

高效液相色谱测定薯片中富马酸二甲酯的含量

No.LC-050

摘要： 本文建立了一种测定薯片中富马酸二甲酯含量的高效液相色谱法。样品经提取后，用液相色谱进行定性和定量分析。富马酸二甲酯在0.1 ~ 10mg/L浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数在0.999以上。对10mg/L标准溶液进行精密度实验，6次分析保留时间的相对标准偏差为0.068%，峰面积相对标准偏差为0.579%，系统精密度良好，样品添加回收率测试结果在80.9 ~ 85.5%之间，最低检出限为0.01mg/L，能够满足薯片中富马酸二甲酯分析的要求。

关键词： 薯片 富马酸二甲酯 高效液相色谱

富马酸二甲酯（简称DMF），由于其对微生物有广泛、高效的抑菌、杀菌作用，还具有提高酸性，改善味道的特点，从而广泛的应用于皮革、鞋类、纺织品、食品和饲料添加剂。

2008年10月起，欧盟方面就陆续通报了多起因消费者接触含有富马酸二甲酯的鞋、皮沙发等而产生皮肤过敏、急性湿疹及灼伤的案例，使其受到了广泛关注。2009年1月29日，欧盟成员国通过了“保证含有富马酸二甲酯的消费品不会投放欧洲市场”的决议草案。草案明确规定，如果消费品或其部件中富马酸二甲酯的含量超过了0.1毫克/千克，或者产品本身已声明了其富马酸二甲酯的含量，就将被认定为“含有富马酸二甲酯”的产品，其将禁止进入欧盟市场流通和销售。

在我国，全国打击违法添加非食物物质和滥用食品添加剂专项整治领导小组于2009年2月公布了食品中可能违法添加的食品用物质名单（第二批），其中包含富马酸二甲酯。2009年我国农业部出台了使用高效液相色谱仪检测食品中的富马酸二甲酯的标准（NY/T 1723-2009），本文依据该标准建立了测定薯片中的高效液相色谱法。

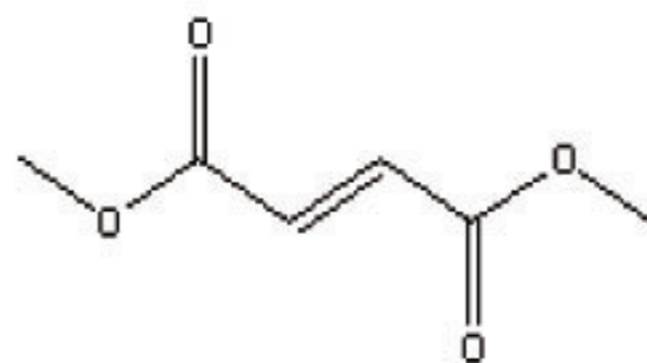


图1 富马酸二甲酯的化学结构式

实验部分

1、仪器

本实验使用岛津ProminenceLC-20A高效液相色谱仪系统。具体配置为LC-20AD输液泵，DGU-20A5在线脱气机，SIL-20AC自动进样器，CTO-20AC柱温箱，SPD-M20A二极管阵列检测器检测器，CBM-20A系统控制器和LCsolution色谱工作站。

2、分析条件

色谱柱：Inertsil ODS-4 4.6 × 250 mm, 5 μm

流动相A：2.46g乙酸钠和2.60g溴化四丁基铵溶于1000mL水中，用乙酸调pH = 6.0。

流动相B：甲醇

洗脱方式：等度，A:B = 55:45

流速：1 mL/min

柱温：35°C

检测波长：220 nm

进样量：10 μL

3、标准品溶液的配制及样品前处理

精确称取富马酸二甲酯标准物质0.0100 g，用甲醇溶解，定容到10 mL，配置成1000 mg/L的储备液，放于0~4℃冰箱中储存，使用时用甲醇逐级稀释成浓度为10，5，2，1，0.5和0.1 mg/L的工作液。

样品前处理步骤如下图所示：

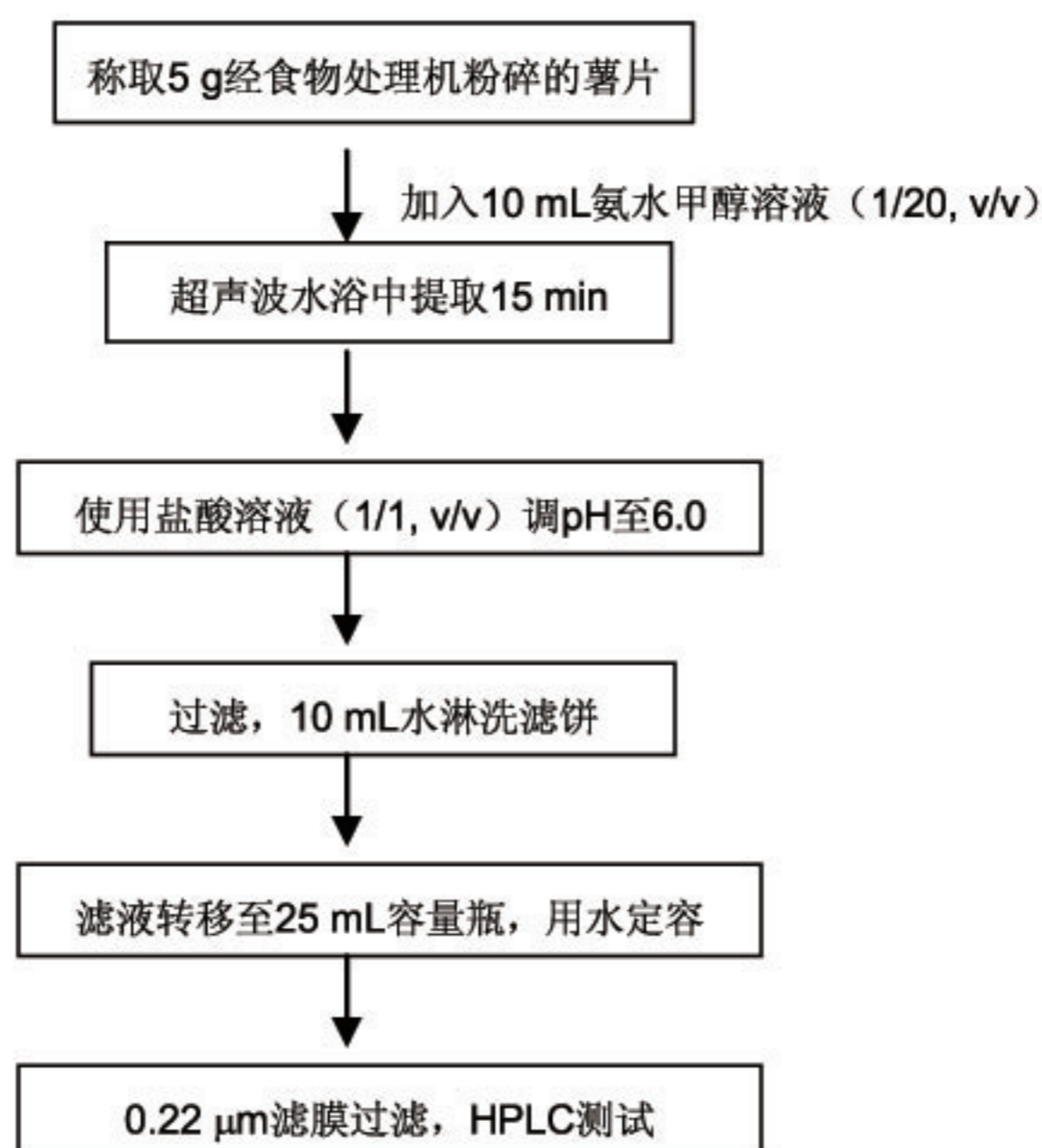


图2 样品前处理步骤

结果与讨论

1、富马酸二甲酯标样的色谱图

10 mg/L富马酸二甲酯标样的色谱图如图3所示。

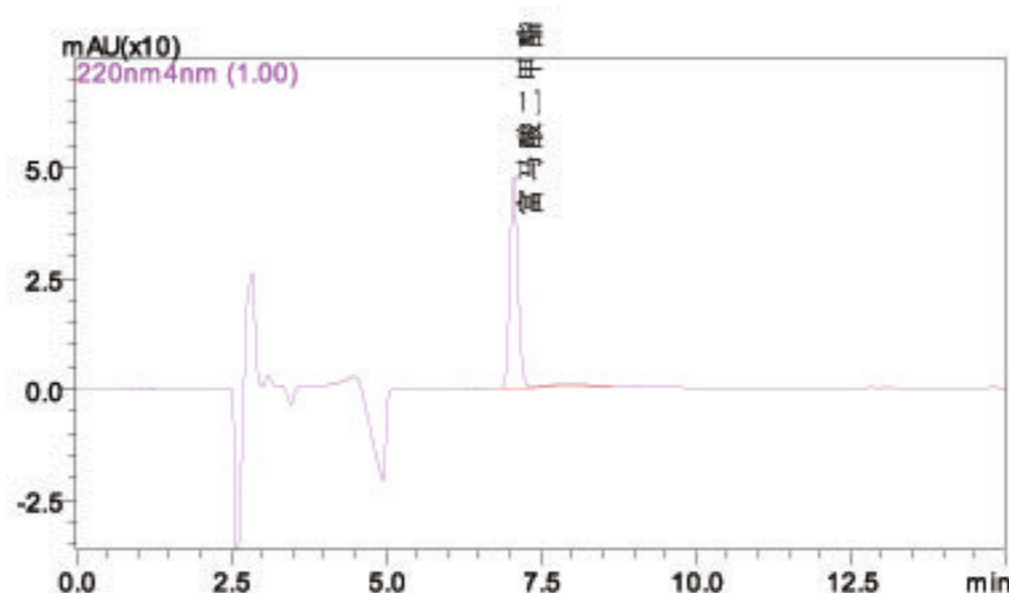


图3 10 mg/L的标准品色谱图

2、线性关系

将配制浓度为10，5，2，1，0.5和0.1mg/L的标准溶液按1.2中的分析条件进行测定，以峰面积为横坐标，浓度为纵坐标绘制工作曲线 $Y = (43395.9)X + (104.977)$ （见图4），所得曲线线性关系良好，R达到了0.999以上。标准品的浓度及峰面积结果见表1。

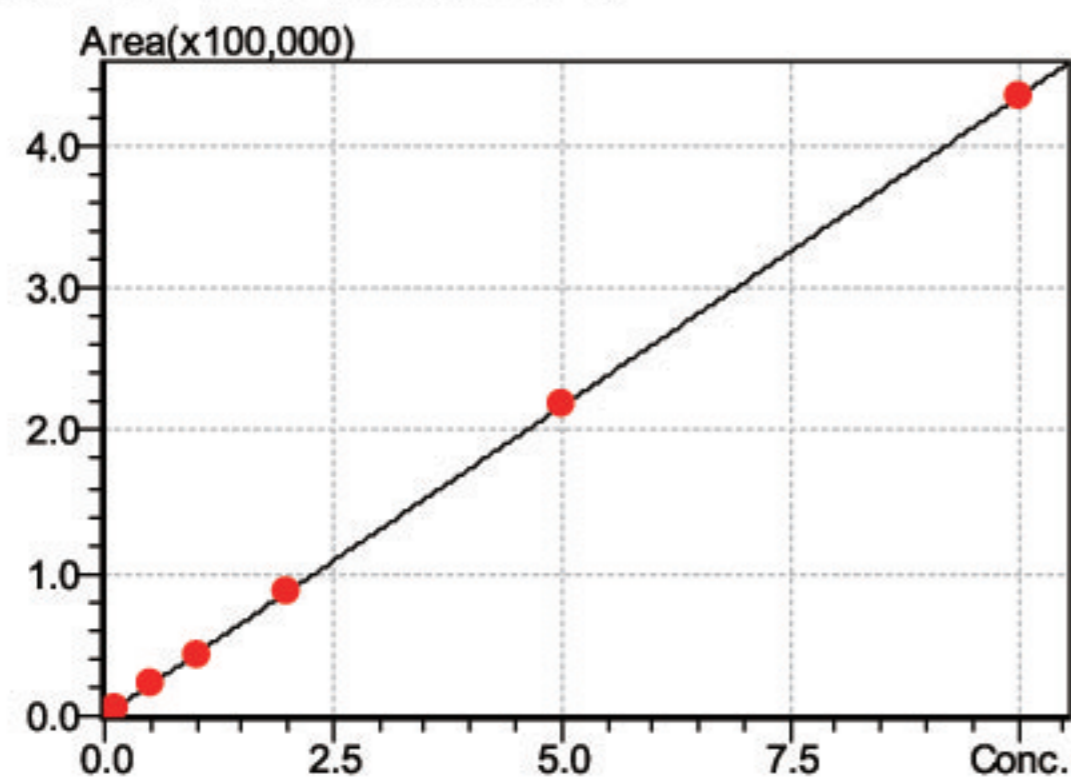


图4 富马酸二甲酯的标准曲线

表1 标准品的浓度及峰面积

Conc. (mg/L)	Area
0.1	4828
0.5	21663
1	43362
2	86479
5	217511
10	433951

3、精密度试验

10mg/L的混合标样连续测定6次（见图5），考察方法的精密度，保留时间和峰面积的RSD%结果如表2所示。

表2 富马酸二甲酯的重现性数据

No.	RT(min)	Area
n=1	6.995	425,153
n=2	6.998	426,395
n=3	7.001	419,839
n=4	7.009	421,084
n=5	7.000	423,063
n=6	7.003	422,606
Ave.	7.001	423,023
RSD%	0.068	0.579

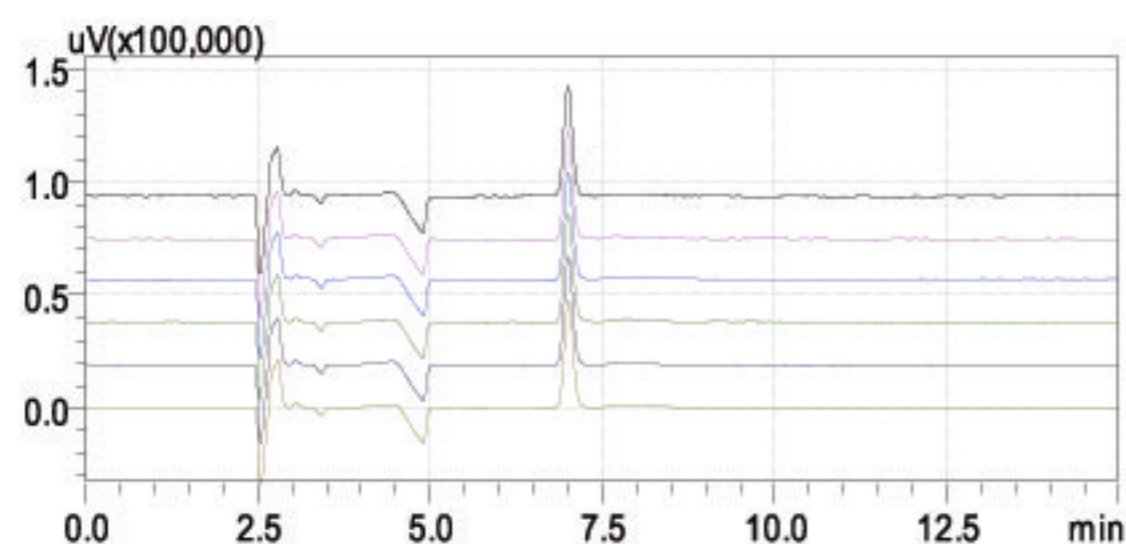


图5 重复6次进样的色谱图

4、准确度实验

在选定条件下对薯片样品进行加标回收率测定，评价方法的准确度，结果见表3。

表3 方法回收率数据

No.	回收率 (%)		
	加标 0.5 mg/kg	加标 1 mg/kg	加标 5 mg/kg
n=1	80.9	84.5	83.7
n=2	82.1	84.2	85.4
n=3	81.8	83.9	85.5
Ave.	81.6	84.2	84.9

6、实际样品测试

按1.3样品前处理方法测试市售某品牌薯片样品，未检出富马酸二甲酯。

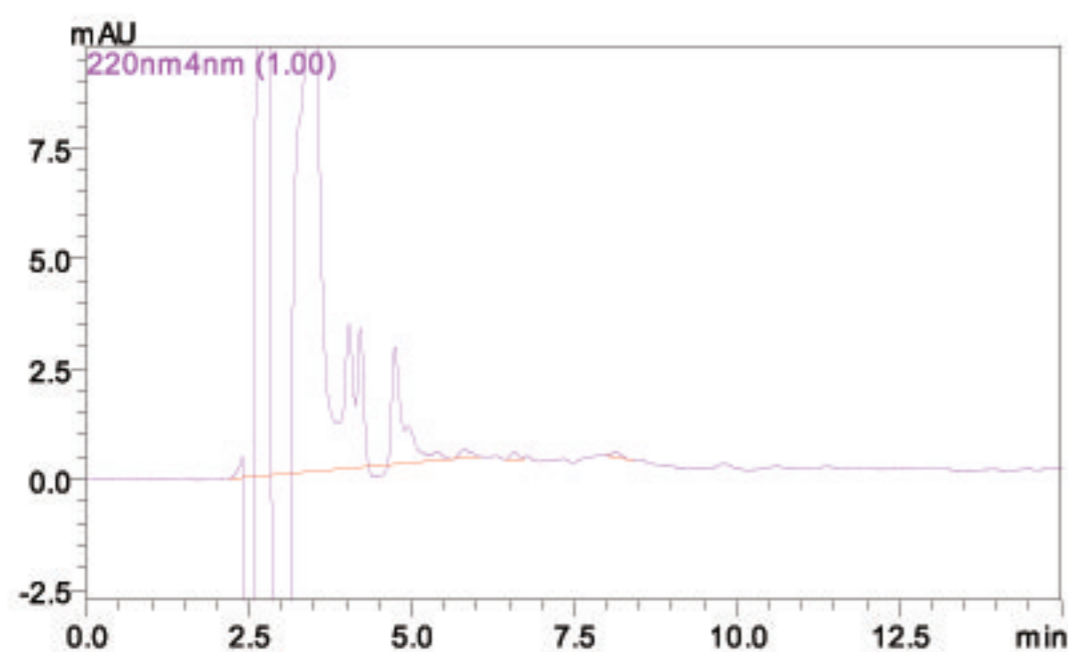


图7 市售某品牌薯片的色谱图

5、灵敏度实验

用HPLC分析富马酸二甲酯（10，5，2，1，0.5和0.1mg/L）标准溶液，利用工作站软件计算富马酸二甲酯的检测限（S/N=3）为0.011mg/L，定量限（S/N=10）为0.035mg/L。配制浓度为0.01mg/L的富马酸二甲酯进样，如图6所示，S/N > 3，所以可认为该方法的检出限为0.01mg/L。

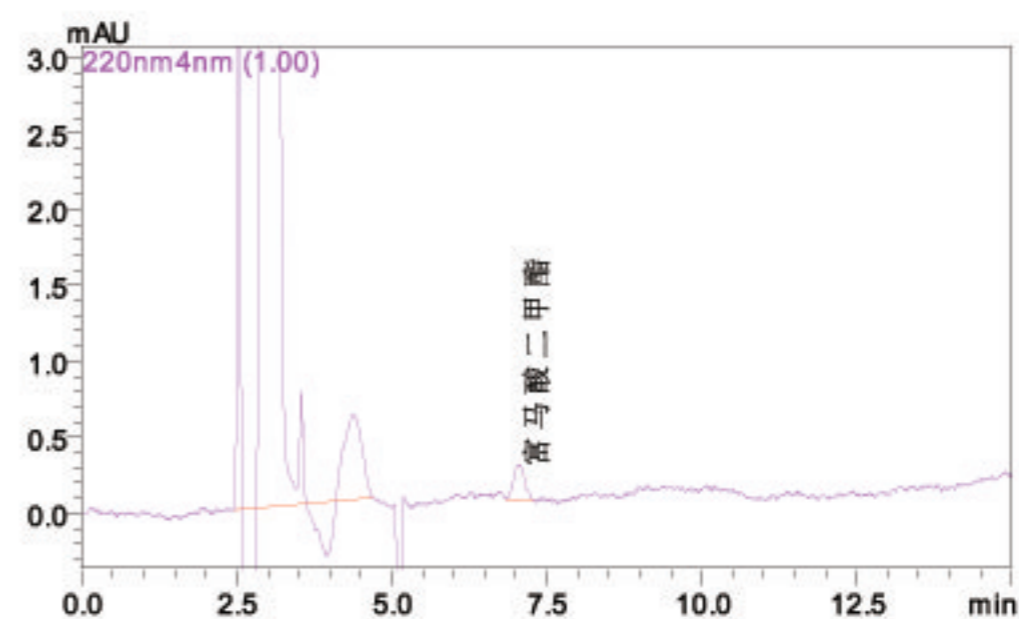


图6 0.01mg/L的富马酸二甲酯色谱图

结论

建立了HPLC测定薯片中富马酸二甲酯的方法，该方法方便、快速、准确。样品的相关系数在0.999以上，保留时间和峰面积相对标准偏差分别为0.068%和0.579%，检测限和定量限分别为0.01mg/L和0.035mg/L，添加回收率在80.9~85.5%之间。岛津的ProminenceLC-20A高效液相色谱仪系统完全可以满足食品中富马酸二甲酯的检测要求。