

气相分子吸收光谱法测定味精中硫化物含量

刘盼西^{1,2}, 刘丰奎², 刘 聪^{*3}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072;

2. 上海安杰环保科技有限公司, 上海 201906;

3. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

摘 要:建立了基于气相分子吸收光谱法测定味精中硫化物含量的高灵敏分析方法。对测定波长、载气及载气流量等影响硫化物分析灵敏度的条件参数进行了系统的优化。在优化的实验条件下,该方法对味精中硫化物的检出限为 $1.8 \mu\text{g/kg}$;对实际味精样品中硫化物 7 次重复测定的相对标准偏差在 $3.49\% \sim 3.90\%$ 之间,回收率为 $97.43\% \sim 100.51\%$ 。结果表明,该方法准确可靠,可以在味精中硫化物检测领域推广应用。

关键词:气相分子吸收光谱法;测定;味精;硫化物

中图分类号:O657.39

文献标识码:A

文章编号:1006-6144(2020)02-313-04

味精是食品调味料中重要的一种,主要成分为谷氨酸钠。味精的生产工艺中会用 Na_2S 作为除铁剂使用,而人体摄入该化合物后会在体内分解成 H_2S ,造成中毒现象^[1]。因此,2008 年 12 月,国家卫生部发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》中,明确规定禁止 Na_2S 在味精生产中被使用。味精中 Na_2S 残留进入食品流通环节,将会带来巨大的食品安全问题。由于味精生产过程往往难以被监控,所以通过食品中 Na_2S 的残留检测是作为其被使用与否的一个判定标准^[2]。目前,味精中 Na_2S 的检测多数参考的是水质硫化物的检测,包括分光光度法^[3-7]、离子色谱法^[8]、碘量法^[9,10]等。其中,亚甲基蓝分光光度法已在团体标准(T/CAIA/SH001-2004)《味精硫化物测定亚甲基蓝分光光度法》中应用,但该方法测定硫化物过程中会受颜色、浊度、离子等本底干扰,且检出限相对较高(最低检出浓度为 0.3 mg/kg)。此外,表面增强拉曼光谱技术也已经应用于味精中 Na_2S 的测定,并展现了良好的分析性能^[11],但该技术需用到金纳米粒子,批量样品测试分析成本较高。因此,亟需发展味精中硫化物的高效、便捷且具备较好检出性能的新型定量分析方法。

气相分子吸收光谱法是基于被测成分分解成的气体,对辐射光的吸收强度与成分浓度的关系遵守光吸收定律来进行定量分析的;根据辐射光源吸收波长的不同,进行定性分析。本研究通过采用气相分子吸收光谱法测定味精中硫化物的含量,提供一种高效准确的测定味精中硫化物含量的方法。该方法与传统方法检测原理不同,其通过特定化学反应,将试液中硫化物转换为气态进行光谱检测,因此该方法不受液体的浊度、色度、金属离子等干扰的影响,能够快速、准确的检测待测物质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AJ-3700 气相分子吸收光谱仪(上海安杰环保科技有限公司)。仪器工作条件:工作温度 $20 \sim 30^\circ\text{C}$,

收稿日期:2019-01-04

修回日期:2019-04-29

基金项目:国家重点研发计划重大科学仪器设备开发重点专项(No. 2018YFF010117000);上海市 2017 年度“科技创新行动计划”科学仪器、化学试剂领域项目(No. 17142200800)

* 通讯作者:刘聪,女,硕士,工程师,研究方向:食品理化分析。E-mail:liucong99@qq.com

环境湿度 $\leq 85\%$;氙灯光源,灯电流 300 mA;气源压力 0.2 MPa;载液为 HCl(1+3);PMT 负高压 260 V;测量方式:峰面积。

硫化物标准储备液(93.2 mg/L,系国家标准物质 GBW08630),4℃下密封保存,标准系列由该储备液用超纯水稀释至所需质量浓度。HCl(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。水为超纯水。

味精样品:市场购买。

1.2 实验方法

准确称量味精试样 50.00 g,加入 300 mL 超纯水,于 25℃超声 30 min,待试样溶解完全,用水定容至 500 mL,在仪器最佳工作条件下上机测试。样品空白平行测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化物测定波长及光源选择

选取硫化物标准使用液,扫描 180~240 nm 波长范围紫外吸收光谱,以波长为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制紫外吸收光谱图。如图 1 所示,在 195~240 nm 波长范围内,硫化物具有较强的特征吸收。根据(HJ/T 200-2005)应用于水中硫化物测定^[12],采用 Zn 灯作为光源,以 Zn 灯的 202.6 nm 特征谱线作为硫化物的吸收谱线,存在干扰较少。因此,本工作以在紫外区具有较强连续辐射的氙灯作为光源,选取 202.6 nm 作为硫化物的测量波长。

2.2 载气选择

选取相同稀释浓度的标准使用液,分别选择相同流速的空气、氮气作为载气,测试硫化物的吸收值。结果如图 2 所示。两种载气均符合实验要求,但是从便捷性以及经济性方面考虑,本实验采用空气作为载气。

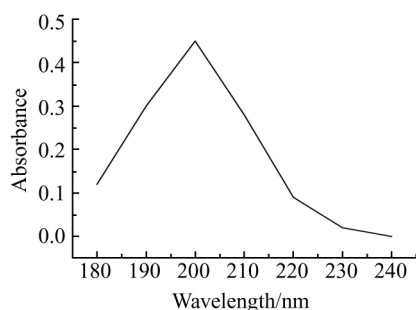


图1 硫化物的紫外吸收光谱
Fig. 1 Ultraviolet absorption spectrum of sulfides

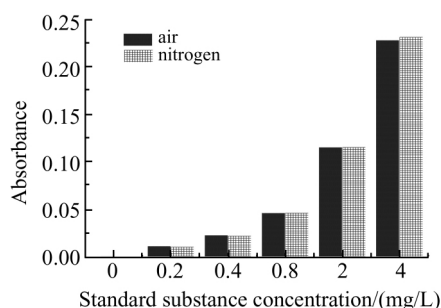


图2 空气和氮气作为载气对硫化物吸光度的影响
Fig. 2 Effect of the absorbances for sulfide using air and nitrogen as carrier gas

2.3 载气流量选择

采用相同浓度的标准溶液,在 0.10~0.13 L/min 载气流量范围内,考察载气流量对硫化物测定的影响。在 202.6 nm 测试波长下,对 2 mg/L 硫化物标准溶液进行 3 次平行测试,结果表明,在所选载气流量范围内,硫化物分析灵敏度随载气流量变大而降低。同时,实验过程发现,载气流量过低时,硫化物测试峰形平台太短,不易掌握读数时间。综合考虑,选择载气流速为 0.12 L/min。

2.4 硫化物吸收谱图与线性范围

仪器电机波长校正后,选择 202.6 nm 作为吸收波长。硫化物标准溶液以 0.29 mL/s 的速度进入反应模块,在 HCl 载液条件下充分反应,产生 H_2S 气体,气体进入吸光度吸收。采集谱图如图 3 所示。

配制浓度为 0.0、0.2、0.4、0.8、2.0、4.0 mg/L 硫化物标准系列溶液,从低浓度到高浓度进行测试。以吸光度

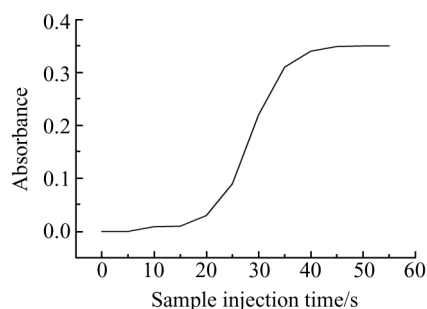


图3 硫化物溶液基于气相分子吸收光谱法在 202.6 nm 吸收波长下采集的谱图
Fig. 3 The spectrum acquired from sulfide solution at 202.6 nm based on gas phase molecular absorption spectrometry

(y)为纵坐标,标准溶液浓度(x , mg/L)为横坐标,拟合得到硫化物的标准曲线。标准曲线的线性方程为: $y=0.09645x-0.002665(r=0.99999)$,满足一般实验室对于分析的要求。

2.5 检出限

重复测定空白样品 7 次,然后计算方法检出限:MDL= $S \times t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ 。式中: n 为重复测定的加标样品数, S 为 n 次加标测定浓度的标准偏差, t 为自由度为 $n-1$ 时的 Student's t 值(可查表得到), $1-\alpha$ 为置信水平。计算出本方法对硫化物的检出限为 $1.8 \mu\text{g/kg}$,以 3 倍检出限计算最低检出浓度为 $5.4 \mu\text{g/kg}$,而常用的亚甲基蓝分光光度法测定味精样品中硫化物的最低检出浓度为 0.3 mg/kg ^[5]左右,可见本方法灵敏度优势显著。

2.6 精密度测试

采用气相分子吸收光谱法对 80%含量的谷氨酸样品(样品编号 1),90%含量的谷氨酸样品(样品编号 2),进行 7 次测定,结果如表 1 所示。气相分子吸收光谱法测定相对标准偏差(RSD)在 3.49%~3.90%之间。

表 1 精密度测试结果($n=7$)
Table 1 Precision test results based on real samples in laboratory($n=7$)

No.	Measured value (mg/kg)							Average value (mg/kg)	RSD (%)
1	0.6004	0.6312	0.6108	0.5803	0.6512	0.6310	0.6012	0.6152	3.90
2	0.8313	0.8611	0.8802	0.7903	0.8205	0.8309	0.8504	0.8378	3.49

2.7 加标回收率测试

根据上述样品硫化物含量测试结果进行加标回收率测试,测定结果如表 2 所示,本方法检测味精中硫化物加标回收率为 97.43%~100.51%。表明方法的准确度较高,能用于味精中硫化物得的分析检测。

表 2 加标回收实验结果($n=7$)
Table 2 Experimental results of spiked recoveries($n=7$)

No.	Background (mg/kg)	Added (mg/kg)	Total (mg/kg)	Found (mg/kg)	Recovery (%)
1	0.6152	1.0000	1.6203 ± 0.2091	1.0051	100.51
		2.0000	2.6012 ± 0.1305	1.9860	99.30
2	0.8378	1.0000	1.8121 ± 0.1122	0.9743	97.43
		2.0000	2.8323 ± 0.1506	1.9945	99.72

3 结论

本研究建立了基于气相分子吸收光谱法的味精中硫化物的定量分析方法。本方法的检出限较低,加标回收率在 97.43%~100.51%范围,相对标准偏差为 3.49%~3.90%。为味精中硫化物的测定提供了一种新颖的测试手段,也为气相分子吸收光谱法在食品领域的应用拓展提供了重要参考依据。

参考文献:

- [1] LIN C, ZHONG C C, CAI D C, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(林晨, 钟晨晨, 蔡大川等. 理化检验-化学分册), 2014, **50**(9): 1168.
- [2] LI R Y, LIANG L N, LI J. Chinese Journal of Chromatography(李仁勇, 梁立娜, 李静. 色谱), 2010, **28**(12): 1158.
- [3] T/CAIA/SH001-2004. Monosodium Glutamate-Determination of Sulfide-Methylene Blue Spectrophotometric Method.
- [4] XUE F, PENG Y F, LEI T, et al. China Condiment(薛峰, 彭亚锋, 雷涛等. 中国调味品), 2011, **36**(2): 115.
- [5] ZHU M W, WANG J, ZHENG G C, et al. Journal of Inspection and Quarantine(朱美文, 王晶, 郑国灿等. 检验检疫学刊), 2014, **4**: 33.
- [6] LI D M, ZHOU S M, ZHENG Q L, et al. Modern Instruments(李东明, 周素敏, 郑清林. 现代仪器), 2012, **18**(2): 31.
- [7] TAN G X, LUO Z M, CUI Y D. Journal of Analytical Science(谭帼馨, 罗宗铭, 崔英德. 分析科学学报), 2003, **19**(6): 558.

- [8] ZHAO Y L, WANG H T, JIAO Y N, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(赵钰玲, 王海涛, 焦艳娜等. 理化检验-化学分册), 2015, **51**(12):1736.
- [9] ZHANG Z C. Bulletin of Fermentation Science and Technology(张志诚. 发酵科技通讯), 1986, **15**(4):196.
- [10] LIU Y Z, ZHU Z Q. Bulletin of Fermentation Science and Technology(刘英贞, 朱兆淇. 发酵科技通讯), 2000, **29**(4): 25.
- [11] JIA B S, HA S W L J, LIN X, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis(贾宝申, 哈斯乌力吉, 林翔等. 光谱学与光谱分析), 2014, **34**(2):431.
- [12] HJ/T 200-2005. Water Quality-Determination of Sulfide Gas-phase Molecular Absorption Spectrometry(水质 硫化物的测定气相分子吸收光谱法).

Determination of Sulfide in Monosodium Glutamate by Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry

LIU Panxi^{1,2}, LIU Fengkui², LIU Cong^{*3}

(1. *School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072;*
2. *Shanghai AnJie Environmental Protection Science & Technology Co., LTD, Shanghai 201906;*
3. *Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089*)

Abstract: A sensitive method was established for the determination of sulfide in monosodium glutamate by gas phase molecular absorption spectrometry. The conditions and parameters influencing the analytical sensitivity of sulfide were optimized systematically. Under the optimized conditions, the limit of determination for sulfide was $1.8 \mu\text{g/kg}$, and the relative standard deviations based on 7 duplicate tests of sulfide in actual sample were in the range of 3.23%–3.57%, and the recoveries were within 98.0%–101.0%. The results showed that the method was accurate and reliable, and it was feasible for the application and popularization in the area of detection for the sulfide in monosodium glutamate.

Keywords: Gas phase molecular absorption spectrometry; Determination; Monosodium glutamate; Sulfide