

# 离子色谱法测定皂粒中葡萄糖酸钠含量

冯丽枝<sup>1</sup>, 王岩<sup>2</sup>, 陈政<sup>1\*</sup>, 曹文明<sup>2\*</sup>

(1. 丰益油脂科技有限公司, 上海 200137; 2. 丰益生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

**摘要:**建立了离子色谱检测皂粒中葡萄糖酸钠含量的分析方法。样品经 METROSEP CARB 1 糖分析色谱柱 (150 mm × 4.0 mm, 5 μm) 分离, 以 150 mmol · L<sup>-1</sup> NaOH + 20 mmol · L<sup>-1</sup> NaAc 水溶液为流动相进行等度洗脱, 流速 1.0 mL · min<sup>-1</sup>, 采用瑞士万通 850 型离子色谱仪, 选择脉冲安培检测器进行测定, 外标法定量。结果显示: 葡萄糖酸钠在 0.5 ~ 200 mg · L<sup>-1</sup> 质量浓度范围内呈良好的线性, 相关系数 ( $r^2$ ) 为 0.999 6, 检出限为 0.25 mg · L<sup>-1</sup>, 定量下限为 0.63 mg · L<sup>-1</sup>。葡萄糖酸钠在 1 ~ 20 mg/g 加标范围内的回收率为 80.7% ~ 104%。该方法无需衍生化处理, 操作简单方便, 灵敏度高, 可用于皂粒产线葡萄糖酸钠含量的监控与测定。

**关键词:** 葡萄糖酸钠; 皂粒; 离子色谱法

中图分类号: O657.75 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)08-1005-04

## Determination of Sodium Gluconate in Soap Noodle by Ion Chromatography

FENG Li-zhi<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>2</sup>, CHEN Zheng<sup>1\*</sup>, CAO Wen-ming<sup>2\*</sup>

(1. Wilmar Oleo Co., Ltd., Shanghai 200137, China; 2. Wilmar Biotechnology Research and Development Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

**Abstract:** An ion chromatographic method was established for the determination of sodium gluconate in soap noodle. Sample was separated on a METROSEP CARB 1 column by isocratic elution using 150 mmol · L<sup>-1</sup> NaOH + 20 mmol · L<sup>-1</sup> NaAc water solution as mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min, and detected by Metrohm 850 ion chromatography with pulsed amperometric detector, finally quantified by external standard method. A good linear relationship was obtained for sodium gluconate in the range of 0.5 – 200 mg/L with a correlation coefficient ( $r^2$ ) of 0.999 6. The detection limit and the quantitation limit were 0.25 mg · L<sup>-1</sup> and 0.63 mg · L<sup>-1</sup>, respectively. The recoveries at spiked levels of 1 – 20 mg/g ranged from 80.7% to 104%. This method was suitable for the determination of sodium gluconate in soap noodle for its derivization-free procedure, simplicity and sensitivity.

**Key words:** sodium gluconate; soap noodle; ion chromatography method

整合剂是清洗剂产品的重要组成部分, 可通过整合产品中微量金属离子减缓清洗剂变色, 起维持体系稳定的关键作用<sup>[1-3]</sup>。葡萄糖酸钠作为一种全能型整合剂, 被广泛用于印染、水处理、个人护理及家庭护理等领域<sup>[4]</sup>, 其环保性和安全性已被各国监管机构认可。因此, 皂粒生产过程中的葡萄糖酸钠含量检测和质控是一项重要工作。

目前, 已报道的检测葡萄糖酸及其钠盐的方法主要有分光光度法、气相色谱法、液相色谱法等。但分光光度法易受杂质干扰, 灵敏度差<sup>[5-6]</sup>; 气相色谱法需将葡萄糖酸进行衍生化, 耗时且结果稳定性较差<sup>[7]</sup>; 高效液相色谱法虽然简化了前处理, 但存在分离度差、灵敏度低等缺陷<sup>[8-14]</sup>。而皂粒中含有大量脂肪酸钠、甘油、无机盐等杂质, 干扰严重。

近年来, 有研究者用离子色谱实现了对简单基质中葡萄糖酸的准确定量<sup>[15]</sup>。本文研究开发了一种针对皂粒基质中葡萄糖酸钠的离子色谱检测方法, 实现了高灵敏度、宽线性范围的定量分析, 且操作简便、检测结果准确, 可为皂粒生产提供一种有效的质控手段。

收稿日期: 2019-02-13; 修回日期: 2019-04-24

\* 通讯作者: 陈政, 硕士, 工程师, 研究方向: 精细化工, E-mail: chenzheng@cn.wilmar-intl.com

曹文明, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品分析, E-mail: caowenming@cn.wilmar-intl.com

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

850型离子色谱仪(瑞士万通公司),配在线真空脱气机,柱温箱,脉冲安培检测器,抑制型电导检测器,919型自动进样系统,METROSEP Carb 1糖分析柱(150 mm × 4.0 mm, 5 μm),METROSEP Organic Acid有机酸分析柱(250 mm × 4.0 mm, 7.8 μm),Mag IC-Net 2.1色谱工作站。移液枪(Eppendorf, Research Plus);CPA225D分析天平(精确至0.0001 g,赛多利斯);KUDOS SK5200G超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司);Milli-Q超纯水仪(默克化工技术(上海)有限公司)。

D-葡萄糖酸钠(纯度≥99%,生化试剂,Sigma-Aldrich公司);硫酸、石油醚(沸程30~60℃)均为分析纯,购于国药化学试剂有限公司;氢氧化钠、醋酸钠(IC专用级,上海安谱实验科技股份有限公司);超纯水(电阻率>18.2 MΩ·cm);皂粒样品来自丰益油脂科技有限公司。

### 1.2 标准溶液的配制

精确称取葡萄糖酸钠标准品0.10 g于100 mL容量瓶中,用超纯水溶解并定容配成1 000 mg·L<sup>-1</sup>的葡萄糖酸钠标准储备液;分别用移液枪准确量取葡萄糖酸钠标准储备液0.05、0.1、1、2、5、10、20 mL于100 mL容量瓶中,用超纯水定容,配成0.5、1.0、10、20、50、100、200 mg·L<sup>-1</sup>的葡萄糖酸钠标准工作液。

### 1.3 样品前处理

精确称取皂粒样品3.0 g于150 mL烧杯中,85℃水浴条件下加60 mL超纯水溶解,至溶液澄清透明,缓慢加入10 mL 50%(体积分数)硫酸溶液搅拌至无白色固体析出,表明脂肪酸钠已全部反应生成脂肪酸。待溶液冷却至30~40℃后转移至250 mL分液漏斗中,分别用10 mL石油醚萃取3次,收集水相溶液,石油醚层分别用5 mL超纯水洗涤3次,收集水相溶液合并于100 mL容量瓶中,用超纯水定容至刻度,过0.45 μm水相滤膜,待测。

### 1.4 色谱条件

METROSEP CARB 1糖分析色谱柱(150 mm × 4.0 mm, 5 μm)和Metrosep Carb 1 Guard/4.0保护柱;洗脱液采用150 mmol·L<sup>-1</sup>NaOH + 20 mmol·L<sup>-1</sup>NaAc;流速1.0 mL·min<sup>-1</sup>;进样量20 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理优化

皂粒的主要成分是高级脂肪酸钠,若直接进样会吸附在色谱柱上造成不可逆的损伤。因此,必须去除样品溶液中的脂肪酸钠后再进行分析。室温下,皂粒样品水溶液黏稠浑浊,无法用过滤或色谱分离,本文采用先酸化、后萃取的方式对样品进行净化。由于酸化生成的脂肪酸不溶于水,当加入硫酸不再析出固体时,表明脂肪酸钠已被去除。

### 2.2 色谱条件的优化

葡萄糖酸钠(GS)在酸性条件下以葡萄糖酸(GA)形式存在,因此实验分别考察了METROSEP Organic Acid分析柱(酸性流动相,抑制型电导检测器检测)和METROSEP Carb 1糖分析柱(碱性流动相,安培检测器检测)对测定结果的影响。结果显示,采用METROSEP Organic Acid分析柱在酸性流动相体系下分析时,葡萄糖酸峰的基线受到杂质峰拖尾的严重干扰,峰高仅20 μs·cm<sup>-1</sup>,不能满足定量要求。而采用METROSEP Carb 1糖分析柱在碱性流动相体系下分析时,在相同前处理条件下,皂粒样品中葡萄糖酸钠的响应显著提高;空白样品实验表明,目标物峰不受样品中其它组分影响,满足定性、定量要求(见图1)。另外,研究发现NaOH浓度在5~150 mmol·L<sup>-1</sup>,NaAc浓度在2~20

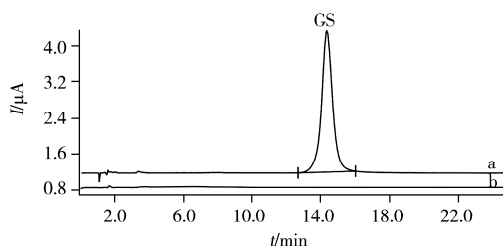


图1 含20 mg/g葡萄糖酸钠皂粒样品(a)和空白皂粒样品(b)色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 20 mg/g sodium gluconate(a) and blank soap noodle sample(b)  
mobile phase: 150 mmol·L<sup>-1</sup>NaOH + 20 mmol·L<sup>-1</sup>NaAc,  
flow rates: 1.0 mL/min, pulsed ampere detector

另外,研究发现NaOH浓度在5~150 mmol·L<sup>-1</sup>,NaAc浓度在2~20

mmol · L<sup>-1</sup>范围内, 葡萄糖酸钠的保留时间随着 NaOH 和 NaAc 浓度的升高而降低; 而当 NaOH 浓度超过 150 mmol · L<sup>-1</sup>, NaAc 浓度超过 20 mmol · L<sup>-1</sup>时, 目标物保留时间不再发生显著变化, 故本实验选取的淋洗液浓度为 150 mmol · L<sup>-1</sup>NaOH + 20 mmol · L<sup>-1</sup>NaAc 水溶液。

### 2.3 样品溶液稳定性

取一份皂粒(葡萄糖酸钠含量: 15 mg/g)样品溶液, 于 20 °C 下放置 0、24、48、72 h 后依次采用本方法在优化条件下进行测定。结果显示, 该样品溶液在 72 h 内稳定, 葡萄糖酸钠的峰面积为初始值的 95.5%。

### 2.4 线性范围及检出限

取“1.2”配制的 0.5、1.0、10、20、50、100、200 mg · L<sup>-1</sup>的葡萄糖酸钠标准工作液, 在优化色谱条件下测定。以葡萄糖酸钠的质量浓度( $x$ , mg · L<sup>-1</sup>)为横坐标, 对应峰面积( $y$ )为纵坐标, 绘制标准曲线。结果显示, 葡萄糖酸钠在 0.5 ~ 200 mg · L<sup>-1</sup>范围内呈良好的线性, 线性方程为  $y = 34.64x + 29.47$ ,  $r^2 = 0.9996$ 。以 3 倍信噪比( $S/N = 3$ )计算得方法的检出限(LOD)为 0.25 mg · L<sup>-1</sup>, 以  $S/N = 10$  计算得定量下限(LOQ)为 0.63 mg · L<sup>-1</sup>。与已有文献报道<sup>[15]</sup>相比, 线性范围提高约 2 个数量级, 具有明显优势。

### 2.5 准确度与精密度

取空白皂粒样品, 向其中加入不同量的葡萄糖酸钠标准品, 分别配成 5 个不同浓度水平(1、5、10、15、20 mg/g)的葡萄糖酸钠加标样品溶液, 每个浓度平行实验 5 次, 在优化条件下测定, 计算得其回收率为 80.7% ~ 104%, 表明该方法准确性良好。

选取葡萄糖酸钠分别为 1、5、20 mg/g 水平的皂粒样品, 经前处理后, 在优化色谱条件下重复进样 6 次, 计算得其峰面积的相对标准偏差(RSD)为 1.2% ~ 3.9%, 表明该方法的精密度良好。

### 2.6 与紫外分光光度法实测结果比较

采用本方法和文献[6, 12]方法分别检测葡萄糖酸钠理论含量为 15 mg/g 的 3 个实际批次皂粒产品(表 1)。结果表明: 紫外分光光度法测试结果明显偏高, 可能受基质中甘油的干扰<sup>[16]</sup>; 本方法测试结果与实际理论值更为相符, 可作为准确有效的质控手段。

表 1 实际皂粒产品中葡萄糖酸钠的测试结果

Soap noodle	Detected by UV (mg/g)	Detected by IC (mg/g)
Batch A	17.0	15.3
Batch B	18.9	14.8
Batch C	16.7	15.5

## 3 结论

采用离子色谱法可快速、准确地测定皂粒中葡萄糖酸钠的含量, 灵敏度高且不受杂质影响, 对日化产品中添加葡萄糖酸钠的产品检测具有实际意义, 可满足原料及皂类产品中葡萄糖酸钠含量的精准质控要求。

#### 参考文献:

- [1] Chen F X, Heus M, Minshull T. *Chin. Surfact. Soap Deterg.* (陈逢喜, Heus M, Minshull T. 中国洗涤用品工业), **2010**, 2: 36 - 38.
- [2] Chen Y X. *Chin. Cleaning Ind.* (陈叶享. 中国洗涤用品工业), **2011**, 3: 65 - 67.
- [3] Felix S, Araujo J, Pires A M, Sousa A C. *Waste Manage.*, **2017**, 66: 190 - 195.
- [4] Ramachandran S, Fontanille P, Pandey A, Larroche C. *Food Technol. Biotechnol.*, **2006**, 44(2): 185 - 195.
- [5] Hanson S, Milis G, Williams R. *Biochemistry*, **1984**, 38: 274 - 279.
- [6] Alt L. *Anal. Chem.*, **1955**, 27(5): 749 - 751.
- [7] Cocchi M, Lambertini P, Manzini D, Marchetti A, Ulrici A. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50(19): 5255 - 5261.
- [8] Cherchi A, Spanedda L, Tuberoso C, Cabras P. *J. Chromatogr. A*, **1994**, 669: 59 - 64.
- [9] Doyon G, Gaudreau G, St - Gelais D, Beaulieu Y, Randall C. *J. Inst. Con. Sci. Technol. Aliment.*, **1991**, 24(1/2): 87 - 94.
- [10] Rajakyla E. *J. Chromatogr.*, **1981**, 218: 695 - 701.
- [11] Larcher R, Nicolini G, Viliegas T R, Bertoldi D, Puecher C. *Vitis*, **2009**, 48(4): 201 - 204.
- [12] Gu W X, Xie W M, Xia W S, Zhu C Z. *Chem. World*(顾文秀, 谢为明, 夏文水, 朱传征. 化学世界), **2005**, 10: 595 - 597.

- [13] Li Y, Xiao K J, Guo S Y, Wang Z M. *Food Sci. Technol.* (李艳, 肖凯军, 郭祀远, 王兆梅. 食品科技), **2007**, 64(2): 228 - 230.
- [14] Li Y, Xiao K J, Wang Z M, Chen Z Y, Guo S Y. *Food Res. Dev.* (李艳, 肖凯军, 王兆梅, 陈朝毅, 郭祀远. 食品研究与开发), **2006**, 27(9): 109 - 111.
- [15] Wang X, Liang W H, Liu Y H, Zhao F H, Fa Y. *Chem. Anal. Meterage*(王鑫, 梁文辉, 刘颖慧, 赵富华, 法芸. 化学分析计量), **2014**, 23(Z1): 5 - 8.
- [16] Spagnolo F. *Anal. Chem.*, **1953**, 25(10): 1566 - 1568.

(责任编辑: 周启动)

## 厚度不到头发丝直径四分之一 中国科研团队发布两款柔性芯片

7月13日至14日, 第二届柔性电子国际学术大会(ICFE 2019)在杭州举行。会议期间, 浙江省柔性电子与智能技术全球研究中心研发团队发布了两款经减薄后厚度小于25微米的柔性芯片, 其厚度不到人体头发丝直径的1/4。

研发人员在现场演示了由两款柔性芯片组成的柔性微系统的功能。两款柔性芯片分别是运放芯片和蓝牙 SoC 芯片, 其中运放芯片能够对模拟信号进行放大处理, 而蓝牙 SoC 芯片则集成了处理器和蓝牙无线通信功能。

与传统芯片相比, 最新发布的柔性芯片不仅非常薄, 而且柔韧度很好。拿在两根手指之间, 轻轻一捏, 柔性芯片就会弯成弧形。

“柔性芯片技术是通过特殊的晶圆减薄工艺、力学设计和封装设计, 将芯片厚度降低至人体头发丝直径的1/4以下, 这样就使刚性的硅芯片呈现出柔性和可弯曲变形的特征。”柔性电子与智能技术全球研究中心柔性芯片技术研发团队负责人王波接受科技日报记者采访时介绍。

王波告诉科技日报记者, 在柔性电子制造领域, 硅基集成电路的柔性化十分具有挑战性, 此次发布的两款柔性芯片正是基于该中心最新研发的柔性芯片技术实现的。

“柔性芯片将对人工智能和医疗等领域产生深远影响。”王波解释说, 采用柔性芯片技术可以设计出更加轻薄柔软的电子感知系统, 它们能够与机器人或人体更好地共形贴合, 对环境或人体的感知也将变得更加灵敏。

(信息来源: 科技日报)