

正常代谢和生长发育是必不可少的,也是不能被其他任何元素所取代的。人体摄入的碘主要来自碘盐,而碘盐中的碘酸钾易氧化为碘单质而逸失,使碘盐中的碘化物与碘的比例达不到 1:20000~1:50000,降低了补碘的作用。因此对碘盐的定期监测是对碘盐的市场进行监督的手段,是消除碘缺乏病的重要措施之

一。食盐中碘含量测定方法的改进是本着准确、简易、快速、经济的原则。高效液相色谱法测定食盐中碘含量,具有选择性强、方法简单、快速、准确、使用化学试剂少等优点。此方法也适用于其他样品中碘含量的测定,对防治碘缺乏病具有重要意义。

[收稿日期 2004-10-18]

适用于食品分析的 HPLC 的检测器

任 凯

中图分类号 R155.5

文献标识码 B

文章编号 1729-9292(2004)06-0065-02

高效液相色谱法(HPLC)是近年来发展起来的液相色谱新技术。高效液相色谱法与经典的液相法相比具有很多优点,高效液相色谱法由于使用高压泵输送流动相、高灵敏度检测器和新型固定相,实现了自动化操作,从而提高了柱效率,降低了检测限,缩短了分析周期。

检测器在 HPLC 分析中起着关键作用,它直接关系到仪器的检测效果,这里只对适合食品分析的检测器进行介绍。大多数直接使用在 HPLC 检测器也能用于食品分析,每项技术都有它的优点和缺点。例如二极管阵列紫外吸收检测器和质谱仪提供附加光谱识别,但当决定是否使用常规检测器时必须考虑降低每个分析费用。使用紫外吸收光谱证实某种食品成分和它们的衍生物存在的能力,使紫外吸收变成最普遍的检测技术。然而因为分析实验要求高灵敏度和高选择性,荧光检测器能满足这一要求。尽管电化学检测器也具有高灵敏度和高选择性,但它们很少在食品中使用。另一方面,传导检测器很适合阳离子和阴离子分析的灵敏度和选择性且热能检测器应于高灵敏度亚硝酸胺检测达成 10ppt。折射率(RI)检测器仅适合上述检测器不适用或者分析物浓度高,或两者情况都有时。

1 分析参数

最重要的食品分析参数是:检测限(LOD)和定量限(LOQ),线性,选择性,定量条件。

1.1 检测限(LOD)和定量限(LOQ)

一个分析系统 LOD 和 LOQ 取决于噪声和检测设备的漂移。无条件检测器 LOD 能够依据直接注射

样品到检测器中确定。它常常用最小检测量表示,它有时被定为等于噪声水平,然而,LOD 不仅取决于检测器而且取决于流动相的氧含量,注射系统,相上峰变宽,还有系统构成之间温度差异。考虑这些因素时,LOD 被定为噪声水平的 10~20 倍。使用紫外检测系统能够测定量达到每次注射 500pg。如果检测波长已被最佳化去匹配尽可能与许多化合物一样的熄灭参数,LOD 能达到 100pg,适合的化合物如抗氧化剂。荧光和电化学检测器在非常低 pg 范围操作。一个联接 HPLC 设备的质谱仪的 LOD 取决于联接使用类型。具有电喷表面仪器能够测定在 pg 范围。标准折射率检测器适合 500pg 以上。

1.2 选择性

我们定义检测系统的选择性在复杂填料中使用特殊化合物的性质去除干扰分析化合物的能力。如果一个检测器不响应干扰分析质量互相洗脱化合物,那么这个检测器是选择性的。此外紫外吸收检测器选择性依靠建立一个适合影响化合物恰当的具有狭缝的波长而制定的。建立这一综合特点基础上的检测器的选择性与建立在荧光和电化学基础上的检测器选择性相比是低的。响应特点非常有选择性,用一个化合物限制数量表示。质谱仪能选择性或综合性应用,取决于完善的分析。RI 检测器是综合的。

1.3 线性

检测器用动态范围和线性动态范围表示,在测量性质(吸收度、涌流等)能够被记录上动态变化最大量和最小量浓度的比率。然而,在实践中,线性动态范围—溶液浓度范围在检测器是线性的一得到更加普遍的使用。不同分析物浓度的注射响应值对它们的浓度作用时将给出在部分浓度范围上的一条直线。

作者单位 长春市疾病预防控制中心 130033

反应常常仅以全部范围十分之一是线性的。紫外检测器在五个数量最大值范围上是线性的,然而荧光和电化学检测器在两个数量级范围上是线性的。质谱仪通常在三个数量级上是线性的,折射率检测器在四个数量级的最大值范围上是线性的。

在色谱分析中经典鉴定工具是质谱图,它由质谱仪记录。然而,质谱仪在 HPCL 中应用受到设备本身费用的限制,如果分析光谱显著不同,紫外吸收光谱适于使用二极管阵列技术进行鉴定。荧光和电化学检测器仅被用于鉴定建立在它们保留时间基础上的化合物。

2 紫外检测器

来自氙灯的多色光,经过平面镜和球面镜聚集到单色仪器,单色仪选择性地发射狭小波段光到出口缝,来自缝出口的光通过流动池并且被流动池溶液部分地吸收。样品吸收 T 领先测量光到达没有空白参照样品光电二极管的强度与光通过样品后到达检测器的强度比较进行测定。检测器在于色谱分析运行内的每峰能够程序化,它能自动转换波长。

3 二极管阵列检测器

一个消色差透镜系统聚焦来自氙灯和钨灯的多色光到池,光然后色散在衍射光栅的表面并且射到光电二极管阵上。这里表示的检测器用于测定波长从 190 nm 到 950nm 使用双灯设计,阵由 1024 个二极管组成,每个二极管测量不同狭带光谱,测量全部波长范围内光的灵敏度的变化产生一个吸收光谱。二极管测定光带宽取决于入口缝宽。应用于仪器分析的检测器,缝宽能被程序化波长选择从 1nm ~ 16nm 的结果。如果要求非常高的灵敏度,狭缝打开到光最大通过量 16nm。如果要求最大光谱分辨率,狭缝关到 1nm。

4 荧光检测器

荧光是一种发光类型的光谱,它是当某种分子在发光期间发射以前吸收的能量而产生的,发光检测器

比紫外检测器有较高的选择性,因为不是所有的分子吸收光都能发射光。荧光检测器比吸收检测器有较低的背景噪音因而更具选择性。大多数荧光检测器这样构成以便荧光在一定的角度记录关联光柱。这种外形减小了杂散光为背景信号相似干扰而且保证最大的 S/N 以适宜灵敏检测水平。

5 电化学检测器

电化学检测器技术是建立在分子电荷得失基础的,当一个分子电子在氧化反应时失去,在还原反应时得到电子。这种氧化还原发生在被称为工作电极的表面。它的反应速度取决于工作电极和溶液所含化合物的电势差异;依据能斯特方程式表示的活化能和氧化还原电势,能够测定化学反应速度,反应在工作电极上的电流数值是成比例的,它依次是表面上有影响化合物浓度信号。

6 质谱仪

复杂样品的鉴定存在一个适合液相色谱(LC)分析的问题。互相洗脱化合物一般能够用具有二极管阵列技术紫外检测器鉴定,但这种方法光谱差异低。检测技术如荧光检测比紫外检测有很高的特定性,但如果分析许多不同的化合物,这些技术不也能产生满意的效果。在广泛的各种不同类别的样品分析,几个不同分析物类别能够很确定地鉴别出来。尽管 LC/MS 现在仅作为这一领域有效工具的开端。现在比较成功 LC/MS 对接有“两大气压电离对接(API)”“电子流和大气压化学电离对接(APCI)”。

7 折射率检测器(RI)

折射率检测器是建立在样品池中溶液和在反射池中流动相纯度之间的不同基础上的。因为洗脱剂组成必须保持分析过程混合。这种检测器不适合梯度分析,四种主要类型 RI 检测器是有用的,偏光 Snee's 规律,折射根据 Fresnel's 规律,干涉和 christiansen 效果。

表 1 总结了以上所述的检测器优缺点。

表 1 各种检测器的特点及应用

检测器	灵敏度	选择性	优点	应用
UVW	+	-	低费用	有机化合物、脂肪酸等
LV-DAD	+	+	峰纯度强化	抗氧化剂、着色剂、杀虫剂等
荧光检测器	++	+	高灵敏度	人工甜味剂,维生素
电化学检测器	++	+	高灵敏度	阴离子、维生素
质谱仪扫描	-	++	鉴定结构	类脂
质谱仪 SLM	++	++	高选择性	杀虫剂,蛋白质
RI	-	-	综合性	不芬芳酸,碳水化合物

[收稿日期 2004-10-25]