



离子色谱法测定乳制品中 硫氰酸根离子含量

No.LC-031

摘要：近期我国食品安全问题突出，政府在加强监管力度。日前卫生部发布的《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）》中明确规定乳及乳制品中硫氰酸钠属于违法添加物质。硫氰酸钠(NaSCN)是白色斜方晶系结晶或粉末，毒害品，易溶于水、乙醇和丙酮。据中国检科院综合检测中心报道，硫氰酸钠的毒性主要由其在体内释放的氰根离子而引起。氰根离子在体内能很快与细胞色素氧化酶中的三价铁离子结合，抑制该酶活性，使组织不能利用氧，导致急性中毒。原料乳或奶粉中掺入硫氰酸钠后可有效的抑菌、保鲜，是不法奶户的掺假物质之一，但是少量的食入就会对人体造成极大伤害。

本文利用岛津抑制型离子色谱仪，建立了乳制品中硫氰酸根离子的检测方法。实际样品测试结果表明该方法效果良好，具有较好的实用价值。

关键词：离子色谱 硫氰酸根离子 乳制品

■ 仪器概况

本实验使用岛津Prominence HIC-20A抑制型离子色谱仪。HIC-20A是岛津制作所开发的新一代离子色谱仪，具有以下特点：加装了SeQuant阴离子抑制器，可以进行高灵敏度分析，具有抑制效果好和性价比高的特点；采用高性能电导检测器，实用低噪声电子部件，彻底实现低噪声化；装上双系统组件后可以同时分析阴阳

离子；可以方便地在抑制型和非抑制型之间切换。

本次实验所用仪器的具体配置为LC-20ADsp输液泵，DGU-20A3在线脱气机，SIL-20AC自动进样器，CTO-20AC柱温箱，CDD-10Avp电导检测器，CBM-20A lite系统控制器，SeQuant阴离子抑制器和Lcsolution色谱工作站。

■ 分析方法

色谱柱：Shim-pack IC-SA2

(4.0 mm ID × 250 mm L)阴离子分析柱

保护柱：Shim-pack IC-SA2(G)

(4.6 mm ID × 10 mm L)阴离子分析保护柱

流动相：1.8 mM碳酸钠 + 1.7 mM碳酸氢钠

流速：1 mL/min

洗脱方式：等度

柱温：40℃

池温：43℃

进样量：25 μL

阴离子抑制柱：SeQuant 1120-100

■ 样品前处理方法

样品前处理采用了Onguard II RP柱作为净化柱，具体步骤如图1所示。

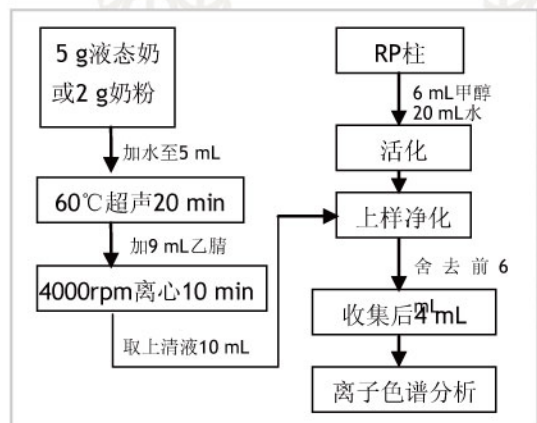


图1 样品前处理步骤

分析结果

1. 保留时间与峰形

图2为本方法检测硫氰酸根离子的典型色谱图(硫氰酸根离子浓度为5.98mg/L)

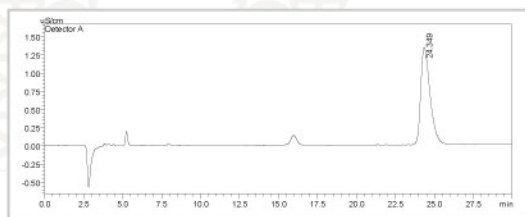


图2 硫氰酸根离子标样图谱

由图2可见,本方法所测硫氰酸根离子保留时间为24.45min,峰形良好。

2. 精密度

取浓度为5mg/L标样(硫氰酸钾浓度),连续进样7次,结果如表1所示。

编号	保留时间(min)	峰面积(uVS)
1	24.496	27,508
2	24.491	27,574
3	24.481	27,328
4	24.479	27,558
5	24.479	27,055
6	24.469	27,729
7	24.460	27,298
Average	24.479	27,436
%RSD	0.05	0.82

表1 保留时间与峰面积的重现性

由表1结果,本方法具有很好的重现性。

3. 标准曲线

称取50mg硫氰酸钾,用500mL容量瓶加水定容,配成100mg/L的硫氰酸钾标准储备溶液,折合成硫氰酸根离子浓度为59.8mg/L。再稀释成浓度为0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、2.00mg/L、5.00mg/L和10.0mg/L的标准工作溶液(硫氰酸钾浓度),分别进样,得到校准曲线(见图3)。

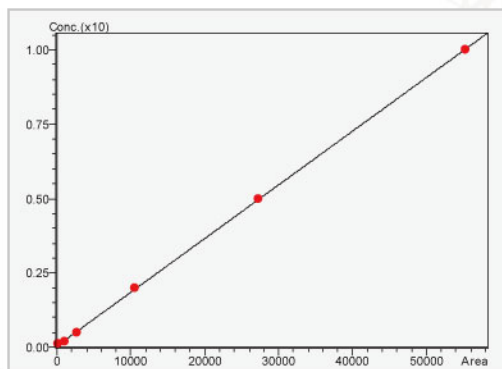


图3 校准曲线

结果表明,相关系数为0.9999。

4. 加标回收率

取空白液态奶样品,添加硫氰酸根离子工作液,使空白样品中硫氰酸根离子含量增加5mg/kg,3次取样检测结果如表2所示。

样品	测定结果(mg/kg)	平均值(mg/kg)	回收率%
空白液态奶	1.17	1.22	—
	1.23		
	1.27		
空白液态奶加标	5.65	5.34	82.4
	5.25		
	5.12		

表2 空白及加标样品3次取样测定结果

5. 检测限和定量限

标样各浓度级别信噪比如表3所示。

级别	1	2	3	4	5	6
S/N	7.71	13.4	41.2	144	370	595

表3 硫氰酸根各浓度级别标样信噪比

用软件多点校正计算出对于硫氰酸根离子,液态乳定量限为1.17mg/kg,奶粉定量限为2.92mg/kg。

6. 实际样品分析结果

样品(硫氰酸根离子浓度为1.32mg/L)的典型色谱图如图4所示:

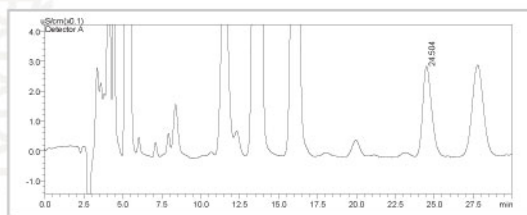


图4 实际样品检测图谱

对7个样品，各取样3次，测得结果如表4所示。

样品	取样 1	取样 2	取样 3	平均值 (mg/kg)
奶粉 4#	2.69	2.49	2.79	2.66
奶粉 5#	10.6	10.3	11.3	10.8
奶粉 6#	18.2	20.5	19.4	19.4
液态奶 2#	1.77	1.75	1.93	1.82
液态奶 7#	18.7	17.9	16.9	17.8
液态奶 8#	50.2	51.7	50.9	50.9
液态奶 9#	86.1	87.9	88.5	87.3

表4 7个实际样品各取样3次分析结果

从结果列表中看出，方法操作重复性较好。

■ 结论

使用岛津离子色谱仪对乳制品中硫氰酸根离子检测方法进行了验证。保留时间约为24.5分钟，5mg/L样品连续7针进样保留时间和峰面积重现性佳。校准曲线线性良好。对于方法定量限，液态乳定量限为1.17mg/kg，奶粉定量限为2.92mg/kg，满足国标要求。测定了7个未知样品，每个样品取样3次，结果重复性良好。对于5mg/kg左右浓度的液态奶，回收率为82.4%。结果表明使用岛津抑制型离子色谱仪可以很好地检测乳制品中硫氰酸根离子的含量。