XXXXXX(XXXXX) 第52卷 第5期 2016年9月

Acta XXXX, Vol. 52, No. 5 (Sept. 2016)

doi: 10.13209/j.0479-8023.2016.036

离子色谱保留模型同时检验果汁中**7**种有机酸

XXX† XXXX

中XXXXXXXXX, XX 100XX3; †E-mail: XXX@cau.edu.cn

摘要离子色谱是检测果汁内有机酸的重要辨别法, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。研究结果可为果汁内有机酸的检测提供一定的理论支撑。

关键词保XX型; XXX; XX; 离XX谱

中图分类号O661

Determination of Seven Organic Acids in Juice by Retention Model   
in Ion Chromatography

XXX†, XXXi

CXXX, XXX, X 10XX3; †E-mail: XXXXX@cau.edu.cn

**Abstract** Optimal chromatography condition can be obtained via time-consuming experiments. XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX. It is found that the gradient model performs well for linear gradient elution while it should be assisted with a trial-and-error optimization for nonlinear gradient elution.

**Key words** rXX; XX; Xe; XXy

水果的种类、产地、新鲜程度都会影响果汁的有机酸组成及含量, XXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXX, 在果汁有机酸的检测中发挥着越来越重要的 作用。

由于淋洗条件的设置多依靠反复试验, 使得离子色谱的应用受到一定的限制[2], XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。但是, 尚未见到离子色谱保留模型在小分子有机酸分离中的应用。

本研究选择单一淋洗液, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 并对3种不同的苹果汁进行分析。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

1.1.1 实验材料与试剂

“寇老西”牌苹果醋(248 mL 装), “汇源”牌百分百苹果汁(200 mL 装), “都乐”牌百分百果汁(250 mL装), 以上果汁均购于某大型超市。

奎宁酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、富马酸、柠檬酸、抗坏血酸标样。XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 电阻率为18.2 MΩ·cm。

1.1.2 实验仪器

Dionex ICS 3000 离子色谱仪配有AS11-HC分离柱和AG11-HC保护柱、XXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX、Pesticarb SPE 小柱(200 mg/3 mL)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 实验步骤

1.2.1 10种有机酸分离的等度和梯度实验方法

本部分实验验证等度和梯度实验模型(详见2.1.1 和 2.1.2 节)在离子色谱检测有机酸过程中的适用性, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX石酸、草酸、富马酸、柠檬酸和抗坏血酸)。

1) 配制淋洗液。

取50%的氢氧化钠液体5.2~5.3 mL, 加入储液罐, XXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 之后充入氮气, 以排除淋洗液中的CO2等气体。

2) 配制标准溶液。

用万分之一电子天平准确称取奎宁酸、乙酸、乳酸、XXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 即为1000 mg/L (柠檬酸为2000 mg/L)的母液。

用移液腔吸取 0.1 mL 母液至 10 mL 比色管中, 并用去离子水定容, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX置于自动进样器中。稳定仪器。

3) 编写淋洗条件程序、进样分析。

通过编写淋洗条件程序控制淋洗条件。每次开机后, XXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 并记录保留时间(即出峰时间)和死时间(水负峰的出峰时间)。

1.2.2 确立最优色谱条件

通过等度模型的建立, XXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。利用上述方法确定的最优色谱条件, 对苹果汁中常见的7种有机酸进行检测。

配制奎宁酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、富马酸、XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 如表 1 所示。

表 1 实验中的最优离子色谱条件

Table 1 Optimum conditions of ion chromatography

|  |  |
| --- | --- |
| *t*/min | [NaOH]/(mmol · L1) |
| 0 | 5 |
| 4.0 | 5 |
| 22.0 | 34 |
| 34.0 | 34 |
| 34.1 | 5 |
| 40.0 | 5 |

2 结果与讨论

2.1 确立理论模型

保留模型可用于离子色谱法检测无机阴离子时的保留时间预测, XXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXX、公式的数学处理等问题进行详细的分析。

2.1.1 等度模型简介

1) LSSM模型。

主要用于淋洗液为单一组分的情况(如以NaOH或Na2CO3为淋洗液时):

, (1)

下角标 i 表示等度(isocratic)条件; *XX*XXXXXXX*X*XX*X*XXX*X*XXX*X*XXX*X*XXXXXXXX*X*XXXXXXX*X*XXXXXXXXX

XXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*XX*XXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXX

XXXXX*XX*XX*XX*XXXXXXXXXXX*XX*XXXXXXXXXXXX *w*为固定相的质量; *V*m为柱中淋洗液的体积。

对某种被测离子, XXXXXXXXXXXXXXX*X*XX*X*XX*X*XXXXX*X*XX*X*X*X*XXXXXX, 因此式(1)可简化为

, (2)

其中*c*i为常数。

2) EEPM模型。

EEPM XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XX*X*X*X*XXXX, EEPM模型中*b*i为实验值。

, (3)

*a*i和*XXX*常数, 可由实验获得。

3) Drylab模型。

Drylab XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。这种情况下的模型为

, (4)

其中*A*, *B*和*C*均为常数。

本实验对 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX的预测。

2.1.2 梯度模型介绍

梯度模型均由 LSSM 模型衍生出来, 主要表达 式为

, (5)

式中, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*XX*XXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXX*XX*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXX相关的常数。

被测物保留时间相应可由式(6)得到:

,

(6)

*t*0为死时间; *u*为淋洗液的流速; *B*为标准化的梯度斜率, *X*X*X*X*X*XXXXXXXXXXXXXXXXX*XX*XXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*X*X*XX*X*X*X*XXXX, 可由等度条件实验获得。

该梯度模型XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX进行研究和分析。

2.1.3 等度淋洗模型实验结果

综合考虑价态和疏水性等因素, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXX*X*XXXXXXXXXXXXXX*X*XX*X*XXXXX*X*XXX*X*XXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 可以很好地预测不同浓度淋洗液的保留时间。

以奎宁酸和乙酸为例, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXX*X*XXXX*XX*XXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXX实验值*t*R,act比较结果的误差*d* (%):

*d*= (*t*R,pred  *t*R,act )/( *t*R,pred + *t*R,act) × 2 × 100% 。

从结果可知, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 偏离0.00%较近。

在乙酸的LSSM模型下, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXX*XX*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 实验的误差最小。

对以上两种酸的分析可得, XXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXX。为方便起见, 统一取 6 mmol/L点作为参考点。

2.1.4 等度模型计算方法(以奎宁酸为例)

1) 根据实验数据, XXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXX*X*XXXX*X*XXXXX*X*XXXX*X*XXX 并对[OH]和*k*i取对数(见表2)。

2) 以log[OH]为横坐标, XXXX*X*XXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXX*X*, 拟合优度*R*2为0.99936。

3) 以[OH]为6 mmol/L时的数据为计算点, 求出LSSM模型的表达式为

log *k*i = 0.4924  log[OH],

根据此表达式求出XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXX。以[OH]为 6 mmol/L 和 10 mmol/L 的数据为计算点, 求出 EEPM 模型的表达式为

**表 2** 奎宁酸的等度模型数据

Table 2Data of Quinic acid for isocratic models

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| [OH]/(mmol · L1) | *t*R,act | *t*R,act *t*0 | log[OH] | *k*i | log *k*i |
| 18.00 | 3.21 | 0.41 | 1.2553 | 0.1464 | 0.8344 |
| 16.00 | 3.28 | 0.48 | 1.2041 | 0.1714 | 0.7659 |
| 14.00 | 3.35 | 0.55 | 1.1461 | 0.1964 | 0.7068 |
| 10.00 | 3.62 | 0.82 | 1.0000 | 0.2929 | 0.5333 |
| 8.00 | 3.85 | 1.05 | 0.9031 | 0.3750 | 0.4260 |
| 6.00 | 4.25 | 1.45 | 0.7782 | 0.5179 | 0.2858 |
| 4.00 | 5.02 | 2.22 | 0.6021 | 0.7929 | 0.1008 |

log *k*i = 0.5826  1.1159log[OH],

并根据此XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 求出DryLab模型的表达式为

log*k*i =0.5392  1.0167log[OH]  0.0558(log[OH])2,

根据XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 因此该结论可推广至其他样品中的小分子有机酸和无机阴离子的同时检测。

2.1.5 梯度淋洗模型实验结果

1) 色谱图及有机酸的选取。

由于梯度模型XXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXX来说明

表3 LSSM, EEPM和 DryLab 3种模型误差比较

Table 3Comparison of isocratic models LSSM, EEPMand DryLab

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 有机酸 | LSSM | | EEPM | | DryLab | |
| *d*av/% | *E*av/% | *d*av/% | *E*av/% | *d*av/% | *E*av/% |
| 奎宁酸 | 1.09 | 1.53 | 0.34 | 0.48 | 0.20 | 0.47 |
| 乙酸 | 1.12 | 1.40 | 0.44 | 0.62 | 0.04 | 0.16 |
| 乳酸 | 1.01 | 1.41 | 0.35 | 0.49 | 0.03 | 0.41 |
| 琥珀酸 | 1.11 | 1.45 | 0.10 | 0.53 | 0.13 | 0.57 |
| 苹果酸 | 1.21 | 1.68 | 0.14 | 0.35 | 0.09 | 0.32 |
| 酒石酸 | 1.53 | 2.00 | 0.19 | 0.56 | 0.16 | 0.67 |
| 草酸 | 2.04 | 2.54 | 0.21 | 0.72 | 0.05 | 0.38 |
| 富马酸 | 1.63 | 2.02 | 0.34 | 0.88 | 0.21 | 0.84 |
| 抗坏血酸 | 6.25 | 9.40 | 0.13 | 0.18 | 0.04 | 0.24 |
| 柠檬酸 | 4.13 | 5.59 | 0.17 | 0.31 | 0.04 | 0.27 |

说明: 误差*d*=(*t*R,pred  *t*R,act )/( *t*R,pred + *t*R,act)×2×100%, 百分比误差*E*=(|*t*R,pred  *t*R,act |/*t*R,pred×100%), *t*R,pred为保留时间的预测值, *t*R,act为实 验值。

该保留模型XXXXXXXXXXXX, 并说明该模型的计算方法。

图 1 为 4 种XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 在25分钟时为 23.6 mmol/L。

156w124.tif

21: 苹果酸; 25: 酒石酸; 53: 抗坏血酸; 54: 富马酸

**图1** **4**种有机酸梯度淋洗下的色谱图

Fig. 1 Ion Chromatography of malic, tartaric, ascorbic and fumaric organic acids in gradient elution

2) 梯度模型的计算方法(以苹果酸为例)。

由色谱图和梯度程序可知, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXX, 梯度形状的调整参数*z* = 1。

由等度部分数据处理可知, 在等度条件下(流速为1.0 mL/min时), 苹果酸的EEPM模型可计算的保留时间为

*t*R,pred=1×{(1/0.48) ×[(2.1942+1) ×0.48×(103.1573) ×

2.80×1.0+12(2.1942+1)] (1/3.1942) - 12/0.48} +

2.80

=13.7913 (min),

即在图 1 所示的梯度条件下, 利用线性梯度模型, 计算出苹果酸的保留时间为 13.7913 分钟。

用上述方法同样处理酒石酸、富马酸和抗坏血酸, 所得梯度模型误差数据如表4所示。

由百分XXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX现。因此, 可根据预测的保留时间进行梯度的设计和优化, 能大大减少实验次数、缩短实验时间。

对于等度淋洗和线性梯度淋洗, 可以直接运用保留模型对有机酸离子的保留行为进行预测; 对于非线性梯度淋洗, XXXXXXXXXXXXXXXXXX

表**5 7**种有机酸标准溶液峰高–浓度峰形图的回归分析

Table 5Regression analysis about peak height-concentration curves of 7 organic acids standard solutions

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 有机酸 | 回归方程 | 相关系数 |
| 奎宁酸 | *y*=0.1745*x*-0.0231 | 0.9991 |
| 乳酸 | *y*=0.2654*x*+0.0739 | 0.9993 |
| 苹果酸 | *y*=0.2570*x*+0.0877 | 0.9990 |
| 酒石酸 | *y*=0.2492*x*-0.0373 | 0.9967 |
| 抗坏血酸 | *y*=0.1643*x*+0.0110 | 0.9987 |
| 富马酸 | *y*=0.1411*x*-0.0150 | 0.9993 |
| 柠檬酸 | *y*=0.0630*x*+0.0599 | 0.9953 |

表**6 7**种有机酸标准溶液峰面积–浓度峰形图的回归分析

Table 6 Regression analysis about peak area-concentration

curves of 7 organic acids standard solutions

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 有机酸 | 回归方程 | 相关系数 |
| 奎宁酸 | *y*=0.0314*x*-0.0430 | 0.9902 |
| 乳酸 | *y*=0.0680*x*+0.0109 | 0.9959 |
| 苹果酸 | *y*=0.0499*x*-0.0070 | 0.9980 |
| 酒石酸 | *y*=0.0489*x*+0.0561 | 0.9586 |
| 抗坏血酸 | *y*=0.0375*x*+0.0211 | 0.9951 |
| 富马酸 | *y*=0.0329*x*-0.0096 | 0.9958 |
| 柠檬酸 | *y*=0.0375*x*-0.0595 | 0.9912 |

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 并为计算机模拟小分子有机酸在离子色谱柱中的保留行为提供理论依据。

2.2 最优色谱条件

将有机酸标准混合液各浓度梯度进行色谱分离, 以各种有机酸的峰高–浓度和峰面积–浓度分别制作标准曲线, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

**表4** 梯度模型误差

Table 4 Errors of gradient model

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 有机酸 | *t*R,pred/min | *t*R,act/min | *E*/% | *E*av/% |
| 苹果酸 | 13.79 | 13.62 | 1.23 | 1.28 |
| 酒石酸 | 15.52 | 15.30 | 1.42 |
| 抗坏血酸 | 20.74 | 20.97 | 1.11 |
| 富马酸 | 21.98 | 21.68 | 1.36 |

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXX 求出其 浓度。

2.2.1 制作标准曲线

1) 峰高–浓度的标准曲线。

以乳酸为例, 从色谱工作站中, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

X*X*XXXXXXXXXXXXXX*X*XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 在进样范围内, 各酸的线性关系良好。

2) 峰面积–浓度的标准曲线。

与步骤 1 相类似, XXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX 良好。

2.2.2 对果汁中7种有机酸的检验

1) 保留时间的重复性。

用确定的色谱条件对有机酸标准混合溶液进样, 进行 5 次重复试验, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 有机酸的保留时间基本恒定, 本方法具有很好的重复性。

2) 样品的重复性。

为考察方法的重复性, XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。该实验表明, 除富马酸外, 分析结果的重复性好, 精密度高。

**表7** 保留时间的重复性

Table 7 Repeatability of retention time

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 有机酸 | 平均值/min | 标准差 | CV/% |
| 奎宁酸 | 4.6530 | 0.007 | 0.16 |
| 乳酸 | 5.1870 | 0.019 | 0.36 |
| 苹果酸 | 18.420 | 0.012 | 0.07 |
| 酒石酸 | 19.411 | 0.013 | 0.06 |
| 抗坏血酸 | 22.529 | 0.017 | 0.07 |
| 富马酸 | 22.939 | 0.014 | 0.06 |
| 柠檬酸 | 35.588 | 0.115 | 0.32 |

表**8** 样品的重复性

Table 8 Repeatability of sample

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 有机酸 | 平均值/(mg · L1) | 标准差 | CV/% |
| 奎宁酸 | 16.30753 | 0.022369 | 0.14 |
| 乳酸 | 19.77437 | 0.050121 | 0.25 |
| 苹果酸 | 169.9993 | 0.899335 | 0.53 |
| 酒石酸 | — | — | — |
| 抗坏血酸 | 1.51586 | 0.011995 | 0.79 |
| 富马酸 | 0.09128 | 0.035626 | 39.02 |
| 柠檬酸 | — | — | — |

说明: —表示未检出。

3) 回收率实验。

取汇源 100%苹果汁样品两份, XXXXXXXXXXXXXXX

表**9** 有机酸回收率实验结果

Table 9 Recovery of organic acid

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 有机酸 | 本底值/  (mg · L1) | 添加值/  (mg · L1) | 平均测定值/  (mg · L1) | 回收率/% |
| 奎宁酸 | 20.6514 | 1 | 21.6184 | 96.71 |
| 乳酸 | 3.0617 | 1 | 4.0653 | 100.36 |
| 苹果酸 | 153.3500 | 1 | 154.3227 | 97.27 |
| 酒石酸 | 0 | 1 | 1.0058 | 100.58 |
| 抗坏血酸 | 0.0650 | 1 | 1.0437 | 97.87 |
| 富马酸 | 0 | 1 | 1.0164 | 101.64 |
| 柠檬酸 | 3.1737 | 2 | 5.2197 | 102.30 |

表**10** 果汁中有机酸含量的定量分析

Table 10 Analysis of organic acids content in fruit juices

mg/L

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 有机酸 | 都乐 | 寇老西 | 汇源 |
| 奎宁酸 | 16.30753 | 0.45443 | 22.71652 |
| 乳酸 | 19.77437 | — | 3.37000 |
| 苹果酸 | 169.99930 | 24.3900 | 168.6900 |
| 酒石酸 | — | — | — |
| 抗坏血酸 | 1.51586 | 0.50976 | 0.71303 |
| 富马酸 | 0.09128 | — | — |
| 柠檬酸 | — | 2.72301 | 3.49109 |

注: —表示未检出。

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX, 考察测定方法的回收率。

取 100 mg/L的混合酸标样XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。说明该方法的分析结果重现性好, 精密度高, 在该色谱条件下对果汁中的有机酸含量进行定量分析结果可靠。

4) 对果汁的定量分析。

取“寇老西”牌苹果醋(248 mL 装), XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。除苹果汁外, 可推广至其他果汁的有机酸分析。

2.2.3 对果汁样品的前处理

先将Pesticarb PC2003 SPE小柱预先用去离子水润洗5分钟, 然后用甲醇活化15分钟, 最后用去离子水以 1 mL/min 的速度冲洗 5 分钟, 将甲醇冲洗干净。

量取果汁样品约 20 mL 置于比色管中。XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。处理前后的果汁颜色差异很大, 说明色素成分去除比较彻底, 可以进行离子色谱检测。

3 结论

本研究首次将离子色谱的等度保留模型和梯度保留模型成功地运用于检测果汁中的有机酸。XXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。本研究只对苹果汁进行了分析, 可推广至其他果汁的有机酸分析。

致谢 感谢清华大学分析中心在实验中给予的大力协助。

参考文献

1. Saccani G, Gherardi S, Trifirò A, et al. Use of ion chromatography for the measurement of organic acids in fruit juices. J Chromatogr A, 1995, 706: 395–403
2. Zakaria P, Dicinoski G, Ng B, et al. Application of retention modelling to the simulation of separation of organic anions in suppressed ion chromatography. J Chromatogr A, 2009, 1216(38): 6600–6610
3. Madden J, Haddad P. Critical comparison of retention models for the optimisation of the separation of anions in ion chromatography: Ⅱ. suppressed anion chromatography using carbonate eluents. J Chroma-togr A, 1999, 850(2): 29–41
4. Madden J, Avdalovic N, Jackson P, et al. Critical comparison of retention models for optimisation of the separation of anions in ion chromatography: Ⅲ. anion chromatography using hydroxide eluents on a Dionex AS11 stationary phase. J Chromatogr A, 1999, 837(2): 65–74
5. 傅厚暾, 赵俐敏, 陈芳. 离子色谱线性梯度淋洗分离阴离子的计算机模拟. 分析化学, 2006, 34(8): 1101–1105
6. Karu N, Hutchinson J, Dicinoski G, et al. Deter-mination of pharmaceutically related compounds by suppressed ion chromatography: IV. interfacing ion chromatography with universal detectors. J Chroma-togr A, 2012, 1253: 44–51
7. Karu N, Dicinoski G W, Hanna-Brown M, et al. Determination of pharmaceutically related compounds by suppressed ion chromatography: II. interactions of analytes with the suppressor. J Chromatogr A, 2012, 1224: 35–42