	97.5		
		0.035 4	95.5		

参考文献

[1] 林勉,刘通讯,赵谋明.磷酸盐在食品工业中的应用[J].食品工业,1999,(3):25-26.

[2] 周光宏.畜产品加工学[M].北京:中国农业出版社,2002.

[3] 欧仕益,李爱军,杨爱华,等.磷酸盐在速冻水饺中的应用[J].广州食品工业科技,2000,(2):1-3.

[4] 吴雪辉,李琳.复合磷酸盐对面条改良作用的研究[J].粮食与饲料工业,1998,(12):43-44.

[5] 张明,刘勇,吕青,等.多磷酸盐在水产品加工中的使用安全性[J].渔业现代化,2007,(2):49-50,53.

[6] 程春梅.磷酸盐在肉类加工中的应用[J].肉类工业,2007,(11):33-34.

[7] 张俭波,鲁杰,杨大进,等.生鲜肉及肉制品中磷酸盐含量调查分析[J].中国食品卫生杂志,2008,20(4):298-231.

[8] 朱晓龙.磷酸盐在肉类加工中的应用及检测[J].肉类工业,2003,(7):36-41.

[9] 黄伟琴,李莉.快速测定磷酸氢钙中磷[J].理化检验,2006,42(4):296-297.

[10] 郭萍.快速测定饲料级磷酸氧钙、磷酸二氢钙中钙、总磷含量[J].饲料广角,2004,19:32-33.

[11] 李冲,廖正福,魏永春,等.分光光度法测定磷酸二氢钙中磷含量[J].化工技术与开发,2009,38(1):39-41.

[12] 陆艳华.饲料级磷酸二氢钙总磷含量测定[J].中国饲料,2004,(1):38.

[13] 刘代俊,钟本和,张允湘.用湿法磷酸生产磷酸二氢钙新工艺[J].化肥工业,2001,28(4):18-19.

[14] 姚明勒.食品添加剂中微量氟的营养价值和危害[J].中国食品添加剂,1997,(4):41-43.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.GB 22214—2008 食品添加剂氯化钙[S].北京:中国标准出版社,2009.

[16] 王昭妮,李世雨.氟离子选择电极法测定食品添加剂氧化钙和氢氧化钙中的氟[J].中国卫生检验杂志,2010,20(12):3247-3248.

[17] 李兴革.浅谈水中无机离子对啤酒酿造的影响[J].酿酒,1999,(5):51-52.

[18] 张科佳.啤酒厂酿造水处理系统的设计改造及水质控制[D].无锡:江南大学,2009:1-10.

[19] 敬晓丽.酿造水中的常量离子、微量离子对啤酒酿造的影响[D].兰州:甘肃农业大学,2006:1-12.

[20] 龚殿婷,李风华,樊占国,等.光电比浊法测定硼酸中的氯[J].材料与冶金学报,2008,(3):68-72.

[21] 唐伟学,赖心.离子选择电极法测定镀铬液中氯的研究[J].冶金标准化与质量,2007,(2):107-108.

[22] 佟琦,高丽华.莫尔法与自动电位滴定法测定水中氯离子含量比较[J].工业水处理,2008,(11):69-71.