

食品中环己基氨基磺酸钠的测定

罗丹

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 食品中的环己基氨基磺酸钠用水提取, 在硫酸介质中环己基氨基磺酸钠与亚硝酸反应, 生成环己醇亚硝酸酯, 利用气相色谱氢火焰离子化检测器进行分离及分析, 以保留时间定性, 外标法定量。

关键词: 环己基氨基磺酸钠;气相色谱;检测

1 参考标准

《食品安全国家标准食品中环己基氨基磺酸钠的测定》(GB 5009.97-2016)

2 试剂和材料

2.1 试剂

- 1) 正庚烷: AR, 98%;
- 2) 氯化钠: GR, 99.8%;
- 3) 氢氧化钠: AR, 分析纯;
- 4) 硫酸: AR, 分析纯;
- 5) 亚硝酸钠: AR, 分析纯;
- 6) 硫酸锌: AR, 分析纯;
- 7) 亚铁氰化钾: AR, 分析纯;
- 8) 环己基氨基磺酸钠标准品: 纯度 \geq 99%;
- 9) 哇哈哈纯净水;
- 10) 载气: 氮气, 纯度 99.999%;
- 11) 燃烧气: 氢气, 纯度 99.999%;

3.2 仪器设备

- 1) GC9720Plus 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器 (FID)
- 2) RBX-5/30m*0.32mm*0.25 μ m
- 3) 涡旋混合器
- 4) 离心机: 转速 \geq 4000r/min
- 5) 样品粉碎机

-
- 6) 恒温水浴锅
 - 7) 天平
 - 8) 10mL 容量瓶, 若干个
 - 9) 50mL 离心管, 若干个
 - 10) 其他实验室常用设备

3 溶液配制

3.1 试剂配制

- 1) 氢氧化钠溶液 (40g/L): 称取 4g 氢氧化钠 (3.1.3), 溶于水并稀释至 50mL, 混匀。
- 2) 硫酸溶液 (200g/L): 量取 10.8mL 硫酸 (3.1.4) 小心缓缓加入 70mL 水中, 后加水至 100mL, 混匀。
- 3) 亚硝酸钠溶液 (50g/L): 称取 5g 亚硝酸钠 (3.1.5), 溶于水并稀释至 100mL, 混匀。
- 4) 硫酸锌溶液 (300g/L): 称取 6g 硫酸锌 (3.1.6), 溶于水并稀释至 20mL, 混匀。
- 5) 亚铁氰化钾溶液 (150g/L): 称取 3g 亚铁氰化钾 (3.1.7), 溶于水并稀释至 20mL, 混匀。

3.2 标准溶液的配制

- 1) 环己基氨基磺酸标准储备液 (5.00mg/mL): 精确称取 0.1403g 环己基氨基磺酸钠标准品 (3.1.8), 用水溶解并定容至 25mL, 混匀, 此溶液 1.00mL 相当于环己基氨基磺酸 5.00mg (环己基氨基磺酸钠与环己基氨基磺酸的换算系数为 0.8909)。置于 1°C~4°C 冰箱保存, 可保存 12 个月;
- 2) 环己基氨基磺酸标准使用液 (1.00mg/mL): 准确移取 20.0mL 环己基氨基磺酸标准储备液 (4.2.1) 用水稀释并定容至 100mL, 混匀。置于 1°C~4°C 冰箱保存, 可保存 6 个月;
- 3) 标准溶液系列的制备: 准确移取环己基氨基磺酸标准使用液 (4.2.2) 0.10mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL 于 10mL 容量瓶中, 加水定容至 10mL, 混匀。配成标准溶液系列浓度为 0.01mg/mL、0.02mg/mL、0.05mg/mL、0.10mg/mL、0.20mg/mL、0.50mg/mL。临用时配置以备衍生化用;

3.3 试样溶液的制备

- 1) 液体试样溶液:

橙汁试样: 摇匀后称取 5.0g 试样, 用水定容至 10mL 备用;

可乐试样: 称取 5.0g 试样于烧杯中, 60°C 水浴加热 30min 以除二氧化碳, 放冷, 用水定容

至 10mL 备用；

果酒试样：称取 5.0g 试样于烧杯中，用氢氧化钠溶液（4.1.1）调至弱碱性 pH7~8，60℃水浴加热 30min 以除酒精，放冷，用水定容至 10mL 备用；

2) 固体、半固体试样溶液：

面包试样：称取打碎、混匀的样品 3.0g 于 50mL 离心管中，加 30mL 水，混匀，振荡提取 20min，离心（3000r/min）10min，过滤，用水分次洗涤残渣，收集滤液并定容至 50mL，混匀备用；

冰淇淋试样：称取融化混匀的样品 5.0g 于 50mL 离心管中，加 30mL 水，2mL 亚铁氰化钾溶液（4.1.5），2mL 硫酸锌溶液（4.1.4），混匀，振荡提取 20min，离心（3000r/min）10min，过滤，用水分次洗涤残渣，收集滤液并定容至 50mL，混匀备用；

3.4 衍生化

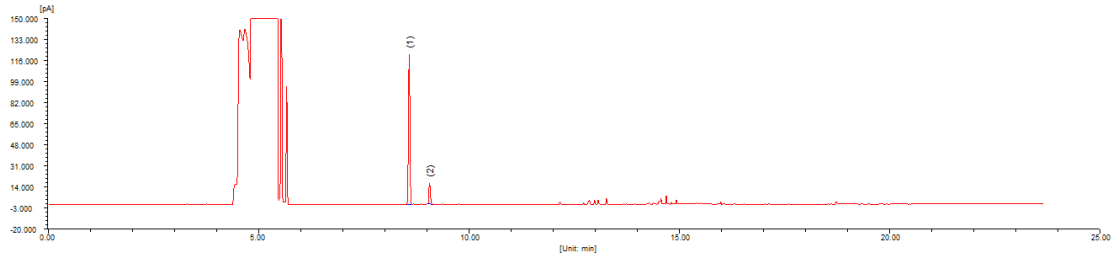
分别准确移取标准系列溶液（4.2.3）、试样溶液（4.3）10.0mL 于 50mL 带盖离心管中。冰浴 5min，准确加入 5.00mL 正庚烷（3.1.1），2.5mL 亚硝酸钠溶液（4.1.3），2.5mL 硫酸溶液（4.1.2），盖紧离心管盖，摇匀，在冰浴中放置 30min，其间振摇 3~5 次；加入 2.5g 氯化钠（3.1.2），盖上盖后置于涡旋混合器（3.2.3）上振动 1min，在离心机（3.2.4）上低温离心（3000r/min）10min 分层后取上清液，过滤，放置在 1℃~4℃冰箱保存以备进样用。

4 分析条件

- (1) 进样口：230℃；
- (2) 柱温：50℃保持 3min，以 5℃/min 升到 90℃，保持 0min，30℃/min 升到 230℃，保持 8min；
- (3) 检测器：260℃；
- (4) 恒流：1mL/min；
- (5) 分流比：10：1；
- (6) 进样量：1μL。

5 分析结果

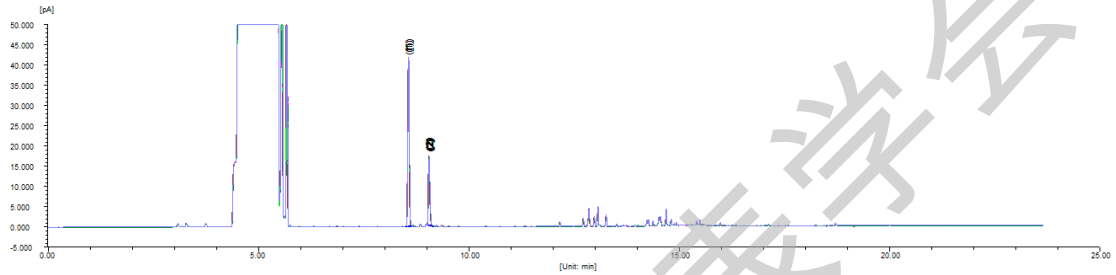
5.1 典型谱图



1、环己醇亚硝酸酯 2、环己醇

图1 环己基氨基磺酸钠标准溶液 (0.5mg/mL) 衍生后的标样谱图

5.2 重复性实验

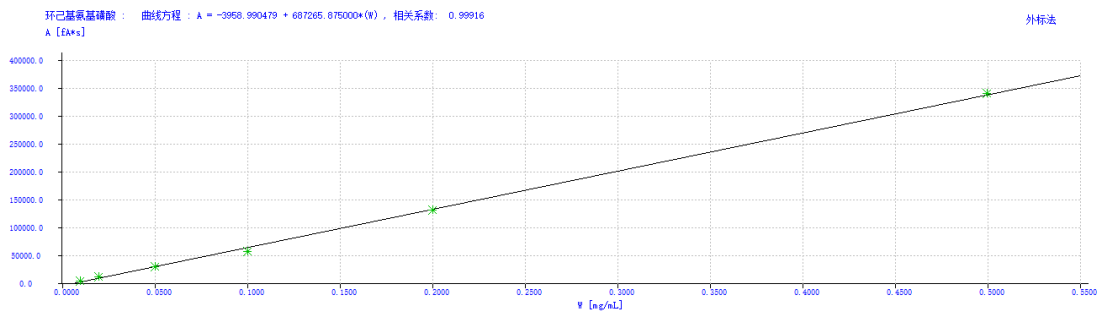


序号	组分名	平均时间 [min]	时间 RSD %	平均面积 [fA*s]	面积 RSD %	平均峰高 [fA]	峰高 RSD %	平均含量 [mg/mL]	含量 RSD%	谱图数
1A	环己醇亚硝酸酯	8.573	0.066	100126.0	0.7631	41636.0	0.8558	0.1508	0.7372	6
2A	环己醇	9.059	0.063	42732.7	1.0899	17158.6	1.1765	0.0630	1.0796	6
A	环己基氨基磺酸			142858.7	0.7412	58794.6	0.8005	0.2138	0.7270	6

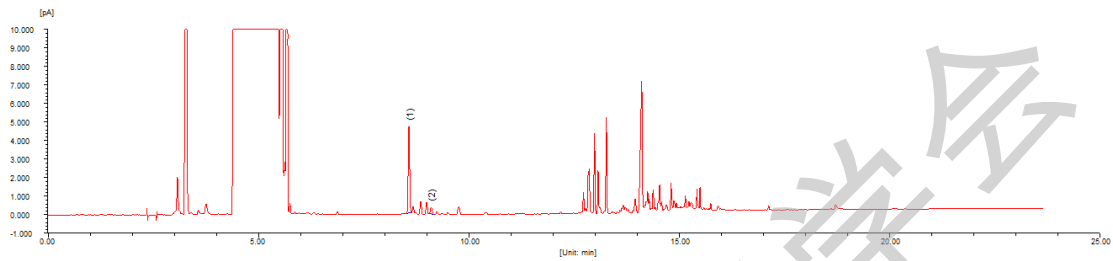
图2 环己基氨基磺酸钠标准溶液 (0.2mg/mL) 衍生后的重复性谱图及结果

5.3 标准曲线

分别吸取 1 μ L 标准系列各浓度溶液，注入气相色谱仪，可测得不同浓度被测物的响应值峰面积，以浓度为横坐标，以环己醇亚硝酸酯和环己醇两峰面积之和为纵坐标，绘制标准曲线，结果如下。



5.4 检出限

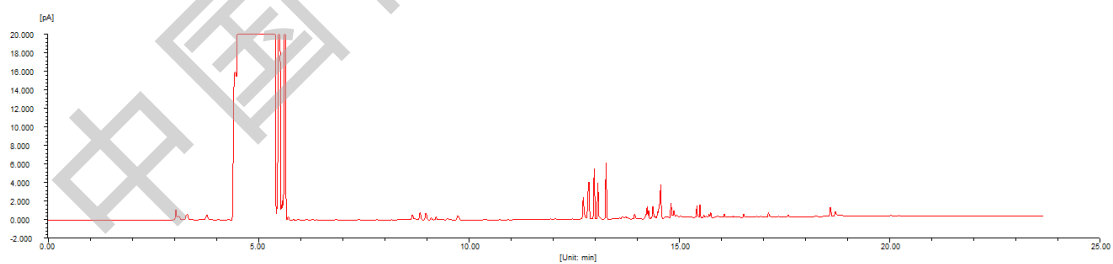


环己基氨基磺酸钠标准溶液 (0.0399 g/kg) 衍生后的 7 针重复性谱图

序号	组分名	含量 [g/kg]	含量 [g/kg]	含量 [g/kg]	含量 [g/kg]	含量 [g/kg]	含量 [g/kg]	含量 [g/kg]	检出限 [g/kg]	定量限 [g/kg]
1	环己基氨基磺酸钠	0.048 5	0.048 4	0.047 2	0.048 3	0.047 7	0.049 8	0.049 6	0.003	0.009

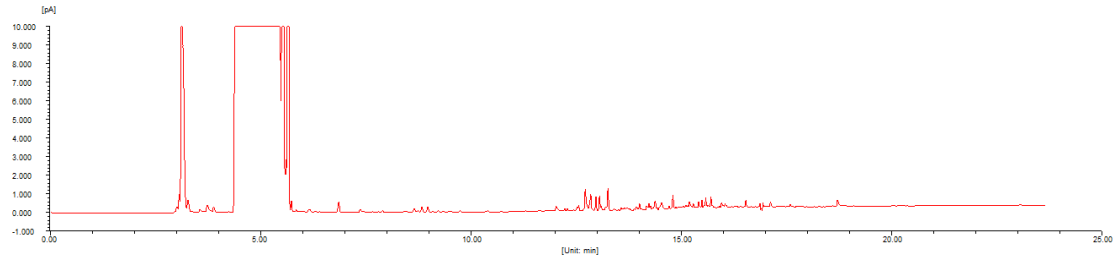
取样量 5g 时，检出限为 0.003 g/kg，定量限为 0.009g/kg，满足标准要求。

5.5 空白



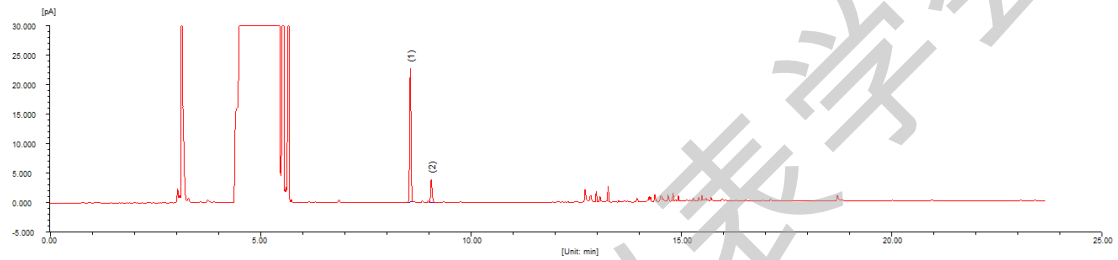
5.6 液体样品谱图及分析结果

1) 橙汁样品谱图及结果



未检出

2) 橙汁样品加标谱图及结果 (0.1mg/mL)

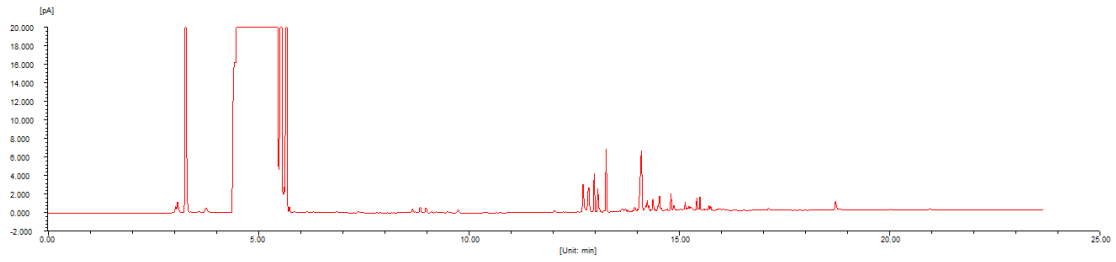


峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.564	0.038	25740.9	61932.5	89.4320	0.1895
2A	环己醇	9.066	0.039	2808.6	7318.5	10.5680	0.0225
A	环己基氨基磺酸			28549.5	69250.9	100.0000	0.2119

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.566	0.038	22866.9	54974.6	84.4699	0.1694
2A	环己醇	9.064	0.039	3898.4	10107.3	15.5301	0.0306
A	环己基氨基磺酸			26765.2	65081.9	100.0000	0.2000

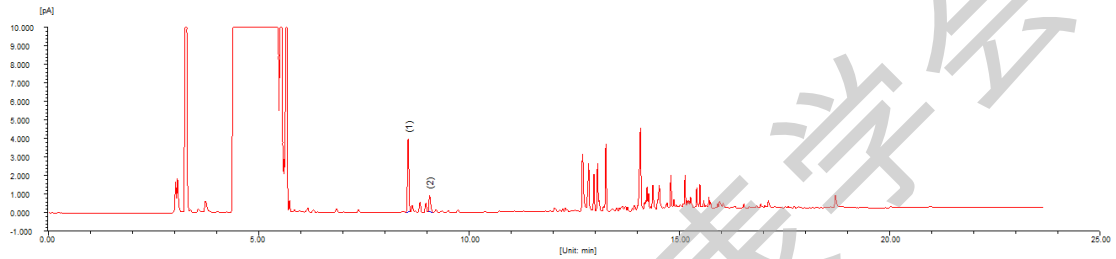
峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.564	0.037	23731.9	57155.3	87.6797	0.1759
2A	环己醇	9.064	0.039	3062.7	8031.2	12.3203	0.0246
A	环己基氨基磺酸			26794.6	65186.5	100.0000	0.2005

3) 可乐样品谱图及结果



未检出

4) 可乐样品加标谱图及结果 (0.02mg/mL)

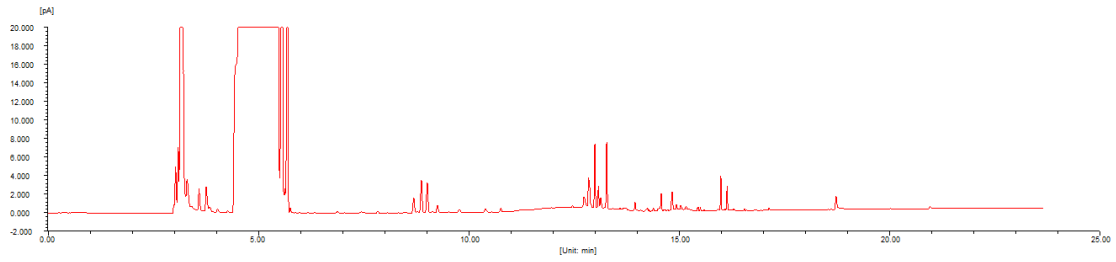


峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.563	0.038	3974.1	9608.0	78.0701	0.0380
2A	环己醇	9.072	0.043	944.6	2698.9	21.9299	0.0090
A	环己基氨基磺酸			4918.7	12306.9	100.0000	0.0470

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.561	0.038	4148.1	10001.7	81.9283	0.0394
2A	环己醇	9.075	0.049	715.9	2206.2	18.0717	0.0076
A	环己基氨基磺酸			4864.0	12207.9	100.0000	0.0470

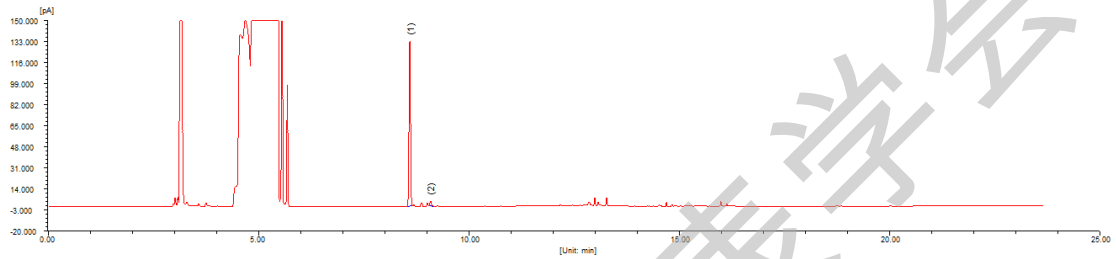
峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.561	0.038	4189.8	10122.2	81.6503	0.0396
2A	环己醇	9.076	0.052	712.0	2274.8	18.3497	0.0078
A	环己基氨基磺酸			4901.8	12397.0	100.0000	0.0475

5) 果酒样品谱图及结果



未检出

6) 果酒样品加标谱图及结果 (0.5mg/mL)



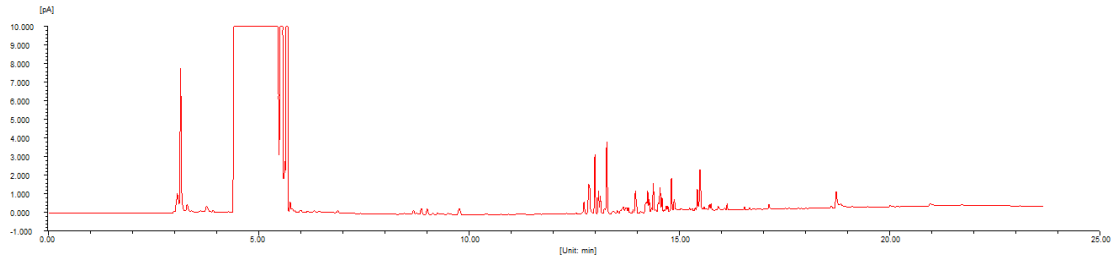
峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.601	0.038	133771.5	328520.3	96.5097	0.9660
2A	环己醇	9.094	0.038	4567.1	11881.1	3.4903	0.0359
A	环己基氨基磺酸			138338.6	340401.4	100.0000	1.0019

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.598	0.039	131214.1	322420.8	96.5382	0.9463
2A	环己醇	9.092	0.038	4462.6	11561.7	3.4618	0.0349
A	环己基氨基磺酸			135676.6	333982.4	100.0000	0.9812

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.592	0.038	125770.0	306901.2	96.0397	0.9031
2A	环己醇	9.085	0.038	4922.5	12655.4	3.9603	0.0382
A	环己基氨基磺酸			130692.5	319556.6	100.0000	0.9413

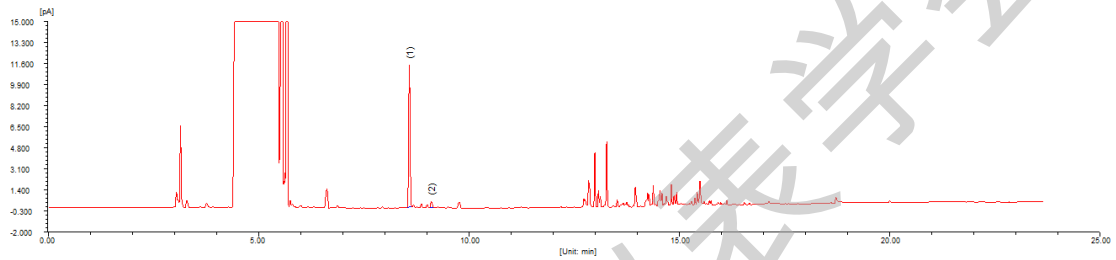
5.7 固体、半固体样品谱图及分析结果

1) 面包样品谱图及结果



未检出

2) 面包样品加标谱图及结果 (0.05mg/mL)

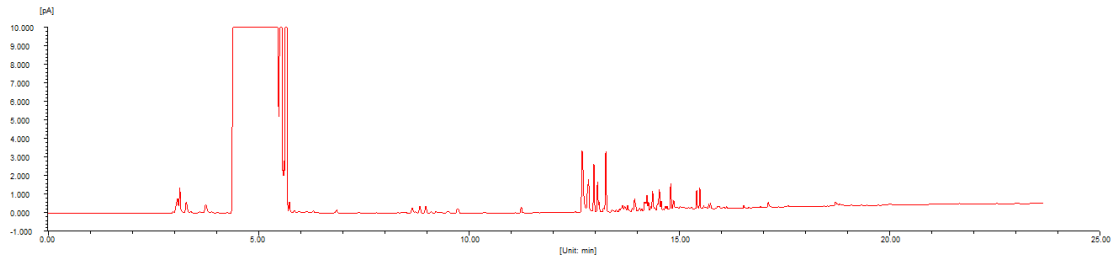


峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.591	0.038	11541.2	27894.2	94.4535	0.7542
2A	环己醇	9.110	0.048	526.0	1638.0	5.5465	0.0493
A	环己基氨基磺酸			12067.3	29532.1	100.0000	0.8035

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.586	0.038	10059.3	24477.2	93.4453	0.6789
2A	环己醇	9.106	0.049	552.8	1717.0	6.5547	0.0517
A	环己基氨基磺酸			10612.1	26194.1	100.0000	0.7306

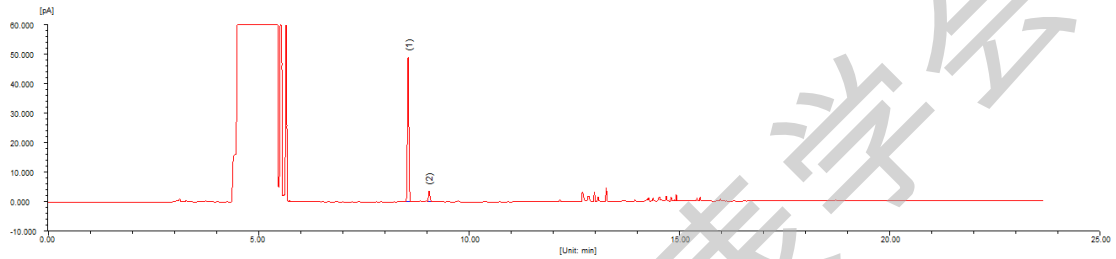
峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.586	0.038	10922.2	26463.6	92.8090	0.7270
2A	环己醇	9.103	0.049	663.3	2050.4	7.1910	0.0598
A	环己基氨基磺酸			11585.5	28514.0	100.0000	0.7869

3) 冰淇淋样品谱图及结果



未检出

4) 冰淇淋样品加标谱图及结果 (0.2mg/mL)



峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.561	0.038	49082.1	118452.2	92.2701	1.7602
2A	环己醇	9.060	0.039	3806.9	9923.4	7.7299	0.1497
A	环己基氨基磺酸			52889.0	128375.6	100.0000	1.9099

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.554	0.038	46962.8	113190.9	91.7487	1.6943
2A	环己醇	9.052	0.039	3867.7	10179.7	8.2513	0.1544
A	环己基氨基磺酸			50830.6	123370.6	100.0000	1.8487

峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高[fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积[%]	含量[g/kg]
1A	环己醇亚硝酸酯	8.575	0.038	49596.2	119899.8	90.8395	1.7953
2A	环己醇	9.072	0.039	4686.8	12091.0	9.1605	0.1826
A	环己基氨基磺酸			54282.9	131990.9	100.0000	1.9779

5.8 回收率

样品名	组分	样品浓度 [g/kg]	加标浓度 [mg/mL]	加标浓度 [g/kg]	进样3次测量平 均值[g/kg]	平均回 收率/%
橙汁	环己基氨基磺酸	0	0.1	0.1991	0.2041	102.53
可乐			0.02	0.0399	0.0472	118.21
果酒			0.5	0.9993	0.9748	97.55
面包			0.05	0.8306	0.7737	93.15
冰淇淋			0.2	1.9934	1.9122	95.92

6 实验结果

方法验证							
组分名		保留时间 /min	检出限 g/kg	定量限 g/kg	峰面积 RSD%	线性相关 系数	加标回收 率/%
环己基氨基磺酸	环己醇亚硝酸酯	8.589	0.003	0.009	0.7412	0.99916	93.15~118.21
	环己醇	9.080					

由以上实验结果可知，本方法符合 GB 5009.97-2016《食品安全国家标准 食品中环己基氨基磺酸钠的测定》的要求。

注意：由于样品基质复杂，多次进样后会使得石英棉脏污，进行实验时应多注意进样口的维护保养。