

酯化衍生气相色谱新法测定苯甲酸与山梨酸

胡 家 元

(四川大学化学系 成都 610064)

1 前 言

苯甲酸、山梨酸广泛用作各种食品、饮料的防腐剂,文献^[1]报道的允许用量分别在2.5g/kg和1.5~2.0g/kg以下。用气相色谱法测定苯甲酸与山梨酸已有多种方法^[2,3]。本文以苯乙酸为内标,按文献^[2]用乙醚-石油醚从样品中提取各酸,使之与大量胶质、色素和糖分离后,加入过量四甲基氢氧化铵使酸生成相应的盐,在二甲基甲酰胺中,室温下用碘丁烷使盐转变为相应酸的丁酯。以102硅烷化白色担体涂渍5%的SE-30为柱填料对各酸丁酯进行分离。结果表明,用本法测定各种瓶装食品、饮料中的苯甲酸与山梨酸,精密度与准确度很好。

2 实验部分

2.1 色谱条件

1102气相色谱仪(上海分析仪器厂),FID检测器,CDMC-IE色谱数据处理机(上海计算技术研究所), $\phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$ 不锈钢螺旋柱,内填5%SE-30/102硅烷化白色担体80~100目。柱温140℃,汽化室240℃,FID 180℃。载气(N₂)40mL/min,氢气40mL/min,空气400mL/min。

2.2 试剂

标准酸溶液,1mL 0.5mol/L的四甲基氢氧化铵溶液含苯甲酸、山梨酸、苯乙酸各10mg。四甲基氢氧化铵,分析纯,0.5mol/L。二甲基甲酰胺(DMF),化学纯。1:3(V/V)的乙醚-石油醚溶液。碘丁烷,化学纯。内标溶液,1mL 0.5mol/L的四甲基氢氧化铵溶液含10mg苯乙酸。

2.3 实验方法

取标准酸溶液0.1mL置于10mL刻度试管中,用

0.5mol/L的四甲基氢氧化铵溶液稀释至1mL,滴加H₃PO₄使pH为1.5,加入1:3的乙醚-石油醚溶液4mL,充分振摇,静置2min。将有机层移入蒸发皿,加入5mL 0.5mol/L的四甲基氢氧化铵溶液,搅匀。于50℃水浴上挥发除去大量乙醚、石油醚后,进一步于沸水浴上蒸干,冷却后以1mL DMF溶解剩余盐,溶液移入一干燥具塞试管中,加入5倍总酸mol数的碘丁烷,紧塞、摇匀,放置20min,取上层清液分析。色谱图见图1。

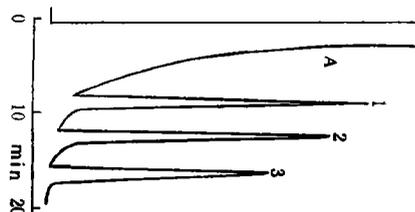


图1 苯甲酸、山梨酸、苯乙酸的丁酯色谱图
A. DMF+碘丁烷, 1. 山梨酸, 2. 苯甲酸, 3. 苯乙酸。

2.4 实验结果

2.4.1 样品测定 采用内标法。按实验方法制备5份标准酸的丁酯试液,以苯乙酸为内标,测定苯甲酸与山梨酸的校正因子。称取5g捣碎过滤后的糖水桔子汁和高橙液各5份,分别准确加入内标溶液0.05~0.10mL,滴加H₃PO₄使pH为1.5,继续按实验方法加入乙醚-石油醚(20mL)提取后的步骤处理。测定结果列于表1。

表1 样品测定结果

样品名称	苯甲酸 (mg/kg)		山梨酸 (mg/Kg)	
	$\bar{X} \pm S_x$	CV%	$\bar{X} \pm S_x$	CV%
糖水桔子汁	45.3 ± 2.1	4.6	—	—
高橙液	132.5 ± 4.2	3.2	—	—

2.4.2 回收率测定 在上述样品中加入两种不同

水平的苯甲酸与山梨酸,按样品测定步骤处理,测定山梨酸与苯甲酸回收率列于表2。

3 讨 论

用过量的四甲基氢氧化铵使酸生成相应的盐,避免了在挥发除去乙醚、石油醚过程中文献[3]所述山梨酸、苯甲酸因挥发而给分析结果带来的影响。过量的四甲基氢氧化铵在蒸干过程中分解成的甲醇和三甲胺会被除去。

表2 苯甲酸、山梨酸回收率的测定结果

样品	组分	本底值 (mg/kg)	标准加入量 (mg/Kg)	回收量 (mg/Kg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
高橙液	山梨酸		50	48.7	97.4	98.8
			100	100.2	100.2	
	苯甲酸	132.5	100	101.7	101.7	100.2
			200	197.4	98.7	
糖水	山梨酸		40	38.5	96.3	97.6
			80	79.1	98.9	
柚子汁	苯甲酸	45.3	40	41.2	103	102.2
			80	81.1	101.4	

在非质子溶剂DMF中,使用碘丁烷使苯甲酸、山梨酸、苯乙酸的四甲基铵盐烷基化,反应迅速,丁

酯产率极高^[4-6]。实验结果表明,室温下用等于或大于5倍总酸 mol 数的碘丁烷反应,20min 后各酸均能生成稳定产率的丁酯。

用本法测定各种含糖食品、饮料中的苯甲酸与山梨酸,样品仅需萃取一次,与文献[2,3]提及的其它酯化衍生方法比较,本法酯化反应迅速,条件温和,操作简便。

关键词 气液色谱,苯甲酸,山梨酸,衍生化,饮料

参 考 文 献

- 1 石桥武二(日). 食品添加物ガイドブック. 东京:南江堂,1972;9
- 2 陈贻文,李庆宏,何翎等. 色谱,1987;5(4):238
- 3 聂洪勇,黄志强,彭三和. 色谱,1992;10(4):244
- 4 March J (美)著,陶顿喜,赵景昱译. 高等有机化学(上). 北京:人民教育出版社,1981;313
- 5 Greeley R H. J Chromatogr.1974;88:229
- 6 Shaw J E, Kunerth D C, Sherry J J. Tetrahedron Lett, 1973; 9:689

Gas Chromatographic Analysis of Benzoic and Sorbic Acids Esterified as the *n*-Butyl Esters

Hu Jiayuan

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

In this paper, it is described that tetramethyl ammonium salts of sorbic, benzoic and phenylacetic acids react with 1-iodobutane directly in *N,N*-dimethylformamide solution to form butyl esters of the corresponding acids. The butyl esters can be well separated by gas chromatography on a column packed with 5% SE-30/102 silanized white support. This method has been used for the determination of benzoic and sorbic acids in foods and drinks. The analysis is simple, fast and accurate.

Key words gas chromatography, benzoic acid, sorbic acid, derivatization, beverage

向本刊投稿注意事项(一)

现在不少学术会议论文集均以书形式(有全国统一书号)正式出版,作者向其投稿请注意:如投摘要稿,今后可将此文全文投寄本刊。如向会议投寄全文经录用发表,请勿将全文再投本刊。请作者向会议投稿时慎重考虑,如准备今后向本刊投寄全文,只能向会议寄摘要稿。欢迎作者向本刊投稿!请将全文及投会议摘要稿(参考用)一并寄至本刊编辑部。