安徽省食品行业协会团体标准编制说明

标准名称	浓香型白酒窖泥有效钾的测定-离子色谱法
任务来源	
负责起草单位	
单位地址	
参加起草单位	

标准起草人

序号	姓名	单位	职务	职称	电话
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

编制情况

1、编制过程简介

由 XXXXXXXXXXXXXXXXXX 组织召开了《浓香型白酒窖泥有效钾的测定 离子色谱法》团体标准制定研讨会，会议确定了本标准制定人员的分工，确定了在 2018 年团体标准研制工作的基础上，标准制定小组尽快在 2019 年 12 月下旬完成标准制订工作。标准制定小组依据标准制定程序和要求，查阅了国内外的相关资料，本着标准应符合我国国情，方便快

速、实用性强的原则，对方法的技术参数进行了研制，按标准化工作导则编写标准检验方法和编制说明。
2、制定标准的必要性和意义
安徽是白酒大省，目前我省白酒产业的发展较为迅速，由于相关标准的缺失，对白酒固态发酵过程的控制和环境保护都产生了一定的制约影响。而随着白酒生产专业化和工程化的进一步发展，需构建制定相关分析方法规范标准，促进白酒产业共同进步。 “千年老窖万年糟，酒好还得窖泥好”，浓香型白酒的呈香呈味物质多是来自于窖泥丰富微生物间相互作用、生长代谢等合成的，所以窖泥又被称为白酒发酵过程中的软黄金，对白酒生产质量优劣起至关重要作用。研究发现，钾离子是窖泥中微生物生存、代谢必须的物质条件之一，是细胞内液的主要阳离子，其作用重大：如（1）维持细胞内外渗透压平衡；（2）能促进细胞内酶的活性。细胞内有50 多种酶或完全依赖于钾离子或受钾离子的激活；（3）钾离子对膜结合ATP酶有激活作用，钾离子参与tRNA与核糖体结合过程中的几个步骤，参与蛋白质的合成；其含量直接影响着窖泥的老熟速度和活性，因而准确测定窖泥有效钾含量对窖泥的老熟判定及制定科学的窖泥养护方法具有指导意义，有利于提升窖泥质量，提高浓香型白酒的品质；但目前，还没有窖泥中有效钾的检测方法或标准，因此需建立一种科学准确的有效钾分析方法为窖泥微生态的研究及窖泥的老熟与养护提供技术支持。本标准采用离子色谱搭配电导检测器检测窖泥中有效钾，实现科学准确、方便快捷、重复性好，无污染地对窖泥中有效钾定量检测，为窖泥中的有效钾含量的快速检测提供科学依据，同时更为窖泥微生态的研究提供了基础数据。
3、制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系
本标准本着科学、规范、统一性和实用性的原则，按照《中华人民共和国标准化法》等有关法律、法规进行的编制，是现行国内或地方相关标准的基础上进行的扩充与完善，与现有标准没有冲突。
4、主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述

主要条款：

本标准的章节由范围、规范性引用文件、试剂与材料、仪器与设备、分析步骤、分析结果、精密度组成。

本标准中主要技术参数、试验验证如下：

1、主要技术参数的确认

1．1 超声提取时间确定

样品制备过程：方法中窖泥样品需经去离子水超声提取、离心、稀释（适当倍数）等处理操作；其中超声提取的程度直接影响窖泥有效钾测定结果的准确性，分别设定超声提取时间 1、3、5、7、9、11min，进行钾离子提取实验，得提取液中钾离子含量随超声提取时间的变化曲线，由其得出最佳超声提取时间。如图 1 所示，超声提取时间为 5min 时，窖泥样品提取液中钾离子得浓度最高，并且随着提取时间增加钾离子浓度不在变化。所以本标准选择超声提取时间为 5min。

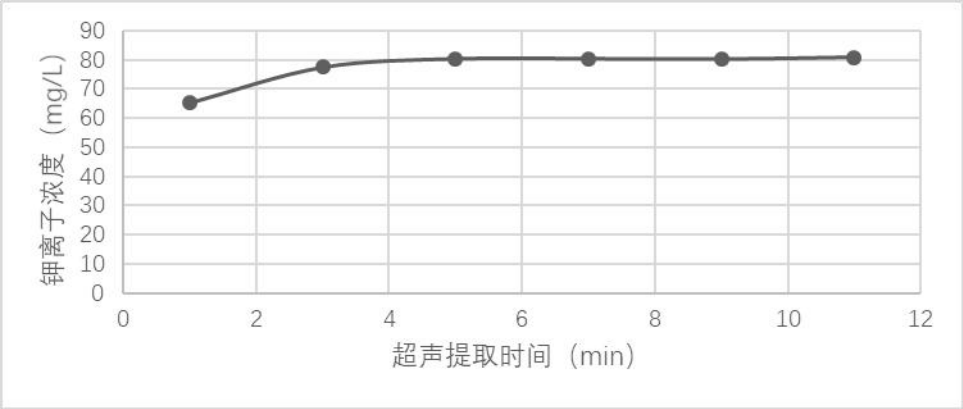

图 1 提取液中钾离子浓度随超声提取时间的变化曲线

1.2 色谱条件的确定

1.2.1 色谱柱：离子色谱柱的类型很多，根据检测目标的离子，选择 IonPac™ CS12A RFIC™ 分离柱(4×250mm)，它对水中阳离子的分离具有较好的表现，经实验验证它适用于本方法，可实对窖泥提取液中钾离子进行有效的分离。

1.2.2 流动相：根据　报道甲基磺酸是钠、钾等离子是效果较好的淋洗液，现选择甲基磺酸为流动相进行等度洗脱，经实验确认在 20mmol 时，钾离子出峰时间较快，峰形较好。

1.2.3 流速：流速越慢出峰时间越迟，峰分离度越大，峰性越宽，反之流速越大，出峰时间越快，风分离度越小，峰形越窄；经实验确定在流速为 1.0ml/ min 时，峰分离度满足要

求，峰形较好，用时较短，如图 2。

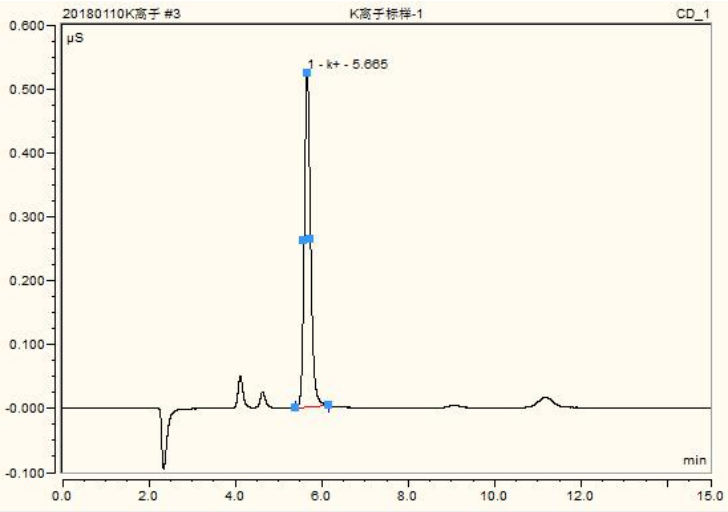

图 2

2、试验验证

标准制定单位通过精密度、重现性、稳定性和回收率试验验证检测效果，获得的平行测定结果的相对标准偏差RSD%均小于5，其精密度符合方法学的要求；同时进行了异地验证试验及方法不确定度的计算，提高了本方法规范性、统一性和科学性。

2.1 标准曲线的建立

分别吸取 10mg/L 钾离子标准使用液 0、0.250、0.500、1.000、2.500、5.000 mL，分别放入 6 只 5.00ml 容量瓶中，用超纯水定容至刻度，摇匀得 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0mg/L 的钾离子标准系列溶液；r2=0.99998，线性良好,如下图 3。

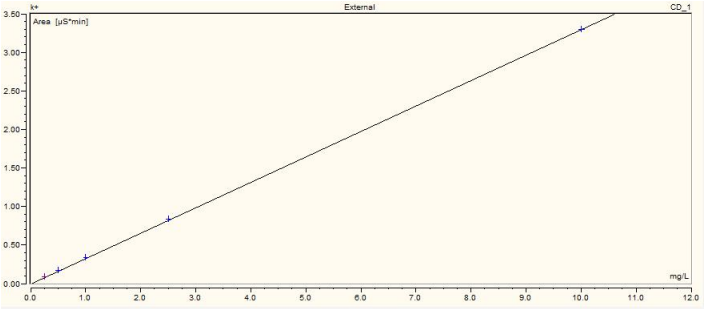

图 3 钾离子标准系列线性关系图

2.2 精密度

对同一风干窖泥样品，按照样品制备方法平行制备 6 份样品，并用本方法进行钾离子检测（其中一个样品重复进样 6 次），所得重复性和重现性结果如表 1 所示

表 1 窖泥钾离子重复性、冲重现性检测结果(单位：mg/L)

项目 次数	1	2	3	4	5	6	RSD

重复性	105.52	105.88	106.00	106.50	106.45	106.71	0.45%
重现性	102.06	105.48	101.93	107.92	100.03	106.77	3.01%

由上表知，六次重复测定结果的 RSD 为 0.45%、重现性测定结果的 RSD 为 3.01%，方法重复性、重现性良好。

2.3 加标回收率实验

窖泥中有效钾的含量，单位为 100 mg /kg，按公式（1）计算：

$$A = \frac{C \times V \times 0.001}{\mathrm{m}} \times 100 \qquad \text{————————（1）}$$

式中：

C——待测液中钾离子的浓度 mg/L；

m——窖泥样品质量，单位为克（g）；

V——待测液体积；

所得结果应表示至小数点后 2 位数字。

取 3 个已知含量的风干窖泥样品，每个等量量取三份放入 50mL 离心管，并分别加入 1mL、2mL 和 3mL 的已知浓度的钾离子标准储备液(1000mg/L)按照标准所述方法提取、离心、稀释等操作后，按本方法检测，计算所得回收率均在 80%-120%之内，平均回收率为 96.40%如下表 2。

表 2 窖泥钾离子的加标回收率实验结果

序号	样品含量（mg）	加入量（mg）	测得量（mg）	回收率(%)	平均回收率（%）
1	4.2105	1	5.1833	97.28	96.40
2	4.2105	2	6.1108	95.02	
3	4.2105	3	7.0128	93.41	
4	4.8860	1	5.9022	101.62	
5	4.8860	2	6.8171	96.56	
6	4.8860	3	7.7025	97.22	
7	5.6904	1	6.7013	101.09	
8	5.6904	2	7.5365	92.30	
9	5.6904	3	8.5844	96.47	

2.4检出限、定量限

以标准曲线最低浓度点的信噪比（S/N=187）及浓度值计算；

检出限：信噪比是3时，样品的浓度；

定量限：信噪比是10时，样品的浓度；

项目	计算公式	结果
检出限	peak.amount*3/peak.S/N	0.01mg/L
定量限	peak.amount*10/peak.S/N	0.03mg/L

2.5异地验证实验

取同一窖池中风干窖泥样品，在异地实验室按照标准文本中的方法提取、离心、稀释后，上机检测，计算样品中有效钾含量，结果如下表 3，对比两实验室测得的结果其相对偏差（文本要求≤10%）为 3.11%，验证方法准确性符合要求。

表 3 窖泥有效钾异地实验室实验结果

异地实验室	检测结果（100mg/kg）	相对偏差
安徽国科检测科技有限公司	116	3.11%
安徽古井贡酒股份有限公司	109	

2.6方法不确定度

根据《浓香型白酒窖泥有效钾的测定　离子色谱法》的实验全过程对该测量过程进行不确定度分析，找出影响测量过程的不确定度分量来源并进行评定。

2.6.1 测量方法简述

2.6.1.1 标准溶液的配制

1）吸取 1000mg/L 的 K^+标准储备液 0.50mL 混合于 50mL 容量瓶中，用超纯水稀释并定容，配制成标准使用液 10.0mg/L，使用标准使用液配制成标准系列使用溶液，K^+的浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0mg/L。

2.6.1.2 样品处理

2）称取 2g 待测风干窖泥样于 50mL 离心管中，加入 50mL 超纯水，室温下超声提取 5 分钟，然后离心处理，再经 0.22μm 滤膜针头过滤器过滤，稀释获得前处理样品。

2.6.1.3　色谱条件

分析柱：IonPac™ CG12A RFIC™ (4×50mm)，IonPac™ CS12A RFIC™ (4×250mm)；

淋洗液：20mmol 甲基磺酸；

流速：1mL/min；

柱温：25℃；

检测器：电导检测；

进样量：25μL。

2.6.2 不确定度评定

2.6.2.1 A 类不确定度的计算

整个实验过程的重复性测定所得重复性不确定度可以用来计算与各重复性有关的合成标准不确定度，属于 A 类不确定度。在本实验中主要是样品平行测定和标准溶液峰面积测定引起的不确定度。

1）样品平行测定的不确定度 Urel（$\bar{x}$）

在重复性条件下，对已处理样品进行了 6 次独立测试，其结果分别为 105.52、105.89、106.00、106.50、106.45、106.71，平均值为 106.18，标准偏差 S=0.45，则算术平均值的不确定度 $u(\bar{x}) = s/\sqrt{N} = 0.26$，则

$$u_{rel}(\bar{x}) = \frac{u(x)}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.2607}{106.177} \times 100\% = 0.24\%$$

2.6.2.2 B 类不确定度的计算

1）标准溶液纯度的不确定度 Urel(ρ)

钾离子标准储备液，证书上给出的不确定度为 0.2%，则

$$Urel(\rho) = 0.002/\sqrt{3} = 0.16\%$$

2)标准溶液稀释过程引入的不确定度稀释 Urel(f)

①移液管（1.00mL） 的不确定度：1.00ml 刻度移液管允许差为 0.7%，按照均匀分布：

$$U_{(V移)} = \frac{1000 \times 0.7\%}{\sqrt{3}} = 4.04\mu l,$$

②实验室温度在±3℃之间变动，温度差异引起体积的变化为：1000×3×4.04×10-4 =1.212μL，按均匀分布计算,标准不准确度为:

$$U(V_{移}) = 1.212/\sqrt{3} = 0.700\ \mu L$$

③则移液管带来的合成不确定度为：

$$u_{(V移)} = \sqrt{1.212^2 + 0.700^2} = 1.40\ \mu L$$

④相对不确定度:

$$u_{rel(V移)} = \frac{U(V移)}{V移} = \frac{1.40}{1000} \times 100\% = 0.140\%$$

3) 容量瓶 (50mL) 体积带来的不确定度：

① 20℃时 50mL A 级容量瓶计量校准其允许差为±0.05mL，按均匀分布计算，标准不确定度:

$$U(V_{容1}) = 0.05/\sqrt{3} = 0.029(ml)$$

② 实验室温度在±3℃之间变动，温度差异引起体积的变化为 50×3×2.1×10-4=0.032 mL，标准不准确度为：

$$U(V_{容2}) = 0.032/\sqrt{3} = 0.018(ml)$$

③ 50mL 容量瓶体积的标准不准确度为：

$$U(V_{容50}) = \sqrt{(0.029)^2 + (0.018)^2} = 0.034(ml)$$

④ 相对不确定度为：

Urel ($V_{容50}$) =0.034/50= 0.068%

4) 配制标准溶液稀释带来的不确定度 Urel (f)：使用规格为 200μL 及 1000μL 移液器配制标准样品浓度。

① 移液器（5000μL）允许误差 0.7%，

$$u_{(v移3)} = \frac{200 \times 0.7\%}{\sqrt{3}} = 0.808\mu L$$

相对不确定度为： Urel ($V_{移3}$) =0.808/200= 0.404%

②移液器（1000μL）允许误差 0.1%，

$$u_{(v移4)} = \frac{1000 \times 0.1\%}{\sqrt{3}} = 0.577\mu.$$

相对不确定度为： Urel ($V_{移4}$) =0.577/1000= 0.05%

5) 电子天平称量带来的不确定度 Urel(c)：电子天平感量为 0.0001g，称量

$$U_{rel}(f) = \sqrt{U_{rel}(V_{移})^2 + U_{rel}(V_{容50})^2 + U_{rel}(V_{移3})^2 + U_{rel}(V_{移4})^2} = \sqrt{0.14^2 + 0.068^2 + 0.404^2 + 0.05^2} = 0.44\%$$

2.6.3 合成不确定度

$$Uc_{rel}(f) = \sqrt{U_{rel}(\rho)^2 + U_{rel}(f)^2 + U_{rel}(\bar{x})^2}$$
$$= \sqrt{(0.16\%)^2 + (0.44\%)^2 + (0.24\%)^2}$$
$$= 0.53\%$$

则 UC=UCrel×$\bar{X}$=0.53%×106.18=0.56mg/L

5、标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明
涉及已受理专利《一种快速检测窖泥中有效钾的方法》，知识产权属于安徽瑞思威尔科技有限公司。
6、采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况
无
7、重大分歧意见的处理经过和依据
无
8、标准的建议及其理由
作为推荐性标准。 该标准技术内容科学，通过对浓香型白酒窖泥有效钾测定过程中关键参数的试验研究，建立其分析方法，从而为白酒企业的窖泥老熟/老化评估和窖池养护提供科学、合理的判定依据，从而促进白酒产质量的提升。本标准所开发的分析方法也可用于土壤、肥料等相关质量指标的测定。
9、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法、实施日期等）
第一阶段于 2019 年底前在亳州市执行； 第二阶段于2020年底前在全省范围内执行。
10、其它应予说明的事项
无