

# 饮料中有机酸和无机离子的离子色谱测定法

朱 岩 杨更生

(浙江省测试技术研究所, 杭州, 310012)

离子色谱是一项对水溶液的电离物质色谱分析的技术<sup>(1)</sup>, 从70年代中期以来, 这项技术运用愈来愈广泛, 特别在食品分析方面有很快的发展<sup>(2-4)</sup>。

有机酸和无机酸在碱性条件呈阴离子状态, 往往可以用离子色谱法检测, 但由于不同的酸根保留不同而且有机酸难以分离, 因此食品中有机酸测定报道较少。

在文献报道中, 用离子色谱法测定三组无机酸和有机酸, 它们分别是一元有机酸如乳酸、乙酸、乙醇酸、甲酸以及氟离子; 二元有机酸和无机酸根如氯离子、琥珀酸、马来酸、苹果酸、硫酸根、酒石酸和草酸; 三元酸磷酸根和柠檬酸, 以及糖精。该方法简单、选择性好。对食品饮料进行测定得到

良好的结果。

## 实 验 部 分

(一) 仪器 Dionex 4000i 离子色谱仪, Dionex HPIC-AG<sub>4</sub>和HPIC-AG<sub>6</sub>保护柱, HPIC-AS<sub>4</sub>和HPIC-AS<sub>6</sub>分离柱, Dionex AMMS 阴离子微膜抑制器, 电导检测器, Dionex 4270积分仪; 进样体积 50 $\mu$ l。

(二) 试剂 除了糖精为食品级通过二次重结晶外, 全部试剂包括淋洗液、再生液和标准样品均为分析纯。用二次去离子水配制。

(三) 色谱条件 表1列出了不同物质的色谱条件:

表 1 操 作 参 数

淋 洗 液	保 护 柱	分 离 柱	流速(ml/min)	应 用
0.8mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HPIC-AG <sub>6</sub>	HPIC-AG <sub>6</sub>	1.5	一元有机酸和F <sup>-</sup>
5mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 5mmol/L NaOH	HPIC-AG <sub>6</sub>	HPIC-AS <sub>6</sub>	2	二元有机酸和无机酸
8mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 5mmol/L NaOH	HPIC-AG <sub>4</sub>	HPIC-AS <sub>4</sub>	2	磷酸、糖精和柠檬酸

再生液: 25mmol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 流速: 2.0ml/min

## 结 果 与 讨 论

按照以上条件, 我们对三组物质测定了保留时间、检测限、重现性、线性方程以及相邻峰的分度等, 结果见表2。

用抑制电导离子色谱法测定一元有机酸, 文献报道<sup>(5)</sup>采用高浓度的硼砂淋洗, 洗脱时间较长且易受空气中的CO<sub>2</sub>干扰, 这里我们采用低浓度的碳酸钠为淋洗液, 没有上述缺点, 分辨率尚可。除了乳酸和乙酸由于

部分重叠, 线性关系较差外, 其余各物质均有良好的线性关系。Cl<sup>-</sup>和其他酸根离子在该条件下保留较强, 一般不干扰测定。

二元有机酸和Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的离子色谱测定, 文献<sup>(6)</sup>采用HPIC-AS<sub>6</sub>为分离柱, 由于采用高含量的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>淋洗, 保留时间较长而背景电导较高。本文用两串联的HPIC-AG<sub>6</sub>为分离柱, 用低含量的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为淋洗液, 缩短了保留时间也降低了背景电导, 峰形状较好。虽然琥珀酸、苹果酸、马来酸和

表 2

各物质色谱分析结果

物 质		F <sup>-</sup>	乳酸	乙酸	乙醇酸	甲酸	丙酮酸	
二元有机酸和F <sup>-</sup>	保留时间(min)	4.40	5.25	5.61	6.27	9.64	11.96	
	检测限(μg/ml)	0.005	0.045	0.060	0.030	0.030	0.030	
	10μg/ml测定RSD(%) (n=7)	0.28	0.99	1.8	0.71	1.2	3.1	
	10μg/ml相邻峰分离度	1.61	0.65	0.86	3.43	2.42		
	5-50μg/ml线性关系(30μs峰面积)	截 距 斜 率 相关系数	5.46×10 <sup>6</sup> 3.28×10 <sup>6</sup> 0.9991	-1.84×10 <sup>5</sup> 5.72×10 <sup>5</sup> 0.9984	1.58×10 <sup>6</sup> 1.89×10 <sup>6</sup> 0.9875	5.98×10 <sup>5</sup> 7.03×10 <sup>5</sup> 0.9997	4.42×10 <sup>5</sup> 1.16×10 <sup>6</sup> 0.9997	-2.12×10 <sup>5</sup> 7.73×10 <sup>5</sup> 0.9990
二元有机酸以及无机酸根	物 质	Cl <sup>-</sup>	琥珀酸	苹果酸	马来酸	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	酒石酸	草酸
	保留时间(min)	3.15	11.11	12.13	13.61	15.33	17.80	23.75
	检测限(μg/ml)	0.055	0.55	0.32	0.24	0.088	0.33	0.33
	10μg/ml测定RSD(%) (n=9)	2.1	1.0	2.1	3.1	1.4	3.1	10.0
	10μg/ml相邻峰分离度	6.42	0.64	0.84	0.86	1.07	2.07	
10-100μg/ml线性关系(30μs峰面积)	截 距 斜 率 相关系数	1.61×10 <sup>5</sup> 1.80×10 <sup>5</sup> 0.9997	-6.46×10 <sup>4</sup> 3.23×10 <sup>5</sup> 0.9994	-1.72×10 <sup>5</sup> 4.31×10 <sup>5</sup> 0.9998	-8.31×10 <sup>5</sup> 1.2×10 <sup>6</sup> 1.000	1.51×10 <sup>5</sup> 2.87×10 <sup>5</sup> 0.9990	-1.69×10 <sup>6</sup> 8.84×10 <sup>5</sup> 0.9994	
磷酸糖精和柠檬酸	物 质		磷酸	糖精	柠檬酸			
	保留时间(min)		3.78	8.39	15.27			
	检测限(μg/ml)		0.03	0.10	0.10			
	100μg/mlRSD(%) (n=7)		1.58	1.10	2.17			
	线性关系(30μs/峰面积)	范围(μg/ml) 截 距 斜 率 相关系数	10-100 -1.07×10 <sup>6</sup> 4.72×10 <sup>5</sup> 0.9997	20-200 -7.90×10 <sup>5</sup> 1.87×10 <sup>5</sup> 0.9999	20-200 2.50×10 <sup>6</sup> 2.80×10 <sup>5</sup> 0.9999			

硫酸根之间有部分重叠，但灵敏度、选择性、线性和重现性均较好，在饮料中的其他离子如NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、氨基酸根等对测定影响甚微。

磷酸、糖精和柠檬酸是饮料中常见的配方，而理想的方法是一次色谱同时分析以上三个组分。由于阴离子微膜抑制器的采用<sup>(7)</sup>使淋洗液的pH足够高，使糖精离子化，而磷酸、柠檬酸呈三价，它们均为强保留物质，其他的二价离子在该条件下均在磷酸之前洗脱，十倍磷酸含量的硫酸、酒石酸、草酸等对检测没有影响。

应用实例

各饮料稀释适当的倍数，经0.45μm滤膜过滤，按以上条件直接进样分别测定，表3为黄酒中一元和二元酸测定结果，表4为饮料中磷酸、糖精和柠檬酸的测定结果图。

表 3 黄酒中一元酸和二元酸测定结果

物 质	乳酸	乙醇酸	丙酮酸	琥珀酸	苹果酸	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
平均含量(g/l)	3.59	少量	0.120	0.301	1.280	0.115
RSD(%) (n=5)	1.90	—	1.42	7.0	2.8	6.2
回收率(%) (n=5)	92.05	103.5	100.7	109.5	109.5	102.3

表 4 饮料中PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、糖精及柠檬酸的测定结果

样 品	含量(g/l)			回收率(%)		
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	柠檬酸	糖精	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	柠檬酸	糖精
橙子汽水	—	596.8	91.30	—	105.5	101.
鲜桔汽水	—	776.0	133.2	—	92.2	93.0
皇冠汽水	—	535.9	—	—	101.6	—
皇冠可乐	409.9	282.4	—	92.8	104.4	—
中国可乐	336.3	—	—	91.7	—	—
天天可乐	1062	—	—	96.1	—	—

1-3分别为酒中一元酸、二元酸，和饮料中磷酸、糖精及柠檬酸的典型色谱图。

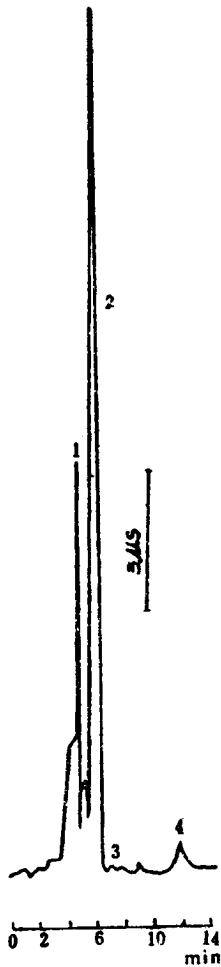


图1 稀释50倍黄酒色谱图

1. 乳酸, 2. 乙酸, 3. 乙醇酸, 4. 丙酮酸。

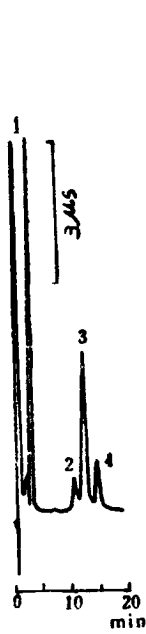


图2 稀释25倍黄酒色谱图

1. Cl<sup>-</sup>, 2. 琥珀酸, 3. 苹果酸, 4. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

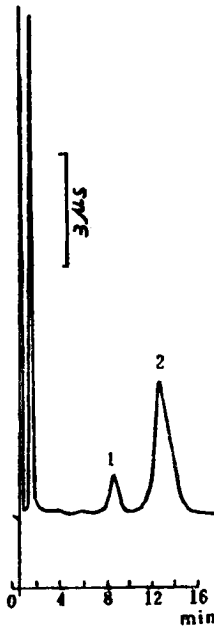


图3 橙子汽水等色谱图

1. 糖精, 2. 柠檬酸。

参 考 文 献

(1) H. Small, T. S. Steven, W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).  
 (2) 朱岩, 分析仪器, 待发表。  
 (3) 朱岩, 庄向平, 分析化学, 待发表。  
 (4) 朱岩, 龚跃, 分析测试通报, 待发表。  
 (5) S. Rokushika, Z. L. Sun, H. Hatano, *Analyst*, **109**, 997 (1984).  
 (6) G. O. Franklin, *Int. Lab.*, **15**, 56 (1985).  
 (7) J. Stillian, *LC Mag.*, **3**, 8 2 (1985).

(收稿日期: 1983年10月16日)

Determination of Organic and Inorganic Acids in

*Beverages by Ion Chromatography Zhu Yan and Yang Cengsheng, Zhejiang Provincial Institute of Test Techniques, Hangzhou, 310012.*

The organic and inorganic acids in beverages including (1) lactate, acetate, glycolate formate, pyruvate, as well as fluoride; (2) chloride, succinate, malate, maleate, sulfate, tartarate, and oxalate; (3) phosphate saccharine, and citrate are separated as anions by ion exchange chromatography with sodium carbonate and sodium hydroxide eluents and detected by suppressed conductivity detector. The methods are simple, selective, sensitive, and reproducible.