

# OnGuard II Ag 柱对磷酸盐含量测定的影响

邱 烨<sup>1</sup>, 孔维恒<sup>1</sup>, 高 峰<sup>1</sup>, 云 环<sup>1</sup>, 李佳慧<sup>2</sup>, 王文昭<sup>3</sup>, 冯 烁<sup>1</sup>,  
董 晶<sup>1</sup>, 刘 鑫<sup>1\*</sup>

[1. 中国海关科学技术研究中心, 北京 100026; 2. 国贸食品科技(北京)有限公司, 北京 102200;  
3. 中国科学院微生物研究所, 北京 100101]

**摘要: 目的** 研究前处理过程中使用 OnGuard II Ag 柱对磷酸盐测定值的影响。**方法** 以食品安全国家标准方法为基础, 设计了2部分的实验内容: 测定不同浓度磷酸钠溶液中磷酸盐的含量; 测定经过前处理后的2种鱼肉和3种肉松样品中磷酸盐的含量。**结果** 在2部分实验的前处理中使用 OnGuard II Ag 柱后, 磷酸钠溶液实验中随着磷酸钠溶液浓度的增加, 磷酸盐溶液的测定值回收率由106%降至15.0%; 样品实验中过柱后鱼肉和肉松的磷酸盐测定值降至未过柱的8.67%~10.3%。**结论** 在无基质和有基质干扰的情况下, 使用离子色谱测定磷酸盐含量过程中使用 OnGuard II Ag 柱, 均会严重影响到磷酸盐测定的准确性, 尤其会使高浓度磷酸盐样品中磷酸盐的测定值大幅度降低。

**关键词:** OnGuard II Ag 柱; 磷酸盐; 含量; 影响

## Influence of OnGuard II Ag cartridge on the determination of phosphate content

QIU Ye<sup>1</sup>, KONG Wei-Heng<sup>1</sup>, GAO Feng<sup>1</sup>, YUN Huan<sup>1</sup>, LI Jia-Hui<sup>2</sup>, WANG Wen-Zhao<sup>3</sup>,  
FENG Shuo<sup>1</sup>, DONG Jing<sup>1</sup>, LIU Xin<sup>1\*</sup>

(1. *Science and Technology Research Center of China Customs, Beijing 100026, China*; 2. *Guomao Food Science & Technology Co., Ltd, Beijing 102200, China*; 3. *Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China*)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the effect of OnGuard II Ag cartridge on phosphate determination during pretreatment. **Methods** Based on the national food safety standard method, two parts of the experiment were designed: the determination of the phosphate content in different concentrations of sodium phosphate solutions, the determination of the phosphate content in the two kinds of fish meat and three kinds of meat floss samples after pretreatment. **Results** After using the OnGuard II Ag cartridge in the pretreatment of two experiments, the recovery rates of the measured value of the phosphate solution decreased from 106% to 15.0% as the concentration of the sodium phosphate solution increased in the sodium phosphate solution experiment, and the measured value of phosphate of fish meat and meat floss also decreased to 8.67%–10.3% of that before passing through cartridge in food sample experiment. **Conclusion** In the absence of matrix and matrix interference, the use of OnGuard II Ag cartridge in the determination of phosphate content by ion chromatography will seriously affect the accuracy of phosphate determination, especially in high-concentration phosphate samples, it can lead to a significant decrease in the determination value of phosphate.

\*通信作者: 刘鑫, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全与食品检测技术。E-mail: liuxin\_cn@qq.com

\*Corresponding author: LIU Xin, Ph.D, Professor, Science and Technology Research Center of China Customs, Beijing 100026, China. E-mail: liuxin\_cn@qq.com

**KEY WORDS:** OnGuard II Ag cartridge; phosphate; content; effect

## 0 引 言

磷酸盐是一种几乎在所有食物中天然存在的成分之一,同时磷酸盐还是一种常见的食品添加剂,通常作为水分保持剂、膨松剂、稳定剂等广泛应用于食品加工中。由于磷酸盐可以提高肉制品的保水性,改良肉质<sup>[1-2]</sup>,因此在肉制品的加工中的应用尤为广泛。但有资料显示,当过量的磷酸盐被摄入人体之后,会影响人体对钙元素的吸收,从而造成人体内钙磷比例的失衡,严重时会造成骨质疏松,造成骨骼畸形、发育迟缓等病症<sup>[1-6]</sup>。因此,我国对磷酸盐在食品中的使用范围和限量有严格的限制:在食品安全国家标准 GB 2760—2015《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》<sup>[7]</sup>中,对肉制品和水产品中磷酸盐的限量是 5.0 g/kg(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)。同时,国家制定了食品中磷酸盐的测定方法 GB 5009.256—2016《食品安全国家标准 食品中多种磷酸盐的测定》<sup>[8]</sup>,测定方法为离子色谱法。在食品之外的领域,离子色谱法也是作为磷酸盐测定的主要手段之一<sup>[9]</sup>。在离子色谱法的样品预处理过程中,排除磷酸根离子之外其他离子(特别是  $\text{Cl}^-$  等卤素离子)的干扰时,常会用到 OnGuard II Ag 柱(以下简称 Ag 柱)<sup>[10]</sup>。它的主要原理是利用柱中螯合树脂浓缩的大量  $\text{Ag}^+$ ,利用  $\text{Ag}^+$  磷酸盐官能团结合溶液中的高浓度  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  等卤素离子,生成卤化银沉淀保留在柱中,从而去除溶液中过高的  $\text{Cl}^-$  等卤素离子,以达到减少杂质离子对待测物质出峰的干扰、提高测定准确性的目的<sup>[11-14]</sup>。但是,如果在使用离子色谱法进行磷酸盐含量测定的前处理中使用 Ag 柱排除卤素离子干扰,就会出现磷酸盐的测定值过低、丧失准确性的现象。那么是否只要溶液中有磷酸盐存在,过 Ag 柱之后就会发生测定值偏低的情况;Ag 柱是否是因为样品基质的存在才会对  $\text{PO}_4^{3-}$  产生大的干扰;当有复杂基质存在时(如食品基质),Ag 柱排除磷酸盐的问题是否有所缓解,这些都是需要探讨的问题。鉴于以上问题,本研究设计了两部分实验:(1)以一系列浓度的磷酸钠溶液模拟无干扰基质的情况:溶液在过 Ag 柱前先上机测定磷酸盐含量值,再经活化后的 Ag 柱过滤并再一次测定;(2)用实际食品样品进行磷酸盐含量测定:选取新鲜鱼肉和肉松这 2 类磷酸盐本底值较高的样品,进行超声提取、过滤和离心等处理后,分别在经过与不经过 Ag 柱过滤的情况下收集样品溶液,上机测定其中的磷酸盐含量并对比其差异。食品样品的前处理步骤参考 GB 5005.256—2016《食品安全国家标准 食品中多种磷酸盐的测定》<sup>[8]</sup>。测定完成后,汇总 2 个阶段的实验数据进行分析,为磷酸盐含量的准确测定提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 仪器及耗材

ICS-3000 型离子色谱仪(美国安捷伦科技公司);OnGuard II Ag 小柱、OnGuard II RP 小柱(美国赛默飞公司);BSA323S 型电子天平(德国赛多利斯集团);KQ-500E 型超声机(江苏省昆山市超声仪器有限公司);3-30KS 高速冷冻离心机(德国 SIGMA 公司);Mill-Q 超纯水一体化系统(美国密理博公司)。

#### 1.1.2 实验试剂

氢氧化钠[NaOH](分析纯,国药集团有限公司);磷酸钠[ $\text{NaPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ](分析纯,天津福晨化学试剂有限公司);超纯水(Mill-Q 超纯水一体化系统,实验室自制)。

#### 1.1.3 实验样品

选取 2 种新鲜的鱼肉和 3 种不同品牌和产地的肉松,粉碎并分别混匀。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 溶液配制

氢氧化钠溶液(50 mmol/L):称取 0.4 g 氢氧化钠于 1000 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度;

氢氧化钠溶液(10 mmol/L):称取 2.0 g 氢氧化钠于 1000 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度;

磷酸钠中间液(1000 mg/L):称取 0.400 g 磷酸钠 [ $\text{NaPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ]于 100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(10 mmol/L)定容至刻度;

磷酸钠溶液(0.5~100 mg/L):按下表中的体积分别准确移取磷酸钠中间液至 25 mL 比色管中,用 10 mmol/L 氢氧化钠溶液定容<sup>[8]</sup>,得到表 1 中一系列浓度的磷酸钠溶液。

#### 1.2.2 实验步骤

##### ①磷酸钠溶液实验

对照组:按表 1 中的浓度配制磷酸钠溶液,每个浓度配制 2 个平行溶液;将配制好的磷酸钠溶液上离子色谱仪测定磷酸盐含量,并计算每个浓度下测定值的算术平均值。

实验组:从配制好的磷酸钠溶液中每个取 10 mL,用经过超纯水活化后的 Ag 柱过滤;弃去前 9 mL,收集最后 1 mL。每次过柱均使用新的 Ag 柱,以保证 Ag 柱过滤效果的统一。将滤液过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜,上机测定。

##### ②样品实验

分别称取 2.5 g 鱼肉和肉松样品,每个样品均称取 4 个平行。

用 50 mmol/L 氢氧化钠溶液将样品洗入 100 mL 容量

瓶中,定容至刻度;在 80 °C下超声提取 30 min,每隔 5 min 振摇 1 次,之后冷却至室温;取滤液在 4 °C下 8000 r/min 离心 10 min,取上清液。

将 4 个平行样品两两分为对照组和实验组,对照组样品的上清液使用经甲醇活化过的 OnGuard II RP 柱(以下简称 RP 柱)过滤,实验组样品的上清液使用 RP 柱和 Ag 柱过滤。

两组样品过滤时均弃去前 9 mL,收集最后 1 mL 滤液;过 0.45 μm 滤膜后,用离子色谱仪测定磷酸盐含量<sup>[8]</sup>。

表 1 磷酸钠溶液的浓度  
Table 1 Concentration of sodium phosphate solution

序号	移取体积/mL	磷酸钠溶液浓度/(mg/L)
1	0.0125	0.5
2	0.0250	1.0
3	0.0500	2.0
4	0.0750	3.0
5	0.100	4.0
6	0.125	5.0
7	0.150	6.0
8	0.175	7.0
9	0.200	8.0
10	0.225	9.0
11	0.250	10.0
12	0.275	11.0
13	0.300	12.0
14	0.350	14.0
15	0.375	15.0
16	0.425	17.0
17	0.500	20.0
18	0.625	25.0
19	0.750	30.0
20	1.00	40.0
21	1.25	50.0
22	1.50	60.0
23	1.75	70.0
24	2.00	80.0
25	2.50	100.0

### 1.2.3 仪器条件

①仪器配置: KOH 在线淋洗液发生器(eluent generator, EGC)、ASRS 500 型阴离子抑制器(4 mm)、AS16 高容量阴离子交换柱(250 mm×4 mm)、Ion Pac AG16 保护柱(50 mm×4 mm)、电导检测器。

②仪器条件: 抑制器电流: 161 mA; 色谱柱柱温: 30 °C; 淋洗液流速: 1 mL/min; 进样量: 25 μL; 仪器分析过程采用梯度淋洗方式。淋洗程序见表 2。

表 2 梯度淋洗程序  
Table 2 Gradient elution program

时间/min	KOH 浓度/mmol
0	25
25	65
30	25
31	25
40	25

## 2 结果与分析

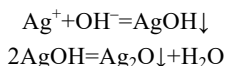
### 2.1 磷酸钠溶液中磷酸盐含量的测定结果与分析

磷酸钠溶液实验的离子色谱图见图 1,  $\text{PO}_4^{3-}$  出峰时间为 10.1 min, 在该条件下  $\text{PO}_4^{3-}$  的色谱峰峰形较好, 且可以与溶液中的其他干扰离子(如  $\text{Cl}^-$ ) 的色谱峰完全分离。

从磷酸钠溶液实验测定结果(表 3)可以初步看出, 在磷酸盐浓度小于 6.0 mg/L 时, 随着磷酸钠溶液浓度的增高, 两组的磷酸盐测定值回收率均大于 80%, 数值增加趋势基本保持一致; 在磷酸钠溶液浓度大于 6.0 mg/L 后, 过 Ag 柱之后的实验组磷酸盐测定值和回收率都在逐渐降低: 对照组测定平均值为 6.06 mg/L 时(回收率为 101%)时, 实验组测定平均值为 5.12 mg/L (回收率为 85.3%); 而对照组测定平均值为 98.3 mg/L 时(回收率为 98.3%), 实验组测定平均值降到 15.0 mg/L (回收率为 15.0%)。虽然从实验组数据整体也呈现出随磷酸钠溶液浓度增加而增加的趋势, 但增幅远比对照组的测定均值小得多。此外, 从表 3 的数据和图 2 的趋势中可以看出, 随着浓度的增加, 对照组与实验组的数值相差得越来越大, 并且实验组数据的趋势线存在 2 个比较明显的“平台”区间和一个“剧变”区间: 当磷酸钠浓度计算值为 6.0~15.0 mg/L 时, 实验组的测定均值保持在 4.41~5.23 mg/L 区间内; 磷酸钠浓度计算值为 17.0~100 mg/L 时, 实验组均值为 10.1~15.1 mg/L。而当磷酸钠浓度计算值为 15.0~17.0 mg/L, 测定值发生“剧变”——实验组均值由 4.85 mg/L 增加至 10.1 mg/L。上述这些变化在磷酸钠浓度为 0.5~30 mg/L 的区间内体现得较为明显(图 2)。因此, 根据过滤后测定数值趋势的不同, 将测定数据分为 4 个阶段: 磷酸钠溶液浓度为 0.5~5.0 mg/L 的第一阶段、浓度为 6.0~15.0 mg/L 的第二阶段(平衡阶段)、15.0~17.0 mg/L 的第三阶段(提升阶段)和浓度大于 17.0 mg/L 的第四阶段(再次平衡阶段)。以下将对这 4 个阶段的情况分别进行描述和分析:

## ①第一阶段(磷酸钠浓度为 0.5~5.0 mg/L):

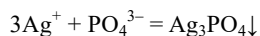
在碱性磷酸钠溶液通过 Ag 柱过滤的过程中, 产生的化学反应主要为 2 类: (1)小柱中的  $\text{Ag}^+$  与溶液中的  $\text{OH}^-$  发生化学反应; (2) $\text{Ag}^+$  与磷酸钠溶液发生的化学反应。由于溶剂为氢氧化钠溶液, 因此溶液呈现碱性。在经过 Ag 柱时, 首先溶液中的  $\text{OH}^-$  会与  $\text{Ag}^+$  反应, 生成的  $\text{AgOH}$  水解产生黑色沉淀  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 被保留在 Ag 柱中。由于整个实验中采用的  $\text{NaOH}$  溶液浓度固定不变, 可以认为这一过程所消耗的  $\text{Ag}^+$  的量基本维持不变。反应式如下:



在磷酸钠溶液平衡体系中, 阴离子组成主要有  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。因为实验中采用的  $\text{NaOH}$  溶液的浓度为 10 mmol/L, 溶液 pH 值计算如下:

$$\begin{aligned}c(\text{H}^+) &= \frac{1 \times 10^{-14}}{0.01} = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \\ (\text{H}^+) &= -\log_{10}(-12) = 12\end{aligned}$$

当溶液整体 pH 值为 9~12 时, 磷酸钠溶液体系达到离子平衡时主要的阴离子为  $\text{PO}_4^{3-}$ <sup>[15]</sup>, 与  $\text{Ag}^+$  反应生成  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ <sup>[16]</sup>。反应的离子式如下:

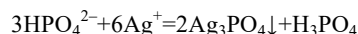


在整个实验过程中作为溶剂的氢氧化钠溶液浓度不变, 而不同浓度的磷酸钠溶液过滤之后的测定值与过滤前相比呈现出了明显的差异。由此, 首先可以判断出, 虽然生成  $\text{AgOH}$  反应过程中消耗了一部分  $\text{Ag}^+$ , 但由于实验中氢氧化钠溶液浓度不变, 因此这部分反应所消耗的  $\text{Ag}^+$  量也是不变的, 所以氢氧化钠的存在并不是影响  $\text{PO}_4^{3-}$  测定值变化的主要原因。其次, 结合计算得出的磷酸钠溶液的 pH 值情况、实验后期逐步增加的  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度与实验组测定值的“剧变”的发生, 可以推测在磷酸钠溶液通过 Ag 柱的过程中,  $\text{Ag}^+$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  发生了反应, 并且最终影响了实验组的测定值。

由于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  本身微溶, 根据第一阶段的数据可以推测出: 此时滤液中  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  浓度较低, 并未达到可以析出的程度, 因此以离子的形式保留在了滤液中。从数据和趋势图上可以看出, 此时实验组的测定值随着对照组和磷酸钠浓度计算值增大而增大, 而且增加的趋势几乎相同。

## ②第二阶段(磷酸钠浓度为 6.0~15.0 mg/L):

从这个阶段的数据中可以看出, 对照组测定均值与实验组测定均值的差异开始逐渐拉大: 实验组的测定值基本保持在 4~5 mg/L 左右, 且基本不随磷酸钠溶液浓度的增加而变化。首先可以推测出, 这个阶段中由于溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  增加, 致使过 Ag 柱时产生的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的量逐渐增加; 另外溶液在反应过程中消耗了  $\text{OH}^-$ , 溶液的 pH 值降低。根据磷酸盐溶液体系的平衡情况<sup>[15]</sup>, 此时可能会出现少量  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 与  $\text{Ag}^+$  反应可生成  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。反应式如下:



另一方面, 由于生成的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  总量增加, 此时  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在溶液达到饱和、作为沉淀析出并被保留在 Ag 柱中; 而此时由于 Ag 柱的容量未到达上限, 所以此阶段虽然磷酸钠溶液的浓度由 6.0 mg/L 增加至 15.0 mg/L, 但是  $\text{Ag}^+$  的量依然可以满足生成  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  反应的需求, 所以滤液中磷酸盐的测定值并未增大。

## ③第三阶段(磷酸钠浓度为 15.0~17.0 mg/L):

当磷酸钠溶液浓度处于 15.0~17.0 mg/L 的区间时, 实验组测定均值从 4.85 mg/L 直接增加到了 10.06 mg/L。并且, 当磷酸钠溶液浓度从 17.0 mg/L 增加至 100 mg/L 的过程中, 测定值维持在 10.0~15.1 mg/L 之间, 基本保持不变。由此可以推测, 在磷酸钠溶液浓度在 15.0~17.0 mg/L 时, 测定值的增加并不是由于人为因素而产生的偶然现象, 而是溶液中的  $\text{PO}_4^{3-}$  增加到一定浓度后引起的。这种变化发生的原因有可能是过滤前  $\text{PO}_4^{3-}$  量的增加以及  $\text{Ag}^+$  消耗量的变化, 导致过 Ag 柱时的主反应和滤液中的电离平衡的变化, 例如溶液中  $\text{HPO}_4^{2-}$  增加使得反应产生的沉淀量减少<sup>[16]</sup>等。而这个未知的变化最终产生的现象是: 相比磷酸钠溶液浓度为 15.0 mg/L, 浓度为 17.0 mg/L 时, 实验组的测定均值增大了 1 倍左右。而这一阶段的反应机理, 仅从离子色谱的测定数据上无法进一步进行解释, 还需要今后更深一步的研究。

## ④第四阶段(磷酸钠浓度为 18.0~100.0 mg/L):

这一阶段数值的趋势与第二阶段较为相似: 在经过第三阶段的变化之后, 随着磷酸钠溶液浓度增加, 实验组测定均值的趋势基本维持不变, 并且在溶液计算浓度到达实验终点的 100 mg/L 之前, 并未再出现类似第三阶段一样测定值急剧增加的状况。可以认为在这一阶段中, 过 Ag 柱时发生的反应与上一阶段相比并没有发生实质性的变化, 并且在对照组的测定均值达到 98.3mg/L 时, 实验组的测定均值仍然仅为 15.0 mg/L。据此还可以推测出此时  $\text{Ag}^+$  的量仍然能够满足这一阶段的反应需求, 因此数值依然保持较为平稳的趋势。

从磷酸钠溶液的实验数据中可以得出以下两点: (1) 在没有样品基质存在的碱性溶液中, 使用 Ag 柱确实会对使用离子色谱法进行磷酸盐的含量测定的结果值造成较大的影响, 特别是在磷酸钠溶液的浓度增加到 5.0 mg/L 以上时, 过柱前后的测定值开始出现差异, 并且逐渐增大; (2) 在磷酸钠溶液浓度逐步增加的过程中, Ag 柱中的反应可能发生了某些变化, 使过柱后的测定值随着磷酸钠溶液浓度的增加呈现出“增加-稳定-增加-稳定”的阶段趋势。

## 2.2 实际样品中磷酸盐的含量测定结果与分析

鱼肉和肉松样品的离子色谱图见图 3。采用上文所述

的仪器条件下,  $\text{PO}_4^{3-}$  的出峰时间为 10.157 min, 结合磷酸钠的色谱图可以看出, 在此条件下磷酸根的出峰时间基本

保持不变。并且, 此时  $\text{PO}_4^{3-}$  离子色谱峰可以与其他杂质峰可以完全分离, 且峰形较好、便于准确定量。

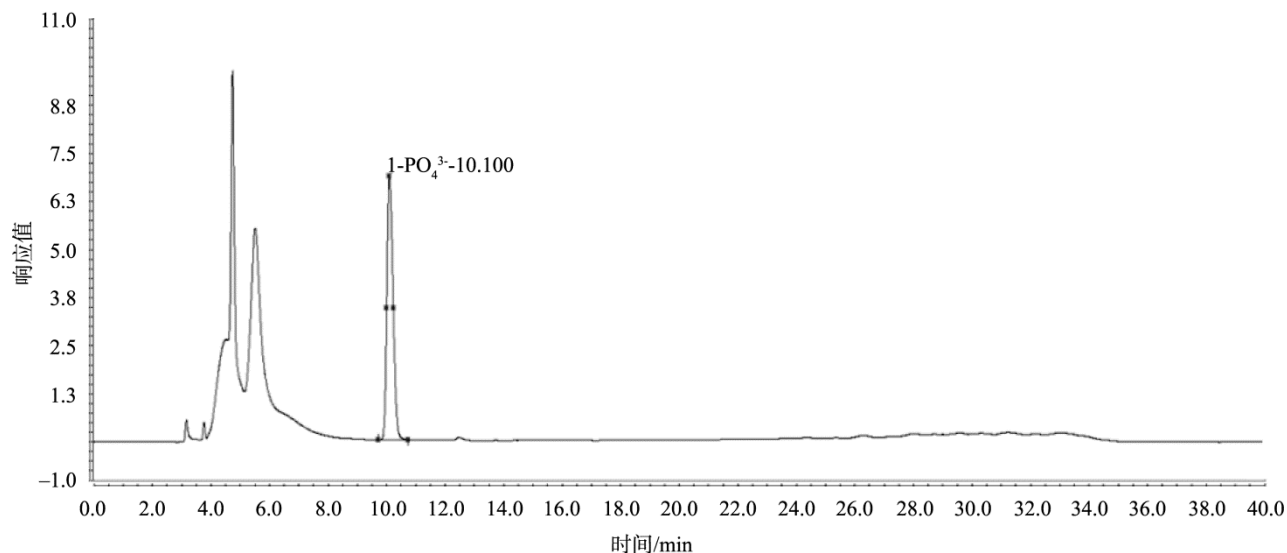


图1 磷酸钠溶液中磷酸盐离子色谱图

Fig.1 Chromatograms of phosphate ion in sodium phosphate solution

表3 磷酸钠溶液过滤前后的磷酸盐测定值

Table 3 Measured value of phosphate before and after filtration of sodium phosphate solution

序号	磷酸钠溶液计算浓度 /(mg/L)	对照组的测定平均值 /(mg/L)	对照组的测定回收率 /%	过滤后 $\text{PO}_4^{3-}$ 测定平均值 /(mg/L)	实验组的测定回收率 /%
1	0.5	0.52	104	0.53	106
2	1.0	1.02	102	1.03	103
3	2.0	1.99	99.5	1.87	93.5
4	3.0	2.72	90.7	2.58	86.0
5	4.0	3.95	98.8	3.63	90.8
6	5.0	5.08	102	4.90	98.0
7	6.0	6.06	101	5.12	85.3
8	7.0	6.82	97.4	4.41	63.0
9	8.0	7.98	99.8	4.76	59.5
10	9.0	8.86	98.4	4.77	53.0
11	10.0	9.69	96.9	5.06	50.6
12	11.0	13.0	103	4.18	38.0
13	12.0	14.0	103	5.23	43.6
14	14.0	15.0	107	4.61	32.9
15	15.0	15.0	100	4.85	32.3
16	17.0	16.9	99.4	10.1	59.4
17	20.0	19.8	99.0	11.2	56.0
18	25.0	24.9	99.6	13.6	54.4
19	30.0	29.2	97.3	12.8	42.7
20	40.0	39.4	98.5	12.8	32.0
21	50.0	50.2	100	14.6	29.2
22	60.0	59.9	99.8	13.0	21.7
23	70.0	71.4	102	15.1	21.6
24	80.0	80.2	100	13.6	17.0
25	100	98.3	98.3	15.0	15.0

鱼肉和肉松的实际样品测定数据如表 4 所示。从数据中可以看出, 对照组中几种样品的磷酸盐本底含量都比较高: 作为非加工食品的生鲜鱼肉样品测定值在 4750~5041 mg/kg, 作为加工食品的肉松样品的测定值更高于鱼肉。其次, 通过对比 2 组数据可以发现, 鱼肉样品实验组的测定值仅为对照组的 9.58%~10.3%, 肉松样品的实验组为 8.67%~10.2%, 这 2 类样品在经过 Ag 柱过滤后的测定值都受到了很大影响。根据前处理步骤

的称样量和定容体积, 可以计算出上机前的溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  的含量数据在 118.8~188.4 mg/L 之间。在磷酸盐溶液实验中, 当磷酸盐溶液浓度为 100 mg/L 时, 过 Ag 后的回收率为 15.0%, 而样品的实验组测定值仅为未过柱的 8.67%~10.3%, 相比磷酸钠溶液, 比率并未升高或维持不变, 反而降得更低。因此可以得出, Ag 柱尤其会对高磷酸盐样品的含量测定值产生较大影响, 并且样品基质的存在并不能减小过 Ag 柱对磷酸盐测定值的影响。

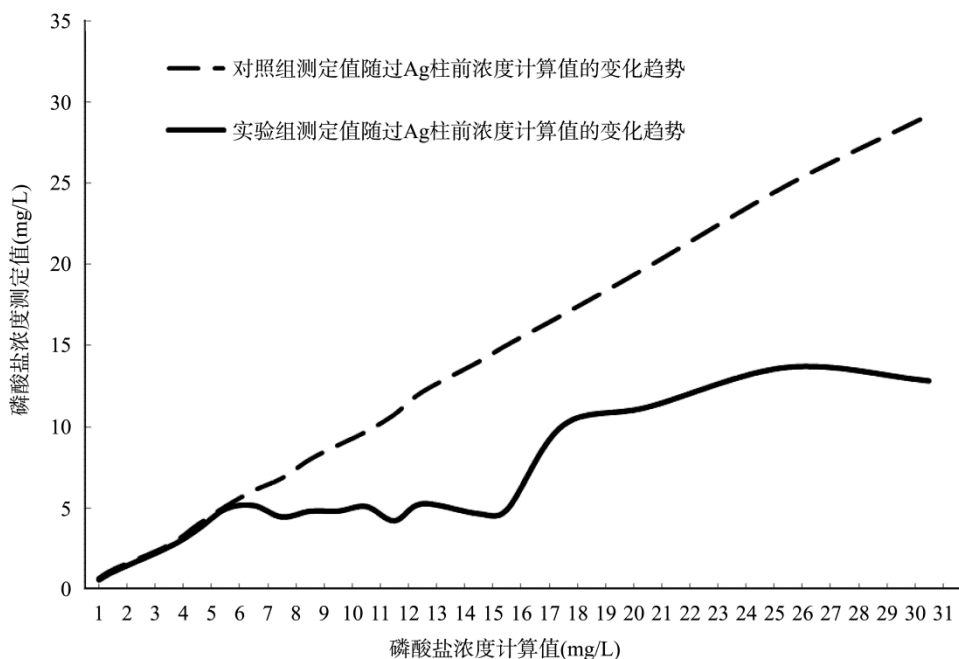


图 2 过 Ag 柱前后磷酸盐测定值趋势对比(0.5~30 mg/L)

Fig.2 Comparison of the trend of phosphate determination value before and after the Ag cartridge(0.5~30 mg/L)

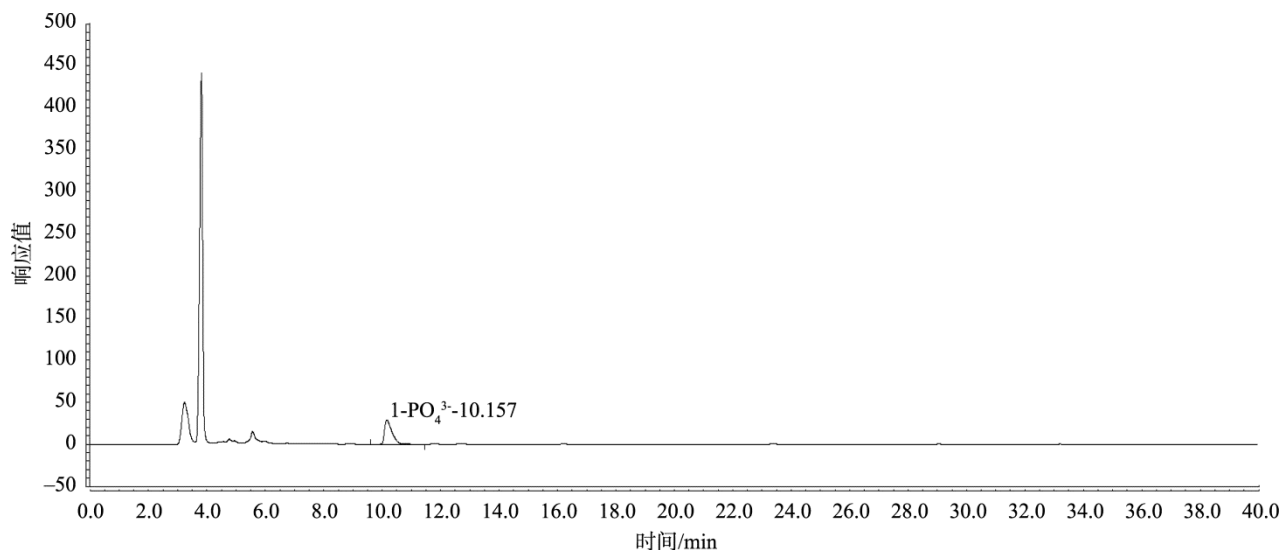


图 3 鱼肉样品中磷酸盐的离子色谱图

Fig.3 Chromatograms of phosphate in fish

表4 实际样品中对照组(未过 Ag 柱)与实验组(过 Ag 柱)磷酸盐的测定值对比  
Table 4 Comparison of phosphate content in samples between control group(without Ag cartridge)and study group (treated by the Ag cartridge)

样品	对照组的磷酸盐含量/(mg/kg)	实验组的磷酸盐含量/(mg/kg)	测定值百分比(实验组/对照组)/%
鱼肉 1-1	4892	468.8	9.58
鱼肉 1-2	4750	487.9	10.3
鱼肉 2-1	5041	502.8	10.0
鱼肉 2-2	4816	490.4	10.2
肉松 1-1	7466	765.0	10.2
肉松 1-2	7535	772.1	10.2
肉松 2-1	5989	519.5	8.67
肉松 2-2	5820	572.1	9.83
肉松 3-1	6751	667.2	9.88
肉松 3-2	6841	679.0	9.93

### 3 结论

本研究在参考 GB 5009.256—2016 方法的基础上,分别对 0.5~100 mg/L 磷酸钠溶液和鱼肉、肉松样品进行过 Ag 柱的实验对比。通过数据分析发现,0.5~5.0 mg/L 磷酸钠溶液过 Ag 柱后,磷酸盐的测定回收率为 86.0%~106%;随着磷酸钠溶液浓度增加,过柱之后的测定值呈现“增加-稳定-增加-稳定”的规律性变化,最终当磷酸钠溶液浓度为 100 mg/L 时,过 Ag 后测定平均值为 15.0 mg/L,测定回收率仅为 15.0%;鱼肉和肉松的样品实验中,过柱前磷酸盐本底含量均值的区间为 4750~7535 mg/kg,过柱后为 468.8~772.1 mg/kg,测定值仅为未过柱的 8.67%~10.3%。通过实验研究,可以得出以下两点:首先是在磷酸盐含量的测定过程中,Ag 柱会降低过柱前后样品溶液中的磷酸盐含量,尤其是在高磷酸盐含量的样品中,使用 Ag 柱会导致磷酸盐的损失率更大;其次是当复杂基质(如食品基质)存在时,磷酸盐在过 Ag 柱过程中依然会有较多的损失。因此不建议使用 OnGuard II Ag 柱去除样品中的 Cl<sup>-</sup>等干扰离子。如果需要排除干扰,可以使用调整色谱条件提高 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>分离度等其他方法以及降低杂质的干扰。

### 参考文献

- [1] 张梦晗,陈宏,封丽,等.食品中磷酸盐检测技术研究进展[J].食品工业科技,2015,36(19):395-399.  
ZHANG MH, CHEN H, FENG L, *et al.* Research advance in determination techniques of phosphate in food [J]. *Sci Technol Food*, 2015, 36(19):395-399.
- [2] LENZI LJ, LUCCHESI PMA, MEDICO L, *et al.* Effect of the food additives sodium citrate and disodium phosphate on shiga toxin-producing escherichia coli and production of six-phages and shiga toxin [J]. *Front Microbiol*, 2016, 7(e32393): 1-7.
- [3] 王鹏,严玉玲.复合磷酸盐在食品中的应用分析[J].食品界,2017,(4): 103.  
WANG P, YAN YL. The compound phosphates application analysis in food [J]. *Food Ind*, 2017, (4): 103.
- [4] WEINER ML, SALMINEN WF, LARSON PR, *et al.* Toxicological re-view of inorganic phosphates [J]. *Food Chem Toxicol*, 2001, 39(8): 759-786.
- [5] 林钊,蒋高强.肉制品复合磷酸盐保水剂的优化[J].浙江农业科学,2017,58(10):1746-1748.  
LIN C, JIANG GQ. Optimization of compound phosphate water-retaining agent for meat products [J]. *J Zhejiang Agric Sci*, 2017, 58(10): 1746-1748.
- [6] 杨洁,杨钊,闫加省,等.青岛市市售肉制品中磷酸盐水平及健康风险评估[J].中国卫生检验杂志,2016,26(8):1195-1197.  
YANG J, YANG Z, YAN JS, *et al.* Health risk assessment and detection of phosphates levels in meat products sold in Qingdao [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(8): 1195-1197.
- [7] GB 2760—2015 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].  
GB 2760—2015 National food safety standard-Standard for use of food additives [S].
- [8] GB 5009.256—2016 食品安全国家标准 食品中多种磷酸盐的测定[S].  
GB 5009.256—2016 National food safety standard-Determination of various phosphates in foods [S].
- [9] 凌约涛,王帆,郭少飞,等.离子色谱法测定洗涤剂中多聚磷酸盐的研究[J].日用化学工业,2014,44(10):594-596.  
LING YT, WANG F, GUO SF, *et al.* Determination of polyphosphates in detergent by ion chromatography [J]. *China Surfact Deterg Cosmet*, 2014, 44(10): 594-596.
- [10] 郝新焕,杨欢,崔轲龙.样品前处理技术在离子色谱分析中的应用[J].全面腐蚀控制,2017,31(3):17-20,42.  
HAO XH, YANG H, CUI KL. Sample preparation technology in the application of ion chromatography analysis [J]. *Total Corros Control*, 2017, 31(3): 17-20, 42.
- [11] 蒋文捷.银预处理柱技术在检测硫酸中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>中的应用[J].宝钢技术,2002,(1):8-11.

JIANG WJ. Application of OnGuard-Ag cartridge technology to SO<sub>2</sub><sup>4-</sup> ion detection in industry synthetic hydrochloric acid [J]. Baosteel Technol, 2002, (1): 8-11.

[12] 李进. 离子色谱分析中样品预处理方法[J]. 四川化工, 2014, 17(2): 40-43.

LI J. Sample preparation methods for ion chromatographic analysis [J]. Sichuan Chem Ind, 2014, 17(2): 40-43.

[13] 叶明立, 施青红, 王一琦. 离子色谱样品预处理技术[J]. 现代科学仪器, 2004, (2): 49-53.

YE ML, SHI QH, WANG YQ. Sample pretreatment technology of ion chromatography [J]. Mod Sci Instrum, 2004, (2): 49-53.

[14] 刘纪勇, 谢光明, 王彦美, 等. OnGuard II Ag 柱对孔隙水前处理过程的影响及作用[J]. 广州化工, 2014, 42(10): 139-141.

LIU JY, XIE GM, WANG YM, *et al.* Influence and effect of the pre-treatment process on OnGuard II Ag cartridge to the pore water [J]. Guangzhou Chem Ind, 2014, 42(10): 139-141.

[15] 彭浩, 郭静, 李兵. 低浓度磷酸盐去除过程中的存在形态分析[J]. 当代化工研究, 2020, (13): 33-35.

PENG H, GUO J, LI B. Form of phosphorus in low concentration phosphorus removal process [J]. Mod Chem Res, 2020, (13): 33-35.

[16] 段丽萍. 磷酸体系的平衡计算及磷酸银生成条件的探索[J]. 阴山学刊(自然科学版), 2007, (2): 61-63.

DUAN LP. Equilibrium computation in phosphoric acid system and exploration of the conditions making Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [J]. Yinshan Acad J (Nat Sci Ed), 2007, (2): 61-63.

(责任编辑: 韩晓红)

### 作者简介

邱 焯, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析。  
E-mail: bjqtqcq7850y@163.com

刘 鑫, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为食品安全与食品检测技术。  
E-mail: liuxin\_cn@qq.com



## “食品保鲜与贮藏”专题征稿函

随着生活水平的逐渐提高, 人们对食品的质量有了更高的要求。因此, 保鲜技术被广泛应用于食品的加工流通过程中。如何保持食品的新鲜度以及食品在储藏过程中的安全性成为目前研究的重点。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品保鲜与贮藏”专题, 由浙江大学 罗自生 教授 担任专题主编, 主要围绕 (1)果蔬、粮食、水产品、禽肉制品等食品保鲜方法、技术; (2)食品在储藏中的生理、生化变化; (3)食品腐败以及控制方法等或您认为有意义的领域展开讨论, 计划在 2021 年 6 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊主编国家风险评估 吴永宁 研究员 及浙江大学 罗自生教授 特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2021 年 3 月 19 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式(注明专题): 食品保鲜与贮藏

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

E-mail: [jfoodsq@126.com](mailto:jfoodsq@126.com)

《食品安全质量检测学报》编辑部