4 展望

随着汞污染越来越多地引起关注，汞的分析测试技术研究、设备的开发应用已经取得了巨大发展，但要准确、方便地测定烟气中的汞，还应在以下方面进一步研究和开发：

（1）重视汞的采样和预处理过程。避免采样堵塞、预处理不完全导致总量分析不全；另外，因烟道中烟气的不均匀性，采样点位设置的科学性、怎样避免颗粒物及水汽对监测结果的影响应成为现场质控和技术研发的重点。

（2）目前无论是固体吸附剂法的手工采样方法还是在线监测方法，其材料和设备大多依赖进口，监测成本非常高，因此加快监测仪器的自主研发，同时提高监测技术的稳定性，是我国推行汞污染控制的当务之急。

参考文献

[1] 卢平， 吴江， 潘伟平．860 MW 煤粉锅炉汞排放及其形态分布的研究．动力工程．2009, 29(11)：1067-1072.
[2] 乔琳庆，张军，朱泽军，吉军凯，李斐．烟气汞在线监测现状及仪器性能评估初探．环境监测管理与技术．2014, 26(5)：61-63.
[3] 杨晓曦，王剑敏，聂晶晶，钱丽艳．燃煤电厂烟气汞连续自动在线监测系统实测比对分析．环境科学导刊．2014, 33：78-82.
[4] 王雷，胡少成，胡学强，王超刚，周超，廖学亮，陈羽．烟气中汞的监测技术研究进展．第 6 届中国在线分析仪器应用及发展国际论坛暨展览会论文集．2013：290-298.

注：夏青（1982-），河北人，博士，高级工程师，从事环境监测工作。

高效离子迁移谱在 17 种禁限用合成色素快速检测中的应用研究

王琳，王铁松，郑洁，纪菁，车宝泉，胡琴 ★★
（北京市药品检验所，中药成分分析与生物评价北京市重点实验室，北京 100035）

摘要：为了建立多种禁限用合成色素的快速检测方法，我们采用高效离子迁移谱对 17 种禁限用合成色素进行了测定方法的研究。在常压条件下，使用直接电喷雾离子源，干燥洁净的空气作为载气，分别在正负离子模式下进行测定。通过优化进样口和迁移管温度，以及载气流速，使 17 种禁限用合成色素获得较好的分离和较高的响应。该方法检测时间为秒级，适用于食品监管中对禁限用合成色素的快速筛查和分析。

关键词：高效离子迁移谱；禁限用合成色素；快速检测

Study on Fast Analysis for 17Forbiddenand Limited Synthetic Pigments using High-Performance Ion Mobility Spectrometry*

*Wang Lin, Wang TieSong, ZhengJie, Ji Jing, CheBaoquan, Hu Qin***

(Beijing Institute For Drug Control&Beijing key laboratory of analysis and evaluation on Chinese medicine,Beijing100035,China)

Abstract: In order to set up a fast analysis for many forbidden and limited synthetic pigments, we used high-performance ion mobility spectrometry for the determination of 17 forbidden and limited synthetic pigments. The IMS was operated in the positive or negative modeatordinary pressure using electrospray as the ionization source and dry, clean air as the carrier gas and the drift gas. We optimized the operating parametersincluding the inlet temperature, the drift tube temperature, and the gas flow rate, the 17 forbidden and limited synthetic pigments were all had good separation and response, with the analysis time in seconds. The method could be used in fast screening andanalysis on forbidden and limited synthetic pigments in food.

Keywords: high-performance ion mobility spectrometry; forbidden and limited synthetic pigments; fast analysis;

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

离子迁移谱技术（Ion Mobility Spectrometer，IMS）是二十世纪七十年代发展起来的一种气相离子分离检测技术，广泛用于爆炸物、毒品、化学武器的现场检测[1, 2]。随着高效离子迁移谱（HPIMS）的诞生，大大提高了检测的分辨率和灵敏度，使其应用领域拓展到了药品及食品检测方面，如药品中的非法添加，食品中的添加剂等[3, 4]。传统的离子迁移谱多用热解析放射源（如Ni^{63}）离子化，只能用来分析挥发性物质，即适合于气相色谱分离的化合物，因此使用电喷雾源的高效离子迁移谱，不但简化了进样和分析的方法，而且更加适合热稳定性强的合成色素类化合物的检测。

在现代食品工业中，合成色素具有色泽鲜艳，价格低廉，使用方便等特点，应用十分普遍。但是，合成色素大多为偶氮类化合物，不能为人体提供营养物质，甚至会危害人体健康[5]。个别食品加工企业除了过量添加允许使用的着色剂外，还非法向食品中添加有毒工业染料，如罗丹明B、苏丹红、孔雀石绿等[6]，造成严重的食品安全问题。目前，禁限用合成色素的分析方法主要为高效液相色谱法及液相色谱串联质谱法[7~9]，但这些大型仪器只适合实验室内使用，且检测过程耗时耗力。高效离子迁移谱具有便于携带、操作简便、检测时间短、灵敏度高的优点，是现场检验和快速定性定量分析的理想技术。国外已有将离子迁移谱用于检测苏丹红 I，罗丹明B、日落黄等色素的研究[4, 10]，但仅是针对某一种色素建立检测方法，而国内尚无相关文献报道。

本研究采用电喷雾－高效离子迁移谱技术，建立了17种禁限用合成色素的快速检测方法。样品可不经过液相分离直接进样检测，分析时间为秒级，极大的提高了检验效率，减少了化学试剂的消耗和人力资源，为食品中禁限用合成色素的快速筛选及确证提供了有效的技术手段。

1 离子迁移谱检测原理

首先由离子源将样品转化为离子，然后在电场的驱使下，这些离子通过周期性开启的离子门进入弱电场漂移区。由于离子在电场中的迁移速率和其质量、体积大小、及所带电荷有关，使得不同的离子得到分离，并先后达到检测器被检测。根据漂移时间的测量可以对样品进行分离和定性，记录离子检测器检测到的离子数量即可用于定量。

2 实验部分

2.1 仪器与试药

GA2100离子迁移谱（美国Excellims公司），采用直接电喷雾作为离子源，可同时在正、负离子模式下进行检测，载气和迁移气均为经分子筛干燥净化后的空气。甲醇，乙腈均为色谱纯，购自Dikma公司。水为去离子化超纯水（MERCK MILLIPORE，Milli-Q）。

合成色素标准品：结晶紫、罗丹明B、碱性嫩黄、橘红、碱性橙22、孔雀石绿草酸盐、酸性黄11、酸性橙1、酸性蓝3、活性艳蓝、丽春红SX、苋菜红、赤藓红B、固绿FCF、亮蓝1、专利兰A、苏丹黄，纯度均大于90%，购自德国Dr. Ehrenstorfer公司。绿茶、红茶、橙汁饮料、辣椒粉均从当地超市和市场购买。

2.2 标准品及样品溶液的制备

准确称取适量的合成色素标准品，用乙腈－水（9:1）配制成20 ppm的溶液作为标准品储备液。分别取绿茶、红茶、橙汁饮料经0.2 μm的滤膜过滤，取续滤液100 μL，用乙腈－水（9:1）稀释至1 mL，摇匀，作为饮料样品溶液。取0.5 g辣椒粉置25 mL量瓶中，加乙腈适量超声使溶解，用乙腈稀释至刻度，摇匀，滤过，取续滤液100 μL，用乙腈－水（9:1）稀释至1 mL，摇匀，作为辣椒粉样品溶液。取辣椒粉样品溶液100 μL，加苏丹黄标准品储备液250 μL，用乙腈－水（9:1）稀释至1 mL，摇匀，作为辣椒粉加标溶液（苏丹黄终浓度为5 ppm）。

2.3 离子迁移谱检测条件

源电压2600 V，迁移管电压8500 V，进样口温度 190 ℃，迁移管温度170 ℃，离子狭缝的脉冲宽度88 ms。载气流速正离子模式0.4 L/min，负离子模式1.0 L/min。

3 结果与讨论

3.1 实验条件的优化

由于样品溶液中水含量较多不利于离子的分解，水含量少则影响离子化效率，因此，我们分别选取乙腈－水比例为9:1、8:2、7:3、6:4和1:1作为溶剂进行检测。发现当乙腈－水比例为7:3时，基线开始有较大的波动，随着水含量的增加，当乙腈－水比例达到1:1时，基线噪音较大，影响到检测的灵敏度，故最终选择乙腈－水（9:1）作为实验所用溶剂。

增加进样口温度有利于检测难于挥发的样品，增加迁移管温度可减少迁移管内的记忆效应，提高检测的灵敏度，但进样口和迁移管温度过高容易使样品和产物离子发生分解。因此，需要对温度的设置进行优化。本研究分别在170 ℃～190℃间和150 ℃～180℃间优化进样口和迁移管温度参数，实验结果表明，在进样口温度为190 ℃、迁移管温度为170 ℃时17种合成色素均可达到较高的灵敏度。

在优化好进样口温度和迁移管温度的条件下，对气体的流量进行优化，选取0. 4、0. 6、0. 8、1. 0L /min作为优

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化实验的载气流量参数。实验结果表明，在正离子模式下载气流量为 0. 4 L /min 时，待测物具有较高灵敏度，在负离子模式下载气流量为 1.0 L /min 时，待测物具有较高灵敏度。

3.2 标准样品分析

取 17 种合成色素的标准储备液，在优化好的仪器参数条件下分别进行正负离子模式检测，其中 6 种合成色素在正离子模式下有响应，11 种合成色素在负离子模式下有响应。17 种合成色素的漂移时间和测定模式结果见表 1。

表 1 离子迁移谱测定结果

序号	中文名称	漂移时间(ms)	漂移率	测定模式
1	结晶紫	15.063		+
2	罗丹明 B	16.039		+
3	碱性嫩黄	11.903		+
4	橘红	10.315		+
5	碱性橙 22	14.832		+
6	孔雀石绿草酸盐	13.684		+
7	酸性黄 11	14.074		-
8	酸性橙 1	13.173		-
9	酸性蓝 3	18.527		-
10	活性艳蓝	9.875		-
11	丽春红 SX	8.63		-
12	苋菜红	7.538		-
13	赤藓红 B	16.337		-
14	固绿 FCF	11.796		-
15	亮蓝 1	12.462		-
16	专利兰 A	20.199		-
17	苏丹黄	11.582		-

根据表 1 测定模式结果，取结晶紫、罗丹明 B、碱性嫩黄、橘红、碱性橙 22、和孔雀石绿草酸盐标准储备液，配制成浓度为 5 ppm 的混合标准溶液进样，在正离子模式下检测，结果如图 1 所示，除碱性橙 22 和结晶紫分离效果不佳外，其余均可分离。在负离子模式下选取酸性黄 11、酸性橙 1、酸性蓝 3、活性艳蓝、丽春红 SX、苋菜红、赤藓红 B、固绿 FCF、亮蓝 1 和专利兰 A 标准储备液，配制成浓度为 5 ppm 的混合标准溶液进样，结果如图 2 所示，10 种合成色素均可分离。取苏丹黄标准储备液，配制成 5 ppm 的标准溶液在负离子模式下检测，结果如图 3 所示。由分析结果可知，使用电喷雾－高效离子迁移谱检测，17 种禁限用合成色素在 20 ms 内即可达到迁移和分离，根据漂移时间进行定位，可同时对 17 种合成色素进行定性分析。

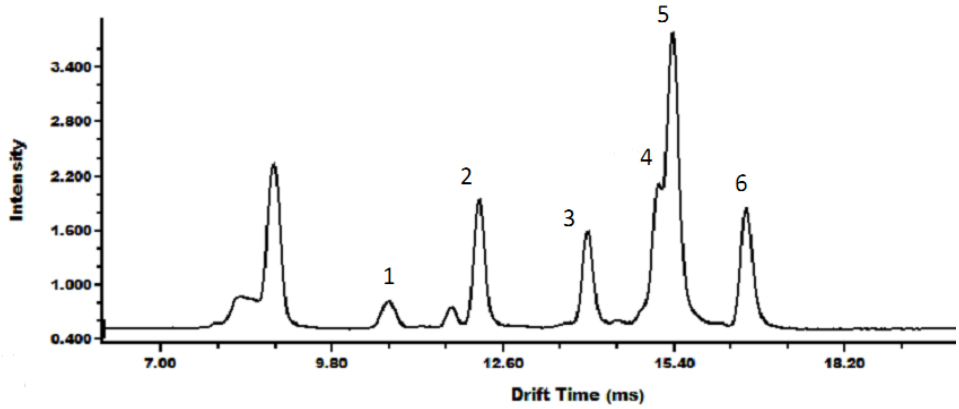

图 1 正离子模式分离结果

1 橘红，2 碱性嫩黄，3 孔雀石绿草酸盐，4 碱性橙 22，5 结晶紫，6 罗丹明 B

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

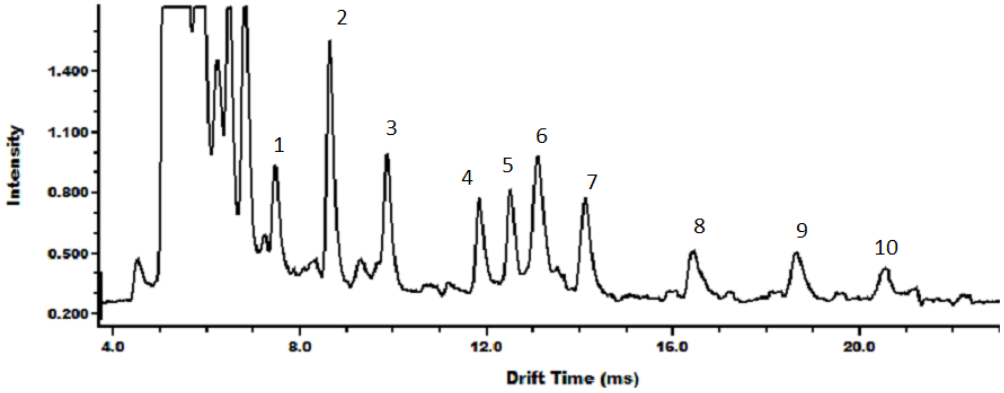

图 2 负离子模式分离结果

1 苋菜红，2 丽春红 SX，3 活性艳蓝，4 固绿 FCF，5 亮蓝 1，6 酸性橙 1，7 酸性黄 11，8 赤藓红 B，9 酸性蓝 3，10 专利兰 A

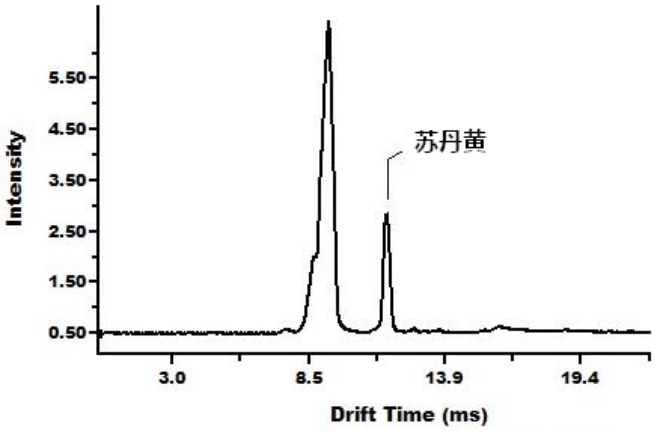

图 3 苏丹黄检测结果

本研究中，17 种合成色素的检测浓度均可达到 5 ppm，即 0.005 g/kg。在《GB 2760-2007 食品添加剂使用卫生标准》中规定了各类食品中着色剂的使用限量[6]，其中亮蓝为 0. 025～0. 5 g /kg、苋菜红为 0. 05～0. 3 g /kg、专利兰为 0. 05～0. 5 g /kg、赤藓红为 0. 015～0. 1 g /kg，本研究中的测定浓度远低于国家标准中规定的使用限量。分别取不同品牌的红茶，绿茶，橙汁饮料及辣椒粉样品检测，17 种禁限用合成色素均未检出。

3.3 苏丹黄定量分析的初步探索

为了进一步尝试将离子迁移谱用于着色剂的定量分析，我们取苏丹黄标准品储备液适量，分别加乙腈－水（9:1）稀释成 0.1562 μg/mL、0.3125 μg/mL、0.625 μg/mL、1.25 μg/mL、2.5μg/mL 、5 μg/mL 和 10 μg/mL 的溶液，用于标准曲线的测定，线性相关系数为 0.993，说明在 0.1562 μg/mL～10 μg/mL 的浓度范围内线性较好，可用于实际样品的检测。

取经 UPLC-MS/MS 法测定确认其不含有苏丹黄[11]的辣椒粉配成加标溶液（苏丹黄终浓度为 5 ppm）作为阳性样品，与辣椒粉样品溶液分别进样检测，结果如图 4 所示。辣椒粉样品溶液在漂移时间为 11.582 ms 时未见苏丹黄的信号响应（图 4（A）），而在加标样品的检测结果中，在漂移时间为 11.555 ms 时有明显的信号响应，与苏丹黄的漂移时间对比可确定该峰为苏丹黄（图 4（B）），说明本方法可不受基质干扰，成功检测到辣椒粉样品中添加的苏丹类染料。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

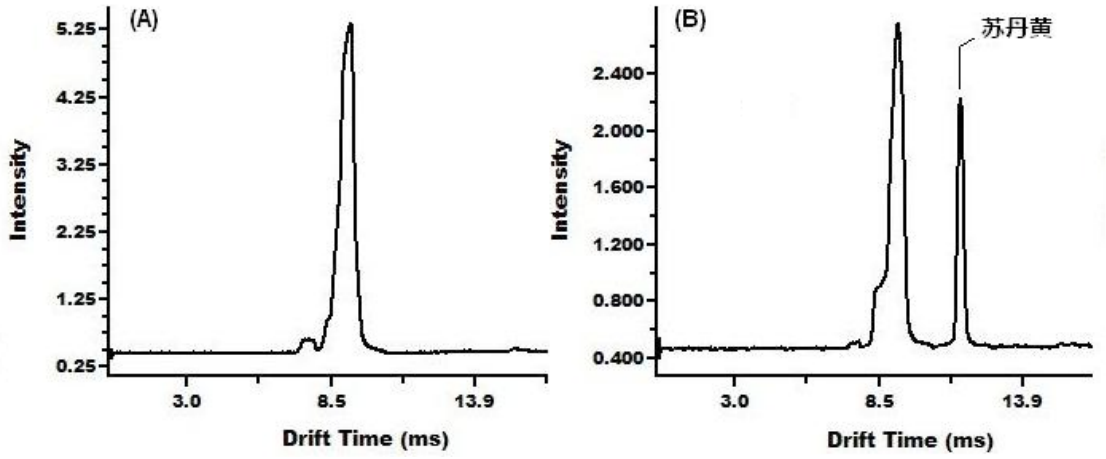

图 4 加标样品检测结果

（A）辣椒粉样品溶液，（B）辣椒粉加标溶液（含苏丹黄 5 ppm）

4 结论

本研究针对 17 种禁限用合成色素，建立了一种快速、高效、高灵敏度的电喷雾－高效离子迁移谱检测方法。该方法无需大量的溶剂，样品可直接进样，分析速度为秒级，经济环保且省时省力，为防止食品中禁限用合成色素的滥用、误用提供了有效的检测手段，可快速有效地打击非法添加行为，为监管和决策部门提供技术保障和执法依据。

【参考文献】

[1] Eiceman, G. A.Stone, J. A.Analysis of a Drift Tube at Ambient Pressure: Models and Precise Measurements in Ion Mobility Spectrometry .Rev. Sci. Instrum., 2001, 72: 3610~3621.

[2] 邵士勇，阚瑞峰，侯可勇，李海洋，离子迁移谱仪的研究进展，现代科学仪器，2004，04：9-12.

[3] Anthony J. Midey, Aesha Patel, Carol Moraff, Clinton A. Krueger, Ching Wu. Improved detection of drugs of abuse using high-performance ion mobility spectrometry with electrospray ionization (ESI-HPIMS) for urine matrices. Talanta, 2013, 116: 77-83.

[4] Anthony J. Midey, Amanda Camacho, Jayanthi Sampathkumaran, Clinton A. Krueger, Mark A. Osgood, Ching Wu. High-performance ion mobility spectrometry with direct electrospray ionization (ESI-HPIMS) for the detection of additives and contaminants in food. Analytica Chimica Acta, 2013, 804 (4): 197-206.

[5] 王惠琴，郑大威，林太凤，食用色素在食品中的应用及检测方法研究进展，食品工程，2009，4：3-5.

[6] GB 2760-2007 食品添加剂使用卫生标准. 中华人民共和国国家标准

[7] 马强，白桦，王超，张庆，马微，周新，董益阳，王宝麟，超高效液相色谱－串联质谱法同时测定玩具中的 16 种致癌和致敏染料，分析化学，2010，38（1）：51～56.

[8] 刘敏，李小林，别玮，王明林，冯骞，固相萃取－高效液相色谱法同时测定调味品中 15 种工业合成染料，色谱，2011，29（2）：162～167.

[9] 赵珊，张晶，杨奕，邵兵，超高效液相色谱－电喷雾串联四极杆质谱法检测果汁和葡萄酒中的 27 种工业染料，色谱，2010，28（4）：356～362.

[10] Midey A.J., Krueger C.A., Osgood M.A., Wu J., Wu C. High-performance ion mobility spectrometry: A tool for rapid food safety screening.American Laboratory, 2013, 45 (6): 10-15.

[11] Lin Wang, JieZheng, Zhe Zhang, Tiesong Wang, BaoquanChe. Determination of Eight Sudan Dyes in Chili Powder by UPLC-MS/MS. Engineering, 2013, 5: 154-157.

北京市科技计划资助项目（编号 Z131100005613032）

通信作者：胡琴，女，副主任药师，硕士研究生，E-mail: huqin@bidc.org.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net