

离子色谱脉冲安培法测定蜂蜜中的葡萄糖、果糖、蔗糖

崔鹤 李戈 纪雷 刘钢

商金义

(青岛出入境检验检疫局 266002)

(山东省轻工业学校, 济南 250014)

摘要 利用离子色谱脉冲安培检测器对蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的测定方法进行了研究。采用 CARBOPAC™ PA1 分离柱和脉冲安培检测器,对淋洗分离条件进行了实验,选择 50 mmol/L NaOH 作淋洗液,可使蜂蜜中的葡萄糖、果糖、蔗糖很好地分离。检出限分别为:葡萄糖 2 $\mu\text{g/kg}$,果糖 2 $\mu\text{g/kg}$,蔗糖 5 $\mu\text{g/kg}$ 。加标回收率为 90%~108%。该方法只需简单的前处理,无基体干扰,分离效果好,测定准确度高,适用于蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的测定。

关键词 离子色谱脉冲安培检测法 蜂蜜 葡萄糖 果糖 蔗糖 测定

蜂蜜是我国大宗出口的商品,蜂蜜中各种糖含量是影响其质量的重要因素。欧盟、美国和日本对进口蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖三种糖的含量都有一定要求,对蔗糖含量的要求尤为严格。AOAC 标准中测定食品中的糖有三种方法^[1]:铜还原法、气相色谱法和液相色谱折光检测法。铜还原法操作繁琐,没有选择性。气相色谱法虽有一定选择性,但操作繁琐。液相色谱折光检测法灵敏度低。目前,利用液相色谱法测定蜂蜜及其它食品中各种糖分的研究较多^[2~4],使用电化学检测器可提高检测灵敏度,但常使用毒性较大的乙腈作淋洗液且分离效果不好。我国现行标准^[5]中测定蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖采用的即是铜还原(铁氰化钾法和斐林氏法)测定还原糖的方法,整个操作过程耗时较长,操作繁琐,测定技术不易掌握,准确度不高。离子色谱脉冲安培法是一种新兴的测定技术,适用于单糖、二糖、小分子寡糖的测定,具有灵敏度高,选择性好等特点,已被用于咖啡^[6]、奶酪^[7]等中糖的测定,但目前尚未见到应用于蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖测定的报道。笔者对离子色谱脉冲安培法测定蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的方法进行了研究。该方法前处理简单,选择性好,准确度高,适用于各种蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

离子色谱仪:DX-500 型,带 EG40 四元梯度泵,25 μL 样品定量管,DIONEX CARBOPAC™ PA1 分离柱(4 mm \times 250 mm)、保护柱(4 mm \times 50 mm),ED40 电化学检测器,Au 工作电极和 Ag-AgCl 参比电极,脉冲安培检测,美国 DIONEX 公司产;

NaOH 淋洗液:50 mmol/L。用 50% NaOH(m/m)稀释配制,淋洗速度 1 mL/min;

葡萄糖贮备液:准确称取 1 g 葡萄糖样品,加水溶解后定容至 100 mL;

果糖贮备液:准确称取 1 g 果糖样品,加水溶解后定容至 100 mL;

蔗糖贮备液:准确称取 1 g 蔗糖样品,加水溶解后定容至 100 mL;

实验用水为三次蒸馏水,过 Milipore 柱纯化(电阻 18.2 M Ω)。

1.2 标准溶液的配制

在 5 个 100 mL 容量瓶中,分别加入一定量的葡萄糖、果糖、蔗糖贮备液,用水稀释至刻度,配制成混合标准系列,葡萄糖含量分别为:1,2,4,8,10 mg/kg,果糖含量分别为 1,2,4,8,10 mg/kg;蔗糖含量分别为 0.5,1,2,3,4 mg/kg。

1.3 实验方法

称取 1 g 蜂蜜样品,精确至 0.001 g,加水溶解后定容至 100 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤,稀释 1 000 倍后,进样测定。

2 结果与讨论

2.1 淋洗条件的选择

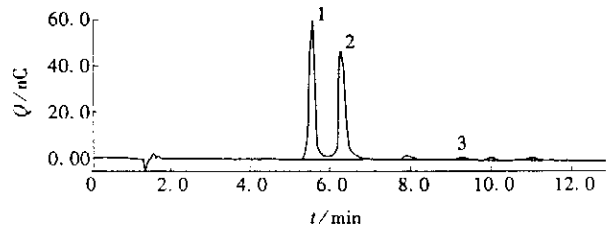
蜂蜜中所含的葡萄糖、果糖、蔗糖等单糖或二糖,都是比较弱的酸(pK_a 约 12 左右),使用离子交换柱分离比较理想,CARBOPAC™ PA1 分离柱内填有薄膜阴离子交换树脂,选择合适浓度的 NaOH 作淋洗液,可使样品中各种糖以单糖、二糖、三糖的顺序,依次洗出色谱柱,进入脉冲安培检测器。分别用 20~150 mmol/L NaOH 进行淋洗实验,结果表明,NaOH 浓度太高,分离效果不好;NaOH 浓度太低,分析时间较长;NaOH 浓度在 50~80 mmol/L 之间时可获得良好的分离效果。本实验选用 50 mmol/L

NaOH 作淋洗液。

试验,试验结果见表 2。

2.2 检测条件的选择

糖在 Au 电极上易发生氧化还原反应,氧化还原产物易污染电极表面,降低电极的灵敏度和重现性。脉冲安培检测器在电极上施加三电位脉冲电压,使电极表面的反应产物不断得到清洗,保证电极表面的稳定性、测定灵敏度和重现性,为保证糖类在电极上被氧化完全,本实验选择淋洗液的 pH > 12。蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的离子色谱图见图 1。



1—葡萄糖; 2—果糖; 3—蔗糖

图 1 蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的离子色谱图

2.3 方法线性范围、精密度和检出限

在实验条件下,测定标准溶液中葡萄糖、果糖、蔗糖浓度与峰面积之间的线性关系,对同一溶液进行 7 次平行测定,测定其相对标准偏差(RSD)和方法的检出限(信噪比 S/N=3),结果见表 1。

表 1 方法线性范围、精密度和检出限

成分	线性范围/ mg·L ⁻¹	回归方程	相关系数 r	RSD/ %	检出限/ μg·kg ⁻¹
葡萄糖	0.5~50.0	$\hat{Y} = -0.1195 + 8.165e^7 X$	$r = 0.9998$	1.5	2
果糖	0.5~50.0	$\hat{Y} = -0.1377 + 4.857e^7 X$	$r = 0.9995$	1.6	2
蔗糖	0.5~50.0	$\hat{Y} = -0.2881 + 3.157e^7 X$	$r = 0.9992$	2.2	5

2.4 加标回收试验

按 1.3 实验方法对 2 个蜂蜜样品进行加标回收

表 2 加标回收试验结果

样品	成分	本底值/ mg·L ⁻¹	加入量/ mg·L ⁻¹	测得值/ mg·L ⁻¹	回收率/ %
样品 1	葡萄糖	16.4	20.0	35.3 36.1	94.5 98.5
	果糖	20.6	20.0	41.1 40.2	102.5 98
	蔗糖	0.1	5.0	5.5 5.2	108 102
样品 2	葡萄糖	17.0	20.0	37.8 36.3	104 96.5
	果糖	24.0	20.0	43.8 45.0	99 105
	蔗糖	0.2	5.0	4.7 5.0	90 96

3 结论

通过以上实验,建立了离子色谱脉冲安培法测定蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的方法。方法操作简便、快速,结果令人满意,适用于出口蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖的测定。

参考文献

1 国家出入境检验检疫局 AOAC(美国公职分析化学家协会)编译委员会.公定分析方法.第 15 版.北京:中国科学出版社,1991.

2 常理文,等.单糖和寡糖的高效阴离子液相色谱分析.化学通报,1993(4):40

3 张德喜,等.HPLC 测定饮料中的糖类.分析测试通报,1987.6(6):58

4 李敬慈,等.高效液相色谱法分析蜂蜜中的糖.分析测试学报,1995,14(5):62

5 SN/T 0852-2000 出口蜂蜜检验方法

6 Prodoliet J, et al. Determination of carbohydrates in soluble coffee by anion exchange chromatography with PAD: Interlaboratory study. J AOAC International, 1995, 78(3):768

7 Pollman R M. Ion chromatographic determination of lactose, galactose and dextrose in grated cheese using pulsed amperometric. J ASSOC off Anal Chem, 1989, 72(3):425

DETERMINATION OF GLUCOSE, FRUCTOSE AND SUCROSE IN HONEY BY USING ION CHROMATOGRAPHY WITH PULSED AMPEROMETRIC DETECTION

Cui He, Li Ge, Ji Lei, Liu Gang

Shang Jinyi

(Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau 266002) (Shandong Light Industry School, Jinan 250014)

ABSTRACT A method for the determination of glucose, fructose and sucrose in honey by using chromatography with pulsed amperometric detection is introduced. A CARBOPAC™ PA1 analytical column and a sodium hydroxide eluent are used, the glucose, fructose and sucrose in honey can be separated well. This method is applicable to the determination of glucose, fructose and sucrose in honey and the procedure is easy to implement.

KEYWORDS ion chromatography with pulsed amperometric detection, honey, glucose, fructose, sucrose, determination