

离子色谱法测定鲜奶中的硫氰酸根

武 婷^{*1}, 郝志伟²

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123; 2. 瑞士万通中国有限公司中心实验室, 上海 200335)

摘 要: 采用 850 型离子色谱仪, METROSEPA Supp 5 (150 × 4 mm, 9 μm) 分离柱; 淋洗液: 3.2 mmol/L Na₂CO₃ + 1.0 mmol/L NaHCO₃ + 15% Acetone 的超纯水溶液, 流速 0.7 mL/min; 进样体积 20 μL; 在样品的前处理部分该方法采用了瑞士万通独有的英蓝渗析技术, 简化了样品的前处理, 方法可用于鲜奶中硫氰酸根的检测。

关键词: 离子色谱法; 鲜奶; 硫氰酸根

在环境监测中, 硫氰酸根 (SCN⁻) 虽不象 CN⁻ 毒性那样大, 但对水生物及人体仍有害, 能抑制人体内碘的转移而引起地方性甲状腺肿。SCN⁻ 还具有重要的生理药理作用, 它可通过硫氰酸氧化酶转化为 CN⁻, 而食物中毒硫氰酸氧化酶不能通过临床加以排除, 所以过量的食用 SCN⁻ 可引起 CN⁻ 中毒。检测牛奶中的硫氰酸根具有重要意义。

目前, 国内外已有关于硫氰酸根测定方法的报道^[1, 2]。但在样品前处理方面, 样品必须经一次性微孔过滤膜过滤后方可进样。此步骤既浪费人力、实验时间, 同时也增加了实验成本。而本实验采用的样品过滤技术为英蓝超滤技术, 在进样前可通过蠕动泵对样品进行自动超滤, 大大节约了人力、实验时间, 以及实验成本。

“英蓝技术”是瑞士万通 (METROHM) 开发的专用于离子色谱的前处理技术的总称, 包括超滤、渗析、基体消除、中和、阳离子去除、预浓缩等技术。本实验所采用的是“英蓝超滤技术”。“英蓝超滤技术”的核心是超滤池, 其原理是, 被处理样品先被引入到超滤池的下半仓内, 并沿着过滤膜槽通到废液瓶中。蠕动泵在超滤池的上半仓产生一个真空, 从而使样品穿过超滤膜进入到进样环中。这个过程中只有不到 20% 的原溶液被过滤, 其余的溶液流到废液瓶中。与手动过滤样品的与过滤膜垂直的方式不同, 英蓝超滤时, 样品在超滤池中的流动方向与超滤膜平行, 过滤沉淀积会被不断冲走, 因此没有被堵塞的危险, 大大减小

了超滤膜污染的风险。

使用英蓝超滤技术作为鲜奶样品预处理手段的文章未见报道。本文建立了一种前处理简单, 测定鲜奶中硫氰酸根的离子色谱法。方法灵敏度高、准确性好, 可用于鲜奶样品中硫氰酸根的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

850 Professional IC 离子色谱仪 (配有串联泵、真空在线脱气机、柱温箱、超微填充嵌体抑制器、二氧化碳抑制器和电导检测器), 858 自动进样器 (瑞士万通公司); 万通 MagicNet 工作站; Milli-Q 超纯水器 (美国 Millipore 公司); 涡旋振荡器 (德国 IKA 公司); KQ-600B 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); CR 21G 型高速冷冻离心机 (日本 Hitachi 公司); AB204-S 型电子天平 (美国 METTLER TOLEDO 公司)。

硫氰酸根标准物质购自国家标准物质中心。碳酸钠、碳酸氢钠为分析纯。丙酮为色谱纯。

1.2 色谱条件

色谱柱: METROSEP A SUPP4 (150 × 4 mm, 9 μm); **淋洗液:** 3.2 mmol/L Na₂CO₃ + 1.0 mmol/L NaHCO₃ + 15% Acetone 的超纯水溶液; **流速:** 0.7 mL/min; **柱温:** 35 °C; **抑制器:** 超微填充嵌体抑制器, 二氧化碳抑制器; **检测器:** 电导检测器; **进样量:** 20 μL。硫氰酸根标准溶液的离子色谱图见图 1。

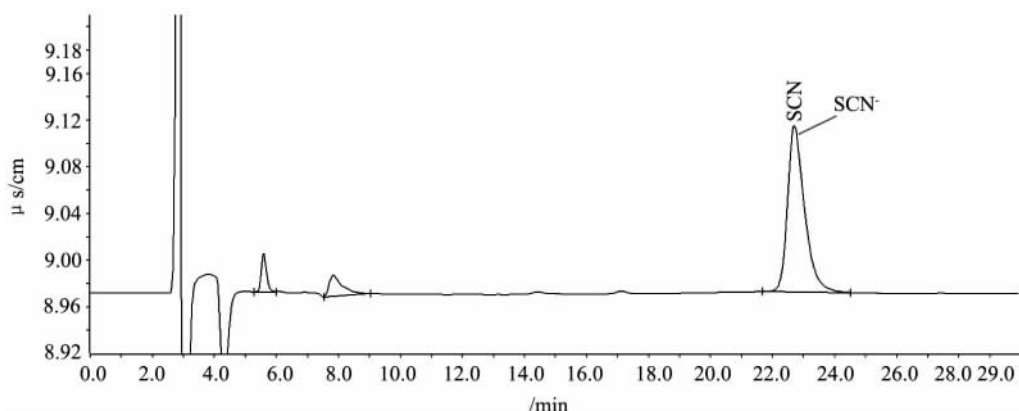


图 1 硫氰酸根的标准溶液色谱图

1.3 标准溶液配制

将硫氰酸根标准储备液用超纯水稀释，配制一系列不同浓度 0.5 ~ 10 mg/L 的标准溶液。

1.4 样品前处理

取 40 mL 鲜牛奶于离心管中，加入 10 mL 5% 的乙酸，4000 r/min，离心 10 min，取上层清液，稀释(样品:水=3:1)，经渗析单元后直接进样分析。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

选用 5% 冰醋酸作为蛋白沉淀剂，对含有复杂基体的样品进行蛋白沉淀并离心，初步除去部分蛋白质；采用万通独特的英蓝在线渗析技术对样品进行前处理进一步去除蛋白质和一些大分子物质，然后直接进样分析，节省了大量的人力、物力，同时也减少了人为操作带来的误差，提高了检测准确度。

2.2 英蓝进样

本实验采用英蓝超滤技术在线过滤样品溶液，可实现样品的自动预处理。且采用英蓝超滤预处

理后的样品与手动过滤后的样品结果相比，无明显差异。因此，完全可用英蓝超滤代替手动过滤，减少样品预处理步骤，省时省力，大大降低样品预处理成本。

2.3 色谱条件的优化

在抑制型电导检测阴离子中，淋洗液的选择只限于通过抑制反应之后能够生成低电导的化合物。目前应用最广的淋洗液是 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合溶液。淋洗液的浓度对阴离子的分离效果和保留时间都有影响，当淋洗液的浓度增加时，全部离子的保留时间都大大缩短，但淋洗液浓度太高时，分离效果变差。综合考虑，选择 3.2 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L NaHCO_3 + 15% Acetone 的超纯水溶液作为淋洗液。

2.4 线性关系与检出限、定量限

在确定的色谱条件下，取一系列浓度梯度的标准溶液依次进样分析，记录色谱峰面积，以硫氰酸根的质量浓度 Q (mg/L) 对相应的峰面积 A 作标准曲线，得到线性范围、线性方程、相关系数，检出限(以 $S/N=3$ 计)，结果见表 1。

表 1 硫氰酸根的线性范围、回归方程、检出限与定量限

Analyte	Linear range/ (mg/L)	Regression equation	Correlation coefficient r	Limit of detection/ ($\mu\text{g/L}$)
SCN^-	0.5 ~ 10	$A = -0.0266927 + 2.88536E - 3 \times Q$	0.9999	1.46

2.5 回收率与精密度

选用不含硫氰酸根的鲜奶作为空白样品，精密称定，并分别加入高、中、低 3 种浓度的硫氰酸

根标准溶液，充分混匀，按照本实验方法进行测定，平行测定 6 份，硫氰酸根的平均回收率在 94.67%~100.13% 之间。

2.6 鲜奶样品测定

应用本方法对市售鲜牛奶等样品共 10 件进行了分析测定, 测试结果经标准样品比对, 只有一

个样品检出硫氰酸根, 含量为 1.713 mg/L。样品的离子色谱图见图 2。

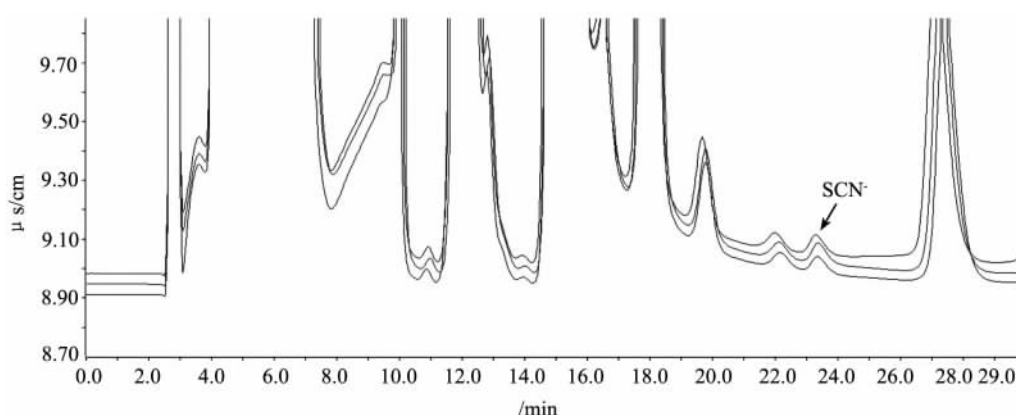


图 2 鲜奶样品的离子色谱图

参考文献

- [1] 黄 丽, 杨 敏, 莫曦明, 尹艳梅, 谢永坚. 中国卫生检验杂志, 2006, (4)
- [2] 胡荣宗, 赖丽旻, 栾艺华. 分析仪器, 2004, (1)