

离子色谱法测定食品添加剂三聚磷酸盐中的杂质含量

吴玉萍¹, 李天飞¹, 王东丹¹, 杨光宇², 徐照丽¹

(1. 云南烟草科学研究院生物技术重点实验室, 云南 昆明 650106;

2. 云南烟草科学研究院化学重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要 研究了离子色谱法检测食品添加剂三聚磷酸盐中杂质含量的分析方法。用 NaOH 梯度淋洗, 流速为 1.8 mL/min, 成功地同时测定了三聚磷酸盐中的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、磷酸盐、焦磷酸钠、三偏磷酸钠等杂质的含量。各杂质在检测条件下有很好的线性, 所测杂质的相对标准偏差范围为 0.22%~8.32%。采用 AS11 型阴离子色谱柱, 样品测定的整个过程可在 15 min 内完成。实验结果表明, 该方法具有分析时间短、线性范围宽、灵敏准确、试剂用量少等优点。

关键词 离子色谱法; 三聚磷酸盐; 杂质分析; 无机阴离子

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-871X(2003)03-0291-03

Ion Chromatographic Method for Determination of Impurities in Tripolyphosphate

WU Yuping¹, LI Tianfei¹, WANG Dongdan¹, YANG Guangyu², XU Zhaoli¹

(1. Key Laboratory of Biotechnology, Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China;

2. Key Laboratory of Chemistry, Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China)

Abstract: Anion-chromatographic procedure is described for the determination of impurities in tripolyphosphate. Separation was performed with NaOH as gradient mobile phase at a flow rate of 1.8 mL/min. Good results were achieved for determinations of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , phosphate, pyrophosphate and trimetaphosphate. Good linearities between the peak areas and concentrations of all relevant impurities were achieved. The RSDs of impurities varied between 0.22% and 8.32%. The separation of the seven impurities was accomplished with a Dionex IonPac AS11 column and the analysis was completed in 15 min. The method is simple, rapid, sensitive and accurate with a wide linear range and small reagent consumption.

Key words: ion chromatography; tripolyphosphate; impurity analyses; inorganic anion

三聚磷酸盐是一种比较重要且用量较大的食品添加剂。它能调节 pH 值, 保持水分, 主要用于保持罐头食品色泽及香味, 在饮料中起螯合作用, 在熟肉制品中可提高嫩度, 改善色泽。按 QB 1034-91 强制性标准需要检测的质量指标^[1]有: 含量、五氧化二磷、氟化物 ($w(\text{F}^-) \leq 0.003\%$)、砷、重金属、氯化物 ($w(\text{Cl}^-) \leq 0.025\%$)、硫酸盐 ($w(\text{SO}_4^{2-}) \leq 0.4\%$)、水不溶物等。随着我国食品工业的不断发展, 对磷酸盐产品质量要求越来越高, 国外对我国出口的磷酸盐产品质量要求也越来越严格, 尤其一些国家还要求对我国出口的聚磷酸钠或偏磷酸钠中的正磷酸盐和焦磷酸盐的含量等指标进行检测。用经典的化学法或分光光度法^[1]分离检测上述杂质含量时, 存在试剂用量大、环境污染大、方法繁琐费时等问题, 且不能同时检测 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、正磷酸盐和焦磷酸

盐等指标, 有的项目用经典方法检测的灵敏度也不够高, 如样品中的正磷酸盐和焦磷酸盐含量极低时, 用经典方法是很难准确检测的, 故用原有方法分析多磷酸盐产品纯度已不能满足需要, 需要更简单快速、灵敏有效的方法来替代化学法检测多磷酸盐的杂质含量。

离子色谱是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新的分析技术, 已广泛用于环保^[2]、食品^[3]、饮料^[4,5]、医药^[6]等多种行业。用离子色谱检测水体及食品中多磷酸盐的含量也有文献报道^[2], 但用离子色谱检测磷酸盐中杂质的含量国内尚未见文献报道。本文研究了离子色谱法检测食品添加剂三聚磷酸盐中杂质含量的分析方法。该方法具有分析时间短、线性范围宽、灵敏准确、试剂用量少、污染少和可同时检测等优点。

1 实验部分

1.1 仪器设备及主要试剂材料

美国 Dionex 公司 DX-500 型离子色谱仪 ED40 电导检测器, Dionex IonPac AG11 型阴离子保护柱, AS11 型阴离子分离柱, 阴离子微膜抑制器, PeakNet 色谱工作站。

流动相 称取 50.00 g 优级纯氢氧化钠加至 50 mL 去离子水中, 摇匀放置至澄清, 用此氢氧化钠溶液和超声波真空脱气 10~20 min 的去离子水分别配制 5 mmol/L 和 100 mmol/L 的 NaOH 溶液。

标准溶液: 用优级纯或分析纯的氟化钠、氯化钠、硝酸钠、硫酸钠、磷酸二氢钠、焦磷酸钠、三偏磷酸钠分别制备成 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、磷酸根、焦磷酸钠和三偏磷酸钠的质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液, 用时根据需要将标准储备液稀释成系列混合标准溶液。

三聚磷酸盐样品由云南昆阳磷肥厂提供。

1.2 色谱条件

流动相: 5 mmol/L NaOH-100 mmol/L NaOH 溶液 梯度淋洗, 流速为 1.8 mL/min, 抑制电流 300 mA, 进样量 25 μ L。

1.3 样品处理

称取 0.2 g 三聚磷酸盐样品置于烧杯中加水溶解, 再转入 200 mL 容量瓶中定容, 用 0.45 μ m 滤膜过滤。平行做 5 个样品试验, 同时做一个空白试验。

2 结果与讨论

2.1 分离条件

采用梯度(见表 1)淋洗, 不需加入有机改进剂, 一次进样可在 15 min 内同时分离和检测三聚磷酸盐中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、磷酸盐、焦磷酸钠和三偏磷酸钠等多种杂质。

表 1 流动相梯度淋洗
Table 1 Gradient of eluent

t/min	$\varphi(5 \text{ mmol/L NaOH})/\%$	$\varphi(100 \text{ mmol/L NaOH})/\%$
0.00	90	10
0.20	90	10
10.0	60	40
20.0	10	90

2.2 方法的检出限和工作曲线

配制 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、磷酸根、焦磷酸钠和三偏磷酸钠的质量浓度为 0.5 mg/L 的混合标准溶液, 进样检测。按公式 $C_{\min} = C \cdot (2H_N/H)$ 式中 C 为样品质量浓度, H_N 为噪声峰高, H 为样品峰高, 计算出其相应的最小检出限。配制不同质量浓度的各杂质组分的混合标准溶液系列, 以峰面积 A 对相应组分的质量浓度 C (mg/L) 求线性回归方程, 结果见表 2。由表 2 可知, 本方法对 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的检测限都低于 QB 1034-91 强制性标准中有关其质量标准的检测要求。回归方程的线性相关系数较高, 满足测试要求。

表 2 检出限及线性关系

Table 2 Detection limits and linear relationships

Component	Detection limit/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Regression equation	Linear range/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	r
F^-	0.017	$A = 118\,708C - 13\,899$	0.05 - 5.0	0.999 9
Cl^-	0.010	$A = 90\,992C - 1\,583$	0.1 - 10.0	1.000 0
NO_3^-	0.022	$A = 43\,995C - 4$	0.1 - 5.0	1.000 0
SO_4^{2-}	0.019	$A = 61\,652C - 2\,244$	0.2 - 10.0	1.000 0
Phosphate	0.074	$A = 24\,728C + 8\,215$	0.2 - 10.0	0.999 4
Pyrophosphate	0.092	$A = 20\,547C - 8\,036$	1.0 - 100.0	1.000 0
Trimetaphosphate	0.067	$A = 23\,646C + 610$	0.4 - 20.0	1.000 0

A : peak area; C : mass concentration (mg/L).

2.3 样品分析

混合标准溶液及实际样品的成分分离见图 1。

方法的精密度及图 1 中各组分的保留时间见表 3。

由图 1 可看出, 本方法对 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、磷酸

表 3 组分保留时间、测定结果和方法的精密度 ($n = 5$)

Table 3 Retention time, analytical results and precision of real samples ($n = 5$)

Component	t/min	Sample 1		Sample 2	
		$\varphi(\text{component})/\%$	RSD/%	$\varphi(\text{component})/\%$	RSD/%
F^-	1.07	-	-	-	-
Cl^-	1.30	0.005	5.64	0.283	0.64
NO_3^-	1.90	0.004	8.17	0.008	8.32
SO_4^{2-}	2.25	-	-	0.189	1.50
Phosphate	4.35	0.241	1.86	0.104	2.05
Pyrophosphate	9.53	9.380	0.24	2.243	0.22
Trimetaphosphate	10.38	1.200	4.45	0.074	7.64

-: not detected.

盐、焦磷酸钠和三偏磷酸钠的分离检测较好。所测杂质的相对标准偏差为 0.22%~8.32%,说明该方

法测定的精密度较高。本实验在送检的两个样品中未检出 F⁻,但检测结果令人满意。

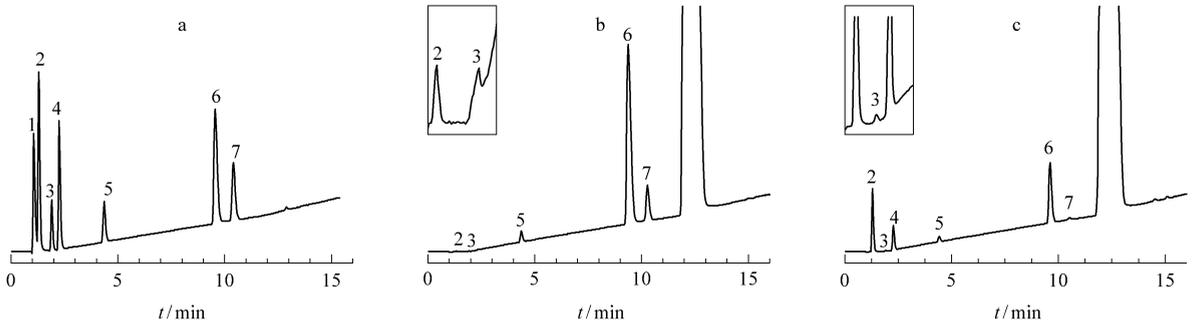


图 1 混合标准品 (a) 样品 1 (b) 及样品 2 (c) 的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of mixture of standards (a), sample 1 (b) and sample 2 (c)

1. F⁻; 2. Cl⁻; 3. NO₃⁻; 4. SO₄²⁻; 5. phosphate; 6. pyrophosphate; 7. trimetaphosphate.

参考文献:

[1] Ling Guanting. Handbook of Food Additives. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 928
凌关庭. 食品添加剂手册. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 928

[2] Song Xiuxian, Mou Shifen, Liu Kena. Environmental Chemistry, 1994, 13(1): 87
宋秀贤, 牟世芬, 刘克纳. 环境化学, 1994, 13(1): 87

[3] Chai Chengwen, Liu Kena, Mou Shifen. Chinese Journal of

Chromatography, 2001, 19(1): 94
柴成文, 刘克纳, 牟世芬. 色谱, 2001, 19(1): 94

[4] Shan Lianju, Lin Yan, Jiang Renyi. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(4): 380
单连菊, 林艳, 蒋仁依. 色谱, 2001, 19(4): 380

[5] Guo Dehua, Xia Lin. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(3): 276
郭德华, 夏琳. 色谱, 2001, 19(3): 276

[6] Chen Qingchuan, Mou Shifen. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 1997, 17(1): 54
陈青川, 牟世芬. 药物分析杂志, 1997, 17(1): 54

中国色谱学会第四届理事会名单

名誉理事长: 卢佩章 王治国

顾问: 陆婉珍 周同惠 俞惟乐 马立人 方肇伦

理事长: 张玉奎

副理事长: 武杰 陈义 袁倚盛 许国旺

常务理事(以汉语拼音为序):

陈立仁 陈义 戴朝政 邓玉林 耿信笃 关亚风 胡国栋 江桂斌 寇登民 李攻科

梁鑫淼 刘国诠 刘虎威 罗国安 牟世芬 钱小红 任一平 孙毓庆 汪正范 吴采樱

武杰 许国旺 阎超 杨海鹰 袁倚盛 张祥民 张玉奎 邹汉法

秘书长: 许国旺(兼)

副秘书长: 冯钰铤(兼) 阎超(兼)

名誉理事: 史景江 侯镜德 龚健 张汉英 赵秋雯 王琴孙 姜庚信 吴烈钧 刘锦耀 陆懋荪

理事(以汉语拼音为序):

白泉 毕开顺 柴逸峰 陈立仁 陈义 戴朝政 戴军 邓玉林 丁明玉 范国梁 冯钰铤

傅若农 耿信笃 关亚风 郭伟强 贺浪冲 胡春华 胡国栋 胡育筑 黄文凤 黄志强 蒋登高

江桂斌 姜润喜 金美兰 金熹高 仇大器 寇登民 李发美 李攻科 李钧 李彤 练鸿振

梁鑫淼 林炳承 刘布鸣 刘国诠 刘虎威 罗国安 莫卫民 牟世芬 牛增元 钱小红 裘理仁

邱宗荫 屈健 任一平 师治贤 苏立强 孙毓庆 田洪孝 王鹏 王秀萍 王英华 王远兴

汪正范 吴采樱 武杰 夏立钧 夏之宁 许国旺 许旭 徐小平 阎超 杨更亮 杨国生

杨海鹰 杨芑原 叶建农 袁倚盛 张惠之 张鉴 张铭金 张书胜 张天龙 张先俊 张祥民

张玉奎 张智超 张铭金 张书胜 张天龙 张先俊 张祥民 周春山 周卯星 周围 周志华

邹汉法

(中国色谱学会 许国旺)

2003 年 4 月 25 日