

饮料中山梨酸测定的改进

陈少芳 (黄埔海关技术中心, 广东 东莞 523076)

摘要: 优化检测饮料中山梨酸的方法, 实验室通过选用两个质控样品对检测方法进行优化, 样品前处理中调与不调 pH 值, 三种取样方式: ①超声后不离心; ②超声后离心过膜; ③超声后离心不过膜, 加标回收, 高效液相法检测, 从而改进实验室检测饮料中山梨酸的方法, 提升实验室的检测能力和效率。

关键词: 山梨酸; 高效液相色谱法

市场中大量销售着各种饮料, 有茶饮料、果汁、蔬菜汁、碳酸饮料等等, 这些饮料易变质, 要使这些饮料有一个较长的保质期, 使用防腐剂是一个非常普遍的现象, 而其中较常用的是山梨酸, 防腐剂添加超量, 不仅危害消费者的健康, 也扰乱市场秩序, 因此检测饮料中山梨酸具有非常重要意义, 实验室通过选用两个质控样品对检测方法进行优化。样品一种不调 pH 值, 一种调 pH 值, 然后三种不同的样品前处理后的取样方式: ①超声后不离心; ②超声后离心过膜; ③超声后离心不过膜; 同时样品进行加标回收, 以此改进了实验室检测饮料中山梨酸的方法。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent1200 高效液相色谱仪: 美国 Agilent; AG-204 电子天平: 瑞士 METTLER; 高速冷冻离心机: 德国 Sigma; Milli-Q 超纯水机: 法国 MilliPORE; 超声波清洗机: 德国 ELMA。

1.2 试剂

甲醇: 色谱纯; 0.02mol/L 的乙酸铵溶液 (经 0.22 μm 微孔滤膜过滤); 去离子水。

1.3 标准物质

准确称取 0.100g 山梨酸, 用甲醇溶解, 用水定容于 100mL 容量瓶中, 山梨酸含量为 1mg/mL (见图 1)。^[2]

2 实验方法

2.1 色谱条件

色谱柱 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ (4.6×150mm, 5 μm);

流动相: 甲醇: 0.02mol/L 的乙酸铵溶液 (5:95); 流速: 1mL/min; 进样量: 5 μL; 检测器: 紫外检测器, 230nm 波长; 柱温箱温度: 30℃。

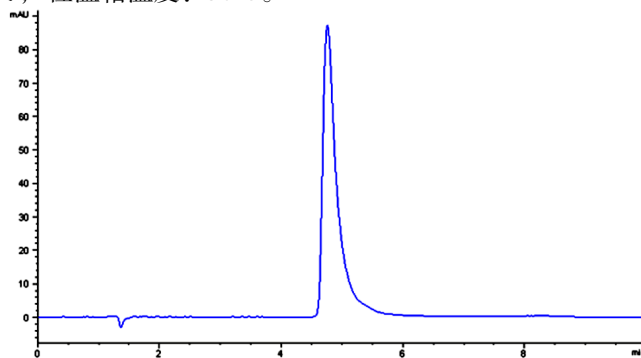


图 1 山梨酸标准色谱图

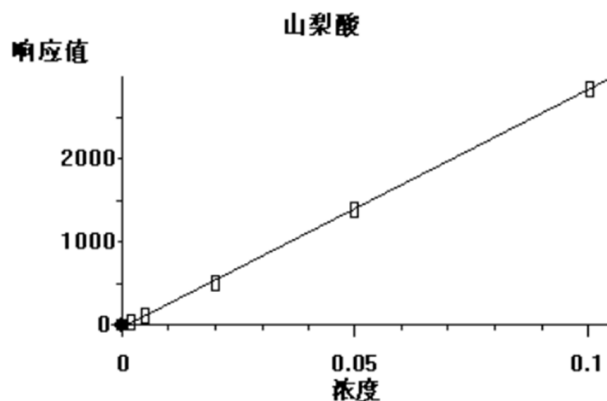


图 2 山梨酸标准曲线图

表 1

	17-123 (果汁) 不调 pH (g/kg)					17-123 (果汁) 调 pH (g/kg)				
	样品平均值 (g/kg)	RSD/%	SD	加标平均值 (g/kg)	回收率 /%	样品平均值 (g/kg)	RSD/%	SD	加标平均值 (g/kg)	回收率 /%
不离心过膜	0.0708	1.40	0.00099	0.165	94.2	0.0713	1.28	0.00091	0.167	95.2
离心不过膜	0.0721	0.682	0.00049	0.171	98.4	0.0725	0.538	0.00039	0.172	99.5
离心过膜	0.0707	0.678	0.00048	0.169	97.8	0.0707	0.535	0.0038	0.170	98.8

表 2

	17-T296 (碳酸饮料) 不调 pH (g/kg)					17-T296 (碳酸饮料) 调 pH (g/kg)				
	样品平均值 (g/kg)	RSD/%	SD	加标平均值 (g/kg)	回收率 /%	样品平均值 (g/kg)	RSD/%	SD	加标平均值 (g/kg)	回收率 /%
不离心过膜	0.0285	1.31	0.00037	0.116	87.5	0.0285	0.0285	0.0285	0.116	87.5
离心不过膜	0.0288	0.862	0.00025	0.122	93.2	0.0288	0.0288	0.0288	0.125	96.2
离心过膜	0.0287	0.572	0.00016	0.120	90.8	0.0286	0.0286	0.0286	0.122	93.4

2.2 样品的前处理

准确称取 5.0000g 样品 (17-W123, 17-T296), 分别八个样, 其中两个加标, 放入已校正的 25mL 比色管中, (碳酸饮料在超声波清洗机中脱气 5min 除去二氧化碳) 加水定容至刻度, 超声 30min。法案一: 摇匀, 不离心, 过 0.22 μ m 水相滤膜, 待上机。法案二: 摇匀, 离心 8000r/min, 5min。①不过滤膜, 取上层清液待上机; ②取上层清液过 0.22 μ m 水相滤膜, 滤液待上机。

2.3 标准曲线的制作和测定

配制浓度 (0.00200, 0.00500, 0.0200, 0.0500, 0.100) mg/mL, 进样量 5 μ L 进行测定, 记录保留时间及峰面积, 以保留时间定性, 用样品峰面积和标准面积比较, 外标法定量。

3 结果与分析

由图 2 可知, 山梨酸浓度为 0.00200~0.100mg/mL 时, 线性方程: $y=28520x-28.70$, 相关系数 r 达到 0.999, 呈良好线形关系, 检出限 0.00500g/kg, 符合实验要求。

检测结果 (各组加标量均为 0.100g/kg) 见表 1, 表 2。

从检测的结果与真实结果对比都在可误差范围内, 在实验中的 RSD 都小于 2%, 检测方法重复性良好; 不调 pH 值和调 pH 值回收率相近, 这是因为在市场中出售饮料中除矿泉水 pH 值呈中性 (7.31) 以外, 其他饮料的 pH 值都比较低, 在 2.36~3.98 之间, 碳酸类最低, 其次是果汁类, 奶类平均为 3.95, 矿泉水最高为 7.31。^[1] 因此, 在实验中样品用去离子水稀释 5 倍, 酸度降低很大, 接近 pH 值为

7, 与标准 GB/T5009.29-2003 要求用氨水调 pH 约 7^[1] 相似, 所以结果相差不大。另外如果样品偏弱酸性, 对仪器的影响也很小, 柱子一般耐酸碱性的 pH 值范围是 2~11, 再加上做完样品要进行冲洗程序对仪器的保护。实验在前处理中不调 pH 值是可行的。离心不过膜的样品的回收率相对比不离心和离心过膜要高一些, 这是因为不离心样品的杂质比较多, 使检测的山梨酸成分没有完全分离出来; 而离心过了水相膜的回收率也小一些, 这是因为水相膜会吸附样品中某些成分, 使回收率降低一些, 但影响还是比较小的, 如果要大量样品检测, 过膜还是必要的, 这对仪器的保护有重要作用。

4 结论

综合实验结果, 优化实验室检测饮料中山梨酸的方法是前处理样品时可不调 pH 值, 碳酸饮料可在超声波清洗机中脱气除去二氧化碳, 免除加热搅拌样品的麻烦, 这样对检验大量饮料样品时可省去大量人力, 节约时间, 提高效率。

参考文献:

- [1] GB/T5009.29-2003. 食品中山梨酸、苯甲酸的测定 [S]. 北京: 国家卫生部, 2003.
- [2] GB 5009.28-2016. 食品安全国家标准 食品中山梨酸、苯甲酸和糖精钠的测定 [S]. 北京: 国家市场监督管理总局, 2016.
- [3] 刘兴容, 周学东, 张萍. 市售饮料 pH 值、缓冲能力、钙、磷、氟含量的测定及意义 [J]. 泸州医学院学报, 2001, 24(2): 112-114.

(上接第 133 页) 校准系数得到分析用 ID 表。

2.3.2 ID 表准确性验证

煤气中苯含量的测定采用氢火焰离子化检测器 (FID), 该检测器的响应值只与进样气体或液体中苯的质量有关, 与进样物质的状态 (气体还是液体)、体积、密度、压力、组分等参数无关, 故可以用苯和丙酮配置的液体苯标准溶液来验证 2.3.1 中建立的 ID 表的准确性, 移取 1.3 步骤中不同体积的液体苯标, 快速注入色谱仪进行测定, 测定结果见表 1。

表 1 液体苯标测定结果

液体苯标体积	组分	保留时间	测定结果
1 μ l	苯	3.372	10.16
2 μ l	苯	3.426	19.87

由表 1 可知, 液体苯标的测定值与标准值的相对偏差都在国家标准规定的 2% 的误差范围内, 所以 2.3.1 中的 ID 表参数可以用于样品中苯含量的定量测定。

2.4 焦炉煤气样品测定

建立好定性、定量基准后得到相应 ID 表, 即可对煤气样品进行分析。在用取样袋取样时需对样袋用煤气清洗三次以上, 保证样袋不漏的前提下方可取样。取样后, 在 2h 内对样品进行分析, 同样用 1mL 注射器准确量取洗苯塔前 (或洗苯塔后) 煤气样品 1mL, 快速注入色谱仪进行分析。

待各组分峰出完后, 以上述 ID 表参数利用外标法计算出洗苯塔前、塔后含本苯结果见表 2。

表 2 焦炉煤气含苯分析结果

取样点	保留时间	峰高 uv	峰面积	苯含量 g/m ³
洗苯塔前	3.52	299358	586438.5	35.272
洗苯塔后	3.35	18565	29279	1.934

经过比对, 确认以表 2 的苯含量分析结果, 结合我公司焦化厂化产车间煤气流量计算得到的粗苯产量与车间实际产量之间不存在太大偏差, 说明本文的测定方法在准确性上是可靠的, 分析数据也具备指导生产的实际意义。

3 结论

本方法经过数次比对分析, 已成功运用到我公司焦化厂焦炉煤气含苯分析中去, 本方法采用注射器直接进样, 取样量少、操作简便、分析速度快, 用外标定量法准确度高。所以在日渐快速的现代化工业生产中, 该方法是一种可靠的非常适合的快速分析方法。

参考文献:

- [1] 金志刚. 燃气测试技术手册 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1994.
- [2] 汤谷正雄. 焦炉煤气中苯、甲苯、二甲苯气相色谱定量法 [J]. 炼焦化学, 1981(5).