

## 在线渗析样品前处理 - 离子色谱法直接检测牛奶和果汁中甜蜜素含量

郑琦<sup>\*1</sup>, 李欣<sup>1</sup>, 王鹏举<sup>1</sup>, 李建华<sup>2</sup>

(1. 库尔勒出入境检验检疫局, 库尔勒 841000; 2. 瑞士万通中国有限公司, 北京 100005)

**摘要:** 建立了在线渗析样品前处理 - 离子色谱法直接测定牛奶和果汁中甜蜜素的方法, 采用 2.4 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 2.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 5% 的丙酮溶液作淋洗液, 方法的线性范围 1.0 ~ 50.0 mg/L, 相关系数 0.9991,  $\text{RSD} \leq 6.0\%$ , 加标回收率 80.3% ~ 110.7%。

**关键词:** 离子色谱; 甜蜜素; 电导检测器; MSM 抑制器; 牛奶; 果汁

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2011)04-096-03

甜蜜素, 化学名环己基氨基磺酸钠 (N-Cyclohexylsulfamic acid sodium salt) 是一种人工合成的非营养型甜味剂, 其甜度是蔗糖的 30 ~ 40 倍, 在食品加工中可以代替蔗糖或与蔗糖混合使用。近年来研究发现, 甜蜜素在人体新陈代谢中能够转化为环己胺, 具有潜在的致癌性, 且能诱发肥胖症、冠心病、高血压、糖尿病、膀胱癌等疾病。因此对食品中甜蜜素的监督检测很有必要。

目前在食品检测行业中测定甜蜜素的常用方法有比色法<sup>[1]</sup>、薄层色谱法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[3]</sup>、液相色谱法<sup>[4]</sup>、离子色谱法<sup>[5]</sup>、液质联用法<sup>[6]</sup>等。样品前处理在食品检测过程中非常关键, 复杂或者繁琐的前处理对回收率的影响很大, 从而影响检测结果。本文利用万通在线 (inline, 英蓝) 渗析装置在线处理样品, 采用离子色谱 - 化学抑制电导检测器直接测定果汁和牛奶中的甜蜜素, 该方法前处理过程只需将样品稀释即可进样分析, 无需其他化学试剂和衍生化反应, 适用于牛奶、果汁等液体水性样品的批量分析。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

861 Advanced Compact 离子色谱仪 (瑞士万通公司), 配化学抑制电导检测器、813 型自动进样器、833 型 Liquid Handling Dialysis Unit (配 inline

渗析池)、微填充床抑制器, 低脉冲串联式双活塞往复泵、双通道蠕动泵、ICNET2.0 离子色谱工作站。

甜蜜素 (环己基氨基磺酸钠) 标准品: 纯度  $\geq 99\%$  (德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (优级纯),  $\text{NaHCO}_3$  (优级纯), 丙酮 (色谱纯),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (分析纯), 实验用水为电阻率大于  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水。

#### 1.2 标准溶液的制备

称取 25 mg (精确到 0.01 mg) 甜蜜素固体于 25 mL 容量瓶中, 加入适量水溶解后定容得标准储备液 (1000.0 mg/L), 分别移取 0.025、0.125、0.25、0.50、1.25 mL 标准储备液于 25.0 mL 容量瓶中, 加水定容至刻度得 1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 mg/L 标准工作溶液。

#### 1.3 样品处理

称取 2.00 g (精确到 0.01 g) 牛奶或果蔬汁样品于 100 mL 容量瓶中, 超纯水稀释 50 倍并定容 (稀释倍数可根据实际样品的浓度调整), 超声混匀后转入样品管, 通过 Dialysis Unit 渗析模块的渗析池渗析进样, 渗析膜孔径 0.20  $\mu\text{m}$ , 渗析时间 9.10 min。

#### 1.4 色谱条件

色谱柱: Metrohm A SUPP 4-250 型阴离子色谱柱 (250 mm  $\times$  4 mm); Metrosep RP Guard 保护柱;

收稿日期: 2010-05-21; 修订日期: 2010-07-01

作者简介: 郑琦 (1982 -), 男, 硕士; E-mail: zehailin@sina.com

柱温: 25 °C; 流动相: 2.4 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 5% 的丙酮溶液; 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 20 μL; 抑制器溶液: 50 mmol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 超纯水冲洗。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的优化

2.1.1 流动相的选择 甜蜜素在碱性条件下电离生成相应的环己氨基磺酸盐, 实验采用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 缓冲盐体系, 实验过程中分别测试了 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: NaHCO<sub>3</sub> = 1.3: 2.0、2.4: 2.0、1.8: 1.7、3.2: 1.0、1.0: 4.0 等浓度配比, 经对比发现在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: NaHCO<sub>3</sub> = 2.4: 2.0 时甜蜜素出峰较好, 加入丙酮溶液能够明显加快甜蜜素的洗脱而不影响其峰形和分离效果, 从而缩短分析时间。在此流动相条件下, 分别尝试以 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mL/min 流速进样, 发现在流速为 0.8 mL/min 进样时, 甜蜜素与样品基质分离最佳(图1)。同时, 选用低浓度盐溶液体系时, 能够降低流动相背景电导, 获得更低的检出限。

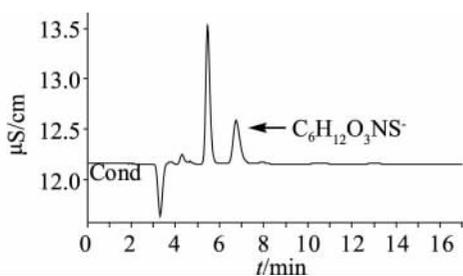


图1 10.0 mg/L 甜蜜素标准样品离子色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 10.0 mg/L sodium cyclamate

2.1.2 渗析后进样时间的选择 以 10.0 mg/L 的标准工作液为载体, 对样品渗析后的最佳进样时间进行优化。当进样时间为 0.4 min 时, 样品的峰面积为不经渗析池直接进样峰面积的 95%, 从而确定最佳进样时间为 0.4 min。

### 2.2 方法评价

2.2.1 标准曲线和检出限 将 1.2 的标准工作液通过渗析池渗析进样, 保留时间定性, 以峰面积对浓度做标准曲线, 外标法定量, 得到标准溶液的线性回归方程  $Y = 0.8285\rho - 0.1938$ 、线性相关系数 0.9991, 相对标准偏差 5.2%。以 10.0 mg/L 的标准溶液响

应值作为基准(应该将标准溶液浓度稀释到尽可能接近检测限的情况下测定检测下限, 例如稀释到 0.1~0.5 mg/L 的程度), 计算得到方法的检出限 (LOD) 0.05 mg/L (LOD = 3 Noise/H × C)。

2.2.2 回收率 选用不含甜蜜素的阴性果汁样品, 分别加入已知量的甜蜜素标准溶液, 按照 1.4 的方法处理后直接进样, 对比加入值与测定值计算方法的回收率如表 1。

表1 果汁样品中甜蜜素的加标回收率  
Tab. 1 The recovery of sodium cyclamate spiked in the juice (n = 5)

编号	加入量 $\rho / (\text{mg/L})$	测定平均值 $\rho / (\text{mg/L})$	平均回收率 /%	RSD /%
1	5.0	4.551	91.02	2.3
2	10.0	10.06	100.6	8.2
3	20.0	19.96	99.80	8.0

2.2.3 精密度 以 10.0 mg/L 的标准溶液为基准连续 5 次进样, 测得峰面积分别为 13.314、13.286、13.397、13.346、13.301, 平均值为 13.329, 标准偏差 3.75%, 相对标准偏差为 0.28%。

2.2.4 不确定度评估 根据 JJF1059-1099 《测量不确定度评定与表示》计算方法的不确定度, 由于实际试验中样品稀释倍数可能会随浓度改变, 因此对实验的 B 类不确定度进行评估, 过程中引入了标准溶液、稀释过程、线性回归、天平、移液器、定容体积、温度等因素对不确定度的影响, 得到此实验的 B 类不确定度为 0.024。

2.3 样品分析 随机抽取 2 种品牌市售牛奶和果汁样品, 应用本方法测定其中甜蜜素含量, 结果见表 2, 离子色谱图见图 2。

表2 市售牛奶和果汁样品中甜蜜素的测定  
(测定次数 n = 3)

Tab. 2 Determination results of sodium cyclamate in the milk and juices (n = 3)

样品	平均值 $\rho / (\text{mg/kg})$	RSD/%
A 牌橙汁	286.4	0.97
A 牌桃汁	445.1	1.2
B 牌草莓酸奶	228.6	2.2
B 牌原味酸奶	193.9	1.5

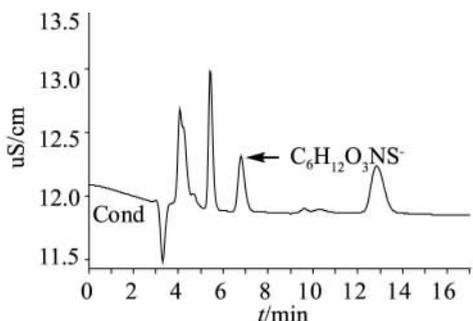


图2 果汁样品离子色谱图  
Fig. 2 Chromatogram of juice

### 参考文献

- [1] 周婷, 姚丽, 李陪莲. 中国公共卫生, 1994, 10(8): 377
- [2] 刘维华, 郭银燕. 中国公共卫生, 2000, 16(8): 766
- [3] 李锋格, 窦辉, 姚伟琴, 等. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 707
- [4] 温志海, 占春瑞, 鄢爱平. 检验检疫科学, 2004, 14(2): 25
- [5] 郭莹莹, 朱岩, 叶明立. 浙江大学学报(理学版), 2004, 31(4): 435
- [6] 张晓燕, 刘艳, 徐锦忠, 等. 食品安全与检测, 2008, 86(3): 220

### Determination of sodium cyclamate in milk and juice by ion chromatography coupling with dialysis as an online sample pretreatment technique

ZHENG Qi<sup>\*1</sup>, LI Xin<sup>1</sup>, WANG Peng-ju<sup>1</sup> and LI Jian-hua<sup>2</sup> (1. Korla Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the Peoples Republic of China, Korla, Xinjiang 841000; 2. Metrohm (Beijing) Company of Switzerland, Beijing 100005), Fenxi Shiyanshi, 2011, 30(4): 96~98

**Abstract:** A new method for the determination of sodium cyclamate in milk and juice by ion exchange chromatography coupling with online dialysis sample pretreatment was established. The eluent was a mixed solution containing 2.4 mmol/L sodium carbonate, 2.0 mmol/L sodium bicarbonate and 5% acetone. The results showed that the linear range of the calibration curve for sodium cyclamate was from 1.0 to 50.0 mg/L, with a correlation coefficient of 0.9991 and RSD was less than 6.0%. The recoveries were in the range of 80.3%~110.7%. This method was proved to be highly sensitive, reproducible and easy to be pretreated, and it adapted to food analysis requirement.

**Keywords:** Ion chromatography; Sodium cyclamate; Suppressed conductance detection; MSM suppressor; Milk; Juice