

文章编号: 1672-6987(2010)03-0256-03

# 黄瓜中溴离子的离子色谱法测定

范志先, 王树娟, 贾淑敏, 肖祥勇

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 在优化前处理方法的基础上, 研究了以水为提取溶剂, SAX-SPE 柱净化, AS 9-HC 柱分离, 电导检测器测定黄瓜中溴离子含量的离子色谱分析方法。Br<sup>-</sup> 标准溶液浓度 0.5~300 mg·L<sup>-1</sup>, 标准曲线方程为  $Y = -306756 + 2639978X$ ,  $r = 0.9984$ , 方法的最低检出浓度为 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>。样品(低于方法最低检出浓度)添加 1, 100 mg·kg<sup>-1</sup> Br<sup>-</sup> 的平均回收率分别为 98.6%, 90.6%; 相对标准偏差为 13.47%, 9.67%, 准确度和精密度符合要求。测定的青岛 5 个菜市场黄瓜样品中溴离子浓度均低于方法的最低检出浓度。

**关键词:** 离子色谱法; SAX-SPE 柱; 黄瓜; 溴离子

中图分类号: O 657.32 文献标志码: A

## Determination of Bromine Ion Content in Cucumber by Ion Chromatography

FAN Zhi-xian, WANG Shu-juan, JIA Shu-min, XIAO Xiang-yong

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** A method was established for determining bromine ion in cucumber by ion chromatography on the basis of optimizing the pretreatment methods. The anions were extracted with redistilled water and cleaned up with SAX-SPE column. The separation of anions was achieved on an AS 9-HC column, and conductivity detector performed by the detection. The linearity of the calibration curve was good in the rang of 0.5—300 mg·L<sup>-1</sup> and the equation was  $Y = -306756 + 2639978X$ ,  $r = 0.9984$ , LOD is 0.2 mg·kg<sup>-1</sup>. The mean recoveries at the level of 1 and 100 mg·kg<sup>-1</sup> Br<sup>-</sup> were 98.6%, 90.6% with RSD of 13.47%, 9.67%, respectively. The accuracy and the precision of the method accorded with the requirements of analysis. The determination results of five cucumber samples were lower than LOD which came from Qingdao food markets.

**Key words:** ion chromatography; SAX-SPE column; cucumber; bromine ion

黄瓜 (*Cucumis sativus* L.) 中的溴主要来源于农业栽培生产时施用的土壤熏蒸剂溴甲烷, 以及从土壤背景中的吸收<sup>[1-4]</sup>。溴广泛存在于自然界, 是人体必须的微量元素之一。溴甲烷是世界

范围内广泛使用的熏蒸剂, 对环境和人体有害, 各国已开始逐步禁用。国际食品法典委员会 (CAC) 规定黄瓜中溴离子最大残留限量为 100 mg·kg<sup>-1</sup>, 这样只有当不合理使用大量溴甲烷才

会导致黄瓜中溴的超标。在正常情况下,靠吸收土壤背景中的溴不会超标<sup>[5]</sup>。国内外(FAO/WHO采用GC-ECD的方法)多采用气相色谱衍生的方法测定食品中的溴离子,前处理过程繁琐<sup>[6-8]</sup>。本工作采用离子色谱法直接测定黄瓜中溴离子含量,为食用黄瓜安全提供科学可靠数据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和试剂

供试黄瓜来自青岛市崂山区夏庄、胶南、莱西、李沧、即墨菜市场。NaBr、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>均为优级纯;二级水。

### 1.2 仪器及操作条件

离子色谱仪,DX-120型,美国戴安公司。配ASRS-ULTRA 4 mm自身再生抑制器和CDM-3电导检测器,AS 9-HC色谱柱(4 mm×250 mm),N 2000色谱工作站;高速组织捣碎机,DS-1型,上海正慧工贸有限公司;固相萃取装置,HSE-12型,山东金普分析仪器有限公司;SPE柱:SAX-SPE(1 g)。

淋洗液为9 mmol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液;抑制器电流50 mA;流速0.8 mL·min<sup>-1</sup>;进样量25 μL。Br<sup>-</sup>保留时间约12.3 min。

### 1.3 测定方法

#### 1.3.1 优化前处理条件

单独上样Br<sup>-</sup>标准溶液或黄瓜样品提取液,分别使用规格为0.5,1 g填料的SAX-SPE、NH<sub>2</sub>-SPE柱,确定合适的SPE柱规格和上样液体积。分别用二级水和低浓度的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液淋洗黄瓜样品,选择淋下干扰离子和杂质较多的淋洗液浓度。改变Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液的浓度、体积、流速对样品进行净化,确定前处理最佳条件。

#### 1.3.2 添加回收率试验及前处理方法

在低于方法最低检出浓度的样品中,添加2个浓度水平的Br<sup>-</sup>(1,100 mg·kg<sup>-1</sup>),计算回收率结果应满足农药残留试验准则的要求<sup>[9]</sup>。

四分法取100 g黄瓜样品,加入100 mL二级水,组织捣碎匀浆。布氏漏斗,100 mL二级水分3次清洗组织捣碎机缸,并入布氏漏斗中,抽干,转移到量筒用二级水稀释至刻度线300 mL。用5 mL二级水润湿SAX-SPE柱,取6 mL黄瓜过滤液上样,控制流速约为每秒1滴,接着用6 mL

3 mmol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液淋洗,抽干,2 mL 0.2 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液洗脱,洗脱液上机测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分离色谱柱的选择

考察的AS 14、AS 9-HC离子色谱柱,都适用于7种常见阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的分析。采用这样的分析柱可以避免常见的高浓度离子的干扰。Cl<sup>-</sup>与Br<sup>-</sup>的保留时间比较接近,且Cl<sup>-</sup>含量高,形成平头峰,使Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>不能基线分离,不能对Br<sup>-</sup>进行准确定量分析。本试验Cl<sup>-</sup>与Br<sup>-</sup>浓度相差较大,宜选用大容量AS 9-HC作为分离色谱柱。

### 2.2 前处理优化结果

#### 2.2.1 SPE柱的选择

用1 mg·L<sup>-1</sup>Br<sup>-</sup>标准溶液和黄瓜过滤液分别上样NH<sub>2</sub>-SPE柱、C<sub>18</sub>-SPE柱、SAX-SPE柱。结果表明,NH<sub>2</sub>-SPE柱对溴离子吸附较弱;只有SAX-SPE柱对Br<sup>-</sup>的吸附性满足要求。

#### 2.2.2 SAX-SPE柱规格及上样液体积、淋洗液、洗脱液、流速的选择

经分析,比较选择规格为1 g的强阴离子交换柱,黄瓜提取过滤液的上样体积为6 mL;淋洗液选用低浓度的6 mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液(1~4.5 mmol·L<sup>-1</sup>),效果较好,能淋下较多杂质;洗脱液为0.2 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液,体积为2 mL较佳。

### 2.3 标准曲线及方法的最低检出浓度

将1 000 mg·L<sup>-1</sup>Br<sup>-</sup>储备液逐级用二级水稀释,在1.2节操作条件下以浓度为0.5,1,5,10,50,100,200,300 mg·L<sup>-1</sup>的Br<sup>-</sup>标准溶液建立工作曲线。结果表明,在0.5~300 mg·L<sup>-1</sup>范围内Br<sup>-</sup>线性良好,Br<sup>-</sup>标准曲线方程为

$$Y = -306.756 + 2.639.978X, r = 0.9984.$$

该方法对Br<sup>-</sup>最小检出量为5 ng,计算得方法最低检出浓度为0.2 mg·kg<sup>-1</sup>。

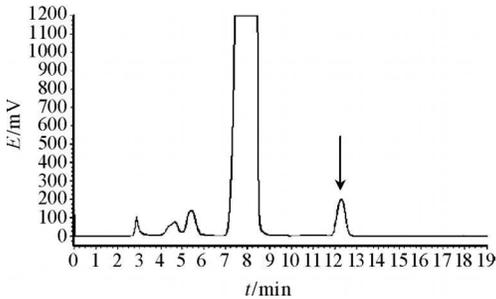
### 2.4 添加回收试验结果

Br<sup>-</sup>在黄瓜样品中的添加回收测定结果见表1。添加样品的离子色谱分离图见图1。由表1可看出,黄瓜样品添加1,100 mg·kg<sup>-1</sup>Br<sup>-</sup>的平均回收率分别为98.6%和90.6%,相对标准偏差为13.47%和9.67%,表明该方法的准确度和精密度符合分析的要求。

表 1 溴离子在黄瓜样品中的添加回收测定结果

Table 1 The recovery of bromine ion in cucumber

样品	$m(\text{黄瓜})/\text{g}$	$m(\text{Br}^-)/\mu\text{g}$	$w(\text{Br}^-)$ $/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率/%						RSD/%
				I	II	III	IV	V	X	
黄瓜	100	100	1	83	110	89	97	114	98.6	13.47
		10 000	100	95	80	102	84	92	90.6	9.67

图 1 黄瓜添加样品的离子色谱分离图( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )Fig. 1 The ion chromatogram of fortified cucumber samples( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

## 2.5 市场黄瓜样品测定结果

对青岛夏庄、胶南、莱西、李沧、即墨菜市场的黄瓜样品进行测定, 溴离子含量都在最低检出浓度( $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )以下。莱西菜市场的黄瓜样品测定的离子色谱图见图 2。其余菜市场的黄瓜样品与图 2 相差不大。

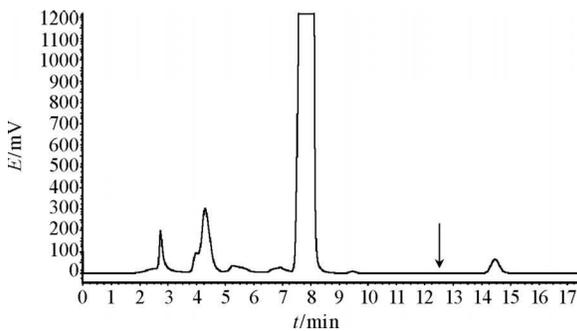


图 2 青岛莱西菜市场黄瓜样品离子色谱图

Fig. 2 The ion chromatogram of cucumber samples from Laixi

## 3 结论

采用离子色谱法测定黄瓜中溴离子, 方法可

靠、简便、快捷, 分析成本较低, 优势显著。其中黄瓜样品测前必须进行预处理, 不能采用稀释、过滤后直接进样。用  $\text{C}_{18}$  SPE 柱、氨基 SPE 柱达不到净化目的, 采用 SAX-SPE 柱可获得满意净化效果, 但是离子色谱分离柱一定要采用大容量柱。测定发现, 青岛菜市场上黄瓜样品中溴离子远低于 CAC 规定的黄瓜中溴离子的最大残留限量 (MRL)  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 表明黄瓜样品中溴离子不超标, 没有溴甲烷不合理使用的现象。仅从溴离子含量看, 黄瓜样品符合食用要求。

## 参 考 文 献

- [1] 武丽辉. 2008 年美国溴甲烷特许使用计划[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(4): 54.
- [2] 李祥云, 高峻岭, 陈振德, 等. 溴甲烷土壤消毒对蔬菜产量及品质的影响[J]. 北方园艺, 2002(6): 42.
- [3] 范昆, 王开运, 夏晓明, 等. 溴甲烷土壤消毒替代品的研究进展[J]. 世界农药, 2006, 28(2): 45-48.
- [4] 袁会珠, 齐淑华. 溴甲烷土壤熏蒸防治春季大棚黄瓜土传病害[J]. 植物保护, 1997, 23(5): 42.
- [5] 葛志荣, 李元平, 黄冠胜. 主要贸易国家和地区食品农药残留限量标准, 农兽药卷(上册)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [6] 乞永艳, 焦淑贞, 姚建仁, 等. 溴甲烷在土壤及作物(黄瓜)中的消解动态[J]. 农业环境保护, 1997, 16(3): 108-111.
- [7] Willy Van Rillaer, Hedwig Beernaert, Willy Dejonckheere. Headspace-gas chromatographic determination of inorganic bromide residues in vegetables[J]. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A, 1989, 189(1): 21.
- [8] JMPR. Pesticide residues in food: 1983 evaluation, bromide ion[M]. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1983.
- [9] 中华人民共和国农业部. NY/T 788-2004 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

(责任编辑 林琳)