

中华人民共和国国家标准

GB/T 394.2—202X
代替 GB/T 394.2—2008

酒精通用分析方法

General methods of analysis for ethanol

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上

目 次

前 言	错误! 未定义书签。
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 总则	1
4 外观	1
5 酒精度	2
6 硫酸试验色度	2
7 氧化时间	3
8 醛	5
9 高级醇	7
10 甲醇	10
11 酸	11
12 酯	12
13 不挥发物	14

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件规定了质量相关技术要求，食品安全相关要求见有关法律法规、政策和食品安全标准等文件。

本文件是 GB/T 394 的第 2 部分。GB/T 394 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：工业酒精；
- 第 2 部分：酒精通用分析方法。

本文件代替 GB/T 394.2—2008《酒精通用分析方法》，与 GB/T 394.2—2008 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了酒精度的测定方法（见第 5 章）；
- b) 更改了氧化时间的测定方法（见第 7 章）；
- c) 更改了醛类的测定方法（见第 8 章）；
- d) 更改了高级醇的测定方法（见第 9 章）；
- e) 更改了甲醇的测定方法（见第 10 章）；
- f) 删除了重金属、氰化物的测定方法（见 2008 年版的第 14、15 章）；
- g) 删除了附录 A（见 2008 年版的附录 A）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国酿酒标准化技术委员会（SAC/TC 471）归口。

本文件起草单位：。。。

本文件主要起草人：。。。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1994 年首次发布为 GB/T 394.2—1994，2008 年第一次修订；
- 本次为第二次修订。

酒精通用分析方法

1 范围

本部分规定了食用酒精和工业酒精产品的分析方法。
本部分适用于各类酒精产品的检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
GB 5009.225 食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定
GB 5009.266 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 总则

3.1 本标准中所用的各种分析仪器（如：分析天平、分光光度计等）应定期检定；所用的密度瓶、移液管、容量瓶等玻璃计量器具应按有关检定规程进行校正。

3.2 试验中所用比色管必须成套，其玻璃材质、色泽要一致。一般玻璃器皿，用洗涤剂或铬酸洗液清洗；用过高锰酸钾的器皿，须用草酸浸洗，然后用水冲洗干净。

3.3 本标准中所用的水，在未注明其他要求时，应符合 GB/T 6682 的要求。所用试剂，在未注明其他规格时，均指分析纯（AR）。

3.4 本标准中的“溶液”，除另有说明外，均指水溶液。

3.5 本方法中所用的基准乙醇，均为 95%(V/V) 乙醇，其中主要杂质的限量规定为：甲醇须小于 2mg/L；正丙醇小于 2mg/L；高级醇（异丁醇+异戊醇）小于 1 mg/L；可用本标准毛细管色谱法检查。醛小于 1 mg/L，可用本标准碘量法检查。酯小于 1 mg/L，可用本标准皂化法检查。检验特级食用酒精时，应选用各被测组分均检不出的基准乙醇作溶剂。

3.6 限量测定（直接比较法）须直接取和该等级限量指标相应的色度标准（简称：色标）与试样比较测试。目视比色是在白色背景下，沿轴线方向，与同体积色标溶液进行目视比较测定。

4 外观

用 50mL 比色管直接取试样 50.0mL，在亮光下观察，应透明、无肉眼可见杂质。

4.1 色度

4.1.1 原理

以黑曾单位(号)铂-钴色标溶液为准，用目视法观测比较试样的颜色，找出与系列色标中相近的色标号，即为样品的色度。

4.1.2 仪器

4.1.2.1 分光光度计。

4.1.2.2 比色管：50mL。

4.1.3 试剂和溶液

4.1.3.1 盐酸：密度为 1.19 g/mL (g/cm³)。

4.1.3.2 500 黑曾单位铂-钴色度标准溶液(简称：500 号色标溶液)配制和检查：

a) 配制：准确称取 1.000g 氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，1.2455g 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)，加入 100mL 盐酸(4.1.3.1)和适量水溶解，用水稀释至 1000mL，摇匀。

b) 检查：用 1cm 比色皿，以水作参比，在不同波长下，测定吸光度。如溶液的吸光度在表 1 范围内，即为 500 号色标溶液。用棕色瓶贮于冰箱中，有效期为一年。超过有效期，溶液的吸光度仍在表 1 范围内，可继续使用。

波长, nm	吸光度
430	0.110~0.120
455	0.130~0.145
480	0.105~0.120
510	0.055~0.065

注：1黑曾单位(号)是指每升含有2mg六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和1mg铂(以氯铂酸 H_2PtCl_6 计)的铂-钴溶液的色度。

4.1.3.3 稀铂-钴色标溶液(有效期为一个月)

a) 通用配制方法：按式(1)计算并吸取500号色标溶液的体积，用水稀释至100mL，即得所需的n号稀铂-钴色标溶液

$$V = \frac{n \times 100}{500} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V ——配制100mL n号稀铂-钴色标溶液时，所需500号色标溶液的体积，单位为毫升(mL)；

n ——拟配制的稀铂-钴色标溶液的号数。

b) 按通用配制方法配制2、4、6、8、10、12号色标系列溶液。

4.1.4 分析步骤

用50mL比色管直接取试样50.0mL，与同体积的稀铂-钴色标系列标准溶液[4.1.3.3b)]进行目视比色。

4.1.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果之差不得超过1个色标号。

4.2 气味

用具塞量筒取试样10mL，加水15mL，盖塞，混匀。倒入50mL小烧杯中，用鼻子嗅闻，记录其气味，判定是否合格。

4.3 口味

吸取试样20mL于50mL容量瓶，加水30mL，混匀，置于水浴中调节液温至20℃，然后倒入100mL小烧杯中，品尝评价其口味，做好记录。

5 酒精度

按GB 5009.225描述的方法进行。

6 硫酸试验色度

6.1 原理

浓硫酸为强氧化剂，具有强烈的吸水及氧化性，与分子结构稳定性较差的有机化合物混合，在加热情况下，会使其氧化、分解、炭化、缩合，产生颜色。可与铂-钴色标溶液比较，确定样品硫酸试验的色度。

6.2 仪器

6.2.1 平底烧瓶：70mL；硬质玻璃、空瓶质量为20g±2g，球壁厚度要均匀，尺寸见图1。

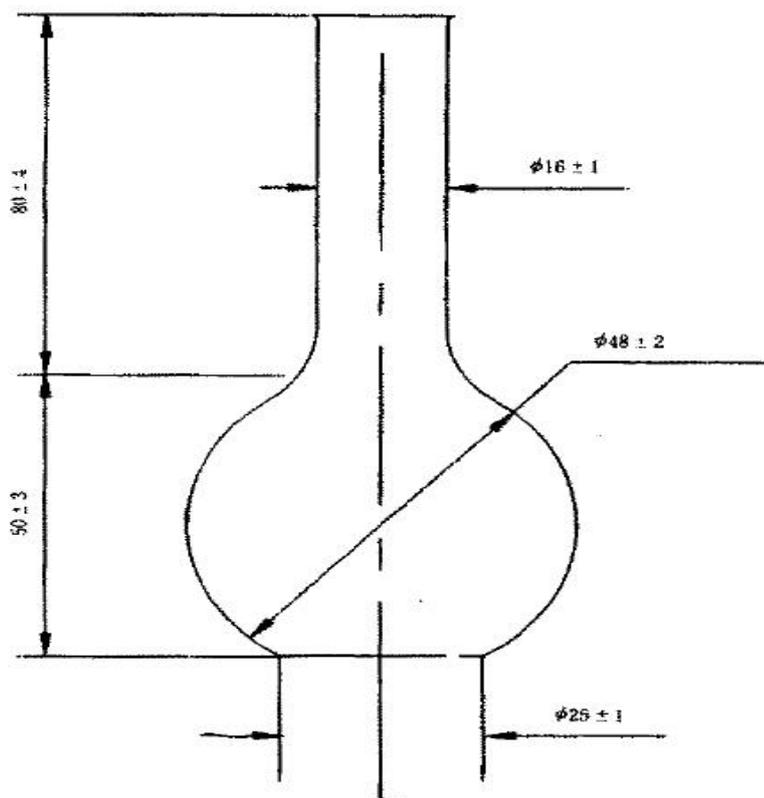


图 70 mL 平底烧瓶

6.2.2 比色管：25mL。

6.3 试剂和溶液

6.3.1 500 黑曾单位铂-钴色度标准溶液

a) 同 4.1.3.2。

b) 若测定色度大于 100 号的试样，须另配制 500 号铂-钴色标溶液：准确称取 0.300g 氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 1.500g 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)，加入 100mL 盐酸(4.1.3.1)和适量水溶解，用水稀释至 1000 mL，摇匀。

6.3.2 n 号稀铂-钴色标系列溶液

a) 取 500 号色标溶液[6.3.1a)]，按 4.1.3.3 操作配成 10、15、20、30、40、50、60、70、80、100 号稀铂-钴色标溶液。

b) 若测定的试样色度大于 100 号，取 500 号色标溶液[6.3.1b)]，按 4.1.3.3 操作配成 110、130、150、200、300 号稀铂-钴色标系列溶液。

6.3.3 硫酸：优级纯，密度为 1.84g/mL。

6.4 分析步骤

吸取 10.00mL 试样于 70mL 平底烧瓶中，在不断摇动下，用量筒或刻度吸管均匀加入 10mL 硫酸(控制 15s 内加完)，充分混匀。立即将烧瓶置于沸水浴中，计时，准确煮沸 5min，取出，自然冷却。移入 25mL 比色管，与稀铂-钴色标系列溶液进行目视比色。

6.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值，不应超过平均值的 10%。

7 氧化时间

7.1 原理

高锰酸钾为强氧化剂。在一定条件下试样中可以还原高锰酸钾的物质，与高锰酸钾反应，使溶液中的高锰酸钾颜色消退。当加入一定浓度和体积的高锰酸钾标准溶液，在一定温度下反应，与标准比较。确定样品颜色达到色标时为其终点，即为氧化时间。

7.2 仪器

- 7.2.1 具塞比色管：50mL。
7.2.2 恒温水浴：控温精度±0.1℃。
7.2.3 刻度吸管。
7.2.4 秒表。
7.2.5 G4 砂芯漏斗。

7.3 试剂和溶液

- 7.3.1 高锰酸钾标准溶液 [$c(1/5 \text{ KMnO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$]：按 GB/T 601 配制与标定。移入棕色瓶贮于冰箱中备用，有效期为半年。
7.3.2 高锰酸钾标准使用溶液 [$c(1/5 \text{ KMnO}_4)=0.005 \text{ mol/L}$]：使用时将 0.1mol/L 高锰酸钾标准溶液准确稀释 20 倍。此溶液须现用现配。
7.3.3 盐酸：密度为 1.19g/mL (g/cm³)。
7.3.4 盐酸溶液 (1+40)。
7.3.5 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]：按 GB/T 601 配制与标定。
7.3.6 淀粉指示液 (10g/L)：按 GB/T 603 配制
7.3.7 三氯化铁-氯化钴色标溶液
7.3.7.1 三氯化铁溶液 [$c(\text{FeCl}_3)=0.0450 \text{ g/mL}$]

a) 配制：称取 4.7g 三氯化铁，用盐酸溶液 (7.3.4) 溶解，并定容至 100mL。用 G4 砂芯漏斗过滤，收集滤液，贮于冰箱中备用。

b) 标定：吸取三氯化铁滤液 10.00mL 于 250mL 碘量瓶中，加水 50mL，盐酸 (7.3.3) 3mL、碘化钾 3g 摇匀，置于暗处 30min。加水 50mL，用硫代硫酸钠标准溶液 (7.3.5) 滴定，近终点时，加淀粉指示液 (7.3.6) 1mL，继续滴定至蓝色刚好消失为其终点。

c) 1mL 三氯化铁溶液中含有三氯化铁的质量按式(2)计算

$$m = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.2703}{10} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

m —— 1mL 三氯化铁溶液中含有三氯化铁的质量，单位为克 (g)；

V_1 —— 试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 —— 空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

c —— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

0.2703 —— 与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 ($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$) 相当的以克表示的三氯化铁的质量；

10 —— 吸取试样的体积，单位为毫升 (mL)。

d) 用盐酸溶液 (7.3.4) 稀释至每毫升溶液中含三氯化铁 0.0450g。

7.3.7.2 氯化钴溶液 [$c(\text{CoCl}_2)=0.0500 \text{ g/mL}$]：称取氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5g (精确至 0.0002g)，用盐酸溶液 (7.3.4) 溶解，并定容至 100mL。

7.3.7.3 色标溶液：吸取三氯化铁溶液 [7.3.7.1d)] 0.50mL 和氯化钴溶液 (7.3.7.2) 1.60mL 于 50mL 比色管中，用盐酸溶液 (7.3.4) 稀释至刻度。

7.4 分析步骤

用 50mL 具塞比色管取试样 50.0mL，将比色管置于 (15±0.1)℃ 水浴中平衡 10 min (将色标管同时放入)。然后用刻度吸管加 1.00mL 高锰酸钾标准使用溶液 (7.3.2)，立即加塞振摇均匀并计，立刻置于水浴中。每隔 1min 由水浴中取出比色管，并在白色背景下垂直向下观察颜色，与色标比较，直至试样颜色与色标一致，即为终点，记录时间，以分钟计。

7.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差，若氧化时间在 30min 以上(含 30min)，不得超过 1.5min；若氧化时间在 30min 以下、10min 以上(含 10min)，不得超过 1.0min；若氧化时间在 10min 以下，不得超

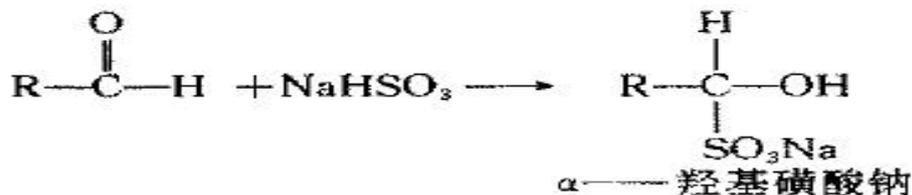
过 0.5min。

8 醛

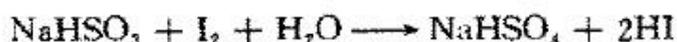
8.1 碘量法

8.1.1 原理

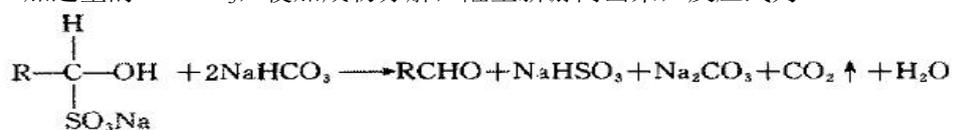
亚硫酸氢钠与醛发生加成反应，反应式为：



用碘氧化过量的亚硫酸氢钠，反应式为：



加过量的NaHCO₃，使加成物分解，醛重新游离出来，反应式为：



用碘标准溶液滴定分解释放出来的亚硫酸氢钠。

8.1.2 试剂和溶液

8.1.2.1 盐酸溶液[c(HCl)=0.1mol/L]：按 GB/T 601 配制。

8.1.2.2 亚硫酸氢钠溶液（12g/L）。

8.1.2.3 碳酸氢钠溶液[c(NaHCO₃)=1mol/L]。

8.1.2.4 碘标准溶液[c(1/2 I₂)=0.1 mol/L]：按 GB/T 601 配制与标定。

8.1.2.5 碘标准滴定溶液[c(1/2 I₂)=0.01mol/L]：使用时将 0.1mol/L 碘标准溶液准确稀释 10 倍。

8.1.2.6 淀粉指示液（10g/L）：按 GB/T 603 配制。

8.1.3 分析步骤

吸取试样 15.0mL 于 250mL 碘量瓶中，加 15mL 水、15mL 亚硫酸氢钠溶液（8.1.2.2）、7mL 盐酸溶液（8.1.2.1），摇匀，于暗处放置 1h，取出，用 50mL 水冲洗瓶塞，以碘标准溶液（8.1.2.4）滴定，接近终点时，加淀粉指示液 0.5mL，改用碘标准滴定溶液（8.1.2.5）滴定至淡蓝紫色出现（不计数）。加 20mL 碳酸氢钠溶液（8.1.2.3），微开瓶塞，摇荡 0.5min（呈无色），用碘标准滴定溶液（8.1.2.5）继续滴定至蓝紫色为其终点。同时作空白试验。

8.1.4 结果计算

试样中的醛含量按式（3）计算

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.022}{15} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X —— 试样中的醛含量（以乙醛计），单位为毫克每升（mg/L）；

V₁ —— 试样消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V₂ —— 空白消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c —— 碘标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

0.022 —— 与 1.00mL 碘标准使用溶液 [c(1/2I₂)=1.000mol/L] 相当的以克表示的乙醛的质量。

所得结果表示至整数。

8.1.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差，若醛含量大于 5mg/L，不得超过平均值的 5%；若醛含量小于、等于 5mg/L，不得超过平均值的 13%。

8.2 比色法

8.2.1 原理

醛和亚硫酸品红作用时，发生加成反应，经分子重排后，失去亚硫酸，生成具有醌形结构的紫红色物质，其颜色的深浅与醛含量成正比。

8.2.2 试剂和溶液

8.2.2.1 亚硫酸氢钠溶液：称取 53.0g 亚硫酸氢钠（NaHSO₃），溶于 100mL 水中。

8.2.2.2 硫酸：密度为 1.84g/mL。

8.2.2.3 碱性品红-亚硫酸显色剂：称取 0.075g 碱性品红溶于少量 80℃水中，冷却，加水稀释至约 75mL，移入 1L 棕色细口瓶内，加 50mL 新配制的亚硫酸氢钠溶液（8.2.2.1），加 500mL 水和 7.5mL 硫酸（8.2.2.2），摇匀，放置 10h~12h 至溶液褪色并具有强烈的二氧化硫气味，置于冰箱中保存。

8.2.2.4 醛标准溶液（1g/L）：准确称取乙醛氨 0.1386g（按乙醛：乙醛氨=1:1.386）迅速溶于 10℃左右的基准乙醇（无醛酒精）中，并定容至 100mL。移入棕色试剂瓶内，贮存于冰箱中。

8.2.2.5 醛标准使用溶液：吸取乙醛标准溶液 0.30 mL、0.50 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50mL 和 3.00mL，分别置于已有部分基准乙醇（无醛酒精）的 100mL 容量瓶中，并用基准乙醇稀释至刻度。即醛含量分别为 3mg/L、5mg/L、8mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L、25mg/L 和 30mg/L。

8.2.3 分析步骤

吸取与试样含量相近的限量指标的醛标准使用溶液及试样各 2.00 mL，分别注入 25mL 比色管中，各加 5mL 水、2.00mL 显色剂（8.2.2.3），加塞摇匀，放置 20 min（室温低于 20℃时，需放入 20℃水浴中显色），取出比色。用 2cm 比色皿，在波长 555nm 处，以水调零，测定其吸光度。

8.2.4 结果计算

试样中的醛含量按式（4）计算

$$X = \frac{A_x}{A} \times c \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

X —— 试样中的醛含量（以乙醛计），单位为毫克每升（mg/L）；

A_x —— 试样的吸光度；

A —— 醛标准使用溶液的吸光度；

c —— 标准使用溶液的醛含量，单位为毫克每升（mg/L）。

所得结果表示至整数。

8.2.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差，若醛含量大于 5mg/L，不得超过平均值的 5%；若醛含量小于、等于 5 mg/L，不得超过 10%。

8.3 气相色谱法

8.3.1 原理

样品被汽化后，随同载气进入色谱柱，利用被测定的各组分在气液两相中具有不同的分配系数，在柱内形成迁移速度的差异而得到分离。分离后的组分先后流出色谱柱，进入氢火焰离子化检测器，根据色谱图上各组分的保留值与标样相对照进行定性；利用峰面积（或峰高），以内标法定量。

8.3.2 仪器

8.3.2.1 气相色谱仪：备有氢火焰离子化检测器（FID）。

8.3.2.2 色谱柱：ZB WAX 毛细管色谱柱（60 m×0.25 mm×0.25 μm）或其他具有同等分析效果的毛细管色谱柱。

8.3.2.3 微量注射器：10 μL。

8.3.3 试剂和溶液

8.3.3.1 乙醇：色谱纯。

8.3.3.2 乙醛标准物质：纯度 ≥99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

8.3.3.3 乙缩醛标准物质：纯度 ≥99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

8.3.3.4 乙酸正戊酯标准物质：纯度 ≥99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质，作为内标使用。

8.3.3.5 40%乙醇溶液：量取 40 mL 乙醇（色谱纯），加水定容至 100 mL，摇匀。

8.3.3.6 醛类标准物质混合储备溶液（乙醛、乙缩醛均为 2 000 mg/L）：分别准确称取 0.2 g（精确至 1 mg）乙醛标准物质、乙缩醛标准物质，加入适量的 40%乙醇溶液溶解，转移至 100 mL 容量瓶中，定容，充分混匀。

8.3.3.7 乙酸正戊酯内标溶液（20 000 mg/L）：准确称取 2.0 g（精确至 1 mg）乙酸正戊酯标准物质，加入适量的 40%乙醇溶液溶解，转移至 100 mL 容量瓶中，定容，充分混匀。

8.3.3.8 醛类系列混合标准工作溶液：分别吸取 0.1 mL、0.2 mL、0.6 mL、1.2 mL、2.5 mL 醛类标准物质储备溶液于 5 个 10 mL 容量瓶中，然后分别加入 0.1 mL 乙酸正戊酯内标溶液，使用 40%乙醇溶液定容，充分混匀。配制成乙醛、乙缩醛为 20 mg/L、40 mg/L、120 mg/L、240 mg/L、500 mg/L 的系列混合标准工作溶液，现配现用。

8.3.4 色谱参考条件

色谱参考条件如下：

- a) 载气（高纯氮）：流速为 0.5 mL/min~1.0 mL/min；分流比约 37:1；尾吹约 20 mL/min~30 mL/min；
- b) 氢气：流速为 33 mL/min；
- c) 空气：流速为 400 mL/min；
- d) 检测器温度：220 °C；
- e) 进样口温度：220 °C；
- f) 柱温（Tc）：起始温度 40 °C，恒温 5 min，以 4 °C/min 程序升温至 200 °C，继续恒温 10 min。

注：载气、氢气、空气的流速等色谱条件随仪器而异，通过试验选择最佳操作条件，以内标峰与样品中其他组分峰获得完全分离为准。

8.3.5 绘制标准曲线

移取适量的醛类系列混合标准工作溶液，按照色谱参考条件进样测定，以乙醛、乙缩醛单标准品色谱峰的保留时间为依据进行定性，以乙醛、乙缩醛与内标浓度的比值为横坐标，乙醛、乙缩醛峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

8.3.6 样品测定

移取适量样品置于 10 mL 容量瓶中，加入 0.1 mL 乙酸正戊酯内标溶液，使用同一样品定容，充分混匀，按照色谱参考条件测定样品。由标准曲线得到样品中各待测组分的质量浓度与对应内标的质量浓度的比值 I_i ，再根据待测组分对应内标的浓度 ρ_i ，分别计算样品中乙醛和乙缩醛的含量，以乙醛计，然后相加，换算成醛类含量。

8.3.7 结果计算

样品中乙醛、乙缩醛的含量按公式（5）计算：

$$X_i = \frac{I_i \times \rho_i}{1000} \dots \dots \dots (5)$$

式中：

X_i ——样品中乙醛、乙缩醛的含量，以质量浓度表示，单位为克每升（g/L）；

I_i ——从标准曲线得到待测液中乙醛、乙缩醛质量浓度与对应的内标质量浓度的比值；

ρ_i ——内标的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

1000——单位换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留至小数点后两位。

8.3.8 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过其算术平均值的 10%。

9 高级醇

9.1 气相色谱法

9.1.1 原理

样品被汽化后，随同载气进入色谱柱，利用被测定的各组分在气液两相中具有不同的分配系数，在柱内形成迁移速度的差异而得到分离。分离后的组分先后流出色谱柱，进入氢火焰离子化检测器，根据色谱

图上各组分峰的保留值与标样相对照进行定性；利用峰面积（或峰高），以内标法定量。

9.1.2 仪器

9.1.2.1 气相色谱仪：备有氢火焰离子化检测器（FID）。

9.1.2.2 色谱柱：ZB WAX 毛细管色谱柱（60 m×0.25 mm×0.25 μm）或其他具有同等分析效果的毛细管色谱柱。

9.1.2.3 微量注射器：10 μL。

9.1.3 试剂和溶液

9.1.3.1 乙醇：色谱纯。

9.1.3.2 正丙醇、仲丁醇（2-丁醇）、异丁醇、烯丙醇、正丁醇、活性戊醇（2-甲基-1-丁醇）、异戊醇（3-甲基-1-丁醇）等标准物质：纯度≥99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

9.1.3.3 4-甲基-2-戊醇标准物质：纯度≥99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质，作为内标使用。

9.1.3.4 40%vol 乙醇溶液：量取 40 mL 乙醇（色谱纯），加水定容至 100 mL，摇匀。

9.1.3.5 醇类标准物质混合储备溶液（正丙醇、仲丁醇（2-丁醇）、异丁醇、烯丙醇、正丁醇、活性戊醇（2-甲基-1-丁醇）、异戊醇（3-甲基-1-丁醇）均为 10 000 mg/L）：分别准确称取 1.0 g（精确至 1 mg）醇类标准物质，加入适量的 40%vol 乙醇溶液（6.8.3.4）溶解，转移至 100 mL 容量瓶中，定容，充分混匀。

9.1.3.6 4-甲基-2-戊醇内标溶液（20 000 mg/L）：称取 2.0 g（精确至 1 mg）4-甲基-2-戊醇标准物质，加入适量 40%vol 乙醇溶液溶解，转移至 100 mL 容量瓶中，定容，充分混匀。

9.1.3.7 醇类系列混合标准工作溶液：分别吸取 0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、1.0 mL、2.0 mL 醇类标准物质混合储备溶液于 5 个 10 mL 容量瓶中，然后分别加入 0.1 mL 4-甲基-2-戊醇标准物质，使用 40%vol 乙醇溶液定容，充分混匀。配制成正丙醇、仲丁醇（2-丁醇）、异丁醇、烯丙醇、正丁醇、活性戊醇（2-甲基-1-丁醇）、异戊醇（3-甲基-1-丁醇）为 100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、1000 mg/L、2 000 mg/L 的系列混合标准工作溶液，现配现用。

9.1.4 色谱参考条件

- a) 载气（高纯氮）：流速为 0.5 mL/min~1.0 mL/min；分流比约 20:1；尾吹约 20 mL/min~30 mL/min。
- b) 氢气：流速为 33 mL/min。
- c) 空气：流速为 400 mL/min。
- d) 检测器温度：250 °C。
- e) 进样口温度：220 °C。
- f) 柱温（T_c）：起始温度 40 °C，恒温 5 min，以 4 °C/min 程序升温至 200 °C，继续恒温 10 min。

注：载气、氢气、空气的流速等色谱条件随仪器而异，应通过试验选择最佳操作条件，以内标峰与样品中其他组分峰获得完全分离为准。

9.1.5 绘制标准曲线

移取适量的醇类系列混合标准工作溶液，按照色谱参考条件测定，以各醇类系列标准工作溶液浓度与 4-甲基-2-戊醇内标溶液浓度的比值为横坐标，各醇类系列标准工作溶液峰面积与 4-甲基-2-戊醇内标溶液峰面积的比值为纵坐标绘制标准曲线。

9.1.6 样品测定

移取适量样品置于 10 mL 容量瓶中，加入 0.1 mL 4-甲基-2-戊醇内标溶液，使用同一样品定容，充分混匀，按照色谱参考条件测定样品。由标准工作曲线得到样品中各待测组分的质量浓度与对应内标的质量浓度的比值 I_i ，再根据待测组分对应内标的浓度 ρ_i ，分别计算样品中高级醇各组分的含量，然后相加，得到高级醇含量。

9.1.7 结果计算

- a) 样品中高级醇各组分的含量按公式（6）计算：

$$X_i = \frac{I_i \times \rho_i}{1000} \dots \dots \dots (6)$$

式中：

X_i ——样品中高级醇各组分的含量，以质量浓度表示，单位为克每升（g/L）；

I_i ——从标准曲线得到待测液中某一组分浓度与对应的内标浓度的比值；

ρ_i ——内标的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

1000——单位换算系数；

试样中高级醇的含量可选择以异丁醇与异戊醇之和表示，也可依据实际检测需求选择合适的组分表示。所得结果表示至整数。

9.1.8 精密度

在重复性条件下获得的各组分两次独立测定值之差，若含量大于等于 10 mg/L，不得超过平均值的 10%；若含量小于 10mg/L、大于 5mg/L，不得超过平均值的 20%；若小于等于 5mg/L，不得超过平均值的 50%。

9.2 比色法

9.2.1 原理

除正丙醇外的高级醇，在浓硫酸作用下，都会脱水，生成不饱和烃(如:异丁醇变成丁烯，异戊醇变成戊烯)。而不饱和烃与对-二甲氨基苯甲醛反应生成橙红色化合物，与标准系列比较定量。

9.2.2 试剂和溶液

9.2.2.1 硫酸：优级纯，密度为 1.84 g/mL。

9.2.2.2 对-二甲氨基苯甲醛显色剂：称取 0.1g 对-二甲氨基苯甲醛〔(CH₃)₂N·C₆H₄CHO〕溶于硫酸中，并定容至 200mL，移入棕色瓶内，贮存于冰箱中。

9.2.2.3 高级醇标准溶液（1g/L）：吸取密度为 0.8020g/mL 的异丁醇 1.25 mL、密度为 0.8092g/mL 的异戊醇 1.24mL，分别置于已有部分基准乙醇(无高级醇酒精)的 100 mL 容量瓶中，以基准乙醇稀释至刻度。再分别用基准乙醇稀释 10 倍，即得 1g/L 异丁醇溶液(甲液)及 1g/L 异戊醇溶液(乙液)。

9.2.2.4 分别按甲+乙=1+4 及甲+乙=3+1 的比例混合，即得 1 号及 2 号高级醇标准溶液。

9.2.2.5 高级醇标准使用溶液：取 1 号高级醇标准溶液 0.20mL、0.50mL、1.00mL、1.50mL、2.00mL 和 2 号高级醇标准溶液 2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL、20.00mL、30.00mL、40.00mL，分别注入 100mL 容量瓶中，用基准乙醇稀释至刻度。即高级醇含量分别为 2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20mg/L 和 20mg/L、40mg/L、60mg/L、80mg/L、100mg/L、200mg/L、300mg/L、400mg/L。

注：1号高级醇标准溶液适用于食用酒精和工业酒精的优级；2号高级醇标准溶液适用于食用酒精的普通级和工业酒精的一级、二级。

9.2.3 分析步骤

9.2.3.1 工作曲线的绘制(回归方程的建立)

a) 根据样品中高级醇的含量，吸取相近的4个以上不同浓度的高级醇标准使用溶液各0.50 mL，分别注入25 mL比色管中，外用冰水浴冷却，沿管壁加显色剂10mL，加塞后充分摇匀，同时置于沸水浴中，20 min 后，取出，立即用水冷却。

b) 根据其含量的高低，立即用0.5cm或1cm比色皿，在波长425nm处，以水调零，测定其吸光度。

c) 以标准使用溶液中高级醇含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。或建立线性回归方程进行计算。

9.2.3.2 试样的测定

a) 吸取试样0.50mL，按9.2.3.1中的a)和b)显色及测定吸光度。根据试样的吸光度在工作曲线上查出试样中的高级醇含量，或用回归方程直接计算。

b) 或吸取与试样含量相近的限量指标的高级醇标准使用溶液及试样各0.50mL。按9.2.3.1中的a)和b)显色并直接测定吸光度。

9.2.4 结果计算

试样中高级醇含量按式(7)计算

$$C_x = \frac{A_x}{A} \times c \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中：

C_x ——试样中的高级醇含量(以异丁醇与异戊醇之和表示),单位为毫克每升(mg/L);

A_x ——试样的吸光度;

A ——高级醇标准使用溶液的吸光度;

c ——标准使用溶液的高级醇含量,单位为毫克每升(mg/L);

所得结果表示至整数。

9.2.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差,若高级醇含量大于、等于10 mg/L,不得超过10%;若高级醇含量小于10mg/L,不得超过20%

10 甲醇

10.1 气相色谱法

按 GB 5009.266描述的方法进行。

10.2 变色酸比色法

10.2.1 原理

甲醇在磷酸溶液中,被高锰酸钾氧化成甲醛,用偏重亚硫酸钠除去过量的KMnO₄,甲醛与变色酸在浓硫酸存在下,先缩合,随之氧化,生成对醌结构的蓝紫色化合物。与标准系列比较定量。

10.2.2 试剂和溶液

10.2.2.1 高锰酸钾-磷酸溶液(30g/L):称取3g高锰酸钾,溶于15mL85%(质量分数)磷酸和70mL水中,混合,用水稀释至100mL。

10.2.2.2 偏重亚硫酸钠溶液(100g/L)。

10.2.2.3 硫酸[90%(质量分数)]。

10.2.2.4 变色酸显色剂:称取0.1g变色酸(C₁₀H₆O₈S₂Na₂)溶于10mL水中,边冷却边加硫酸(10.2.2.3)90mL,移入棕色瓶置于冰箱保存,有效期为一周。

10.2.2.5 甲醇标准溶液(10g/L):吸取密度为0.7913g/mL的甲醇1.26mL,置于已有部分基准乙醇(无甲醇酒精)的100mL容量瓶中,并以基准乙醇稀释至刻度。

10.2.2.6 甲醇标准使用溶液:吸取甲醇标准溶液0mL,1.00mL,2.00mL,4.00mL,6.00mL,8.00mL,10.00mL,15.00mL,20.00mL和25.00mL,分别注入100mL容量瓶中,并以基准乙醇稀释至刻度。即甲醇含量分别为:0mg/L,100mg/L,200mg/L,400mg/L,600mg/L,800mg/L,1000mg/L,1500mg/L,2000mg/L和2500mg/L。

10.2.3 仪器

10.2.3.1 恒温水浴:控温精度±1℃。

10.2.3.2 分光光度计。

10.2.4 分析步骤

10.2.4.1 工作曲线的绘制(回归方程的建立)

吸取甲醇标准使用溶液和试剂空白各5.00mL,分别注入100mL容量瓶中,加水稀释至刻度。根据样品中甲醇的含量,吸取相近的4个以上不同浓度的甲醇标准使用液各2.00mL,分别注入25mL比色管中,各加高锰酸钾-磷酸溶液1mL,放置15min。加偏重亚硫酸钠溶液(10.2.2.2)0.6mL使其脱色。在外加冰水冷却情况下,沿管壁加显色剂10mL,加塞摇匀,置于(70±1)℃水浴中,20min后取出,用水冷却10min。

立即用1cm比色皿,在波长570nm处,以零管(试剂空白)调零,测定其吸光度。以标准使用液中甲醇含量为横坐标,相应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。或建立线性回归方程进行计算。

10.2.4.2 试样测定

取试样5.00mL,注入100mL容量瓶中,加水稀释至刻线。吸取试样和试剂空白各2.00mL按上述操作显色及测定吸光度。根据试样的吸光度在工作曲线上查出试样中的甲醇含量,或用回归方程计算。

或吸取与试样含量相近的限量指标的甲醇标准使用液及试样各2.00mL按上述操作显色并直接测定吸光度。

10.2.5 结果计算

试样中的甲醇含量按式(8)计算

$$X = \frac{A_x}{A} \times c \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

X——试样中的甲醇含量,单位为毫克每升(mg/L);

A_x ——试样的吸光度;

A ——甲醇标准使用溶液的吸光度；

c ——标准使用溶液的甲醇含量，单位为毫克每升（mg/L）。

所得结果表示至整数。

10.2.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差，若甲醇含量大于、等于600mg/L，不得超过5%；若甲醇含量小于600mg/L，不得超过10%。

10.3 品红-亚硫酸比色法

10.3.1 原理

试样中的甲醇在磷酸溶液中，被高锰酸钾氧化成甲醛，反应式为：



甲醛与亚硫酸品红(无色)作用生成蓝紫色化合物，与标准系列比较定量。

10.3.2 试剂和溶液

10.3.2.1 高锰酸钾-磷酸溶液（30g/L）：同10.2.2.1。

10.3.2.2 硫酸溶液（1+1）。

10.3.2.3 草酸-硫酸溶液（50g/L）：称取5g草酸（H₂C₂O₄·H₂O）溶于40℃左右硫酸溶液（10.3.2.2）中，并定容至100mL。

10.3.2.4 无水亚硫酸钠溶液（100g/L）。

10.3.2.5 盐酸：密度为1.19 g/mL

10.3.2.6 碱性品红-亚硫酸溶液：称取0.2g碱性品红，溶于80℃左右120mL水中，加入20mL无水亚硫酸钠溶液（10.3.2.4）、2mL盐酸（10.3.2.5），加水稀释至200mL。放置1h，使溶液褪色并应具有强烈的二氧化硫气味（不褪色者，碱性品红不能用），贮于棕色瓶中，置于低温保存。

10.3.2.7 甲醇标准溶液（10g/L）：同10.2.2.5。

10.3.2.8 甲醇标准使用溶液：同10.2.2.6。

10.3.3 分析步骤

10.3.3.1 工作曲线的绘制(回归方程的建立)

a) 吸取甲醇标准使用溶液和试剂空白各5.00mL，分别注入100mL容量瓶中，加水稀释至刻度。

b) 根据样品中甲醇的含量，吸取相近的4个以上不同浓度的甲醇标准使用溶液和试剂空白各5.00mL分别注入25mL比色管中，各加高锰酸钾-磷酸溶液2.00mL放置15min。加草酸-磷酸溶液2.00mL混匀，使其脱色。加品红-亚硫酸溶液5.00mL，加塞摇匀，置于20℃水浴中放置30min取出。

c) 立即用3cm比色皿，在波长595nm处，以零管(试剂空白)调零，测定其吸光度。

d) 以标准使用溶液中甲醇含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。或建立线性回归方程进行计算。

10.3.3.2 试样的测定

a) 吸取试样5.00mL，注入100mL容量瓶中，加水稀释至刻度。吸取该试样液和试剂空白[10.3.3.1a)]各5.00mL，按10.3.3.1中的b)和c)显色及测定吸光度，根据试样的吸光度在工作曲线上查出试样中的甲醇含量，或用回归方程计算。

b) 或吸取与试样含量相近的限量指标的甲醇标准使用溶液[10.3.3.1a)]及试样液[10.3.3.2a)]各2.00mL，按10.3.3.1中的b)和c)显色并直接测定吸光度。

10.3.4 结果计算

同10.2.5。

10.3.5 精密度

同10.2.6。

11 酸

11.1 原理

以酚酞为指示剂，利用氢氧化钠进行酸碱中和滴定。

11.2 试剂和溶液

11.2.1 酚酞指示液(10g/L)：按 GB/T 603 配制。

11.2.2 无二氧化碳的水：按 GB/T 603 配制。

11.2.3 氢氧化钠标准溶液 $[c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}]$ ：按 GB/T 601 配制与标定。

11.2.4 氢氧化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaOH})=0.02\text{mol/L}]$ ：使用时将上述氢氧化钠标准溶液用无二氧化碳的水准确稀释 5 倍。

11.3 仪器

碱式滴定管：5mL。

11.4 分析步骤

取试样 50.0mL 于 250mL 锥形瓶中，先置于沸腾的水浴中保持 2min，取出，立即塞以钠石灰管用水冷却。再加无二氧化碳的水 50mL、酚酞指示液 2 滴，用氢氧化钠标准滴定溶液(11.2.4)滴定至呈微红色，30s 内不消失即为终点。

11.5 结果计算

试样中酸的含量按式(9)计算)

$$X = \frac{V \times c \times 0.060}{50} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

X——试样的含酸量(以乙酸计)，单位为毫克每升(mg/L)；

V——滴定试样时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

C——氢氧化钠标准使用溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

0.060——与 1.00mL 氢氧化钠标准溶液 $[c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}]$ 相当的以克表示的乙酸之质量；

50.0——吸取试样的体积，单位为毫升(mL)。

所得结果表示至整数。

11.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差，不得超过平均值的 10%。

12 酯

12.1 皂化法

12.1.1 原理

试样用碱中和游离酸后，加过量的氢氧化钠标准溶液加热回流，使酯皂化，剩余的碱用标准酸中和，以酚酞作指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液回滴过量的酸。

12.1.2 试剂和溶液

12.1.2.1 氢氧化钠标准溶液 $[c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}]$ ：按 GB/T 601 配制与标定。

12.1.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液 $[c(\text{NaOH})=0.05\text{mol/L}]$ ：使用时将上述氢氧化钠标准溶液准确稀释一倍。

12.1.2.3 硫酸标准溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{mol/L}]$ ：按 GB/T 601 配制与标定。

12.1.2.4 酚酞指示液(10g/L)：按 GB/T 603 配制。

12.1.3 仪器

12.1.3.1 回流装置一套：500mL 硼硅酸盐玻璃制成的磨口锥形烧瓶，同时配有 400mm 长的球形冷凝管。

12.1.3.2 碱式滴定管：5mL。

12.1.4 分析步骤

12.1.4.1 取试样 100.0mL 于磨口锥形烧瓶中，加 100mL 水，安上冷凝管，于沸水浴上加热回流 10min。取下锥形烧瓶，用水冷却，加 5 滴酚酞指示液，用氢氧化钠标准溶液(12.1.2.1)小心滴定至微红色(切勿过量)并保持 15s 内不消退。

12.1.4.2 准确加入氢氧化钠标准溶液(12.1.2.1) 10.00mL，放几粒玻璃珠，安上冷凝管，于沸水浴上加热回流 1h。取下锥形烧瓶，用水冷却。用两份 10mL 水洗涤冷凝管内壁，合并洗液于锥形烧瓶中。

12.1.4.3 准确加入 10.00mL 硫酸标准溶液(12.1.2.3)。然后，用氢氧化钠标准滴定溶液(12.1.2.2)滴定至微红色并保持 15s 内不消退为其终点。

同时用 100mL 水，做空白试验。

12.1.5 结果计算

试样中的酯含量按式(10)计算:

$$X = \frac{(V - V_1) \times c \times 0.088}{V_2} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

X ——试样中的酯含量(以乙酸乙酯计),单位为毫克每升(mg/L);

V ——滴定试样时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定空白时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.088——与1.00mL氢氧化钠标准溶液[$c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}$]相当的以克表示的乙酸乙酯的质量;

V_2 ——吸取试样的体积,单位为毫升(mL)。

所得结果表示至整数。

12.1.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差,不得超过平均值的10%。

12.2 比色法

12.2.1 原理

在碱性溶液条件下,试样中的酯与羟胺生成异羟污酸盐,酸化后,与铁离子形成黄色的络合物,与标准比较定量。

12.2.2 试剂和溶液

12.2.2.1 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=3.5\text{mol/L}$]:按GB/T 601配制。

12.2.2.2 盐酸羟胺溶液[$c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=2\text{mol/L}$]。

12.2.2.3 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=4\text{mol/L}$]:按GB/T 601配制。

12.2.2.4 反应液:分别取氢氧化钠溶液(12.2.2.1)和盐酸羟胺溶液(12.2.2.2)等体积混合(本溶液应当天混合使用)。

12.2.2.5 三氯化铁显色剂:称取50g三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于约400mL水中,加12.5mL盐酸溶液(12.2.2.3),用水稀释至500mL。

12.2.2.6 酯标准溶液(1g/L):吸取密度为0.9002g/mL的乙酸乙酯1.11mL,置于已有部分95%基准乙醇(无酯酒精)的1000mL容量瓶中,用基准乙醇稀释至刻度。

12.2.2.7 酯标准使用溶液:吸取酯标准溶液1.00mL、2.00mL、3.00mL及4.00mL,分别注入100mL容量瓶中,并用基准乙醇稀释至刻度。即酯含量分别为10mg/L、20mg/L、30mg/L及40mg/L。

12.2.3 分析步骤

吸取与试样含量相近的酯标准使用溶液及试样各2.00mL,分别注入25mL比色管中,各加4.00mL反应液(12.2.2.4),摇匀,放置2min。加2.00mL盐酸溶液(12.2.2.3)、2.00mL显色剂,摇匀。用3cm比色皿,在波长520nm处,以水调零,测定其吸光度。

12.2.4 结果计算

试样中的酯含量按式(11)计算

$$X = \frac{A_x}{A} \times c \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

X ——试样中的酯含量(以乙酸乙酯计),单位为毫克每升(mg/L);

A_x ——试样的吸光度;

A ——酯标准使用溶液的吸光度;

c ——标准使用溶液的酯含量,单位为毫克每升(mg/L)。

所得结果表示至整数。

12.2.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差,不得超过平均值的5%。

13 不挥发物

13.1 原理

试样于水浴上蒸干,将不挥发的残留物烘至恒重,称量,以百分数表示。

13.2 仪器

13.2.1 电热干燥箱:控温精度±2℃。

13.2.2 蒸发皿:材质为铂、石英或瓷。

13.2.3 分析天平:感量0.1mg。

13.3 分析步骤

取试样100mL,注入恒重的蒸发皿中,置沸水浴上蒸干,然后放入电热干燥箱中,于(110±2)℃下烘至恒重。

13.4 结果计算

试样中的不挥发物含量按式(12)计算

$$X = \frac{m_1 - m_2}{100} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

X ——试样中不挥发物的含量,单位为毫克每升(mg/L);

m_1 ——蒸发皿加残渣的质量,单位为克(g);

m_2 ——恒重之蒸发皿的质量,单位为克(g);

100——吸取试样的体积,单位为毫升(mL)。

所得结果表示至整数。

13.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定值之差,不得超过平均值的10%。