



中华人民共和国国家标准

GB 5009.36—2023

食品安全国家标准 食品中氰化物的测定

2023-09-06 发布

2024-03-06 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 5009.36—2016《食品安全国家标准 食品中氰化物的测定》。

本标准与 GB 5009.36—2016 相比,主要变化如下:

- 增加了第三法气相色谱-质谱法,第四法离子色谱法,第五法流动注射/连续流动-分光光度法;
- 删除了第三法定性法;
- 修改了标准适用范围、第一法分光光度法试剂配制和前处理步骤、第二法气相色谱法前处理步骤。

食品安全国家标准

食品中氰化物的测定

1 范围

本标准规定了食品中氰化物的测定方法。

第一法分光光度法适用于蒸馏酒及其配制酒、食用酒精、木薯粉、包装饮用水和矿泉水中氰化物的测定。

第二法气相色谱法和第三法气相色谱-质谱法适用于白酒、食用酒精、粮食、包装饮用水和矿泉水中氰化物的测定。

第四法离子色谱法适用于蒸馏酒及其配制酒、食用酒精、包装饮用水、矿泉水和饮料(以杏仁为原料)中氰化物的测定。

第五法流动注射/连续流动-分光光度法适用于蒸馏酒及其配制酒、食用酒精、包装饮用水和矿泉水中氰化物的测定。

第一法 分光光度法

2 原理

试样在碱性条件下加热除去高沸点有机物或在酸性条件下加热蒸馏,用氢氧化钠溶液溶解或吸收后,在 $\text{pH}=7.0$ 条件下,用氯胺 T 将氰化物转变为氯化氰,再与异烟酸-吡啶啉酮作用,生成蓝色染料,与标准系列比较定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的三级水。

3.1 试剂

3.1.1 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。

3.1.2 乙酸锌($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$)。

3.1.3 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)。

3.1.4 氢氧化钠(NaOH)。

3.1.5 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)。

3.1.6 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)。

3.1.7 冰乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$): $>99.5\%$ 。

3.1.8 异烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)。

3.1.9 吡啶啉酮($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)。

3.1.10 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

3.1.11 甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$)。

3.1.12 酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)。

3.2 试剂配制

3.2.1 磷酸盐缓冲溶液(0.5 mol/L, pH=7.0):称取 3.40 g 无水磷酸二氢钾和 3.55 g 无水磷酸氢二钠,溶于水中,并定容至 100 mL。

3.2.2 氢氧化钠溶液(20 g/L):称取 2 g 氢氧化钠,溶于水中,并定容至 100 mL。

3.2.3 氢氧化钠溶液(10 g/L):称取 1 g 氢氧化钠,溶于水中,并定容至 100 mL。

3.2.4 乙酸锌溶液(100 g/L):称取 10 g 乙酸锌,溶于水中,并定容至 100 mL。

3.2.5 氢氧化钠溶液(2 g/L):量取 10 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L),用水定容至 100 mL。

3.2.6 氢氧化钠溶液(1 g/L):量取 5 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L),用水定容至 100 mL。

3.2.7 乙酸溶液(1+6):将乙酸和水按 1:6 的体积比混匀。

3.2.8 酚酞-乙醇指示液(10 g/L):称取 1 g 酚酞试剂,用无水乙醇溶解,并定容至 100 mL。

3.2.9 甲基橙指示剂(0.5 g/L):称取 50 mg 甲基橙,溶于水中,用水定容至 100 mL。

3.2.10 异烟酸-吡唑啉酮溶液:称取 1.5 g 异烟酸溶于 24 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L)中,加水至 100 mL,另称取 0.25 g 吡唑啉酮,溶于 20 mL 无水乙醇中,合并上述两种溶液,摇匀,临用现配。

3.2.11 氯胺 T 溶液(20 g/L):称取 2 g 氯胺 T 溶于水中,并稀释至 100 mL,临用现配。

3.3 标准品

氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g/mL}$,以 CN^- 计):经国家认证并授予标准物质证书的标准品,保质期和储存条件参考标准物质证书。

3.4 标准溶液配制

氰离子标准溶液(1.0 $\mu\text{g/mL}$):准确吸取 2.00 mL 氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g/mL}$),置于 100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(2 g/L)定容至刻度,临用现配。

注:氰化物为剧毒物质,操作时请在通风橱进行。

4 仪器与设备

4.1 可见分光光度计。

4.2 分析天平:感量为 0.001 g。

4.3 恒温水浴锅。

4.4 电加热板(带温度控制)。

4.5 250 mL 和 500 mL 蒸馏装置。

4.6 具塞比色管:10 mL、25 mL。

5 分析步骤

5.1 样品前处理

5.1.1 木薯粉

5.1.1.1 称取 10 g(精确到 0.001 g)试样于 250 mL 蒸馏装置中,加水约 150 mL,加塞密封,在室温下磁力搅拌 2 h,加入 20 mL 乙酸锌溶液和 2.0 g 酒石酸,迅速连接好蒸馏装置(水冷需冷凝器调节温度至 10 $^{\circ}\text{C}$ ~15 $^{\circ}\text{C}$ 进行蒸馏),将冷凝管下端插入盛有 10 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L)的 100 mL 容量瓶的液面下(如果室温高于 25 $^{\circ}\text{C}$,需采取冰袋进行降温,使蒸馏液温度在 20 $^{\circ}\text{C}$ ~25 $^{\circ}\text{C}$ 之间),进行蒸馏,收集

蒸馏液接近 100 mL 时,用水定容至刻度。准确吸取 1.00 mL 溶液置于 10 mL 比色管中,加 2 g/L 氢氧化钠溶液至 5 mL,摇匀后,作为试样溶液。

5.1.1.2 于试样溶液加入 2 滴酚酞指示液,加入乙酸溶液调至红色褪去,再用 20 g/L 氢氧化钠溶液调至近红色,然后加 2 mL 磷酸盐缓冲溶液,再加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液,摇匀放置 3 min,加入 2 mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液,加水定容至刻度,加塞振荡混合均匀,在 37 °C 恒温水浴锅中放置 40 min,待测。

5.1.2 蒸馏酒及其配制酒、食用酒精

5.1.2.1 准确吸取 1.00 mL 试样(其中芝麻香型白酒、酱香型白酒、特香型白酒试样吸取 0.10 mL)于 25 mL 烧杯中,加入 5 mL 氢氧化钠溶液(2 g/L),放置 10 min,然后放于 160 °C~180 °C 电加热板上低温加热至溶液剩余约 1 mL,取下放至室温,用 2 g/L 氢氧化钠溶液转移至 10 mL 具塞比色管中,最后加 2 g/L 氢氧化钠溶液至 5 mL。

5.1.2.2 若酒样浑浊或有色,取 25.0 mL 试样于 250 mL 蒸馏瓶中,加入 100 mL 水,加数粒玻璃珠,滴加数滴甲基橙指示剂,将冷凝管下端插入盛有 10 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L)比色管的液面下,再加 1 g~2 g 酒石酸,溶液由橙黄色变成橙红,迅速连接蒸馏装置进行蒸馏,收集蒸馏液接近 50 mL,然后用水定容至 50 mL,混合均匀。取 2.00 mL 馏出液按 5.1.2.1 操作。

5.1.2.3 同 5.1.1.2。

5.1.3 包装饮用水、矿泉水

5.1.3.1 量取 250 mL 水样(氰化物含量超过 20 μg 时,可取适量水样,加水至 250 mL)置于 500 mL 蒸馏装置中,加入 1 滴~2 滴甲基橙指示剂,再加入 5 mL 乙酸锌溶液,加入 1 g~2 g 酒石酸,溶液由橙黄色变成了橙红,迅速连接好蒸馏装置,将冷凝管下端插入盛有 5.0 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L)的 50 mL 具塞比色管的液面下。通过调节温度将蒸馏速度控制在 2 mL/min~3 mL/min,收集蒸馏液接近 50 mL,然后用水定容至 50 mL,混合均匀。取 10.0 mL 馏出液置于 25 mL 具塞比色管中。

5.1.3.2 于盛有试样的比色管中加入 5.0 mL 磷酸盐缓冲液,置于 37 °C 恒温水浴中,再加入 0.25 mL 氯胺 T 溶液,加塞混合,放置 5 min,然后加入 5.0 mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液,加水至 25 mL,混匀,在 37 °C 恒温水浴锅中放置 40 min,待测。

5.2 标准工作曲线的绘制

5.2.1 木薯粉标准曲线

分别准确吸取 0 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL 和 2.00 mL 氰离子标准液(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 10 mL 比色管中[相当于氰化物(CN^- 计)质量:0 μg 、0.40 μg 、0.80 μg 、1.20 μg 、1.60 μg 、2.00 μg],加入 2 g/L 氢氧化钠溶液至 5 mL,以下按照 5.1.1.2 与样品同步操作,取制备的标准曲线待测液,用 1 cm 比色皿,以 2 g/L 氢氧化钠溶液为空白溶液调节零点,于波长 638 nm 处测吸光度,以氰离子质量为横坐标,氰离子的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

5.2.2 蒸馏酒及其配制酒、食用酒精标准曲线

分别准确吸取 0 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL 和 2.00 mL 氰离子标准液(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 50 mL 烧杯中[相当于氰化物(CN^- 计)质量:0 μg 、0.40 μg 、0.80 μg 、1.20 μg 、1.60 μg 、2.00 μg],加入 5 mL 氢氧化钠溶液(2 g/L),放置 10 min,以下按照 5.1.2.1 和 5.1.2.3 与样品同步操作,取制备的标准曲线待测液,用 1 cm 比色皿,以 2 g/L 氢氧化钠溶液为空白溶液调节零点,于波长 638 nm 处测吸光度,以氰离子质量为横坐标,氰离子的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

5.2.3 包装饮用水、矿泉水标准曲线

分别准确吸取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL 和 1.00 mL 氰离子标准液(1.0 μg/mL)于 25 mL 比色管中〔相当于氰化物(CN⁻计)质量:0 μg、0.10 μg、0.20 μg、0.40 μg、0.80 μg、1.00 μg〕,加 2 g/L 氢氧化钠溶液至 10.0 mL,以下按照 5.1.3.2 与样品同步操作,取制备的标准曲线待测液,用 3 cm 比色皿,以 2 g/L 氢氧化钠溶液为空白溶液调节零点,于波长 638 nm 处测吸光度,以氰离子质量为横坐标,氰离子的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

5.3 试样的测定

5.3.1 木薯粉

取制备的试样待测液,用 1 cm 比色皿,以 2 g/L 氢氧化钠溶液为空白溶液调节零点,于波长 638 nm 处测定吸光度,根据标准曲线得到待测液中氰离子的质量。

5.3.2 蒸馏酒及其配制酒、食用酒精

同 5.3.1。

5.3.3 包装饮用水、矿泉水

取制备的试样待测液,用 3 cm 比色皿,以 2 g/L 氢氧化钠溶液为空白溶液调节零点,于波长 638 nm 处测定吸光度,根据标准曲线得到待测液中氰离子的质量。

6 分析结果的表述

6.1 木薯粉结果计算

试样中氰化物(以 CN⁻计)的含量按式(1)计算。

$$X = \frac{A \times 1\,000 \times V_1}{m \times V_2 \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中氰化物含量(以 CN⁻计),单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——测定试样溶液氰化物质量(以 CN⁻计),单位为微克(μg);

V_1 ——试样蒸馏液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

V_2 ——测定用蒸馏液体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——单位换算系数。

注:氰化物含量以 HCN 计时,结果乘以换算系数 1.038 5。

计算结果保留 3 位有效数字。

6.2 蒸馏酒及其配制酒、食用酒精结果计算

按 5.1.2.1 操作时试样中氰化物(以 CN⁻计)的含量按式(2)计算。

$$X = \frac{A \times 1\,000}{V \times 1\,000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中氰化物含量(以 CN⁻计),单位为毫克每升(mg/L);

A ——测定用试样中氰化物的质量,单位为微克(μg);

V ——试样体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——单位换算系数。

按 5.1.2.2 操作时试样中氰化物(以 CN^- 计)的含量按式(3)计算。

$$X = \frac{A \times 50 \times 1\,000}{V \times 2 \times 1\,000} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X ——试样中氰化物含量(以 CN^- 计),单位为毫克每升(mg/L);

A ——测定用试样中氰化物的质量,单位为微克(μg);

V ——试样体积,单位为毫升(mL);

50 ——试样蒸馏后定容体积,单位为毫升(mL);

2 ——馏出液移取体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——单位换算系数。

注:氰化物含量以 HCN 计时,结果乘以换算系数 1.038 5。

计算结果保留 3 位有效数字。

6.3 包装饮用水、矿泉水结果计算

试样中氰化物(以 CN^- 计)的含量按式(4)计算。

$$X = \frac{A \times V_1 \times 1\,000}{V \times V_2 \times 1\,000} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

X ——试样中氰化物含量(以 CN^- 计),单位为毫克每升(mg/L);

A ——从校准曲线上查得样品管中氰化物的质量,单位为微克(μg);

V_1 ——馏出液总体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——比色所用馏出液体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——单位换算系数。

注:氰化物含量以 HCN 计时,结果乘以换算系数 1.038 5。

计算结果保留 3 位有效数字。

7 精密度

重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过算术平均值的 15%。

8 其他

本方法蒸馏酒及其配制酒、食用酒精的检出限为 0.03 mg/L (芝麻香型白酒、酱香型白酒、特香型白酒的检出限为 0.30 mg/L),木薯粉的检出限为 0.30 mg/kg ,包装饮用水、矿泉水的检出限为 0.000 6 mg/L ;蒸馏酒及其配制酒、食用酒精的定量限为 0.10 mg/L (芝麻香型白酒、酱香型白酒、特香型白酒的定量限为 1.00 mg/L),木薯粉的定量限为 1.00 mg/kg ,包装饮用水、矿泉水的定量限为 0.002 mg/L 。

第二法 气相色谱法

9 原理

在密闭容器和一定温度下,试样中的氰化物经碱解或提取后,在酸性条件下用氯胺 T 将其衍生为氯化氰,氯化氰在气相和液相中达到平衡,将气相部分导入气相色谱仪进行分离,电子捕获检测器检测,以外标法定量。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

10.1 试剂

10.1.1 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

10.1.2 磷酸(H_3PO_4): $\geq 85\%$ 。

10.1.3 氢氧化钠(NaOH)。

10.2 试剂配制

10.2.1 氯胺 T 溶液(10 g/L):称取 0.1 g 氯胺 T,用水溶解定容至 10 mL,临用现配。

10.2.2 磷酸溶液(1+5):量取 10 mL 浓磷酸,加入到 50 mL 水中,混合均匀。

10.2.3 0.1%氢氧化钠溶液:称取 1.0 g 氢氧化钠,用水溶解定容至 1 L。

10.2.4 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 0.4 g 氢氧化钠,用水溶解定容至 1 L。

注:当配制氯胺 T 溶液浑浊时,需更换新配制的氯胺 T。

10.3 标准品

氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,以 CN^- 计):经国家认证并授予标准物质证书的标准品,保质期和储存条件参考标准物质证书。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 氰离子(以 CN^- 计)标准中间溶液:准确移取 2.00 mL 的氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 10.0 mL 的容量瓶,用 0.1%氢氧化钠溶液定容,此溶液质量浓度为 10.0 mg/L,临用现配。

10.4.2 氰离子(以 CN^- 计)标准工作溶液:移取适量氰离子(以 CN^- 计)标准中间溶液(10.0 mg/L),用 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液稀释配制成质量浓度分别为 0.001 mg/L、0.005 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的工作溶液,临用现配。

注:氰化物为剧毒物质,操作时请在通风橱进行。

11 仪器和设备

11.1 气相色谱仪:配有电子捕获检测器(ECD)。

11.2 顶空进样器。

11.3 顶空瓶:20 mL。

11.4 涡旋混合器。

11.5 分析天平:感量为 0.000 1 g。

11.6 超声波清洗器。

11.7 离心机:转速 $\geq 4\,000$ r/min。

12 分析步骤

12.1 样品前处理

12.1.1 试样制备

取固体试样约 500 g,用样品粉碎装置将其制成粉末,装入洁净容器,密封,于 0℃~4℃条件下保存。取液体试样约 500 mL,充分混匀,装入洁净容器中,密封,于 0℃~4℃条件下保存。

注:制样操作过程中必须防止样品受到污染。

12.1.2 试样溶液的测定

12.1.2.1 白酒、食用酒精

准确移取 0.20 mL 试样于顶空瓶中,加入 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液 9.80 mL,静置 5 min,加入 0.2 mL 磷酸溶液,然后加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液,立即加盖密封,待测。

12.1.2.2 粮食

准确称取试样 1 g(精确至 0.000 1 g),用水定容至 100 mL,超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 5 min,准确移取 10.00 mL 提取液于顶空瓶中,加入 0.2 mL 磷酸溶液,然后加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液,立即加盖密封,待测。

12.1.2.3 包装饮用水、矿泉水

准确移取 10.00 mL 试样于顶空瓶中,加入 0.2 mL 磷酸溶液,然后加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液,立即加盖密封,待测。

12.1.3 空白试验

除不加试样外,其他均按 12.1.2 测定步骤进行。

12.2 仪器参考条件

12.2.1 顶空分析条件见附录 A。

12.2.2 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下:

- 色谱柱:毛细管柱(聚乙二醇固定相),30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μ m(膜厚),或性能相当者;
- 色谱柱温度:40℃保持 5 min,以 50℃/min 速率升至 200℃保持 2 min;
- 载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$;
- 进样口温度:200℃;
- 检测器温度:260℃;
- 流比:5:1;
- 柱流速:1.5 mL/min。

12.3 标准曲线的制作

分别准确移取 10.00 mL 氰离子标准工作溶液(10.4.2)于 6 个顶空瓶中,加入 0.2 mL 磷酸溶液,然后加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液,立即加盖密封,涡旋混合,待测。

12.4 试样溶液的测定

标准溶液及样液均按 12.2 规定的条件进行测定,根据氰化物保留时间定性,测量样品溶液的峰面积(或峰高)响应值,采用外标法定量。样品溶液中氰化物衍生物的响应值应在标准线性范围内,若超出范围,在加磷酸溶液前用 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液稀释至范围内。在上述色谱条件下,氯化氰标准色谱图见附录 B 中图 B.1。

13 分析结果的表述

13.1 白酒、食用酒精、包装饮用水和矿泉水中氰化物(以 CN^- 计)结果计算

试样中氰化物(以 CN^- 计)含量按式(5)计算。

$$X = \frac{\rho - \rho_0}{V} \times 10 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X ——试样中氰化物(以 CN^- 计)的含量,单位为毫克每升(mg/L);

ρ ——由标准曲线得到的样液中氰化物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由标准曲线得到的空白试验中氰化物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品体积,单位为毫升(mL);

10 ——加酸衍生前顶空瓶中溶液体积,单位为毫升(mL)。

注:氰化物含量以 HCN 计时,结果乘以换算系数 1.038 5。

计算结果保留 3 位有效数字。

13.2 粮食中氰化物(以 CN^- 计)结果计算

试样中氰化物(以 CN^- 计)含量按式(6)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X ——试样中氰化物(以 CN^- 计)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——由标准曲线得到的样液中氰化物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由标准曲线得到的空白试验中氰化物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品质量,单位为克(g);

1 000 ——单位换算系数。

注:氰化物含量以 HCN 计时,结果乘以换算系数 1.038 5。

计算结果保留 3 位有效数字。

14 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

15 其他

本方法白酒和食用酒精的检出限为 0.02 mg/L,粮食的检出限为 0.03 mg/kg,包装饮用水和矿泉水的检出限为 0.001 mg/L;白酒和食用酒精的定量限为 0.05 mg/L,粮食的定量限为 0.10 mg/kg,包装饮用水和矿泉水的定量限为 0.002 mg/L。

第三法 气相色谱-质谱法

16 原理

在密闭容器和一定温度下,试样中的氰化物经碱解或提取后,在酸性条件下用氯胺 T 将其衍生为氯化氰,氯化氰在气相和液相中达到平衡,将气相部分导入气相色谱质谱联用仪进行分离,质谱检测器检测,以外标法定量。

17 试剂和材料

同第 10 章。

18 仪器和设备

18.1 气相色谱质谱联用仪:配有电子轰击源(EI)。

18.2 顶空进样器。

18.3 顶空瓶:20 mL。

18.4 涡旋混合器。

18.5 分析天平:感量为 0.000 1 g。

18.6 超声波清洗器。

18.7 离心机:转速 $\geq 4\,000$ r/min。

19 分析步骤

19.1 样品前处理

同 12.1。

19.2 仪器参考条件

19.2.1 顶空分析条件参见附录 A。

19.2.2 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下:

- 色谱柱:毛细管柱(聚乙二醇固定相),30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μ m(膜厚),或性能相当者;
- 色谱柱温度:40 $^{\circ}$ C 保持 2 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 速率升至 60 $^{\circ}$ C,保持 2 min,再以 50 $^{\circ}$ C/min 速率升至 200 $^{\circ}$ C,保持 2 min;
- 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$;

- d) 进样口温度:200 ℃;
- e) 分流比:10 : 1;
- f) 柱流速:1.5 mL/min。

19.2.3 质谱参考条件

质谱参考条件如下:

- a) 电离方式:电子轰击电离源(EI);
- b) 离子源温度:230 ℃;
- c) 接口温度:220 ℃;
- d) 溶剂延迟时间:1 min;
- e) 监测方式:选择离子扫描(SIM),扫描离子 m/z :61、63、35,定量离子 m/z :61。

19.3 标准曲线的制作

同 12.3。

19.4 试样溶液的测定

19.4.1 定性确证

在 19.2 仪器条件下,试样待测液和标准工作溶液的目标化合物在相同保留时间处(变化范围在 $\pm 0.5\%$ 内)出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标工作溶液的质谱图一致,其丰度比 k 与质量浓度相当的标准工作溶液相比应符合表 1,可定性目标化合物。

表 1 气相色谱-质谱定性确证相对离子丰度最大容许误差

| 相对离子丰度/% | $k > 50$ | $20 < k \leq 50$ | $10 < k \leq 20$ | $k \leq 10$ |
|-----------|----------|------------------|------------------|-------------|
| 允许的相对偏差/% | ± 10 | ± 15 | ± 20 | ± 50 |

19.4.2 定量测定

标准溶液及样液均按 19.2 规定的条件进行测定,测量样品溶液的峰面积(或峰高)响应值,采用外标法定量。样品溶液中氰化物衍生物的响应值应在标准线性范围内,若超出范围,在加磷酸溶液前用 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液(10.2.4)稀释至范围内再进行测定。

20 分析结果的表述

同第 13 章。

21 精密度

同第 14 章。

22 其他

同第 15 章。

第四法 离子色谱法

23 原理

试样进入色谱柱,随着淋洗液的流动,试样中氰化物与色谱柱上的活性交换基团反复发生交换与洗脱,根据氰化物与其他离子在色谱柱上的保留特性不同实现分离,用安培检测器进行测定。以色谱峰的相对保留时间定性,以峰面积或峰高定量。

24 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

24.1 试剂

24.1.1 醋酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$): $\geq 99.0\%$ 。

24.1.2 氢氧化钠(NaOH):50%(质量分数)。

24.1.3 乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$): $\geq 99\%$ 。

24.1.4 甲醇(CH_3OH)。

24.1.5 乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)。

24.2 试剂配制

24.2.1 淋洗液:100 mmol/L 氢氧化钠+500 mmol/L 醋酸钠+0.5%乙二胺(体积比):称取 41.02 g 醋酸钠溶解于 1 L 水中,过 0.22 μm 的尼龙微孔滤膜,加入 5.00 mL 乙二胺和 5.24 mL 50%氢氧化钠。

24.2.2 500 mmol/L 氢氧化钠溶液:吸取 50%氢氧化钠 2.62 mL 加入 100 mL 水中,混合均匀。

24.3 标准品

氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,以 CN^- 计):经国家认证并授予标准物质证书的标准品,保质期和储存条件参考标准物质证书。

24.4 标准溶液配制

24.4.1 蒸馏酒及其配制酒、食用酒精标准系列溶液配制

24.4.1.1 氰化物(以 CN^- 计)标准中间液(1.00 mg/L):吸取氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)0.20 mL 于 10 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀,临用现配。

24.4.1.2 氰化物(以 CN^- 计)标准系列工作液:分别吸取氰化物(以 CN^- 计)标准中间液(1.00 mg/L) 0.050 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL 和 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀。氰化物(以 CN^- 计)标准系列工作液的质量浓度分别为 0.005 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L 和 0.100 mg/L。临用现配。

24.4.2 包装饮用水和矿泉水标准系列溶液配制

24.4.2.1 氰化物(以 CN^- 计)标准中间液(1.00 mg/L):吸取氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)0.20 mL 于 10 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀,临用现配。

24.4.2.2 氰化物(以 CN^- 计)标准系列工作液:分别吸取氰化物标准溶液(1.00 mg/L)0.050 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL 和 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,再加入 0.10 mL 氢氧化

钠溶液(500 mmol/L),混匀。氰化物(以 CN^- 计)标准系列工作液的质量浓度分别为 0.005 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L 和 0.100 mg/L,临用现配。

24.4.3 饮料(以杏仁为原料)标准系列溶液配制

24.4.3.1 氰化物(以 CN^- 计)标准中间液(0.40 mg/L):吸取氰化物标准溶液(50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)0.40 mL 于 50 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀,临用现配。

24.4.3.2 氰化物(以 CN^- 计)标准系列工作液:分别吸取氰化物(以 CN^- 计)标准中间液(0.40 mg/L)0.05 mL、0.10 mL、0.15 mL、0.20 mL、0.25 mL 和 0.50 mL 于 10 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀。氰化物(以 CN^- 计)标准系列工作液的质量浓度分别为 0.002 0 mg/L、0.004 0 mg/L、0.006 0 mg/L、0.008 0 mg/L、0.010 mg/L 和 0.020 mg/L。临用现配。

注:氰化物为剧毒物质,操作时请在通风橱进行。

24.5 材料

24.5.1 尼龙滤膜:孔径 0.22 μm ,直径 50 mm。

24.5.2 尼龙滤膜过滤器:孔径 0.22 μm ,直径 10 mm。

25 仪器和设备

25.1 离子色谱仪:配脉冲安培检测器(附银工作电极)。

25.2 分析天平:感量 0.000 1 g。

25.3 离心机:转速 $\geq 5\,000$ r/min。

25.4 涡旋振荡器。

25.5 移液器和移液管:0.1 mL~1 mL,1 mL~10 mL。

25.6 IC-RP 固相萃取柱:1 mL 或 2.5 mL,使用前依次用 5 mL 的甲醇、10 mL 的水活化,放置 10 min 使之充分平衡。

26 分析步骤

26.1 样品前处理

26.1.1 试样制备

取样品约 500 mL,充分混匀,装入洁净容器中,密封,于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保存。

26.1.2 试样稀释、净化及酸碱度的调节

26.1.2.1 包装饮用水、矿泉水

准确移取 10.0 mL 试样于比色管中,加入 0.1 mL 氢氧化钠溶液(500 mmol/L),混匀,待测。

26.1.2.2 蒸馏酒及其配制酒、食用酒精

准确移取 1.00 mL 试样于 10.0 mL 比色管中,用水定容至刻度,混匀,然后经 0.22 μm 尼龙微孔滤膜过滤,待测。当样品颜色较深或含糖量较高时,将待测液先通过 IC-RP 固相萃取柱,整个流速控制在 4 mL/min,弃去最初的 3 mL 或 6 mL(根据柱子规格选择),再经 0.22 μm 尼龙微孔滤膜过滤,待测。

26.1.2.3 饮料(以杏仁为原料)

准确移取 4.00 mL 试样于 10.0 mL 比色管中,用乙腈定容至刻度,涡旋混匀 2 min,转移至离心管中,静置后离心 10 min。准确移取上清液 2.5 mL,用水定容至 10.0 mL。取上述溶液适量,先通过 IC-RP 固相萃取柱,整个流速控制在 4 mL/min,弃去最初的 3 mL 或 6 mL(根据柱子规格选择),再经 0.22 μm 尼龙微孔滤膜过滤,待测。

26.2 仪器参考条件

色谱柱:填料为具有烷基季铵基团的聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物的阴离子保护柱和分离柱,或性能相当者。

淋洗液:100 mmol/L 氢氧化钠+500 mmol/L 醋酸钠+0.5% 乙二胺(体积比),等度淋洗。

流速:1 mL/min。

柱温:30 ℃。

检测器:安培检测器。

进样体积:饮料(以杏仁为原料)250 μL;其他 50 μL。

26.3 标准曲线的制作

将标准系列工作液分别注入离子色谱仪中,测定相应的峰面积,以标准系列工作液中氰化物的质量浓度为横坐标,以峰面积的响应值为纵坐标,绘制标准曲线。氰化物标准溶液的色谱图见附录 D 图 D.1。

26.4 试样溶液的测定

将试样溶液注入离子色谱仪中,得到峰面积响应值,根据标准曲线得到待测液中氰化物的质量浓度。

27 分析结果的表述

试样中氰化物(以 CN^- 计)的含量按式(7)计算。

$$X = \rho \times f \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

X ——试样中氰化物(以 CN^- 计)的含量,单位为毫克每升(mg/L);

ρ ——由标准曲线得到的试样溶液中氰化物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

f ——稀释倍数。

注:氰化物含量以 HCN 计时,结果乘以换算系数 1.038 5。

计算结果保留 3 位有效数字。

28 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

29 其他

本方法包装饮用水、矿泉水的检出限为 0.001 5 mg/L,定量限为 0.005 mg/L;当稀释倍数为 10 时,

蒸馏酒及其配制酒、食用酒精的检出限为 0.015 mg/L,定量限为 0.05 mg/L。当稀释倍数为 10、进样量为 250 μ L 时,饮料(以杏仁为原料)的检出限为 0.006 mg/L,定量限为 0.020 mg/L。

第五法 流动注射/连续流动-分光光度法

30 原理

试样中的氰化物在酸性条件下,通过在线蒸馏将氰化物以氢氰酸的形式蒸馏出,气态氢氰酸被氢氧化钠溶液吸收,在弱酸性条件下,氰离子和氯胺 T 反应生成氯化氰,再与异烟酸反应,经水解生成戊烯二醛,戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩合生成蓝色染料,与标准系列比较定量。

31 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

31.1 试剂

- 31.1.1 氢氧化钠(NaOH)。
- 31.1.2 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 31.1.3 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)。
- 31.1.4 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)。
- 31.1.5 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCIN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。
- 31.1.6 1,3-二甲基巴比妥酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$)。
- 31.1.7 异烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)。
- 31.1.8 磷酸(H_3PO_4):85%。
- 31.1.9 次磷酸(H_3PO_2):50%。
- 31.1.10 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)。
- 31.1.11 聚氧乙烯十二醚(Brij35)溶液: $\omega=30\%$ 。

31.2 试剂配制

31.2.1 流动注射法

- 31.2.1.1 氢氧化钠溶液(1.0 g/L):称取 1.0 g 氢氧化钠,溶于水中,并定容至 1 000 mL,临用现配,使用时需先脱气,此溶液也用于标准曲线及白酒样品的碱解稀释处理。
- 31.2.1.2 蒸馏试剂(pH=3.8):称取 13.2 g 酒石酸于 1 000 mL 的烧杯中,加入 800 mL 水,然后再称取 3.5 g 氢氧化钠加入上述溶液中溶解后,用水定容至 1 000 mL 容量瓶中。
- 31.2.1.3 缓冲溶液(pH=4.0):称取 97.0 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4),用水定容至 1 000 mL,有效期 1 个月。
- 31.2.1.4 氯胺 T 溶液:称取 2.0 g 氯胺 T 定容于 500 mL 水中,放置于棕色玻璃瓶中,临用现配,使用前必须脱气。
- 31.2.1.5 异烟酸/巴比妥酸显色剂:称取 12.0 g 氢氧化钠,加 500 mL 水溶解,加入待完全溶解后,称取 16.8 g 1,3-二甲基巴比妥酸加入其中,待完全溶解后,再加入 13.6 g 异烟酸,用水定容至 1 000 mL,贮存在棕色玻璃瓶中,有效期 1 个月(如果溶液中有不溶物质需用滤纸过滤后再使用),使用前必须脱气处理。

31.2.2 连续流动法

31.2.2.1 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 20 g 氢氧化钠溶于 500 mL 水中,用水定容至 1 000 mL。

31.2.2.2 蒸馏试剂:将 250 mL 磷酸加入 500 mL 水中,加入 50 mL 次磷酸混合均匀,用水定容至 1 000 mL。

31.2.2.3 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 4 g 氢氧化钠溶于 500 mL 水中,用水定容至 1 000 mL。

31.2.2.4 pH 5.2 缓冲溶液:溶解 13.6 g 磷酸二氢钾和 0.34 g 磷酸氢二钾于 800 mL 水中,用 0.5 mol/L NaOH 调节 pH=5.2;用水定容至 1 000 mL,加 3 mL Brij35 混合均匀。用棕色瓶装,放冰箱 4 ℃ 保存。

31.2.2.5 氯胺 T 溶液:称取 1 g 氯胺 T 溶于 500 mL 水中。

31.2.2.6 显色试剂:称取 4.4 g 氢氧化钠溶于 400 mL 水中,加入 6.8 g 巴比妥酸和 6.8 g 异烟酸,30 ℃ 搅拌 1 h,用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH=5.5,定容至 500 mL。

31.3 标准品

同 3.3。

31.4 标准溶液配制

同 3.4。

32 仪器设备

32.1 分析天平:感量为 0.001 g。

32.2 pH 计。

32.3 全自动流动注射仪或流动分析仪:自动进样器,化学分析单元,600 nm 检测器及数据处理单元。

33 分析步骤

33.1 样品前处理

33.1.1 包装饮用水、矿泉水

样品可直接上机检测。

33.1.2 蒸馏酒及其配制酒、食用酒精

准确吸取 1.00 mL 试样(其中芝麻香型白酒、酱香型白酒、特香型白酒试样吸取 0.25 mL)于 25 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(1.0 g/L)定容至刻度混匀,放置 10 min,样品碱解后进样测定。

33.2 仪器操作

参考仪器说明书,开机,调整流路系统,选择相应分析条件预热仪器。

33.3 测定

流路系统稳定后,依次测定标准系列及样品。

33.3.1 标准曲线的绘制

分别吸取氰离子标准溶液(1.0 μg/mL)0.100 mL、0.500 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL

于 100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠稀释液(1.0 g/L)定容至刻度,质量浓度分别为 1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L,试液放置 10 min 后倒入自动进样器的相应位置试管中,启动仪器工作站,以氰离子质量浓度为横坐标,氰离子的峰面积(或峰高)为纵坐标,绘制标准曲线。

33.3.2 试样的测定

将预处理好的试样溶液按照与 33.2 相同的条件进行测定,得到试样溶液的峰面积,根据标准曲线得到待测试样中氰离子的质量浓度。

34 分析结果表达

试样中氰化物(以 CN⁻ 计)含量按式(8)计算。

$$X = \frac{\rho}{1\ 000} \times f \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

X ——试样中氰化物(以 CN⁻ 计)的含量,单位为毫克每升(mg/L);

ρ ——由标准曲线得到的样液中氰化物的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

f ——样品稀释倍数;

1 000 ——换算系数。

注:氰化物含量以 HCN 计时,结果乘以换算系数 1.038 5。

计算结果保留 3 位有效数字。

35 精密度

重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过算术平均值的 10%。

36 其他

本方法蒸馏酒及其配制酒、食用酒精的检出限为 0.015 mg/L(芝麻香型白酒、酱香型白酒、特香型白酒的检出限为 0.06 mg/L),包装饮用水的检出限为 0.000 6 mg/L;蒸馏酒及其配制酒、食用酒精的定量限为 0.050 mg/L(芝麻香型白酒、酱香型白酒、特香型白酒的定量限为 0.20 mg/L),包装饮用水的定量限为 0.002 0 mg/L。

附 录 A
顶空分析参考条件

顶空分析参考条件如下：

- a) 顶空平衡温度:50 ℃；
- b) 定量环温度:55 ℃；
- c) 传输线温度:100 ℃；
- d) 顶空加热时间:30 min；
- e) 进样时间:0.66 min；
- f) 加压时间:0.2 min；
- g) 载气压力:0.137 MPa；
- h) 辅助气压力:0.069 MPa。

附 录 B
氯化氰标准气相色谱图

B.1 氯化氰标准气相色谱图见图 B.1。

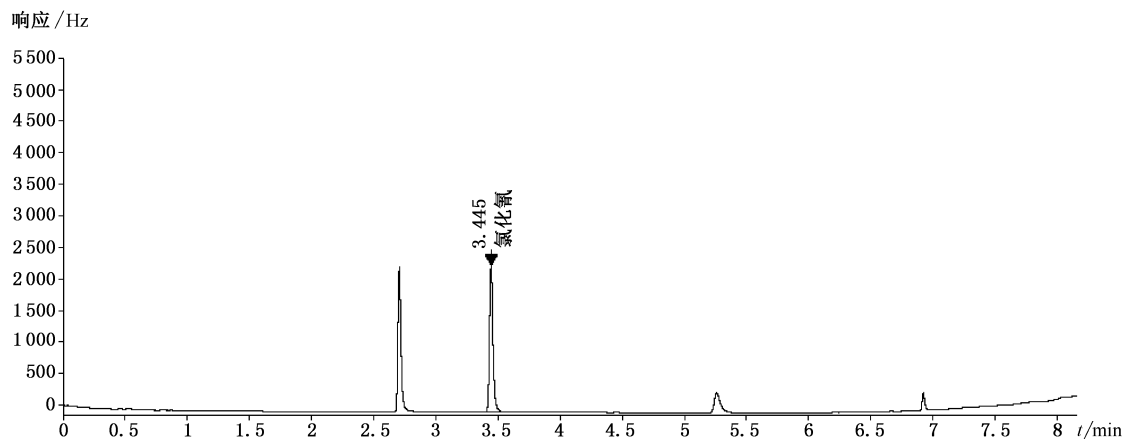


图 B.1 氯化氰(质量浓度 0.05 mg/L)标准气相色谱图

B.2 氯化氰标准气质谱图见图 B.2。

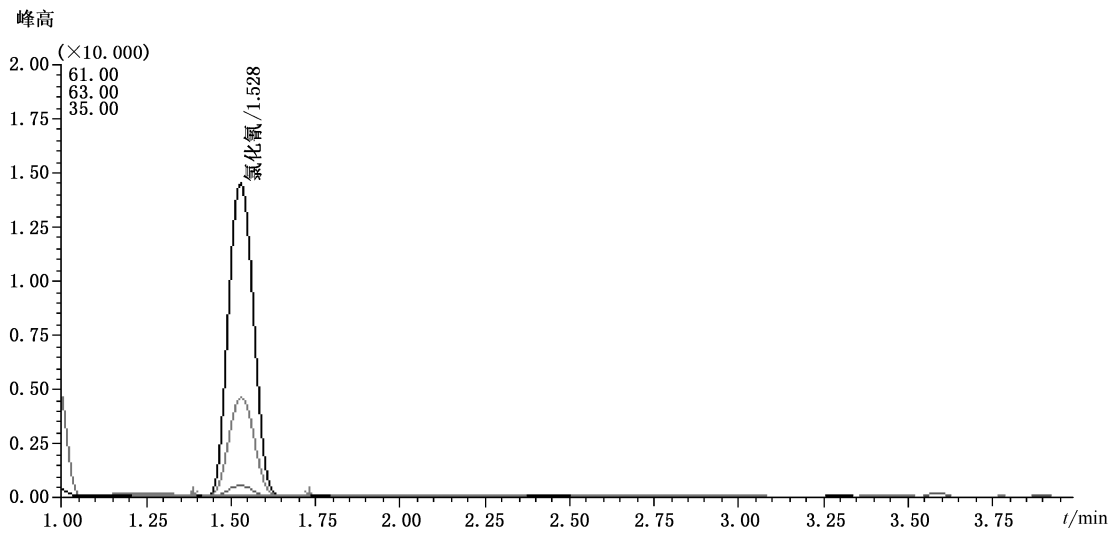


图 B.2 氯化氰(质量浓度 0.05 mg/L)标准气质谱图

B.3 氯化氰标准气质质谱图见图 B.3。

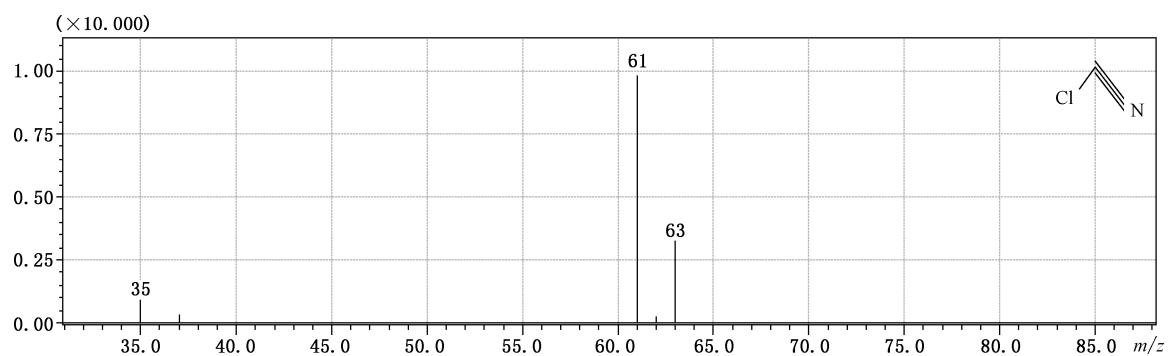


图 B.3 氯化氰标准气质质谱图

附 录 C
离子色谱条件的设置及标准色谱图示例

C.1 示例一(表 C.1、图 C.1)

- 色谱条件如下：
- a) 色谱柱：填料为具有烷基季铵基团的聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物的阴离子保护柱和分离柱；
 - b) 检测器：银工作电极(氧化点位为-0.1 V)，Ag/AgCl 参比电极，安培检测器脉冲模式；
 - c) 柱温：30 ℃。

表 C.1 电位波形程序

| 时间 s | 电位 V | 积分 |
|---------|---------|----|
| 0.00 | -0.10 | |
| 0.20 | -0.10 | 开始 |
| 0.90 | -0.10 | 结束 |
| 0.91 | -1.00 | |
| 0.93 | -0.30 | |
| 1.00 | -0.30 | |

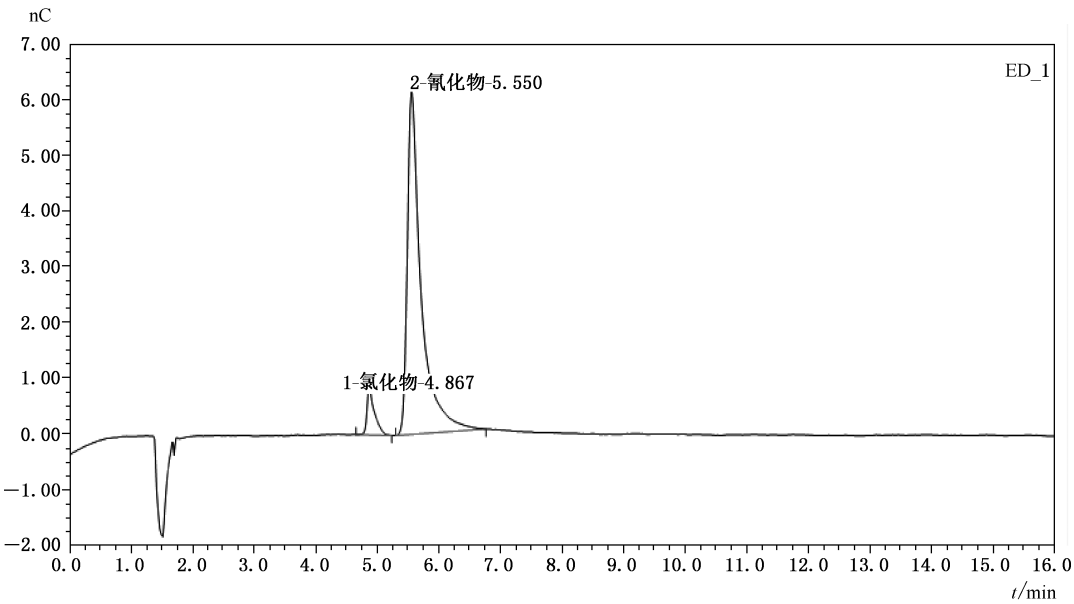


图 C.1 氟化物(质量浓度 0.02 mg/L)标准离子色谱图

C.2 示例二(图 C.2)

色谱条件如下:

- a) 色谱柱:填料为具有季铵基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物的阴离子分离柱和阴离子保护柱;
- b) 检测器:银工作电极(氧化电位 0 V),Pd 参比电极,安培检测器直流模式,扫描范围自动;
- c) 柱温:35 ℃。

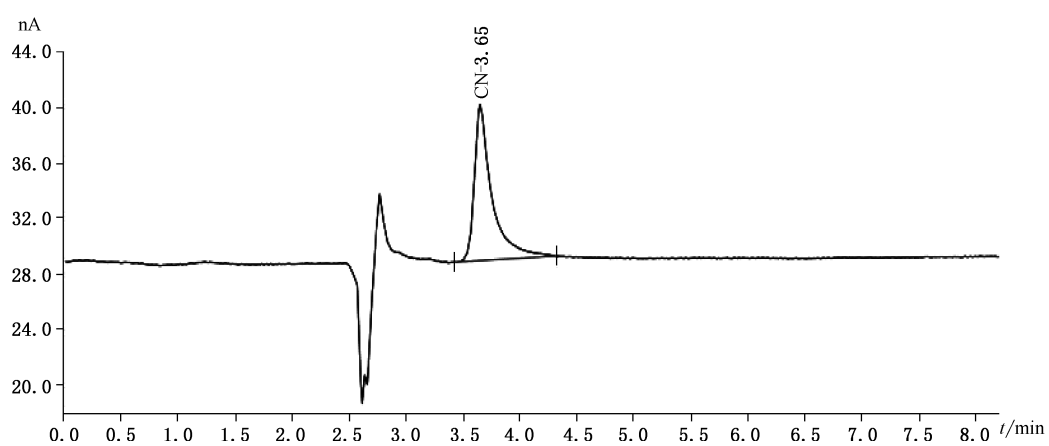


图 C.2 氰化物(质量浓度 0.02 mg/L)标准离子色谱图

附 录 D
蒸馏酒及其配制酒中流动注射/连续流动氰离子测定图谱

蒸馏酒及其配制酒中氰离子测定图谱见图 D.1。

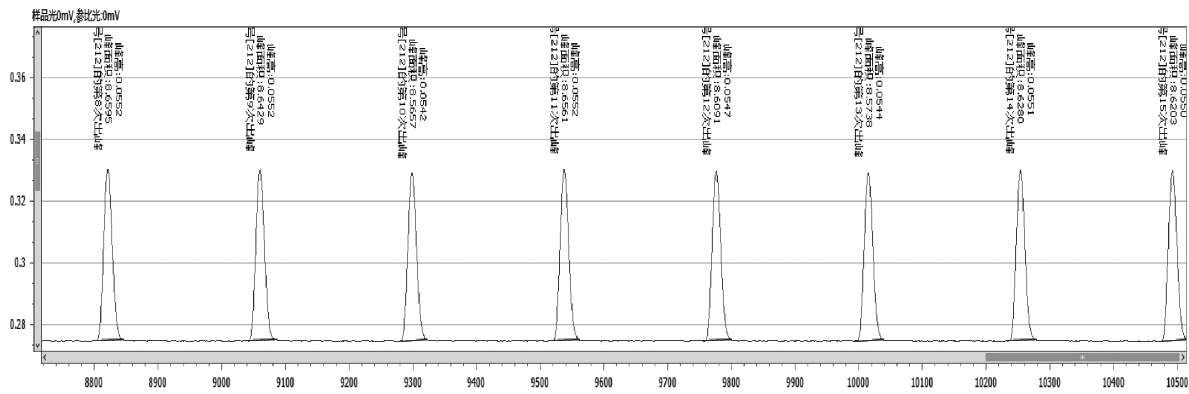


图 D.1 蒸馏酒及其配制酒中氰离子测定图谱