

离子色谱电化学检测器测定金针菇中亚硫酸盐

孙郑冬 孙焕 霍世欣

(瑞士万通中国有限公司 中心实验室, 北京 100192)

摘要 采用异丙醇作为亚硫酸根离子色谱电化学检测法稳定剂, 获得了较好的稳定性和线性相关性, 建立了离子色谱电化学检测器测定金针菇中亚硫酸盐的方法。样品采用简单的前处理, 配合英蓝渗析样品前处理系统, 方法最低检出限为 $3.1 \mu\text{g/L}$ 。简化了前处理步骤并有助于金针菇样品前处理的自动化和获得较好的重复性, 方法为亚硫酸盐的检测方法起到了很好的补充。

关键词 离子色谱; 直流; 电化学检测; 亚硫酸; 稳定剂

中图分类号: O657.7⁺5; TH833 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2012)S0-0000-00

1 引言

食品中采用离子色谱电导检测法测定亚硫酸盐已经成为行业标准方法^[1], 但是由于食品基体复杂, 各种常见阴离子及有机酸干扰分析测定。因此, 有人采用阴离子交换柱分离电化学法测定, 同时加入甲醛作为亚硫酸根的稳定剂^[2]。研究中采用壁射式电化学检测器, Ag 电极作为工作电极直流模式, 考察了两种稳定剂对于亚硫酸根分析的影响。方法是离子色谱电导检测法的补充, 在样品基体复杂的情况下, 可以特征性的测定各种食品中亚硫酸根含量。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

881 Compact IC 型离子色谱(瑞士 Metrohm 公司), 858 Professional 英蓝渗析系统自动进样器。

亚硫酸钠标准储备溶液($1\ 000 \text{ mg/L}$): 准确称取 $0.078\ 7 \text{ g}$ 亚硫酸钠溶解于 50 mL 容量瓶, 分别加入稳定剂 1(异丙醇)、2(甲醛+氢氧化钠), 定容, 摇匀, 使得异丙醇(稳定剂 1)浓度为 1% 和甲醛(1 mmol/L) + 氢氧化钠(2 mmol/L)混合液(稳定剂 2);

标准工作溶液由标准储备溶液稀释后得到, 浓度分别为 0.05 、 0.10 、 0.20 、 0.40 、 0.80 mg/L 。异丙醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (Fluka 59310), 甲醛 CH_2O (36.5% , Fluka 47629), 亚硫酸钠($>98\%$, Fluka 71990), 氢氧化

钠(30% , Merck 99.99%); 实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

样品(市售)。

2.2 色谱条件

色谱柱采用 Metrosep A Supp 10($100 \text{ mm} \times 4.0 \text{ mm}$) 阴离子交换柱作为分离柱, Metrosep A Supp 10 Guard/4.0 作为保护柱。流速为 1.0 mL/min , 色谱柱温为 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 定量环体积为 $20 \mu\text{L}$ 。电化学检测器采用直流模式, 工作电位为 0.150 V , 银电极作为工作电极、金属钯辅助电极、Ag/AgCl 参比。电流信号量程采用自动测量模式。

2.3 样品制备

取金针菇 500 g , 去根茎等将可食部分切碎后, 捣碎并加工制成浆状, 混匀后, 均分为两份试样, 装入洁净烧杯, 密封并待测。取 2.5 g 样品分别装入离心管, 加入稳定剂 1、2 溶液 50 mL , 离心后放置于自动进样器转盘上等待进样。

3 结果与讨论

3.1 异丙醇和甲醛稳定剂的选择

为防止亚硫酸根氧化, 标准溶液和样品均需要使用稳定剂配置。不同的稳定剂对于样品分析影响不明显, 按照 3 倍信噪比计算最小检出限, 使用甲醛/氢氧化钠混合液稳定剂为 $1.1 \mu\text{g/L}$, 异丙醇稳定剂得到的最小检出限为 $3.1 \mu\text{g/L}$ 。配置 0.5 mg/L 亚硫酸根标液与 1% 异丙醇稳定剂 24 h 重复进样

18 次,得到相对标准偏差 1.11% 优于甲醛/氢氧化钠稳定剂。因此,实验选用 1% 异丙醇作为样品及标准溶液配制的稳定剂。

3.2 工作曲线线性相关性

在 2.2 色谱条件下,使用稳定剂溶液,配置浓度在 0.05~0.80 mg/L 的标准溶液,得到工作曲线线性相关系数大于 0.999,峰面积与浓度的线性方程为 $A=0.276+0.536Q$,其中 A 表示峰面积,Q 表示样品浓度。

3.3 样品分析

样品采用 2.3 前处理,经过英蓝渗析系统,样品中大分子有机物被去除。同时,电化学检测器对亚硫酸根在 0.150 V 电位处有较好响应,常规阴离子及有机酸在该分析条件下对亚硫酸根没有干扰,样品谱图如图 1 所示。

4 结论

使用英蓝样品渗析样品处理系统简化了金针菇样品前处理,并讨论了不同稳定剂对亚硫酸根的方法检出限的影响。使用直流电化学检测模式,亚硫

酸根可以获得较快的检出而不受到样品基体中其他阴离子的干扰。

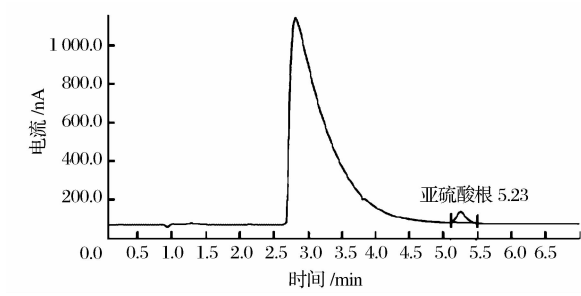


图 1 金针菇样品处理后谱图

参考文献

[1] 国家标准委员会. SN/T 2918—2011 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准[S]. 北京:中国标准出版社出版,2011:1-4.

[2] 尹丽倩,袁东星,郭娟,等. 离子色谱法测定烟气脱硫海水中的亚硫酸根离子[J]. 色谱,2009, 27(6):825-829.