

离子色谱及快速溶解萃取在农产品安全和品质检验中的应用

刘 静

(戴安中国有限公司市场部 北京 100062)

摘 要 介绍了美国戴安公司提出的离子色谱技术的新概念 - 不需化学试剂, 只加水的 RFIC 技术的核心部分, 用实例说明离子色谱在农产品及食品安全和品质检验中的重要作用, 同时介绍了戴安公司开发的样品前处理的新技术 - 快速溶剂萃取 ASE 在农产品、环境、食品、国土安全等方面的应用。

关键词 离子色谱; 快速溶剂萃取; 食品安全; 快速检测

中图分类号 0657.7⁺5

Application of Farm Produce Security and Quality Testing by Ion Chromatography and Accelerated Solvent Extraction(ASE)

Liu Jing

(DIONEX China Limited, Beijing 100062, China)

Abstract The kernel technology of DIONEX new IC concept-RFIC was introduced. The samples were given to show the importance of IC in farm produce security and quality testing. The new sample pretreatment technic-Accelerate Solvent Extraction(ASE) and its application field was introduced.

Key words Ion chromatography; ASE; food security; fast testing

1 引言

作为液相色谱的一个分支技术,离子色谱与液相色谱在仪器的结构、分离的机理以及检测方式等方面都有不同。离子色谱是分析可溶性阴离子的首推方法,同时还可以做阳离子分析,与常用的原子吸收和 ICP 不同的是,离子色谱可以同时进行分析阳离子的多元素分析和价态分析,除常见阳离子外,可分析金属和碱土金属、铵、烷醇胺和烷基胺、芳香胺、过渡金属和镧系元素、有机化合物、水溶性和极性化合物、糖类、氨基酸等^[1]。

离子色谱可以提供简单、直接、无干扰的高灵敏度分析检测,但是传统的离子色谱方法仍然存在一些问题:需要手工配置淋洗液、对于抑制型电导检测其抑制液的再生需独立的控制系统、常用的碳酸盐淋洗体系梯度淋洗重复性差,所有这些都会影响离子色谱检测的灵敏度、信噪比和基线的稳定性。因此如何减少人为误差,提高检测的灵敏度和重复性,成为科学家思考的主要问题。

2 戴安公司最新提出了离子色谱技术的新概念 - 不需化学试剂,只加水的 RFIC 技术

RFIC 的核心技术包括:1、电解水自动再生抑制

器;2、淋洗液在线发生器;3、淋洗液中杂质的在线去除;三大核心技术与高效选择性的分离柱技术结合,构成全新的离子色谱系统,使灵敏度和信噪比以及保留时间的重现性都得到极大的提高(见图1)。

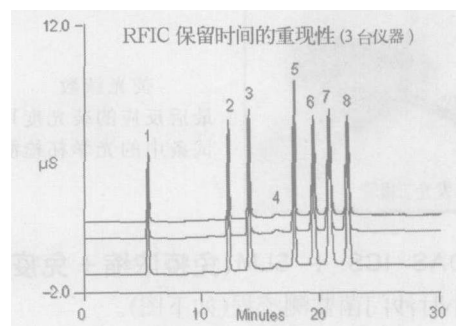


图1 RFIC 保留时间的重现性(3 台仪器)

图1是3台 ICS-2000 在不同实验室、不同操作员 20 次实验结果

分析柱: IonPac[®] AG15, 4 × 50 mm

IonPac AS15, 4 × 250 mm

淋洗液: 8 mM KOH from 0-6 min, 8-55 mM from 6-18 min

流速: 1.6 mL/min

抑制器: ASRS[®] ULTRA

进样量: 25 µL

色谱峰: 1. Fluoride 2 mg/L, 2. Chloride 5, 3. Nitrite 10, 4. Carbonate, 5. Sulfate 10, 6. Bromide 20, 7. Nitrate 20, 8. Phosphate 30.

收稿日期: 2004-12

作者简介: 刘静, 高级工程师, 现任戴安中国有限公司市场部经理, 北京代表处首席代表。

Component	System 1	System 2	System 3
	Retention	Retention	Retention
	Time (% RSD)	Time (% RSD)	Time (% RSD)
Fluoride	5.367(0.062)	5.361(0.031)	5.384(0.017)
Chloride	12.166(0.026)	12.163(0.022)	12.165(0.020)
Nitrite	13.908(0.022)	13.906(0.019)	13.904(0.021)
Sulfate	17.685(0.027)	17.623(0.025)	17.618(0.021)
Bromide	19.382(0.031)	19.404(0.018)	19.385(0.018)
Nitrate	20.759(0.036)	20.783(0.014)	20.760(0.017)
Phosphate	22.219(0.049)	22.089(0.043)	22.066(0.018)

抑制器三个主要作用：降低本底电导，提高信噪比，除掉反离子，使离子色谱真正成为离子分析的可靠有效的分析方法。

淋洗液自动发生器，只需加入高纯水，通过电流控制离子浓度和水的流速来改变淋洗液的浓度，根据需要生成有稳定梯度的淋洗液，用恒浓度泵即可进行梯度淋洗，同时解决了手工配置淋洗液的基线漂移问题。

连续再生捕获技术工作利用电解水的原理，在淋洗液自动发生器的出口处捕获系统中痕量杂质并在线连续再生，使得系统的灵敏度、信噪比和基线稳定性更是大大地提高。

3 离子色谱的应用

离子色谱以它的快速、准确、灵敏、定性定量的分析能力而成为产品检验、质量监督、辨别真假的有利武器。通过检测阴离子、阳离子、过渡金属、有机酸、胺、糖、醇、氨基酸等离子并能快速准确地得到结果，在生产部门，可用来进行产品的研制开发、原料成分的质量监控、生产过程质量控制和最终产品的质量控制；在市场监管部门，可用来进行产品质量的确认，是否符合标签规定、是否有掺假行为以及是否符合安全标准等。

3.1 肉类食品质量快速检测

用离子色谱一次进样进行食品质量的快速检验，可以很快得出肉类特别是罐头食品中肉类的是否变质的信息(见图2)。

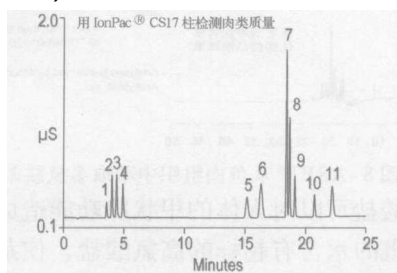


图2 用 IonPac[®] CS17 柱检测肉类质量

分析柱: IonPac CS17, CG17 (2mm)

样品体积: 25 μ L

流速: 0.40 mL/min

现代科学仪器 2005 1

温度: 40°C

抑制器 CSRS[®]-ULTRA 2-mm

阳离子自再生微膜抑制器

背景电导: < 0.2 μ S

色谱峰: 1. Lithium 锂 10 μ g/L (ppb)、2. Sodium 钠 40、3. Ammonium 铵 50、4. Potassium 钾 100、5. Magnesium 镁 50、6. Calcium 钙 100、7. Putrescine 腐胺 1000、8. Cadaverine 尸胺 600、9. Histamine 组胺 600、10. Spermidine 亚精胺 200、11. Spermine 精胺 400。

3.2 六价铬剧毒物的检测

离子色谱分析阳离子可以进行不同价态的检测，六价铬是剧毒物，可以用离子色谱直接方便地检测出来并有非常高的灵敏度，图中所示的六价铬的检测是 EPA 的标准方法，可检测到 10ppb 含量的铬（见图3）。

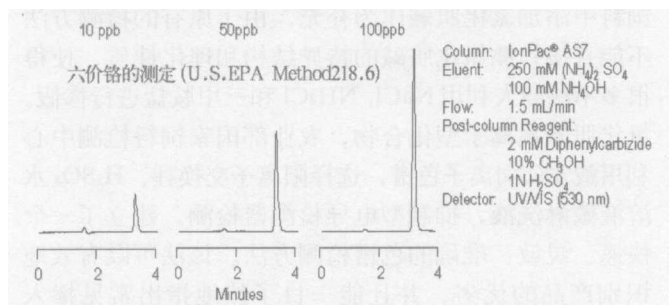


图3 六价铬的测定(U.S. EPA Method 218.6)

3.3 亚硫酸盐的快速检测

作为食品的抗氧化剂，经常加入亚硫酸盐、二氧化硫、硫酸钠、钾等作为添加剂。一些人对亚硫酸盐的摄入有过敏反应，美国 FDA 要求添加在食品和饮料中的亚硫酸盐含量必须在标签中注明，并且不得超过 10ppm，离子排斥、脉冲安培检测的离子色谱法被 AOAC 规定为检测亚硫酸盐的标准方法，目前我们国家也把食品中的亚硫酸盐作为监测项目（见图4）。

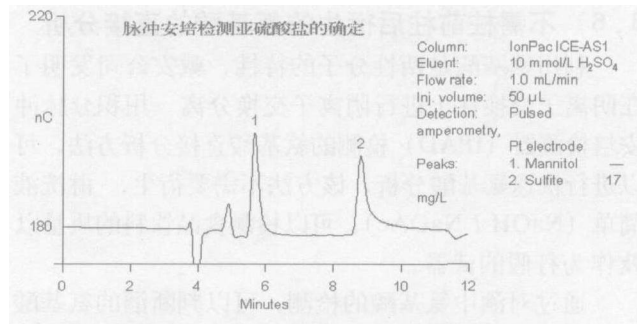


图4 脉冲安培检测亚硫酸盐的确定

3.4 硝酸盐和亚硝酸盐的快速检测

食品中的硝酸盐和亚硝酸盐必须定期检测，亚硝酸盐会与胺反应形成亚硝胺，亚硝胺是严重致癌物，而硝酸盐通过微生物作用可以转化为亚硝酸盐离子色谱可用来同时测定硝酸盐和亚硝酸盐。对肉制品和奶制品均可达到简单处理样品，一次进样得到结果(见图5)。

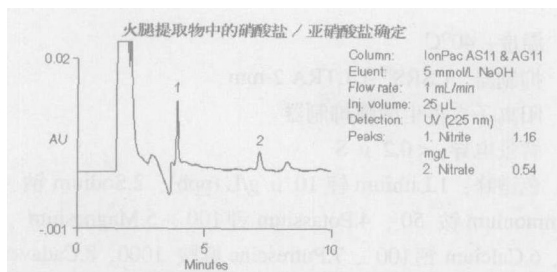


图5 火腿提取物中的硝酸盐 / 亚硝酸盐确定

3.5 氯化胆碱的检测

氯化胆碱是乙酰胆碱的主要成分，可以建立和维持细胞膜结构，促进脂肪代谢，预防脂肪肝，在大脑及神经组织脉冲传导中起重要作用。可促进动物特别是幼小动物的生长，但天然饲料中含量不足，需要在饲料中添加氯化胆碱作为补充，由于原有的检测方法不能直接检测氯化胆碱的特异结构和理化性质，使得很多不法商人利用 NaCl、NH₄Cl 和三甲胺盐进行掺假。氯化胆碱属离子型化合物，农业部国家饲料检测中心利用戴安公司离子色谱，选择阳离子交换柱、H₂SO₄ 水溶液做淋洗液，抑制型电导检测器检测，建立了一个快速、灵敏、准确的色谱检测方法。该法可以有效地识别产品的优劣，并且能一目了然地指出常见掺入物。离子色谱法可以快速准确地得出结果，是商业打假的有利武器（见图6）。

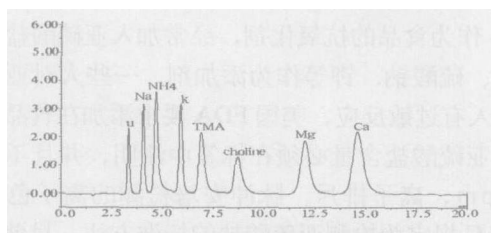


图6 胆碱标准图谱(10mg/L)

3.6 不需柱前柱后衍生的氨基酸的直接分析

利用氨基酸是两性分子的特性，戴安公司发明了利用阴离子交换柱上进行阴离子交换分离、用积分脉冲安培检测器（IPAD）检测的氨基酸直接分析方法，可以进行快速氨基酸分析，该方法不需要衍生，淋洗液简单（NaOH / NaOAc），可以检测食品饮料的质量以及作为打假的武器。

通过对酒中氨基酸的检测，可以判断酒的氨基酸含量及质量，酒样品只需简单稀释进样，即可得到结果（见图7）。

除此之外，离子色谱作为检测的有力工具，在食品饮料安全方面还可以进行饮用水中离子的检测（包括痕量高氯酸的测定）；过渡金属价态的分析；全牛奶中的碘、葡萄酒中亚硫酸盐 / 丙三醇 / 乙醇的确定；果汁中有机酸的测定；酒、肉、蔬菜中的氨基酸和糖的测定等。

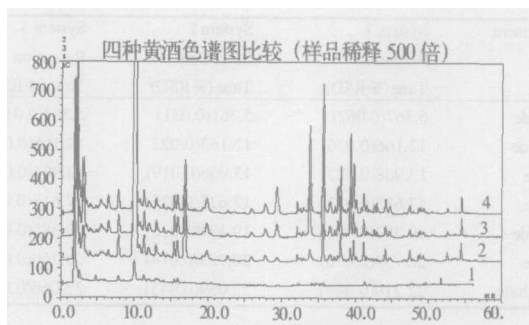


图7 四种黄酒色谱图比较
(样品稀释500倍)

1, 劣质黄酒； 2, 女儿红（5年陈酿）； 3, 古越龙山（5年陈酿）；
4, 古月龙山（8年陈酿）

4 加速溶剂萃取(ASE) - 样品前处理新技术

ASE 是一项新的萃取技术。ASE 的原理是选择合适的溶剂、通过增加温度(40-200℃)和压力(1500-2000 psi)来提高萃取过程的效率。ASE可用来替代索氏提取、超声萃取、微波萃取、手工振摇、煮沸法和其他萃取方法。

ASE 萃取池的体积从1ml 到100ml，可进行12 - 24个样品的连续全自动萃取，配有溶剂控制器的ASE 可进行不同溶剂的轮流萃取、多种溶剂的混合萃取。

ASE 溶剂适用范围广，除有机溶剂外，可以使用强极性溶剂：水溶液、缓冲液、离子对试剂、螯和试剂、衍生试剂。ASE 可以根据分析物极性不同，选择不同的溶剂和温度以达到最佳的选择性，对于含脂肪样品可以通过改变溶剂的极性达到脱脂的目的，对含脂肪样品中的极性物质可先用非极性溶剂萃取并去掉萃取液，然后用极性溶剂萃取。萃取含脂肪样品中的非极性物质，可以在萃取池中预先加入选择性吸附的垫片或过滤层，在萃取的同时完成除杂和过滤的工作。

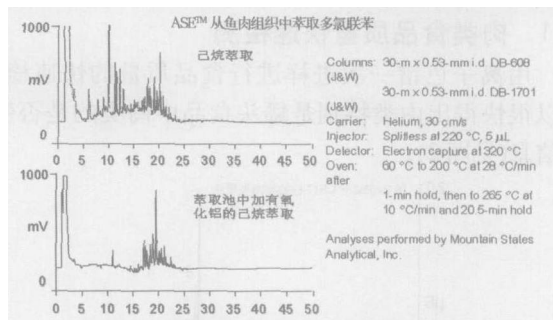


图8 ASE™ 从鱼肉组织中萃取多氯联苯

高氯酸盐可以对人体的甲状腺功能造成危害，由于用于灌溉的水含有超标的高氯酸盐，使蔬菜和农作物中含有较高的高氯酸盐。这也是农产品安全应该监督检测的指标，从蔬菜和植物中萃取高氯酸盐的传统EPA方法，样品准备过程烦杂，很多共萃取物被萃取，同时需要投入大量的劳动力，消耗大量的时间，萃取

需要 20 小时, 净化 20 多小时。^[2]

采用标准的 ASE 萃取条件, 在萃取池中预先加入铝粉或 C_{18} 颗粒, 萃取和净化一次完成, 整个萃取只需要 15-17 分钟, 用离子色谱抑制型电导检测或 IC-MS 进行检测, 得到非常好的萃取结果。

标准萃取条件: 蒸馏水; 125 °C; 1500 psi ; 5- to 30-g 样品总萃取时间 15-17 min。

ASE™ 的应用领域

由于 ASE 比传统萃取方法误差小、省时、省力、低成本, 已迅速得到市场的认可, ASE 技术目前已被广泛地应用在环境、制药、聚合物、消耗品和食品工业, 目前国际上已有近 3000 多个环境实验室使用 ASE 快速溶剂萃取技术。

在环境方面, ASE 是美国 EPA3545A 标准方法的专用仪器, 用来萃取土壤、沉积物等固体样品中的杀虫剂、除草剂、多环芳烃、多氯联苯、二恶英和呋喃、石油总烃、爆炸物、空气样品的飞尘、飞灰以及空气过滤装置的滤材等。

在食品分析中, 可进行污染物分析和含量测定, 例如从鱼肉组织中萃取多氯联苯主要用来监测市售多种食品。ASE 技术还广泛地用来测定多种物质的脂肪含量、萃取种子中的油, 对饲料的添加剂、饲料中的农残进行萃取。可以对食品和农产品各种样品基质进行萃取, 以及萃取水果蔬菜中的农残、动物组织中的二恶英和多氯联苯、谷物中的农残、谷物中的毒枝霉素、熏肉中等多环芳烃、葡萄干中的杀真菌剂、烤肉中的硝酸 / 亚硝酸盐

国土安全方面, 本土安全是近期由美国 EPA 举办的国家环境监测大会, 会议上官方给出的演讲报告中包括了对由化学战造成的生化污染进行的分析方法, ASE 被作为唯一的固体前处理方法。

参考文献

[1] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用, 化学工业出版社

[2] Ellington and Evans, J. Chromatogr., A 2000, 898, 193-199

原子吸收光谱事业发展研讨会征文通知

庆祝中国首台原子吸收光谱仪诞生 40 周年暨主
要研制者吴廷照教授从事化学分析事业 55 年

1965 年由北京有色金属研究院吴廷照工程师等人组装成功中国第一台原子吸收光谱仪至 2005 年是 40 周年。我国第一台原子吸收光谱仪的诞生为中国原子吸收事业的发展奠定了良好而坚实的基础, 40 年来我国原子吸收光谱仪因此开始取得了极大的发展, 为我国科学技术的发展做出了很大的贡献。吴廷照教授在从事化学分析、原子吸收光谱分析五十年来始终奋斗在我国原子吸收光谱发展事业的第一线上, 他工作兢兢业业、任劳任怨, 从不计较个人得失, 足迹遍布国内所有原子吸收光谱仪的生产厂家, 先后研制成功空心阴极灯、高性能空心阴极灯 (获国家专利)、金属套玻璃高效雾化器 (获国家专利)、流动注射氢化物发生器等原子吸收相关产品, 这些产品都在我国原子吸收行业取得全面的推广和应用, 对我国和世界原子吸收的发展做出了巨大的不可磨灭的贡献。

为庆祝中国首台原子吸收光谱仪诞生 40 周年暨主要研制者吴廷照教授从事化学分析事业 55 年、为促进我国原子吸收光谱事业的发展, 中国分析仪器学会、北京瀚时制作所 (吴廷照教授任董事长)、《现代科学仪器》、《仪器信息网》、《北京浩天晖科贸有限公司》、《分析化学》、《理化检验》《生命科学仪器》等单位将共同组织原子吸收光谱仪应用发展纪念研讨会, 组织有奖征文, 征文将设 1、2、3 等奖, 我们将组织

国内权威专家对征文进行评比, 奖金分别为 2000、1000、500 元, 并将编辑成论文集, 同时将征文推荐给国内相关刊物发表, 我们还将组织隆重的庆祝发奖大会, 时间初步拟订为 2005 年 4 月在北京。

征文内容如下:

1. 我国原子吸收光谱事业发展历程回忆和纪念;
2. 我国和国际原子吸收光谱发展的新技术、新方法、新进展;
3. 火焰原子吸收光谱法在各行业的实际应用;
4. 氢化物原子吸收光谱法的应用 (有特别加分);
5. 吴氏金属套玻璃高效雾化器的典型应用;

论文文件请用 word 格式书写, E-mail 发至 wuanlin@public.bta.net.cn 或 zhengwen@hshth.com。

或保存在软盘内寄至下述地址:

北京市朝阳区崔各庄 (建国快餐院内)

邮编: 100102

收件人: 吴安林

联系电话: 010-64381290-11, 64385638

传真: 010-64381959

收稿截止时间: 2005 年 3 月 15 日

中国首台原子吸收光谱仪诞生 40 周年、吴廷照教授
从事化学分析事业 55 年庆祝活动暨原子吸收光谱事业发展
研讨会筹备组