

# 顶空-气相色谱法测定木耳中的磷化铝残留量

郑国灿, 刘毅, 陈江, 王晶, 彭光宇, 曹淑瑞, 李贤良, 王国民\*

(重庆出入境检验检疫局, 重庆 400020)

**摘要:** **目的** 建立木耳中磷化铝残留量的顶空-气相色谱检测方法。**方法** 将样品称量于顶空进样瓶中, 加入硫酸溶液, 使磷化铝与酸反应生成磷化氢, 用气相色谱-氮磷检测器检测磷化氢的含量, 得到样品中磷化铝的含量。**结果** 磷化铝在 0.05~5.00 mg 线性关系良好, 相关系数 0.995, 加标回收率在 83.4%~112.6%, 相对标准偏差为 9.4%~10.2%之间, 方法检出限为 0.02 mg/kg。**结论** 该方法快速简便、灵敏度高、准确性好, 满足相关法规的限量要求, 可用于木耳中磷化铝含量的实际检测工作。

**关键词:** 磷化铝; 顶空-气相色谱法; 木耳

## Determination of aluminium phosphide residue in agaric by headspace-gas chromatography

ZHENG Guo-Can, LIU Yi, CHEN Jiang, WANG Jing, PENG Guang -Yu, CAO Shu-Rui,  
LI Xian-Liang, WANG Guo-Min\*

(Chongqing Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing 400020, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine aluminium phosphide residue in the agaric by headspace-gas chromatography method. **Methods** The aluminium phosphide in the sample weighed in the headspace vial was reacted with sulfuric acid solution to form phosphine, which was detected by a gas chromatography equipped with a Nitrogen-phosphorus detector, then the content of aluminium phosphide was quantitated based on the content of phosphine. **Results** The method showed a good linearity for aluminium phosphide in the range of 0.05~5.00 mg, the correlation coefficient ( $r$ ) was 0.995, the recoveries were ranged from 83.4%~112.6%, the relative standard deviations were 9.4%~10.2% and the limit of quantification (LOQ) was 0.02 mg/kg. **Conclusion** This method is simple, rapid, sensitive and accurate, and can meet the requirement of the relevant limit regulations, which can be used for the determination of aluminium phosphide in agaric.

**KEY WORDS:** aluminium phosphide; headspace-gas chromatography; agaric

## 1 引言

磷化铝水解释放出磷化氢气体, 是一种广谱性熏蒸杀虫剂, 主要用于熏蒸各种仓库害虫, 粮谷等熏

制完成后要充分的通风放气才可加工食用。而目前一些不法商贩直接将磷化铝添加到木耳、散装大米等食品中, 从而起到防治害虫的作用, 因此国家卫计委将“木耳中的磷化铝”列入第一批《食品中可能违法添加

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项(2012104003)

**Fund:** Supported by the Special Public Welfare Industry Research of the State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (2012104003)

\*通讯作者: 王国民, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测, E-mail: chqwg@163.com

\*Corresponding author: WANG Guo-Min, Professor, Technical Center of Chongqing Entry Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.8, Honghuang Road, Jiangbei District, Chongqing 400020, China. E-mail: chqwg@163.com

的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》中。

目前国家标准<sup>[1,2]</sup>和文献方法<sup>[3,4]</sup>测定粮食中磷化物采用气体溶出吸收钼蓝比色法,该方法前处理装置较复杂,且需专用设备,操作繁琐,方法稳定性差,专属性不强,抗干扰能力差,易造成假阳性结果<sup>[5]</sup>。为了避免钼蓝比色法的后续显色过程中的缺陷,彭荣飞等<sup>[6]</sup>将样品中的磷化物经前处理转化磷酸后,采用电感耦合等离子体质谱法测定粮食中的磷化物,方法具有较低的检出限。相比上述方法,顶空气相色谱法具有前处理简单、快速准确的优势,方法灵敏度高,目前广泛应用于食品<sup>[7,8]</sup>、食品包装材料<sup>[9]</sup>、药品<sup>[10,11]</sup>、化妆品<sup>[12]</sup>、土壤<sup>[13]</sup>、水<sup>[14]</sup>、空气<sup>[15]</sup>等样品中挥发性和半挥发性有机物的分析,也适用于食品中微量磷化物的测定<sup>[16]</sup>。本研究通过优化顶空平衡温度、平衡时间、色谱柱温等各种条件,建立木耳中磷化铝的顶空-气相色谱检测方法,为打击木耳中非法添加磷化铝提供技术支持。

## 2 材料与amp;方法

### 2.1 仪器与试剂

Agilent6890 气相色谱仪,配有 7694E 顶空进样系统和氮磷检测器(美国安捷伦公司); BT124S 电子天平(德国赛多利斯公司), Thermo Nanopure Diamond UV/UF 超纯水仪(美国赛默飞公司)。

磷化铝,纯度 56%(山东龙口化工厂); 硫酸,分析纯(重庆川东化工有限公司); 实验用水,超纯水(< 18 MΩ)。

### 2.2 仪器条件

#### 2.2.1 顶空条件

平衡温度: 40 °C; 定量环温度: 50 °C; 传输线温度: 65 °C; 平衡时间: 10 min。

#### 2.2.2 气相色谱条件

色谱柱: 毛细管色谱柱(HP-5, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 载气: 高纯氮气; 载气流量: 1.5 mL/min; 进样口温度: 150 °C; 程序升温: 80 °C(1.0 min)→10 °C/min→150 °C→20 °C/min→250 °C(1.0 min); 进样方式: 分流进样, 分流比 5:1; 检测器温度: 250 °C; 氢气: 3 mL/min; 空气: 60 mL/min; 尾吹气: 30 mL/min。

### 2.3 样品检测

将木耳样品用粉碎机粉碎成细粉,装入洁净密封袋中,称取 0.5 g 样品于 20 mL 顶空进样瓶中,加

入 10 mL 10%硫酸溶液,密封顶空瓶,放入顶空进样系统中按设定条件测定。

## 3 结果与amp;讨论

### 3.1 前处理条件的优化

#### 3.1.1 酸的浓度

磷化铝在酸性水溶液中反应产生磷化氢,硫酸溶液浓度对产生磷化氢的量会有一定的影响。本研究考察硫酸溶液浓度从 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%等浓度下产生磷化氢的情况,确定硫酸溶液浓度。以磷化铝浓度为 0.01 g 为考察条件,结果表明,各种浓度硫酸条件下磷化氢在气相色谱上的响应值并没有太大的变化,通过理论计算,10 mL 1%浓度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 已经过量,为了使磷化铝能够充分反应生成磷化氢,参考相关文献<sup>[16]</sup>,选择酸的浓度为 10%。

#### 3.1.2 顶空平衡温度

文献<sup>[17]</sup>研究表明,在水温 30 °C 以下,磷化铝与水反应完全放出磷化氢需要较长的时间,水温高于 40 °C 时反应速率明显加快,水温高于 50 °C 以后,在 2 h 左右基本可以完全释放。而本方法采用的是 10% 硫酸,因此反应要比水快的多,本研究比较了在 20、30、40 和 50 °C 下磷化氢与酸反应情况,如图 1 所示,在 40 °C 下,磷化氢基本与硫酸完全反应。

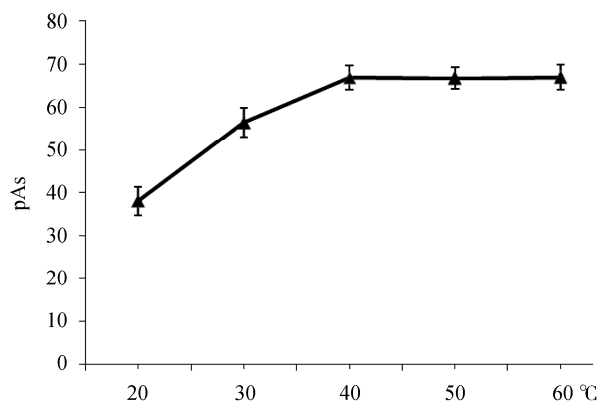


图 1 温度对磷化铝反应生成磷化氢的影响( $n=5$ )

Fig. 1 The influence of temperature on the aluminium phosphide generating phosphine ( $n=5$ )

#### 3.1.3 顶空平衡时间

在 40 °C、酸浓度为 10%的条件下,研究比较了反应时间为 2、5、10、20 和 30 min 条件下生成磷化氢的量,磷化氢色谱峰面积随着反应时间的增大而

变大, 而反应时间增大到一定的程度后, 峰面积不再增大, 趋于稳定, 如图 2 所示, 在 10 min 磷化铝与硫酸基本反应完全。

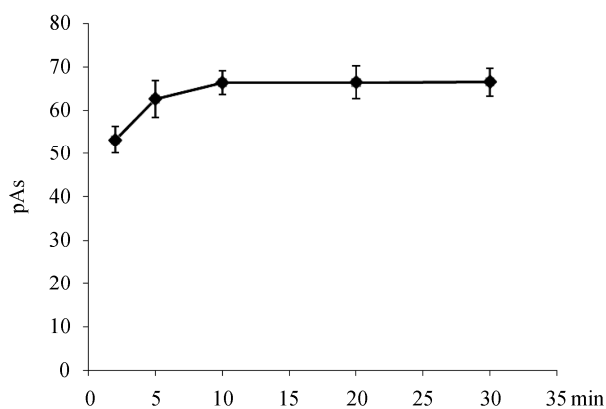


图 2 平衡时间对磷化铝反应生成磷化氢的影响( $n=5$ )

Fig. 2 The influence of balance time on the aluminium phosphide generating phosphine ( $n=5$ )

### 3.2 气相色谱条件优化

#### 3.2.1 检测器的选择

磷化氢检测既可以用 NPD(或 FPD)检测, 也可以用 FID 检测, 在相同的条件下, 分别采用 FID 检测器和 NPD 检测器进行检测, 结果表明 NPD 检测器对磷化氢的响应比 FID 要高几个数量级, 采用 FID 检测器

的检测限很难达到国家标准对粮谷中磷化物 0.05 mg/kg 的限量要求, 因此选择 NPD 作为检测器。

#### 3.2.2 检测器尾吹气体流量

在考察色谱条件时, 发现磷化氢的色谱峰的峰型和峰面积与检测器尾吹流量有关。尾吹气流量较低时, 峰面积较大, 但是色谱峰拖尾严重, 随着尾吹流量的增大, 色谱峰峰型逐渐改善, 但是响应值也降低(峰面积降低), 综合考虑峰型和响应, 选择尾吹气流量为 30 mL/min。

#### 3.2.3 其他色谱条件的确定

由于磷化氢是气体, 因此进样口温度选择一个基本的温度即可, 即 150 °C。柱温条件: 由于在检测过程中 NPD 检测器选择性较强, 而且顶空试样木耳的杂质很少, 因此本文“2.2.2 色谱条件”即可满足要求。在优化条件下, 得到标准样品色谱图如图 3。

### 3.3 线性范围和检出限

磷化铝反应生成磷化氢的响应值随着浓度的增大而增大, 在 0.05~5.00 mg 之间线性关系良好, 相关系数 0.995。根据标准曲线(见图 4)最小浓度的峰高和 3 倍信噪比计算检出限, 峰高为 862.9, 3 倍信噪比为 0.1834, 标准曲线最小浓度磷化铝含量为 0.0448 mg, 样品量为 0.5 g, 计算得到检出限为 0.019 mg/kg~0.02 mg/kg。

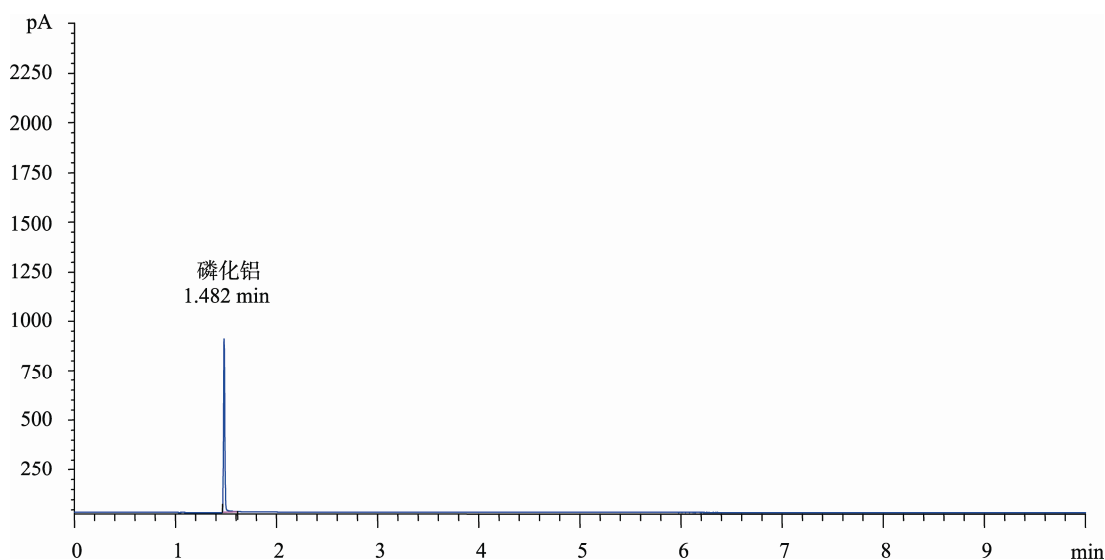


图 3 磷化铝气相色谱图

Fig. 3 GC chromatogram of aluminium phosphide

### 3.4 精密度与准确度

在空白木耳基质添加3个水平的磷化铝, 每个水平做8个平行样, 测添加回收率, 计算相对标准偏

差(RSD), 得到准确度和精密度数据, 见表1。方法回收率为83.4%~112.6%, RSD为9.4%~10.2%。空白木耳色谱图和添加回收谱图见图5和图6。

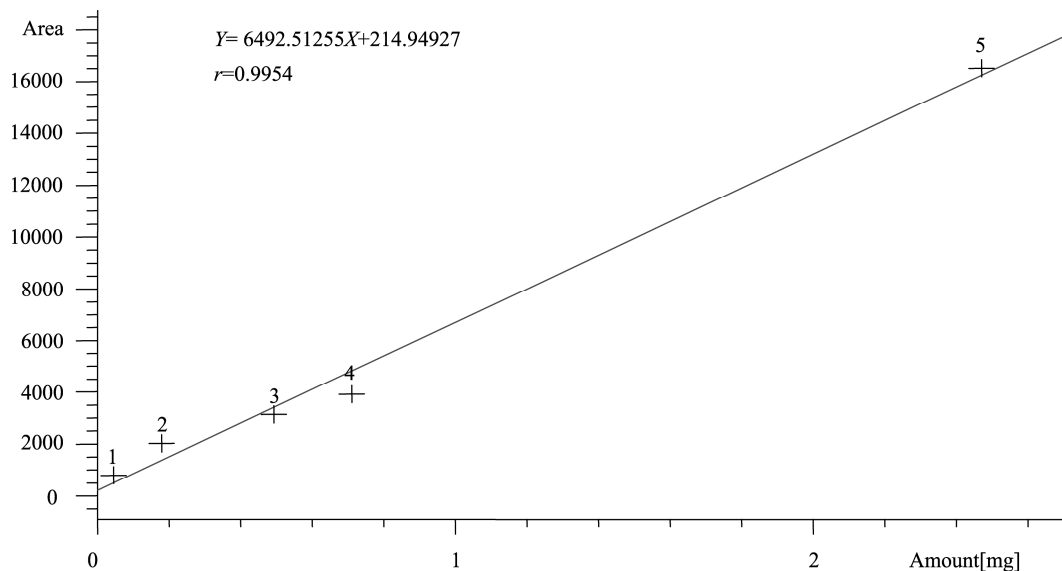


图4 磷化铝标准曲线

Fig. 4 Standard curve of aluminium phosphide

表1 添加回收率数据表

Table 1 Recovery data of add quality

添加水平(mg)	回收率(%)								平均值(%)	RSD(%)
0.15	89.4	85.4	90.6	100.5	112.6	108.3	95.6	89.4	96.5	10.2
0.45	87.5	88.6	89.4	85.3	95.8	109.2	104.6	105.8	95.8	9.9
0.90	83.4	105.9	86.5	89.7	108.4	100.4	94.6	95.8	95.6	9.4

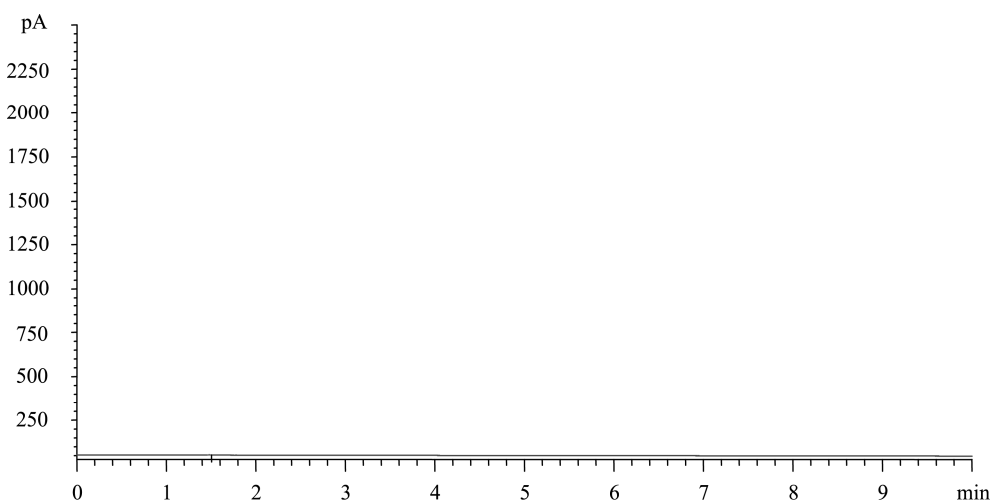


图5 空白木耳气相色谱图

Fig. 5 GC chromatogram of agaric without aluminium phosphide

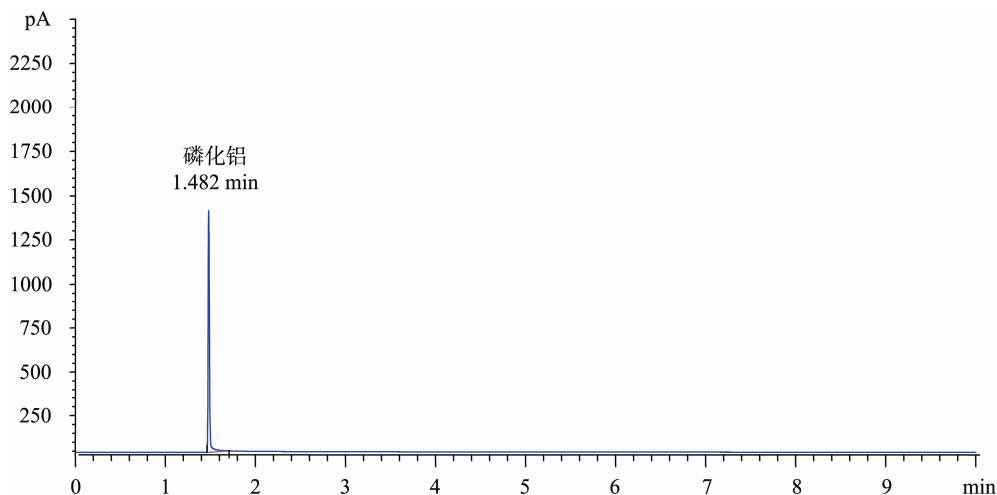


图 6 空白木耳添加 0.15 mg 磷化铝气相色谱图

Fig. 6 GC chromatogram of agaric added 0.15 mg aluminium phosphide

### 3.5 模拟熏蒸样品检测

将一定量的木耳样品至于密闭容器中, 加入磷化铝, 密封保存 3 d, 对样品进行检测, 样品中磷化物检出阳性结果(0.24 mg/kg)。结果表明, 在实际生产过程中, 若非法将磷化铝作为熏蒸剂杀虫, 而没有将残余的磷化铝清除干净, 会对人体健康造成伤害。

## 4 结论

本研究建立了顶空-气相色谱检测木耳中磷化铝残留的方法, 本方法前处理简单快速、灵敏准确, 可进一步推广用于粮谷中磷化物的测定。

### 参考文献

- [1] GB/T 25222 -2010 粮油检验 粮食中磷化物残留量的测定 分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社  
GB/T 25222 -2010 Inspection of grain and oils—Determination of phosphide residues in grain—Spectrophotometric method [S]. Beijing: Standards Press of China.
- [2] GB/T 5009.36-2003 粮食卫生标准分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社  
GB/T 5009.36-2003 Method for analysis of hygienic standard of grains [S]. Beijing: Standards Press of China.
- [3] 徐萍, 高俊东. 粮食作物中残留磷化氢测定方法分析[J]. 生命科学仪器, 2013, 11(1): 16–18.  
Xu P, Gao JD. Method for determination of phosphine residues in food analysis [J]. Life Sci Instrum. 2013, 11(1): 16–18.
- [4] 薛红梅, 俞淑. 粮食中磷化物残留测定的不确定度评定[J]. 粮油加工(电子版), 2014, 4: 57–59.  
Xue HM, Yu S. Uncertainty evaluation of measurement on phosphide residue in grain [J]. Proc Grain Oils (Electronic Ed), 2014, 4: 57–59.
- [5] 董晓平, 尚瑛达. 钼兰比色法测定粮食中磷化物残留量的几个问题[J]. 吉林粮食高等专科学校学报, 1995, 10(1): 32–35.  
Dong XP, Shang YD. Several problems of the method for determination of phosphide residues in grain by molybdenum blue spectrophotometry [J]. J Jilin Grain Coll, 1995, 10(1): 32–35.
- [6] 彭荣飞, 黄聪, 于桂兰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定粮食中磷化物[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(3): 574–575.  
Peng RF, Huang C, Yu GL, *et al.* Determination of phosphide in foodstuff by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(3): 574–575, 593.
- [7] 李海朝, 贾普友, 张辉. 顶空-气质联用法分析酥油的风味物质[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(6): 86–88.  
Li HC, Jia PY, Zhang H. Analysis of flavor substance in different ghee by headspace GC-MS [J]. Sci Tech Cereals, Oils Foods, 2013, 21(6): 86–88.
- [8] 张青龄, 陈宜, 黄建立. 顶空气相色谱/质谱法分析大豆油中正己醛含量[J]. 福建分析测试, 2013, 22(6): 14–16.  
Zhang QL, Chen Y, Huang JL. Determination of Hexanal in soybean Oil by headspace GC/MS [J]. Fujian Anal Test, 2013, 22(6): 14–16.
- [9] 周宇艳, 咸洋, 程欲晓, 等. 液体顶空-气相色谱法测定食品接触苯乙烯聚合物中单体及溶剂残留[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(3): 257–261.  
Zhou YY, Xian Y, Cheng YX, *et al.* Liquid headspace-GC determination of residual amounts of monomers and solvents in food contacted with styrene polymer [J]. PTCA(Part B: Chem Anal),

- 2012, 48(3): 257–261.
- [10] 袁其堂, 仲英, 麦曦, 等. 柴胡注射液中挥发性化学成分 GC-MS 分析[J]. 中成药, 2014, 36(6): 1326–1328.  
Yuan QT, Zhong Y, Mai X, *et al.* Analysis of Volatile chemical composition in injection of Bupleurum chinense DC by GC-MS [J]. Chin Tradit Patent Med, 2014, 36(6): 1326–1328.
- [11] 何可佳, 田晶, 魏群, 等. 顶空毛细管气相色谱法测定富马酸喹硫平中残留有机溶剂[J]. 沈阳药科大学学报, 2014, 31(4): 276–279.  
He KJ, Tian J, Wei Q, *et al.* Determination of the residual solvents in quetiapine fumarate by headspace gas chromatography[J]. J Shenyang Pharm Univ., 2014, 31(4): 276–279.
- [12] 周相娟, 聂鲲, 钟丽君, 等. 顶空-气相色谱-质谱法测定化妆品中 14 种有机溶剂残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(6): 773–775.  
Zhou XJ, Nie K, Zhong LJ, *et al.* Determination of 14 organic solvent residues in cosmetics by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(6): 773–775.
- [13] 李保同, 曾鑫年, 任永林, 等. 顶空色谱法测定土壤中氰和氰化氢残留量[J]. 土壤学报, 2012, 49(6): 1114–1119.  
Li BT, Zeng XN, Ren YL, *et al.* Determination of residues of cyanogen and hydrogen cyanide in soil with headspace gas chromatography [J]. Acta Pedol Sin, 2012, 49(6): 1114–1119.
- [14] 郭春华, 李晓波, 蔡万园, 等. 顶空气相色谱法测定水中苯系物实验研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6L): 262–264.  
Guo CH, Li XB, Cai WY, *et al.* Determination of BTEX in water by the headspace-gas chromatography [J]. Environ Sci Tech, 2013, 36(6L): 262–264.
- [15] 易娟, 张文, 李双凤, 等. 测定工作场所空气中一甲胺 二甲胺的顶空气相色谱法[J]. 职业与健康, 2013, 29(9): 2484–2486.  
Yi J, Zhang W, Li SF, *et al.* Determination of monomethylamine and dimethylamine in the air of workplace by headspace gas chromatography [J]. Occup Health, 2013, 29(9): 2484–2486.
- [16] 潘振球, 陈波, 冯家力, 等. 顶空气相色谱法测定粮食中微量磷化物[J]. 中华预防医学杂志, 1994, 28 (2): 100–101.  
Pang ZQ, Chen B, Feng JL, *et al.* Determination of trace phosphide in grain by headspace-gas chromatography [J]. Chin J Prev Med, 1994, 28 (2): 100–101.
- [17] 王殿轩, 徐卫河, 徐锦亮. 水温对磷化铝片剂产生磷化氢的影响[J]. 粮食储藏, 2002, 31(2): 5–9.  
Wang DX, Xu WH, Xu JL. The effect of water temperature on phosphine releasing from aluminum phosphide tablet [J]. Grain Stor, 2002, 31(2): 5–9.

(责任编辑: 张宏梁)

### 作者简介



郑国灿, 工程师, 主要研究方向为食品分析检测。  
E-mail: ciqzgc2007@163.com



王国民, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。  
E-mail: chqwgmm@163.com