

顶空薄膜微萃取 – 表面增强拉曼光谱法快速检测 枸杞子中的二氧化硫残留量*

王翊如, 董静, 赵子铭, 邓卓, 陈曦

(厦门大学化学化工学院化学系, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘要 目的:结合顶空薄膜微萃取技术具有的本底基质干扰小、萃取效率高的优点和表面增强拉曼光谱技术具有的检测快速、灵敏的特点,拟实现枸杞子中二氧化硫残留量(SO₂)的快速分析。**方法:**在1个10 mL密闭的顶空瓶中放置1.0 g粉碎的枸杞子样品并加稀硫酸酸化,将一片氧化锌(ZnO)薄膜放置在密闭的顶空并于55 °C萃取10 min。顶空萃取结束后取出ZnO薄膜,于ZnO薄膜上加入10 μL浓缩的金胶后,采用便携式拉曼光谱仪进行检测。**结果:**在654 cm⁻¹可以检测到SO₂清晰明显的拉曼光谱特征峰。实验研究了影响萃取效率的因素,包括萃取时间、萃取温度、相比等。在优化的条件下,该方法的线性范围为25~800 mg·kg⁻¹,检测下限为15 mg·kg⁻¹。顶空薄膜微萃取 – 表面增强拉曼光谱检测枸杞子中SO₂含量的实验结果与传统的碘滴定法所测得的结果不存在显著性差异,加标回收率在83.7%~107.3%范围内。**结论:**该方法可实现枸杞子中SO₂残留量的快速分析。

关键词:枸杞子; 二氧化硫; 顶空薄膜微萃取; 表面增强拉曼光谱法; 快速分析

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2019)05-0904-07

doi: 10.16155/j.0254-1793.2019.05.19

Quick determination of residual sulfur dioxide in Lycii fructus using headspace thin-film microextraction coupled with surface-enhanced Raman spectroscopy*

WANG Yi-ru, DONG Jing, ZHAO Zi-ming, DENG Zhuo, CHEN Xi

(Department of Chemistry and The MOE Key Laboratory of Spectrochemical Analysis & Instrumentation,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Objective: Combined the advantage of low background interference and high extraction efficiency for headspace thin-film microextraction sample preparation technique with the advantage of fast detection and high sensitivity for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), an approach had been developed for the rapid detection of residual sulfur dioxide in Lycii fructus. **Methods:** 1.0 g of crashed Lycii fructus was put in a 10 mL glass vessel and then was acidized by diluted sulphuric acid. A ZnO film was hung in the head space of the sealed

* 福建省自然科学基金 (No.2015J01058); 国家基础科学人才培养基金 (NFFTBS-J1310024)
第一作者 Tel: 13599510908; E-mail: yrwang@xmu.edu.cn

glass vessel to extract SO_2 from the sample solution at $55\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 mins. After the extraction, the ZnO film was taken out and $10\text{ }\mu\text{L}$ of concentrated AuNPs was dropped onto its surface for SERS analysis. All SERS measurements were carried out by a portable Raman spectrometer. **Results** :A characteristic peak for SO_2 can be detected at 654 cm^{-1} . Experimental parameters related to extraction efficiency including extraction time, extraction temperature and phase ratio were investigated and optimized. Under the optimized conditions, a good linearity was in the range of $25\text{--}800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and the detection limit was $15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. There was no significant difference between the developed method and the traditional distillation and titration method for the determination of SO_2 in Lycii fructus, and the recoveries were in the range of $83.7\%\text{--}107.3\%$. **Conclusion** :The developed method coupled with headspace thin-film microextraction and surface-enhanced Raman spectroscopy can be used for quick determination of residual sulfur dioxide in Lycii fructus.

Keywords :Lycii fructus; sulfur dioxide; headspace thin-film microextraction; surface-enhanced Raman spectroscopy; quick analysis

枸杞子为茄科植物宁夏枸杞 (*Lycium barbarum* L.) 的干燥成熟果实,是一种传统食药同源物品,《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》)记载其具有滋补肝肾,益精明目等功效,现代药理学研究亦进一步表明其具有抗氧化、消炎等多种功效^[1-2],因而被广泛应用于医药、食疗、养生、保健等领域。由于枸杞子中含糖较多,易吸潮、发霉和虫蛀,且其色质不稳定,因此药农传统习用硫磺熏蒸的产地粗加工方法,以保证其在保留较多水分的同时,实现防虫、防腐并延长保质期,保持枸杞外观。自2013年12月1日起,我国正式实施了中药材及饮片中二氧化硫(SO_2)残留限量标准,目前《中国药典》2015年版已推出了酸碱滴定法、离子色谱法、气相色谱法,分别作为第一法、第二法、第三法测定经硫磺熏蒸处理过的药材或饮片中 SO_2 的残留量,文献亦有报道采用ICP-MS测定中药材中总硫含量和离子迁移谱测定中药材中 SO_2 的新方法^[3-4],但这些方法不同程度存在着操作时间长,仪器装置复杂等问题,因此,发展一种能够快速、简便检测枸杞子中 SO_2 残留量的方法势在必行。拉曼光谱法是一种无损、经济、快捷的分子光谱指纹鉴定方法,2015年版《中国药典》第四部新增了拉曼光谱法,主要用于药材真假辨别的初步鉴定,尤其是中药材的快检^[5-6]。表面增强拉曼光谱技术是一种灵敏的光谱分析技术,可以在定性识别分子结构信息的同时进行物质的含量分析^[7-8];结合薄膜微萃取样品前处理技术可以有效分离和富集目标分析物^[9-10],提高表面增强拉曼光谱检测技术的抗干扰能力与检测灵敏度。本实验室已发展了顶空薄膜微萃

取-表面增强拉曼光谱法快速检测葡萄酒中 SO_2 的含量^[11],所合成的海胆状氧化锌(ZnO)萃取材料适用于选择性地富集 SO_2 。本文通过考察影响顶空萃取效率的因素,包括酸的种类、浓度、萃取时间、相比以及萃取温度等,发展一种适用于枸杞子中 SO_2 残留量的快速检测方法。

1 仪器与试剂

1.1 仪器 Inspector Raman 便携式拉曼光谱仪(DeltaNu公司,型号Inspector-300); Labnet Spectrafuge Mini 迷你离心机(C1301-230V); MK200-1型干式恒温器(杭州奥盛仪器有限公司); Millipore 纯水机($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$); RCT 基本型磁力搅拌加热装置(IKA公司); Sartorius BS 110 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

1.2 试剂 六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自西陇化工股份有限公司。亚硫酸钠(Na_2SO_3 , 97%)、氢氧化钾(KOH)、硫酸(H_2SO_4 , 98%)等购自国药集团化学试剂北京有限公司。实验用水均为Millipore 纯水器制备的超纯水。金纳米溶胶购于普识纳米科技有限公司,浓度约为 $0.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,平均粒径为 55 nm ,需浓缩后再使用。

实验前,新鲜配制 Na_2SO_3 标准溶液:称取 Na_2SO_3 固体 0.100 g ,用少量超纯水溶解后定容于 10 mL 量瓶,配制得到 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 标准储备溶液,并用超纯水逐级稀释至 5.00 、 2.50 、 1.25 、 0.62 、 $0.31\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 ZnO 萃取基底的制备 称取氢氧化钾 3.36 g 和六水合硝酸锌 2.22 g ,分别置于2个 150 mL 烧杯中,再分别加入超纯水 15 mL 溶解,得到一定浓度

的氢氧化钾溶液和硝酸锌溶液。用磁力搅拌器不断搅拌氢氧化钾溶液 ($600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 再通过控制分液漏斗的活塞, 控制硝酸锌溶液滴入过量的氢氧化钾溶液的速度 (约 $2 \sim 3 \text{ 滴} \cdot \text{s}^{-1}$), 滴加过程中尽量使混合溶液保持澄清状态。待硝酸锌溶液滴加完毕后, 将经超纯水润洗过的玻璃片 ($0.8 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm}$) 置于硝酸锌-氢氧化钾混合溶液底部, 一段时间后溶液逐渐变为白色浑浊液, ZnO 逐渐自然沉降在玻璃片上层。室温 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) 静置 12 h 后取出覆有 ZnO 的玻璃片, 再用超纯水洗涤 ZnO 玻璃片 3 次后烘干备用。

1.4 自制顶空薄膜微萃取装置 一种用于与表面增强拉曼光谱分析技术联用的顶空薄膜微萃取装置如图 1 所示, 包括萃取支架和玻璃瓶身, 萃取支架的上端固定于瓶盖的密封垫圈, 下端为用于安放薄膜萃取片的 U 型平台。

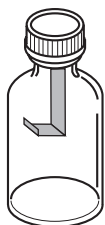


图 1 自制顶空薄膜微萃取装置

Fig. 1 Home-made apparatus for headspace thin-film microextraction

2 方法与结果

2.1 顶空薄膜微萃取过程 称取 1.0 g 搅碎的枸杞子样品于顶空瓶, 加入体积比 ($V_{\text{酸}} : V_{\text{水}}$, 下同) 为 1 : 5 的 H_2SO_4 溶液 2 mL 进行酸化, 放置 ZnO 片于萃取支架的 U 型平台, 并盖紧瓶盖。将该装置放置于 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 金属槽中恒温萃取 10 min。

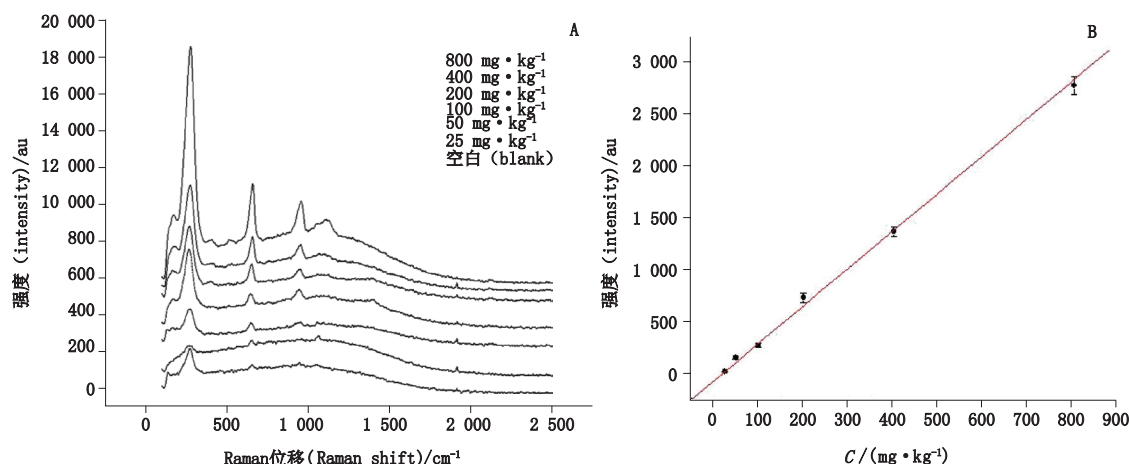
2.2 金纳米溶胶 (金胶) 的浓缩 使用前将 1.5 mL 金纳米溶液原液离心 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 15 min, 弃去上清液, 浓缩后的体积为 $30 \mu\text{L}$, 适用于每份样品的 3 个平行样分析。

2.3 拉曼光谱仪检测过程 将顶空萃取后的 ZnO 片置于载玻片上, 滴加浓缩的金胶 $10 \mu\text{L}$, 使金胶均匀附着在 ZnO 片上, 再将载玻片置于便携式拉曼光谱仪的支架上进行分析测定。实验过程中, 每个样品各 3 份, 每份样品的拉曼信号采集 3~4 次 (任意选金胶覆盖的不同位点进行 3~4 次测定), 再将所有测得的 654 cm^{-1} 拉曼特征峰的峰高取平均值得到该样品

定量所需的拉曼信号强度。激光波长为 785 nm , 激光功率选择 High, 积分时间设置 1 s, 激光光斑直径约 3 mm^2 。

2.4 顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法检测枸杞子中的 SO_2 残留量 在 1.0 g 不含亚硫酸盐的枸杞子空白样品中 (采用建立的方法及《中国药典》标准方法均未检出含有 SO_2 的样品) 分别加入 0、0.31、0.62、1.25、2.50、5.00、10.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 标准溶液 $80 \mu\text{L}$, 并使枸杞子中亚硫酸盐最后的加标质量浓度为 0、25、50、100、200、400、800 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (每个加标浓度平行 3 次), 静置 20 min 后再加入体积比为 1 : 5 的 H_2SO_4 溶液 2 mL, 于 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 萃取 10 min。萃取过程结束后, 取出 ZnO 萃取片, 滴加浓缩金胶 $10 \mu\text{L}$ 进行检测, 所测得的表面增强拉曼光谱图如图 2 所示。虽然枸杞子生物样品较为复杂, 但由于实验条件是在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行顶空萃取, 因此仅有挥发性较强的化合物能从复杂的基底进入顶空, 极大地降低了拉曼光谱图的本底背景。其次, ZnO 是两性氧化物, 对酸性的 SO_2 分子具有较好的吸附作用, 因此采用顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法能够选择性地检测到 SO_2 的存在。其中归属于 O-S-O 键的对称弯曲振动引起的 654 cm^{-1} 处的特征峰高随着亚硫酸盐浓度的增大而明显地线性增高。在加标浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上的试样中, 还可以在 970 cm^{-1} 处观察到 S-O 对称伸缩振动引起的特征峰^[12]。该方法在 $25 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围可以获得比较好的线性关系, 检测下限为 $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。检测下限的计算采用公式 $3s/K$, 其中 s 为对 20 个空白的枸杞子样品进行顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法分析所获得的 654 cm^{-1} 处特征峰高的标准偏差, K 为工作曲线的斜率。

2.5 稳定性试验 取新鲜配制、质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 溶液 2 mL 于 10 mL 顶空瓶, 加入体积比为 1 : 5 的 H_2SO_4 溶液 0.2 mL 进行酸化, 将 ZnO 片置于萃取支架的 U 型平台, 并拧紧瓶盖。再将顶空瓶置于 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温金属浴中萃取 10 min, 取出 ZnO 片后置于载玻片上, 滴加浓缩的金胶 $10 \mu\text{L}$ 后, 分别在 1、2、3、4、5、10、20、30、60、120 min 进行测定, 每个测量时间点于 ZnO 片不同位点随机测定 3~4 次。平行 3 次试验。



A. 拉曼光谱图 (Raman spectrum) B. 工作曲线图 (working curve)

图2 顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法检测枸杞子中加标的SO₂

Fig. 2 Detection of the added amount of sulfur dioxide in Lycii fructus by the method combined headspace thin-film microextraction with surface-enhanced Raman spectroscopy

顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法的稳定性与待测物的物理化学性质、金胶的稳定性和操作者的实践经验等因素相关。对于具有还原性的亚硫酸盐待测物而言,顶空薄膜微萃取后应尽快测定,而受到金胶稳定性的影响,在金胶均匀附着在 ZnO 片后的相对固定时间点进行表面增强拉曼光谱测量为宜。实验结果表明,加金胶后 1、2、3、4、5、10 min 获得的 6 个测量平均值具有较好的稳定性, RSD 为 4.7%; 而 20、30、60、120 min 的测量值比前 10 min 平均测量值分别降低 10%、69%、84% 和 81%, 且随测量时间增长, 每个时间点 9~12 个测量值的 RSD 也随之增大。

2.6 精密度试验 在稳定性试验的基础上, 固定焦距和 ZnO 片, 滴加金胶后连续扫描测定 20 次, RSD 为 10.9%, 顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法表现出较好的精密度。

2.7 重复性试验 取枸杞子样品 1.0 g, 平行操作 6 份, 加体积比为 1:5 的 H₂SO₄ 溶液 2 mL 酸化后, 分别进行顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱分析, 测得亚硫酸盐的含量为 621.9 mg·kg⁻¹, RSD 为 4.3%, 试验的重复性较好, 可以满足检测要求。

2.8 加标回收试验 为了评估方法的可靠性, 分别在 3 d 用该方法测试了枸杞子中加入低、中、高 3 个不同浓度 Na₂SO₃ 的回收试验, 如表 1 所示, 加标回收率在 83.7%~107.3%, RSD 可以控制在 15% 以内。在 1.0 g 枸杞子样品中分别加入 1.25、5.00、10.00 g·L⁻¹ 的 Na₂SO₃ 标准溶液 80 μL 并使枸杞子中亚硫酸盐最后的加标质量浓度为 100、400、800 mg·kg⁻¹。

表 1 加标回收试验结果

Tab. 1 Results of recovery test

加入量 (added amount) / (mg·kg ⁻¹)	测得量 (detected amount) / (mg·kg ⁻¹)	回收率 (recovery) /%	RSD/% (n=6)
100	107.3 ± 15.9	107.3	14.8
	107.1 ± 10.0	107.1	9.3
	102.7 ± 12.1	102.7	11.8
400	340.6 ± 29.0	85.2	8.5
	334.8 ± 23.4	83.7	7.0
	350.1 ± 30.1	87.5	8.6
800	781.1 ± 50.8	97.6	6.5
	807.2 ± 23.4	100.9	2.9
	790.5 ± 34.0	98.8	4.3

2.9 方法比对 采用顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法测定 8 个枸杞子样品, 并将检测结果与《中国药典》酸碱滴定法的测量结果进行比较, 如表 2 所示。SO₂ 残留量较高的 3 个枸杞子样品分别为 1 207.6、87.7 和 621.9 mg·kg⁻¹, 采用顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法测得的实验结果与酸碱滴定法的测量结果接近, *t* 检验的计算值分别为 0.960、0.000 和 0.132, 小于 *t* 值表中相应的数值 (当置信水平 α 为 0.05, 自由度为 7 时, *t* 为 2.365), 因此, 2 种分析方法的测定结果不存在显著性差异。由于顶空薄膜微萃取-表面增强拉曼光谱法测定 SO₂ 残留量的检测下限为 15 mg·kg⁻¹, 因此对于低 SO₂ 残留量的样品未能检出, 但该方法已满足《中国药典》对中药材及饮片中 SO₂ 残留量的限量检测要求。

表 2 顶空薄膜微萃取 – 表面增强拉曼光谱法检测枸杞子中的二氧化硫残留量

Tab. 2 Analysis of residual sulfur dioxide in Lycii fructus by the method combined headspace thin-film microextraction with surface-enhanced Raman spectroscopy

样品 (sample)	顶空薄膜微萃取 – 表面增强拉曼光谱法 (headspace thin-film microextraction/surface-enhanced Raman Spectroscopy)		酸碱滴定法 (acid-base titration)	
	检测值 (detected amount) / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/% ($n=6$)	检测值 (detected amount) / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/% ($n=2$)
1	1207.6 ± 61.6	5.1	1160.5 ± 52.0	4.5
2	87.7 ± 6.9	7.9	87.7 ± 5.2	5.9
3	621.9 ± 26.7	4.3	618.4 ± 52.6	8.5
4		—	9.9 ± 0.3	3.0
5	未检出 (not detected)	—	10.7 ± 0.8	7.5
6	未检出 (not detected)	—	6.1 ± 0.7	11.5
7	未检出 (not detected)	—	7.1 ± 0.8	11.3
8	未检出 (not detected)	—	4.8 ± 0.4	8.3

3 讨论

3.1 酸对枸杞子样品中 SO_2 萃取效率的影响 在萃取时间 10 min、萃取温度为 55 °C、顶空瓶相比 ($V_{\text{液相}} : V_{\text{气相}}$, 下同) 为 1 : 4 的条件下, 分别采用体积比为 1 : 5 的 H_2SO_4 溶液、 HNO_3 溶液及 HCl 溶液酸化枸杞子样品, 顶空薄膜微萃取后加金胶并测定其表面增强拉曼光谱, 以波峰与波谷之间的高度绘制 654 cm^{-1} 处谱峰强度, 如图 3-A 所示。由于 ZnO 纳米材料表面呈弱碱性, 因此 HCl 和 HNO_3 等挥发性

酸在萃取过程中同样会吸附于 ZnO 表面, 从而对 SO_2 的吸附萃取产生竞争作用, 因此以其作为酸化用酸时, SO_2 特征拉曼峰的强度明显减弱; 另外, HNO_3 是具有较强氧化性的无机酸, 使用过程中易将亚硫酸盐氧化为硫酸盐, 降低样品中亚硫酸盐的浓度, 因此所得 SO_2 特征拉曼峰的强度明显减弱; H_2SO_4 溶液既不具有挥发性, 也不具有氧化性, 因此采用 H_2SO_4 溶液酸化枸杞子样品, 顶空薄膜微萃取 SO_2 的效率最高。

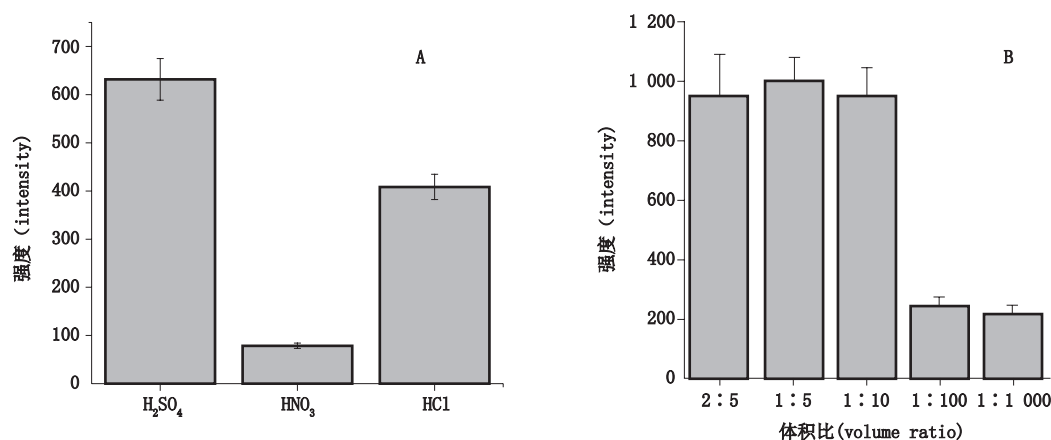
A. 酸的种类 (types of acids) B. H_2SO_4 的体积比 (volume ratio of sulphuric acid)图 3 酸对顶空薄膜微萃取枸杞子中 SO_2 效率的影响

Fig. 3 The effect of acid using headspace microextraction for sulfur dioxide in Lycii fructus

H_2SO_4 溶液的浓度同样会影响 SO_2 的萃取效率。在萃取温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, SO_2 在水中的溶解度约为 $3.8\text{ g}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$, 已知亚硫酸的 pK_{a1} 为 1.82, pK_{a2} 为 7.00, 则饱和 SO_2 水溶液的 pH 约为 1.0。为使 SO_2 充分地复杂的介质中挥发出来, 需考虑加入过量的酸。为了考察酸的浓度对萃取效率的影响, 实验比较了在萃取时间 10 min、萃取温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、顶空瓶相比为 1:4 的实验条件下, 分别采用体积比为 2:5、1:5、1:10、1:100 和 1:1000 的 H_2SO_4 溶液酸化枸杞子样品, 顶空薄膜微萃取后加金胶并测定其表面增强拉曼光谱。不同酸化条件下所获得的 654 cm^{-1} 处特征谱峰强度, 如图 3-B 所示。在体积比为 1:100 条件下, 体系的 pH 约为 0.45, 虽然体系的酸度已经超过饱和 SO_2 水溶液的 pH 值, 但萃取效果并不理想。继续增大体系的酸度, 顶空萃取 SO_2 的效率显著提高。采用体积比为 2:5、1:5 和 1:10 的 H_2SO_4 溶液时,

654 cm^{-1} 处的谱峰强度接近, 萃取效率是采用体积比 1:100 和 1:1000 的 H_2SO_4 溶液酸化时萃取效率的 3~4 倍。

3.2 萃取时间、相比对枸杞子样品中 SO_2 萃取效率的影响 在顶空薄膜微萃取技术中, 目标分析物的萃取时间包括其从复杂的样品基质进入顶空的时间、从顶空进入薄膜的时间以及在薄膜中扩散的时间。虽然在非平衡态和平衡态下目标分析物都可以进行定量分析, 但萃取时间直接影响方法的灵敏度以及快检的时间。在萃取温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、顶空瓶相比为 1:4、体积比为 1:5 的 H_2SO_4 溶液酸化条件下, 分别顶空薄膜微萃取 1、5、10、15 及 20 min 后加浓缩的金胶并测定其表面增强拉曼光谱。不同萃取时间所获得的 654 cm^{-1} 处特征谱峰强度, 如图 4-A 所示。随着萃取时间的增加, ZnO 薄膜中 SO_2 的吸附量随之增大, 10 min 后趋于平衡, 因此可以选择萃取时间 10 min。

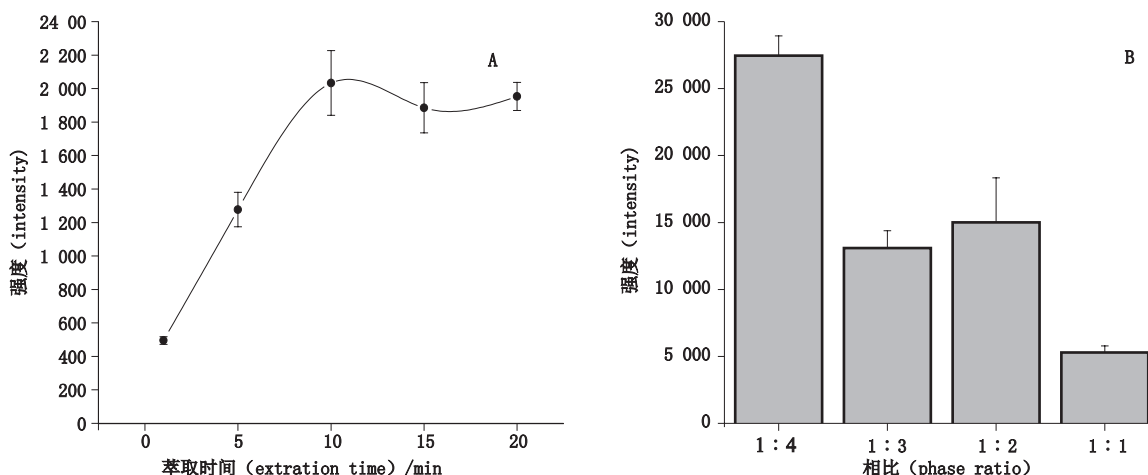


图 4 萃取时间(A)和相比(B)对顶空薄膜微萃取枸杞子中 SO_2 效率的影响

Fig. 4 The effect of extraction time (A) and phase ratio (B) using headspace microextraction for sulfur dioxide in Lycii fructus

在顶空薄膜微萃取技术中, 液相与气相的相比也是影响萃取效率的 1 个重要因素。当液相占比过小时, 由于气相中的目标分析物浓度过低, 从气相进入薄膜的目标分析物数量较少, 萃取效率不高; 同样体积的顶空瓶中, 若液相占比过大时, 将导致气相压强增大, 减小目标分析物的挥发。在萃取温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、萃取时间为 10 min、体积比为 1:5 的 H_2SO_4 溶液酸化等实验条件下, 分别在顶空瓶相比为 1:4、1:3、1:2 及 1:1 条件下进行实验, 不同相比条件下所获得的 654 cm^{-1} 处特征谱峰强度, 如图 4-B 所示。相比为 1:4 时, 654 cm^{-1} 处的谱峰强度显著高过相比

分别为 1:3、1:2 及 1:1 时的测定值, 因此, 对于顶空萃取枸杞子实验而言, 需有足够的酸液浸没固体样品, 且需有足够的顶空体积促进 SO_2 从液相挥发到气相。基于顶空薄膜微萃取技术的特性, 少量的枸杞子样品即可满足实验所需。

3.3 萃取温度对枸杞子样品中 SO_2 萃取效率的影响 在顶空薄膜微萃取技术中, 萃取温度会极大地影响目标分析物的萃取效率。升高萃取温度可以使 SO_2 更快更多地从介质中挥发到顶空中, 提高萃取效率。但由于 SO_2 从顶空进入到萃取介质薄膜是个放热反应, 过高的温度将减小 SO_2 的萃取效率, 因

此方法的建立需考察萃取温度对萃取效率的影响。在萃取时间为 10 min、顶空瓶相比为 1:4、体积比为 1:5 的 H_2SO_4 溶液酸化枸杞子样品的条件下,分别在萃取温度为 35、45、55、65 及 75 $^\circ\text{C}$ 条件下进行实验。不同萃取温度条件下所获得的 654 cm^{-1} 处特征谱峰强度,如图 5 所示。当萃取温度小于 55 $^\circ\text{C}$ 时,升高温度有利于更多的 SO_2 从介质中挥发到密闭的顶空中;而当萃取温度超过 55 $^\circ\text{C}$ 后,随着温度的升高, SO_2 从顶空进入薄膜越来越困难。因此,对于挥发性的 SO_2 来说, 55 $^\circ\text{C}$ 是较为合适的萃取温度。

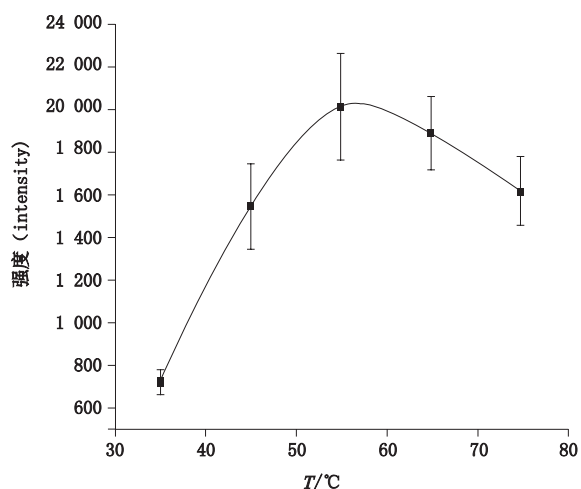


图 5 萃取温度对顶空薄膜微萃取枸杞子中 SO_2 效率的影响

Fig. 5 The Effect of extraction temperature using headspace microextraction for sulfur dioxide in *Lycii fructus*

4 结论

表面增强拉曼光谱技术是一种灵敏的光谱分析技术,可以在定性识别分子结构信息的同时进行物质的含量分析,结合薄膜微萃取样品前处理技术可有效分离和富集分析物,提高 SERS 检测技术的抗干扰能力与检测灵敏度。本研究发展了顶空薄膜微萃取技术-表面增强拉曼光谱法快速检测枸杞子中的 SO_2 含量,该方法具有简单、高效、灵敏等特点,线性范围在 $25\sim 800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,检测下限为 $15\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,适用于中药材中 SO_2 残留量的快速分析。

参考文献

[1] WANG S, SUH JH, ZHENG X, *et al.* Identification and quantification of potential anti-inflammatory hydroxycinnamic acid amides from wolfberry [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65 (2): 364
 [2] ZHOU ZQ, FAN HX, HE RR, *et al.* Lycibarbarspermidines A-O,

new dicaffeoylspermidine derivatives from wolfberry, with activities against Alzheimer's disease and oxidation [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64 (11): 2223

- [3] 汪小知, 李娟, 赵伟军, 等. 高场非对称波形离子迁移谱 (FAIMS) 技术快速检测中药材中二氧化硫 [J]. *药物分析杂志*, 2014, 34 (9): 1611
 WANG XZ, LI J, ZHAO WJ, *et al.* Rapid detection of sulfur dioxide in Chinese herbal medicine by FAIMS [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2014, 34 (9): 1611
 [4] 王晓伟, 刘景富, 关红, 等. 三重串联四极杆电感耦合等离子体质谱法测定植源性中药材中总硫含量 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36 (2): 527
 WANG XW, LIU JF, GUAN H, *et al.* Determination of total sulfur dioxide in Chinese herbal medicines via triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2016, 36 (2): 527
 [5] 施玉珍, 陈志春, 林贤福. 枸杞子的共聚焦显微拉曼光谱鉴别 [J]. *光谱实验室*, 2004, 21 (6): 1211
 SHI YZ, CHEN ZC, LIN XF. Identification of *Lycium Barbarum* (Gouqizi) by confocal microprobe Raman spectroscopy [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2004, 21 (6): 1211
 [6] 张琳, 曹晓云. 拉曼光谱技术及其在药物分析中的应用 [J]. *天津药学*, 2014, 26 (4): 46
 ZHANG L, CAO XY. Raman spectroscopy and its application in pharmaceutical analysis [J]. *Tianjin Pharm*, 2014, 26 (4): 46
 [7] ANASTASOPOULOS JA, BEOBIDE AS, MANIKAS AC, *et al.* Quantitative surface-enhanced resonance Raman scattering analysis of methylene blue using silver colloid [J]. *J Raman Spectrosc*, 2017, 48 (12): 1762
 [8] ZHANG M, ZHANG XZ, QU BF, *et al.* Portable kit for high-throughput analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons using surface enhanced Raman scattering after dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Talanta*, 2017, 175: 495
 [9] ROMERO V, COSTAS-MORA I, LAVILLA I, *et al.* Headspace thin-film microextraction onto graphene membranes for specific detection of methyl(cyclopentadienyl)-tricarbonyl manganese in water samples by total reflection X-ray fluorescence [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2016, 126: 65
 [10] AHMADI F, SPARHAM C, BOYACI E, *et al.* Time weighted average concentration monitoring based on thin film solid phase microextraction [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51 (7): 3929
 [11] DENG Z, CHEN XX, WANG YR, *et al.* Headspace thin-film microextraction coupled with surface-enhanced Raman scattering as a facile Method for reproducible and specific detection of sulfur dioxide in wine [J]. *Anal Chem*, 2015, 87 (1): 633
 [12] RINTOUL L, CRAWFORD K, SHURVELL HF, *et al.* Surface-enhanced Raman scattering of inorganic oxoanions [J]. *Vib Spectrosc*, 1997, 15 (2): 171

(本文于 2017 年 9 月 20 日收到)