

分光光度法测定不合格白酒中氰化物含量的不确定度评定

夏莲^{1,2}

1 安徽省食品药品检验研究院

2 国家农副加工食品质量检验检测中心

DOI:10.32629/pe.v4i3.21091

[摘要] 应用紫外可见分光光度计测定白酒中氰化物的含量,针对测量数学模型建立了可见分光光度法测定不合格白酒中氰化物含量不确定度的评定方法。

[关键词] 可见分光光度法;白酒;氰化物

中图分类号: TS262.3 文献标识码: A

Evaluation of uncertainty in determination of cyanide content in unqualified liquor by Visible Spectrophotometry

Lian Xia^{1,2}

1 Anhui Institute for Food and Drug Control

2 China National Center for Quality Inspection and Test of Agricultural-Avocation Processed Food

[Abstract] The content of cyanide in liquor was determined by ultraviolet-visible spectrophotometer, and the uncertainty evaluation method for the determination of cyanide content in unqualified liquor by visible spectrophotometry was established according to the measurement mathematical model.

[Key words] visible spectrophotometry; liquor; cyanide

氰化物在自然界很多植物中广泛存在。植物如木薯、苦杏仁、高粱等中氰化物以含氰苷的形式存在。酿酒过程中,一些植物含有的氰苷经水解可以产生氰化物。使用薯类粮食生产酒或食用酒精,出酒率高且成本低廉,但氰化物含量较高。根据《食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒》(GB2757-2012)规定,氰化物(以HCN计)在白酒(粮谷类)中最大限量值为8.0mg/L(根据100%酒精度的折算值)^[1]。

GB5009.36-2023^[2]第一分光光度法是白酒中氰化物测定的主要方法。不合格的白酒的氰化物含量一般在8.0mg/L-20.0mg/L。对于在临界值附近的白酒判定需要对不确定度进行评定。本实验目的是建立紫外可见分光光度法测定不合格白酒氰化物的不确定度的评定方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

主要仪器: 岛津紫外可见分光光度计(UV-2600),电子天平(MettlerMS1602TS),wigginsVortex3000涡旋混匀器,LabTechE H45B恒温电热板,HH数显恒温水浴锅。

主要试剂均按照GB5009.36-2023^[2]中第一法标准进行配制。

1.2 测量方法及数学模型

本实验室测定白酒中氰化物含量的方法是在GB5009.36-2023第一法的基础上建立的。操作步骤按照标准进行。试样中氰

化物的含量数学模型: $X = \frac{C \times 1000 \times f}{V \times 1000}$

X: 白酒样液中氰化物含量(以CN计),单位为毫克每升(mg/L); C: 待测白酒样液中氰化物的质量,单位为微克(μg); V: 待测白酒样液体积,单位为毫升(mL); f: 待测液稀释倍数; 1000: 换算系数。

2 结果与分析

2.1 分析不确定度来源

由数学模型可确定影响测量不确定度的主要来源为: 白酒样品的取样体积、样液的定容体积、氰化物标准溶液的配制和梯度稀释、氰化物标准曲线的拟合、白酒待测样液显色定容后的稀释、样液中氰化物测量的重复性以及白酒的酒精度。

2.2 白酒样品测量重复性的不确定度 u_r (A)

表1 样品测量数据及结果

测定次数	吸光度平均值	稀释液浓度/μg	稀释倍数f	样品CN质量/μg	氰化物质量浓度 (按酒精度100%vol折算)/(mg·L ⁻¹)
1	0.6281	1.9849	2	3.97	9.21
2	0.6232	1.9694	2	3.94	9.14
3	0.6238	1.9712	2	3.94	9.14
4	0.6277	1.9836	2	3.97	9.21
5	0.6196	1.9576	2	3.92	9.10
6	0.6308	1.9937	2	3.99	9.26
平均值				3.96	9.18

对白酒样品进行6次测定, 测量数据及结果如表1所示。

对白酒样品中氰化物含量进行了6次重复测定, 得到白酒样品中氰化物含量平均值为9.18mg/L。6次测量结果的标准偏差 s 、测量平均值的标准偏差 s_x 、相对不确定度 $u_r(A)$ 为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - 9.18)^2}{6-1}} = 0.0596 \text{ mg/L}$$

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0596}{\sqrt{6}} = 0.0243 \text{ mg/L}$$

$$\text{即 } u(A) = s_x = 0.0243 \text{ mg/L}$$

$$u_r(A) = \frac{0.0243}{9.18} = 0.00265$$

2.3白酒样液吸取体积的不确定度 $u(V_1)$

2.3.1 1mL A级单标吸量管容量所引入的不确定度 $u_1(V_1)$

根据JJG 196-2006^[3] 1mLA级单标吸量管容量允差为 ± 0.007 mL, 按 $k=\sqrt{3}$ 得:

$$u_1(V_1) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.007}{\sqrt{3}} = 0.00404 \text{ mL}$$

2.3.2温度波动的不确定度 $u_2(V_1)$

水的膨胀系数 $\alpha = 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 单标吸量管在 20°C 校准, 温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 范围内波动, 温度变化引起的单标吸量管中液体体积变化

所引入的相对标准不确定度为: $u_{2(V_1)} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 1.0 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.00024 \text{ mL}$

2.3.3吸取样液体积不确定度 $u(V_1)$ 的合成

吸取样液体积的不确定度和相对不确定度为:

$$u(V_1) = \sqrt{u_1(V_1)^2 + u_2(V_1)^2} = \sqrt{0.00404^2 + 0.00024^2} = 0.00405 \text{ mL}$$

$$\frac{0.00405}{1.0}$$

2.4样品溶液定容体积的不确定度 $u(V_2)$

2.4.1 10mL比色管容量允差引入的不确定度 $u_1(V_2)$

10mL比色管的容量允差为 ± 0.10 mL, 按 $k=\sqrt{3}$ 得: $u_1(V_2) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ mL}$

2.4.2忽略温度波动影响白酒样品溶液定容体积的不确定度和相对不确定度分别为:

$$u(V_2) = u_1(V_2) = 0.0577 \text{ mL} \quad u_r(V_2) = \frac{0.0577}{10.0} = 0.00577$$

2.5水中氰成分分析标准物质配制引入的不确定度 $u(C_1)$

2.5.1水中氰成分分析标准物质引入的不确定度 $u_1(C_1)$

查水中氰成分分析标准物质证书GBW(E)080115, 相对扩展不确定度为1%($k=2$), 相对不确定度为: $u_{r_1}(C_1) = \frac{0.01}{2} = 0.005$

2.5.2吸取水中氰标准物质引入的不确定度 $u_2(C_1)$

2mL的A级单标吸量管的容量允差为 ± 0.010 mL, 按 $k=\sqrt{3}$ 得:

$$u_{21}(C_1) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.010}{\sqrt{3}} = 0.00577 \text{ mL}$$

温度波动对单标吸量管引入的不确定度 $u_{22}(C_1)$ 和相对不确定度 $u_{r_2}(C_1)$:

$$u_{22}(C_1) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 2.0 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.00048 \text{ mL}$$

$$u_{r_2}(C_1) = \frac{\sqrt{u_{21}(C_1)^2 + u_{22}(C_1)^2}}{2.0} = 0.00289$$

2.5.3水中氰标准物质定容体积引入的不确定度 $u_3(C_1)$

100mL的A级容量瓶的容量允差为 ± 0.10 mL, 按 $k=\sqrt{3}$ 得:

$$u_3(C_1) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ mL}$$

$$u_{r_3}(C_1) = \frac{0.0577}{100.0} = 5.77 \times 10^{-4}$$

2.5.4水中氰标准物质使用溶液配制相对不确定度的合成相对不确定度为:

$$u_r(C_1) = \sqrt{u_{r_1}(C_1)^2 + u_{r_2}(C_1)^2 + u_{r_3}(C_1)^2} = \sqrt{0.005^2 + 0.00289^2 + (5.77 \times 10^{-4})^2} = 0.00580$$

2.6水中氰标准溶液梯度配制引入的不确定度 $u(C_{\text{标}})$

2.6.1水中氰标准溶液梯度配制引入的不确定度 $u(V_{\text{标}})$

1mL、2mL的A级分度吸量管容量允差分别为 ± 0.008 mL、 ± 0.012 mL, 当吸取0.4mL和1.2mL时, 根据GB 12807-2021《实验室玻璃仪器玻璃量器分度吸量管》^[4]要求, 将其容量允差减半后再

进行计算, 按 $k=\sqrt{3}$, 公式 $u_r(V_{3i}) = \frac{a}{\sqrt{3} \times V_{3i}}$ 进行计算。10mL比色管

的容量允差为 ± 0.10 mL, 按 $k=\sqrt{3}$, $u_r(V_4) = \frac{0.10}{\sqrt{3} \times 10} = 0.00577$, 具体结果如下表2所示。

表2 各浓度的不确定度及其分量计算结果

标准系列	移液管吸取体积(容量允差)	吸取体积相对不确定度 $u_{r_{V_3}}$	定容体积相对不确定度 $u_{r_{V_4}}$	合成相对不确定度
0	0	0	0	0
0.40	0.4(± 0.004)	0.00577	0.00577	0.00816
0.80	0.8(± 0.008)	0.00577	0.00577	0.00816
1.20	1.2(± 0.006)	0.00289	0.00577	0.00645
1.60	1.6(± 0.012)	0.00433	0.00577	0.00721
2.00	2.0(± 0.012)	0.00346	0.00577	0.00673

2.6.2水中氰标准溶液梯度配制引入的不确定度合成

$$u_r(C_{\text{标}}) = \sqrt{0^2 + 0.00816^2 + 0.00816^2 + 0.00645^2 + 0.00721^2 + 0.00673^2} = 0.01649$$

2.7待测白酒样液定容后稀释引入的不确定度 $u(C_{\text{稀释}})$

由于待测样液定容后显色的吸光度大于最高浓度点的吸光度, 所以需进行稀释, 由此引入了新的不确定度。用5mL单标吸量管吸取样液加入10mL容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度线。

2.7.1单标吸量管容量引入的不确定度 $u_1(V_5)$

5mL A级单标吸量管容量允差为 ± 0.015 mL, 按 $k=\sqrt{3}$ 得:

$$u_{11}(V_5) = \frac{0.015}{\sqrt{3}} = 0.00866 \text{ mL}$$

温度波动产生的不确定度为: $u_{12}(V_5) = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5.0 \times 2}{\sqrt{3}} =$

0.00121 mL

吸取样液体积的不确定度和相对不确定度为:

$$u_1(V_5) = \sqrt{u_{11}(V_5)^2 + u_{12}(V_5)^2} = \sqrt{0.00866^2 + 0.0012^2} = 0.00874 \text{ mL}$$

$$u_{r_1}(V_5) = \frac{0.00874}{5.0} = 0.00175$$

2.7.2待测样液定容体积引入的不确定度 $u_2(v_6)$

10mL A级容量瓶的容量允差为 $\pm 0.020\text{mL}$,按 $k=\sqrt{3}$ 得:

$$u_{21}(v_6) = \frac{a - 0.020}{\sqrt{3}} = 0.0115\text{mL}$$

样液测定与标准系列配制在同一室温下进行,忽略温度波动的影响。得到定容体积的不确定度和相对不确定度为:

$$u_2(v_6) = u_{21}(v_6) = 0.0115\text{mL} \quad u_{r2}(v_6) = \frac{0.0115}{10.0} = 0.00115$$

2.7.3待测样液稀释的相对不确定度的合成

$$u_r(c_{\text{稀释}}) = \sqrt{u_{r1}(V_5)^2 + u_{r2}(V_5)^2} = \sqrt{0.00175^2 + 0.00115^2} = 0.00209$$

2.8氰化物标准溶液梯度拟合标准曲线引入的不确定度 $u(c_{\text{拟}})$

氰化物标准溶液梯度总共6个浓度,每个浓度点测量3次,得到线性方程为: $y=0.31137x+0.01003$, $R^2=0.99988$,可知吸光度值对 CN^- 浓度的线性关系良好;每份样品溶液测量3次,以吸光度平均值计算白酒样液中氰离子的质量。由表1可知样品溶液氰离子的平均质量为 $3.96\mu\text{g}$ 。标准溶液系列具体测量结果如表3所示。

表3 标准系列各点吸光度的测量值

CN质量 (ms)/ μg	吸光度值(A)				标准曲线拟合值
	测量1	测量2	测量3	平均值	
0.00	0.01240	0.01315	0.01260	0.01272	0.01003
0.40	0.13391	0.13339	0.13345	0.13358	0.13458
0.80	0.25577	0.25408	0.26092	0.25692	0.25913
1.20	0.38003	0.38213	0.38326	0.38181	0.38367
1.60	0.51126	0.50689	0.50913	0.50909	0.50822
2.00	0.63340	0.63485	0.63455	0.63427	0.63277
$\bar{m}_s=1.0$					

拟合曲线引入的不确定度为: $u(c_{\text{拟}}) = \frac{s(A_r)}{a} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(m - \bar{m}_s)^2}{\sum (m_i - \bar{m}_s)^2}}$

$$\frac{0.00111}{0.31137} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{18} + \frac{(3.96 - 1.0)^2}{2.8}} = 0.00669\mu\text{g}$$

式中: $s(A_r)$ 为标准曲线峰面积比的残差, $s(A_r)=0.00111$; a 为氰化物标准曲线的斜率, $a=0.31137$; P 为白酒样液的测量次数, $P=3$; N 为氰化物标准溶液总测量次数, $N=6 \times 3=18$; m 为白酒样液平均值, μg ; m_i 为氰化物标准溶液浓度, μg ; $\bar{m}_s$ 为氰化物标准溶液浓度的平均值, μg 。标准曲线峰面积比的残差计算为:

$$s(A_r) = \sqrt{\frac{\sum (A_i - (a c_i + b))^2}{Mn - 2}} = \sqrt{\frac{0.0000196}{6 \times 3 - 2}} = 0.00111$$

式中: A_i 为氰化物标准溶液吸光度; M 为氰化物标准溶液曲线点数, $M=6$; n 为氰化物标准溶液的每个浓度点测量次数, $n=3$; b 为氰化物标准曲线的截距, $b=0.01003$ 拟合标准曲线的相对不

$$\text{确定度为: } u_r(c_{\text{拟}}) = \frac{0.00669}{3.96} = 0.00169$$

2.9白酒酒精度的不确定度 $u(e)$

酒精度不确定度的评定过程见《密度瓶法测量白酒中酒精度的不确定度评定》^[5],评定结果为酒精度 $43.1\% \text{vol}$,扩展不确定度 $u(e)=0.1\% \text{vol}$,相对不确定度为: $u_r(e) = \frac{0.05}{43.1} = 0.00116$

3 标准测量不确定度的评定

白酒样液的取样体积、白酒样液的定容体积、氰化物标准溶液配制、氰化物标准溶液梯度稀释、氰化物标准曲线拟合、白酒样液的稀释、样液中氰化物浓度测量重复性、白酒酒精度这8部分互相独立,合成相对不确定为:

$$u_r(x) = \sqrt{u_r(A)^2 + u_r(V_1)^2 + u_r(V_2)^2 + u_r(c_1)^2 + u_r(c_{\text{标}})^2 + u_r(c_{\text{稀释}})^2 + u_r(c_{\text{拟}})^2 + u_r(e)^2} = 0.0193$$

4 扩展不确定度及不确定度报告

取包含因子 $k=2$,置信水平约为95%,则 $U=k \times u_r \times X=2 \times 0.0193 \times 9.18=0.35\text{mg/L}$

5 结果报告

按国家标准规定测定白酒中的氰化物含量,测定两份样品结果的平均值及其不确定度为 $(9.18 \pm 0.35)\text{mg/kg}$,包含因子 $k=2$,置信水平约为95%。

【参考文献】

[1]中华人民共和国卫生部·食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒 GB2757-2012[S].北京:中国标准出版社,2012.

[2]国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局·食品安全国家标准食品中氰化物的测定:GB5009.36-2023[S].北京:中国标准出版社,2023.

[3]国家质量监督检验检疫总局·中华人民共和国国家计量检定规程常用玻璃量器:JJG196-2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

[4]国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会·中华人民共和国国家标准:实验室玻璃仪器玻璃量器分度吸量管:GB12807-2021[S].北京:中国标准出版社,2021.

[5]王开宇,张露月,都芸,等.密度瓶法测量白酒中酒精度的不确定度评定[J].酿酒科技,2019(7):104-109.

作者简介:

夏莲(1982-),女,安徽合肥人,工程师,硕士,主要从事食品质量安全检测分析相关研究工作。