

使用离子色谱—柱后分析法分析矿泉水中的氰化物离子和氯化氰

矿泉水已经成为我们日常生活中一种不可或缺的饮料¹⁾，2019年矿泉水的人均年消费量分别为日本31.7升、美国119升、德国125.2升、法国147.4升。

矿泉水类被分类为软饮料之一，根据成分标准，市场上流通着安全的产品。关于软饮料等标准和基准的运用，日本厚生劳动省发布了2014年12月22日食安发1222第1号《关于乳及乳制品的成分标准等的省令及食品、添加剂等标准和基准的部分修订》²⁾的通知。该通知规定，无论是否杀菌和除菌，矿泉水类中的氰化物离子及氯化氰合计值应为0.01 mg/L以下。CODEX（食品的国际标准）³⁾中规定，氰化物不得超过0.07 mg/L。

本文中介绍根据食安发1222第4号通知的试验方法⁴⁾（以下简称施行通知），使用Nexera™ 氰分析系统分析矿泉水类中氰化物离子及氯化氰的案例。

A. Morita

■ 分析方法

流动相使用酒石酸钠缓冲液，通过离子排斥柱分离氰化物离子、氯化氰后，使用基于4-吡啶羧酸吡啶酮方法进行柱后衍生化，在波长638 nm下进行检测。衍生法分为两步进行。第1步，利用氯胺T溶液进行氯化反应，第2步，利用1-苯基-3-甲基-5-吡啶酮 / 4-吡啶羧酸溶液进行显色反应。图1所示为基于施行通知的Nexera 氰化物分析系统的流路图。分析条件如表1所示。由于氯化氰在分析过程中会逐渐消失，因此，自动进样器的试剂瓶应在4°C条件下进行冷却分析。

表1 分析条件

< 分离 >	
色谱柱	: Shim-pack™ Amino-Na (100 mm×6.0 mm 内径, 5 μm)* ¹
保护柱	: Shim-pack CN(G) (10 mm×6.0 mm 内径, 5 μm)* ²
流动相	: 10 mmol/L 酒石酸钠缓冲液
流速	: 0.6 mL/min
柱温	: 40 °C
进样量	: 100 μL
瓶	: Shimadzu Vials, LC, 聚丙烯* ³
< 柱后反应 >	
首次反应	
试剂	: 含 1 g/L 氯胺 T 的磷酸盐缓冲液
流速	: 0.5 mL/min
反应温度	: 40 °C
第二反应	
试剂	: 28.7 mmol/L 1-苯基-3-甲基-5-吡啶酮 + 96.5 mmol/L 4-吡啶羧酸钠
流速	: 0.5 mL/min
反应温度	: 100 °C
检测	: 638 nm 处的 UV-VIS 检测器 (灯: W)

* 1: P/N 228-18837-91、* 2: P/N 228-18837-93、* 3: P/N 228-31537-91

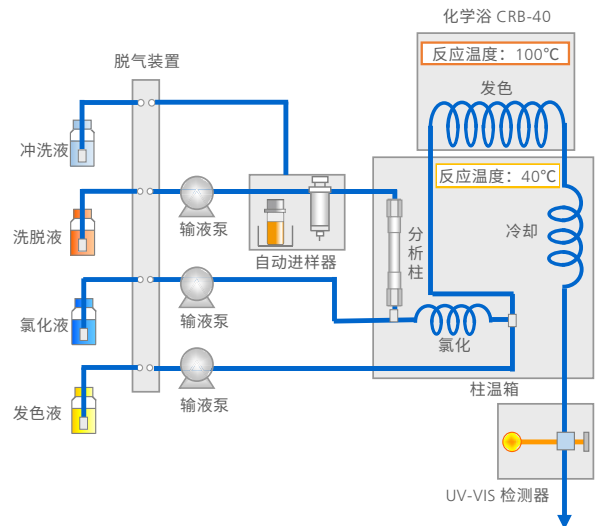


图1 流路图

■ 对照溶液的分析

图2所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液（各0.01 mg/L）进样100 μL的结果。施行通知中规定，氰化物离子标准溶液和氯化氰标准溶液需要分别制备。

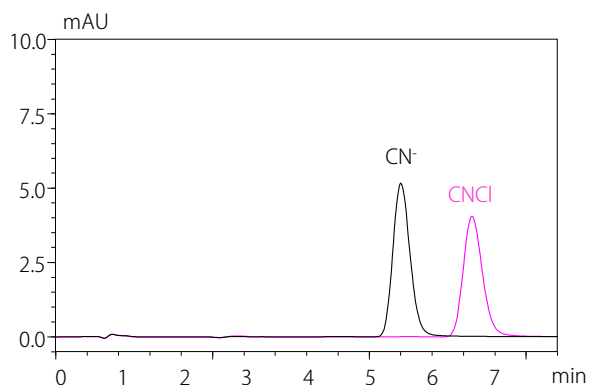


图2 氰化物离子、氯化氰标准溶液的色谱图
(各0.01 mg/L)

■ 标准曲线的线性

图3所示为氰化物离子、氯化氰标准溶液的标准曲线。标准曲线是在施行通知规定的0.0025-0.025 mg/L的浓度范围内绘制的。贡献率 (r^2) 为0.999以上, 线性良好。

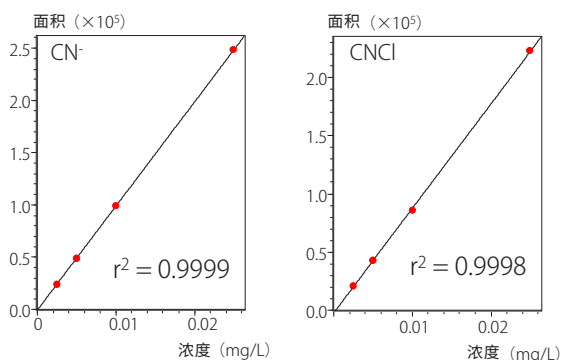


图3 标准曲线
(左) 氰化物离子、(右) 氯化氰

■ 重复性

使用氰化物离子、氯化氰标准溶液0.0025 mg/L进行6次连续分析, 进行峰面积重复性考察。氰化物离子的相对标准偏差为0.26%。氯化氰的相对标准偏差为0.55%, 重复性良好。证明系统性能稳定。

■ 矿泉水分析

图4-6所示为三种不同硬度矿泉水的100 μL进样结果。施行通知中规定, 进行矿泉水分析时, 不需要添加磷酸缓冲溶液。还显示了以标准值的1/10浓度向矿泉水中添加0.001 mg/L氰化物离子的结果。图7所示为氰化物离子0.001 mg/L的标准溶液与超纯水的色谱图。加标回收试验的结果(各3次的平均)如表2所示。

表2 各矿泉水的硬度与加标回收率

品类	硬度 [mg/L]	加标回收率 [%]
矿泉水 A	10	102
矿泉水 B	304	97
矿泉水 C	1468	99

■ 总结

本文介绍了使用 Nexera 氰分析系统分析矿泉水类中氰化物离子及氯化氰的案例。在矿泉水中添加标准值1/10的氰化物离子, 确认了其回收率。不同硬度的矿泉水也得到了良好的加标回收率。

< 参考文献 >

- 1) 一般财团法人日本矿泉水协会 统计资料 矿泉水之1人均消费量变化情况 (2020-04-02)
<https://minekyo.net/relays/download/5/123/3/444/?file=/files/lib/444/202004021630262016.pdf>
- 2) 厚生劳动省 2014年12月22日食安发1222第1号《关于乳及乳制品的成分标准等的省令及食品、添加剂等标准和基准的部分修订》
- 3) CODEX Standard for Natural Mineral Waters : CXS 108-1981 (Adp.1981, Rev1997, 2008, Amd.2001, 2011, 2019)
- 4) 厚生劳动省 2014年12月22日食安发1222第4号《关于涉及软饮料等标准和基准部分修订的试验方法》

Nexera 和 Shim-pack 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。

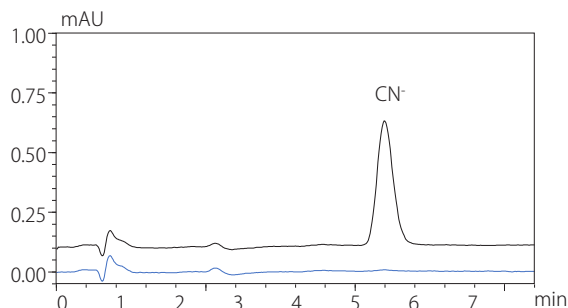


图4 矿泉水 A 的色谱图
上: 矿泉水 A (添加氰化物离子 0.001mg/L)
下: 矿泉水 A

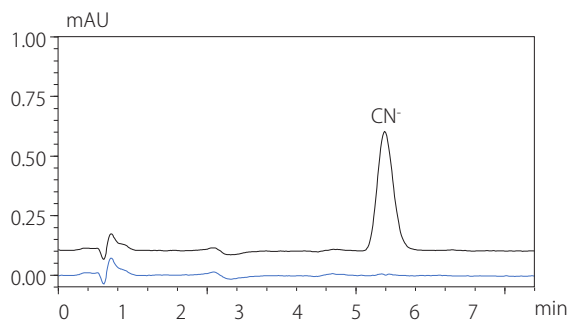


图5 矿泉水 B 的色谱图
上: 矿泉水 B (添加氰化物离子 0.001mg/L)
下: 矿泉水 B

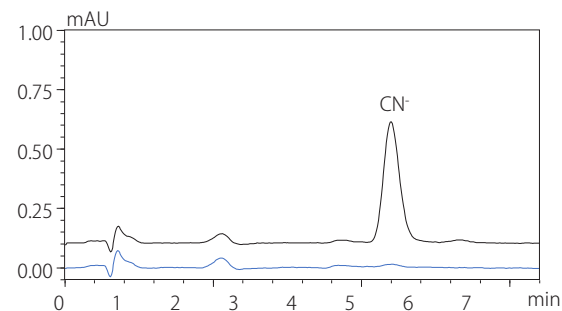


图6 矿泉水 C 的色谱图
上: 矿泉水 C (添加氰化物离子 0.001mg/L)
下: 矿泉水 C

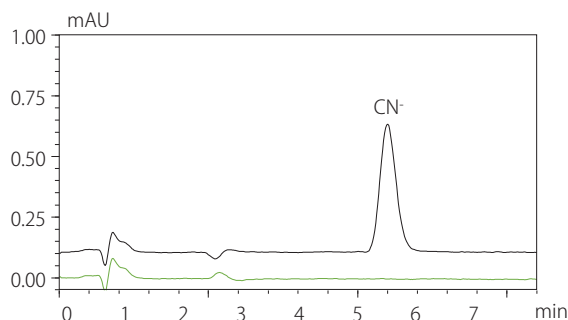


图7 标准溶液的色谱图
上: 氰化物离子 0.001mg/L
下: 超纯水

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020年9月