

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB/T 394.2—××××
代替 GB/T 394.2—2008

酒精通用分析方法

General methods of analysis for ethanol

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 通则	1
5 感官分析	2
6 色度	2
7 酒精度	3
8 硫酸试验色度	3
9 氧化时间	4
10 醛	6
11 正丙醇、异丁醇和异戊醇	8
12 甲醇	11
13 酸	14
14 酯	15
15 不挥发物	17
附录 A（资料性） 其他项目的分析方法	18

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：发酵工业酒精；
- 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) 更改了酒精度的试验方法(见第6章,2008年版的第5章)；
- b) 更改了氧化时间的试验步骤(见8.4,2008年版的7.4)；
- c) 更改了甲醇的试验方法(见第11章,2008年版的第10章)；
- d) 删除了重金属、氧化物的试验方法(见2008年版的第14章和第15章)；
- e) 删除了“酒精计温度(T)、酒精度(ALC)(体积分数)换算表(20℃)”相关的附录(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：中国食品发酵工业研究院有限公司、浙江宏正检测有限公司、广东省食品工业研究所有限公司、中溶科技股份有限公司、中粮生物科技股份有限公司、民权县产品质量检验检测中心、四川省食品检验研究院。

本文件主要起草人：孟镇、徐双阳、王定坤、代淑梅、卢虹宇、郭新光、牛新培、吴培文、宋莲芳、刘议翥。

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。

引 言

工业酒精主要采用发酵法和化学合成法生产,其中发酵法生产的工业酒精因其环境友好、能耗较低、杂质相对较少,广泛应用于化工、新能源等领域。

GB/T 394 旨在规范发酵工业酒精在生产、检验、销售过程中的要求以及分析方法。

GB/T 394 拟由 2 个部分构成。

——第 1 部分:发酵工业酒精。目的在于规范发酵工业酒精的要求。

——第 2 部分:酒精通用分析方法。目的在于规定发酵工业酒精和食用酒精的分析方法。

酒精通用分析方法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件确立了食用酒精和发酵工业酒精分析的通则,描述了酒精相关参数的试验方法。
本文件适用于食用酒精和发酵工业酒精的分析。

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 酒和食用酒精中乙醇浓度的测定
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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 通则

- 4.1 所采用的名词术语、计量单位应符合国家相关标准的规定。
- 4.2 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。
- 4.3 所用比色管成套,其玻璃材质、色泽应一致。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,用草酸浸洗,然后用水冲洗干净。
- 4.4 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)。
- 4.5 “溶液”,除另有说明外,均指水溶液。
- 4.6 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:甲醇小于 2 mg/L;正丙醇小于 2 mg/L;高级醇(异丁醇+异戊醇)小于 1 mg/L;可用气相色谱法检查。醛小于 1 mg/L,可用碘量法检查。酯小于 1 mg/L,可用皂化法检查。检验特级、超级中性食用酒精时,应选用各被测组分均检不出的基准乙醇作溶剂。
- 4.7 限量测定(直接比较法)需直接取与该等级限量指标相应的色度标准(简称“色标”),并与试样比较测试。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。

4.8 同一检测项目,有两个或两个以上分析方法时,以第一法为仲裁法。

5 感官分析

5.1 外观

用 50 mL 比色管直接取试样 50.0 mL,在适宜光线下观察色泽、澄清程度、有无肉眼可见杂质。

5.2 气味

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

5.3 滋味

吸取食用酒精试样 20 mL 于 50 mL 容量瓶,加水 30 mL,混匀,置于水浴中调节液温至 20 ℃,然后倒入杯中,品尝评价其口味,做好记录。

6 色度

6.1 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。

6.2 试剂和溶液

6.2.1 盐酸:密度为 1.19 g/mL(g/cm³)。

6.2.2 500 黑曾单位铂-钴色度标准溶液(500 号色标溶液)。

- a) 配制:准确称取 1.000 g 氯化钴(CoCl₂ · 6H₂O),1.245 5 g 氯铂酸钾(K₂PtCl₆),加入 100 mL 盐酸(6.2.1)和适量水溶解,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。
- b) 检查:用 1 cm 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。

表 1 波长、吸光度换算表

波长/nm	吸光度/[L/(g · cm)]
430	0.110~0.120
455	0.130~0.145
480	0.105~0.120
510	0.055~0.065

6.2.3 稀铂-钴色标溶液。

- a) 通用配制方法:按公式(1)计算并吸取所需 500 号色标溶液的体积,用水稀释至 100 mL,即得所需的 *n* 号稀铂-钴色标溶液,有效期为一个月。

$$V = \frac{n \times 100}{500}$$

.....(1)

式中：

V ——配制 100 mL 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 号、4 号、6 号、8 号、10 号和 12 号色标系列溶液。

6.3 仪器

6.3.1 分光光度计。

6.3.2 比色管：50 mL。

6.4 试验步骤

用 50 mL 比色管直接取试样 50.0 mL，与同体积的稀铂-钴色标系列标准溶液[6.2.3 b)]进行目视比色。从低色号到高色号逐一对比，找出与系列色标溶液中相近的色标号，即为样品的色度。

6.5 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应超过 1 个色标号。

7 酒精度

按 GB 5009.225 描述的方法进行。

8 硫酸试验色度

8.1 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。

8.2 试剂和溶液

8.2.1 500 黑曾单位铂-钴色度标准溶液如下：

a) 同 6.2.2；

b) 若测定色度大于 100 号的试样，需另配制 500 号铂-钴色标溶液：准确称取 0.300 g 氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 1.500 g 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)，加入 100 mL 盐酸(6.2.1)和适量水溶解，用水稀释至 1 000 mL，充分摇匀。

8.2.2 n 号稀铂-钴色标系列溶液如下：

a) 取 500 号色标溶液[8.2.1a)]，按 6.2.3 操作配成 10 号、15 号、20 号、30 号、40 号、50 号、60 号、70 号、80 号和 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[8.2.1b)]，按 6.2.3 操作配成 110 号、130 号、150 号、200 号和 300 号稀铂-钴色标系列溶液。

8.2.3 硫酸：优级纯，密度为 1.84 g/mL。

8.3 仪器

8.3.1 70 mL 平底烧瓶：硬质玻璃、空瓶质量为 $20 \text{ g} \pm 2 \text{ g}$ ，球壁厚度均匀，尺寸见图 1。

单位为毫米

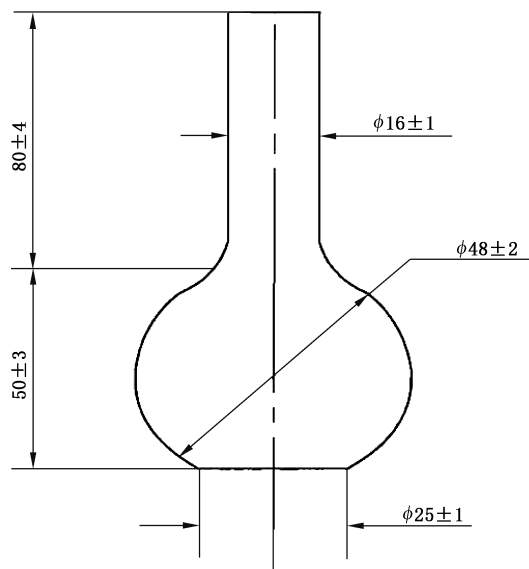


图 1 70 mL 平底烧瓶

8.3.2 比色管:25 mL。

8.4 试验步骤

吸取 10.00 mL 试样于 70 mL 平底烧瓶中,在不断摇动下,均匀加入 10 mL 硫酸(控制在 15 s 内加完),充分混匀。立即将烧瓶置于沸水浴中,计时,准确煮沸 5 min,取出,自然冷却。移入 25 mL 比色管,与稀铂-钴色标系列溶液进行目视比色。从低色号到高色号逐一对比,找出与系列色标溶液中相近的色标号,即为样品的硫酸试验色度。

8.5 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应超过其算术平均值的 10%。

9 氧化时间

9.1 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,与色标溶液比较。确定样品颜色达到色标时为其终点。

9.2 试剂和溶液

9.2.1 高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.1\text{ mol/L}]$: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。

9.2.2 高锰酸钾标准滴定工作溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.005\text{ mol/L}]$:使用时将 0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液准确稀释 20 倍,现用现配。

9.2.3 盐酸:密度为 1.19 g/mL(g/cm³)。

9.2.4 盐酸溶液(1+40)。

9.2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}]$:按 GB/T 601 配制与标定。

9.2.6 淀粉指示液(10 g/L):按 GB/T 603 配制。

9.2.7 三氯化铁-氯化钴色标溶液。

a) 三氯化铁标准滴定溶液 $[c(\text{FeCl}_3)=0.045\text{ g/mL}]$ 。

——配制:称取 4.7 g 三氯化铁,用盐酸溶液(9.2.4)溶解,并定容至 100 mL,混匀。用 G4 砂芯漏斗过滤,收集滤液,贮于冰箱中备用。

——标定:吸取三氯化铁滤液 10.00 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加水 50 mL,盐酸(9.2.3)3 mL、碘化钾 3 g 摇匀,置于暗处 30 min。加水 50 mL,用硫代硫酸钠标准滴定溶液(9.2.5)滴定,近终点时,加淀粉指示液(9.2.6)1 mL,继续滴定至蓝色刚好消失为其终点。

——1 mL 三氯化铁溶液中含有三氯化铁的质量按公式(2)计算:

$$m = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.270\ 3}{10} \times 1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——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滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.270 3 ——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{ mol/L}]$ 相当的以克每 0.001 摩尔表示的三氯化铁的质量;

10 ——吸取试样的体积,单位为毫升(mL);

1 ——体积归一化系数,单位为毫升(mL)。

——用盐酸溶液(9.2.4)稀释至每毫升溶液中含三氯化铁 0.045 0 g。

b) 氯化钴标准滴定溶液 $[c(\text{CoCl}_2)=0.050\text{ g/mL}]$:称取氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)5 g(精确至 0.000 2 g),用盐酸溶液(9.2.4)溶解,并定容至 100 mL,混匀。

c) 色标溶液:吸取三氯化铁标准滴定溶液[9.2.7a)] 0.50 mL 和氯化钴标准滴定溶液[9.2.7b)] 1.60 mL 于 50 mL 比色管中,用盐酸溶液(9.2.4)稀释至刻度。

9.3 仪器

9.3.1 具塞比色管:50 mL。

9.3.2 恒温水浴:控温精度 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

9.3.3 刻度吸管。

9.3.4 秒表。

9.3.5 G4 砂芯漏斗。

9.4 试验步骤

用 50 mL 具塞比色管取试样 50.0 mL,将比色管置于 $(15\pm 0.1)^\circ\text{C}$ 水浴中平衡 10 min(将色标管同时放入)。然后用刻度吸管加 1.00 mL 高锰酸钾标准滴定工作溶液(9.2.2),立即加塞振摇均匀并计时,立刻置于水浴中。临近终点前约 5 min,每隔约 1 min 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。

9.5 精密度

若氧化时间在 30 min 以上(含 30 min),在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差

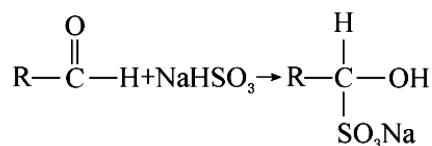
值,不应超过 1.5 min;若氧化时间在 30 min 以下 10 min 以上(含 10 min),不应超过 1.0 min;若氧化时间在 10 min 以下,不应超过 0.5 min。

10 醛

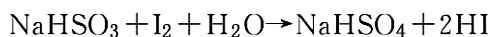
10.1 碘量法

10.1.1 原理

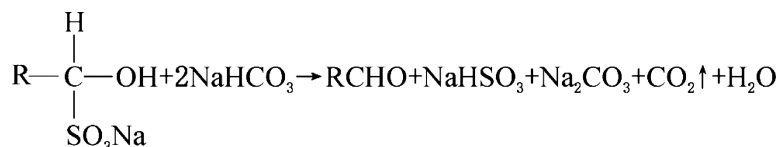
亚硫酸氢钠与醛发生加成反应,反应式为:



用碘氧化过量的亚硫酸氢钠,反应式为:



加过量的 NaHCO_3 ,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。

10.1.2 试剂和溶液

10.1.2.1 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$]:按 GB/T 601 配制。

10.1.2.2 亚硫酸氢钠溶液 (12 g/L):称取 12.0 g 亚硫酸氢钠,加水定容至 1 L,混匀,现配现用。

10.1.2.3 碳酸氢钠溶液 [$c(\text{NaHCO}_3)=1\text{ mol/L}$]:称取 84.0 g 碳酸氢钠,加水定容至 1 L,混匀,现配现用。

10.1.2.4 碘标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$]:按 GB/T 601 配制与标定。

10.1.2.5 碘标准滴定溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0.01\text{ mol/L}$]:使用时将 0.1 mol/L 碘标准溶液准确稀释 10 倍。

10.1.2.6 淀粉指示液 (10 g/L):按 GB/T 603 配制。

10.1.3 试验步骤

吸取试样 15.0 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加 15 mL 水、15 mL 亚硫酸氢钠溶液(10.1.2.2)、7 mL 盐酸标准滴定溶液(10.1.2.1),摇匀,于暗处放置 1 h,取出,用 50 mL 水冲洗瓶塞,以碘标准溶液(10.1.2.4)滴定,接近终点时,加淀粉指示液(10.1.2.6)0.5 mL,改用碘标准滴定溶液(10.1.2.5)滴定至淡蓝紫色出现(不计数)。加 20 mL 碳酸氢钠溶液(10.1.2.3),微开瓶塞,摇荡 0.5 min(呈无色),用碘标准滴定溶液(10.1.2.5)继续滴定至蓝紫色为其终点。同时做空白试验。

10.1.4 试验数据处理

试样中的醛含量按公式(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),以质量浓度表示,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——试样消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验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 1.00 mL 碘标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{2}I_2)=1.000 \text{ mol/L}]$ 相当的以克每 0.001 摩尔表示的乙醛的质量;

15 ——吸取试样的体积,单位为毫升(mL)。

所得结果表示至整数。

10.1.5 精密度

若醛含量大于 5 mg/L,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,不应超过其算术平均值的 5%;若醛含量小于或等于 5 mg/L,不应超过其算术平均值的 13%。

10.2 比色法

10.2.1 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。

10.2.2 试剂和溶液

10.2.2.1 亚硫酸氢钠溶液:称取 53.0 g 亚硫酸氢钠(NaHSO_3),溶于 100 mL 水中,现配现用。

10.2.2.2 硫酸:密度为 1.84 g/mL。

10.2.2.3 碱性品红-亚硫酸显色剂:称取 0.075 g 碱性品红溶于少量 80 °C 水中,冷却,加水稀释至约 75 mL,移入 1 L 棕色细口瓶内,加 50 mL 新配制的亚硫酸氢钠溶液(10.2.2.1),加 500 mL 水和 7.5 mL 硫酸(10.2.2.2),摇匀,放置 10 h~12 h 至溶液褪色并具有强烈的二氧化硫气味,置于冰箱中保存。

10.2.2.4 醛标准溶液(1 g/L):准确称取乙醛氨 0.138 6 g(按乙醛:乙醛氨=1:1.386)迅速溶于 10 °C 左右的基准乙醇(无醛酒精)中,并定容至 100 mL,混匀。移入棕色试剂瓶内,贮存于冰箱中。

10.2.2.5 醛标准工作溶液:吸取醛标准溶液 0.30 mL、0.50 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 和 3.00 mL,分别置于已有部分基准乙醇(无醛酒精)的 100 mL 容量瓶中,并用基准乙醇定容,混匀。即醛含量分别为 3 mg/L、5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L 和 30 mg/L。

10.2.3 试验步骤

吸取与试样含量相近的限量指标的醛标准工作溶液(10.2.2.5)及试样各 2.00 mL,分别注入 25 mL 比色管中,各加 5 mL 水、2.00 mL 碱性品红-亚硫酸显色剂(10.2.2.3),加塞摇匀,放置 20 min(室温低于 20 °C 时,需放入 20 °C 水浴中显色),取出比色。用 2 cm 比色皿,在波长 555 nm 处,以水调零,测定其吸光度。

10.2.4 试验数据处理

试样中的醛含量按公式(4)计算:

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

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 ——醛标准工作溶液的吸光度;

ρ ——标准工作溶液的醛含量,单位为毫克每升(mg/L)。

所得结果表示至整数。

10.2.5 精密度

若醛含量大于 5 mg/L,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,不应超过其算术平均值的 5%;若醛含量小于或等于 5 mg/L,不应超过 10%。

11 正丙醇、异丁醇和异戊醇

11.1 气相色谱法

11.1.1 原理

样品被气化后,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。

11.1.2 试剂和溶液

11.1.2.1 正丙醇标准溶液(1 g/L):称取正丙醇(色谱纯)1 g,精确至 0.000 1 g,用基准乙醇定容至 1 L,混匀。

11.1.2.2 正丁醇内标溶液(1 g/L):称取正丁醇(色谱纯)1 g,精确至 0.000 1 g,用基准乙醇定容至 1 L,混匀。

11.1.2.3 异丁醇标准溶液(1 g/L):称取异丁醇(色谱纯)1 g,精确至 0.000 1 g,用基准乙醇定容至 1 L,混匀。

11.1.2.4 异戊醇标准溶液(1 g/L):称取异戊醇(色谱纯)1 g,精确至 0.000 1 g,用基准乙醇定容至 1 L,混匀。

11.1.3 仪器

11.1.3.1 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器(FID)和毛细管色谱柱。

11.1.3.2 色谱柱:PEG 20 M 交联石英毛细管色谱柱,用前应在 200 °C 下充分老化,柱内径:0.25 mm,柱长 25 m~30 m。或其他具有同等分析效果的毛细管色谱柱。

11.1.3.3 微量注射器:10 μ L。

11.1.4 色谱参考条件

色谱参考条件如下:

- 载气(高纯氮):流速为 0.5 mL/min~1.0 mL/min,分流比为 20 : 1~100 : 1,尾吹气约 30 mL/min;
- 氢气:流速为 30 mL/min;
- 空气:流速为 300 mL/min;
- 检测器温度:200 °C;

- e) 进样口温度:200 ℃;
 - f) 柱温:起始温度 70 ℃,恒温 3 min,以 5 ℃/min 程序升温至 100 ℃,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。

11.1.5 试验步骤

11.1.5.1 校正因子 f 值的测定

吸取正丙醇标准溶液(11.1.2.1)、异丁醇标准溶液(11.1.2.3)、异戊醇标准溶液(11.1.2.4)各0.20 mL于 10 mL 容量瓶中,准确加入正丁醇内标溶液(11.1.2.2)0.20 mL,然后用基准乙醇稀释至刻度,充分混匀后进样 1 μ L,色谱峰流出顺序依次为乙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇(内标)、异戊醇。记录各组分峰的保留时间并根据峰面积和添加的内标量,计算出各组分的相对校正因子 f 值。

11.1.5.2 试样的测定

取少量待测酒精试样于 10 mL 容量瓶中,准确加入正丁醇溶液 0.20 mL,然后用待测试样稀释至刻度,混匀后,进样 1 μ L。

根据组分峰与内标峰的保留时间定性,根据峰面积之比计算出各组分的含量。

11.1.6 试验数据处理

组分 i 的校正因子按公式(5)计算:

$$f_i = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{d_2}{d_1} \dots\dots\dots (5)$$

- 式中:
- f_i ——组分 i 的相对校正因子;
 - A_1 ——试验时内标的峰面积;
 - A_2 ——试验时组分 i 的峰面积;
 - d_2 ——试验时组分 i 的相对密度;
 - d_1 ——试验时内标物的相对密度。

试样中组分 i 的含量按公式(6)计算:

$$X_i = f_i \times \frac{A_3}{A_4} \times 0.020 \times 10^3 \dots\dots\dots (6)$$

- 式中:
- X_i ——试样中组分 i 的含量,以质量浓度表示,单位为毫克每升(mg/L);
 - A_3 ——试样中组分 i 对应的峰面积;
 - A_4 ——添加于试样中的内标的峰面积;
 - 0.020——试样中添加内标的浓度,单位为克每升(g/L)。
- 所得结果表示至整数。

11.1.7 精密度

若含量大于或等于 10 mg/L,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,不应超过其算术平均值的 10%;若含量小于 10 mg/L 大于 5 mg/L,不应超过其算术平均值的 20%;若小于或等于 5 mg/L,不应超过其算术平均值的 50%。

11.2 比色法

11.2.1 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(例如,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。

11.2.2 试剂和溶液

11.2.2.1 硫酸:优级纯,密度为 1.84 g/mL。

11.2.2.2 对-二甲氨基苯甲醛显色剂:称取 0.1 g 对-二甲氨基苯甲醛 $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}]$ 溶于硫酸中,并定容至 200 mL,混匀,移入棕色瓶内,贮存于冰箱中。

11.2.2.3 混合标准溶液(1 g/L):吸取密度为 0.802 0 g/mL 的异丁醇 1.25 mL、密度为 0.809 2 g/mL 的异戊醇 1.24 mL,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,充分混匀。再分别用基准乙醇稀释 10 倍后充分混匀,即得 1 g/L 异丁醇溶液(甲液)及 1 g/L 异戊醇溶液(乙液)。分别按甲:乙=1:4 及甲:乙=3:1 的比例混合,即得 1 号及 2 号混合标准溶液。

11.2.2.4 混合标准工作溶液:取 1 号混合标准溶液 0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 和 2 号混合标准溶液 2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL、40.00 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,用基准乙醇稀释至刻度。即异丁醇和异戊醇含量分别为 2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 和 20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L。

注:1 号混合标准溶液适用于食用酒精的超级中性、特级和优级,发酵工业酒精的优级;2 号混合标准溶液适用于食用酒精的普通级和发酵工业酒精的一级、合格。

11.2.3 试验步骤

11.2.3.1 工作曲线的绘制(回归方程的建立)

具体步骤如下:

- 根据样品中异丁醇和异戊醇的含量,吸取相近的 4 个以上不同浓度的混合标准工作溶液(11.2.2.4)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 10 mL,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;
- 根据其含量的高低,立即用 0.5 cm 或 1 cm 比色皿,在波长 425 nm 处,以水调零,测定其吸光度;
- 以标准工作溶液中异丁醇和异戊醇含量为横坐标,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。

11.2.3.2 试样的测定

具体步骤如下:

- 吸取试样 0.50 mL,按 11.2.3.1 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异丁醇和异戊醇的含量,或用回归方程直接计算;
- 或吸取与试样含量相近的限量指标的混合标准工作溶液及试样各 0.50 mL,按 11.2.3.1 中的 a)和 b)显色并直接测定吸光度。

11.2.4 试验数据处理

试样中异丁醇和异戊醇含量按公式(7)计算:

$$C_x = \frac{A_x}{A} \times \rho$$

.....(7)

式中：

C_x ——试样中的异丁醇和异戊醇的含量，单位为毫克每升(mg/L)；

A_x ——试样的吸光度；

A ——混合标准工作溶液的吸光度；

ρ ——标准工作溶液的异丁醇和异戊醇含量，单位为毫克每升(mg/L)。

所得结果表示至整数。

11.2.5 精密度

若高级醇含量大于或等于 10 mg/L，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，不应超过其算术平均值的 10%；若高级醇含量小于 10 mg/L，不应超过其算术平均值的 20%。

12 甲醇

12.1 气相色谱法(内标法)

按 GB 5009.266 描述的方法进行。

12.2 气相色谱法(校正因子法,适用于发酵工业酒精)

12.2.1 原理

同 11.1.1。

12.2.2 仪器

同 11.1.3。

12.2.3 试剂和溶液

- 12.2.3.1 甲醇标准溶液(1 g/L):称取甲醇(色谱纯)1 g,用基准乙醇定容至 1 L,摇匀。
- 12.2.3.2 正丁醇内标溶液(1 g/L):称取正丁醇(色谱纯)1 g,用基准乙醇定容至 1 L,摇匀。

12.2.4 色谱参考条件

同 11.1.4。

12.2.5 试验步骤

校正因子 f 值的测定,吸取甲醇标准溶液 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,准确加入正丁醇内标溶液 0.20 mL,以下步骤同 11.1.5。

12.2.6 试验数据处理

同 11.1.6。

12.2.7 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应超过其算术平均值的 5%。

12.3 变色酸比色法(适用于发酵工业酒精)

12.3.1 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高锰酸钾,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。

12.3.2 试剂和溶液

12.3.2.1 高锰酸钾-磷酸溶液(30 g/L):称取 3 g 高锰酸钾,溶于 15 mL 85%(质量分数)磷酸和 70 mL 水中,混合,用水稀释至 100 mL。

12.3.2.2 偏重亚硫酸钠溶液(100 g/L):称取 100.0 g 偏重亚硫酸钠,用水定容至 1 L,混匀,现配现用。

12.3.2.3 硫酸[90%(质量分数)]。

12.3.2.4 变色酸显色剂:称取 0.1 g 变色酸($C_{10}H_6O_8S_2Na_2$)溶于 10 mL 水中,边冷却边加硫酸(12.3.2.3)90 mL,充分混匀,移入棕色瓶置于冰箱保存,有效期为一周。

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

12.3.2.6 甲醇标准工作溶液:吸取甲醇标准溶液 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 和 25.00 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,以基准乙醇定容,摇匀。即甲醇含量分别为 0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L、1 000 mg/L、1 500 mg/L、2 000 mg/L 和 2 500 mg/L。

12.3.3 仪器

12.3.3.1 恒温水浴:最大允许误差 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

12.3.3.2 分光光度计。

12.3.4 试验步骤

12.3.4.1 工作曲线的绘制(回归方程的建立)

吸取甲醇标准工作溶液(12.3.2.6)和试剂空白各 5.00 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,充分混匀。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工作溶液(12.3.2.6)各 2.00 mL,分别注入 25 mL 比色管中,各加高锰酸钾-磷酸溶液(12.3.2.1)1 mL,放置 15 min。加偏重亚硫酸钠溶液(12.3.2.2)0.6 mL 使其脱色。在外加冰水冷却的情况下,沿管壁加变色酸显色剂(12.3.2.4)10 mL,加塞摇匀,置于 $(70\pm 1)^\circ\text{C}$ 水浴中,20 min 后取出,用水冷却 10 min 后,立即用 1 cm 比色皿,在波长 570 nm 处,以零管(试剂空白)调零,测定其吸光度。以甲醇标准工作溶液(12.3.2.6)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。

12.3.4.2 试样测定

取试样 5.00 mL,注入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻线。吸取试样和试剂空白各 2.00 mL 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工作溶液及试样各 2.00 mL 按上述操作显色并直接测定吸光度。

12.3.5 试验数据处理

试样中的甲醇含量按公式(8)计算:

$$X = \frac{A_x}{A} \times \rho$$

.....(8)

式中：

X ——试样中的甲醇含量，以质量浓度表示，单位为毫克每升(mg/L)；

A_x ——试样的吸光度；

A ——甲醇标准工作溶液的吸光度；

ρ ——标准工作溶液的甲醇含量，单位为毫克每升(mg/L)。

所得结果表示至整数。

12.3.6 精密度

若甲醇含量大于或等于 600 mg/L，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，不应超过 5%；若甲醇含量小于 600 mg/L，不应超过 10%。

12.4 品红-亚硫酸比色法(适用于发酵工业酒精)

12.4.1 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：

5CH₃OH+2KMnO₄+4H₃PO₄→ 2KH₂PO₄+2MnHPO₄+5HCHO+8H₂O

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。

12.4.2 试剂和溶液

- 12.4.2.1 盐酸：密度为 1.19 g/mL。
- 12.4.2.2 高锰酸钾-磷酸溶液(30 g/L)：同 12.3.2.1。
- 12.4.2.3 硫酸溶液(1+1)。
- 12.4.2.4 草酸-硫酸溶液(50 g/L)：称取 5 g 草酸(H₂C₂O₄·H₂O)溶于 40 ℃左右硫酸溶液(12.4.2.3)中，并定容至 100 mL，混匀。
- 12.4.2.5 无水亚硫酸钠溶液(100 g/L)：称取 100.0 g 无水亚硫酸钠，用水定容至 1 L，混匀，现配现用。
- 12.4.2.6 碱性品红-亚硫酸溶液：称取 0.2 g 碱性品红，溶于 80 ℃左右 120 mL 水中，加入 20 mL 无水亚硫酸钠溶液(12.4.2.5)、2 mL 盐酸(12.4.2.1)，加水稀释至 200 mL。放置 1 h，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。
- 12.4.2.7 甲醇标准溶液(10 g/L)：同 12.3.2.5。
- 12.4.2.8 甲醇标准使用溶液：同 12.3.2.6。

12.4.3 试验步骤

12.4.3.1 工作曲线的绘制(回归方程的建立)

- 具体步骤如下：
- a) 吸取甲醇标准工作溶液(12.4.2.8)和试剂空白各 5.00 mL，分别注入 100 mL 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工作溶液(12.4.2.8)和试剂空白各 5.00 mL 分别注入 25 mL 比色管中，各加高锰酸钾-磷酸溶液(12.4.2.2)2.00 mL 放置 15 min；加草酸-硫酸溶液(12.4.2.4)2.00 mL 混匀，使其脱色。加碱性品红-亚硫酸溶液(12.4.2.6)5.00 mL，加塞摇匀，置于 20 ℃水浴中放置 30 min 取出；
 - c) 立即用 3 cm 比色皿，在波长 595 nm 处，以零管(试剂空白)调零，测定其吸光度；

- d) 以甲醇标准工作溶液(12.4.2.8)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。

12.4.3.2 试样的测定

具体步骤如下:

- a) 吸取试样 5.00 mL,注入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻线。吸取该试样液和试剂空白[12.4.3.1a)]各 5.00 mL,按 12.4.3.1 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工作溶液[12.4.3.1a)]及试样液[12.4.3.2a)]各 2.00 mL,按 12.4.3.1 中的 b)和 c)显色并直接测定吸光度。

12.4.4 试验数据处理

同 12.3.5。

12.4.5 精密度

同 12.3.6。

13 酸

13.1 原理

以酚酞为指示剂,利用氢氧化钠进行酸碱中和滴定。

13.2 试剂和溶液

13.2.1 酚酞指示液(10 g/L):按 GB/T 603 配制。

13.2.2 无二氧化碳的水:按 GB/T 603 配制。

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

13.2.4 氢氧化钠标准滴定工作溶液[$c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$]:使用时将氢氧化钠标准溶液(13.2.3)用无二氧化碳的水准确稀释 5 倍。

13.3 设备

碱式滴定管:5 mL。

13.4 试验步骤

取试样 50.0 mL 于 250 mL 锥形瓶中,先置于沸腾的水浴中保持 2 min,取出,立即塞以钠石灰管用水冷却。再加无二氧化碳的水 50 mL、酚酞指示液 2 滴,用氢氧化钠标准滴定工作溶液(13.2.4)滴定至呈微红色,30 s 内不消失即为终点。

13.5 试验数据处理

试样中酸的含量按公式(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),以质量浓度表示,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工作溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c —— 氢氧化钠标准滴定工作溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 0.060 —— 与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克每 0.001 摩尔表示的乙酸的质量;
- 50.0 —— 吸取试样的体积,单位为毫升(mL)。
- 所得结果表示至整数。

13.6 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应超过其算术平均值的 10%。

14 酯

14.1 皂化法

14.1.1 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。

14.1.2 试剂和溶液

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

14.1.2.2 氢氧化钠标准滴定工作溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$]:使用时将氢氧化钠标准滴定溶液(14.1.2.1)准确稀释一倍。

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

14.1.2.4 酚酞指示液(10 g/L):按 GB/T 603 配制。

14.1.3 仪器

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

14.1.3.2 碱式滴定管:5 mL。

14.1.4 试验步骤

14.1.4.1 取试样 100.0 mL 于磨口锥形烧瓶中,加 100 mL 水,安上冷凝管,于沸水浴上加热回流 10 min。取下锥形烧瓶,用水冷却,加 5 滴酚酞指示液(14.1.2.4),用氢氧化钠标准滴定溶液(14.1.2.1)小心滴定至微红色(切勿过量)并保持 15 s 内不消退。

14.1.4.2 准确加入氢氧化钠标准滴定溶液(14.1.2.1)10.00 mL,放几粒玻璃珠,安上冷凝管,于沸水浴上加热回流 1 h。取下锥形烧瓶,用水冷却。用两份 10 mL 水洗涤冷凝管内壁,合并洗液于锥形烧瓶中。

14.1.4.3 准确加入 10.00 mL 硫酸标准滴定溶液(14.1.2.3)。然后,用氢氧化钠标准滴定工作溶液(14.1.2.2)滴定至微红色并保持 15 s 内不消退为其终点。

同时做空白试验。

14.1.5 试验数据处理

试样中的酯含量按公式(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),以质量浓度表示,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 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克每 0.001 摩尔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。

14.1.6 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应超过其算术平均值的 10%。

14.2 比色法

14.2.1 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。

14.2.2 试剂和溶液

14.2.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 3.5 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601 配制。

14.2.2.2 盐酸羟胺标准滴定溶液 [$c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$]:称取 139.0 g 盐酸羟胺,用水定容至 1 L,混匀,现配现用。

14.2.2.3 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601 配制。

14.2.2.4 反应液:分别取氢氧化钠标准滴定溶液(14.2.2.1)和盐酸羟胺标准滴定溶液(14.2.2.2)等体积混合(本溶液应当天混合使用)。

14.2.2.5 三氯化铁显色剂:称取 50 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于约 400 mL 水中,加 12.5 mL 盐酸标准滴定溶液(14.2.2.3),用水稀释至 500 mL。

14.2.2.6 酯标准溶液(1 g/L):吸取密度为 0.902 g/mL 的乙酸乙酯 1.11 mL,置于已有部分 95%基准乙醇(无酯酒精)的 1 000 mL 容量瓶中,用基准乙醇定容,摇匀。

14.2.2.7 酯标准工作溶液:吸取酯标准溶液(14.2.2.6)1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 及 4.00 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,并用基准乙醇定容,摇匀。即酯含量分别为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L 及 40 mg/L。

14.2.3 试验步骤

吸取与试样含量相近的酯标准工作溶液(14.2.2.7)及试样各 2.00 mL,分别注入 25 mL 比色管中,各加 4.00 mL 反应液(14.2.2.4),摇匀,放置 2 min。加 2.00 mL 盐酸标准滴定溶液(14.2.2.3)、2.00 mL 三氯化铁显色剂(14.2.2.5),摇匀。用 3 cm 比色皿,在波长 520 nm 处,以水调零,测定其吸光度。

14.2.4 试验数据处理

试样中的酯含量按公式(11)计算:

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

式中：
X ——试样中的酯含量(以乙酸乙酯计)，以质量浓度表示，单位为毫克每升(mg/L)；
A_x ——试样的吸光度；
A ——酯标准工作溶液的吸光度；
ρ ——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。

14.2.5 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应超过其算术平均值的 10%。

15 不挥发物

15.1 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。

15.2 仪器

- 15.2.1 电热干燥箱：控温精度±2℃。
- 15.2.2 蒸发皿：材质为铂、石英或瓷。
- 15.2.3 分析天平：感量 0.1 mg。

15.3 试验步骤

取试样 100 mL，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。

15.4 试验数据处理

试样中的不挥发物含量按公式(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，以质量浓度表示，单位为毫克每升(mg/L)；
m₁ ——蒸发皿加残渣的质量，单位为克(g)；
m₂ ——恒重的蒸发皿的质量，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。

15.5 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应超过其算术平均值的 10%。

15.6 其他项目

企业对丙醇、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、2-丁醇、正丁醇、正戊醇自控或有特殊要求，可参照附录 A 描述的方法进行。

附录 A

(资料性)

其他项目的分析方法

A.1 原理

样品被气化后,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。

A.2 仪器

A.2.1 气相色谱仪:备有氢火焰离子化检测器(FID)。

A.2.2 色谱柱:极性多孔高聚物键合毛细管色谱柱(25 m×0.32 mm×7 μm)或其他具有同等分析效果的毛细管色谱柱。

A.2.3 微量注射器:10 μL。

A.3 试剂和溶液

A.3.1 标准溶液:称取色谱纯的异丙醇、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、2-丁醇、正丁醇、正戊醇各 1 g(精确至 0.000 1 g),于 1 000 mL 容量瓶中,以基准乙醇定容。混匀后即为 1 g/L 标准溶液。

A.3.2 内标溶液:称取 1 g(精确至 0.000 1 g)色谱纯的正己烷于 1 000 mL 容量瓶中,以基准乙醇定容。混匀后即为 1 g/L 内标溶液。

A.4 色谱参考条件

色谱参考条件如下:

- a) 载气(高纯氮):流速为 2.0 mL/min;尾吹为 30 mL/min;
- b) 氢气:流速为 50 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:200 °C;
- f) 柱温:起始温度 110 °C,恒温 2 min,以 10 °C/min 程序升温至 180 °C,继续恒温 4 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。

A.5 试验步骤

A.5.1 校正因子 f 值的测定

准确吸取 0.50 mL 标准溶液于 10 mL 容量瓶中,准确加入 0.50 mL 内标溶液,然后用基准乙醇稀释至刻度,混匀后进样 1 μL。根据峰面积计算出各组分的校正因子 f 值。

A.5.2 样品测定

移取适量样品置于 10 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 内标溶液,使用同一样品定容,混匀,进样 1 μL,按照色谱参考条件测定样品。根据组分峰与内标峰的保留时间定性,根据峰面积之比计算出各

组分的含量。

A.6 试验数据处理

组分*i*的校正因子按公式(A.1)计算：

$$f_i = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{d_2}{d_1}$$

.....(A.1)

式中：

- f_i* ——组分*i*的相对校正因子；
- A₁* ——试验时内标的峰面积；
- A₂* ——试验时组分*i*的峰面积；
- d₂* ——试验时组分*i*的相对密度；
- d₁* ——试验时内标物的相对密度。

试样中组分*i*的含量按公式(A.2)计算：

$$X_i = f_i \times \frac{A_3}{A_4} \times \rho \times 10^3$$

.....(A.2)

式中：

- X_i* ——试样中组分*i*的含量,以质量浓度表示,单位为毫克每升(mg/L)；
 - A₃* ——试样中组分*i*对应的峰面积；
 - A₄* ——添加于试样中的内标的峰面积；
 - ρ* ——试样中添加内标的质量浓度,单位为克每升(g/L)。
- 所得结果表示至整数。

A.7 精密度

若试样中组分含量大于或等于 10 mg/L,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,不应超过其算术平均值的 10%；若含量小于 10 mg/L 大于 5 mg/L,不应超过其算术平均值的 20%；若小于或等于 5 mg/L,不应超过其算术平均值的 50%。
