

## 【化学测定方法】

## 污染食品中氰化物的快速检测方法

陈超<sup>1</sup>, 王红勇<sup>2</sup>, 高志贤<sup>2</sup>

(1. 总政治部直属工作部卫生局防疫所, 北京 100000; 2. 军事医学科学院卫生学环境医学研究所, 天津 300050)

**[摘要]** 目的: 检测试剂和手持式光电比色仪联用的方法, 实现对污染食品中氰化物的现场快速定量检测。方法: 通过氰化物在碱性条件下,  $\text{CN}^-$  可催化茚三酮自身氧化还原反应, 迅速生成红棕色产物 (485 nm), 其呈色深浅与氰化物含量成一定相关性, 于手持式光电比色仪实现定量测定。结果: 氰化物浓度在 0.0~0.5 mg/L 范围内线性关系良好 ( $r=0.9957$ ); 方法的检出限为 0.05 mg/kg, 加标回收率为 84%~106%。并与国家标准方法检测结果一致。结论: 试剂-光电比色仪方法用于氰化物的现场定量检测具有简便、快速、携带方便等特点, 值得推广应用。

**[关键词]** 食品; 氰化物; 快速; 测定方法

**[中图分类号]** R155.5

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1004-8685(2010)01-0034-03

## A rapid photoelectric method for on-spot determination of cyanide in contamination food

CHEN Chao<sup>1</sup>, WANG Hong-yong<sup>2</sup>, GAO Zhixian<sup>2</sup>

(1. Health and Epidemic Prevention Station, the Bureau of Public Health, PLA General Political Department, Beijing 100000, China; 2. Institute of Hygiene and Environmental Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Tianjin 300050, China)

**[Abstract]** **Objective** To establish a rapid and accurate method for the determination of cyanide in contamination food on the spot. **Methods** The concentration of cyanide was assayed based on the oxidation-reduction reaction between the cyanide and the ninhydrin in alkaline medium, to form the colored compound ( $\lambda_{\text{max}}=485\text{ nm}$ ), and there is a linear relationship between the intensity of color and the concentration of cyanide, so it was measured by combining with a portable photometer, and the optimal experimental conditions were also determined. **Results** There was good linear relationship between the concentrations of cyanide in the range of 0.0~0.5 mg/L ( $r=0.9957$ ), with the detection limit of 0.05 mg/kg. The results obtained by this method were consistent with those by the national standard method. **Conclusion** This method combined with photoelectric meter to detect cyanide in food on the spot is a rapid, accurate and convenient method, so it is worth utilizing.

**[Key words]** Test strip method; Cyanide; Field screening

氰化物广泛应用于冶金、电镀、照相、食品贮藏、防治虫害等方面, 已成为一个不容忽视的环境污染因素。氰化物属剧毒物, 因此氰化物是食品卫生中一个很重要的检测指标。氰化物的测定方法较多, 有原子吸收光谱法、光度法、发光分析法、极谱法、分光光度法等。这些方法虽灵敏、准确, 但操作较繁, 需要昂贵的仪器设备。本方法快速、简易, 适合现场检测。

## 1 材料与方法

## 1.1 原理

在碱性条件下,  $\text{CN}^-$  可催化茚三酮自身氧化还原反应, 迅速生成红棕色产物, 其呈色深浅与氰化物含量成正比。于智

能手持式光电比色计上直接读取含量。

## 1.2 仪器

智能手持式光电比色计 (15 cm × 5 cm × 3 cm, 卫生学环境医学研究所研制), 专利号 ZL 2006 2 0026476.3。智能手持式光电比色计核心由单片微处理器构成, 具有操作简洁、含量预置、结果直读、稳定、体积小、重量轻的特点, 便于携带, 非常适于现场分析。

智能手持式光电比色计电路工作流程: 电源经控制电路输入至光源, 单色光通过样品, 由接受电路将光信号变为电信号, 进行放大, 放大后的电信号经 A/D 转换, 输入 CPU 经分析运算, 控制电路将已处理的数据经显示电路显示出相应的数据, 或外接小型打印机可打印出相应的数据。

## 1.3 器材与试剂

1.3.1 器材 比色管、吸管、锥形瓶、容量瓶、烧杯。

1.3.2 试剂 (试剂均为分析纯) 氢氧化钠、醋酸锌、酒石酸、硅油、碳酸钠、茚三酮。氰化物标准溶液: 配制浓度分别为 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 mg/L 的氰化物标准溶液。智能手持式光电比色计 (ZL 2006 2 0026476.3)。

**[基金项目]** “863”计划课题 (2007AA06Z419); 天津市科技计划项目 (092CKFSH02700)

**[作者简介]** 陈超 (1959-), 女, 大学本科, 主治医师, 主要从事预防医学工作。

\* 通讯联系人, E-mail: gaohz@163.com

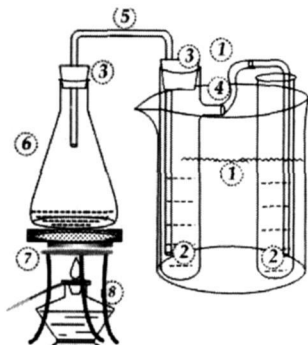
### 1.4 操作步骤

1.4.1 样品前处理 酒样前处理:按公式取酒样,然后加 5 mg 氢氧化钠,并加水至 5 ml 摇匀后待用。

酒样体积 = 5 × 6/酒精度数

其它样品前处理:固体样品称取 2 g 液体样品吸取 2 ml 置于 100 ml 锥形瓶中,加水 30 ml 加 4 滴硅油(消泡剂),另取 2 支 15 ml 刻度试管,每管各加 5 mg NaOH 和 1 ml 水,将具塞金属导管与锥形瓶连接起来,然后在锥形瓶中加入 0.5 g 醋酸锌和 0.5 g 酒石酸,迅速连接于酒精炉上,微火加热至沸腾(保持沸腾 5 min),收集馏出液近 10 ml 取下吸收管,离去热源,合并两支管的馏出液,加水至 10 ml 刻度,混匀,待测。

茚三酮比色法测定氰化物前处理装置见图 1。



1 水浴杯 2 氰化物吸收管 3 胶塞 4 乳胶管 5 金属导气管 6 100ml 锥形瓶 7 酒精炉支架 8 可调式酒精炉

图 1 氰化物前处理装置图

1.4.2 测定 取前处理液 1.0 ml 加碳酸钠 40 mg 茚三酮 10 mg 加蒸馏水至 5 ml 刻度,混匀后,粮食样品的处理液显色时,室温放置 10 min 后,进行测定;酒样的处理液显色时,于 30℃ ~ 40℃ 水浴 5 min 后,于智能手持式光电比色计上直接读数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准工作曲线的制作

取 10 ml 比色管数支,分别吸取 0.00 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30 mg/L 的氰化物标准溶液各 1.0 ml 分别做粮食样品和酒类样品两组工作曲线,前一组加入碳酸钠 40 mg 茚三酮 10 mg 加水至 5 ml 室温放置 10 min,零管调零点,于智能手持式光电比色计上直接读数 (mg/kg);后一组加 6% 乙醇 1.0 ml 再加入碳酸钠 40 mg 茚三酮 10 mg 加水至 5 ml 于 30℃ ~ 40℃ 水浴 5 min 后于仪器上读取含量。以浓度为横坐标,以仪器读出含量为纵坐标,制作标准工作曲线。相关系数分别为  $r_1 = 0.9957$ ,回归方程为  $y_1 = 1.09x - 0.054$   $r_2 = 0.9913$ ,回归方程为  $y_2 = 1.02x - 0.025$

### 2.2 条件试验

2.2.1 最大吸收峰测定 对氰化物含量为 0.75 mg/L 的标准点,按操作步骤操作,于 DU 530 紫外可见分光光度计分别进行扫描,扫描结果表明,波长为 485 nm 时吸光度值较大,而且峰形较平坦,因此选择 485 nm 为此反应波长。

2.2.2 碳酸钠用量试验 对氰化物含量为 0.25 0.50 mg/kg 的标准点按操作步骤操作,将碳酸钠用量改为分别加用 20 30

40 50 60 mg 进行测定。室温放置 10 min,零管调零点,于智能手持式光电比色计上直接读数 (mg/kg)。经试验碳酸钠用量选定 40 mg 结果理想。

2.2.3 茚三酮用量试验 对氰化物含量为 0.25 0.50 mg/kg 的标准点按操作步骤操作,将茚三酮用量改为分别加用 2.5 5.0 7.5 10.0 15.0 20.0 30.0 40.0 mg 进行测定。室温放置 10 min,零管调零点,于智能手持式光电比色计上直接读数 (mg/kg)。经试验茚三酮用量为 7.5 ~ 20 mg 结果理想,为了便于取用,我们选用 10 mg 的加入量。大于 20 mg 测定值反而降低。

2.2.4 酸碱度的影响 本法要求 pH 值呈碱性为好,故取氰化物含量为 0.20 0.50 mg/kg 的标准点,加入茚三酮 10 mg 分别加入 pH 11.54 pH 9.47 的缓冲液 2 ml 加水至 5 ml 室温放置 10 min,零管调零点,于智能手持式光电比色计上直接读数 (mg/kg)。试验表明 pH 11.54 结果理想。

2.2.5 温度的影响 粮食样品和酒类样品的反应温度与时间不同,对氰化物含量为 0.35 mg/L 的标准点,前一组加入碳酸钠 40 mg 茚三酮 10 mg 加水至 5 ml 室温放置 5 10 15 20 25 30 35 40 45 min,零管调零点,于智能手持式光电比色计上直接读数 (mg/kg);后一组加 6% 乙醇 1.0 ml 再加入碳酸钠 40 mg 茚三酮 10 mg 加水至 5 ml 加热温度试验了室温、25 30 35 40 45 50 60℃ 水浴 10 min,于仪器上读取含量。经试验粮食样品的反应温度为室温,反应时间为 10 min,酒类样品的反应温度为 30℃ ~ 40℃,反应时间为 5 min。

2.2.6 最低检出限 按 3 倍标准差求得氰化物的最低检出限为 0.05 mg/kg。

2.2.7 精密度试验 因样品中未能检测出氰化物,故在一白酒样品中人为添加一定量的氰化物标准品,对此样品进行 6 次测定,按照操作步骤操作,于智能手持式光电比色计上直接读数,相对标准偏差为 5.7%。

2.2.8 回收率实验 将已知量的氰化物标准品加入已知氰化物含量的大米和白酒样品中,混匀后,按照操作步骤操作,并计算回收率,结果见表 1。

表 1 回收率试验结果

样品 编号	氰化物原含量 (mg/kg)	氰化物添加量 (mg/kg)	加标样测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
1	未检出	0.92	0.87	95
2	未检出	0.92	0.81	88
3	未检出	2.21	2.34	106
4	未检出	2.21	1.86	84
5	未检出	0.92	0.78	85
6	未检出	2.21	2.11	95

2.2.9 本方法与国标法比较 因市售的样品中未能检出氰化物,故人为对六个酒样添加标准品、两个大米样品未添加标准品,分别用本法和国标法进行测定,每个样品做两份。作 t 检验,  $P > 0.05$  表明两种方法无显著性差别,结果见表 2。

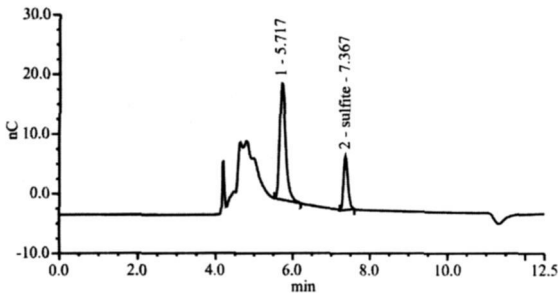
(下转第 41 页)

2.8 实际样品测定

采用本方法测定各种样品,结果见表 8 色谱图见图 3。

表 8 食品中 SO<sub>2</sub>测定结果

样品类别	样品名称	离子色谱法 (mg/kg)
果脯	奇异果	5.48
	红薯干	212.4
粉面类	陈村粉	20.8
	沙河粉	88.5
	米粉	3.14
	伊面	13.9
红酒	长城干红葡萄酒 (解百纳 1998)	9.29
	长城干红葡萄酒 (1999)	13.9
糖类	葡萄糖	5.09
	白砂糖	7.69



1- 缓冲溶液离子色谱峰; 2- 白砂糖样品离子色谱峰  
图 3

3 讨论

本研究用磷酸氢二钠 /D- 甘露醇缓冲液浸泡提取食品中

的亚硫酸盐,就是利用磷酸氢二钠提供弱碱性环境,使结合态 SO<sub>2</sub>与游离态 SO<sub>2</sub>被释放出来,D-甘露醇可减慢亚硫酸盐的氧化。本研究应用的离子排斥色谱法是基于固定相和被分析物之间的 Donnan排斥、空间排斥和吸附作用进行分离。这种分离方式主要用于有机酸和弱的无机酸的分离,脉冲安培检测器只对能发生氧化还原反应的组分产生信号,受干扰少,测定亚硫酸盐准确度高,且具有快速、灵敏度高的特点,用于 SO<sub>2</sub>的检测具有极大的研究意义。该方法的线性范围宽,相关性好,精密度和准确性高,最低检出浓度低,实用性好,可以满足食品中亚硫酸盐测定要求。

[参考文献]

[1] 周德庆. 亚硫酸盐在食品加工的作用及其应用 [J]. 食品科学, 2004, 25( 12): 198- 201.  
[2] 周秀琴. 食品中的亚硫酸盐及应用 [J]. 宜宾科技, 1989 ( 1): 15 - 18.  
[3] 万素英,李琳,王慧君. 食品防腐与食品防腐剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998 84- 109.  
[4] 陈毅鸿. 简述食品漂白剂- 亚硫酸及其盐 [J]. 山西食品工业, 2005, ( 2): 18- 19.  
[5] LesteMR. Sulfitesensitivity- significance in human health [J]. Jan Coll Nutr 1995, 14( 3): 229- 232.  
[6] 王丽丽,纪淑娟,李顺. 食品中二氧化硫及亚硫酸盐的作用与检测方法 [J]. 食品与药品, 2007, 9( 2): 64- 66.  
[7] GB/T5009. 34- 1996. 食品中亚硫酸盐的测定方法 [S].  
[8] 李建文,王国栋,杨月欣. 高效离子色谱- 脉冲安培检测法测定食品中多聚葡萄糖 [J]. 卫生研究, 2008, 37( 2): 225- 227.  
[9] 王丽丽,纪淑娟,李顺. 食品中二氧化硫及亚硫酸盐的作用与检测方法 [J]. 食品与药品, 2007, 9( 2): 64- 66.  
[10] 戴安 (DONEX) 园地. 高效液相离子交换色谱- 脉冲积分安培检测法检测新霉素 B 及其杂质 [J]. 环境化学, 2007, 26( 1): 122 - 124.

(收稿日期: 2009- 08- 13)

(上接第 35 页)

表 2 本法与国标法的测定结果比较

样品编号	本方法 (mg/L或 mg/kg)	国标法 (mg/L或 mg/kg)
酒样 1	0.87	0.83
酒样 2	0.79	1.15
酒样 3	1.86	2.23
酒样 4	2.34	2.46
酒样 5	0.68	0.51
酒样 6	1.52	1.19
米样 7	未检出 (低于检出限)	0.017
米样 8	未检出 (低于检出限)	0.013

3 小结

本方法通过改用固体试剂、减少试剂用量、简化前处理过程及微型光电比色计的使用,建立了污染食品中氰化物的快

速测定法,方法灵敏、准确,回收率有明显提高。本法最低检出限为 0.05 mg/kg 加标回收率为 84% ~ 106%。应用本法与国家标准方法比较,两种方法无显著性差异,此法适合现场检测。

[参考文献]

[1] GB5009. 36- 2003. 食品卫生检验方法 (理化部分) [S].  
[2] 黄选忠. 测定酒和水中氰化物的间接光度法 [J]. 化学分析计量, 1999, 8( 2): 19- 20.  
[3] 欧国荣,陈翔,马新华. 光纤传感检测水中氰化物的研究 [J]. 中国公共卫生, 2003 19( 1): 83- 84  
[4] 崔鹏. 荧光法测定食品中氰化物含量的分析探讨 [J]. 青海医药杂志, 2006 36( 7): 70- 71.  
[5] 刘倩. 水中氰化物测定方法改进及回收率提高探讨 [J]. 工业水处理, 2003 23( 9): 66- 68.

(收稿日期: 2009- 09- 10)