【】

在线萃取分段流动化学分析法测定食(饮)具表面残留烷基苯磺酸钠的应用

陆建伟

［**摘要**］ **目的** 建立食(饮)具洗消剂残余量的流动化学分析方法。**方法** 在线萃取分段流动化学分析法测定食(饮)具表面残留的烷基苯磺酸钠(ABS)。**结果** 方法的检出限 0.008mg/L,最低检出浓度 0.024mg/L, 食(饮)具表面 ABS 检出限为 0.0005 ~ 0.0016 mg/100cm^2,最低检出浓度 0.0015 ~ 0.0048 mg/100cm^2。在浓度 0 ~ 1.000mg/L 范围内呈线性关系,加标回收率在 96% ~ 101% 之间,相对标准差为 0.8% ~ 3.6%。**结论** 在线萃取分段流动化学分析法可准确、快速地测定食(饮)具洗消剂残余量。

［**关键词**］ 食(饮)具;洗消剂残余量;烷基苯磺酸钠;在线萃取;分段流动化学分析

［**中图分类号**］ ［**文献标识码**］ ［**文章编号**］ 1006 - 4028(2015)10 -

Analyze Alkyl Benzene Sulfonic Acid Sodium (ABS) on the Surface of Eating (drinking) Utensils with Segmented Flow Analysis Method

Lu Jianwei

Guangyuan municipal Center for Disease Control and Prevention, Guangyuan 628017, *Sichuan Province, P. R. China*

Abstract Objective To build analytic method detecting washing disinfection potion residues on the surface of eating (drinking) utensils. **Methods** Online extraction section flow chemical analysiswas used to detect ABS on the surfaces of food (drink) tools. **Results** The detection limit of method was 0.008mg/L, the lowest detection concentration was 0.024 mg/L; and the surface ABS detection limit was 0.0005 ~ 0.0016 mg/100cm2, the lowest detection concentration for ABS was 0.0015 ~ 0.0048 mg/100cm2. There was a linear relationship within the concentration scope from 0 to 1.000 mg/L, and the standard addition recovery was 96% ~ 101%, with relative standard deviation of 0.8% ~ 3.6%. **Conclusion** Online extraction section flow chemical analysis method can accurately and quickly test washing disinfection potion residues on the surface of eating (drinking) utensils.

Key words eating (drinking) utensil; Washing disinfection potion residues; Alkyl benzene sulfonic acid sodium; Online extraction; Segmented flow analysis

食(饮)具消毒的卫生管理工作是保证消毒质量,保障人民身体健康重要工作。各地出现的消毒餐具配送中心,为个体摊点等小型饮食企业提供洗涤消毒好并带有包装的成套食(饮)具。工作中发现某些配送中心为降低洗消成本,减少清洗次数;或由于包装环节不规范,保留洗消剂在包装中维持消毒达到确保消毒效果的目的。这些产品的细菌指标、

作者单位:广元市疾控中心 (四川 广元 628017)

作者简介:陆建伟(1977 -),男,大学本科,主管检验技师,理化检验

游离性余氯结果基本合格,但残余量会出现异常。成套食(饮)具测定洗涤消毒剂(洗消剂)残余量的目的就是监测在保证食(饮)具消毒效果的前提下,清洗是否彻底,包装过程是否规范。

食(饮)具消毒卫生标准(GB 14934 - 94)规定了用含氯洗消剂的食(饮)具表面残留量中烷基苯磺酸钠(ABS) < 0.1mg/100cm^2。国标未具体细化表面积测算,形状简单的盘、碟的表面积测算容易;形状复杂的匙、筷子等的表面积测算难。需要具体细化各种形状的食(饮)具的表面积的测算方法。

国标用 GB 5750 中的亚甲蓝分光光度法测定,高浓度 ABS 样品稀释才在标准系列的线性范围中;测定需使用两套分液漏斗,操作繁琐,萃取试剂三氯甲烷(氯仿)对人员健康和环境危害大。实际工作中多个厂家集中监测,成套食(饮)具每套有 4 ~ 6 件,再按抽检覆盖率要求,样品量大,检测时间紧,任务繁重。迫切需要能快速高效率测定 ABS。

参照现有国标,结合洗消剂残留量的测定要求,针对不同样品作出修改,具体细化了表面积的测算,并设计了固定记录格式,供同行参考。采用流动化学分析法,建立在线萃取 - 分段流动分析(SFA)测定食(饮)具残留 ABS 的方法。通过试验与国标方法对比,在线萃取 - SFA 的线性范围宽、精密度好,最低检出限符合国家卫生标准要求。在实际样品的测定中,测定值及回收率都得到满意结果,且具有较高的重现性和稳定性。全自动分析,效率大幅提高,尤其适用于批量食(饮)具测定。

1 材料与方法

1.1 原理 碱性亚甲蓝(Alkaline MB)和阴离子表面活性剂反应形成易被氯仿萃取的蓝色化合物,未反应的仍留在水相中。用氯仿萃取反应产物由相分离器分离,氯仿相被酸性亚甲蓝(Acid MB)洗涤除去干扰物质后被相分离器再次分离。氯仿中的蓝色化合物在 606 nm 下比色测定[3]。

1.2 仪器 AutoAnalyzer3(简称 AA3)流动分析仪(德国 SEAL,包括萃取圈,相分离器 10mm 比色池,606nm 滤光片); CPA224S 分析天平(北京赛多利斯);AFZ - 2002 - U 超纯水机(重庆颐洋);AP - 9925 真空泵 + 滤膜抽滤装置(天津奥特赛恩斯);游标卡尺(数显)。容量瓶、移液管,均为 A 级。

1.3 试剂 选用国药集团化学试剂有限公司产品配制试剂。除特别注明外,用 18.25MΩ 去离子水配制。除标准外的其它试剂配制混匀后经 0.45 μm 的微孔滤膜抽滤后备用,上机前超声脱气 30 分钟。①5M 氢氧化钠;②四硼酸钠缓冲溶液:10 g 四硼酸钠溶解后加入 10 ml5M 氢氧化钠,用水定容至 1 000 ml;③0.025% 亚甲蓝溶液:0.05 g 三水合亚甲蓝加 200ml 水,超声溶解 30min,静置过夜后过滤;④亚甲蓝储备液:20 ml0.025% 亚甲蓝用四硼酸钠缓冲液稀释至 100 ml,转移至分液漏斗用 20 ml 氯仿洗涤,弃去氯仿相。重复三次,若氯仿相显红色增加洗涤次数。过滤洗涤后的试剂备用;⑤Alkaline MB:60 ml 亚甲蓝储备液加 160 ml 四硼酸钠缓冲液再加 20 ml 无水乙醇;⑥Acid MB:2 ml0.025% 亚甲蓝加水至 200 ml,加 1.0 ml1% 硫酸混匀后加 80 ml 无水乙醇;⑦阴离子表面活性剂标准:中国计量科学研究院标准物质 GBW(E)081639,编号 12113,质量浓度 1 000 mg/L,稀释至 5 mg/L 备用。

1.4 仪器工作条件 每小时样品数 20 个,取样时间 80 s,清洗时间 100 s,进样后清洗 3 次,测量窗口 5% ~105%,自动基线参比 10%,增益 85,运行延迟时间 5.0min。启用基线校正、漂移校正。

1.5 测定方法

1.5.1 样品制备 取待测碗、盘、碟、口杯、酒杯,用去离子水冲洗 3 次整个内表面或匙(不包括匙柄)、筷下段置入少量去离子水中,充分振荡 20 次。收集定容至 100mL,供测定 ABS[1]。国标未具体化表面积的计算,在实际工作中无可操作性。笔者参照 GB/T 5009.156 - 2003 注解中测算方法,[4]结合 GB 14934 - 94 洗消剂残留量要求,针对不同样品表面积计算作修改,设计固定记录格式见表 1。

表 1 食(饮)具表面洗消剂残留量检测的表面积记录

按照 GB/T 5009.156 -2003 方法,针对 GB 14934 -94 要求,测量计算食饮具表面积,记录如下:

□筷子 编号:* * * 表面积 S:### cm^2, h2:* * * mm , D:* * * mm ; h2 -下段长度,D -筷子前端圆头的直径
□匙 编号:* * *表面积 S:### cm^2,A:* * *mm,B:* * * mm h1:* * *mm, d:* * *mm , D:* * *mm; A -匙上边半圆长,B -匙下边半圆长,h1 -匙底外径,d -匙底内径,D -匙底长度)
□圆杯 编号:* * *表面积 S:### cm^2, r:* * *mm,h:* * *mm;r -杯口内半径,h -杯深度)
□直杯 编号:* * *表面积 S:### cm^2, D:* * *mm , r:* * *mm, h:* * *mm;D -内底直径,r -内底半径,h -杯深度
□碗 编号:* * *表面积 S:### cm^2,r:* * * mm, h:* * * mm;r -碗口内半径,h -碗深度)
□盘 编号:* * *表面积 S:### cm^2,D:* * *mm D -盘的直径

表 1 采用 EXCEL 格式,"表面积 S"栏使用 EXCEL 公式引用相应参数计算后代入(公式见表 6)。工作中根据套装消毒餐具实际情况,勾选相应样品的"□",测量样品参数填入到"* * *"中,EXCEL 直接计算输出表面积 S 到"###"。建议测量时使用数值显示具有测深功能的游标卡尺,准确测量至 0.1mm。

1.5.2 配制标准系列 临用前用去离子水稀释标准至 1.000 mg/L,吸取 0,1.00,2.00,5.00,10.00,25.00,50.00,100.0 ml 于 100 ml 容量瓶中并定容,配制标准系列(0, 0.010, 0.020, 0.050, 0.100, 0.250, 0.500 ,1.000mg/L)。

1.5.3 测定步骤 标准及样品分别置于样品管中,连接泵管,Alkaline MB 和 Acid MB 管路放入无水乙醇中,氯仿管路放入氯仿中,进样管路断开不连接,开始清洗仪器管路。大约 6 分钟氯仿到达萃取圈后连接进样管路,连接 Alkaline MB 和 Acid MB 管路到对应试剂中,等待基线稳定。为待测样品创建方法和样品序列,稳定后按序列和选定参数开始分析。序列结束后,断开进样管路,用无水乙醇充分清洗管路后彻底排空管路,最后停泵,松开泵管和压块,断电,收集处理废液。数据处理系统根据标准及样品浓度在仪器上的响应信号绘制标准曲线,回归计算直接输出样液 ABS 浓度。

1.6 计算 根据样液 ABS 浓度、样液总体积、样品表面积按照下列公式计算洗消剂残留量。

$$\text{残留量}(mg/100cm^2) = \text{ABS}(mg/L) \times \frac{\text{样液总体积}(ml)}{1000} \times \frac{100(cm^2)}{\text{样品表面积}(cm^2)}$$

2 结果与分析

2.1 方法的线性范围和检出限 ABS 浓度在 0 ~ 1.000mg/L 范围呈线性关系(Y = 103.1X + 96.02, r = 0.9993)。

参照 EPA 检出限测定方法:MDL = t × SD;(MDL—方法检出限;t—99% 置信度下采用 n -1 自由度的标准偏差,7 次重复测定时 t = 3.14;SD—样品标准偏差值)根据仪器资料,对预期检出限 2 ~ 5 倍浓度的标准样品(即 0.050mg/L)进行平行测定计算,样液检出限 0.008mg/L,最低检出浓度 0.024mg/L,低于 GB/T 5750.5 亚甲蓝分光光度法的 0.050mg/L(表 2)。表 4 中套装餐具表面积在 167.4 ~ 51.1cm^2,按公式折算样品检出限为 0.0005 ~ 0.0016 mg/100cm^2,最低检出浓度 0.0015 ~ 0.0048 mg/100cm^2。

表 2 方法检出限

测定结果 /mg·L^{-1}	平均值 /mg·L^{-1}	标准偏差 S	检出限 /mg·L^{-1}	最低检出浓度 /mg·L^{-1}
0.046, 0.052, 0.047, 0.048 0.051, 0.045 ,0.050	0.048	0.002 6	0.008	0.024

2.2 精密度检验 分别测定高、中、低三个不同浓度的标准溶液 6 次,计算相对标准偏差(RSD%)。相对标准偏差 0.8% ~3.6%(表 3)。本法具有较高的重现性和稳定性。

表 3 精密度实验

不同浓度标准测定结果/mg·L^{-1}				平均值 /mg·L^{-1}	RSD%
0.366, 0.371, 0.366, 0.364	0.367,	0.371,		0.368	0.78
0.174, 0.179, 0.183, 0.180	0.177,	0.179,		0.179	1.69
0.093, 0.088, 0.097, 0.089	0.092,	0.090,		0.092	3.57

2.3 样品结果

2014 年抽取广元市 7 家大型配送中心的产品 20 套，随机选取 6 套，5 套制备得到样液，1 套测量计算表面积，测定后计算结果（表 4）。

表 4 样品结果汇总表/mg·L^{-1}

单位	样品	测定结果/mg·L^{-1}	平均值/mg·L^{-1}	表面积/cm^2	残留量结果/mg100cm^2
广 YJR	筷子	0.217,0.239,0.221,0.219,0.213	0.222	54.9	0.040
	圆杯	0.079,0.081,0.054,0.081,0.079	0.075	89.9	0.008
	直杯	0.073,0.083,0.087,0.081,0.087	0.082	163.4	0.005
	碗	0.243,0.252,0.227,0.237,0.217	0.235	96.6	0.024
	盘	0.262,0.237,0.217,0.235,0.217	0.234	191.1	0.012
利 JK	筷子	0.219,0.254,0.235,0.215,0.252	0.235	54.4	0.043
	圆杯	0.077,0.081,0.083,0.073,0.079	0.079	89.9	0.009
	直杯	0.067,0.083,0.081,0.073,0.083	0.078	163.4	0.005
	碗	0.081,0.083,0.081,0.054,0.067	0.073	96.6	0.008
	盘	0.081,0.083,0.073,0.048,0.081	0.073	167.4	0.004
欧 BL	匙	0.217,0.223,0.235,0.229,0.252	0.231	69.7	0.033
	圆杯	0.054,0.067,0.087,0.077,0.081	0.073	88.7	0.008
	直杯	0.217,0.243,0.217,0.252,0.237	0.233	157.4	0.015
	碗	0.235,0.223,0.229,0.235,0.262	0.237	134.3	0.018
	盘	0.087,0.054,0.087,0.097,0.048	0.074	183.8	0.004
佳 JJG	筷子	0.235,0.223,0.243,0.262,0.217	0.236	54.4	0.043
	圆杯	0.054,0.067,0.038,0.034,0.042	0.047	89.9	0.005
	直杯	0.034,0.028,0.048,0.054,0.081	0.049	153.3	0.003
	碗	0.044,0.067,0.077,0.048,0.052	0.058	95.2	0.006
	盘	0.034,0.058,0.044,0.034,0.044	0.043	167.4	0.003
康 JJ	圆杯	0.081,0.083,0.073,0.087,0.077	0.080	89.0	0.009
	直杯	0.023,0.048,0.034,0.052,0.058	0.043	104.5	0.004
	碗	0.048,0.058,0.052,0.058,0.042	0.051	81.7	0.006
	盘	0.034,0.042,0.048,0.054,0.058	0.047	153.9	0.003
清 RJ	直杯 1	0.077,0.081,0.083,0.073,0.087	0.080	108.7	0.007
	碗	0.032,0.034,0.019,0.023,0.048	0.031	93.7	0.003
	盘	0.034,0.038,0.034,0.044,0.034	0.037	167.4	0.002
	直杯 2	0.034,0.038,0.036,0.019,0.023	0.030	148.8	0.002
佳 JJQ	筷子	0.377,0.359,0.369,0.379,0.385	0.374	46.8	0.080
	匙	0.219,0.217,0.229,0.213,0.229	0.222	51.1	0.043
	圆杯	0.385,0.383,0.377,0.373,0.371	0.378	89.9	0.043
	直杯	0.369,0.385,0.373,0.385,0.371	0.377	157.1	0.024
	碗	0.083,0.077,0.081,0.083,0.081	0.081	95.2	0.009
	盘	0.081,0.077,0.075,0.077,0.075	0.077	162.9	0.005

样液 ABS 浓度 0.019 mg/L ~0.385 mg/L，样品 ABS 残留量 0.002 mg/100cm^2 ~0.080 mg/100cm^2。

匙、杯子、筷子不易清洗，结果偏高于易清洗的盘、碗；竹筷残留量远高于仿瓷（密氨）筷子，个别甚至接近国家限值，估计是竹筷的多孔结构吸收洗消剂后很难清洗干净。上述样品的大肠菌群、游离性余氯结果均合格。样品合格结果是政府监管部门重视管理，加强监督的工作成果。

2.4 加标回收率 在不同样液中加入一定浓度的 ABS 标准溶液，测定样品的加标回收率，平行测定 6 次，回收率 96% ~101%，符合要求（表 5）。

表 5 加标回收率测定结果

项目	样液 1（筷子）		样液 2（碗）		样液 3（直杯）	
	加标前	加标后	加标前	加标后	加标前	加标后
测定结果/mg·L^{-1}	0.216	0.406	0.080	0.178	0.023	0.070
	0.219	0.413	0.086	0.181	0.019	0.065
	0.216	0.409	0.084	0.189	0.026	0.070
	0.226	0.431	0.085	0.188	0.022	0.077
	0.215	0.416	0.078	0.180	0.025	0.069
	0.221	0.432	0.084	0.186	0.024	0.075
平均值/mg·L^{-1}	0.219	0.418	0.083	0.184	0.023	0.071
相对标准偏差/%	–	2.7	–	4.3	–	6.1
加标浓度/mg·L^{-1}	0.200		0.100		0.050	
加标回收率/%	99.5		101		96.0	

2.5 结果分析

国标未具体细化表面积测算，形状简单的盘、碟的表面积测算容易；形状复杂的匙、筷子等的表面积测算难。参照 GB/T 5009.156 - 2003 注解中方法，[4] 结合 GB 14934 - 94 要求，针对不同样品作修改后设计了固定记录格式表 1，修改后的计算公式见表 6。在日常工作中，填入参数，EXCEL 直接计算输出表面积 S，方便批量计算。

表 6 餐具表面积的计算公式

样品	计算公式	修改原因
筷子	$S = \pi Dh2/100$	只测筷下段，h2 - 下段长度，D - 筷子前端圆头的直径
匙	$S = \{Dd\pi/4 + [2 \times (A + B)/2 \times h1]\} \times 2/100$	去掉匙柄，A - 匙上边半圆长，B - 匙下边半圆长，h1 - 匙底外径，d - 匙底内径，D - 匙底长度
圆杯	$S = \pi (r^2 + h^2)/100$	只测杯子内表面积，r - 杯口内半径，h - 杯深度
直杯	$S = (\pi Dh + \pi r^2)/100($	只测杯子内表面积，D - 内底直径，r - 内底半径，h - 杯深度
碗	$S = \pi (r^2 + h^2)/100$	只测碗内表面积，r - 碗口内半径，h - 碗深度
盘	$S = \pi (D/2 - 5)^2/100$	扁平制品，D - 盘的直径，5 - 浸泡液至边缘距离

样品制备时冲洗 3 次充分振荡 20 次，收集定容至 100mL，如由于样品表面积太大样液超出 100mL，则定容至整数值。

GB/T 5750.4 中方法操作繁琐，氯仿危害大。采用流动化学分析法测定 ABS，自动进样后在线混匀、分离、显色、萃取、洗涤、二次萃取后测吸光度，根据峰高与浓度的线性关系定量计算。其优点是耗时短、效率高、保护环境和人员，缺点是管路会产生扩散与带过误差，反应会产生气泡，这些都对结果存在影响，低浓度范围测定时尤其明显。为消除上述影响，采用不同的技术，主要有流动注射分析 Flow Injection Analysis（FIA）、[5~7] 流动静止分析 Stop - flow Analysis（SA）、连续流动分析 Continuous Flow Analysis（CFA）、[8] 分段流动分析 Segmented Flow Analysis（SFA）。[3]

使用 SEAL AA3 建立在线萃取 - SFA 测定食（饮）具残留 ABS 的方法。所有试剂在上机前超声脱气，分析时在流动过程中被主动泵入的气泡分割成片段。气泡充满管路的整个横截面具有以下功能：①减少扩散和样品带过；②通过形成湍流将不同液流（如样品和试剂）混合；③清洁管路的内表面；④保持每个片段的完整；⑤容纳化学反应过程中产生

的小气泡;⑥可通过观察系统玻璃混合圈中的气泡形状查看流体是否正常。AA3 - SFA 系统有效消除扩散误差、带过误差、反应产气的影响。

在线萃取 - SFA 测定水中 ABS 通过在线二次萃取,实验在封闭管道内反应,废液集中处理,减少对人员健康的伤害和对环境的污染。含氯仿废液使用旋转蒸发仪蒸馏回收后可以重复使用。再加上使用国产试剂能有效降低成本。

观察样品片段流动形态和空气气泡的形状判断流动化学分析仪的工作状态,尤其注意压力差造成的流速变化。在保证试验要求的前提下,调整管路的安装位置、废液瓶的放置高低。实践中发现由于废液瓶的放置位置和长时间运行废液液面升高在比色池的进出管道形成压力差,造成液体流速不稳定、气泡形状发生变化,谱图上表现为基线漂移和峰形异常。尤其在连续大批量样品分析时,对废液瓶液面升高造成的影响要引起注意。

流动化学分析系统需要定期维护保养。泵管是系统中吸取试剂、排除废液、样品片段流动等都要用到的关键部件,属于消耗品。除了平时牢记"工作前安装工作后松开"外,一定要在每次试验完成后严格清洗系统和定期使用去离子水保养管路系统。这样不仅能保证系统的长期稳定,还能延长管路的使用寿命。用于注入气泡的橡胶管,工作前才安装,安装时注意:①避开上次的安装位置;②泵运行状态下才能安装。平时直接从装置上取下来空置(定期维护时不安装)延长使用寿命。

参照现有国标,结合洗消剂残留量的测定要求,针对不同样品作出修改,具体细化了表面积的测量方法和计算公式,并设计了固定的 EXCEL 记录表格式,把繁琐的表面积计算过程由 EXCEL 软件完成,供同行参考并完善。

通过试验,与国标方法对比,在线萃取 - SFA 测定食(饮)具表面残留的 ABS 线性范围宽、精密度好,最低检出限符合国家卫生标准要求。在实际样品的测定中,测定值及回收率都得到满意结果,且具有较高的重现性和稳定性。全自动分析大幅提高工作效率,尤其适用于大批量食(饮)具测定。

3 参考文献

[1]中华人民共和国卫生部. GB14934-94 食(饮)具消毒卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,1995.

[2]陈亚研主编. 生活饮用水检验规范注解[M]. 北京:科学技术文献出版社,2001:42-43.

[3]SEAL. SEAL Analytical Method G-370-07, ABS in water.

[4]王竹天主编. 食品卫生检验方法(理化部分)注解[M]. 北京:中国标准出版社,2008:221-230.

[5]肖文,余萍. 间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用[J]. 环境科学动态,2003,(1):40-42.

[6]张艳,周艳苗,王冬梅. 流动注射分析技术及其在卫生理化分析应用中的进展. 中国卫生检验杂志, 2007(3):572.

[7]张红宇. 间隔流动注射分析技术在水质分析中的应用[J]. 预防医学文献信息,2003,9(4):421-422.

[8]ISO 16265:2009. Water quality-Determination of methylene blue active substances (MBAS) index-Method using continuous flow analysis (CFA)[S]. 2009.

(收稿日期:2015 - 08 - 28)