

食用酒精色谱成分分析标准物质的研制

冯永渝¹,李诗铁²,黄卫红¹,寻思颖¹,张倩¹,张 建¹,郝金竹²

(1.国家酒类及饮料产品质量监督检验中心,贵州 贵阳 550004;2.贵州省计量测试院,贵州 贵阳 550003)

摘 要: 食用酒精色谱成分分析标准物质是用于酒精色谱分析检验的标准方法。通过此标准物质的推广,使全国酒精行业有一个可以溯源的标准,以正确指导我国酒精特别是食用酒精生产过程中的质量控制及产品质量监督检查,为保证食品安全、打击假冒伪劣食用酒精和仲裁检验提供可靠的依据。该标准物质的研制填补了我国在食用酒精色谱成分分析标准物质上的空白。本课题组研制的成果是提供具有标准值及不确定度的食用酒精色谱成分分析标准物质,用玻璃安瓿瓶密封包装(并附以证书),今后可按食用酒精色谱成分分析标准物质不确定度规定的量值进行生产、销售。

关键词: 食用酒精; 标准物质; 溯源

中图分类号: TS262.2; TS261.7; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2012)03-0023-03

Preparation of Standard Materials for Chromatographic Components Analysis of Edible Alcohol

FENG Yongyu¹, LI Shitie², HUANG Weihong¹, XUN Siying¹, ZHANG Qian¹, ZHANG Jian¹ and HAO Jinzhu²

(1. National Centre of Quality Supervision and Detection for Wine and Beverages, Guiyang, Guizhou 550003;

2. Guizhou Institute of Metrology and Measurement, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: Standard materials for chromatographic components analysis of edible alcohol could be used in the determination of alcohol. By use of such standard materials, alcohol industry in China has a traceable standard, which could be applied in quality control and quality supervision and examination of alcohol products particularly edible alcohol. Besides, such standard materials could provide reliable evidence in ensuring food safety, striking fake edible alcohol, and for arbitration inspection. The successful preparation of such standard materials has filled the blank in alcohol field in China. Our research team has provided such standard materials with standard values and uncertainty sealed in glass ampoules (with certificate), and the criteria regulated by the uncertainty of the standard materials shall prevail in the production and the sale from now on.

Key words: edible alcohol; standard materials; origin

随着国家调控政策的实施及市场经济的发展,中国白酒行业进入了结构大调整的新时期。新型白酒是中国白酒的发展方向,其定义:指以优质食用酒精为基础,经调配而成的各种白酒。中国白酒未来市场将是各类名优白酒与新型白酒平分秋色。

新型白酒(液态法白酒)具有以下优点:①节约粮食。新型白酒是以优质食用酒精为基础酒,经调配而成的。其食用酒精是以谷物、薯类、糖蜜为原料,经发酵、蒸馏而成的酒精溶液。液态法白酒的吨耗粮量远远低于固态法白酒,更符合国家对白酒产业发展的要求;液态法白酒经济效益高,产量大,普及面广,特别有利于生产大众消费型中低档白酒产品,满足市场需求。②含高级脂肪酸少,

加水降度后很少产生浑浊,便于低度白酒的生产。③增香调味原材料品种丰富,可生产出多香型、多类型的白酒。④工艺简单、设备简单,易操作,更易于机械化,电脑控制,因而质量更有保障;投资少,见效快,劳动效率高。⑤卫生、安全、有益健康,环境无污染。

生产新型白酒采用优质食用酒精。国家标准 GB 10343—2008《食用酒精》规定对食用酒精中甲醇、异丁醇、异戊醇、正丙醇等用气相色谱法进行检测,以上各项指标必须达到国家标准的强制要求。我国目前现状是没有一个可溯源的食用酒精色谱成分分析标准物质,各个酒厂和检测部门使用的酒精标准溶液是用市面上买来的酒精和色谱纯试剂自己进行配制。由于我国生产的甲醇、

基金项目 国家质检总局科技计划项目(2010QK102)。

收稿日期:2012-01-17

作者简介 冯永渝(1965-),女,高级工程师/副院长,大学,从事技术管理及食品分析检验工作,E-mail: fengyongyu1965@126.com。

作者简介 寻思颖(1962-),女,研究员,大学,主要从事食品分析检验工作,E-mail: gzxunsiying@126.com。

优先数字出版时间 2012-02-16;地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120216.1001.001.html>。

异丁醇、异戊醇、正丙醇色谱试剂纯度相差较大,有的杂质较多。另外,色谱纯试剂没有准确定值,生产试剂的厂不同,实际含量也不同,加上各酒厂与各检测部门在配制标准溶液过程中使用的计量器具不同以及操作人员的人为误差,其结果是同一个酒精样品中各种成分的含量是多少,不同的单位分析结果往往不一样,数据没有可比性,给酒精成分分析结果带来很大误差。

研究《食用酒精色谱成分分析标准物质》的目的在于可使我国在食用酒精色谱成分分析方面有一个可以溯源的标准物质,填补我国在食用酒精色谱成分分析标准物质方面的空白。使用可以溯源的标准物质《食用酒精色谱成分分析标准物质》作参照物,是准确判断食用酒精是否符合国家标准的重要依据。1998年,震惊全国的山西假酒中毒案,就是不法商贩用工业酒精勾兑假酒,其甲醇含量超过国家标准数百倍造成的;2011年12月报道的印度假酒事件,造成170人死亡,也是由于购买并饮用掺有甲醇的假酒。因此,食用酒精色谱成分分析标准物质是保证食品安全、防止伪劣商品和控制产品质量的重要技术保障。食品生产企业使用合格的食用酒精,可以避免对人体有毒的工业酒精混入生产,避免食品安全事故的发生。

1 食用酒精色谱成分分析标准物质介绍

标准物质是一种应用广泛、种类繁多的实物标准,是使用者直接使用的计量标准。标准物质是一种材料均匀、性能稳定的材料或物质,它的某个(些)化学和物理性质已经准确定值,并附有定值的不确定度。用以校准设备、评价测量方法或给材料赋值,以保证测量所获结果的准确和可靠性。标准物质是在化学、物理、工程和生物测量领域广泛应用的测量(或计量)标准,它的基本功能是复现、保存和传递量值。应用标准物质的根本目的是确保在不同时间与空间(不同实验室或不同国家)下所得测量结果的可比性和准确性。标准物质的基本要素是:具有计量溯源性的准确量值;具有足以保证量值不变的均匀性和稳定性;可以重复制备连续供给,并附以证书。

标准物质使用性强,使用者可在实际工作条件下应用,用于估计实际测量结果的不准确度;适用性广,任何一种标准物质均可以用于校准测量仪器、评价测量方法的准确度,用于测量过程的质量保证、实验室计量认证、计量仲裁等。

食用酒精色谱成分分析标准物质是作为酒精色谱分析检验用的标准,通过此标准物质的传递,使全国酒精行业有一个可以溯源的标准,以正确指导我国酒精特别是食用酒精生产过程中的质量控制及产品质量监督检查,

为打击假冒伪劣食用酒精和仲裁检验提供可靠的依据。

2 候选物的选择

课题组研制的《食用酒精色谱分析标准物质》是根据中华人民共和国国家计量技术规范 JJF1006—94《一级标准物质》和1987年7月10日国家计量局发布的《标准物质管理办法》规定的二级标准物质的要求进行研究和制备的。JJF 1006—94《一级标准物质》技术规范适用于化学成分、物理化学特性及工程技术特性一级标准物质的研制,二级标准物质的研制可参照本技术规范执行。

食用酒精色谱分析标准物质研究项目首先要确定候选物,要求候选物具有一定的适用性、代表性和容易复制性,然后根据其性质特点,选择合理的制备程序、工艺。课题组根据国家标准 GB 10343—2008《食用酒精》、GB/T 394.1—2008《工业酒精》及 GB/T 394.2—2008《酒精通用分析方法》中规定用气相色谱法进行甲醇、高级醇卫生指标检测,提出食用酒精色谱分析标准物质的候选物,根据候选物的化学性质及特点,经过实验和比较最后选择了甲醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇5种候选物。

候选物的机体应和使用的要求相一致或尽可能接近,这样可以消除方法机体效应引入的系统误差。由于本课题研制的标准物质主要应用于酒精色谱成分分析,因此候选物的机体选择为95%vol的乙醇溶液。

3 对高纯物质进行纯度定值

选取在理论上和实验上经检验证明是准确可靠的测量方法进行定值,按照中华人民共和国国家计量技术规范《一级标准物质》(二级标准物质参照)选择具有一定技术权威的实验室采用统一的测量方法合作定值,并对参加定值的实验室进行指导和质量控制。

本次合作定值采用气相色谱面积归一化法对甲醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇5种高纯物质进行纯度定值,用气质联用仪进行定性检测,并对所含水分进行检测,合作定值的测试结果符合要求,具体测试步骤及合作定值测试结果如下。

3.1 选择合作定值的实验室

课题组选择了国内具有较强技术力量的国家酒类及饮料产品质量监督检验中心、中国科学院上海有机化学研究所、华东理工大学分析测试中心、贵州省计量测试院等6家实验室参加此次合作定值工作。

3.2 制定合作定值检测规范

制定合作定值检测规范并征求各实验室的意见,最后各实验室以统一的方法、统一的条件进行检测,故合作定值的结果较好。

3.3 对合作定值测量数据进行以下统计处理

①对各个实验室的测量结果用格拉布斯法剔除可疑值;

②汇总全部原始数据,考察全部测量数据分布的正态性;

③在数据服从正态分布或近似正态分布的情况下,将各个实验室所测数据的平均值视为单次测量值,然后构成一组新的测量数据,再用格拉布斯法剔除可疑值;

④用科克伦法检查各组数据之间是否等精度;

⑤当全部原始数据服从正态分布或近似正态分布,可视其为一组新的测量数据,再用格拉布斯法剔除可疑值;

⑥用气相色谱合作定值测试结果;

⑦5种标准物质水分含量的检测;

⑧合作定值测试结果(去除杂质和水分)。

4 制备标准溶液

4.1 制备条件

①选择经过计量检定合格并且满足配置要求的计量仪器来制备标准物质;

②根据候选物的化学性质及特点,选择合适的温度条件和工艺,以防止配制中受到污染和候选物的化学性质发生变化,使其量值发生变化;

③在加工过程中采取必要的措施以保证候选物的稳定和均匀;

④对制备后的标准物质分装和密封,采取必要的措施以保证候选物的稳定和均匀。

4.2 制备方法

食用酒精色谱成分分析标准物质混标分别采用纯度准确定值的甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇、正丁醇5种物质,用重量-容量法配制而成。

食用酒精色谱分析标准物质内标采用纯度准确定值的正丁醇,用重量-容量法配制而成。

在超低温条件下进行分装和密封。

5 均匀性和稳定性检验

5.1 对标准物质的均匀性进行检验

标准物质的均匀性是标准物质最基本的属性,它可描述标准物质特性空间分布特征。

用气相色谱法对其均匀性进行检验,结果符合要求。过程为抽取具有代表性的单元数在配制过程中和配制结束后,对候选物进行均匀性检定;对标准物质分装时的初始、中间和终结阶段抽取一定量的代表性样品进行实验。

5.2 对标准物质的稳定性进行检验

用气相色谱法对其稳定性进行检验,结果符合要求。过程为在半年多时间内进行多个时间间隔的实验,定期进行待特性量值的稳定性检验。

6 标准值的确定及总不确定度估计

食用酒精色谱分析标准物质的标准值是以测量的平均值作为标准值,标准值的总不确定度由3部分组成。

6.1 通过对测量数据的标准偏差、测量次数及所要求的置信水平按统计方法计算出来。

6.2 通过对测量影响因素的分析,估计大小。

6.3 物质的不均匀性和物质在有效期内的变动性所引起的误差。

7 定值结果的表示及使用说明

定值结果表示为:标准值 $\pm$ 总不确定度。

为了更好地使用食用酒精色谱分析标准物质混标及内标,服务好食用酒精生产企业和液态法白酒生产企业,便于用户理解和应用,课题组分别对其使用方法做了详细说明。

混合标液使用说明:

①在一般情况使用时,吸取混合标液0.2 mL于10 mL容量瓶中,用95 %vol基准乙醇稀释至刻度,混匀。稀释后,混标浓度分别为甲醇20 mg/L、正丙醇20 mg/L、异丁醇20 mg/L、正丁醇20 mg/L、异戊醇20 mg/L。

②按内标法求各组分的相对校正因子。

③注意,当样品中某组分含量较高或较低时,应根据实际情况来适当调整稀释比例。

内标液使用说明:

①取试样约8 mL于10 mL容量瓶中,准确加入0.97 g/L的内标(正丁醇)0.2 mL,用试样定容至刻度。混匀后,其酒精试样中添加的内标物量为19.4 mg/L。

②在与测定校正因子相同条件下,进样,按内标法计算试样中各组分含量。

本课题组的研究成果是提供了具有标准值及不确定度的食用酒精色谱成分分析标准物质,用玻璃安瓿瓶密封包装(并附以证书)。今后可按食用酒精色谱成分分析标准物质不确定度规定的量值进行生产、销售。

参考文献:

- [1] JJF 1006—94,一级标准物质[S].
- [2] GB 10343—2008,食用酒精[S].
- [3] GB/T 394.1—2008,工业酒精[S].
- [4] GB/T 394.2—2008,酒精通用分析方法[S].
- [5] 全浩,韩永志.标准物质及其应用技术[M].2版.北京:中国标准出版社,2003.