

离子色谱法测定糖蜜样品中氯离子、硫酸根和硝酸根含量

赵文君^{1,2}, 史晓梅², 吴子毅², 张江旭², 赵金力¹, 张双虹², 谢云峰^{2*}, 赵抒娜^{1,2*}

(1. 中粮屯河糖业股份有限公司, 农业部糖料与番茄质量安全控制重点实验室, 昌吉 831100; 2. 中粮营养健康研究院有限公司, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 北京 102209)

摘要: **目的** 建立离子色谱法测定糖蜜样品中氯离子、硫酸根离子和硝酸根离子含量的分析方法。**方法** 使用去离子水稀释样品, 将稀释后样品溶液过 IC Na 柱净化, 后上机测定样品的氯离子、硫酸根、硝酸根含量。使用 Ion PacTMAS19(4 mm×50 mm, 7.5 μm)为分析柱, KOH 淋洗液的浓度为 35.0 mmol/L, 流速 1.0 mL/min, 进样体积 50 μL, 采用外标法定量。**结果** 氯离子、硫酸根、和硝酸根标准溶液在 0.05~2.0 mg/L 内线性关系良好, r^2 大于 0.99, 检出限为 0.02~0.1 mg/L。在 1.0~4.0 mg/L 添加浓度上, 回收率为 85.4%~102.6%, 相对标准偏差为 3.63%~10.64%。**结论** 该方法操作简便且快速准确, 能够有效测定糖蜜中的氯离子、硫酸根和硝酸根含量, 满足糖蜜中氯离子、硫酸根和硝酸根的检测需求以及样品的分析测定。

关键词: 离子色谱法; 糖蜜; 氯离子; 硫酸根; 硝酸根

Determination of chloridion, sulfate and nitrate in molasses samples by ion chromatography

ZHAO Wen-Jun^{1,2}, SHI Xiao-Mei², WU Zi-Yi², ZHANG Jiang-Xu², ZHAO Jin-Li¹,
ZHANG Shuang-Hong², XIE Yun-Feng^{2*}, ZHAO Shu-Na^{1,2*}

(1. COFCO Sugar Co., Ltd., Key Laboratory of Quality & Safety Control for Sugar Crops and Tomato, Ministry of Agriculture of the PRC, Changji 831100, China; 2. COFCO Nutrition and Health Research Institute Co., Ltd., Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition & Foods, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, Beijing 102209, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of chlorine ions, sulfate ions and nitrate ions in molasses samples by ion chromatography. **Methods** The sample was diluted by deionized water, the diluted sample solution was purified by IC Na column, and then the content of chlorine ion, sulfate and nitric acid of the

基金项目: 新疆昌吉自治州协同创新(科技支疆)项目(2019C03)、2016 年新疆自治区高层次人才引进工程计划项目、中国博士后科学基金 61 批面上自主“西部地区博士后人才资助计划”项目(2017M613312XB)、特殊保障食品制造关键技术研究及新产品创制项目(2017YFD0400500)

Fund: Supported by Changji Collaborative Innovation Project in Xinjiang Uygur Autonomous Region (2019C03), 2016 High Level Talents of Xinjiang Uygur Autonomous Region, General Financial Grant from the China Postdoctoral Science Foundation (2017M613312XB), and National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (2017YFD0400500)

***通讯作者:** 谢云峰, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: xieyunfeng@cofco.com

赵抒娜, 高级工程师, 主要研究方向为天然产物分离纯化。E-mail: zhaoshuna@cofco.com

***Corresponding author:** XIE Yun-Feng, Senior Engineer, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Rm 403, COFCO Fortune Plaza No. 8, Chaoyangmen South Ave, Beijing 100020, China. E-mail: xieyunfeng@cofco.com

ZHAO Shu-Na, Senior Engineer, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Rm 403, COFCO Fortune Plaza No. 8, Chaoyangmen South Ave, Beijing 100020, China. E-mail: zhaoshuna@cofco.com

sample was determined by machine. Ion Pac TMS19 (4 mm×50 mm, 7.5 μm) was used as the analysis column. The concentration of KOH leachate was 35.0 mmol/L, the flow rate was 1.0 mL/min, and the volume of injection was 50 μL. External standard method was adopted for quantitative analysis. **Results** The normal solution of chloridion, sulfate and nitrate had good linear relationship in 0.05–2.0 mg/L, r^2 was greater than 0.99, and the limits of detection were 0.02–0.1 mg/L. The recoveries were 85.4%–102.6% and the RSDs were 3.63%–10.64% at 1.0–4.0 mg/L. **Conclusion** This method is simple, rapid and accurate, and can effectively determine the content of chloridion, sulfate and nitrate in molasses, so as to meet the requirements for the determination of chloridion, sulfate and nitrate in molasses as well as the analysis and determination of samples.

KEY WORDS: ion chromatography; molasses; chloridion; sulfate; nitrate

1 引言

甜菜糖蜜是以制糖甜菜为原料制糖后得到的残余糖浆, 接近中性的深黑色或褐色粘稠状物质。糖蜜(废蜜)中除含有未发酵的糖类以外, 还有比较丰富的非糖物质, 如多种无机阴离子, 包括氯离子、硫酸根、硝酸根等, 以及无机阳离子, 包括钠离子、钾离子、镁离子等, 同时还含有如甜菜碱、棉籽糖等有益于动物营养的功能性物质。全面评估这些非糖成分对于后续的糖蜜在饲料中的应用、制糖工艺及废蜜的综合利用具有指导作用^[1-4]。

常见的无机阴离子的测定方法有分光光度法和离子色谱法, 但是分光光度法测定阴离子含量具有耗时长、且会使用有毒试剂, 在测定样品中色素含量复杂的情况下容易产生无法测定或测定不准的问题。而离子色谱法前处理过程简单且安全, 其测定速度也远快于分光光度法, 且可同时检测多种离子, 在检测大量样品中阴离子含量时可节省大量人力、物力^[5-8]。目前对于糖蜜中氯离子、硫酸根和硝酸根含量的测定还没有相关国家标准的方法。离子色谱法检测速度快、灵敏度高、检出限低、可以同时检测多种离子, 在农业与环境部门应用较多, 大多用于检测水中的离子含量为主, 关于糖蜜中离子含量检测的研究较少。所以有必要开发离子色谱法测定糖蜜样品中多种离子同时检测的方法^[9-15]。

本研究采用离子色谱法测定糖蜜中的氯离子、硫酸根和硝酸根含量, 以期满足不同的实际需求, 并提供理论的数据支持, 为糖蜜中氯离子、硫酸根和硝酸根含量的测定提供快速准确的方法。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

氯离子标准溶液(1000 mg/L, Cl⁻)、硫酸根离子标准溶液(1000 mg/L, SO₄²⁻)、硝酸根离子标准溶液(1000 mg/L, NO₃⁻)(美国 o2si 标准品公司); IC Na 柱(天津博纳艾杰尔公司)。

2.2 仪器与设备

Dionex ICS-5000+ 型离子色谱仪(美国戴安公司); BSA 224S-CW 电子天平(德国赛多利斯集团); 去离子水系统[默克化工技术(上海)有限公司]。

2.3 样品前处理

准确称取糖蜜样品 1.00 g, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入去离子水准确定容, 充分混匀后, 将样品溶液过 IC Na 柱进行净化, 后使用离子色谱仪测定氯离子硝酸根和硫酸根离子的含量。

2.4 仪器条件

色谱柱: AG19(4 mm×50 mm)阴离子保护柱, IonPac TMS19 型分析柱(4 mm×250 mm, 7.5 μm); 色谱条件: 淋洗液浓度为 35.0 mmol/L 的 KOH 溶液, 流动相流速: 1.0 mL/min, 采样时间: 20 min, 柱温: 30 °C, 进样量: 50 μL, 外标法定量。

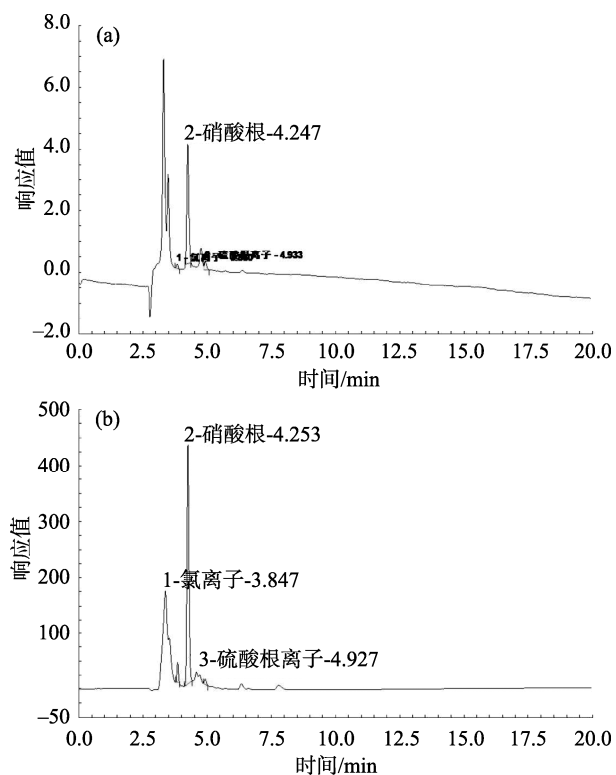
3 结果与分析

3.1 前处理条件的优化

在测定糖蜜样品中氯离子、硫酸根和硝酸根 3 种离子含量时, 为保证实验操作的简易性和测定 3 种离子含量的准确性, 本研究对于样品的净化和净化柱的使用进行对比, 分别准确称取一定量的糖蜜样品, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入去离子水准确定容, 充分混匀, 色谱图见图 1(a); 准确称取一定量糖蜜样品, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入去离子水准确定容, 充分混匀, 过 IC Na 柱净化后测定, 见图 1(b), 对比图 1(a)和(b)的谱图, 定容后过 IC Na 柱净化后测定的效果更佳。

IC-Na 柱填料包含有强酸型阳离子交换树脂的银盐 Na⁺形式, 该树脂对于碱性金属离子如钙离子和过渡金属离子具有很好的选择性。糖蜜样品中含有无机阳离子如钠离子、钾离子、镁离子等非目标离子, Na 柱主要是为了去除碱性金属离子和过渡金属离子, 所以 IC NA 柱的使用对

糖蜜样品起到很好的净化效果。



注: (a)直接定容; (b)过 IC Na 柱净。

图 1 样品色谱图

Fig.1 Chromatograms of samples

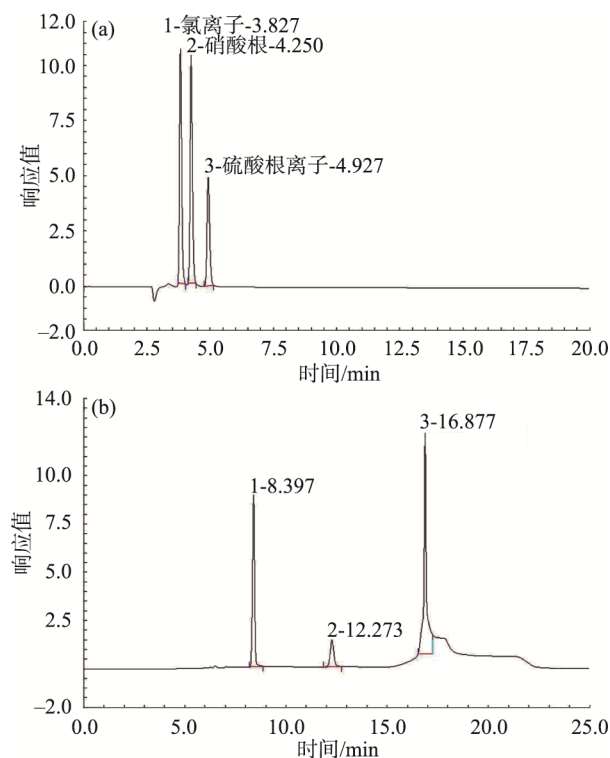
3.2 流动相条件的优化

图 2 对比了在相同种类流动相下等度和梯度 2 种不同流动相条件, 氯离子、硫酸根和硝酸根离子 2 mg/L 标准混合液出峰情况。如图 2(a)所示, 在等度的流动相条件下, 3 种离子峰型良好且响应较高。如图 2(b)所示, 在梯度的流动相条件下, 3 种离子虽分离度高, 但峰型和响应较差。故采用等度的流动相条件效果更佳。

3.3 线性范围和检出限

使用去离子水将 1000 mg/L 的氯离子、硫酸根和硝酸根离子混合标准溶液逐级稀释至浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L 的标准溶液, 按照 2.4 的条件进行测定, 氯离子的保留时间为 3.827 min, 硝酸根离子的保留时间为 4.243 min, 硫酸根离子的保留时间为 4.917 min, 分别以氯离子、硫酸根和硝酸根离子的质量浓度为横坐标, 相应的响应值为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到氯离子标准溶液的线性方程为 $Y=0.5183X$, 相关系数为 0.9998, 硝酸根离子标准溶液的线性方程为 $Y=0.5368X$, 相关系数为 0.9900, 硫酸根离子标准溶液的线性方程为 $Y=0.2499X$,

相关系数为 0.9992, 以 $S/N=3$ 计算检出限分别为氯离子 0.02 mg/L, 硫酸根离子 0.1 mg/L, 硝酸根离子 0.04 mg/L。氯离子、硫酸根和硝酸根离子标准溶液色谱图见图 2(a), 峰 1 即为氯离子, 峰 2 即为硝酸根离子, 峰 3 即为硫酸根离子。



注: (a)等度条件下; (b)梯度条件下。

图 2 氯离子、硫酸根和硝酸根标准溶液色谱图(2 mg/L)

Fig.2 Chromatograms of standard solutions of chloridion, sulfate and nitrate under isodegree conditions (2 mg/L)

3.4 回收率和精密度

本方法测定糖蜜中氯离子、硫酸根和硝酸根离子含量, 同时在待测样品中加入已知量的 3 种离子标准溶液, 按照 2.3 步骤进行低、中、高 3 个浓度的加标回收实验($n=6$), 回收率结果见表 1。

3.5 实际样品分析

采用研究中建立的方法对 3 个糖蜜样品进行测定, 检测结果见表 2, 糖蜜 1、糖蜜 2 和糖蜜 3 均能检测出氯离子、硫酸根和硝酸根含量, 其中糖蜜 1 中 3 种含量均很高。2 号和 3 号逐渐降低, 3 个糖蜜样品的氯离子、硫酸根、硝酸根含量有明显差异, 该实验方法的建立为甜菜糖蜜中离子含量的测定提供了重要指导意义。

表 1 糖蜜中氯离子、硫酸根、硝酸根含量及其加标回收率
Table 1 Content of chloridion, sulfate and nitrate in molasses and their standard recoveries

	本底含量 / (mg/L)	加标浓度 / (mg/L)	测得平均值 / (mg/L)	平均回收率 / %	RSD / %
氯离子	0.087	1.0	0.941	85.4	7.69
		2.0	1.832	91.6	10.64
		4.0	3.902	97.55	4.07
硫酸根	0.027	1.0	0.921	89.4	6.69
		2.0	2.079	102.6	9.64
		4.0	3.829	95.05	4.57
硝酸根	0.034	1.0	0.941	90.7	3.63
		2.0	1.763	86.45	8.04
		4.0	3.782	93.7	5.54

表 2 不同糖蜜样品氯离子、硫酸根和硝酸根含量检测结果
Table 2 Determination results of chloridion, sulfate and nitric acid content in different molasses samples

糖蜜	氯离子测定值 / (mg/kg)	硫酸根测定值 / (mg/kg)	硝酸根测定值 / (mg/kg)
糖蜜 1	3950.43	2505.84	69235.79
糖蜜 2	36.32	168.43	6151.52
糖蜜 3	18.57	84.21	601.49

4 结 论

本研究建立了离子色谱法测定糖蜜中的氯离子、硫酸根和硝酸根含量的方法, 前处理方法中优化了净化方式, 能够准确反应糖蜜样品中氯离子、硫酸根和硝酸根含量情况。3 种离子检出限分别为氯离子 0.02 mg/L, 硫酸根离子 0.1 mg/L, 硝酸根离子 0.04 mg/L, 方法的灵敏度能满足国内外要求。在 1.0~4.0 mg/L 的添加水平时, 平均回收率是 85.4%~102.6%, 相对标准偏差($n=6$)为 3.63%~10.64%。该研究提供了一种简便准确的测定糖蜜中氯离子、硫酸根和硝酸根含量的方法。

参考文献

- [1] 卫芙蓉. 应用紫外检测器离子色谱法有效检测糖蜜中亚硝酸根及硝酸根[J]. 中国食品, 2020, (17): 107.
Wei FR. The effective detection of nitrite and nitrate in molasses by ion chromatography with ultraviolet detector [J]. China Food, 2020, (17): 107.
- [2] 王月莎, 张蕊, 刘凡, 等. 离子色谱法同时测定白茅根中的 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 含量[J]. 乐山师范学院学报, 2020, 35(8): 33-38.
Wang YS, Zhang R, Liu F, et al. Ion chromatography was used to simultaneously determine the contents of NO_2^- , SO_4^{2-} and Cl^- in rhizoma alba [J]. J Leshan Nor Univ, 2020, 35(8): 33-38.
- [3] 郑思珩, 徐正华, 吴嘉文, 等. 离子色谱法测定饮用水中常见 4 种阴离子[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 215-218.
Zheng SY, Xu ZH, Wu JW. Determination of four common anions in drinking water by ion chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(1): 215-218.
- [4] 王文佳, 赵洪玥, 曾红燕. 生活饮用水中消毒副产物及阴离子的离子色谱测定法[J]. 现代预防医学, 2019, 46(21): 3964-3968.
Wang JW, Zhao HY, Zeng HY. Determination of disinfection by-products and anions in drinking water by ion chromatography [J]. Mod Prev Med, 2019, 46(21): 3964-3968.
- [5] 李秀永. 甜菜糖蜜酒精废液中甜菜碱的提取及生理活性的初步研究[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
Li XY. A preliminary study on the extraction and physiological activity of betaine from waste liquor of sugar beet molasses [D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- [6] 杜宏山, 黄选忠, 万忠卫, 等. 离子色谱法测定纯净水中 6 种阴离子[J]. 化学分析计量, 2015, 24(1): 55-57.
Du HS, Huang XZ, Wan ZW, et al. Determination of 6 anions in purified water by ion chromatography [J]. Chem Anal Metrol, 2015, 24(1): 55-57.
- [7] Eva LCS, Lilia BC, Matthieu T. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography [J]. Fuel, 2014, 124: 97-101.
- [8] 赵静, 王娜, 冯叙桥, 等. 蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐检测方法的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 42-49.
Zhao J, Wang N, Feng XQ, et al. Research progress of methods for detecting nitrate and nitrite in vegetables [J]. Food Sci, 2014, 35(8): 42-49.
- [9] 刘志刚. 甜菜糖蜜中甜菜碱的分离提取研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
Liu ZG. Separation and extraction of betaine from sugar beet molasses [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Industrial, 2013.
- [10] 曹家兴, 杭义萍, 陆建平, 等. 固相萃取-离子色谱法测定甘蔗糖蜜及

糖蜜酒精废液中的非氮有机酸和无机阴离子[J]. 色谱, 2010, 28(9): 893-897.

Cao JX, Hang YP, Lu JP, *et al.* Determination of non-nitrogen organic acids and inorganic anions in sugarcane molasses and molasses alcohol waste liquid by solid phase extraction and ion chromatography [J]. *Chin J Chromatog*, 2010, 28(9): 893-897.

- [11] 柯华南, 王桂华. 离子色谱技术的发展及在食糖检验中的应用[J]. 甘蔗糖业, 2010, (3): 29-33, 28.

Ke HN, Wang GH. Development of ion chromatography and its application in sugar test [J]. *Sugar Cane Sugar*, 2010, (3): 29-33, 28.

- [12] 张书文, 于春慧. 甜菜糖蜜发酵废液中提取甜菜碱新工艺研究[J]. 精细化工, 2000, (3): 156-158.

Zhang SW, Yu CH. A new technology for betaine extraction from waste Liquor of Beet molasses fermentation [J]. *Fine Chem Ind*, 2000, (3): 156-158.

- [13] Murray E, Roche P, Briet M, *et al.* Fully automated, low-cost ion chromatography system for in-situ analysis of nitrite and nitrate in natural waters [J]. *Talanta*, 2020, 216: 120955.

- [14] Michael K, Pappoe, Mohammad HN, *et al.* Bromate peak distortion in ion chromatography in samples containing high chloride concentrations [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1444: 57-63.

- [15] Eva LCS, Lilia BC, Matthieu T. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion

chromatography [J]. *Fuel*, 2014, 124: 97-101.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



赵文君, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: ZhaoWenjun1@cofco.com



谢云峰, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: xieyunfeng@cofco.com



赵抒娜, 高级工程师, 主要研究方向为天然产物分离纯化。

E-mail: zhaoshuna@cofco.com