

离子迁移谱法测定饮料中的糖精钠和痕量马来酸

张志刚¹, 方恩华^{1*}, 郝玉蕾², 朱 军²

(1. 厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 厦门 361026; 2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘 要: **目的** 利用电喷雾-高效离子迁移谱(ESI-HPIMS)对饮料中常见的甜味剂糖精钠和有可能残存的痕量马来酸进行检测。**方法** 通过在饮料中加入糖精钠和马来酸标准品来模拟添加剂残留情况, 添加后的饮料经简单的稀释, 过滤等前处理, 直接进样即可测定。**结果** 研究表明, 仪器对糖精钠和马来酸标准品的灵敏度达到了 10^{-10} 数量级, 最低检出限为 $0.1 \text{ ng}/\mu\text{L}$, 6组平行数据的相对标准偏差(RSD)在 $1.2\sim 7.2\%$, 线性相关系数均达到了 r^2 大于 0.99, 单次测量时间低于 10 s。**结论** 实现了糖精钠和痕量马来酸的快速分析检测。

关键词: 离子迁移谱; 饮料; 糖精钠; 马来酸

Ion mobility spectrometry for the detection of sodium saccharin and trace maleic acid in beverages

ZHANG Zhi-Gang¹, FANG En-Hua^{1*}, HAO Yu-Lei², ZHU Jun²

(1. Technical Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: **Objective** Saccharin sodium and possible remaining maleic acid in beverages were detected by high performance ion mobility spectrometry with direct electrospray ionization (ESI-HPIMS). **Methods** By adding saccharin sodium and maleic acid standards into beverages to simulate real situation, the beverages were diluted, filtered, samples and injected into IMS directly. **Results** The research showed that the sensitivity of the instrument for saccharin sodium and maleic acid could reach 10^{-10} with detection of minimum standard $0.1 \text{ ng}/\mu\text{L}$, the relative standard deviation (RSD) of 6 parallel data was in the range of $5.6\%\sim 7.2\%$, with linear correlation coefficients $r^2>0.99$. The single detection time was less than 10 s. **Conclusion** This method can achieve a rapid analysis of sodium saccharin and trace maleic acid.

KEY WORDS: ion mobility spectrometry with direct electrospray ionization; beverages; sodium saccharin; maleic acid

基金项目: 国家质检总局科研课题(2014IK111)

Fund: Supported by Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China (2014IK111)

*通讯作者: 方恩华, 高级工程师, 主要从事食品安全分析研究。E-mail: fangeh@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: FANG En-Hua, Senior Engineer, No. 2165, Jiangong Road, Haicang District, Xiamen City, Fujian Province, China. E-mail: fangeh@xmciq.gov.cn

1 引言

糖精钠作为一种人工合成的甜味剂,在食品中应用相当广泛,尤其是饮料中,在食用安全性方面一直备受关注^[1]。根据 GB2760-2011 的规定^[2],糖精钠在饮料中的最大添加量为 0.15 g/kg(以糖精计),文献中大多利用高效液相色谱技术(HPLC)行测定^[3-6]。“马来酸”学名叫顺丁烯二酸,是一种工业原料,对人体肾脏伤害很大,不能添加到食品中。对于淀粉中的马来酸的检测,已有报道大多采用高效液相色谱法^[7,8]。富马酸也叫反丁烯二酸,是马来酸的同分异构体,作为一种酸度调节剂,常见于饮料中,而对于饮料中是否残留马来酸,目前并未纳入监测范围。

离子迁移谱(IMS)技术是 20 世纪 60 到 70 年代发展起来的一种微量物质分析技术,相比气相和液相色谱,它的装置简单,出峰时间以毫秒(ms)为单位,单次检测时间最低可达 5 s。同时可检测的有机化合物的分析灵敏度高达 10^{-9} ~ 10^{-10} 数量级,已广泛应用于毒品、爆炸物检测方面^[9-11]。近年来,随着迁移谱仪器技术的发展,在食品添加剂方面的应用研究也越来越受到重视^[12-15]。

2 离子迁移谱仪检测原理

图 1 为美国 Excellims 公司生产的 GA2100 型电喷雾-高效离子迁移谱(ESI-HPIMS)简图,液体样品通过微量注射器进样,由电喷雾方式直接气化并电离,过量的溶液在电离区蒸发,抽去。自由离子经过离子栅门进入到迁移区,在低强度电场下,离子气体获得能量在迁移区移动,并与反方向的迁移气体(一般为净化过的空气)撞击损失一部分能量,最终以恒定迁移率 v 到达检测器。样品分子体积越小,排列越

紧凑,在迁移管中与迁移气体碰撞的机会越小,从而速度越快。因此,相同的条件下,不同的分子迁移速度不同,到达检测器的时间也不同,从而被区分开^[16],由迁移管末端的检测器及信号处理系统可以得到以时间为横轴,信号强度为纵轴的谱图。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

离子迁移谱仪(GA2100 型,美国 Excellims 公司);低噪音空气泵(SGK-2LB 型,北京东方精华苑科技有限公司);甲醇(色谱纯,德国 Merk 公司);糖精钠标准溶液(1.00 mg/mL,中国计量科学研究院研制 GBW(E) 100008);马来酸(纯度 $\geq 99.0\%$);实验用水均为 MilliQ 超纯水。

Fluka 马来酸酐标准品:用水配成 1.0 mg/mL 的标准储备液。使用时用混合溶剂稀释成不同质量浓度。

酸奶,牛奶饮料,运动型饮料,碳酸饮料,果汁,茶饮品和果味饮品等饮料,从超市购得。

3.2 仪器条件

实验采用直接进样,作为载气的空气,在空气泵中进行压缩,利用硅胶干燥和净化,再经过含有分子筛和干燥剂的净化柱进一步除去含有的少量有机物。这种双重净化模式既有效地除去了空气中的水分和杂质,又降低了分子筛的损耗。

离子迁移谱的完整参数如表 1 所示,经过优化得到了糖精钠和马来酸的检测条件,其中马来酸的条件列于表 1。糖精钠同样在负离子模式下进行测量,基本参数设置与马来酸相同,不同之处为糖精钠标准液 ESI 源压力:1900 V,离子门宽:60 μ s,离子门压力为 70 V;将糖精钠标准品加入到饮料中后,受到基质中其他粒子的影响,在相同条件下谱线不太稳定,

基金项目:国家质检总局科研课题(2014IK111)

Fund: Supported by Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China (2014IK111)

*通讯作者:方恩华,高级工程师,主要从事食品安全分析研究。E-mail: fangeh@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: FANG En-Hua, Senior Engineer, No. 2165, Jiangong Road, Haicang District, Xiamen City, Fujian Province, China. E-mail: fangeh@xmciq.gov.cn

为了得到稳定而良好的峰形, 加标优化的参数为 ESI 源压力: 2100 V, 离子门宽: 80 μ s, 离子门压力: 50 V。

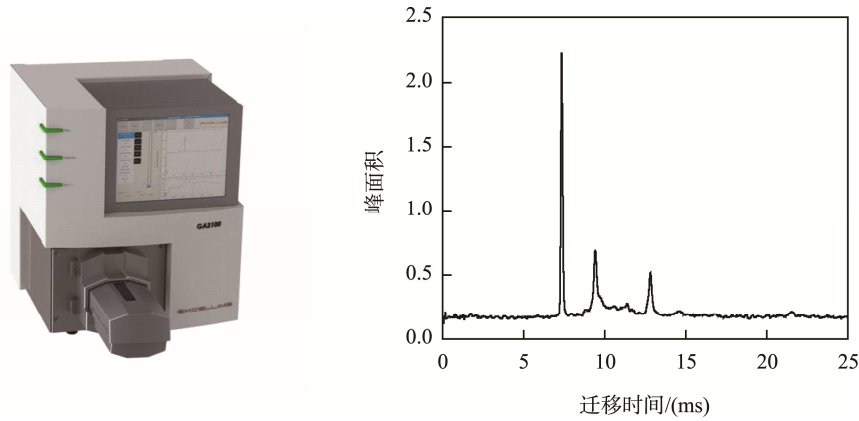


图 1 GA2100 型电喷雾-高效离子迁移谱仪(ESI-HPIMS)的视图及谱图
Fig. 1 Picture and spectra of GA2100 ESI-HPMS

表 1 电喷雾-高效离子迁移谱仪测定马来酸的仪器参数
Table 1 Parameters of ESI –HPIMS for maleic acid

电喷雾控制项目	仪器参数
离子化方式	直接电喷雾
离子模式	负离子
进样速率	1.2 μ L/min
漂移管电压	8000 V
源电压	2100 V
漂移管温度	180 $^{\circ}$ C
喷雾气体温度	180 $^{\circ}$ C
漂移谱采集时间	26 ms
狭缝脉冲时间	90 μ s
狭缝脉冲电压	50 V
采样频率	200000 s^{-1}
每周期谱图叠加次数	10
漂移气体流量	1.24 L/min
抽气泵流量	0.4 L/min

3.3 饮料前期处理

饮料基质取 1 mL, 加入甲醇 9 mL 稀释, 并加入不同浓度的糖精钠和马来酸, 涡旋 2 min, 静置 2 min, 在 15000 r/min 转速下高速离心, 并取上清液, 再用 0.2 μ m 有机滤膜进行处理。最后在负离子模式下测定。

4 结果与讨论

4.1 果汁饮料中的糖精钠分析

图 2 为糖精钠的谱图信息和标准曲线, 其中图 a 和 b 为 0.1~1.0 ng/ μ L 糖精钠标准品的响应信号, 迁移时间在 8.742~8.749 ms 之间。0.1 ng/ μ L 为最低检出限, 出峰位置为 8.742 ms, 而 1 ng/ μ L 出峰位置在 8.749 ms。可见, 随着浓度的升高, 糖精钠迁移时间发生了右移, 但是总体在标准迁移时间的误差范围 (8.760 $\pm$ 0.04 ms) 以内。每个浓度点均为 6 次平行数据

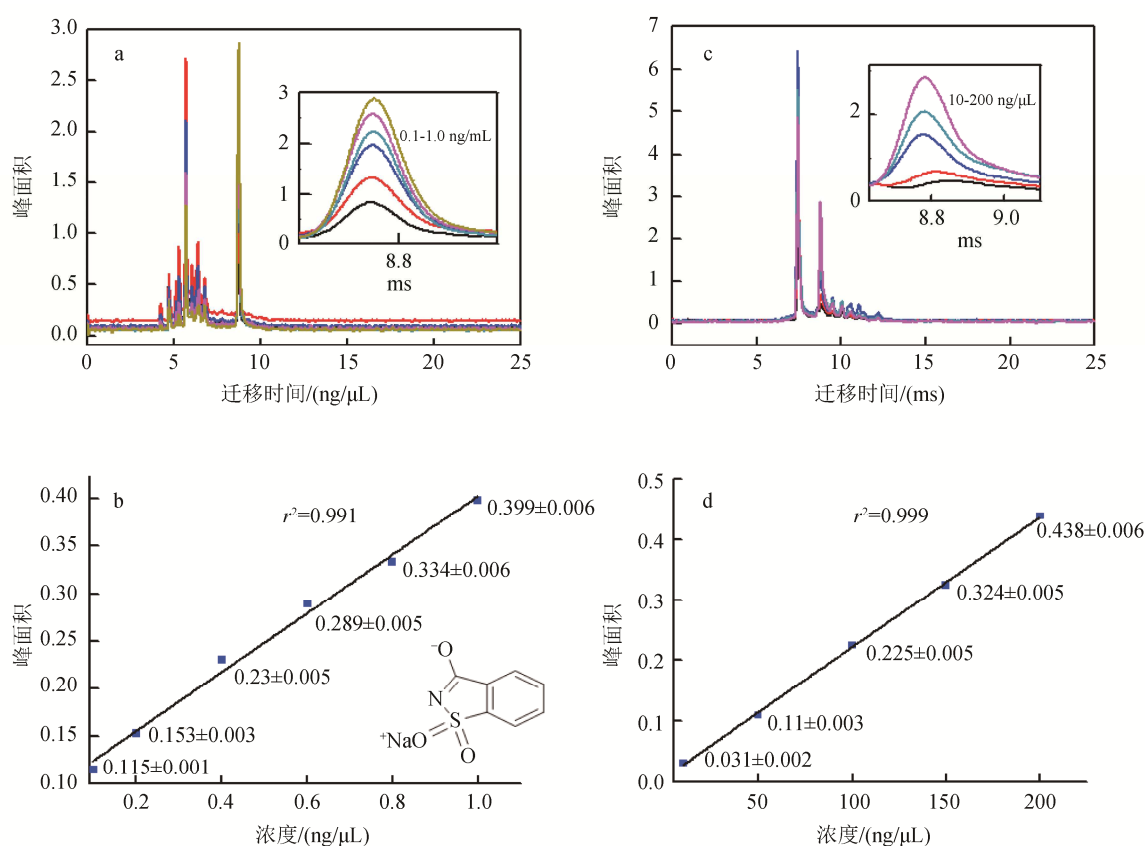


图2 糖精钠的响应信号以及标准曲线

Fig. 2 The response of sodium saccharin and standard curve

注: a, b 表示在 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 ng/μL 糖精钠标准品谱图和线性曲线; c, d 表示 5-4 饮料中分别加入 10、50、100、150 和 200 ng/μL 糖精钠标准品的谱图和线性曲线。

的平均值, RSD 在 1.2%~6.5%, 每次的采集时间仅为 5~10 s, 因此在 1 min 以内即可得到一个浓度点。图 c 和 d 分别为胡萝卜汁饮料中加入 10、50、100、150 和 200 ng/μL 糖精钠标准溶液的谱图和线性趋势线。为保证加标环境的基本一致性, 将饮料基质与母液的比例控制在 8:2(V:V)以上。由于饮料前处理简单, 留存的化合物较多, 为了获得更好的谱图, 将仪器的离子门压力升高, 离子门宽升高和离子门压降低, 从而得到了图 2 所示的稳定谱图, 线性相关系数达到了 0.999。

4.2 马来酸样品分析

4.2.1 马来酸标准品的迁移谱图

在表 1 的条件下, 分别得到图 3 所示马来酸标准品和线性加标的谱图。图 a 和 b 分别为 0.1~1.0 ng/μL 标准品的谱图和线性响应曲线, 迁移时间在 6.983~6.996 ms 之间, 迁移量 $\Delta t = 0.013$, 在误差允许范围内。图 c 和 d 分别为胡萝卜汁饮料中加入 5、10、15、20、25 和 30 ng/μL 马来酸标准溶液的谱图和线性趋势线。由图 3 可知, 二者的相关系数均超过了 0.99。

基金项目: 国家质检总局科研课题(2014IK111)

Fund: Supported by Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China (2014IK111)

*通讯作者: 方恩华, 高级工程师, 主要从事食品安全分析研究。E-mail: fangeh@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: FANG En-Hua, Senior Engineer, No. 2165, Jiangong Road, Haicang District, Xiamen City, Fujian Province, China. E-mail: fangeh@xmciq.gov.cn

4.2.2 不同饮料基质中马来酸分析

同时研究其他饮料中马来酸的响应情况, 如图 4 为五类饮料中分别加入 1.0 ng/ μ L 的马来酸, 其中黑点谱线为饮料基质响应图, 实线为在饮料中加入马来酸的结果。由图可见, 加入了马来酸的饮料均在 6.990 ms 附近出现了迁移峰, 由于不同饮

料基质含有不同的干扰离子, 从而使得马来酸的迁移时间稍微有变化(6.974~7.014 ms 之间), 杂质峰干扰大不同。由图 4 可知, 在绿茶中, 马来酸的响应信号最强。

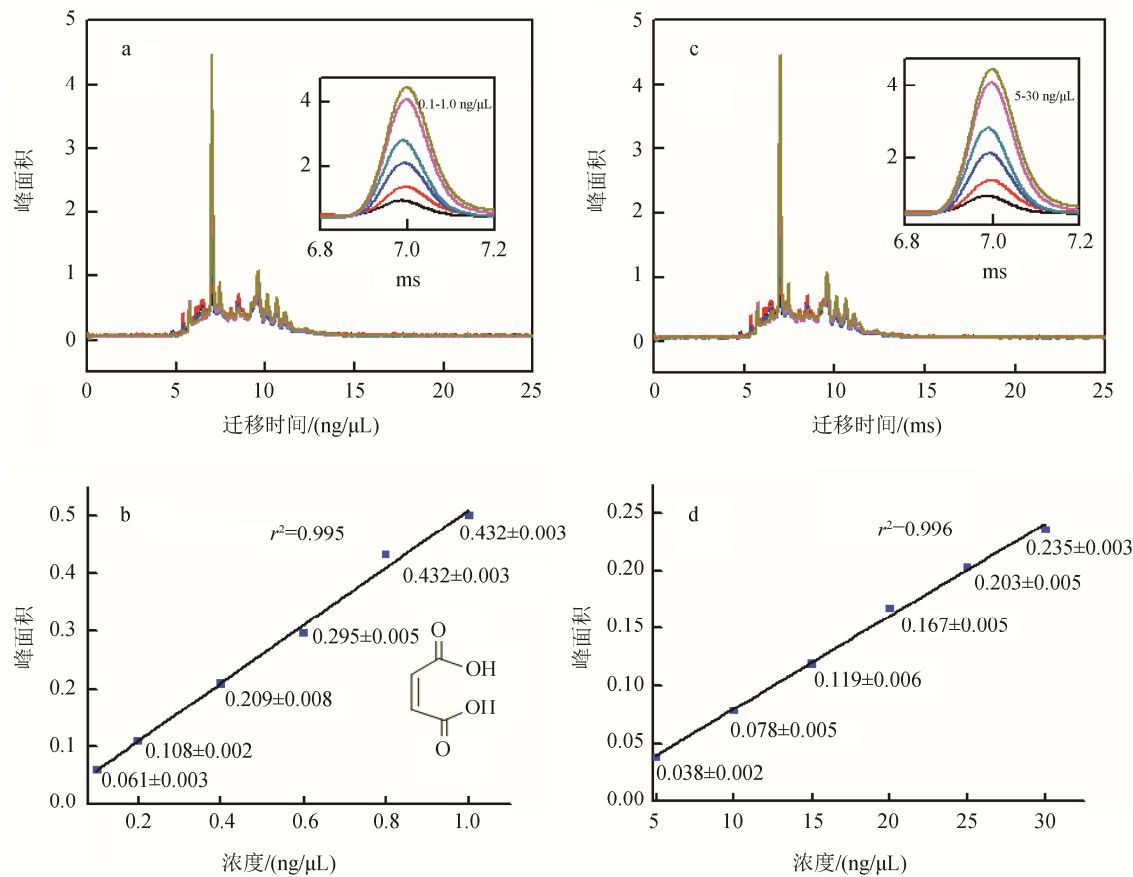


图 3 马来酸的响应信号以及标准曲线

Fig. 3 The response of maleic acid and standard curve

注: a, b 表示在 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 ng/ μ L 马来酸标准品谱图和线性曲线; c, d 表示果汁饮料中分别加入马来酸标准品, 浓度达到 5、10、15、20、25 和 30 ng/ μ L 的谱图和线性曲线。

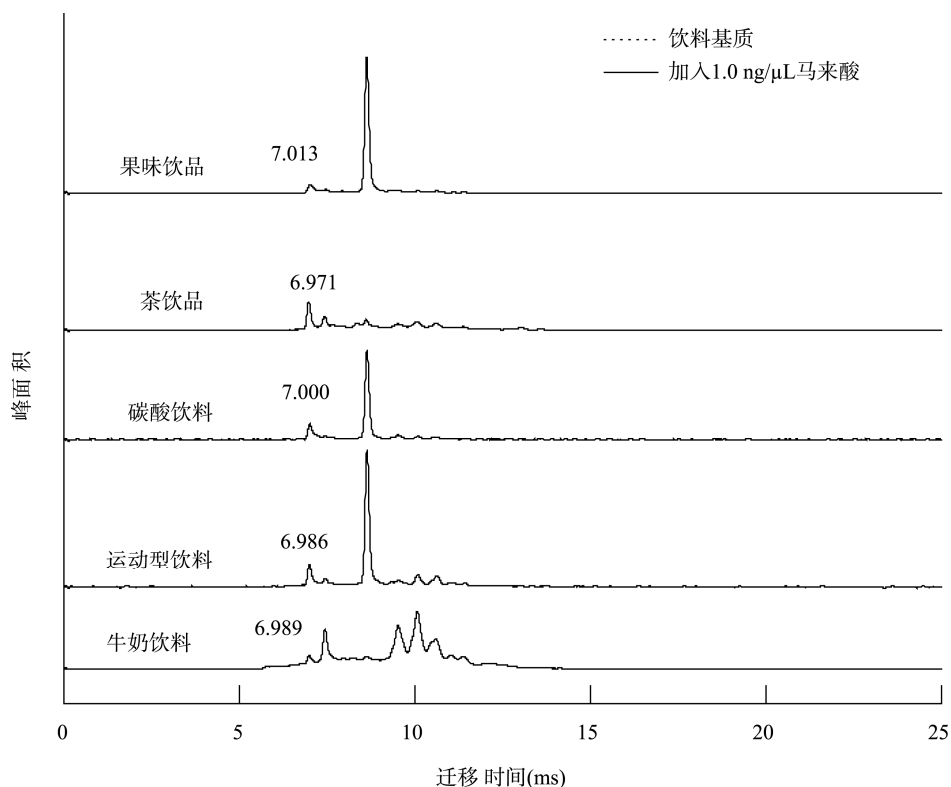


图4 在牛奶饮品、运动型饮料、碳酸饮料、绿茶和果味饮品中分别加入 1.0 ng/μL 的马来酸

Fig. 4 Milk, sports drinks, sodas, green tea and fruity drinks with maleic acid of 1.0 ng/μL

4 结 论

本文利用 GA2100 型台式离子迁移谱成功模拟了饮料中糖精钠和痕量马来酸的定性分析,并对定量分析做了展望。IMS 在定量和重现性方面尚有不足之处,需要进一步的完善。相比传统检测设备,IMS 检测时间短、操作简单、可以满足快速检测需求。目前国内,利用 IMS 进行现场快速检测和实验室研究还未得到广泛推广,在食品检测行业更是少见。随着仪器研究的不断进步,IMS 与质谱、色谱等的联合使用也将发挥积极作用。

参考文献

- [1] 陈丹萍, 杨富春, 张宝元. 超高效液相色谱法快速测定饮料中的安赛蜜、苯甲酸、山梨酸和糖精钠[J]. 现代食品科技, 2011, 05: 601–602, 533.
Chen DP, Yang FC, Zhang YB. Rapid determination of acesulfame, benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium by high

performance liquid chromatography (HPLC) for the [J]. Chin J Mod Food Sci Technol, 2011, 05: 601–602, 533.

- [2] GB 2760-2011 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2011 Standards for uses of food additive [S].
- [3] 程盛华, 丁丽, 林玲, 等. 高效液相色谱法同时测定月饼中的苯甲酸、山梨酸和糖精钠[J]. 食品科学, 2008, 06: 376–378.
Cheng SH, Ding L, Lin L, *et al.* High performance liquid chromatography (HPLC) for simultaneous determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in moon cakes [J]. Chinese J. Food Sci, 2008, 06: 376–378.
- [4] Wasik A, McCourt J, Buchgraber M. Simultaneous determination of nine intense sweeteners in foodstuffs by high performance liquid chromatography and evaporative light scattering detection-development and single-laboratory validation [J]. J Chromatogr A, 2007, 20: 187–196.
- [5] Grembecka M, Baran P, Blazewicz A, *et al.* Simultaneous determination of aspartame, acesulfame-K, saccharin, citric acid and sodium benzoate in various food products using HPLC–CAD–UV/DAD [J]. Eur Food Res Technol, 2014, 238: 357–365.

- [6] Bruno SNF, Cardoso CR, Maciel MMA, *et al.* Selective identification and quantification of saccharin by liquid chromatography and fluorescence detection [J]. Food Chem, 2014, 159: 309–315.
- [7] 薛霞, 张艳侠, 王艳丽, 等. 高效液相色谱法测定淀粉及相关食品中马来酸(酐)与富马酸的含量[J]. 分析测试学报, 2014, 03: 324–328.
- Xue X, Zhang YX, Wang YL, *et al.* Determination of maleic acid (anhydride) and fumaric acid in starch and related food by high performance liquid chromatography (HPLC) for the [J]. Chin J Instru Anal, 2014, 03: 324–328.
- [8] 陈健, 林真, 张玉燕, 等. 食品中马来酸的高压液相色谱法检测研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 05: 1499–1504.
- Chen J, Lin Z, Zhang YY, *et al.* Research of maleic acid in food by detection of high pressure liquid chromatography (HPLC) [J]. J Food Saf Qual, 2013, 05: 1499–1504.
- [9] Ewing RG, Atkinson DA, Eiceman GA, *et al.* A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds [J]. Talanta, 2001, 54(3): 515–529.
- [10] Makinen MA, Anttalainen OA, Sillanpaa ME. Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents [J]. Anal Chem, 2010, 82(23): 9594–9600.
- [11] Harris GA, Kwasnik M, Fernández FM. Direct analysis in real time coupled to multi-plexed drift tube ion mobility spectrometry for detecting toxic chemicals [J]. Anal. Chem, 2011, 83: 1908–1915.
- [12] Midey AJ, Camacho A, Sampathkumaran J, *et al.* High-performance ion mobility spectrometry with direct electrospray ionization (ESI-HPIMS) for the detection of additives and contaminants in food [J]. Anal Chim Acta, 2013, 804: 197–206.
- [13] Márquez-Sillero I, Cárdenas S, Valcárcel M. Direct determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in wines by single-drop ionic liquid microextraction coupled with multicapillary column separation and ion mobility spectrometry detection [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218: 7574–7580.
- [14] Krueger CA, Midey AJ, Kim T, *et al.* High performance ion mobility spectrometry as a fast and low cost green analytical technology part I: Analysis of nutritional supplements [J]. Int J Ion MobSpec, 2011, 14: 71–79.
- [15] Midey AJ, Patel A, Moraff C, *et al.* Improved detection of drugs of abuse using high-performance ion mobility spectrometry with electrospray ionization (ESI-HPIMS) for urine matrices [J]. Talanta, 2013, 116: 77–83.
- [16] Borsdorf H, Eiceman GA. Ion mobility spectrometry: Principles and applications [J]. Appl Spectrosc Rev, 2006, 41(4): 323–375.

(责任编辑: xx)

作者简介



张志刚, 硕士, 高级工程师, 主要研究食品中危害残留物分析。
E-mail: zhangzg@xmciq.gov.cn



方恩华, 硕士, 高级工程师, 主要研究食品安全分析。
E-mail: fangeh@xmciq.gov.cn