

非抑制离子色谱法测定膨化食品中硼砂(硼酸)

吴凌涛^{1*}, 余欣达¹, 潘灿盛¹, 陈 军², 钟新林²

(1. 中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070;

2. 戴安广州应用实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 建立了非抑制离子色谱法测定膨化食品中硼砂(硼酸)的分析方法, 优化了色谱分离条件。样品在甲基磺酸溶液中超声提取后, 经离心、过滤, 依次过 RP 固相萃取柱、银柱、钠柱、滤膜后, 进样分析。采用 5 mmol/L 氢氧化钠作为淋洗液, 硼酸根经 Dionex Ionpac AG16(50 mm × 4 mm) + AS16(250 mm × 4 mm) 阴离子交换柱等度分离, 柱温 30 ℃, 电导检测器检测。在优化实验条件下, 硼酸的线性范围为 0.3 ~ 3.0 mg/g, 相关系数(r)为 0.999 5, 回收率为 78% ~ 105%, 相对标准偏差为 1.5% ~ 4.6%, 检出限为 0.06 mg/g。该方法适用于膨化食品中硼砂(硼酸)含量的测定。

关键词: 非抑制离子色谱; 膨化食品; 硼砂(硼酸)

中图分类号: O657.75; TQ128.54 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)12-1396-04

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.12.013

Determination of Borax (Boric Acid) in Puffing Foods by Non-suppressed Ion Chromatography

WU Ling-tao^{1*}, YU Xin-da¹, PAN Can-sheng¹, CHEN Jun², ZHONG Xin-lin²

(1. China National Analytical Centre, Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, Guangzhou 510070, China; 2. Dionex Guangzhou Laboratory, Guangzhou 510070, China)

Abstract: A new method was developed for the determination of borax (boric acid) in puffing foods using non-suppressed ion chromatography. The samples were extracted with methanesulfonic acid by ultra-sound. The solution was made passed through OnGuard II RP, Ag column, Na column and filter membrane after centrifugation and filtration. The separation of boric acid was performed on an anion exchange column of Dionex Ionpac AG16(50 mm × 4 mm) + AS16(250 mm × 4 mm) with 5 mmol/L sodium hydroxide by isocratic elution at a column temperature of 30 ℃. The optimum chromatography conditions were investigated. Under the optimal conditions, the calibration curve for boric acid showed a good linearity in the range of 0.3 ~ 3.0 mg/g with correlation coefficient of 0.999 5. The spiked recoveries for boric acid were in the range of 78% ~ 105% with RSDs of 1.5% ~ 4.6%. The detection limit was 0.06 mg/g. This method was applicable for the determination of borax (boric acid) in puffing foods.

Key words: non-suppressed ion chromatography; puffing foods; borax (boric acid)

硼砂的主要化学成分是四硼酸钠, 在酸性条件下可转变为硼酸。硼砂是一种化工原料, 医学上将其用作杀菌消毒剂, 早期曾用于食品防腐剂和膨松剂, 但其毒性较高, 可在体内蓄积, 影响消化酶作用。成人食用 1 ~ 3 g 即可引起中毒^[1], 致死量成人约 20 g, 幼儿约 5 g。世界各国多将其作为禁用的食品添加剂。我国卫生部 2008 年公布的“食品中可能违法添加的非食用物质名单(第一批)”^[2]中禁止将硼砂作为食品添加剂使用。但不法商贩在制作各种糕点、沙琪玛等膨化食品时添加硼砂以延长产品防腐期, 增加弹性和膨胀效果, 严重危害消费者的身体健康和生命安全^[3-4]。

硼砂(硼酸)的测定方法主要有比色法^[5-6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[7-8]、高效液相色谱法^[9]、荧光法^[10]及离子排斥色谱法^[11-12]等。GB/T 21918-2008 采用前两种方法测定硼酸^[13], 灵敏度较高, 但操作较为繁琐。而高效液相色谱法需柱前衍生; 分子荧光法易受 pH 值、环境温度及湿度的影响; 离子排斥色谱法则易受到有机酸的干扰。本文拟将离子交换色谱法尝试用于膨化食品中硼砂

收稿日期: 2011-08-09; 修回日期: 2011-09-08

* 通讯作者: 吴凌涛, 工程师, 研究方向: 分析化学, Tel: 020-87683282, E-mail: cohlint007@163.com

(硼酸)的测定。

由于硼酸为极弱酸($\text{PK}_a = 9.24$)，在碱性条件下有一定解离，虽不能用抑制型离子色谱法测试，但在离子色谱柱上有保留。本文采用离子交换色谱法，通过优化提取条件，去除干扰，提高了回收率，并选择适当的色谱柱和淋洗条件，使硼酸与基体达到良好分离并获得了较高的灵敏度，可满足日常检验的需要。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS2000 离子色谱仪(美国戴安公司)，电导检测器，Milli-Q 纯水机(Millipore)，离心机(上海安亭科学仪器厂)，KQ-600KDE 型超声清洗器(江苏昆山仪器厂)，Onguard RP 柱、Onguard Ag、Na 固相萃取柱(1.0 cc，美国 Dionex 公司)，0.22 μm 尼龙膜。

实验用水为高纯水(电导率 18.2 $\text{M}\Omega$)，由 Milli-Q 纯水机产生；硼酸(纯度不低于 99%，广州光华化学试剂厂)，甲基磺酸(MSA，纯度不低于 99%，Fluka 公司)，50% 氢氧化钠溶液(纯度高于 99%，Dionex 公司)；食品(沙琪玛、小馒头、薯片、雪饼)购自当地超市。

1.2 样品预处理

将样品粉碎混匀，取约 1 g 样品，加入 30 mL 10 mmol/L 甲基磺酸后超声 30 min，加 10 mL 正己烷，振荡 10 min 后，静置分层，除去上层油层，取下层清液以 10 000 r/min 离心 10 min 后，过 RP 小柱、Ag 柱、Na 柱、滤膜后上机测试。RP 柱使用前依次用 5 mL 甲醇、10 mL 水活化。Ag 柱、Na 柱用 10 mL 水活化。

1.3 色谱条件

色谱柱：Dionex AG16(50 mm $\times$ 4 mm) + AS16(250 mm $\times$ 4 mm) 阴离子交换柱，淋洗液：5 mmol/L 氢氧化钠溶液，流速 1 mL/min。进样体积 25 μL ，柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 酸浓度对回收率的影响

以与淋洗液相同浓度的氢氧化钠溶液作为提取液时，沙琪玛中硼酸的回收率仅为 35% 左右；使用纯水时的回收率也仅有 55% 左右，这可能是沙琪玛中的某种组分与硼酸发生络合而导致回收率偏低。改用酸性溶液(甲基磺酸、草酸)作为提取液时，回收率提高至 75% 以上。在酸性提取液中加入一定量的有机溶剂(如乙醇、乙腈)均不能使回收率明显提高，反而出现大的干扰峰。实验还比较了草酸与甲基磺酸的提取效果，发现使用甲基磺酸的提取效果优于草酸，且草酸在硼酸后出峰，需更长的淋洗时间。因此，选择甲基磺酸为提取剂，考察了其浓度变化对提取效果的影响(如图 1 所示)，由图 1 可见，当甲基磺酸浓度为 10 mmol/L 时，回收率达到最大，因此实验采用 10 mmol/L MSA 作为提取液。

2.2 样品的净化

如果样品含油脂量较小，经酸提取离心后，可依次过 Onguard RP 柱、Onguard Ag 及 Onguard Na 固相萃取柱后直接进样；若油脂含量较高(如沙琪玛等)则需加入一定量的正己烷除脂，同时过 Onguard RP 固相萃取柱。实验结果表明，Onguard RP 固相萃取柱可截留脂类，但对硼酸不保留。Onguard Ag 固相萃取柱可减少氯离子的干扰，Onguard Na 固相萃取柱可吸附 Ag 柱掉落的银离子，防止污染分析柱。过固相萃取柱时需弃去前 3 mL 提取液。

2.3 色谱条件的优化

实验比较了 Ionpac AG11-HC(50 mm $\times$ 4 mm) + AS11-HC(250 mm $\times$ 4 mm)、AS19(50 mm $\times$ 4 mm) + AS19(250 mm $\times$ 4 mm)、AS16(50 mm $\times$ 4 mm) + AS16(250 mm $\times$ 4 mm) 等色谱柱的效果。尽管 AS11-HC、AS19 的柱容量大于 AS16，但硼酸在前两柱上的响

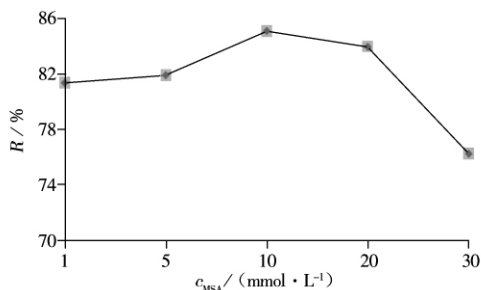


图 1 甲基磺酸浓度对回收率的影响

Fig. 1 Effect of methanesulfonic acid(MSA) concentration on recovery

应均差于 AS16 柱。这是因为 AS11-HC 与 AS19 柱的柱容量大，需要较高浓度的淋洗液才能洗脱，在非抑制的情况下，背景相对较高。AS16 柱采用烷醇季胺基团的柱填料，烷醇季胺基团所占比例相对其它色谱柱更大，为强亲水性柱，柱容量小，较低浓度的淋洗液即能将硼酸洗脱，信噪比较高。因此采用 AS16 作为分离柱。实验分别选择 4、5、6、8、10 mmol/L 的氢氧化钠作为淋洗液，发现随着 NaOH 浓度的提高，保留时间缩短，但硼酸出峰更靠近甲基磺酸，易受到拖尾峰干扰。同时浓度越高，硼酸响应越高，背景信号也越高。综合考虑信噪比(S/N)及保留时间，选择 5 mmol/L 氢氧化钠作为淋洗液。由于硼酸的电导率小于淋洗液的电导率，硼酸根以负峰的形式出现，本实验通过色谱相应软件将其转换为正峰。在此测定条件下，标准样品的谱图如图 2 所示。

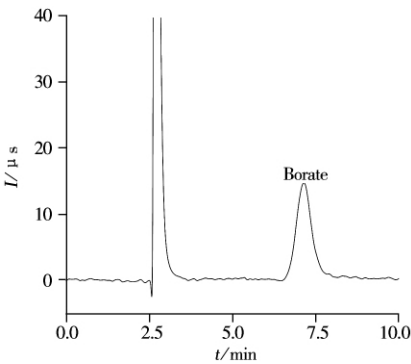


图 2 硼酸盐 (100 mg/L) 标准样品的谱图
Fig. 2 Chromatogram of 100 mg/L borate standard

2.4 方法的线性范围与检出限

按实验方法在选定的色谱条件下，对膨化食品中硼砂(硼酸)的线性范围和检出限进行考察，按照 $S/N=3$ 计算检出限。结果显示，在 0.3 ~ 3.0 mg/g 范围内，硼酸的含量与峰面积呈良好的线性关系，相关系数为 0.999 5，检出限为 0.06 mg/g。

2.5 方法的精密度与回收率

按实验方法对市售小馒头、薯片、雪饼、沙琪玛等膨化食品进行检测，4 种膨化食品均未检出硼酸，对其进行低、中、高 3 个水平的加标回收实验，每个水平做 5 个平行样品，测定方法的回收率和精密度，结果见表 1。结果显示，除沙琪玛的回收率略低外，其余样品的回收率均不小于 84%，RSD 为 1.5%~4.6%。方法具有良好的回收率，可用于此类食品中硼酸的检测。图 3 为 4 种膨化食品的色谱图。

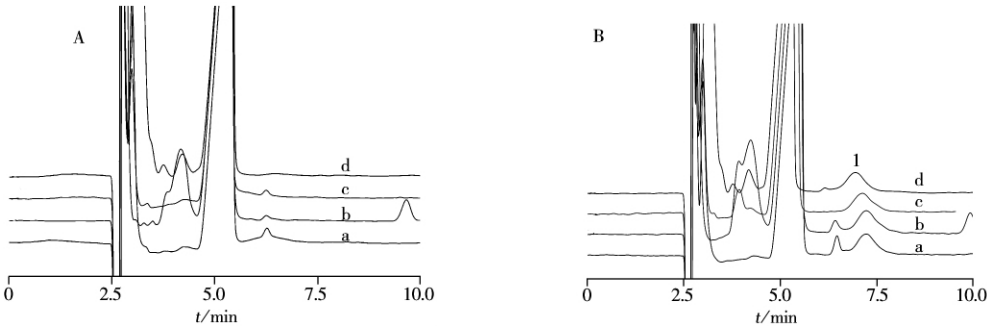


图 3 4 种膨化食品的分离色谱图(A)和加标色谱图(B)
Fig. 3 Chromatograms of four puffing foods(A) and puffing foods spiked with 50 mg/L borate(B)
1. borate; a. little bread, b. chip, c. rice cracker, d. sachima

表 1 方法的回收率与精密度 ($n=5$)

Table 1 Recovery and precision of the method ($n=5$)

Sample	Original $w/(mg \cdot g^{-1})$	Added $w/(mg \cdot g^{-1})$	Found $w/(mg \cdot g^{-1})$	Recovery $R/\%$	RSD $s_r/\%$
Little bread(小馒头)	—*	0.6	0.54~0.55	89~92	1.8
		1.5	1.33~1.36	89~90	
		2.4	2.15~2.28	89~95	
Chip(薯片)	—	0.6	0.60~0.63	99~105	1.5
		1.5	1.47~1.53	98~102	
		2.4	2.01~2.10	84~87	
Rice cracker(雪饼)	—	0.6	0.60~0.62	100~104	2.4
		1.5	1.52~1.57	102~105	
		2.4	2.17~2.21	90~92	
Sachima(沙琪玛)	—	0.6	0.53~0.55	89~92	4.6
		1.5	1.17~1.27	78~85	
		2.4	1.94~2.02	81~84	

* no detected

3 结 论

本方法采用非抑制离子色谱法测定膨化食品中的硼砂(硼酸),方法前处理简单,检出限和回收率能满足食品检测要求,可用于膨化食品中硼砂(硼酸)的测定。

参考文献:

- [1] Wu D X. *Strait J. Prev. Med.* (吴达莘. 海峡预防医学杂志), **2001**, 7(4): 51-52.
- [2] Ministry of Health. No. 3 Bulletin of overhaul department of the Ministry of Health of the Peoples's Republic of China, 2008(卫生部. 中华人民共和国卫生部食品整治办 2008 年第 3 号公告). <http://www.moh.gov.cn/publicfiles/business/htmlfiles/mohwsjdj/s3594/200812/38511.htm>.
- [3] Cao T, Liu M X. *Chin. Prev. Med.* (曹艇, 刘梦溪. 中国预防医学杂志), **2003**, 4(3): 237-238.
- [4] Margaret R. *Biol. Trace Element Res.*, **1998**, 66: 121-129.
- [5] Yan J Y, Hu Z Q, Yao K. *Modern Prev. Med.* (闫剑勇, 胡子谦, 姚科. 现代预防医学), **2005**, 32(6): 651-653.
- [6] Sungur S, Okur R. *Food Chem.*, **2009**, 115: 711-714.
- [7] Lian X W, Liang X X, Wang J, Cai W H. *South Chin. J. Prev. Med.* (连晓文, 梁旭霞, 王静, 蔡文华. 华南预防医学), **2008**, 34(6): 69-70.
- [8] Hu X L, Huang H T, Xiao X C. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (胡小玲, 黄辉涛, 肖学成. 中国卫生检验杂志), **2008**, 18(10): 1994-1995.
- [9] Chen Y, Li H G. *J. Environ. Health* (陈艳, 李红光. 环境与健康杂志), **2007**, 24(12): 994-995.
- [10] Dong X Z, Zhang G S, Zhang M L, Wang A F. *J. Anal. Sci.* (董学芝, 张国胜, 张明丽, 王爱芳. 分析科学学报), **2008**, 24(5): 573-576.
- [11] Qu F, Mou S F. *Environ. Chem.* (屈锋, 牟世芬. 环境化学), **1994**, 13(4): 363-367.
- [12] Liu T, Hao Z W, Zhang C. *Chin. J. Anal. Chem.* (刘甜, 郝志伟, 张超. 分析化学), **2010**, 38(2): 300-301.
- [13] GB/T 21918-2008. Determination of boric acid in foods. National Standards of the People's Republic of China(食品中硼酸的测定. 中华人民共和国国家标准).

2012 年《色谱》征订启事

《色谱》由中国化学会主办、中国科学院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版、国内外公开发行人。《色谱》主要报道色谱学科的基础性研究成果,色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展,包括新方法、新技术、新仪器在轻工食品、环境安全、生命科学、天然产物、生物医学、检验检疫、组学研究、石油工业等各个领域的应用,以及色谱仪器与部件的研制和开发。适于科研院所及分析测试领域等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、色谱器件仪器的开发人员阅读。

《色谱》目前已被 Medline、CA、CSA、AJ、IC、JICST、AA、CHI、MSB-S 等收录。连续多年入选 CA 千刊表。一直是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊;连续 2 年入选中国科协精品科技期刊示范项目。

《色谱》近几年在中国科学技术信息研究所的各项评价指标均名列化学学科期刊前茅。2010 年公布的影响因子为 1.750,化学学科排名第一;综合评价总分在化学学科排序第二,在全国 1946 种核心期刊中排名第 101 位。化学类期刊学科高被引文章分布数为 22,名列化学学科第一。2010 年 12 月,中国科学技术信息研究所发布了“2009 年中国百篇最具影响国内学术论文”,《色谱》有 2 篇论文入选其中。在中国知网 CNKI 上的各项评价指标也一直位居所在学科期刊前茅。其中复合影响因子 2.742,综合影响因子 2.060,均名列所在学科期刊第一位。

《色谱》每月 28 日出版。单价 15 元,全年 180 元。邮发代号 8-43,也可直接与《色谱》编辑部联系订购。详情请浏览《色谱》编辑部网站: www.chrom-China.com。

编辑部联系电话: (0411) 84379021

E-mail: sepu@dicp.ac.cn

联系人: 雷小元