

## 参考文献

- [1] 陆英洲, 陆德胜. 固相萃取-气相色谱法检测食品中农药残留方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(9): 2185-2186.
- [2] 张茂升, 龚丽芬, 余彬彬, 等. 超声提取-超声波辅助固相萃取色谱法测定蔬菜中的有机氯、菊酯类农药残留量[J]. 分析试验室, 2008, 27(4): 25-28.
- [3] 欧阳运富, 唐宏兵, 吴英, 等. 加速溶剂萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用法快速测定蔬菜和水果中多农药残留[J]. 色谱, 2012, 30(7): 654-659.
- [4] 钱宗耀, 华震宇, 周晓龙, 等. 顶空固相萃取-气相色谱-质谱法测定蔬菜及水果中15种农药残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(8): 949-953.
- [5] 施家威, 李继革, 王玉飞, 等. 分散固相萃取-气相色谱-三重四极杆质谱分析蔬菜中112种农药残留[J]. 色谱, 2012, 30(6): 602-612.
- [6] 洪蔚萍, 陈枝华, 杨忠强. 气相色谱法同时检测蔬菜中多种有机磷、拟除虫菊酯类农药残留[J]. 色谱, 2004, 22(3): 289.
- [7] 吕冰, 朱盼, 李荷丽, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法测定土豆中109种农药残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(3): 238-244.
- [8] 董振霖, 杨春光, 薛大方, 等. 气相色谱-质谱法测定植物源性食品中残留的联苯菊酯[J]. 色谱, 2009, 27(1): 82-85.
- [9] 巩丽萍, 石峰, 姜树银, 等. 基质分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜风险监测中的9种农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(4): 408-412.
- [10] 蔡曦, 钟良康, 坚强, 等. 全自动固相萃取/气相色谱质谱法快速测定蔬果中农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(4): 810-811.
- [11] 李俊玲. 全自动固相萃取-三重串联四级杆气相色谱/质谱联用测定食用菌中49种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(8): 1068-1072.
- [12] 李俊玲. 全自动固相萃取-气相色谱/串联质谱法测定蔬菜和茶叶中49种农药残留[J]. 现代预防医学, 2014, 41(9): 1662-1666.
- [13] 胡贞贞, 宋伟华, 谢丽萍, 等. 加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱-固相萃取净化/气相色谱-质谱法测定茶叶中残留的33种农药[J]. 色谱, 2008, 26(1): 22-28.
- [14] 王兴宁, 蔡秋, 朱明, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取净化-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中33种农药的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(4): 412-416.
- [15] 于胜良, 杨桂朋, 付萌. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱/串联质谱分析蘑菇中的36种农药残留[J]. 色谱, 2007, 25(4): 581-585.
- [16] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.218—2008 水果和蔬菜中多种农药残留量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

## 实验技术与方法

## 连续流动注射分析法测定白酒中氰化物

姜汉硕, 赵婉婧, 蒋莹

(辽宁省疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110005)

**摘要:**目的 建立采用连续流动注射分析仪测定白酒中氰化物的方法。方法 白酒样品用2 g/L NaOH碱解, 在优化的试验条件下, 用LACHAT QC8500连续流动注射分析仪直接测定氰化物的浓度。结果 方法有效降低了白酒中基质对检测结果的干扰, 提高了测定的准确性和灵敏度。在0.50~500 μg/L浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数为0.999 9, 最低检出限为0.17 μg/L, 加标回收率为87.3%~97.9%, 相对标准偏差为2.2%~3.7%。结论 方法操作简便快速、灵敏度高、结果准确, 可满足测定各种白酒中氰化物的要求。

**关键词:**连续流动注射分析; 氰化物; 白酒; 食品污染物; 食品安全

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)04-0476-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.04.014

## The method for determination of cyanide in liquor by flow injection analysis

JIANG Han-shuo, ZHAO Wan-jing, JIANG Ying

(Liaoning Center for Disease Prevention and Control, Liaoning Shenyang 110005, China)

**Abstract: Objective** To establish a method of rapid, sensitive, and accurate flow injection analysis (FIA) for the determination of cyanide in liquor. **Methods** After the sample being alkaline hydrolyzed by 2 g/L NaOH, the cyanide in liquor was determined directly by LACHAT QC8500 FIA under the optimized conditions. **Results** The matrix

interference in liquor was successfully reduced, and the accuracy and sensitivity were improved. A significant linear correlation ( $r = 0.9999$ ) existed within the range of 0.50-500  $\mu\text{g/L}$ . The detection limit of the instrumental method was 0.17  $\mu\text{g/L}$ . The recoveries of spiking samples and the relative standard deviations were 87.3%-97.9% and 2.2%-3.7% respectively. **Conclusion** The method is simple, sensitive, accurate for the determination of cyanide in different kinds of liquor.

**Key words:** Flow injection analysis; cyanide; liquor; food contaminant; food safety

白酒酿制过程中,如用木薯或野生植物等作为原料(含氰甙配糖体物质,酿造时经水解产生氢氰酸),或用含有氰化物的酒精生产配制酒,则白酒中会含有氢氰酸<sup>[1]</sup>。氢氰酸是一种剧毒物质,且可产生致癌物氨基甲酸乙酯,因此氰化物是酒类的一项重要安全检测指标。我国在 GB 2757—2012《食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒》<sup>[2]</sup>中规定蒸馏酒及其配制酒中氰化物应  $<8.0 \text{ mg/L}$ 。目前,国内白酒中氰化物测定主要采用 GB/T 5009.48—2003《蒸馏酒及配制酒卫生标准的分析方法》<sup>[3]</sup>中的异烟酸-吡啶啉酮分光光度法,该法测定时发生浑浊干扰的问题一直没有彻底解决<sup>[4-7]</sup>,对反应体系的 pH 值要求较严,操作过程复杂、费时,需要繁琐的手工操作,容易带来误差,影响检测准确性,并且由于检测限的限制无法满足白酒中微量氰化物的检测要求。而已报道的通过流动注射分析仪测定酒类中氰化物的研究<sup>[8-9]</sup>,效果并不理想。本试验采用 LACHAT QC8500 连续流动注射分析仪对影响白酒中氰化物测定的各种因素进行探究,有效降低了白酒中基质的干扰,并提高了准确度和灵敏度,建立了简便、快速、灵敏、准确的连续流动注射分析仪测定白酒中氰化物的方法,可满足测定各种白酒中氰化物的要求。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器与试剂

QC8500 型流动注射分析仪(美国 Lachat),配备 RP-150 系列多通道蠕动泵、PDS200 稀释器、ASX520 系列自动进样器。

0.025 mol/L NaOH 载液/接收液:1.0 g NaOH (优级纯)用去离子水溶解并定容至 1 000 ml,临用前配制;蒸馏溶液:13.2 g 酒石酸( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , 优级纯),用去离子水溶解并定容至 1 000 ml,保存期 1 周;磷酸盐缓冲液:97 g 无水磷酸二氢钾(优级纯),用去离子水溶解并定容至 1 000 ml,保存期 1 个月;氯胺-T 溶液:1 g 氯胺-T(98%)溶解于 500 ml 去离子水中,临用前配制;异烟酸-巴比妥酸试剂:在 800 ml 去离子水中加入 12 g NaOH,搅拌溶解,边搅拌边加入 13.6 g 巴比妥酸和 13.6 g 异烟酸(99%),使其完全溶解,用去离子水稀释并定容

至 1 000 ml,保存期 1 周。

水中氰标准溶液:50 mg/L(以  $\text{CN}^-$  计),GBW (E)080115,中国计量科学研究院。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 原 理

酒中氰化物经 NaOH 碱解后,在  $\text{pH} \approx 4$  的弱酸性条件下经在线蒸馏从氰络合物中释放,通过气体渗透分离器分离,用 NaOH 溶液吸收,在  $\text{pH} < 8$  的条件下与氯胺-T 反应生成氯化氰。氯化氰与异烟酸反应,经水解生成戊烯二醛,与巴比妥酸缩合生成紫蓝色染料<sup>[10-11]</sup>,600 nm 处比色测定。

#### 1.2.2 试验方法

样品处理:酱香型白酒以 1:100(V/V)、其他白酒以 1:10(V/V)的比例加入 2 g/L NaOH 溶液碱解稀释,放置 10 min 后进样测定。

标准溶液配制:取水中氰标准溶液用 2 g/L NaOH 溶液稀释为 500  $\mu\text{g/L}$ 。

仪器条件:取样时间 150 s,样品到阀时间 160 s,负载时间 150 s,泵速 35 r/min,蒸馏温度 118  $^\circ\text{C}$ ,显色温度 85  $^\circ\text{C}$ ,周期时间 300 s,注入时间 100 s,洗针时间 50 s。

测定步骤:按仪器操作程序开启流动注射分析仪,将选定的仪器参数条件输入数据系统,待蒸馏温度达到设定温度后,将去离子水泵入所有试剂管线,检查有无泄漏及流动状态是否平稳,把泵管放入对应的试剂瓶中,把样品管和标准溶液放入自动进样器托盘支架中。开始运行氰化物的测定程序进行自动进样绘制标准曲线、测定样品。分析完毕后,将所有试剂管线放入去离子水中,泵去离子水通过整个模板 15 min。泵送空气到模块 15 min 以干燥蒸馏系统,关闭电源,松开泵管。

## 2 结果与分析

### 2.1 蒸馏温度的选择

白酒样品进行检测时,碱解后的测定液带入连续流动注射分析仪后首先要在线蒸馏,所以仪器的蒸馏温度是重要因素。为了观察测定液中乙醇含量与蒸馏温度对测定结果的影响,在不同的蒸馏温度下对加入不同浓度乙醇的标准液进行试验,见图 1。从试验结果可见,在不同的蒸馏温度下测定液中

乙醇含量对测定结果的影响程度也有很大不同,这可能是由于测定液中的乙醇能与水形成共沸物影响氧化物的蒸馏所致。蒸馏温度只有在 118 ℃ 时,乙醇含量对测定结果的影响最小,并且在该温度下测定液中乙醇含量在 0% ~ 10% 时,对其测定结果的影响均在 5% 以内,可满足检测方法的要求。因此选择 118 ℃ 为蒸馏温度。

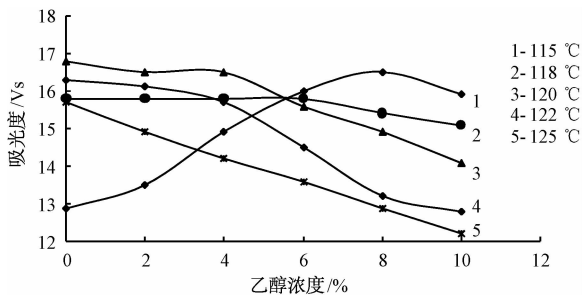


图1 不同蒸馏温度下乙醇含量对氧化物测定结果的影响  
Figure 1 Influence of ethanol concentration under different distillation temperature

### 2.2 显色温度的选择

流动注射分析中的显色反应是在非平衡的动态条件下进行,并且在显色反应的试剂管路长度与显色试剂已确定的条件下,显色反应的进行程度主要受温度的影响<sup>[10]</sup>。为此在不同的显色温度条件下对吸光度的变化进行了试验,结果见图2。从试验结果可见,显色温度在 85 ℃ 时,显色完全,测定结果稳定。

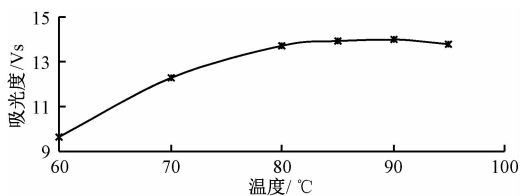


图2 显色温度对氧化物测定结果的影响  
Figure 2 Influence of developing temperature

表1 氧化物检出限测定结果(μg/L)

Table 1 Test results of detection limit

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测定值	1.09	0.969	1.05	1.14	1.13	1.11	1.09	1.01	0.992	1.16	1.07
次数	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
测定值	1.01	1.03	1.04	1.02	1.13	1.11	1.09	1.14	1.12	1.15	

### 2.6 精密度和回收率

分别取各种香型的白酒样品按照方法的测定步骤与仪器条件进行重复测定 7 次,计算相对标准偏差(见表 2),RSD 为 2.2% ~ 3.7%,可满足检测方法学要求。分别取各种香型的白酒样品,加入高、中、低 3 种不同浓度的氧化物标准溶液,放置过夜后对其本底样和加标样进行重复测定 7 次,计算

### 2.3 样品碱解条件的选择

据文献报道<sup>[7-8]</sup>,酱香型白酒的成分与浓香型及清香型白酒有明显的不同。加标白酒样品以 1:10 (V/V) 的比例加入 2 g/L NaOH 溶液碱解后测定,测定液中乙醇含量小于 10%,浓香型与清香型白酒的回收率可满足检测方法的要求。但酱香型白酒的回收率远不及浓香型与清香型白酒的回收率。为了提高其回收率,用不同比例的碱解液稀释后对其回收率进行试验,结果见图 3。可见增加碱解液稀释的比例,可提高回收率,当碱解液的比例达到 1:100 (V/V) 时,其回收率达 95% 以上,可满足检测要求。

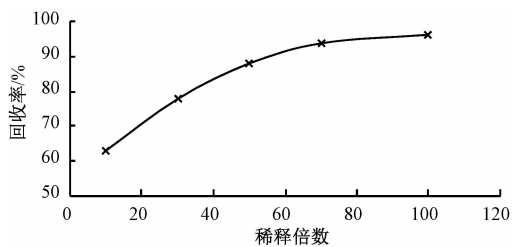


图3 酱香型白酒稀释倍数对氧化物回收率的影响  
Figure 3 Effects of maotai-flavor liquor dilution factor on the recovery

### 2.4 标准曲线与线性范围

按照 1.2 方法对 0.50 ~ 500 μg/L 氧化物标准溶液进行测定,回归方程为  $y = 0.144x + 0.0560$ ,相关系数为 0.999 9,可见测定液中氧化物在 0.50 ~ 500 μg/L 范围内具有良好的线性关系。

### 2.5 方法最低检出限和定量限

按照文献[12]方法,使用 1 μg/L 标准溶液重复测定 21 次,结果见表 1。以 3 倍标准偏差计算得出测定液的最低检出限为 0.17 μg/L。当酱香型白酒以 1:100 (V/V)、其他白酒以 1:10 (V/V) 的比例进行碱解稀释时,酱香型白酒和其他白酒的方法检出限分别为 17 和 1.7 μg/L,方法定量限分别为 50 和 5.0 μg/L。

其回收率(见表 3),回收率为 87.3% ~ 97.9%,满足方法学要求。

### 3 小结

本方法通过研究用连续流动注射分析仪测定白酒中氧化物时蒸馏温度、显色温度以及各种香型白酒样品的碱解液用量对测定结果的影响,降低了

表2 白酒样品中氰化物的精密度试验结果( $n=7$ )

Table 2 Test results of precision of samples

样品	测定值/( $\mu\text{g/L}$ )							平均值 /( $\mu\text{g/L}$ )	RSD /%
	1	2	3	4	5	6	7		
白酒1(浓香型)	39.2	42.0	42.1	42.2	40.7	42.2	39.6	41.1	3.2
白酒2(清香型)	17.3	17.1	17.5	17.6	16.9	15.8	17.5	17.1	3.7
白酒3(酱香型)	202	203	201	197	204	204	212	203	2.2

表3 白酒样品中氰化物加标回收率的试验结果( $n=7$ )

Table 3 Test results of recoveries with standard additions

样品	本底值 /( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 /( $\mu\text{g/L}$ )	平均值 /( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收 率/%	RSD /%
白酒1(浓香型)	41.1	50.0	87.8	93.4	1.4
		200.0	216	87.3	2.1
		500.0	477	87.3	0.9
白酒2(清香型)	17.1	25.0	39.4	89.2	2.9
		100.0	110	92.6	1.4
		500.0	453	87.3	1.6
白酒3(酱香型)	203	100.0	301	97.9	4.9
		250.0	427	89.3	2.6
		500.0	662	91.7	4.4

基质对测定结果的干扰,优化了测定条件,提高了测定结果的准确性和方法的灵敏度。建立了一个简便、快速、灵敏的用连续流动注射分析仪测定白酒中氰化物的方法。试验结果表明,本方法测定液在0.50~500  $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性关系,测定液的最低检出限为0.17  $\mu\text{g/L}$ ,回收率为87.3%~97.9%,精密度RSD为2.2%~3.7%,均符合检测方法的要求。连续流动注射分析仪测定白酒中氰化物的方法作为全自动现代化分析技术可完全取代手动分光光度法,适用于大批量含有不同浓度乙醇的各种白酒中氰化物的检测。

## 参考文献

- [1] 郭忠,张文德.食品中的氰化物来源及其安全性的研究进展[J].中国食品卫生杂志,2014,26(4):404-408.
- [2] 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.
- [3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准管理委员会.GB/T 5009.48—2003 蒸馏酒及配制酒卫生标准的分析方法[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [4] 李源栋,樊林,钱海燕,等.酒中氰化物测定方法的研究进展[J].酿酒,2009,36(6):16-18.
- [5] 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.
- [6] 王慧,张静,武瑾瑜,等.白酒中氰化物测定方法的改进[J].酿酒科技,2013(9):59-60.
- [7] 周庆龙,王绍杰,张文德.高档名酒中微量氰化物的测定方法[J].中国卫生检验杂志,2005,15(8):950,969.
- [8] 王艳春,王宝旺,魏玉霞.白酒中氰化物的流动注射分光光度测定法[J].中国医学装备,2014,11(8):146-148.
- [9] 康妍,张镭,李靖.间隔流动分析仪测定白酒中的氰化物[J].酿酒,2006,33(2):45-46.
- [10] 韩子兴,肖丽.氰化物分析的条件优选及相关问题探讨[J].石油化工环境保护,2005,28(4):51-55.
- [11] 潘森,李永纪,王同蕾.流动注射在线蒸馏测定水中氰化物含量的影响因素[J].中国卫生检验杂志,2009,19(8):1788-1789.
- [12] Ninglan Liao Application Group. 10-204-00-4-B. 2007. 6. 27 Quikchem method[Z]. 2007.

## · 公告 ·

# 关于抗坏血酸棕榈酸酯(酶法)等食品添加剂新品种的公告

2016年第9号

根据《食品安全法》规定,审评机构组织专家对抗坏血酸棕榈酸酯(酶法)等3种食品添加剂新品种、辣椒油树脂等8种食品添加剂扩大使用范围、富硒酵母食品营养强化剂扩大使用范围的安全性评估材料审查并通过。

特此公告。

附件:1.抗坏血酸棕榈酸酯(酶法)等3种食品添加剂新品种

2.辣椒油树脂等8种食品添加剂扩大使用范围

3.富硒酵母食品营养强化剂扩大使用范围

国家卫生计生委

二〇一六年七月二十二日

(相关链接:<http://www.nhfpc.gov.cn/sps/s7890/201608/f06b07409beb4b798fb51e0f3042f99f.shtml>)