

# 白酒中甲醇分析标准物质的研制

易新华<sup>1</sup>, 应 劼<sup>2</sup>

(1.上海市酒类产品质量监督检测站, 上海 200442; 2.上海市计量测试技术研究院, 上海 200442)

**摘要:** 以白酒为基体的甲醇成分分析标准物质研究, 制备出白酒中甲醇成分分析标准物质 200 支, 其各项指标检测结果表明, 该标准物质已达到国家级标准物质的技术要求 (JJG1006-94): 稳定期达 1 年以上; 均匀性在准确度范围内; 用户单位使用后反应良好。( 孙悟)

**关键词:** 白酒; 甲醇; 分析; 标准物质

中图分类号: TS262.3; TS261.7

文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2008)03-0062-03

## Development of Standard Substances for Methanol Analysis in Liquor

YI Xin-hua<sup>1</sup> and YING Jie<sup>2</sup>

(1. Shanghai Wine Products Quality Supervision Station, Shanghai 200442; 2. Shanghai Measurement Techniques Research Institute, Shanghai 200442, China)

**Abstract:** Through the research on standard substances for methanol analysis in liquor, 200 ampere standard substances were developed for methanol analysis and the measurement results of each index indicated that such standard substance was in accord with the technical requirements of state standard substances (JJG1006-94), its stability period was above one year, its uniformity was in the range of accuracy, and satisfactory feedback returned after its trial application.

**Key words:** liquor; methanol; standard substance

饮料酒是一类深受消费者喜爱的嗜好品。目前虽然倡导饮用营养酒、低度酒, 但由于消费习惯原因, 高度蒸馏白酒仍是酒类市场的主导产品。

然而近一段时期来, 少数不法分子为谋取暴利, 无标无证生产假冒劣质酒, 更有甚者, 用含有甲醇的“工业酒精”兑制成“毒酒”, 导致饮者中毒甚至身亡。据粗略统计, 建国以来已发生重大假酒中毒事件 650 多起, 中毒人数 6000 多人, 其中死亡 240 多人, 双目失明 60 多人。

假酒的危害主要在于各种有害物的超标, 其中以甲醇对人体的危害最大, 一般口服 10 g 足以致人死命。由于甲醇与乙醇的物理性质相近, 故其对社会的危害更大。国家技监局发布的《蒸馏酒及配制酒卫生标准》(GB2757-81) 中明确规定, 60 %vol 白酒中甲醇含量不得超过 0.04 g/100 mL, 这对生产者和监管者都提出了严格的质控要求。

由于涉及食品安全问题, 白酒成了政府重点监控的食品之一。在换发新的生产许可证时, 提高了准入门槛, 同时建立了酒类流通准入体系。2006 年国家商务部先后颁发了《酒类商品批发经营管理规范》、《酒类商品零售经营管理规范》、《酒类流通管理办法》、《酒类流通随附单制度》, 加强了对酒类流通的监管。技术监督部门也

加强了对白酒产品质量的市场抽查, 处罚力度越来越大, 这就迫切需要有关部门研制出白酒中甲醇标准物质。经查询, 目前国内只有北京国家标准物质研究中心在 2006 年批准了 2 种相关标准物质: GBW(E)080647 乙醇水溶液中甲醇, GBW(E)080649 乙醇水溶液中甲醇、异丙醇、异戊醇, 其中甲醇浓度都是 1.0 mg/mL。

本课题研制以白酒为基体的甲醇成分分析标准物质, 一方面提供给生产者, 用以在生产过程中进行质量控制; 另一方面提供给各类质检机构, 对已投放和未投放市场的酒进行检测, 判断各项指标是否合格, 尤其是在临界值时, 为执法部门提供科学、公正的依据, 切实保障消费者的利益和生命安全。

### 1 标准物质的制备

制备国家级标准物质, 必须符合相应指标的技术要求<sup>[1]</sup>:

均匀性。检测单元内变差与测量方法的变差在统计学上无显著差异。

稳定性。1 年以上。

定值方法。多个实验室协作定值。

白酒中甲醇成分分析标准物质采用洋河大曲做基

收稿日期: 2007-11-07

作者简介: 易新华(1951-), 男, 江苏南京人, 大专, 工程师。

表1 白酒中甲醇成分分析标准物质稳定性监测结果

贮存期(月)												n	$\bar{x}$	S
0	0.5	1	2	3	4	5	6	8	10	12	15			
409	412	419	413	415	419	423	418	420	413	413	419	12	416	4.1

体,先检测其本底甲醇含量,再添加色谱纯甲醇,经搅拌均匀,分装于10 mL安培瓶中防止挥发。

## 2 稳定性监测

监测标准物质的稳定性是标准物质研制者的长期任务,监测新研制的标准物质的稳定性是为了估计标准物质的有效期限。采用气相色谱法对白酒中的甲醇含量定期进行稳定性监测,监测数据见表1。

根据统计学的理论,平均值 $\bar{x}$ 的随机不确定度应为 $t_{(a,n-1)}S$ ,如果稳定性良好,则各个监测点与总平均值的极差应该小于随机不确定度。

$$|x_i - \bar{x}| \leq t_{(a,n-1)}S \quad (1)$$

由检测结果可知,当显著性水平 $\alpha=0.05$ ,样本容量 $n=12$ 时( $t_{(a,n-1)}=2.201$ ),各月测定值与12个月平均值的差符合(见表1)。因此,可以判定白酒中甲醇成分分析标准物质稳定贮存期达1年以上。

## 3 均匀性检验

对所制备的标准样品进行分装编号,按照随机数原则选取16瓶,以其中1瓶作为基本对比点,其余15瓶作为检查点。对基本点进行15次检测,得到的15个数据构成对比组;其余15瓶,每瓶检测1次,将所得的15个数据构成检查组。

根据国内标准物质均匀性检验的常用统计学方法——F检验法和t检验法<sup>[2]</sup>,F检验法用于判定2组重复次数相同的测试结果之间,方差是否存在显著性差异,即如果测定方差无差异,则应满足(2)式的统计要求。本例中F检验结果用于表明瓶间误差与瓶内误差是否存在差异。

$$F_{\max} = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2} \leq F_{\alpha}(f_1, f_2) \quad (2)$$

t检验法用于判定2组结果的平均值之间是否存在显著性差异,即如果2组测定平均值差的绝对值小于或者等于总体测定值的不确定度(3)式,则认为二者无差异。本例中t检验结果用于表明各瓶含量水平是否存在差异。

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq \mu \quad (3)$$

$$\left(\mu = t_{(1-\frac{\alpha}{2})} \times \bar{S} \times \sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1 n_2}}\right),$$

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}}$$

白酒中甲醇成分分析标准物质均匀性检验结果见表2,均匀性检验统计结果见表3。

表2 白酒中甲醇成分分析标准物质均匀性检验结果

项目	对比组	检查组	项目	对比组	检查组
样品1	424	424	样品9	419	425
样品2	417	424	样品10	411	419
样品3	418	417	样品11	421	417
样品4	418	426	样品12	412	422
样品5	422	429	样品13	417	422
样品6	411	423	样品14	416	416
样品7	426	419	样品15	419	418
样品8	422	411			

表3 均匀性检验统计结果

项目	检查组	对比组
测定范围(mg/L)	411~429	411~426
算术平均值 $\bar{x}$	421	418
标准偏差S	4.6	4.5
方差 $S^2$	21.2	20.2
$F = S_1^2 / S_2^2$		1.05
$F_{0.05}(14, 14)$		2.48
$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}}$		4.55
$t = \frac{ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 }{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$		1.81
$t_{(0.05, 28)}$		2.05

由表2可知,在显著性水平 $\alpha=0.05$ ,检查组和对比组的自由度均为14的情况下( $F_{\alpha}(f_1, f_2)=2.48$ ,  $t_{(0.05, 28)}=2.05$ ),2种含量水平的测定结果均符合式(2)和式(3)。因此,可以判定2组结果的测定方差无差异,测定平均值无差异。白酒中甲醇成分分析标准物质是均匀的。

## 4 定值数据汇总及处理

白酒中甲醇成分分析标准物质由上海市计量测试技术研究院、上海市酒类产品质量监督检验站、华东理工大学分析测试中心、上海市质量监督检验技术研究院、浦东新区疾病预防控制中心、交通大学分析测试中心、中国上海出入境检验检疫局7个实验室共同定值,定值方法为气相色谱法。定值数据见表4。

### 4.1 定值数据统计检验<sup>[2]</sup>

每个实验室的组内平行数据中的离群值检验——格拉布斯(Grubbs)准则:

$$|U_p| = |x_p - \bar{x}| > \lambda_{(a,n)}S \quad (4)$$

其中: $x_p$ ——异常值,将被剔除。

格拉布斯检验结果见表5。

在显著性水平 $\alpha=0.05$ ,重复测定次数 $n=8$ 的情况

表4 白酒中甲醇成分分析标准物质定值数据与统计

(mg/L)

实验室	定值数据 $x_i$							平均值 $\bar{x}_i$	标准偏差 $S_i$	相对标准偏差 $S_i$	
上海市酒类产品质量监督检验站(A)	418	418	412	423	421	413	421	428	419	5.2	1.2
上海市质量监督检验技术研究院(B)	421	420	427	426	425	425	425	424	424	2.4	0.6
华东理工大学分析测试中心(C)	414	418	413	414	416	414	417	410	415	2.5	0.6
浦东新区疾病预防控制中心(D)	425	425	425	425	425	424	425	424	425	0.5	0.1
上海市计量测试技术研究院(E)	424	426	421	419	419	414	421	418	420	3.7	0.9
交通大学分析测试中心(F)	421	419	418	423	422	425	420	424	422	2.4	0.6
中国上海出入境检验检疫局(G)	422	421	427	415	422	413	410	425	419	6.0	1.4

表5 格拉布斯检验结果

实验室	$U_{max}$	$\lambda_{(\alpha, n)} S$	$U_{min}$
A	9	10.6	7
B	3	4.9	4
C	3	5.1	5
D	0	1.0	1
E	6	7.5	6
F	3	4.9	4
G	8	12.2	9

下:  $\lambda_{(\alpha, n)} = 2.032$ 。

实验室定值数据精度是否相同的检验——科克伦(Cochrane) 准则:

$$G_{max} = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^m S_i^2} G_{\alpha} > (m, f) \quad (5)$$

其中:  $m$ ——组数; $f$ ——自由度, 等于  $n-1$  ( $n$  为每组的重复测定次数)。

如果(5)式成立, 则表明各组数据精度不同; 反之, 各组精度无差异。科克伦检验结果见表6。

表6 科克伦检验结果

$G_{max}$	$G_{0.01(8, 7)}$
0.3799	0.4105

在显著性水平  $\alpha=0.01$ , 组数  $m=7$ , 自由度  $f=7$  的情况下:  $G_{(m, f)} = 0.4105$ 。

每个实验室间平均值的离群值检验——狄克逊(Dixon) 准则:

将  $n$  个测定值作从小到大排列:

$$x^{[1]} \quad x^{[2]} \quad \dots \quad x^{[n-1]} \quad x^{[n]}$$

当  $n \geq 7$  时

$$f_{\alpha}^{[1]} = \frac{x^{[2]} - x^{[1]}}{x^{[n]} - x^{[1]}} \quad f_{\alpha}^{[n]} = \frac{x^{[n]} - x^{[n-1]}}{x^{[n]} - x^{[1]}} \quad (6)$$

如果  $f_{\alpha} > f_{(\alpha, n)}$ , 则认为该端点是异常值, 将被剔除。

狄克逊检验结果见表7。

在显著性水平  $\alpha=0.05$ , 组数  $n=7$  的临界值  $f_{\alpha}=0.569$ 。

综上所述, 如果定值数据通过以上3个方面统计检

表7 狄克逊检验结果

$f_0^{[1]}$	$f_{(\alpha, n)}$	$f_0^{[n]}$
0.4	0.569	0.1

验的结果, 表明组内数据无差异; 组间平均值无差异; 各实验室测量精度相同; 通过数据可以加入汇总统计。

#### 4.2 标准值和不确定度的计算

根据等精度测量的数据处理方法可知: 标准值即测量值的算术平均值, 总的标准偏差  $S_{总}$  应由组内测量的随机标准偏差  $S_x$ 、组间变动性的标准偏差  $S_i$  按照(7)式计算合成; 总的标准偏差  $S_{总}$  为平均值的不确定度, 按照(8)式计算。在显著性水平  $\alpha=0.05$ , 组数  $m=7$  的具体情况下,  $t_{(0.05, 6)}=2.447$ , 定值数据的汇总及处理见表8。

$$S_{总}^2 = S_x^2/N + S_i^2/m \quad (7)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{m(m-1)}$$

$$= \frac{t_{(\alpha, m-1)} S_{总}}{\sqrt{m}} \quad (8)$$

表8 白酒中甲醇成分分析标准物质定值

(mg/L)

总平均值 $\bar{x}$	标准偏差 $S_{\bar{x}}$	不确定度 $\pm t S_{\bar{x}} (\bar{x}_i)$	相对不确定度 (%)
421	1.3	3.2	0.8

## 5 总结

本项目经过2年的研制, 制备出白酒中甲醇成分分析标准物质200支, 其各项指标检测结果表明, 该标准物质已达到国家级标准物质的技术要求(JJG1006-94): 稳定期达1年以上; 均匀性在准确度范围内; 定值方法采用多家实验室协作定值; 用户单位使用后反应良好。

#### 参考文献:

- [1] JJF1006-94, 一级标准物质技术规范[S].
- [2] 蒋子刚, 顾雪梅. 分析检验的质量保证和计量认证[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1998.370-376.