

GC 内标标准曲线法测定白酒中甲醇含量

冯向东

(湖北稻花香酒业股份有限公司,湖北 宜昌 443112)

摘要: 通过 GC 内标标准曲线法进行白酒中甲醇含量测定的研究,与国标方法比较,本方法的检出限值小、检测结果的准确度和精密度高。

关键词: 分析方法; 甲醇测定; GC 内标标准曲线法; 白酒

中图分类号:TS262.3;TS261.7;O65 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2011)11-0122-02

Measurement of Methanol Content in Liquor by GC Internal Standard Curve Method

FENG Xiangdong

(Daohuaxiang Liquor Industry Co.Ltd., Yichang, Hubei 443112, China)

Abstract: GC internal standard curve method was applied to measure methanol content in liquor. Compared with traditional method, such method had the advantages including small detection limits, high precision, and high accuracy.

Key words: analytic method; methanol content measurement; GC internal standard curve method; liquor

白酒是个多组分体系,主要成分是水、乙醇。二者含量之和约为白酒的 98%,其余 2%为微量成分。微量成分从类别上看有醇类、酯类、有机酸、酚类、羰基化合物、杂环化合物等。这些微量成分构成白酒的风味物质,但甲醇毒性很大,4~10 g/L 即可引起严重中毒,甚至导致死亡,所以对白酒中此类物质的严格控制就显得至关重要。GB2757—81《蒸馏酒卫生标准》中规定甲醇 ≤ 0.04 g/100 mL。因此,只有准确测定白酒中甲醇的含量,才能加强对白酒的质量控制,保证白酒饮用安全。

对于白酒(蒸馏酒)中甲醇含量的检测方法,目前我国采用的都是 GB/T5009.48—2003《蒸馏酒和配制酒卫生标准分析方法》,以下称“国标法”。此标准中规定了两种检测甲醇含量的方法,一种是 GC 法,该方法是以峰高为定量基础采用外标法进行测定,测定过程中因为进样量不能准确控制而使测定结果的准确度和精密度都不高,而且该方法没有给出检出限;另一种方法是比色法,该方法因检测过程化学反应复杂,对检测过程的温度、时间等条件要求严格,方法中甲醇检出限值为 0.02 g/100 mL,也就是 200 mg/L,这是一个较高的浓度,是 GB2757—81《蒸馏酒与配制酒卫生标准》中规定甲醇 ≤ 0.04 g/100 mL 的限量指标的 0.5 倍,所以不能满足现在控制低甲醇含量白酒生产的要求。

通过多年的白酒分析检测工作,笔者研究出利用 GC 内标标准曲线法测定白酒中甲醇含量的新方法,该方法具有快速、高效、准确的优点。

该方法以峰面积做定量基础,以系列甲醇标准品和加入的内标物峰面积比、以及其浓度比建立标准曲线。测定样品时,在样品中加入与标准品同等量的内标物,用测定的样品中甲醇峰面积与内标物峰面积比在标准曲线上查出样品甲醇含量与内标物含量比,用此比值乘以内标物含量就可以计算出样品中甲醇的含量。计算过程看上去很复杂,但这些工作均可以在化学工作站上自动完成。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器

GC:Agilent7890A(配自动进样器、FID 检测器、电脑及化学工作站);电子天平:梅特勒-托利多 AB204A(分度值 0.1 mg)。

1.2 试剂

甲醇:色谱纯;乙酸正丁酯:色谱纯(做内标物);乙醇:四无乙醇。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

甲醇标准溶液:吸取 2 mL 色谱纯甲醇试剂于 100 mL 容量瓶中,用电子天平准确称量,用 60%vol 四无酒精定容,并计算出其质量浓度,单位为 mg/L。

乙酸正丁酯内标液:吸取 2 mL 色谱纯乙酸正丁酯试剂于 100 mL 容量瓶中,用电子天平准确称量,用 60%vol 四无酒精定容,计算出其质量浓度,然后根据其质量浓度换算出 0.2 mL 乙酸正丁酯内标液在 5 mL 到样品中的质

收稿日期:2011-08-15

量浓度,单位为 mg/L。

甲醇标准使用溶液:准确吸取甲醇标准溶液 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.8 mL、2 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 60 %vol 四无酒精定容,并计算出其质量浓度,单位为 mg/L。

1.3.2 GC 参考条件

色谱柱:LZP-930 大口径毛细管柱(25 m×0.53 mm×0.25 μm);柱流量:5 mL/min;氢气流量:30 mL/min;空气流量:300 mL/min;进样口温度:250 °C;柱温箱温度:68 °C;检测器温度:200 °C;进样量:0.2 μL;分流比 4:1。

1.3.3 标准曲线的建立

准确吸取甲醇标准使用溶液各 5 mL 于 10 mL 比色管中,各加入 0.2 mL 乙酸正丁酯内标液摇匀,分别进样 0.2 μL,测得标准样品色谱图,结果见图 1。以甲醇与乙酸正丁酯峰面积比为纵坐标,甲醇与乙酸正丁酯浓度比为横坐标绘制标准曲线,建立校正表,均由化学工作站自动完成。

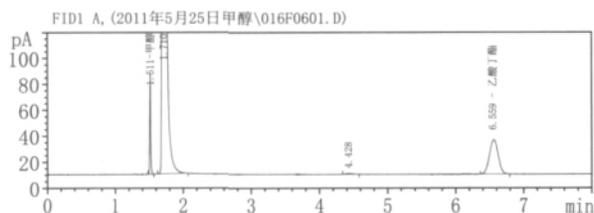


图 1 甲醇标样色谱分析图

1.3.4 样品的测定

准确吸取样品 5 mL 于 10 mL 比色管中,各加入 0.2 mL 乙酸正丁酯内标液摇匀,进样 0.2 μL,测得样品色谱图,结果见图 2,由化学工作站自动计算出样品中甲醇的含量。

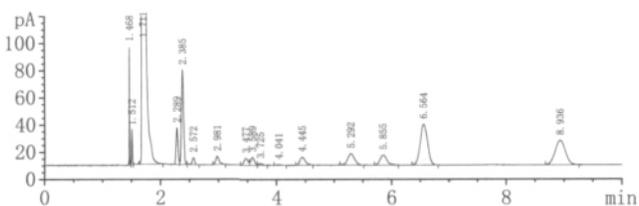


图 2 白酒样品色谱分析图

2 结果与讨论

2.1 方法的线性

方法的线性是衡量响应值与浓度的校正曲线,近似为一条直线。准确吸取甲醇标准使用溶液各 5 mL 于 10 mL 比色管中,各加入 0.2 mL 乙酸正丁酯内标液摇匀,分别进样 0.2 μL,测得标准样品色谱图,以甲醇与乙酸正丁酯峰面积比为纵坐标,甲醇与乙酸正丁酯浓度比为横坐标绘制标准曲线(见图 3),由化学工作站自动完成,回归方程为 $y=0.59x+0.000534$,相关系数为:0.99996,可见该方法的线性非常好。

2.2 方法的重复性

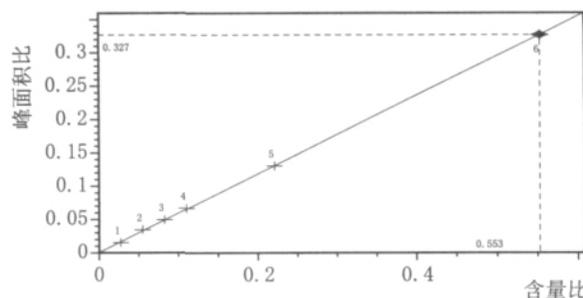


图 3 内标标准曲线法分析甲醇的标准曲线

通过对同一白酒样品按该法进行 10 次检测,甲醇含量检测结果及统计分析数据见表 1。

表 1 方法的重复性

项目	甲醇 (mg/L)	标准 偏差	平均值 (mg/L)	相对标 准偏差
1	86.2			
2	87.6			
3	85.4			
4	86.3			
5	86.6			
6	85.0	0.797	86.0	0.93
7	86.1			
8	85.7			
9	84.9			
10	85.9			

统计分析结果相对标准偏差小于 1,说明该方法精密密度很高,完全符合对痕量组分分析的要求。

2.3 方法的回收率

回收率测定是评价一种方法准确度的重要指标,在一稳定样品中加入不同水平已知量的标准物质(将标准物质的量作为真值)称加标样品,同时测定样品和加标样品,加标样品扣除样品值后与真值的比值的百分数即为回收率。计算公式如下:

$$P=(X_1-X_0)/m \times 100\%$$

式中:P——加入的标准物质的回收率;

m——加入的标准物质的量;

X_1 ——加标样的测定值;

X_0 ——未加标试样的测定值。

方法的回收率计算结果见表 2。

表 2 方法的回收率

加入量(mg/L)	测定结果(mg/L)	回收率(%)
81.4	80.1	98.4
162.7	161.5	99.3
244.1	240.6	98.6

从表 2 结果分析,该方法加标回收率在 98.4%~99.3%之间,完全符合痕量分析对方法的回收率在 90%~110%之间的通常要求。

2.4 方法的检出限

GB/T5009.1—2003《食品卫生检验方法》中理化部分
(下转第 129 页)

地减少支出成本,降低原料、能源的消耗,实现可持续发展也是鄂尔多斯酒业发展过程中值得重视的一个问题。要充分利用现代科学技术成果,实现低能耗、低排放,实现工业废弃物综合利用和循环利用。特别是新建的酒业集中发展区,不仅要建设成为规模化的酿酒基地,经济效益良好的生产基地,在酒业园区中大力推广生物技术、信息技术和节能减排技术,提升园区和酒类企业的科技含量,而且要建成内蒙古酒业节能、减排、降耗、增效的科技示范基地,建成环境优美的经济园区。

鄂尔多斯酒业集团有限公司是内蒙古白酒行业的重点骨干企业之一。鄂尔多斯悠久的历史积淀了独特的酿酒文化,传统的酿造技艺、先进的生产设备、原酒陈储区、现代化厂房、优美的厂区环境,以及近几年来企业超常规的发展情况,受到了社会各界的广泛关注。为了在更高层次上做大做强“鄂尔多斯酒”这个品牌,企业建成总占地面积达 5000 hm² 的鄂尔多斯酒业园区。园区建成后,白酒年产量可达 20 万 t,直接就业 10000 多人。白酒工业园区将生产活动、自然风光、现代化科技、休闲娱乐、环境保护等融为一体,实现经济效益与社会效益的统一,发挥体现工业现代化高科技的应用前景,形成产品特色。营造“绿色、安全、生态”酒业庄园,使现代化酒业园区成为名副其实的展示鄂尔多斯现代工业园区形象的窗口。

2.6 既要继承传统,又要勇于创新 酿造优质原酒

推动名优白酒发展的关键应是加强对微生物群系及代谢产物与酒体风味特征关系的研究。发扬清香型白酒独特的口味和风格,酿造消费者喜爱的白酒口味。鄂尔多斯白酒质量风格的个性化、区域化是酒业发展的重要特征。酒业公司要针对消费者口味的变化及不同市场需求,通过思维、观念和技术创新,开发有个性和特色的新产品,建立区域品牌优势,是当前白酒生产中应注重的问题。因此对传统白酒产业的创新思路是:在继承传统生产工艺技术的同时,自主创新,运用现代科学技术,坚持纯

粮酿造,发展传统技艺,创新鄂尔多斯酒业生产技术。

2.7 加强白酒生产管理,提高企业产品质量

白酒产品从外包装到产品的口味、风格上要体现出历史和现代完美结合。外包装和酒瓶用料材质上乘考究,色彩花纹图文并茂,庄重典雅,对消费者具有很强的外观吸引力。要加强管理、生产、技术人才的引进,企业的竞争归根结底是人才的竞争,没有各方面人才,什么都无从谈起。企业在生产外销白酒时,应注重产品结构的调整,不宜低水平地重复生产一般质量的白酒,应充分发挥鄂尔多斯酒的地理和技术优势,生产出高品质、高附加值的优质白酒。通过严格的质量控制保障体系,预防、把关、控制、专检、自检、互检,实行考核指标质量否决权制度,运用新工艺、新技术、新设备,保证了产品的高质量。

3 总结与展望

发展清香型白酒任重而道远,在许多政策问题,科技进步问题,观念创新问题等方面都需要不断努力。要加强白酒企业之间的密切交流和精诚合作,共同发挥白酒企业在技术、质量、品牌、文化等方面的优势和潜力,促进行业持续、健康、有序发展,推动和引领中国清香型白酒界的共同进步。面对风云变幻的酒类市场,要牢牢把握经济发展脉搏,审时度势,以崇尚自然、倡导绿色、精酿细作,以向消费者奉献永远健康和无限乐趣为使命,立足传承技艺,用心酿造绿色健康的白酒。同时,积极倡导健康、高雅的饮酒方式,使饮酒成为广大消费者的乐趣和享受,成为陶冶情操、融洽关系、提升感情的媒介。鄂尔多斯酒业公司将以此论坛为契机,进一步学习和借鉴国内大型名牌白酒企业的先进管理经验,吸纳白酒界各位专家的意见和建议,传承经典,开拓创新。本次论坛会深入挖掘、展示清香型白酒丰厚的历史底蕴与独特文化魅力。清香型白酒必将迎来一个崭新的历史发展新纪元。●

(上接第 123 页)

的总则规定:把 3 倍空白值的标准偏差(测定次数 ≥ 20) 相对应的质量或浓度称为检出限。对色谱法:设色谱仪最低响应值为 $S=3N$ (N 为仪器的噪音水平),则检出限:

$$\text{检出限} = \text{最低响应值} / b = S/b$$

式中: b ——标准曲线回归方程中的斜率,响应值(μg)或响应值(ng);

S ——仪器噪音的 3 倍,即仪器能辨认的最小的物质信号。

按上述方法测定计算出检出限为 20 mg/L,该值远远小于国标法 200 mg/L 的检出限。

2.5 方法比较(表 3)

由表 3 可知,GC 内标标准曲线法各项计量性能均优于其他 2 种方法。

表 3 3 种方法计量性能比较

项目	国标 GC 色谱法	国标比色法	GC 内标标准曲线法
相关系数	0.99431	0.9544	0.99996
检出限(mg/L)	未给出	200	20
回收率(%)	94.3	92.6	99.3
相对标准偏差(%)	1.31	1.68	0.93

3 结论

GC 内标标准曲线法测定白酒中甲醇的含量,弥补了国标法重现性差、检出限高的不足,完全可以用于白酒中甲醇含量的测定。●