

势,我们将其用在发电厂化学分析中,取得了明显效果,今后将开展更多工作,为电力系统提供服务。

参考文献

- 1 朱岩编著. 离子色谱原理及其运用. 杭州: 浙江大学出版社, 2002

- 2 李永生等. 华东电力, 2004, 5(32): 5-9
- 3 李淑敏等. 卫生研究, 2006, 7(35): 492-494
- 4 厉敏宪等. 化学分析计量, 2002, 2(11): 24-25
- 5 常燕. 分析实验室, 2005, 12(24): 232-234

收稿日期: 2007-09-04

Applications of ion chromatography for chemical analysis in electric power plant. Chang Yan (Test and Research Institute of Hunan Province Electric Power Company, Changsha, 410007)

Applications of ion chromatographic technique for chemical analysis in electric power plant are described, including water vapor supervision, chemical reagent impurity test, oil impurity test and solid component analysis.

仪器分析

食品中罗丹明 B 的高效液相色谱荧光检测

王传现 韩 丽 方晓明 李 波 王 敏 倪昕路

(上海出入境检验检疫局, 上海, 200335)

摘 要 目的: 建立用固相萃取富集净化、高效液相色谱荧光检测器测定食品中禁用色素罗丹明 B 的方法。方法: 样品中的罗丹明 B 用磷酸水/乙腈溶液提取, 经 C_{18} 固相萃取浓缩净化, 用高效液相色谱荧光检测器进行测定。结果: 罗丹明 B 在 0.5 ~ 100 ng/mL 浓度范围内线性相关系数为 0.9999 ($p < 0.01$), 在 1.2, 5 ng/g 添加水平时的回收率为 52.6% ~ 82.5%, 相对标准偏差为 3.7% ~ 12.1% ($n = 6$), 定量检出限为 1.0 ng/g。结论: 此法适用于食品中罗丹明 B 的测定, 并具有快速、准确、灵敏等优点。

关键词 食品 罗丹明 B 固相萃取 高效液相色谱 荧光检测

1 前 言

食用色素作为食品添加剂主要用于全面改善食品外观和食品质量。目前我国国家标准 GB2760《食品添加剂使用卫生标准》中规定允许使用的合成食用着色剂有: 柠檬黄、新红、苋菜红、靛蓝、胭脂红、日落黄、亮蓝、赤藓红、诱惑红等^[1]。近年来苏丹红、孔雀石绿事件给我国食品出口贸易带来很大问题, 造成我方的很大被动, 所以食品中违禁色素一直是食品安全检测的重点。

罗丹明 B (Rhodamine B) 是一种具有鲜桃红色

的人工合成染料, 属于咕吨系列的衍生物^[2,3], 染料索引编号 CI 45170, CAS 号 81-88-9。罗丹明 B 是三苯甲烷类碱性染料, 结构与孔雀石绿相似, 其分子结构见图 1, 二者的主要不同是孔雀石绿缺乏中心氧, 两个苯环不是通过一个闭环连结, 而是通过一个

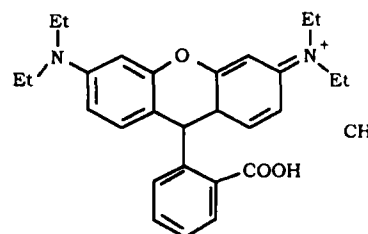


图 1 罗丹明 B 的分子结构

基金项目: 上海出入境检验检疫局科研经费资助项目 (沪科 6-653)。

作者简介: 王传现, 医学博士, 从事营养与食品卫生检测分析工作。E-mail: chuanxian.wang@163.com

开的碳桥相连^[4]。罗丹明 B 作为荧光试剂已被广泛用于环保、矿业和钢铁等领域,是荧光分析常用的试剂,但是由于其具有潜在的致癌和致突变性,我国和欧盟等都不允许在食品中使用^[5]。

目前,我国没有检验食品中罗丹明 B 的国家标准及行业标准,也没有快速检测与鉴定方法。为了满足出入境检验检疫中对污染物残留监控的需要,以及食品出口企业对外贸易的需要,亟需建立食品中罗丹明 B 的检测方法。本文提出采用固相萃取柱对样品进行萃取浓缩净化处理,用高效液相色谱法-荧光检测器(HPLC-FLD)测定食品中痕量罗丹明 B 的方法。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

高效液相色谱仪(Agilent 1100, Agilent 公司),带荧光检测器(FLD);固相萃取装置(Supelco 公司),恒温氮吹装置(N-EVAP111, Organomation Associates, Inc.); Envi-C₁₈ 固相萃取柱(200mg, 3mL)。

标准物质:罗丹明 B(Sigma 公司),纯度为 99.5%。

标准溶液:准确称取标准品 10±0.1mg,置于 100mL 容量瓶中,用少量甲醇溶解,并用甲醇定容至刻度,混匀,浓度为 100μg/mL。此溶液可在 -20℃ 下保存 1 年。

标准工作溶液:根据需要移取适量标准储备液,用甲醇稀释至适当浓度。

2.2 样品处理

2.2.1 提取步骤

(1) 含水样品(饮料、果酱):称取 5.0g(精确至 0.1g)试样于洁净的 15 mL 具塞离心管中,加 1 mol/L 磷酸水溶液 1mL,温热溶解超声提取 30min,冷却后置于离心机中,以 4000 r/min 离心 10 min,取上清液用于固相萃取柱净化。

(2) 含水较少调味品样品(辣椒油、辣椒粉等):称取辣椒油、辣椒粉 1.0g(精确至 0.001g),加 5mL 乙腈磷酸水溶液温热溶解,超声提取 30min,再加 5mL 正己烷充分混匀,置于离心机中,以 4000 r/min 离心 10 min,弃去上清液,除去油溶性色素,再加 5mL 正己烷重复一次。下层液体在氮气流下吹至约 1mL,加 1mL 水混匀,用于固相萃取柱净化。

(3) 含水较少肉类样品(腊肉、鱼干等):称取均质腊肉、鱼干 5.0g(精确至 0.1g),加 5mL 乙腈磷酸水溶液温热溶解,超声提取 30min,再加 5mL 正己烷充分混匀,置于离心机中,以 4000 r/min 离心 10 min,弃去上清液,除去油溶性色素,再加 5mL 正己烷,重复一次。下层液体在氮气流下吹至约 1mL,加 1mL 水混匀,用于固相萃取柱净化。

2.2.2 净化步骤

将 Envi-C₁₈ 固相萃取柱用 3mL 甲醇活化,用 3mL 水平衡后,将上清液注入固相萃取柱,依次用 3mL 水、12mL 50% 甲醇水溶液淋洗,用 6mL 80% 甲醇水溶液洗脱,收集洗脱液,置于 50℃ 水浴中,氮气流下吹干。用 1mL 甲醇溶解残渣,经 0.45μm 有机相滤膜过滤,供高效液相色谱仪测定。

2.3 液相色谱条件

色谱柱:Alltech C18 柱(250 mm×4.6 mm, 5μm),或与此相当者;流动相 A 为 H₂O;流动相 B 为甲醇;梯度洗脱:0~1.5min B 55%;1.5~2.0min B 55%~75%;2.0~14min B 75%;14~15min B 75%~55%;流速 0.8mL/min;进样量 10μL;荧光检测器(FLD),激发波长(Ex)550nm,发射波长(Em)580nm。

2.4 测定方法

分别向液相色谱仪注入等体积标准工作液和样品液,按照上述色谱条件进行检测,记录色谱峰面积,并与相应的标准峰面积进行比较,外标法定量。

3 结果与讨论

3.1 提取条件的选择

含水样品采用 1mol/L 磷酸水溶液提取后进行净化;含水较少样品,尤其是含油脂较多的辣椒油、辣椒粉、腊肉、鱼干等,采用乙腈提取,提取液用正己烷,通过液-液分配除去其中的脂溶性色素等干扰成分。

3.2 净化条件的选择

采用 Envi-C₁₈ 固相小柱、Bond Elut C₁₈ 小柱和聚酰胺柱(PA)三种柱,对样品进行净化实验。结果表明,Envi-C₁₈ 固相小柱的净化效果较好,回收率较稳定。故采用液-液分配结合 C₁₈ 小柱进行净化。

Envi-C₁₈ 固相萃取柱净化方法:依次用 3mL 水、12mL 不同浓度(5%、10%、20%、50%)的甲醇水溶液淋洗,洗去部分杂质,经测定,流出液中没有罗丹明 B。然后再用 6mL 80% 甲醇水溶液洗脱,可

将罗丹明 B 全部洗脱。继续用 80% 甲醇水溶液洗脱,经测定,洗脱液中没有罗丹明 B,而且大量水溶性色素等干扰物质仍保留在柱上。采用 4mL 甲醇也可以将罗丹明 B 全部洗脱,但是大量水溶性色素等干扰物质也会被洗脱下来。

3.3 流动相的选择

试验了不同比例的甲醇与水及甲醇与溴代十六烷基三甲胺水溶液(0.4g/L)作流动相的效果。试验发现,甲醇、溴代十六烷基三甲胺水溶液作为流动相,与甲醇、水作为流动相相比,荧光信号并没有增强。考虑到对色谱柱的影响,我们确定用甲醇、水作为流动相,采用梯度洗脱,FLD 检测器检测,测得的罗丹明 B 标准品色谱图见图 2。

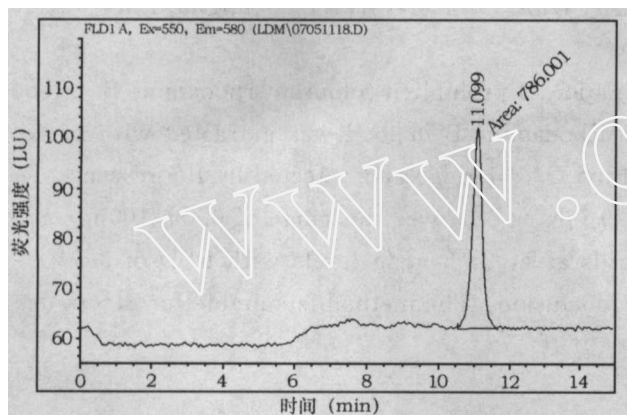


图 2 罗丹明 B 标准溶液色谱图

3.4 检测波长的确定

将罗丹明 B 用流动相溶解后,分别测定其最大激发波长(Ex)和发射波长(Em),分别为 550nm, 580nm,因此选择 Ex=550nm,Em=580nm。

3.5 标准曲线和线性范围

以进样浓度为横坐标(X),峰面积为纵坐标(Y),计算标准曲线回归方程与线性范围。在 0.5~100ng/mL 浓度范围内,峰面积与浓度呈良好线性关系,线性方程 $Y = 134.179X - 20.018$,相关系数 0.9999 ($P < 0.01$)。

3.6 方法的回收率与精密度

在优化实验条件下,测定了在 1μg/kg、2μg/kg、5μg/kg 加标水平时罗丹明 B 的回收率,结果见表 1~4。由表可见,本方法有较高的准确度和可靠性。

3.7 检出限

由于饮料、果酱、辣椒油、辣椒粉、肉类等基质不同,本分析方法对罗丹明 B 的检出限用两种方法表示:检测限(LOD)为 0.5ng/g($S/N > 3$),定量测定

表 1 饮料中罗丹明 B 的加标回收率 ($n = 6$)

添加水平 (μg/kg)	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
5	87.1	83.2	81.5	84.3	80.2	78.5	82.5	3.7
2	78.6	70.6	71.2	68.5	69.3	65.2	70.6	6.3
1	68.5	66.5	60.2	70.4	58.1	75.6	66.6	9.8

表 2 果酱中罗丹明 B 的加标回收率 ($n = 6$)

添加水平 (μg/kg)	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
5	71.7	67.0	77.9	78.7	79.8	81.1	76.0	7.2
2	66.7	61.8	72.7	73.5	74.6	76.2	70.9	7.8
1	60.4	52.7	56.2	51.4	54.2	52.8	54.6	6.0

表 3 辣椒油中罗丹明 B 的加标回收率 ($n = 6$)

添加水平 (μg/kg)	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
5	75.0	70.0	65.5	72.1	71.6	74.3	71.4	4.8
2	60.0	68.5	58.7	70.5	75.3	55.2	64.7	12.1
1	53.3	56.8	65.4	58.7	59.6	54.7	58.1	7.4

表 4 肉类中罗丹明 B 的加标回收率 ($n = 6$)

添加水平 (μg/kg)	回收率 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
5	79.2	85.0	76.1	80.4	83.5	70.2	79.1	6.8
2	68.5	66.5	60.2	70.4	58.1	75.6	66.6	9.8
1	59.1	48.6	50.5	48.9	50.3	58.4	52.6	9.1

低限(LOQ)为 1.0 ng/g ($S/N > 10$)。

3.8 实际样品测定

利用上述该方法对上海地区购买的食品样品进行提取、净化、氧化,高效液相色谱-荧光检测法分析,未发现阳性样品。对辣椒粉中罗丹明 B 进行检测也未检出,色谱图见图 3。

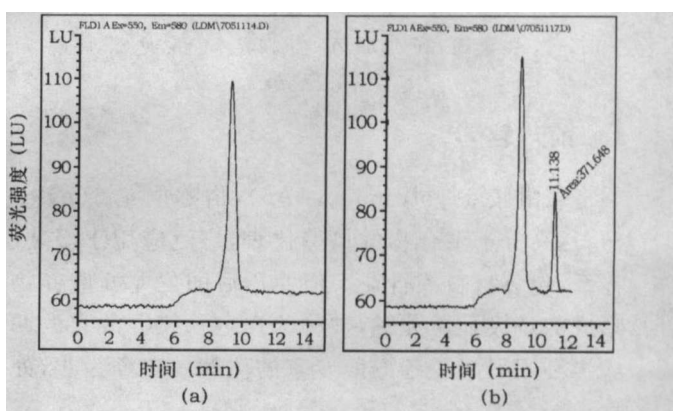


图 3 辣椒粉实际样品(a)及加标试验(b)色谱图

4 结 论

本文提出一种应用固相萃取富集、浓缩、净化,高效液相色谱-荧光检测器测定食品中违禁色素罗丹明 B 的方法。方法灵敏度和准确度高,重现性好,且简便、快速。上海出入境检验检疫局在该方法的基础上建立了进出口食品中罗丹明 B 检测的标准操作程序(SOP),并已应用于实际检验工作。本方法对出入境检验检疫部门、卫生防疫监督部门、环境监测监督部门检测食品、饮料中的罗丹明 B 具有参考价值。

参考文献

- 1 GB2760 食品添加剂使用卫生标准. 2006: 7-17
- 2 黄保军,李建军,屈凌波. 天津师范大学学报(自然科学版), 2005, 25(3): 8-10
- 3 魏永巨,康志敏,刘翠格等. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1659-1662
- 4 夏锦尧. 实用荧光分析法(第三版). 北京: 中国人民公安大学出版社, 1992: 344-350
- 5 陈国珍,黄贤智,郑朱梓等. 荧光分析法(第2版). 北京: 科学出版社, 1990: 69

收稿日期: 2007-04-10

Determination of rhodamine B in food by high performance liquid chromatography-fluorescence detection. Wang Chuanxian, Han Li, Fang Xiaoming, Li Bo, Wang Min, Ni Xinlu (Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai, 200335)

Objective: To establish a method for the determination of prohibited colourant rhodamine B in food by high performance liquid chromatography. **Methods:** Rhodamine B in food was extracted with orthophosphoric acid solution, concentrated and purified by Envi-C₁₈ cartridge and detected by fluorescence detector. **Results:** Linear correlation coefficient was 0.9999 ($p < 0.01$) over the range of 0.5~100 ng/mL. The recoveries were 52.6%~82.5% for spiked standards at 1, 2, 5 ng/g levels with RSD of 3.7%~12.1% ($n=6$), and the detection limit was 1.0 ng/g. **Conclusion:** The method is suitable for determination of rhodamine B in food.

色质联用检测尼龙 6 在超临界水中的降解产物

王晓宁¹ 唐世平² 李贵贤¹ 何友宝²

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州, 730050; 2. 大连大学环境与化工学院, 大连, 116622)

摘 要 利用色质联用技术对尼龙 6 在超临界水中的降解产物进行了定性分析,对己内酰胺进行了定量分析。结果表明,液相降解产物主要是己内酰胺,此外还有少量其他小分子物质。定量检测方法前期处理简单快捷,易于操作。方法重现性良好,保留时间的 RSD 仅为 0.64%,峰面积的 RSD 为 3.58%。

关键词 色质联用 超临界水 尼龙 6 降解 己内酰胺

1 前 言

聚酰胺 6 (polyamide, PA6), 俗称尼龙 6 (nylon 6), 是高分子聚合物的典型代表, 广泛应用于服装、光纤、包装材料等行业。但使用后的尼龙 6 废弃物形成的垃圾不易分解, 被称为白色污染。故它的回收再利用引起了各方面专家的注意。迄今为止, 处

理和回收废旧塑料的主要方法有: 掩埋, 焚烧(利用其热能), 材料性回收(在不改变物质化学性质的前提下重新利用塑料), 化学回收等 4 种。有些工艺虽几经商业化运作, 但仍然存在许多问题, 如传统化学分解速度缓慢、副反应多等。

近年来, 超临界流体在处理废旧高分子聚合物方面的应用受到广泛研究。超临界流体是介于气体

作者简介: 王晓宁, 女, 1980 年出生, 辽宁省抚顺市人, 兰州理工大学硕士研究生, 主要从事超临界流体降解高分子聚合物的研究工作。