

阴离子交换色谱-脉冲安培法检测味精中的硫化物

李仁勇*, 梁立娜, 李 静

(戴安中国有限公司应用研究中心, 北京 100085)

摘要:建立了阴离子交换色谱柱分离、脉冲安培检测器测定味精中微量硫化物的方法。味精样品经2 g/L氢氧化钠溶液直接溶解并过滤后直接进样,硫离子与高浓度谷氨酸等阴离子在IonPac AS7阴离子色谱柱(250 mm × 4 mm)上可实现较好的分离。以100 mmol/L氢氧化钠-500 mmol/L醋酸钠-0.5%乙二胺为淋洗液等度淋洗,6 min内可完成一次样品测定。脉冲安培检测器检测硫离子的检出限(25 μL进样,信噪比为3)为0.3 μg/L,并具有较宽的线性范围(0.001 ~ 1 mg/L),样品加标回收率为94.2% ~ 99.0%。应用该方法检测99%味精、增鲜味精和加盐味精样品中的硫化物,结果表明该方法具有简便快捷、高选择性、高灵敏度等优点。

关键词:离子色谱法;阴离子交换;脉冲安培检测;硫化物;味精

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2010)12-1158-04

Determination of sulfide in gourmet powder by anion exchange chromatography with pulsed amperometric detection

LI Renyong*, LIANG Lina, LI Jing

(Application Research Center, Dionex China Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract: A chromatographic method was developed for the determination of sulfide in gourmet powder. The samples were dissolved in 2 g/L sodium hydroxide solution directly, and filtrated with a 0.22 μm nylon membrane. The sulfide and other anions such as high concentration of glutamate were separated well in 6 min by an IonPac AS7 Anion Exchange column (250 mm × 4 mm). A mixed solution of 100 mmol/L sodium hydroxide, 500 mmol/L sodium acetate and 0.5% ethylenediamine was used isocratically as the mobile phase. The detection limit of the sulfide was 0.3 μg/L at 25 μL injection (S/N = 3). Moreover, the method had a wide linear range (0.001 - 1 mg/L) and satisfactory recovery (94.2% - 99.0%). The method was applied in the determinations of the sulfide in 99% monosodium glutamate, special delicious monosodium glutamate and salted monosodium glutamate samples. The method is simple, fast and good in separation performance, and has high selectivity and sensitivity.

Key words: ion chromatography (IC); anion exchange; pulsed amperometric detection; sulfide; gourmet powder

味精,学名谷氨酸钠,因其具有增进食欲、提高吸收代谢等功效而成为人类生活中最重要的调味品之一。生产过程中设备等的腐蚀、原材料纯度等会导致味精中夹杂铁而变黄,影响味精的透光和外观色泽^[1]。生产上常使用树脂除铁或者硫化碱沉淀两种方式除铁,而后者因投入成本小而在味精行业中普遍使用^[2]。但硫化碱的加入量较难控制因而常被过量使用,造成在产品中残留,影响人类的健

康^[3]。2008年12月12日,卫生部发布《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》的通知,其中明文规定禁止味精生产过程使用硫化钠。但味精生产过程往往难以被监控,而产品中硫化物的残留检测可作为判断硫化钠使用与否的一个判断依据。

刘英贞等^[4]利用碘量法测定味精母液中的硫化钠含量。但该法检测灵敏度低,仅适用于高含量

* 通讯联系人:李仁勇,硕士,助理工程师,主要从事色谱和光谱分析研究。Tel: (010) 62849182, E-mail: lirenyong@dionex.com.cn.

收稿日期: 2010-09-15

硫化物检测,且样品中共存的还原性物质会明显干扰测定。亚甲基蓝比色法测定硫化物^[5]为经典方法,但样品颜色及亚硝酸根等的存在会对测定结果产生较大影响^[6]。也有人采用酸化吹气法^[7]将硫化氢吹出再吸收后测定,以消除基体干扰,但此操作步骤烦琐,对操作者实验技能要求较高,重现性较差。邢书才^[8]比较了紫外光度法与常规比色法的优缺点,认为紫外光度法的灵敏度相对较低,适用于常量分析。王金中等^[9]研究了硫化物的荧光光度法,检出限可达 $\mu\text{g/L}$ 级,但荧光试剂需要实验室合成,方法的普及比较困难。

离子色谱法通过色谱分离手段可消除共存物质的干扰,在各种复杂基体的阴、阳离子分析中得到了较好的应用^[10]。再结合高选择性、高灵敏度的安培检测器,可进一步提高方法的抗干扰能力,此法已成功应用于环境水体等样品中硫化物的检测^[11,12]。本研究将离子色谱用于味精中硫化物的测定,利用特殊填料的阴离子交换色谱柱分离,结合脉冲安培检测器,成功检测了 99% 味精、增鲜味精、加盐味精中的硫化物。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

ICS-3000 型离子色谱仪,带有 Ag 工作电极、pH/Ag/AgCl 复合参比电极、Ti 对电极的 ED3000 电化学检测器;Chromleon 6.80 色谱工作站(美国 Dionex 公司)。0.22 μm 微孔尼龙膜(天津富集公司)。

硫化钠晶体($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (纯度 $\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich 公司);醋酸钠(纯度 $\geq 99.0\%$, Fluka 公司);氢氧化钠溶液(50%, w/w; Fluka 公司);乙二胺(纯度 $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich 公司)。所有用水均为电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

味精样品:99% 味精(99% 谷氨酸钠)、增鲜味精和加盐味精(购自超市)。

1.2 标准溶液和淋洗液的配制

硫化物标准储备液(1 000 mg/L):取硫化钠晶体适量,用少量纯水清洗表面,并用滤纸吸干。称取 0.6 ~ 0.8 g,用煮沸后冷却的超纯水溶解并定容到 100 mL,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏存放。该溶液含硫化物(以 S^{2-} 计)约 1 000 mg/L,临用前标定。

硫化物标准使用溶液(10 mg/L):将一定体积的硫化物标准储备液用 2 g/L 氢氧化钠溶液(50 mmol/L)稀释成硫化物标准使用液。此溶液避光保存室温下可稳定至少 3 d。制作工作曲线所需溶

液临用时现配。

氢氧化钠溶液(2 g/L):称取 2 g 氢氧化钠,完全溶解于 1 L 超纯水中。

100 mmol/L 氢氧化钠-500 mmol/L 醋酸钠-0.5% 乙二胺淋洗液:称取 41.0 g 无水醋酸钠并溶解于 800 mL 超纯水中,用 0.22 μm Nylon 过滤器过滤后转移到 1 L 塑料容量瓶中。而后移取 5.2 mL 50% 氢氧化钠和 5 mL 乙二胺到该醋酸钠溶液中,并用超纯水稀释到刻度。立即将配好的淋洗液溶液转移到聚乙烯(PET)淋洗液瓶中,并使其处于 34 ~ 55 kPa(5 ~ 8 psi)氮气(或氦气)气氛保护下,缓缓摇动淋洗液瓶保证淋洗液充分混匀。

1.3 样品前处理方法

称取待测味精样品 1 g,用 2 g/L 氢氧化钠溶液,置于 100 mL 塑料容量瓶中,定容后摇匀。样品溶液经 0.22 μm 尼龙过滤膜后直接进样。

1.4 测定条件

ED 3000 脉冲安培检测器,银工作电极,Ag/AgCl 参比电极模式,脉冲安培三电位波形检测(见表 1)。

表 1 硫离子测定的三电位波形

Table 1 Triple potential waveform for sulfide analysis

Time/s	Potential/V	Integration
0.00	-0.10	
0.20	-0.10	Begin
0.90	-0.10	End
0.91	-1.00	
0.93	-0.30	
1.00	-0.30	

进样方式:手动进样;进样体积 25 μL ;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;流速:1.00 mL/min;色谱柱:IonPac AS7(250 mm \times 4 mm)分析柱, IonPac AG7(50 mm \times 4 mm)保护柱(美国 Dionex 公司);淋洗液:100 mmol/L 氢氧化钠-500 mmol/L 醋酸钠-0.5% 乙二胺,等度淋洗。

2 结果与讨论

2.1 检测方式、色谱柱及淋洗液条件的选择

硫酸的第一步电离常数 $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-7}$,因而硫离子经抑制后在电导检测器上基本无响应,无法满足检测需要。安培检测器是检测硫离子在银电极表面发生氧化反应过程中的电流变化,因而具有极高的灵敏度,检出限常可达到 $\mu\text{g/L}$ 级。实验中发现,当电极的施加电位在 -0.15 ~ -0.05 V(vs. Ag/AgCl 参比电极)之间时,硫离子的灵敏度处于稳定区域,因此本文选定硫离子的检测电位为

-0.10 V。由于硫离子反应产物遗留在电极表面,因而直流检测法^[11]的灵敏度往往随着电极表面活性的下降而逐渐降低。脉冲安培法在检测电位后辅助清洗电位,在经过一个电位周期后电极又可恢复至原始状况,从而提高了灵敏度的长期稳定性。

由于银电极检测硫离子一般在强碱性条件下进行,因而首选适于强碱性淋洗液的氢氧根体系阴离子色谱柱。经过试验比较发现,在 IonPac AS19、IonPac AS15 等常见氢氧根体系色谱柱上,硫离子峰与氯离子峰相近,易受样品中氯离子的干扰,因而仅可用于氯离子含量较低的 99% 味精和增鲜味精样品中硫化物的检测。而加盐味精中氯化钠含量高达 20%,常规色谱柱已不适用。在 IonPac AS7 特殊阴离子交换色谱柱上,氯离子与硫离子具有良好的分离度,甚至在加盐味精中高浓度氯离子下也不干扰硫化物的测定。相比于常规色谱柱, IonPac AS7 具有更广泛的样品适用性,因此选择该色谱柱对味精中的硫化物进行分析。

对于 IonPac AS7 色谱柱,淋洗液的 3 种组分中醋酸钠的淋洗能力要明显强于氢氧根,其对出峰情况影响较大,因而本文主要考察了醋酸钠浓度的影响。当淋洗液中醋酸钠的浓度为 200 mmol/L 时,谷氨酸钠出峰位置与硫离子相近,对测定影响较大(见图 1)。图 1 中 1~10 号样品中,奇数号样品均含有 10 g/L 谷氨酸钠和 100 $\mu\text{g/L}$ 硫离子,而偶数号样品则同为 100 $\mu\text{g/L}$ 硫离子标准溶液。当样品中含有 10 g/L 谷氨酸钠时,保留时间会前移 0.5 min,而峰面积仅为对应标准溶液的 60%。这种现象表明,样品中存在的高含量谷氨酸对银电极存在表面短期钝化作用,导致保留相近的硫离子峰面积变小。随着醋酸钠浓度的增加,谷氨酸钠产生的基体负峰不断前移,与硫离子峰间隔增大,干扰也逐渐降低。当醋酸钠的浓度达到 400 mmol/L 时,谷氨酸钠对硫离子出峰已基本不存在影响。而盐分过高也会引起电极消耗增加,因此本文选择醋酸钠浓度为 500 mmol/L,此时硫离子在 6 min 内出峰。由于乙二胺具有相对分子质量小、配合性能强等优点,因而作为淋洗液中铜、铁等微量金属离子的配合掩蔽剂,可减小对硫离子测定的影响。

2.2 样品中谷氨酸钠浓度的影响

味精样品具有高浓度的谷氨酸钠基体,可能对硫离子出峰产生较大的影响。以 100 $\mu\text{g/L}$ 的 S^{2-} 为研究对象,结果发现,当谷氨酸钠的质量浓度在 0~12.5 g/L 之间时,硫离子的保留时间无明显差别,峰面积也没有太明显的变化;当基体质量浓度达

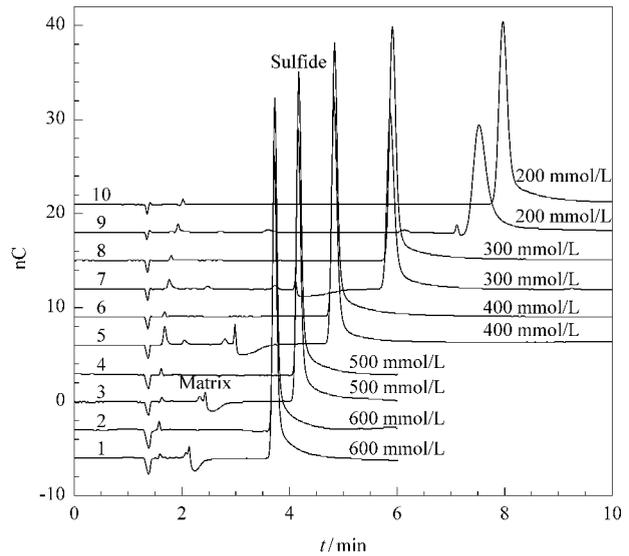


图 1 醋酸钠浓度对硫化物分离的影响

Fig. 1 Effect of the concentration of sodium acetate on the separation of sulfide

1, 3, 5, 7, 9: The samples are 100 $\mu\text{g/L}$ sulfide in 10 g/L monosodium glutamate. 2, 4, 6, 8, 10: The samples are 100 $\mu\text{g/L}$ sulfide standard solution.

到 15 g/L 后,硫离子峰面积随着基体浓度的增加而减小。因而选择谷氨酸钠质量浓度为 10 g/L,即 1 g 味精样品溶解于 100 mL 2 g/L 氢氧化钠水溶液中。一般情况下,味精、增鲜味精和加盐味精中谷氨酸钠的含量在 80%~99% 之间,按此浓度计算,处理后样品液中谷氨酸钠的质量浓度为 8~10 g/L,因此硫离子的出峰比较稳定。

2.3 标准曲线和方法检出限

硫离子在 0.001~1 mg/L 范围内具有良好的线性($r^2 = 0.9998$)。按 3 倍信噪比($S/N = 3$)计算方法的检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$,按 3 倍检出限确定方法的定量限为 1 $\mu\text{g/L}$,对应味精样品中的最低检出含量为 0.1 mg/kg。相比较于以往方法的检出限($< 1 \text{ mg/kg}$)^[41],灵敏度得到了很大的提高。

2.4 实际样品的测定、加标回收率和精密度

分别对 99% 味精、增鲜味精和加盐味精样品进行测定,结果发现检测的所有味精样品中均未检测到硫离子的存在,99% 味精和加盐味精的样品色谱图分别见图 2 和图 3。增鲜味精中的增鲜组分未观察到明显的色谱峰,其色谱图与 99% 味精样品基本相似。为防止因为基体等影响造成结果的可能不准确,对这 3 种样品分别进行两个浓度水平(10 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$)的加标回收实验,具体的测定结果见表 2,加标回收率为 94.2%~99.0%,说明离子色谱-安培检测法具有较高的准确性。加标样品测定 3 次的相对标准偏差(RSD)为 0.57%~1.34%。

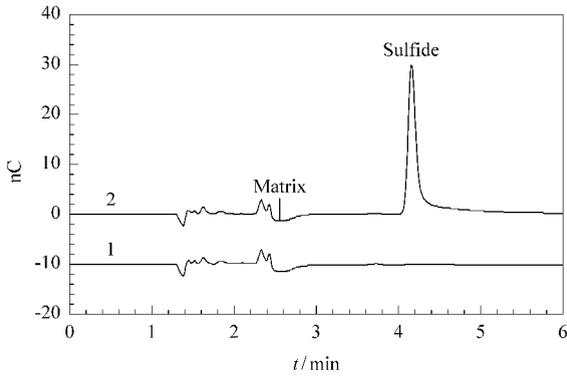


图 2 99% 味精样品的谱图

Fig. 2 Chromatograms of 99% monosodium glutamate samples

1. a 99% monosodium glutamate sample ; 2. the sample spiked with 10 mg/kg sulfide standard.

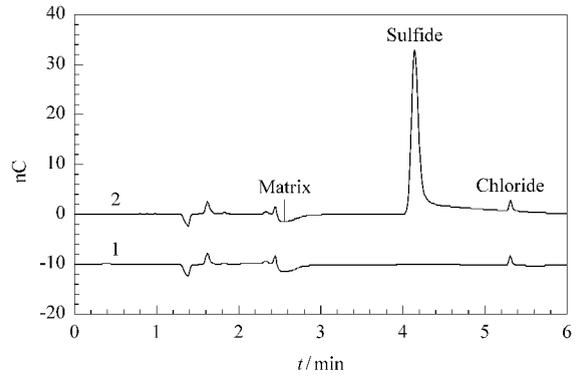


图 3 加盐味精样品的谱图

Fig. 3 Chromatograms of salted monosodium glutamate samples

1. a salted monosodium glutamate sample ; 2. the sample spiked with 10 mg/kg sulfide standard.

表 2 味精样品中硫化物的测定及硫化物的加标回收率($n=3$)Table 2 Determination of sulfide in gourmet powder samples and spiked recoveries of sulfide ($n=3$)

Sample	Background/($\mu\text{g/L}$)	Added/($\mu\text{g/L}$)	Found/($\mu\text{g/L}$)	Recovery/%	RSD/%
Monosodium glutamate(99%)	N. D.	10	9.42	94.2	1.09
		100	96.1	96.1	0.95
Special delicious monosodium glutamate	N. D.	10	9.43	94.3	0.58
		100	99.0	99.0	0.81
Salted monosodium glutamate	N. D.	10	9.69	96.9	1.34
		100	98.2	98.2	0.57

N. D. : not detected.

3 结论

建立了一种测定味精中硫化物的离子色谱分析方法。利用阴离子交换色谱柱 IonPac AS7 进行分离,脉冲安培检测器测定了 99% 味精、加盐味精和增鲜味精样品中的痕量硫化物。方法的选择性好,灵敏度高,分析时间短,适用于市场上各品牌味精样品的分析,且方法可应用到味精生产过程中各级谷氨酸钠溶液的实时监测中,以保障生产效率、产品品质和老百姓的食品安全。

参考文献:

[1] Tian X Y. Fajiao Keji Tongxun (田晓燕. 发酵科技通讯), 2006, 35(2): 23
 [2] Zhao E H. Fajiao Keji Tongxun (赵二红. 发酵科技通讯), 2010, 39(2): 8
 [3] Gao H M, Wang Y R, Fu Y M, et al. Fajiao Keji Tongxun (高惠敏, 王艳荣, 付玉美, 等. 发酵科技通讯), 2007, 36 (3): 43

[4] Liu Y Z, Zhu Z Q. Fajiao Keji Tongxun (刘英贞, 朱兆淇. 发酵科技通讯), 2000, 29(4): 28
 [5] Wang S. Physical Testing and Chemical Analysis Part B : Chemical Analysis (汪澍. 理化检验: 化学分册), 2005, 41 (5): 362
 [6] Zeng Z G, Kang T, Lin T. Journal of Anhui Agricultural Sciences (曾志果, 康媿, 林铁. 安徽农业科学), 2009, 37 (2): 461
 [7] An Y J, Xin T B. The Administration and Technique of Environmental Monitoring (安雅娟, 辛天兵. 环境监测管理和技术), 2008, 20(3): 64
 [8] Xing S C. Arid Environmental Monitoring (邢书才. 干旱环境监测), 2009, 23(1): 57
 [9] Wang J Z, Li Y Q, Wang C Y, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B : Chemical Analysis (王金中, 李永强, 王崇妍, 等. 理化检验: 化学分册), 2008, 44(6): 560
 [10] Chen J P, Wu H J, Yang P H, et al. Guangzhou Food Science and Technology (陈建平, 吴和俊, 杨培慧, 等. 广州食品工业科技), 2000, 16(2): 42
 [11] Zhu Y, Zhu L Z, Qi W B. Trace Analysis (朱岩, 朱利中, 戚文斌. 痕量分析), 1992, 8(3/4): 66
 [12] Caterina G, Silvano C, Alfredo G, et al. J Chromatogr A, 2004, 1023 : 105