

无公害畜产品养殖水中氰化物的检测

黄东亚, 彭圉凯, 闫金婷

(西安市农产品质量安全检验监测中心, 陕西 西安 710077)

摘要:为验证离子色谱法检测氰化物的准确性, 对其优化条件进行了研究, 并与滴定法和异烟酸-吡啶啉酮分光光度法分别对氰化物的检测结果进行对比。结果表明: 离子色谱法线性关系良好, 重复性高, 加标回收率为 95%~105%, 最低检出限为 0.001 mg·L⁻¹。此方法具有简便、快速、安全、选择性强等优点, 适用于无公害畜产品养殖水中氰化物的测定。

关键词:离子色谱法; 滴定法; 分光光度法; 无公害养殖水; 氰化物

中图分类号:O657.7; X503.221 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2017)08-0077-04 **DOI:**10.11942/j.issn1002-2767.2017.08.0077

科学技术不断发展进步的同时, 人们赖以生存的环境却受到严重破坏, 其中最严重的是水体污染。氰化物是一类含有氰基的强毒性环境污染物, 氰化物进入人体, 会造成组织缺氧, 导致机体陷入窒息状态, 此外某些腈类化合物的分子本身还会直接对中枢神经系统造成抑制作用。目前氰化物参数在无公害畜产品养殖水和农田灌溉水中已成为必检项目。

现有的国标和行标中, 氰化物的检测方法分为两大类, 一是容量滴定法, 检出限为 0.25 mg·L⁻¹。

二是分光光度法(异烟酸-吡啶啉酮分光光度法, 检出限为 0.004 mg·L⁻¹; 异烟酸-巴比妥酸分光光度法, 检出限为 0.001 mg·L⁻¹; 吡啶-巴比妥酸, 检出限为 0.002 mg·L⁻¹)^[1-2]。现有的这两种方法, 分析过程繁杂, 样品都需要蒸馏处理且操作安全性差, 耗费时间长, 操作过程中的影响因素多^[3-4]。离子色谱法作为一种先进的仪器分析方法, 具有简便、快速、安全、选择性强等优点已被广泛使用, 但氰化物的离子分析还尚未成熟。在实际应用中, 受到分离柱、淋洗液等的影响, 本试验将对以上这些因素进行确认, 并与容量滴定法、异烟酸-吡啶啉酮分光光度法进行比对, 以验证离子色谱法在无公害养殖水氰化物检测的可行性。

收稿日期: 2017-06-22

第一作者简介:黄东亚(1970-), 女, 陕西省临潼县人, 学士, 农艺师, 从事农产品质量安全检测工作。E-mail: 1327581841@qq.com。

Screening and Analysis of the Mycotoxin in the Maize Stored on the Ground of Harbin by QuEChERS Method

ZHANG Hai-xia, XU Jing, XU Lian-wei, LIU Chang

(Harbin Examining and Inspection Center for Agricultural Products Safety and Quality, Harbin, Heilongjiang 150070)

Abstract: In order to control the contamination of mycotoxins in maize stored in Harbin, the samples were taken from Harbin farmers' home in the 11 maize planting area. The sampling work were done in the period after harvest and before sale. QuEChERS and the super high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry were used to detect FABI, ZEN and DON in maize samples. The results showed that the samples of maize in each district and county(city) were detected by fungal toxin, and the aflatoxin B1 was not detected, and the levels of ZEN and DON were detected and excessive. The detection rate of mycotoxin was 27.57%, and the exceed rate was 4.15%. The detection rate of mycotoxins collected for the first time was higher than that of the second time.

Keywords: Harbin; maize stored on the ground; mycotoxins; QuEChERS

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 待测样品 因为不同的检测方法最低检出限的差别较大,所以选用氰化物浓度较高的 17JCS003(2017 年 3 号水检测样品)及氰化物浓度较低的 17JCS004(2017 年 4 号水检测样品),两种代表性较强的样品作为待测样品。

1.1.2 试剂 碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠(优级纯)、邻苯二甲酸、氨基磺酸、乙二醇四乙酸二钠、亚硫酸钠、磷酸、无水磷酸二氢钾、无水磷酸氢二钠、氯胺 T、异烟酸、吡啶啉酮、试银灵、铬酸钾(分析纯)、丙酮(色谱纯)。

1.1.3 氰化物标准溶液 氰化物标准储备液: $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 国家环境保护总局标准样品研究所的标准储备液; 氰化物标准溶液: $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液,吸取 1.00 mL 储备液于 50.00 mL 容量瓶中,用超纯水定容稀释配制。

1.1.4 仪器设备 离子色谱: Metrohm 861,瑞士万通中国有限公司生产,色谱柱规格: $2.0 \text{ mm} \times 60.0 \text{ mm}$; 粒径大小: $5.0 \mu\text{m}$; 流量: $0.70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 压力: $7.5 \sim 15.0 \text{ MPa}$; 色谱柱: Metrosep A Supp 5 和 Metrosep Anion Dual 1; Milli-Q 超纯水机; 赛多利斯精密天平; 全玻璃蒸馏器; 棕色酸式滴定管; 分光光度计: TU1901 双光束紫外可见光分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产(实验用玻璃量器均为 A 级)。

1.2 方法

1.2.1 阴离子分离柱及淋洗液的选择 试验选用瑞士万通公司生产的阴离子柱 Metrosep A Supp 5 和 Metrosep Anion Dual 1,测定同一浓度的 CN 的峰面积。

试验设置了 5 种淋洗液,分别是 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸,2% 丙酮; $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$, 2% 丙酮; $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 2% 丙酮; $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 2% 丙酮; $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 。

1.2.2 离子色谱方法的线性关系、检出限及重复性 吸取 0.50 、 1.00 、 2.00 、 3.00 、 4.00 、 5.00 、 6.00 、 8.00 mL 氰化物标液分别加入到 50.00 mL 容量瓶中,用超纯水定容。此标准曲线的浓度分别为 0.01 、 0.02 、 0.04 、 0.06 、 0.08 、 0.10 、 0.12 、

$0.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分别以 0.020 、 0.010 、 0.005 、 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (浓度递减)标准溶液重复测定 7 次。对浓度分别为 0.02 、 0.06 、 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液重复测定 6 次。

1.2.3 滴定法与离子色谱法比对 取 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液 10.00 mL 放入 50.00 mL 容量瓶中,用检测样品 17JCS003 定容到 50.00 mL ,制成加标样品,取检测样品 17JCS003 分别以离子色谱法和滴定法重复测量 6 次。

1.2.4 分光光度法与离子色谱法比对 取 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液 10.00 mL 放入 50.00 mL 容量瓶中,用检测样品 17JCS004 定容到 50.00 mL ,制成加标样品,取检测样品 17JCS004 分别以离子色谱法和异烟酸-吡啶啉酮分光光度法重复测量 6 次。

2 结果与分析

2.1 离子色谱的检出效果

2.1.1 谱柱及淋洗液检出效果 结果表明,测定同一浓度的 CN-峰面积,Supp 5 柱灵敏度更高一些。Supp 5 柱比 Anion Dual 1 更适合氰化物的分离。随着淋洗液 pH 的上升,CN-保留时间随之缩短,而峰面积随之增大,选用 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 淋洗液分离效果最好, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 2% 丙酮和它差别不大,但是 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 对阴离子分离柱损伤较大,所以决定采用 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3 + 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 2% 丙酮淋洗液。

2.1.2 离子色谱方法的线性关系、检出限及重复性 通过对标准序列的测定,氰化物浓度与对应的峰面积呈线性关系,氰化物离子线性回归方程为 $y = 0.0907x$,线性相关系数为 0.9995 ,以浓度为纵坐标,峰面积为横坐标,单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。标准曲线如图 1。分别以 0.020 、 0.010 、 0.005 、 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (浓度递减)标准溶液重复测定 7 次,峰面积的相对标准偏差分别为 0.91% 、 0.91% 、 0.93% 、 0.94% ,以此判断检出限大约为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在所选择的色谱条件下,以信噪比 $3:1$ 计算检出限为 $0.00087 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对浓度分别为 0.02 、 0.06 、 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液重复测定 6 次,峰面积的相对标准偏差分别为 0.97% 、 0.94% 、 0.91% 。

2.2 滴定法与离子色谱法的样品检测结果

取检测样品 17JCS003 分别以离子色谱法

和滴定法重复检测 6 次检测结果见表 1。经过比对试验,检测无公害养殖水中氰化物,离子色谱法较滴定法相对标准偏差低,加标回收率高,检测结果的准确度高;滴定法的方法检出限为 $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB/T5750. 5-2006),离子色谱法的方法检出限为 $0.001\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

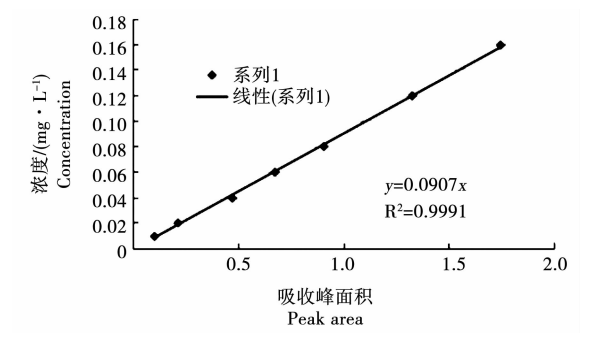


图 1 峰面积与浓度的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of peak area and concentration

表 1 滴定法与离子色谱法样品测定结果及加标回收率

Table 1 Sample measurement result and recovery rate by ion chromatography and titration

样品 Sample	样品中氰化物浓度 (离子色谱法)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Cyanide concentration (ion chromatography)	样品中氰化物浓度 (滴定法)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Cyanide concentration (titration)
17JCS003-1	0.354	0.341
17JCS003-2	0.356	0.352
17JCS003-3	0.357	0.349
17JCS003-4	0.359	0.360
17JCS003-5	0.351	0.361
17JCS003-6	0.353	0.353
平均值 Average	0.355	0.353
相对标准偏差/% Relative standard deviation	0.81	2.10
加标样品浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Standard sample concentration	0.483	0.472
加标回收率/% Recovery rate	99.5	94.8

2.3 分光光度法与离子色谱法的样品检测结果

取检测样品 17JCS004 分别以离子色谱法和

异烟酸-吡唑啉酮分光光度法重复检测 6 次,检测结果见表 2。与离子色谱法相比异烟酸-吡唑啉酮分光光度法分析过程复杂,影响因素较多,容易产生人为误差。经过比对试验,检测无公害养殖水中氰化物,离子色谱法较异烟酸-吡唑啉酮分光光度法相对标准偏差低,加标回收率高,检测结果的准确度更高;异烟酸-吡唑啉酮分光光度法的方法检出限为 $0.004\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB/T5750. 5-2006),离子色谱法的方法检出限为 $0.001\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;离子色谱法相比异烟酸-吡唑啉酮分光光度法更适合氰化物的检测。

表 2 分光光度法与离子色谱法样品测定结果及加标回收率

Table 2 Sample measurement result and recovery rate by ion chromatography and photometric method

样品 Sample	样品中氰化物 浓度(离子色谱法)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Cyanide concentration(ion chromatography)	样品中氰化物 浓度(光度法)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Cyanide concentration (photometric method)
17JCS004-1	0.0782	0.0779
17JCS004-2	0.0769	0.0785
17JCS004-3	0.0779	0.0789
17JCS004-4	0.0782	0.0773
17JCS004-5	0.0773	0.0773
17JCS004-6	0.0765	0.0765
平均值 Average	0.0775	0.0777
相对标准偏差/% Standard sample concentration	0.92	1.10
加标样品浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Standard sample concentration	0.259	0.253
加标回收率/% Recovery rate	98.5	95.0

3 结论与讨论

3.1 滴定法检测氰化物效果较差

在碱性条件下试样中的氰离子与硝酸银作用生成可溶性银氰络合离子,过量的银离子与试银

灵指示剂反应,溶液由黄色变为橙红色^[6]。养殖水相对于地表水、生活污水、工业废水影响因素较少,但是其中的 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 不经过蒸馏,和氰离子反应会生成稳定的络合物,导致检测结果降低;试样在蒸馏过程中,其中的硫化物和氰离子反应生成氰化氢及氢氰酸溢出,由吸收液吸收被检测出来^[6]。由于这些干扰因素的影响,试样需要蒸馏完成后才可滴定,蒸馏操作过程极其繁琐且安全性差,耗费时间较长,因此不适用于大批量样品的检测。

3.2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法检测氰化物效果较差

在中性条件下,氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰,再与异烟酸作用,经水解后生成戊烯二醛,最后与吡唑啉酮缩合生成蓝色染料,在波长 638 nm 处测量吸光度。氰化物成分复杂、状态不稳定,一般采样时应先加入碳酸镉或碳酸铅避免硫化物的影响,如果不能及时检测,需要在 4℃ 以下冷藏,上机检测前需要蒸馏处理^[4]。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法的显色条件较为苛刻,显色剂、显色溶液酸碱度、显色温度及显色时间都会影响生成物溶液颜色,如:氯胺 T 常温下容易失效,影响反应生成物的浓度,氯胺 T 溶液需要现配现用;溶液 pH 在 6.5~7.2 时显色最佳,其它情况下,显色不明显或不显色,所以磷酸盐缓冲溶液的配制很关键;显色温度稳定在 25~35℃ 较为合适,显色时间需要 40 min 左右,所以一般实验室

采取 25~35℃ 水浴 40 min 才可以保证氰化物充分被检出。

3.3 离子色谱法用于氰化物检测的优势

综上,通过将离子色谱法与滴定法和异烟酸-吡唑啉酮分光光度法用于养殖水中氰化物检测的结果比对说明该离子色谱法对养殖水中氰化物的检出效果最好。离子色谱法只需经过 0.45 μm 滤膜过滤,即可直接上机检测,优化条件下的离子色谱法的光谱吸收峰值与氰化物浓度间线性关系良好,样品检出结果重复性高,加标回收率为 95%~105%,最低检出限为 0.001 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相比滴定法和异烟酸-吡唑啉酮分光光度法,此方法操作简单、安全,中间过程干扰因素少,重复测量的相对偏差低,加标回收率高,系统误差及人为误差较小,适合大批量样品的检测。

参考文献:

- [1] 潘枫燕. 异烟酸-吡唑啉酮光度法测定总氰化物方法探讨[J]. 广州化工, 2017, 45(11): 171-172.
- [2] 邸玉敏, 朱军, 常靖, 等. 氰化物检测方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(12): 1491-1494.
- [3] 王明国, 李社红, 肖唐付, 等. 氰化物测定研究进展[J]. 地球与环境, 2010, 38(4): 519-526.
- [4] 龙德清, 毕秀成. 利用分光光度法检测生活饮用水中的氰化物[J]. 邵阳师范高等专科学校学报, 2000(6): 66-70.
- [5] 蒲保忠. 硝酸银滴定法测定水中总氰化物不确定度分析[J]. 北方环境, 2011, 23(6): 129, 131.
- [6] 刘汉成, 何江. 用银滴定法测定污水中的微量氰化物[J]. 浙江化工学院科技通讯, 1978(00): 62-65.

Determination of Cyanide in Non-polluted Livestock Product Aquaculture Water by Ion Chromatography

HUANG Dong-ya, PENG You-kai, YAN Jin-ting

(Testing and Monitoring Center of Agricultural Products Quality and Security, Xi'an, Shaanxi 710077)

Abstract: To verify the accuracy of ion chromatographic method for testing cyanide, the optimum conditions were studied and the detection effect of ion chromatography was compared with that of titration method and isonicotinic acid-pyrazolone spectrophotometric method. The results showed that the method of ion chromatography had good linear relationship, good repeatability, the recovery rate were 95%~105% and the minimum detection limit was 0.001 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This method has the advantages of simplicity, fastness, safety and selectivity, and is applicable to the determination of cyanide in non-polluted livestock product aquaculture water.

Keywords: ion chromatography; titration; spectrophotometry; non-polluted livestock product aquaculture water; cyanide