

紫外分光光度法测定白酒中甲醇的含量

UV-019

摘要：采用紫外可见分光光度法测定白酒中甲醇的含量。结果表明，在 0~35 mg/L 范围内线性良好，相关系数为 $R^2=0.9983$ ，相对标准偏差 RSD 为 2.0% (n=5)，检出限为 5.075 mg/L，加标回收率在 90%~95%。该法操作简单，重复性好，灵敏度高，其准确度、精密度均能满足工业生产的分析要求。

关键词：白酒 甲醇 紫外分光光度法 六联池

甲醇是有毒的化工产品，对人体有很大的毒性，尤其是对视神经的危害，能引起视力模糊，视力减退甚至失明。食用 10 g 甲醇，即可使人致命。现行国家标准 GB2757-81 规定：凡是以各种谷类为原料制成的白酒，甲醇含量不能超过 0.4g/L，以薯类为原料制成的白酒，则不得超过 1.2g/L。我国的白酒消费居世界之首，因此，严格控制白酒中甲醇的含量，保护人民群众的生命安全是一项十分重要的工作。目前甲醇的检测方法主要有比色法、GC 法、HPLC 法、固定化酶法、酶电极法、FTIR 法、折射法、激光拉曼光谱法和蒸馏法 9 种。国家标准方法 GB/T5009.48-2003 把品红亚硫酸比色法作为检测白酒中甲醇含量的标准方法，本文参考上述标准，使用岛津 UV-2450 及六联池附件，测定白酒中的甲醇含量。六联池可保证每个样品之间读数间隔的一致性，减少了系统误差，对蒸馏白酒无需进行前处理，直接加显色剂显色测试，节省了时间，测试结果稳定，结果令人满意。

实验部分

1.1 实验原理

甲醇在磷酸介质中被高锰酸钾氧化为甲醛，甲醛在品红-亚硫酸溶液中成蓝紫色。在一定酸度下，甲醛所形成的蓝紫色不易退去，而其他的醛类形成的蓝紫色很容易消失，可利用此反应测定甲醛，以此来计算甲醇含量。

1.2 仪器

岛津 UV-2450，六联池

1.3 试剂

高锰酸钾、磷酸、草酸、硫酸、品红、亚硫酸钠、甲醇（色谱纯）、乙醇（优级纯）、盐酸。除标注试剂外皆分析纯。

1.4 样品

某品牌二锅头

1.5 试剂的配制

(1) 高锰酸钾-磷酸溶液：称取 3 g 高锰酸钾，加入 15 mL 磷酸（85%）与 70 mL 水的混合液中，溶解后加水至 100 mL，储于棕色瓶中，防止氧化力下降。

(2) 草酸-硫酸溶液：取 7 g 含两个结晶水的草酸，溶于硫酸（1+1）中至 100 mL。

(3) 品红-亚硫酸溶液：称取 0.1 g 碱性品红研细后，分次加入 60 mL 80℃ 的水，边研磨边加水使其溶解，用滴管吸取上层溶液滤于 100 mL 容量瓶中，冷却后加入 10 mL 亚硫酸钠溶液（100g/L），1mL 盐酸，再加水至刻度，充分混匀，放置过夜。贮于棕色瓶中，暗处保存。

(4) 甲醇标准溶液：取 1.0002 g 甲醇，置于 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度。此溶液浓度为 10.0mg/mL。置于低温处保存。

(5) 甲醇标准使用液：取 10 mL 甲醇标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度。再取 25 mL

稀释液置于 50 mL 容量瓶中，加水至刻度，此时浓度为 0.50 mg/mL。

(6) 亚硫酸钠溶液 (100 g/L)。

(7) 60% 无甲醇的乙醇。

1.6 标准曲线的绘制

取 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL 甲醇标准使用液，分别置于 25 mL 具塞比色管中，并加入 0.5 mL 无甲醇的乙醇。

各比色管中加入 5 mL 水，再依次各加 2 mL 高锰酸钾 - 磷酸溶液，混匀，放置 10 min，各加 2 mL 草酸 - 硫酸溶液，混匀使之褪色，再各加 5 mL 品红 - 亚硫酸溶液，混匀，静置 0.5 h，以零管调节零点，于 590 nm 处测定吸光度，绘制标准曲线。

1.7 白酒样品含量的测定

直接吸取 1.2 mL 试样于 25 mL 具塞比色管中，补水至 5 mL，再依次加 2 mL 高锰酸钾 - 磷酸溶液，混匀，放置 10 min，2 mL 草酸 - 硫酸溶液，5 mL 品红 - 亚硫酸溶液，混匀，静置 0.5 h，以零管调节零点，于 590 nm 处测定吸光度。通过标准曲线求得的方程，计算得到甲醇的含量。

■ 结果讨论

2.1 标准曲线

仪器稳定后，将标准溶液依次测定，制定工作标准曲线。

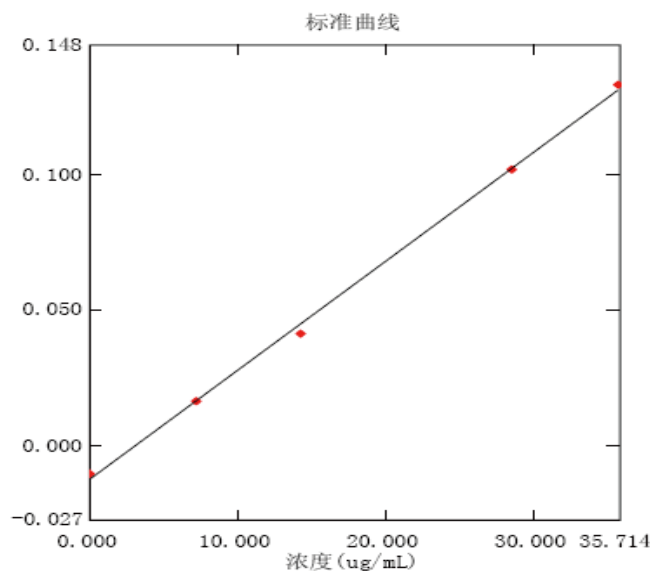


图1 甲醇的标准曲线

在 0~35 mg/L 之间甲醇的浓度与吸光度的线性良好，计算其回归方程为 $y=0.00402x - 0.01236$ ， $R^2 = 0.998$ 。

2.2 检出限的测定

对样品空白标准溶液 10 次测定，以 3 倍 SD 值除以标准曲线斜率算得检测限为 0.435 mg/L，换算回稀释因子，检出限 = $0.435 \times 14 \text{ mL} / 1.2 \text{ mL} = 5.075 \text{ mg/L}$ 。（国标 GB/T5009.48-2003 规定检出限为 200 mg/L）

2.3 白酒样品中甲醇含量的测定

按实验方法对样品进行 5 次平行分析，其结果见表 1。

表1 样品分析结果

| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 测试浓度 (mg/L) | 9.54 | 9.75 | 9.79 | 9.92 | 9.87 |
| 实际含量 (mg/L) | 111.27 | 113.77 | 114.32 | 115.74 | 115.20 |

测试结果均低于国家规定的 400 mg/L 的最低要求 (GB/T5009.48-2003), 说明该品牌白酒甲醇含量正常。

2.4 方法的加标回收率和精密度

分别取样品 1.2 mL 置于 5 个 25 mL 具塞比色皿, 再分别加入 0.5 mg/mL 标准使用液 0.2 mL, 超纯水定容至 5 mL, 再依次加入 2 mL 高锰酸钾 - 磷酸溶液, 混匀, 放置 10 min, 2 mL 草酸 - 硫酸溶液, 5 mL 品红 - 亚硫酸溶液, 混匀, 静置 0.5 h, 以零管调节零点, 于 590 nm 处测定吸光度。结果见表 2。

表2 加标回收率及重复性验证

| 样品序号 | 本底值 (μg) | 加标量 (μg) | 测定值 (μg) | 回收率 (%) | RSD (%) |
|------|---------------|---------------|---------------|------------|------------|
| 1 | 133.53 | | 225.01 | 91.47 | |
| 2 | 136.53 | | 226.84 | 90.31 | |
| 3 | 137.19 | 100 | 230.37 | 93.18 | 2.00 |
| 4 | 138.89 | | 233.90 | 95.00 | |
| 5 | 138.25 | | 231.91 | 93.66 | |

结论

本文采用紫外 - 可见分光光度法测定蒸馏型白酒中的甲醇含量, 测试结果均低于国家规定的 400 mg/L 的最低要求, 说明市售的该品牌的白酒甲醇含量正常。该方法具有快速、简便、检出限低、灵敏度高等优点, 其准确度、精密度均能满足白酒生产的分析要求。