

离子色谱法测定蔗糖中的微量 SO_2 *

莫海涛¹ 郭丽萍² 李永库¹

1(广西大学糖业工程技术研究中心, 南宁, 530004) 2(广西大学轻工与食品工程学院, 南宁, 530004)

摘要 建立了离子色谱测定蔗糖中微量亚硫酸根(SO_2)残留量的方法。选择体积分数为1%的甲醛为亚硫酸盐的稳定剂。在 IonPac AS11 分析柱上以 8.0 mmol/L 的 NaOH 为淋洗液, 进行抑制电导检测。结果表明, 亚硫酸盐的浓度与其峰面积在 0.25~5.0 mg/L 范围内呈良好的线性关系, 相关系数为 0.999 0, 检出限为 0.05 mg/L。回收率 92.5%~95.0%, $\text{RSD}<3.3\%$ ($n=5$), 该法用于实际样品的分析, 结果令人满意。

关键词 离子色谱法, 亚硫酸盐, 蔗糖, 抑制电导检测

亚硫酸盐作为广泛使用的食品添加剂, 用于食品后离解成还原性的亚硫酸, 起到漂白、脱色、防腐和抗氧化作用。然而过多摄入含有残留亚硫酸盐的食品会对身体产生潜在的危害, 因此世界各国对食品中亚硫酸盐(以 SO_2 值计)残留有严格的限量控制。蔗糖中的 SO_2 主要来源于制糖生产过程中蔗汁提净及糖浆采用硫熏工艺的残留物质。作为蔗糖质量的一个重要指标, 现行国家标准的限量为一级白砂糖 SO_2 值低于 40 mg/kg。

食品中亚硫酸盐的检测方法有滴定法^[1]、光度法、电化学法、色谱法和酶法^[2], 由于食品种类不同, 检测方法也有所不同。蔗糖中 SO_2 含量国家标准测定方法(GB/T 5009. 34—1996)为盐酸副玫瑰苯胺法(方法1)和蒸馏法(方法2)。2种方法均存在测定过程中操作步骤繁琐、所用吸收液分别含汞和铅, 毒性较大且易造成环境污染和可能产生假阴性等问题^[3]。文中采用抑制电导检测器, 建立了离子色谱法测定蔗糖样品中 SO_2 的分析方法。该方法具有灵敏、快速、简便等特点, 已成功用于蔗糖实际样品中 SO_2 含量的分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

DX-500 型离子色谱仪(美国), ED40 电导检测器, ASRS-ULTRA 4 mm 电化学自再生抑制器, Lab-conco 超纯水仪(美国), Sartorius ME215S 电子分析天平(德国)。

硫酸钠、无水亚硫酸钠、甲醛(分析纯, 上海试剂

一厂), 其他试剂均为分析纯, 所使用的水均为超纯水。

1.2 SO_2 标准贮备液的配制

准确称取 0.22 g 无水 Na_2SO_3 于 100 mL 容量瓶中用水溶解并定容, 加入稳定剂, 用标准碘溶液标定 SO_2 的准确浓度, 置于 4℃ 冰箱中保存, 使用时稀释成所需浓度。

1.3 样品处理

准确称取 10 g 蔗糖样品溶于水中, 于 100 mL 容量瓶中加入稳定剂, 定容, 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 待分析。

1.4 色谱条件

色谱柱: IonPac AS11 阴离子分析柱(250 mm \times 4.0 mm i.d.); IonPac AG11 阴离子保护柱(50 mm \times 4.0 mm i.d.); 淋洗液: 8.0 mmol/L 的 NaOH, 流速为 1.0 mL/min; 抑制器再生模式: 加电自动抑制, 抑制电流 100 mA; 电导池温度: 30℃; 柱温: 25℃; 进样量: 25 μL , 以保留时间定性, 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 稳定剂的选择

高浓度的亚硫酸盐极易被氧化转化为硫酸盐, 为使测定结果更加准确, 样品及标准溶液必须加入稳定剂。三乙醇胺、甘露醇、乙二胺四乙酸(EDTA)、异丙醇和甲醛等均可用作 SO_3^{2-} 的稳定剂^[4]。本文选用甲醛作为稳定剂, 在标准及样品溶液中加入体积分数 1% 的甲醛于 8、24、48 h 后分别测定标准及样品中的 SO_2 值, 结果表明, 甲醛可使溶液中的 SO_2 值稳定 48 h。同时, 从图 1 中可以看出, 在相同浓度 SO_3^{2-} 溶液中, 添加体积分数 1% 甲醛后, SO_3^{2-} 的峰面积有明显的增加, 可能是甲醛与 SO_2 反应生成 α -羟基磺酸^[5],

第一作者: 学士, 工程师。

* 广西自然科学基金资助项目(No. 0009010)

收稿日期: 2005-11-11

α -羟基磺酸为强酸,在电导检测器中的响应值比 SO_3^{2-} 更高,使峰面积增大,保留时间也相应提前。

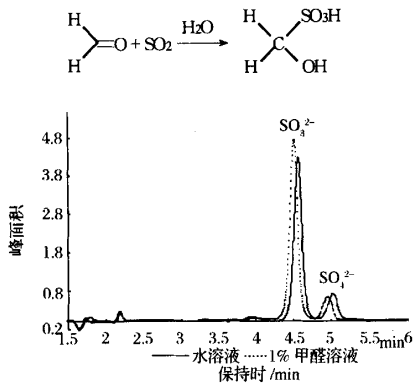


图1 加入甲醛处理前后 SO_3^{2-} (4.5 min)叠合离子色谱图

2.2 样品的预处理

SO_3^{2-} 在酸性溶液中易被分解和氧化,通常是采用碱性溶液处理样品。本文将 10 g 样品分别溶于 100 mL 水和 10、30、100 mmol/L 的 NaOH 溶液中,用相同条件分别测定其峰面积的变化,结果表明,溶于纯水和 10、30 mmol/L NaOH 溶液的样品峰面积基本一致,但 100 mmol/L NaOH 溶液溶解的样品在测定时产生很强的干扰峰(见图 2),掩盖了 SO_3^{2-} 的信号,严重干扰 SO_2 值的测定。产生干扰峰的原因可能是,蔗糖在强碱溶液中呈离子化状态,其 pK 值为 12.51^[6],同时样品中 OH^- 浓度很高时,在瞬间超越抑制器对 OH^- 的抑制能力,使部分 OH^- 或蔗糖形成的阴离子未得到中和而进入检测器,产生干扰峰。

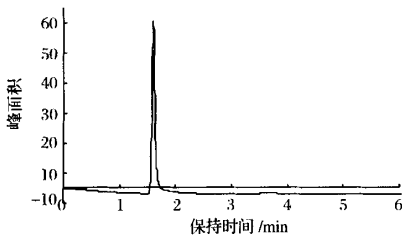


图2 样品溶解在 100 mmol/L NaOH 中的离子色谱图

2.3 共存离子的影响和色谱条件的优化

从样品的色谱图中可以看到,蔗糖溶液中所含的阴离子主要有: Cl^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ,其中 Cl^- 和 PO_4^{3-} 的保留时间与 SO_3^{2-} 相差较远,对 SO_3^{2-} 的测定不会产生影响,而 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的峰相邻,如果淋洗液的浓度不适,会造成峰重叠,影响分析结果。

本文分别采用 6、8、10 mmol/L 的 NaOH 溶液作为淋洗液对 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 混标进行洗脱实验,其峰分离度 S 和分析耗时分别为:1.3、15 min,1.21、6 min,0.84、4 min;表明 8 mmol/L 的 NaOH 溶液能快速、完全将 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 分开。

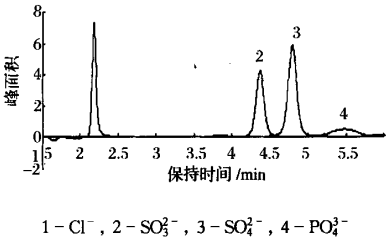


图3 标准混合溶液的色谱图

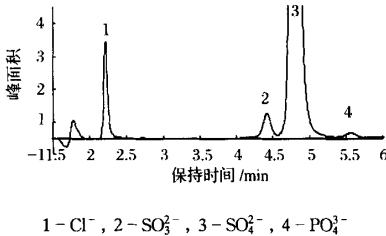


图4 蔗糖样品溶液色谱图

2.4 回归方程、相关系数及检出限

用标定好的标准贮备液稀释成一系列不同浓度的标准溶液,在优化的色谱条件下,以峰面积外标法定量进行分析。结果表明, SO_3^{2-} 含量(X, mg/L)在 0.25 ~ 5 mg/L 时与其峰面积(Y)呈良好的线性关系,其回归方程为: $Y = 181\,141X - 22.246$ ($r = 0.999\,0$);以信噪比 $S/N = 3$ 为标准,测得 SO_3^{2-} 离子的检出限为 0.05 mg/L;对 3 mg/L 的 SO_3^{2-} 标准溶液进行 10 次平行测定,检测结果的相对标准偏差(RSD)为 2.03%。

2.5 回收率与精密度

称取同一样品 5 份,其中 1 份作为本底,另 2 份准确加入一定量 SO_3^{2-} 标准溶液,按样品前处理方法制成待测液并按选定方法测定其含量,计算平均回收率和 RSD,结果见表 1。

表1 样品测定的精密度及加标回收率($n = 5$)

样品编号	本底值 /mg·L ⁻¹	加入量 /mg·L ⁻¹	测定值 /mg·L ⁻¹	回收率 /%	RSD /%
2	1.48	1.00	2.41	93.0	1.9
		2.00	3.35	93.5	3.2
8	2.34	1.00	3.29	95.0	2.0
		2.00	4.19	92.5	1.2

2.6 样品分析与比对测定

对市售的 10 个蔗糖样品进行 SO_2 含量的测定,

并与白砂糖标准检验方法——盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(方法一)测定数据进行比对,结果见表2。经用出检验法统计分析, $t=0.57 < t_{0.05}$, $q=2.26$,说明二法测定结果无显著性差异,证明本法准确可靠。

表2 样品比对测定结果样品 mg/kg

样 品	离子色谱法	盐酸副玫瑰苯胺法
1	13.6	13.2
2	14.8	15.1
3	9.8	9.2
4	22	22.4
5	31.5	31.7
6	19.8	19.2
7	42.3	42.6
8	23.4	23.2
9	15.5	15.7
10	22	21.7

3 小 结

本文建立了离子色谱-抑制电导检测器测定蔗糖

样品中微量 SO_3^{2-} 的方法,并与国标方法进行比对测定,结果表明2种方法测定结果无显著性差异,而且本法具有简便快速,重现性好,以及对环境没有污染等优点。

参 考 文 献

1 陈 浩. 微量滴定法测定魔芋精粉中 SO_2 的研究[J]. 食品科学, 2005, 26 (1): 198~201
2 黎永杰. 食品中亚硫酸盐的检测方法研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30 (5): 99~105
3 张文德. 食品中亚硫酸盐测定方法的改进[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16 (6): 504~508
4 陆克平. 30%亚硫酸氢钠溶液样品中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的同时测定[J]. 色谱, 2005, 23 (2): 205~207
5 无锡轻工业学院. 食品分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987
6 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

Determination of Sulfur Dioxide in Sugar by Ion Chromatography

Mo Haitao¹ Guo Liping² Li Yongku¹

1(Engineering Center for Sugar Cane and Cane Sugar, Guangxi University, Nanning 530004, China)
2(Light Industry and Food Engineering Institute, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT An ion exchange chromatography method was established to measure trace sulfite (SO_2) in sugar. 1% (V/V) formaldehyde was selected as a stabilizing agent of sulfite. Chromatographic separation was performed on an Ionpac AS11X11 column 8 mmol/L NaOH with eluent at 1.0 mL/min with suppressed conductively detection Chromatography. The results demonstrated that the linear range was 0.25~5.0 mg/L with a detection limit of 0.05 mg/L for sulfite. The different spiked levels were ranged from 92.5% to 95.0% with RSDs below 3.2% ($n=5$). The method can be applied to the determination of sulfur dioxide with satisfactory results.

Key words ion chromatography, sulfite, sugar, suppressed conducting detection

为企业提供进口生化试剂

目前我国食品和发酵领域的工业企业已经进入大型化、标准化和国际化发展阶段,企业自身的研发规模和水平都有显著提高,对于进口生化试剂的数量和质量的需求急剧增加。但是由于国内进口生化试剂针对企业的市场服务机制尚未完善,经常出现订货出现误差、供货延期甚至不能有效交货等现象,严重影响了企业生产和科研工作的正常进行。

中国食品发酵工业研究院为了更好地服务于行业,满足企业对进口试剂及时便捷地需求,确保科研和生产的顺利进行,现与国际著名的生化试剂公司合作,建立了国际生化试剂的快捷进口供货通道,并由具有化学、生物学和分子生物学背景的技术人员专职负责,充分满足企业及时、快速、安全购买进口生化试剂的需求。

美国 Sigma、德国 Fluka、Merck、比利时 Acros、日本东京化成以及世界其他著名试剂公司的产品,询价当天答复,供货周期仅为2~4周,最快到货时间只需7天。

联系人: 杨梅
电话: 010-64666552; 传真: 010-64616613;
电子邮件: yangmei@china-cicc.org, 网址: www.china-cicc.org
地址: 中国食品发酵工业研究院, 北京市朝阳区霄云路32号, 100027