

同一试样,其检测结果的相对标准偏差 RSD 为 3.3% ($n=6$),表明该检测方法的重现性较好。

2.7 试样测定 将本文所建立的方法用于实际试样的测定,对3批白藜芦醇胶囊进行测定的结果见表3。

表3 实际试样测定结果 mg/g

试样批号	1	2	3	平均含量
20011218	6.7	7.1	6.9	6.9
20011226	6.7	6.2	7.1	6.7
20011228	7.3	7.1	6.7	7.0

参考文献:

- [1] Yoshiyuki Kimura, Hiroji Ohnami, Hiromochi Okuda, et al. Effects of stilbene components of roots of poygonum ssp. on live injury in peroxidized oil-fed rats[J]. *Planta Medica*, 1983, 49(1): 51.
- [2] 朱佐江,赵克森,吴坤莹,等.虎杖4号结晶可改善重症不可逆性失血性休克微循环的紊乱[J]. *第一军医大学学报*, 1987, 7(2): 13.
- [3] 王丹,唐盈.中药虎杖中白藜芦醇苷含量测定研究[J]. *中草药*, 1987, 18(11): 16.
- [4] 姚桂根,胡赛娣,钟友红,等.虎杖浸膏片中白藜芦醇苷的含量测定[J]. *中成药*, 1988, (12): 15.

[收稿日期:2003-09-26]

中图分类号:R15;O657.72;Q946.827 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2004)04-0337-03

单扫描极谱法测定食品及水样中氰化物

杜洪凤 向仕学 殷德桂⁽¹⁾ 王迪⁽¹⁾

(四川省疾病预防控制中心,四川 成都 610031)

摘要:为测定食品及水样中氰化物建立单扫描极谱法。通过仪器分析条件、不同介质及其用量的选择,探索氰化物出峰电位及峰形。在0.01 g/mL 硼砂溶液中,氰化物于-280 mV(vs. SCE)附近产生一个清晰的极谱波峰。氰化物浓度在0.05~5 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好,相关系数(r)为0.9992,相对标准偏差为1.2%~2.9%,试样加标回收率89.0%~99.8%。所建立的方法用于食品及水样中氰化物的测定,结果令人满意。

关键词:氰化物;食品;水;极谱法

Determination of cyanides in foods and water by single-sweep polarography

Du Hongfeng Xiang Shixue Yin Degui Wang Di

(Sichuan Provincial Center for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610031, China)

Abstract: This work was aimed at establishing a method to determine cyanides in foods and water by single-sweep polarography. The instrumental conditions, the sorts and amounts of medium and the peak voltage and shapes of cyanides were studied. It was found that in 0.01 g/mL borax solution, cyanides had a clear-cut polarography peak at about -280 mV (vs. SCE). The linear correlation was significant at 0.05~5 $\mu\text{g/mL}$ CN^- ($r=0.9992$, $RSD: 1.2\% \sim 2.9\%$, recovery: 89.0%~99.8%). The established method has been satisfactorily used to determine cyanides in rice, wheat flour, wine and water.

Key Words: Cyanides; Food; Water; Polarography

氰化物主要以氰酸盐、络合盐、卤化氰及有机氰化物等形式存在。氰酸盐如 KCN 、 NaCN 等大量使用于冶炼、电镀及感光工业,从而造成环境和水质污染。含菜豆亭碱的豆类如四季豆、五色豆,含苦杏仁

苷的青梅,已作为食物供人食用,因此氰化物是重要的卫生监测指标之一。据文献报导,氰化物的检测方法,其浓度在1 mg/mL 以上常使用硝酸银容量法,低于此浓度常采用异烟酸(吡啶)-吡啶啉酮、异烟酸(吡啶)-巴比妥酸、吡啶-联苯胺、苦味酸分光光度法等。但在弱碱性硼砂介质中,用单扫描极谱法

作者简介:杜洪凤 男 主管检验师

(1)实习生

单扫描极谱法测定食品及水样中氰化物——杜洪凤 向仕学 殷德桂等

— 339 —

测定氰化物却未见报导,本文就其方法学指标及实际应用进行了实验研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JP-303 型极谱仪(成都仪器厂);甘汞电极;铂电极;滴汞电极。

500 mL 全玻璃蒸馏器;饱和硼砂溶液;氢氧化钠溶液(10 g/L、1 g/L);氰化物标准贮备溶液[$(\text{CN}^-) = 100 \mu\text{g/mL}$]:称取 0.25 g 氰化钾,溶于水中,并定容至 1 000 mL,其准确含量应标定,方法见文献;^[1] 氰化物标准使用溶液:将氰化物标准贮备溶液用氢氧化钠溶液(1 g/L)稀释成每毫升相当于 10 $\mu\text{g CN}^-$ 。

以上试剂均为分析纯,实验用水均为二次重蒸馏水。

1.2 试样处理

1.2.1 粮食及制品 称取粉碎或捣碎均匀试样 5.00 g,置于 500 mL 全玻璃蒸馏瓶中,加水 75 mL,氯化钠 10 g 和数粒玻璃珠,浸泡 10 min,加 25 mL 饱和酒石酸溶液,迅速连接好全部装置,冷凝管下端插入盛有 5 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L)的 50 mL 容量瓶或比色管的液面下,缓缓加热进行蒸馏,收集蒸馏液至 50 mL,混匀,吸取 5.00 mL 置于 10 mL 比色管中,待测。

1.2.2 白酒 吸取 10.00 mL 试样于玻璃蒸发皿内,加 5 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L),置沸水浴上挥尽乙醇,移入 50 mL 容量瓶中,再用水洗涤蒸发皿并入,加水至刻度,混匀,吸取 5.00 mL 置于 10 mL 比色管中,待测。

1.2.3 水样 取试样 100.0 mL 于 500 mL 全玻璃蒸馏瓶中,加数粒玻璃珠,加 25 mL 饱和酒石酸溶液,以下按 1.2.1 节项目下操作,待测。

1.2.4 矿泉水 取试样 250 mL 于 500 mL 全玻璃蒸馏瓶中,加数粒玻璃珠,加 75 mL 饱和酒石酸溶液,迅速连接好全部装置,冷凝管下端插入盛有 2.5 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L)的 25 mL 比色管的液面下,加热进行蒸馏,收集馏液至 25 mL,混匀,吸取 7.50 mL 置于 10 mL 比色管中,待测。

1.3 试样测定

1.3.1 仪器条件 扫描速度 500 mV/s;起始电压 -100 mV;终止电压 -500 mV;二次导数;三电极系统(甘汞电极、铂电极、滴汞电极)。

1.3.2 校正曲线的绘制 吸取氰化物标准使用溶液 0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80 mL(相当于含 0、0.50、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 $\mu\text{g CN}^-$),分别置入 10

mL 比色管中,并加氢氧化钠溶液(1 g/L)至 5 mL。各加入饱和硼砂溶液 2 mL,并加水至 10 mL,混匀,10 min 内置三电极系统分别测定其峰电流,绘制校正曲线或回归分析。

1.3.3 试样测定 吸取适量的试样处理溶液于 10 mL 比色管中,不足 5 mL 补加氢氧化钠溶液(1 g/L)至 5 mL。各加入饱和硼砂溶液 2 mL,并加水至 10 mL,混匀,10 min 内置三电极系统分别测定其峰电流,根据标准曲线或回归方程计算氰化物的含量。

1.3.4 计算 试样中氰化物的含量按公式(1)计算

$$X = \frac{S \times V_2}{m \times V_1} \quad (1)$$

式中: X —试样中氰化物的含量(以 CN^- 计),mg/kg 或 mg/L; S —测定用试样溶液中 CN^- 的质量, μg ; V_2 —试样处理溶液总体积,mL; V_1 —测定用试样处理液体积,mL; m —试样质量或体积,g 或 mL。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 介质的选择 在实验中,用氰化物标准 0.10、0.50、0.80 $\mu\text{g/mL}$,对 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、0.1 mol/L $\text{NaOH} - 1\% \text{NaCl}$ 、0.1 mol/L $\text{HCl} - 1\% \text{NaCl}$ 、5% $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 、饱和硼砂介质溶液进行选择。在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaOH} - \text{NaCl}$ 、 $\text{HCl} - \text{NaCl}$ 介质中,氰化物不产生峰信号;在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 介质中,氰化物出现峰信号,但峰形平坦,并且背景右移;在饱和硼砂溶液中,氰化物有稳定的还原波谱,其谱图见图 1、图 2。

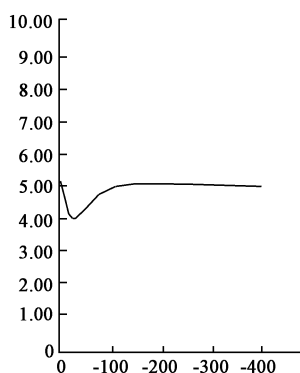


图 1 试剂空白极谱图

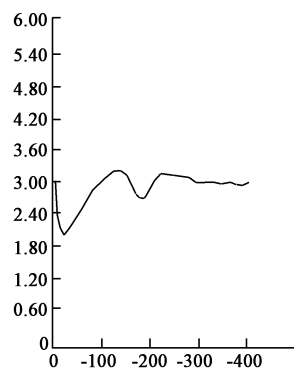


图 2 2 $\mu\text{g CN}^-$ 在饱和硼砂溶液中的极谱图

2.1.2 饱和硼砂溶液用量选择 在 0.10、0.40、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 氰化物标准管中,分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mL 饱和硼砂溶液,加水至 10 mL,分别测其峰电流(nA),结果见表 1。

表1 饱和硼砂溶液用量及峰电流强度 nA

标准品	0.5 mL	1.0 mL	1.5 mL	2.0 mL	2.5 mL	3.0 mL	3.5 mL
1.0 μg	27.6	34.8	36.2	36.9	35.4	35.0	25.7
5.0 μg	146.4	187.6	191.9	195.4	187.5	185.8	136.3
8.0 μg	239.8	302.5	314.4	320.1	307.2	304.4	223.3

由表1可知在高、中、低氰化物标准溶液中,饱和硼砂溶液用量在1.0~3.0 mL范围内,结果比较理想,本文选用2.0 mL。

2.2 峰电流的稳定性实验 在0.10、0.50、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 氰化物标准品中,各加氢氧化钠溶液(1 g/L)至5 mL,并分别加入2.0 mL饱和硼砂溶液,各加水至10 mL,混匀,在放置0、10、15、30、45、60 min时分别测定其峰电流强度。实验结果表明氰化物的极谱峰电流强度随放置时间的延长而降低,在10 min内其相对相差小于10%。因此,加入饱和硼砂溶液后应在10 min之内测定。

2.3 氰化物的含量与峰电流的关系 取氰化物标准品0、0.05、0.10、0.50、1.00、3.00、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 分别按1.3.2节的方法测定其峰电流值(nA),并进行回归分析。相关系数(r)0.9992、回归方程: $y = 28.3x + 15.3$ 。氰化物在0.05~5.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,呈良好的线性关系。

2.4 检出限 将0.01 $\mu\text{g/mL}$ 的氰化物标准品按实验方法测其峰电流值(nA),不同时间测定21次。按公式 $L = 3S/b^{[2]}$ 计算,本方法的检测限为0.0055 $\mu\text{g/mL}$ 。

检测浓度 粮食及其制品为0.11 mg/kg;白酒为 5.5×10^{-1} mg/L;水为 5.5×10^{-3} mg/L;矿泉水为 7.3×10^{-4} mg/L,能满足卫生分析的要求。

2.5 准确度 以加标回收率表示。分别在大米、面粉、白酒、矿泉水、米饭、自来水、河水中加入氰化物标准品各2.0、4.0、6.0 μg ,分别按1.2节、1.3节的方法处理、测定其氰化物含量,其回收率在89.0%~99.8%之间,结果见表2。

2.6 精密度

2.6.1 标准精密度 将0.10、0.40、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 氰化物标准品,按1.3节方法分别测定其峰电流值(nA),连续作6 d,每天1次。其相对标准偏差(RSD%) 在1.2%~2.9%之间,结果见表3。

2.6.2 试样精密度 取大米、白酒、河水分别加入适量氰化物标准,分别按1.2节、1.3节的方法处理、测定其峰电流值(nA)。连续作6 d,每天1次。其相对标准偏差(RSD) 在1.5%~2.0%之间,结果见表3。

表2 氰化物的回收实验 μg

试样	本底值	加标量	测定值	回收率 %
大米	0.11	2.0	1.99	94.0
	0.11	4.0	3.67	89.0
	0.10	6.0	5.91	96.8
面粉	0	2.0	1.78	89.0
	0	4.0	3.59	89.8
	0	6.0	5.49	91.5
白酒	0	2.0	1.89	94.5
	0	4.0	3.61	90.2
	0	6.0	5.70	95.0
米饭	0	2.0	1.92	96.0
	0	4.0	3.94	98.5
	0	6.0	5.88	98.0
自来水	0	2.0	1.82	91.0
	0	4.0	3.99	99.8
	0	6.0	5.80	96.7
河水	0	2.0	1.82	91.0
	0	4.0	3.83	95.8
	0	6.0	5.92	98.7
矿泉水	0	2.0	1.80	90.0
	0	4.0	3.69	92.2
	0	6.0	5.51	91.8

表3 精密度实验

标准品及样品	峰电流值						\bar{x}	s	RSD %
	1	2	3	4	5	6			
1.0 μg	37.1	36.6	35.8	35.6	37.4	36.9	36.6	0.72	2.0
4.0 μg	154.6	155.5	155.4	155.7	159.6	157.6	156.4	1.86	1.2
8.0 μg	320.4	297.9	316.9	318.5	319.3	323.2	316.0	9.13	2.9
大米	170.0	167.5	168.5	175.0	170.0	169.2	170.0	2.61	2.5
白酒	371.2	366.3	357.5	356.2	373.7	368.7	365.6	7.22	2.0
河水	231.7	242.1	240.0	241.1	240.0	242.4	239.6	3.98	1.7

2.7 干扰实验 在本文拟定的条件下,于0.20 $\mu\text{g/mL}$ 氰化物标准品溶液中分别加入一定量的硫氰酸钾、碳酸氢钠、碳酸钙、溴酸钾、乙酸乙酯、抗坏血酸、明矾、高锰酸钾,分别按1.2节、1.3节的分析步骤进行蒸馏处理、测定其氰化物的含量。结果表明:250倍的硫氰酸钾、碳酸氢钠、碳酸钙、溴酸钾、乙酸乙酯,对测定均无干扰;100倍的抗坏血酸、25倍的明矾、15倍的高锰酸钾,对测定均无干扰;5%的乙醇对测定无干扰。

参考文献:

- [1] GB/T 5009.36—1996. 粮食卫生标准的分析[S].
- [2] GB/T 5009.1—1996. 食品卫生检验方法 理化部分 总则[S].
- [3] GB/T 5009.48—1996. 蒸馏酒及配制酒卫生标准的分析方法[S].
- [4] GB/T 8538—1995. 饮用天然矿泉水检验方法[S].

[收稿日期:2003-12-12]

中图分类号:R155.1;O657.14 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2004)04-0339-03