

示波极谱测定白酒中甲醇

吕凤英 王银起 王素霞
李家学 盛月红

江苏省赣榆县卫生防疫站(222100)

白酒中甲醇的测定方法主要有气相色谱法和分光光度法。^[1]前者需要复杂的仪器,使用难普及。目前基层实验室所使用的品红亚硫酸法(国标 GB 5009.48k85)极不稳定,显色受试剂、温度及时间影响较大,且甲醇浓度与吸光度呈非直线响应关系,^[2]在国标限量附近的浓度难以准确定量。本文在甲醛极谱法测定^[3]的基础上,对白酒中甲醇示波极谱法测定进行了试验探讨,建立的方法线性优于光度法,且快速、简便,精密度和准确度均较满意。

1 原理

甲醇为非电活性物质,不能直接以极谱法测定,将甲醇置在磷酸介质中,经高锰酸钾氧化为具极谱活性的甲醛。在醋酸 k 醋酸铵缓冲液中,甲醛与乙酰丙酮及氨作用,生成 3,5k 二乙酰基 k1,4k 二氢卢剔啶,用示波极谱法测定该物质,可得一较为稳定的极谱波,峰高与甲醛浓度成正比,可分析定量。

2 材料与方 法

2.1 仪器和试剂

MP-1 型电位溶出分析仪(山东电讯七厂)。滴汞电极、铂电极、饱和甘汞电极。PHS-2 型酸度计(金坛电子仪器厂)。

高锰酸钾-磷酸溶液(同 GB 5009.48k85)。

50g/L Vc 溶液。

0.1g/L 明胶溶液。

0.1mol/L 醋酸 k1mol/L 醋酸铵缓冲液(pH5.75)。

1.5+98.5 乙酰丙酮溶液(乙酰丙酮须减压蒸馏)。

60+40 无甲醇乙醇。

所用试剂均为 AR 级,纯水为二次去离子水。

2.2 方 法

2.2.1 标准曲线绘制

取甲醇标准液(1mL=1mg)0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0mL 于 10mL 比色管中,加 60+40 无甲醇乙醇 0.5mL,纯水加至 1.5mL,混匀,加高锰酸钾-磷酸溶液 1mL,充分混匀,置室温 10~15min 后加 5g/L Vc 溶液 0.5mL,混匀使褪色。各取 0.6mL 于 25mL 电解池中(实际含甲醇为 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20mg),加醋酸 k 醋酸铵缓冲液,1.5+98.5 乙酰丙酮溶液各 1mL,纯水加至 10mL,于 70℃水浴 10min,取出,冷水冷却,于电位溶出仪上,三电极系统,阴极化,二次微分,起始电压-0.95V,终止电压-1.35V,在电位 1.08V 处读取峰高值,以峰高值对甲醇含量(mg)绘制标准曲线。

2.2.2 样品分析

按乙醇含量取酒样(同 GB 5009.48k85)于 10mL 比色管中,加纯水至 1.5mL,其余测定步骤同标准管,根据标准曲线查出溶液中甲醇含量,计算结果。

计算公式

$$\frac{A \times 5}{G \times 1000} \times 100$$

式中： X ：样品中甲醇含量 $g/100mL$ 。

1/5。

3 结果与讨论

3.1 氧化剂与还原剂的选择

氧化白酒中甲醇较为理想的氧化剂。分别以草酸、亚硫酸钠、无水硫酸钠、Vc 等作还原剂，以 Vc 峰形最佳，Vc 还兼有除氧，稳

氧化铵；醋酸 k 醋酸铵缓冲液 k 乙酰丙酮等作为缓冲体系，只有用醋酸 k 醋酸铵缓冲液，出现一较为稳定的极谱波，峰电位为 $-1.08V$ (Vs. SCE) 见图。

3.3 pH 值的影响

经实验，pH 在 4.5~5.5 时峰值最大且稳定，附值增高，峰值变小，pH > 7.0 时波峰消失。本文测定时的 pH 约为 4.8。

3.4 乙酰丙酮浓度的选择

乙酰丙酮浓度在 1+99 以下峰高值锐减，在 1+99~3+97 范围内基本稳定，本文选择 1.5+98.5 浓度。

3.5 温度及反应时间的影响

在醋酸 k 醋酸铵缓冲液中，乙酰丙酮与甲醛反应需要一定的温度和时间。取样品氧化液加底液，直接上机测定，无极谱波出现；经沸水浴，波形较低。经 70℃ 水浴 10min 后极谱波趋于稳定，故选择 70℃、10min，在此条件下 2h 内测定，峰高无明显改变。

3.6 检出限和线性范围

根据对空白值的测定，本法检出限 $\bar{X}B = KSB$ ($n = 20$ $k = 3$) 为 0.024mg/10mL。甲醇浓度在 0.04~0.20mg/10mL 范围内呈良好的线性关系。在不同时间内测得的六条标准曲线，经检验方差齐性，回归方程 $y = 108.00x - 0.67999$ 相关系数 $r = 0.9998$ 。

3.7 准确度和精密度试验 见表 1 和表

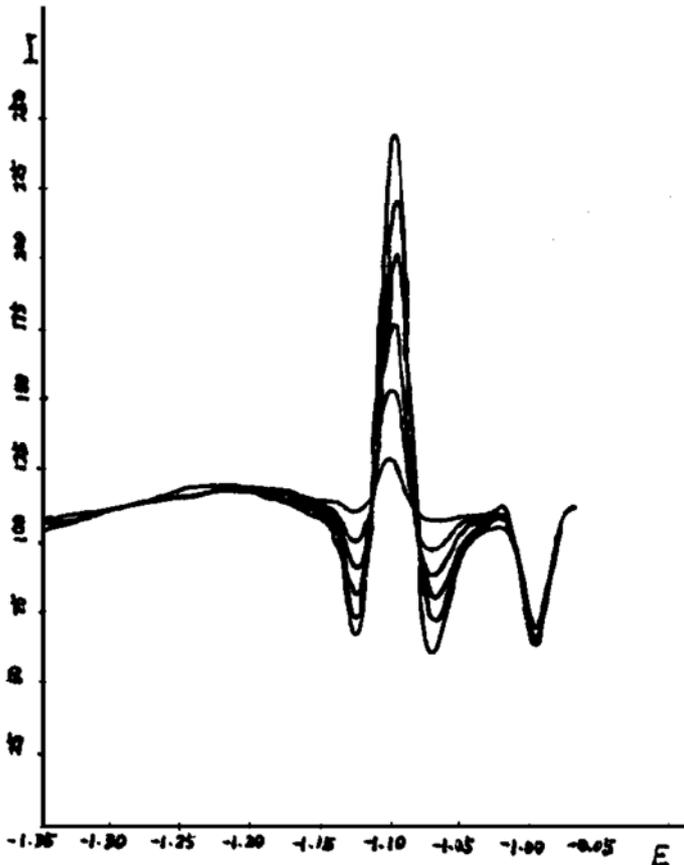


图 甲醇的示波极谱图

实验证明，高锰酸钾 k 磷酸溶液仍是

示波极谱测定

白酒中甲醇——吕凤英 王银起 王素霞等

2。

3.8 对照试验结果 见表 3。

表 1 样品精密度试验结果 g/100mL

| 样品号 | 测定次数 | 浓度范围 | \bar{x} | SD | RSD% |
|-----|------|-------------|-----------|-------|------|
| 1 | 13 | 0.061~0.069 | 0.0658 | 0.003 | 4.6 |
| 2 | 11 | 0.099~0.106 | 0.1058 | 0.005 | 4.0 |
| 3 | 13 | 0.216~0.234 | 0.2269 | 0.006 | 2.4 |

表 2 样品加标回收率试验结果

| 样品号 | 测定次数 | 加标量 mg/10mL | 回收率范围% | 平均回收率% |
|-----|------|-------------|------------|--------|
| 1 | 8 | 0.04 | 89.3~112.3 | 97.3 |
| 2 | 11 | 0.12 | 93.3~106.7 | 100.2 |
| 3 | 5 | 0.16 | 95.3~105.3 | 97.4 |

表 3 对照试验结果 g/100mL

| 样品号 | 极谱法 | 品红亚硫酸法 | 样品号 | 极谱法 | 品红亚硫酸法 |
|-----|--------|--------|-----|--------|--------|
| 1 | 0.0316 | 0.0361 | 8 | 0.1035 | 0.1053 |
| 2 | 0.0355 | 0.0326 | 9 | 0.1124 | 0.1070 |
| 3 | 0.0402 | 0.0390 | 10 | 0.1374 | 0.1301 |
| 4 | 0.0540 | 0.0490 | 11 | 0.1470 | 0.1458 |
| 5 | 0.0658 | 0.0579 | 12 | 0.1619 | 0.1579 |
| 6 | 0.0651 | 0.0795 | 13 | 0.1760 | 0.1560 |
| 7 | 0.0859 | 0.0873 | 14 | 0.2309 | 0.2280 |
| | | | 15 | 0.2310 | 0.2360 |

$$t = 1.048 < t_{0.05, 14} = 2.145$$

(上接第 17 页)

- 日本药学会编. 卫生试验法·注解. 东京: 金原出版株式会社, 1990, 11~15(日文)
- 中冈寿子, 等. 离子色谱法对矿泉水中氟离子、氯离子及溴离子的定量测定. 分析化学(日本), 1981, 30:

两法测定结果无显著性差异。

3.9

干扰试验

在上述选定的条件下, 相对于 0.5mg 甲醇添加下列浓度的物质不干扰测定(相对误差小于±5%): 5mg 乙酸乙脂、己酸乙脂、乳酸乙脂; 5mg 甲酸, 乙酸, 乳酸; 0.4mg 糠醛; 1mg 乙醛; 0.5mg 铅、锰。

乙醇对峰高明显干扰, 随着乙醇浓度的增加, 峰高逐渐降低, 故取样应根据样品乙醇浓度而定, 与标准系列保持一致。

3.10 加入少量明胶可使极谱峰稳定, 但过多则抑制峰高。^[5]

4 参考文献

- 中华人民共和国国家标准. 食品卫生检验方法理化部分. 北京: 中国标准出版社, 1985, 213~229
- 朱恒田. 对品红亚硫酸法不稳定性的探讨. 中华预防医学杂志, 1989, 23(2): 126
- 黎源倩. 示波极谱法测定室内空气中甲醛的方法研究中华预防医学杂志, 1993, 27(1): 39
- 中国医学科学院卫生研究所编. 空气中有害物质的测定方法. 人民卫生出版社, 1980, 300
- 林红石. 极谱分析原理及应用. 山东电讯七厂, 15

97~101

- 岛津制作所. HIC-6A 离子色谱分析手册
- 栗文元, 郝晓宏. 邻苯二钾酸盐淋洗离子色谱法测定水中阴离子. 山西预防医学, 1993, 2: 32~34