

GC-FID 法测定白酒中甲醇的含量

潘 虎^{1,2}, 蒲继锋¹, 代艳娜¹, 张一帆¹, 白军平¹, 杨晓凤³, 田 云²

(1. 西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所, 西藏 拉萨 850032; 2. 湖南农业大学生物科学技术学院, 湖南 长沙 410128; 3. 四川省农业科学院分析测试中心, 四川 成都 610066)

摘 要:建立 GC-FID 法测定白酒中甲醇含量的分析方法。待测样品混匀后采用 DB-WAX 毛细管色谱柱程序升温分离, 选择氢火焰离子化检测器(FID)测定。在本试验条件下, 甲醇分离效果良好, 其保留时间为 8.116 min, 线性方程为 $Y = 0.2931X - 3.0734$, 相关系数 r 值为 0.9998, 回收率为 100.9% ~ 104.3%, RSD 值为 1.3% ~ 2.6%, 方法检出限为 7.5 mg/L。该方法快速、准确, 适合白酒中甲醇含量的精确定量分析要求。

关键词: 甲醇; 气相色谱法; 白酒

中图分类号: TS262.3; O657.7 **文献标识码:** A

Determination of Methanol in Alcohol by GC-FID Method

PAN Hu^{1,2}, PU Ji-feng¹, DAI Yan-na¹, ZHANG Yi-fan¹, BAI Jun-ping¹, YANG Xiao-feng³, TIAN Yun²

(1. Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850032, China; 2. College of Bioscience and Biotechnology, Hunan Agricultural University, Hunan Changsha 410128, China; 3. Testing Center of Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Sichuan Chengdu 610066, China)

Abstract: A method based on GC-FID was established to detect methanol in alcohol. After mixing sample, the methanol was separated on a DB-WAX column with temperature programming, and detected by hydrogen flame ionization detector. Methanol could be completely separated under this condition of GC-FID, its retention time was 8.116 min, the linear equation was $Y = 0.2931X - 3.0734$, the correlation coefficient r value was 0.9998, the recovery of the method were 100.9% ~ 104.3%, the relative standard deviations were 1.3% ~ 2.6%, and the detection limits of this method were 7.5 mg/L. This method was rapid, accurate and it can be applied to detection of methanol in alcohol.

Key words: Methanol; Gas chromatography method; Alcohol

白酒在发酵过程中会产生微量甲醇等有害物质, 甲醇毒性极强, 具有明显的麻醉作用^[1]。甲醇在人体内可被氧化为甲醛、甲酸等高毒物质, 特别是对视神经造成较大损伤, 误饮过量的甲醇会引起失明和中毒死亡^[2]。摄取 5 g 甲醇就会使人体严重中毒, 饮用量超过 12.5 g 就可导致人体死亡^[3], 市场上各种劣质白酒中含有大量的甲醇, 由饮酒而造成的人员甲醇中毒事件屡见不鲜^[4-5], 故建立快速、有效的酒精中微量甲醇的测定方法十分必要。本文建立了 GC-FID 法快速测定白酒中甲醇残留量的外

标分析方法, 以期对白酒中甲醇残留量的测定及白酒品质的判定提供可靠的研究方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪: 安捷伦 7890B; 色谱柱: DB-WAX 毛细管色谱柱 (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 甲醇标准品购置于上海安谱实验科技股份有限公司, 规格: 10 000 mg/L; 乙醇为成都市科龙化工试剂厂提供色谱纯 (纯度 ≥ 99.8%); 去离子水由本实验室制备。

1.2 标准溶液的配制

乙醇溶液 (40%, 体积分数): 量取 40 mL 乙醇, 用去离子水定容至 100 mL, 混匀备用。甲醇标准储备溶液 (5000 mg/L): 量取 12.5 mL 甲醇标准品用乙醇溶液定容至 25 mL, -20℃ 储藏备用。甲醇系列标准工作溶液: 分别吸取 0.5、1.0、2.0、4.0、5.0

收稿日期: 2019-06-12

基金项目: 西藏自治区自然科学基金 [XZ2019ZRG-79(Z)]; 西藏自治区财政专项 (XZNKY-2019-C-029); 西藏自治区科技厅重点研发与转化项目 (XZ201801NB07); 湖南农业大学“双一流”建设项目 (SYL201802002)

作者简介: 潘 虎 (1986-), 男, 在读博士生, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全研究工作, E-mail: ph2032007@126.com。

表 1 甲醇的回收率和相对偏差 (n = 3)

Table 1 The recoveries and RSD of methanol (n = 3)

药物名称	添加水平 1 (200 mg/L)		添加水平 2 (400 mg/L)		添加水平 3 (800 mg/L)	
	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
甲醇	100.9	1.3	104.3	2.6	100.3	1.6

mL 甲醇标准储备溶液用乙醇溶液定容至 25 mL,依次配置成甲醇含量为 100, 200, 400, 800, 1000 mg/L 的甲醇系列标准工作液。

1.3 白酒样品预处理^[6]

分别吸取试样 10.0 mL 待测样品或甲醇系列标准工作液于试管中,摇匀装入进样小瓶上机检测。以甲醇色谱峰面积为纵坐标,以甲醇系列标准工作液的浓度为横坐标,绘制标准曲线。

1.4 气相色谱条件

色谱柱为 DB-WAX 毛细管色谱柱 (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为氮气 (纯度为 99.999 %),流速为 1.0 mL/min;氢气 (纯度为 99.999 %) 流速为 30 mL/min;空气流速为 300 mL/min;分流模式 (分流比为 20:1);进样量 1 μL;进样口温度为 250 ℃;升温程序如下:初始柱温为 40 ℃、保持 1 min,以 4.0 ℃/min 的速率升至 130 ℃,再以 20 ℃/min 的速率升至 200 ℃、保持 5 min;检测器温度为 250 ℃;检测器为氢火焰离子化检测器 (FID)。

2 结果与分析

2.1 标准色谱图

在选择的 GC-FID 条件下,甲醇和乙醇分离效果良好,未出现杂质干扰峰,表明本检测方法的气相色谱条件合理可行,甲醇的保留时间为 8.116 min,乙醇的保留时间为 9.305 min (图 1)。

2.2 方法的线性范围、相关系数及检出限

分别配制质量浓度为 100、200、400、800、1000 mg/L 的甲醇标准工作液进行 FID 测定,以甲醇的质量浓度 C (mg/L) 为横坐标 (X 轴),峰面积 A 为纵坐标 (Y 轴) 得到线性方程 (图 2)。由图 2 可以看出,标准曲线在 100 ~ 1000 mg/L 范围内呈现良好的

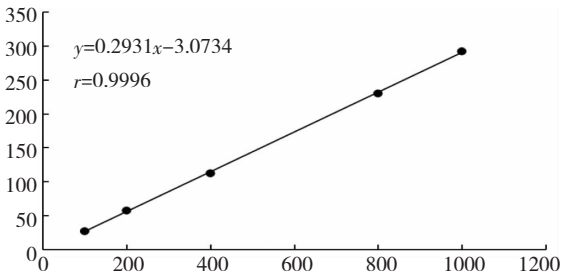


图 2 甲醇的线性方程

Fig. 2 The linear equations of methanol

线性关系,线性方程为 $Y = 0.2931X - 3.0734$,相关系数 r 值为 0.9998,满足仪器分析相关系数要求,按照 3 倍信噪比计算本方法的检测限为 7.5 mg/kg。

2.3 方法的精密度和准确度

在白酒样品中添加 200、400 和 800 mg/L 的甲醇标准工作液进行回收率试验 ($n = 3$),得到平均加标回收率和相对标准偏差 (RSD)。结果表明甲醇的回收率分别为 100.9 %、104.3 % 和 100.3 %,RSD 值分别为 1.3 %、2.6 % 和 1.6 % (表 1),本方法适用于白酒中甲醇的残留分析要求。

3 结 论

本文利用 GC-FID 法测定白酒样品中甲醇含量,采用外标法对甲醇含量进行精确定量^[7],该方法的相关系数、精密度和准确度均符合甲醇残留分析要求,较 GB5009.266-2016 采用的叔戊醇内标法更简便、快速,本方法可用于白酒样品中甲醇残留的快速分析检测。

参考文献:

[1] 陈发河,吴光斌. 毛细管气相色谱法测定白酒中的甲醇、乙酸乙酯[J]. 食品科学,2007,28(1):232-233.
[2] 王 宇. 气相色谱 (内标) 法测定酒中甲醇、杂醇油含量[J]. 现代预防医学,2010,37(1):90-91.
[3] 李志颀,彭清涛,胡文祥. 毛细管柱气相色谱法测定酒中甲醇的含量[J]. 现代仪器,2003(2):34-33.
[4] 冉霞霞,李 莹,林佳如,等. 急性甲醇中毒临床特征分析[J]. 中国医药,2019,14(9):1361-1365.
[5] Gallagher N, Edwards F J. The Diagnosis and Management of Toxic Alcohol Poisoning in the Emergency Department; a Review Article. [J]. Advanced Journal of Emergency Medicine,2019,3(3). e28.
[6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. GB 5009.266-2016 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
[7] 罗玥,陈祥贵,艾海波,等. 气相色谱内标法及外标法测定酒中甲醇方法的比较[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(16):4308-4313.

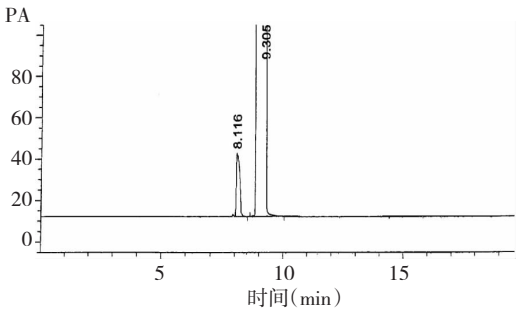


图 1 甲醇标准色谱图 (800 mg/L)

Fig. 1 Standard chromatography of methanol at 800 mg/L