

实验技术与方法

吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定白酒中氰化物

张学, 朱建民, 彭立核, 谢爱萍, 朱福源

(嘉善县疾病预防控制中心, 浙江 嘉善 314100)

摘要:目的 建立一种应用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定白酒中氰化物的方法。方法 白酒加入氢氧化钠调节 pH 值(使 $\text{pH} > 12$), 在碱性条件下水浴蒸干白酒样品, 再加入氯胺 T 和磷酸, 以吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法进行测定。结果 本方法氰化物线性范围在 $10 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 内, 线性良好, 线性方程为 $y = 42563x + 24231$, 相关系数(r)为 0.9992 。样品加标量为 $50, 100, 150 \mu\text{g/L}$ 时, 回收率范围在 $75.8\% \sim 92.8\%$ 之间, 相对标准偏差(RSD)范围为 $3.1\% \sim 7.8\%$; 白酒中氰化物的定量限(LOQ)为 $50 \mu\text{g/L}$, 检出限(LOD)为 $15 \mu\text{g/L}$ 。结论 本文建立的白酒中微量氰化物测定方法操作简便、灵敏度高、结果可靠, 适用于实验室对白酒中氰化物的定量检测。

关键词:吹扫捕集; 白酒; 氰化物; 气相色谱-质谱联用法; 食品污染物

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)03-0344-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.03.014

Analysis of cyanide in liquor by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry

ZHANG Xue, ZHU Jian-min, PENG Li-he, XIE Ai-ping, ZHU Fu-yuan

(Jiashan Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Jiashan 314100, China)

Abstract: Objective To establish a method of purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of cyanide in liquor. **Methods** Sodium hydroxide was added to the sample to adjust the pH to above 12, then the sample was water bathed to dry, and detected by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry after adding chloramine T and phosphoric acid. **Results** Cyanide was in the range of $10\text{-}200 \mu\text{g/L}$ with good linearity, the linear equation was $y = 42563x + 24231$ with $r = 0.9992$. The spiked samples were $50, 100$ and $150 \mu\text{g/L}$, and the recovery rate was $75.8\% \sim 92.8\%$ with RSD of $3.1\% \sim 7.8\%$. The detection limit was $10 \mu\text{g/L}$. **Conclusion** The method is simple, accurate, and suitable for the determination of cyanide in wine.

Key words: Purge and trap; liquor; cyanide; gas chromatography-mass spectrometry; food contaminant

氰化物是一种有害物质, 酒中氰化物主要由原料(如木薯、豆类及其他野生植物或果核)中含有的氰甙类配糖体在发酵过程中水解产生[如氯化氢(HCN)等]。因此, 氰化物是酒类的一项重要监测指标。GB 2757—2012《食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒》^[1]中明确规定, 氰化物限量值为 8 mg/L 。

目前, GB/T 5009.48—2003《蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法》(简称国标法)^[2]是蒸馏酒、配制酒中氰化物测定的食品安全标准检验方法, 但是在实际检测中发现, 采用国标法在白酒样品中加入异烟酸-吡啶啉酮溶液时会出现白色浑浊的现象, 产生浑浊的主要原因是白酒中高级醇类、醛类等物质与异烟酸-吡啶啉酮溶液反应生成白色的

浑浊物质^[3-8], 进而干扰比色测定, 无法进行定量分析。GB/T 5750.8—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》^[9]附录 A 中以吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定挥发性有机化合物, 另有文献报道通过氯胺 T 与氰化物衍生成氯化氰后, 采用气相色谱法^[10]、顶空气相色谱法^[11-12]检测白酒中氰化物, 但是由于白酒还存在其他杂醇油、糠醛等有机杂质都会对最后氰化物的定性或定量带来干扰和影响。本文根据文献报道中氯胺 T 与氰化物衍生成挥发性氯化氰气体的特性, 结合吹扫捕集在检测挥发性物质方面灵敏度高、干扰少的特点, 利用气相色谱-质谱联用法进行定性、定量, 具体通过控制白酒的 pH 值将氰化物固定, 然后进行水浴将酒样蒸干除去干扰物, 再利用氯胺 T 与氰化物反应生产氯化氰用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定, 建立快速、准确测定白酒中氰化物的检测方法。

收稿日期: 2015-12-15

作者简介: 张学 男 主管技师 研究方向为理化检验

E-mail: 549374780@qq.com

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent)、TAKE-MARK 吹扫捕集仪(美国 Tekmar)。

氰胺 T、磷酸、氢氧化钠均为分析纯,水中氰成分分析标准物质[GBW(E)08008,550 mg/L,上海市计量测试技术研究院]。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

取 5.0 ml 白酒于蒸发皿中,加入 200 μ l 1 mol/L 氢氧化钠溶液,在沸水浴上蒸干,用超纯水分次溶解后转移至 50 ml 容量瓶中定容备用。

1.2.2 标准溶液的配制

准确移取 1.0 ml 水中氰成分分析标准物质(50 mg/L)于 50 ml 量瓶中,用纯水稀释至刻度,配制成浓度为 1 mg/L 的氰化物准贮液;再以纯水将贮液稀释,配制成浓度为 10、20、50、100、150、200 μ g/L 的标准溶液,待气相色谱-质谱联用法测定。

1.2.3 仪器条件

吹扫捕集条件:吹扫温度 20 $^{\circ}$ C,吹扫时间 12 min,吹扫流速 40 ml/min,解吸温度 250 $^{\circ}$ C,解吸时间 2 min,烘烤温度 280 $^{\circ}$ C,烘烤时间 2 min。

气相色谱条件:色谱柱:HP-INNOWAX 色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μ m);程序升温:35 $^{\circ}$ C 保持 2 min 后以 8 $^{\circ}$ C/min 的升温速率使温度升至 100 $^{\circ}$ C;进样口温度 220 $^{\circ}$ C,载气为 He,载气流速 1.0 ml/min;进样方式:分流比为 1:10。

质谱条件:离子源为 EI,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四极杆温度 150 $^{\circ}$ C,接口温度 250 $^{\circ}$ C,离子化能量 70 eV;扫描方式为全扫描,扫描范围 30 ~ 300 amu,扫描时间 0.5 ~ 10 min。

1.2.4 衍生测定

取 5.0 ml 样品于吹扫样品瓶中,再分别加 1.0 ml 0.5% 氰胺 T 和 0.5 ml 磷酸混匀后用水注满样品瓶,室温放置 20 min 后,进行吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定。同时取 5.0 ml 的标准溶液作为空白与样品同时衍生测定。

1.3 统计学分析

运用 SPSS 软件,进行 *t* 检验, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择

氰化物和氰胺 T 反应生成氯化氰,本研究比较 DB-5Ms、DB-1701Ms、DB-INNOWAX 这 3 种色谱柱

对氯化氰的分离效果,其中 DB-5Ms 为弱极性色谱柱,该色谱柱对氯化氰不能有效的保留;DB-1701Ms 为中等极性色谱柱,虽然对于氯化氰有一定的保留,但与干扰物的分离效果不理想;DB-INNOWAX 更适合样品分离,故本研究选择该色谱柱对样品进行分离,50 μ g/L 氰化物标准溶液衍生后的总离子图和选择离子图见图 1、2。

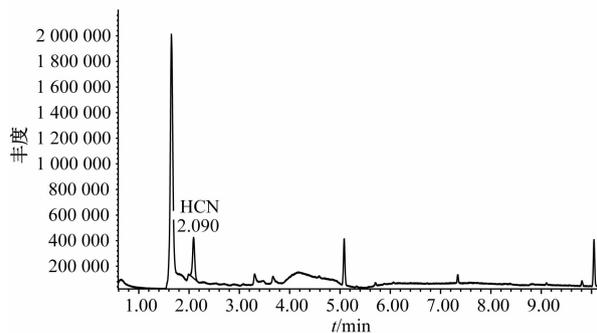


图 1 50 μ g/L 氰化物标准溶液衍生后总离子流图

Figure 1 Total ion current of standard cyanide derivative

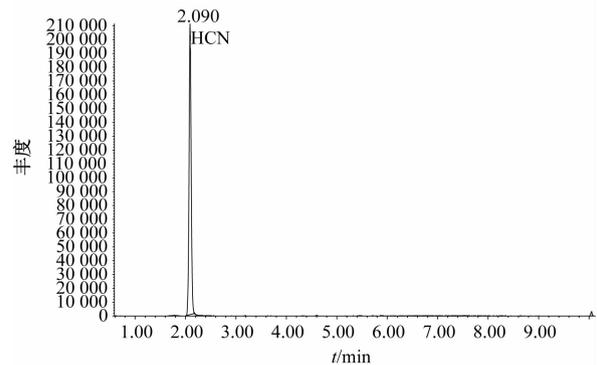


图 2 氯化氰选择离子图

Figure 2 Selected ion diagram of cyanogen chloride

由图 1、2 可知,吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定白酒中微量氰化物灵敏度高,全扫描方式监测定性准确,分子离子峰 m/z 61 作为定量离子进行定量分析。

2.2 吹扫温度的选择

通过在相同吹扫时间下分别测定含有相同氰化物浓度(50 μ g/L)在 10 ~ 50 $^{\circ}$ C 不同吹扫温度的色谱响应值。结果表明,吹扫温度对色谱峰响应值影响程度较大,主要是由于随着汽-液平衡温度升高,待测组分的蒸汽分压增加,其色谱响应值也就增大,李保同^[3]在吹扫捕集法测定粮食中熏蒸剂氰与氰化氢残留量中曾通过试验证实色谱响应值随吹扫时间增加而增大,但吹扫温度过高会增加水份的挥发影响色谱峰稳定性,导致样品的重现性不理想。样品中氯化氰的含量在 20 $^{\circ}$ C 以后趋于稳定,而

随着吹扫温度的上升,白酒中醇类、醛类等物质也会相应的增加而干扰样品的检测。在保证回收率稳定的前提下,尽量采用低温从而减少干扰物的影响,故吹扫温度选用 20 ℃,见图 3。

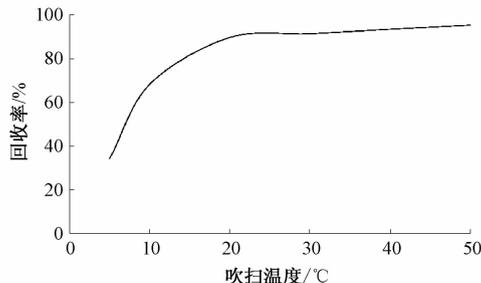


图3 吹扫温度回收率曲线

Figure 3 Purge temperature recovery curve

2.3 吹扫时间的优化

吹扫时间是吹扫捕集技术的重要参数。原则上讲,吹扫时间越长,分析重现性和灵敏度越高。但考虑到分析时间和工作效率,应在满足分析要求前提下,选择尽可能短的吹扫时间。结果表明 12 min 以后样品的回收率上升平缓,为保障吹扫充分适当延长吹扫时间,吹扫时间定为 15 min,见图 4。

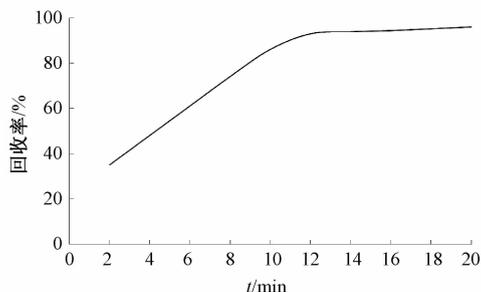


图4 吹扫时间与回收率的关系

Figure 4 Relationship between purge time and recovery

2.4 氢氧化钠浓度对测定结果的影响

在 5 份相同白酒样品中,各加入 50 μg/L 氰化物标准物。在不影响样品体积的情况下,在 5 份样品中分别加入 200 μl 不同浓度的氢氧化钠溶液。1~5 号样品加入浓度分别为 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mol/L 的氢氧化钠,比较不同浓度氢氧化钠对氰化物衍生生产物的影响,见图 5。

结果表明,加入 200 μl 1 mol/L 氢氧化钠为最佳样品前处理条件,加入过多氢氧化钠会影响后续氰化物衍生,使衍生产物减少。骆胜超^[13]阐述了在 100 ℃ 左右水浴温度下,低沸点的有机杂质杂醇油、糠醛、甲醇等都已挥发,而在此条件下酒中少量的氰化物与适量的氢氧化钠生成的盐类性质稳定,并未损失。结合样品回收率结果,说明本研究建立的测定方法,酒中的氰化物与适量的氢氧化钠来固定未见明显损失。

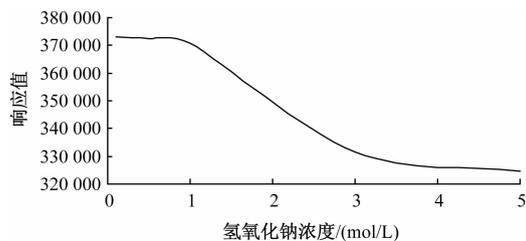


图5 氢氧化钠浓度对氰化物测定的影响

Figure 5 Effect of cyanide response with concentration of sodium hydroxide

2.5 线性关系及检测限

氰化物标准工作液系列,按本研究的试验条件进样,以所得峰面积 A 对浓度 C (μg/L) 进行回归分析,结果表明,标准溶液浓度范围在 10 ~ 200 μg/L 内,氰化物浓度与响应值有良好的线性关系,其回归方程为: $y = 42563x + 24231$, 相关系数 (r) 为 0.999 2。根据色谱信噪比 ≥ 3 计算,氰化物检测限为 3.0 μg/L,低于 GB/T 5009.48—2003 的检测限。

2.6 方法回收率与灵敏度

选取未检出氰化物的白酒样品进行加标回收率和精密度测定。准确吸取样品,按 1.2.1 制备样品(平行制备 6 份样品)分别按照标准浓度和实际样品氰化物含量添加 3 个浓度水平的混合标准溶液,计算回收率与相对标准偏差 (RSD),氰化物的回收率范围为 75.8% ~ 92.8%, RSD 在 3.1% ~ 7.8% 之间,见表 1。

表1 白酒中氰化物测定的回收率和精密度 ($n = 6$)

Table 1 Recoveries and precision of cyanide in liquor samples

样品	目标化合物	加标量 / (μg/L)	测定值 / (μg/L)	平均回收率 / %	RSD / %
		50	37.9	75.8	7.8
白酒	氰化物	100	85.7	85.7	5.4
		150	139.0	92.8	3.1

2.7 方法的准确性验证

分别用本研究建立的方法、国标法、汪国权等^[14]建立的离子色谱法测定 20 份不同品牌、不同香型的市售瓶装、散装白酒,见表 2。

从表 2 可知,本研究建立的方法与国标法和离子色谱法之间检测结果差异无统计学意义 ($P > 0.05$), 2、3、8、11、15、18 号样品白酒在国标法测定时由于产生白色浑浊,无法进行比色测定,而本方法能有效去除干扰并利用加标回收试验证明本法定量的准确性,并且与其他仪器方法相比较差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。在国标方法存在不足,而又没有更加可靠的方法的前提下,通过优化方法的参数条件得到理想结果,说明本研究建立的方法适用性更强。

表2 本研究建立的方法、异烟酸-吡唑啉酮法、离子色谱法对白酒中氰化物测定结果比较

Table 2 Comparing results of cyanide in liquor by author's method and isonicotinic acid pyrazolone method and chromatography of ions

样品编号	样品类型	本研究建立的方法测定结果/(mg/L)	国标法测定结果/(mg/L)	离子色谱法测定结果/(mg/L)
1	浓香型	0.170	0.190	0.150
2	浓香型	0.080	—	0.070
3	浓香型	0.043	—	0.048
4	浓香型	0.067	0.070	0.074
5	酱香型	0.250	0.270	0.230
6	酱香型	0.480	0.510	0.450
7	酱香型	0.130	0.110	0.160
8	酱香型	0.250	—	0.240
9	酱香型	0.110	0.120	0.100
10	酱香型	0.340	0.350	0.310
11	清香型	0.140	—	0.130
12	清香型	0.250	0.230	0.230
13	清香型	0.210	0.200	0.200
14	清香型	0.100	0.089	0.096
15	米香型	0.190	—	0.170
16	米香型	0.410	0.370	0.380
17	米香型	0.220	0.240	0.220
18	兼香型	0.160	—	0.150
19	兼香型	0.280	0.260	0.270
20	兼香型	0.430	0.410	0.420

注:—表示样品浑浊,无法检出

3 小结

本文采用在碱性条件下固定白酒中氰化物,然后运用氯胺 T 与氰化物反应产生氯化氰,以吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定白酒中氰化物,优化了衍生条件,减少国标法中的蒸馏步骤,以及国标

法测定过程可能出现的浑浊现象。本研究建立的方法操作简便、回收率高、结果准确、干扰性低,能对白酒中的氰化物快速准确的进行定性、定量分析。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 2757—2012 食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [2] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.48—2003 蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [3] 李保同. 吹扫捕集测定粮食中熏蒸剂氰和氰化氢残留量[J]. 中国粮油学报,2013,28(3):113-116.
- [4] 胡华勇. 吹扫捕集-GC/MS 联用法测定饮用水源水中 48 种 VOCs[J]. 环境科学与管理,2011,36(2):125-129.
- [5] 李晔. 饮用水中挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱-质谱测定法[J]. 职业与健康,2011,27(12):1370-1372.
- [6] 刘新江,田映,丁洪强. 白酒氰化物比色液浑浊的处理探讨[J]. 现代预防医学,2010,37(5):909-916.
- [7] 张文德,张光仲,郭忠,等. 酒中微量氰化物的测定方法研究[J]. 中国食品卫生杂志,2004,16(3):232-235.
- [8] 车明秀,明燕,刘睿,等. 蒸馏酒及配制酒中氰化物测定方法的研究[J]. 酿酒科技,2013,232(10):90-96.
- [9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [10] 朱晓光,陈素芳,郭静. 气相色谱法测定白酒中氰化物[J]. 安徽预防医学杂志,2000,6(2):106-108.
- [11] 符展明,聂雪珍,朱永芳. 顶空气相色谱法测定白酒中的氰化物[J]. 中华预防医学杂志,1993,27(3):173-175.
- [12] 张晓. 顶空气相色谱法测定酒中微量氰化物[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(5):930-948.
- [13] 骆胜超. 对氰化物检测中样品前处理方法的探讨[J]. 公共卫生与预防医学,2006,17(3):69.
- [14] 汪国权,蒋蓉,温忆敏,等. 离子色谱间接法测定水和食品中氰化物[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(1):58-59.

· 资讯 ·

加拿大批准赤藓糖醇用于非酒精果味碳酸饮料

2月25日加拿大卫生部发布通报,批准赤藓糖醇作为甜味剂用于部分碳酸饮料。加拿大卫生部已经对赤藓糖醇作为甜味剂用于这些饮料的安全性进行评估,尚未发现安全隐患,因此更新许可甜味剂列表,这些饮料为非酒精、水果味碳酸饮料,可乐饮料除外。

(相关链接:http://www.aqsic.gov.cn/xxgk_13386/tzdt/gzdt/201602/t20160229_462009.htm)