

饮料中苯甲酸的含量在溶胶-凝胶气相色谱
毛细管柱上的直接测定

王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 溶胶-凝胶柱是一种新型色谱柱, 具有耐高温、分离效果佳、重现性好、制作工艺简单等特点. 采用新型的溶胶-凝胶毛细管气相色谱柱可直接对饮料中的苯甲酸进行测定, 而无需将苯甲酸衍生化, 避免了衍生过程带来的误差. 苯甲酸在该色谱柱上的峰形尖锐而又对称, 无拖尾, 分离效果极佳. 以邻苯二甲酸二乙酯为内标, 对几种不同品牌的饮料中的苯甲酸直接进行了定量测量. 此方法测量的相对标准偏差为 1.15%; 回收率为 99.7%, 测量准确可靠, 方法简便易行.

[关键词] 溶胶-凝胶, 苯甲酸, 气相色谱

[中图分类号] O657.71, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292(2004)02-0005-03

0 引言

苯甲酸(苯甲酸钠)是饮料中常加的防腐剂. 苯甲酸对人体有毒副作用, 其用量必须严格控制. 中国《食品添加剂使用卫生标准》(GB2760—1996)规定: 苯甲酸、苯甲酸钠(以苯甲酸计)对碳酸饮料最大使用量为 0.2 g/kg; 低盐酱菜和酱类为 0.5 g/kg; 葡萄酒、果酒、软糖为 0.8 g/kg; 酱油、食醋、果酱(不含罐头)、果汁(果味)型饮料为 1.0 g/kg; 食品工业用塑料桶装浓缩果蔬汁为 2.0 g/kg^[1]. 苯甲酸可以用气相色谱来分析. 一般而言, 游离有机酸的气相色谱分析效果不好, 色谱峰往往带有较长的拖尾, 给精确定量分析造成困难. 因此, 作为有机酸, 苯甲酸首先可被衍生为酯^[2], 然后再用气相色谱分析. 然而, 若衍生不完全, 会给分析造成较大误差. 衍生化也使分析前的样品处理更为复杂费时.

溶胶-凝胶柱是一类新型的毛细管气相色谱柱, 它的允许使用温度高, 柱容量大, 对游离的脂肪酸、胺类化合物、醇和二醇、酚、芳烃、醛和酮、烷烃等都有很好的分离^[3~5]. 本研究中, 即采用自制的溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管柱对苯甲酸直接进行分离, 以邻苯二甲酸二乙酯为内标, 分析结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器和药品

1.1.1 分析苯甲酸所需仪器和药品

HP4890D 气相色谱仪 (Agilent Technologies) 配

有 FID 检测器; 自制溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷石英毛细管柱; KQ218 超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; 10 μ L 微量注射器; 苯甲酸标准品(化学纯 95.5%), 上海农业机械化实验厂; 邻苯二甲酸二乙酯(化学纯 95.5%), 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 丙酮(分析纯), 上海九亿化学试剂有限公司; 乙醚(分析纯), 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 雪碧, 南京中萃食品有限公司; 七喜, 上海百事可乐饮料有限公司; 维体柠檬, 上海三得利梅林有限公司; 奥的利, 漯河市昌达实业有限公司.

1.1.2 溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷石英毛细管柱的制作

截取石英毛细管 10 m \times 250 μ m i. d., 用氦气(或氮气)将 5 mL 二氯甲烷压入并流过该毛细管. 继续通惰性气体 30 min 让其干燥. 将 200 mg 端羟基聚二甲基硅氧烷、50 mg 含氢硅油、200 μ L 甲基三甲氧基硅烷、200 μ L 二氯甲烷及 100 μ L 三氟乙酸依次加入并震荡混和均匀. 将其放入离心机离心 1 min (13 000 r/min), 取上层清液备用.

用惰性气体在自制填充装置内将上述溶胶溶液压入石英毛细管. 让溶液在管内停留约 20 min, 然后将溶液用惰性气体压出管外. 继续通惰性气体 1 h, 让涂层干燥并与石英毛细管内表面键合. 将该柱放入气相色谱仪内, 一端放空, 另一端接入气化室, 在通入惰性气体的条件下, 以 1 $^{\circ}$ C/min 速率从 40 $^{\circ}$ C 缓慢升温加热至 400 $^{\circ}$ C 并维持该温度 5 h. 然后

收稿日期: 2003-06-18.
基金项目: 南京师范大学留学回国人员启动基金资助项目(2001HXXXQB912).
作者简介: 王东新(1949-), 博士, 副教授, 主要从事色谱学的教学与研究. E-mail: dongxinw@sohu.com

取出该柱,压入1 mL 二氯甲烷进行清洗后备用^[6].

1.2 色谱条件

溶胶-凝胶色谱柱,端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)为固定相,10 m × 0.25 mm i. d.;载气:氮气 14 mL/min;氢气 30 mL/min;空气 356 mL/min;柱温 230 °C,进样口 250 °C,检测器 300 °C;进样 1 μL.

1.3 实验步骤

1.3.1 内标溶液的配制

准确称取内标物邻苯二甲酸二乙酯 1.023 2 g,用丙酮定容于 100 mL 容量瓶中.

1.3.2 标准溶液的配制

分别准确称取苯甲酸大约 0.01 g、0.02 g、0.04 g、0.08 g、0.12 g,用丙酮溶解后移入 10 mL 容量瓶中,移取内标液(1.3.1) 2 mL 注入容量瓶,用丙酮定容.

1.3.3 饮料中苯甲酸的萃取及样品溶液的配制

移取待测饮料雪碧 100 mL,超声波除去二氧化碳;加盐酸酸化至 pH= 1~2;分 3 份,分别加入等体积乙醚萃取 2 次;合并乙醚萃取液,加氯化钠溶液(40 g/L)洗涤 2 次;通过无水硫酸钠过滤;滤液控温 45 °C 挥发至干;加丙酮溶解后移入 10 mL 容量瓶中,移取内标液(1.3.1) 2 mL 注入容量瓶,用丙酮定容.

1.3.4 测定

在 1.2 的色谱条件下进样标准溶液和样品溶液 1 μL,取得苯甲酸和内标的峰面积.

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的测定

用(1.3.2)制得的溶液 1 μL 进样,得色谱图.以苯甲酸与内标物的峰面积之比为纵坐标 Y ,苯甲酸与内标物的质量之比为横坐标 X 绘制标准曲线,得一条直线,如图 1 所示,其线性回归方程为 $Y=0.6617X+0.0214$,相关系数是 $r=0.9982$.

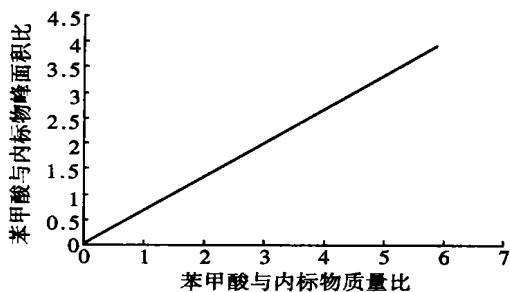
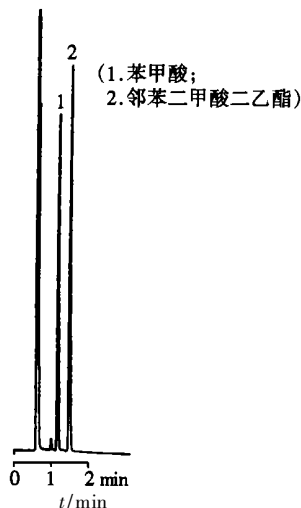


图1 苯甲酸线性关系图

2.2 色谱图

在 1.2 的色谱条件下,将标准溶液之一和样品

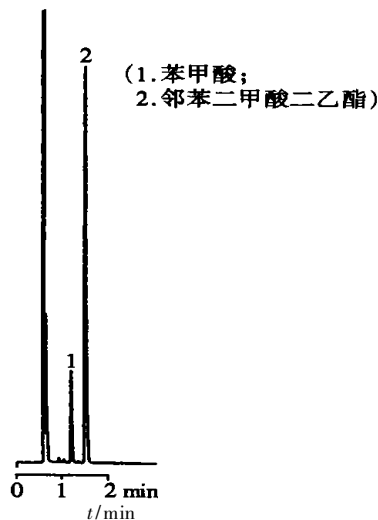
溶液(由雪碧制得)分别进样,得色谱图(图 2 和图 3).



t_r (苯甲酸): 1.251 min,

t_r (邻苯二甲酸二乙酯): 1.559 min

图2 苯甲酸标准品和内标物气相色谱图



t_r (苯甲酸): 1.250 min,

t_r (邻苯二甲酸二乙酯): 1.557 min

图3 雪碧饮料气相色谱图

2.3 饮料中苯甲酸的含量

被测饮料雪碧中的苯甲酸的含量可计算如下:

$$\text{苯甲酸的含量(g/L)} = \frac{P \cdot M_1 \cdot A_{S1} \cdot A_i}{A_{i1} \cdot A_S \cdot V}$$

式中, P 为标准样品苯甲酸的纯度(%); M_1 为标准溶液中苯甲酸的质量(g); A_{S1} 是标液中内标物的峰面积($\text{pA} \cdot \text{S}$); A_i 为样品溶液中苯甲酸的峰面积($\text{pA} \cdot \text{S}$); A_{i1} 为标液中苯甲酸的峰面积($\text{pA} \cdot \text{S}$); A_S 则是样品溶液中内标的峰面积($\text{pA} \cdot \text{S}$); V 是被萃取饮料的体积(L).

2.4 精密度测定

雪碧试样重复测定 10 次,苯甲酸含量如表 1 所示.

表 1 饮料雪碧中的苯甲酸的含量/($\times 10^{-2}$ g/L)

各组苯甲酸含量										平均含量	相对标准偏差/ %
8. 61	8. 54	8. 78	8. 74	8. 62	8. 52	8. 66	8. 72	8. 59	8. 81	8. 66	1. 15

2.5 准确度测定

对雪碧样品加入苯甲酸标准品, 测定其回收率. 结果如表 2 所示.

表 2 饮料雪碧中的苯甲酸的回收率

雪碧样品/ mL	加标准品前苯甲酸 含量/ g	标准品苯甲酸的 加入量/ g	测定的苯甲酸 含量/ g	回收率/ %	平均回收率/ %
100	8.66×10^{-3}	1.28×10^{-2}	2.14×10^{-2}	99.5	99.7
100	8.66×10^{-3}	1.31×10^{-2}	2.19×10^{-2}	100.5	
100	8.66×10^{-3}	1.30×10^{-2}	2.15×10^{-2}	99.1	

2.6 几种市售饮料苯甲酸含量的测定结果

用内标法对几种饮料中所含苯甲酸及其盐类进行测定, 结果列于表 3.

[参考文献]

表 3 几种市售饮料苯甲酸的含量/(g/L)

商品名	雪碧	七喜	维体柠檬	澳的利
苯甲酸含量	8.66×10^{-2}	1.08×10^{-1}	7.12×10^{-2}	5.54×10^{-2}

[1] 中国食品添加剂生产应用工业协会. 食品添加剂手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 194, 355.

[2] Blau K, King G S. Handbook of Derivatives for Chromatography[M]. London: Heyden & Son Ltd, 1977. 39 - 103.

[3] 王东新, Malik A. 溶胶-凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱[J]. 色谱, 2002, 20(3) : 279 - 282.

[4] 王东新, Malik A. 聚二甲基硅氧烷溶胶凝胶气相色谱毛细管柱与传统毛细管柱的柱容量比较[J]. 色谱, 2002, 20(6) : 534 - 536.

[5] 王东新, Malik A. 溶胶凝胶毛细管气相色谱柱热稳定性的考察[J]. 分析化学, 2003, 31(4) : 467 - 471.

[6] Wang D X, Chong S L, Malik A. Sol-Gel Column Technology for Single-Step Deactivation, Coating, and Stationary-Phase Immobilization in High-Resolution Capillary Gas Chromatography[J]. Anal Chem, 1997, 69(22) : 4566 - 4576.

3 结论

根据 GB2760—1996 规定: 碳酸饮料中苯甲酸与苯甲酸钠同时使用时以苯甲酸计不得超过最大使用量为 0.2 g/kg 的标准, 以上饮料中防腐剂苯甲酸的使用量均未超标. 本次实验使用的溶胶-凝胶色谱柱, 分离性能颇佳, 用其直接分析饮料中的苯甲酸, 色谱图显示分离效果较好. 精密度和准确度(以回收率表示) 的测定证明分析方法较准确. 整个实验操作简便易行.

The Direct Determination of Benzoic Acid in Beverage by Gas Chromatography on a Sol-Gel Coated PDMS capillary Column

WANG Dongxin

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Sol-gel column is a new-type of chromatographic column with high temperatures tolerance, excellent separation and repeatability. The technological process for the developing of the column is relatively simple. The direct determination of benzoic acid in beverage can be carried out on the sol-gel capillary column for gas chromatography without derivatization, and so the error in derivatization can be avoided. The peak of the benzoic acid on this column is sharp and symmetric without tailing. Diethyl phthalate is used as internal standard and the amount of benzoic acid in beverage is determined. The analysis results show the average recovery is 99.7% and the relative standard deviation is 1.2%.

Key words: sol-gel, benzoic acid, gas chromatography

[责任编辑: 严海琳]