

中华人民共和国国家标准

GB/T 394.2-94

酒精通用试验方法

General methods for determination of ethanol

1 主题内容与适用范围

本标准规定了酒精的通用试验方法。

本标准适用于食用酒精和工业酒精中各种成分及杂质的测定。

2 引用标准

- GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
- GB 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB 1250 极限数值的表示方法和判定方法
- GB 6682 实验室用水规格
- GB 8170 数值修约规则
- GB 9721 化学试剂 分子吸收分光光度法通则(紫外和可见光部分)
- GB 9722 化学试剂 气相色谱法通则

3 总则

- 3.1 方法中的名词、术语、计量单位均采用国家规定的标准。
- 3.2 方法中所用的分析天平、分光光度计、气相色谱仪及酒精计等仪器,所用的吸管、容量瓶及滴定管等玻璃量器均需定期检定与校正。分光光度法所用的比色皿必须测其吸光度,对其结果进行校正。
- 3.3 方法中的“仪器”,为试验中所必需使用的特殊仪器,一般试验室仪器未列入。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。
- 3.4 方法中所用的水,在未注明其他要求时,应符合 GB 6682 中三级水(或以上)规格要求。
- 3.5 方法中所用的试剂,在未注明其他规格时,均指分析纯(A. R.)。
- 3.6 方法中的“溶液”,除另有说明外,均指水溶液。“稀释至刻度”是指用水冲稀至刻度,即准确定容至一定体积。
- 3.7 溶液的浓度,一般以物质的量[单位为摩尔]浓度表示,如: $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 盐酸标准溶液;也可以质量浓度表示,单位为克每升,如:10 g/L 淀粉指示液。体积 V_1 的特定溶液,被加入到体积 V_2 的溶剂中,以“ V_1+V_2 ”表示。体积百分含量,以%(V/V)表示。
- 3.8 方法中所制备的标准溶液的浓度,均指 20℃时的浓度。
- 3.9 同一检测项目,有两个或两个以上试验方法时,各实验室可根据各自条件选用,但以第一法为仲裁法。
- 3.10 食用酒精中的醛、杂醇油、甲醇、酸、不挥发物含量是以 g/100 mL 计,而工业酒精是以 mg/L 计。本方法计算单位以工业酒精为准(食用酒精须换算成原单位后),按 GB 8170 修约,按 GB 1250 中的“修

国家技术监督局 1994-03-15 批准

1994-12-01 实施

约值比较法”进行判定。

3.11 测定样品必须做平行试验,允许差应符合试验要求,取结果的平均值。用分光光度法测定吸光度时,取三次读数的平均值。

3.12 试验方法中的有效数字,表示吸取或称量时要求达到的精密度。

3.13 测定吸光度后,可用工作曲线法或回归方程计算其结果。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。目视比色法是在白色背景下,沿轴线方向,与同体积色标溶液进行目视比较测定。

3.14 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10 mg/L;醛小于1 mg/L;杂醇油小于1 mg/L;酯小于1 mg/L。可用毛细管色谱法检查或用分光光度法测定其吸光度,要求与试剂空白相似。

4 试验方法

4.1 外观

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

4.2 色度

4.2.1 定义

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

4.2.2 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。

4.2.3 试剂和溶液

4.2.3.1 盐酸:密度为1.19 g/mL(g/cm^3)。

4.2.3.2 500黑曾单位铂-钴色度标准溶液(简称:500号色标溶液)

a. 配制:准确称取1.000 g氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1.2455 g氯铂酸钾(K_2PtCl_6),加入100 mL盐酸(4.2.3.1)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,以水作参比进行分光光度测定,如溶液的吸光度在下列表1范围内,即得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, nm	吸光度
430	0.110~0.120
455	0.130~0.145
480	0.105~0.120
510	0.055~0.065

4.2.3.3 稀铂-钴色标溶液的配制

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100 mL,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 100 mL n 号稀铂-钴色标溶液时，所需 500 号色标溶液的体积，mL；

n ——拟配制的稀铂-钴色标溶液的号数。

b. 按 a. 法配制 2、4、6、8、10、12 号色标系列溶液。

c. 稀铂-钴色标溶液有效期为一个月。

4.2.4 仪器

4.2.4.1 50 mL 比色管一套，其玻璃颜色和刻线高度应相同。

4.2.4.2 分光光度计：应符合 GB 9721 要求。

4.2.5 分析步骤

用 50 mL 比色管直接取试样 50.0 mL，与同体积的铂-钴色标系列标准溶液(4.2.3.3 b.)进行目视比色。

4.2.6 结果的允许差

两次测定值之差不得超过 1 个色标号。

4.3 气味

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

4.4 乙醇浓度(酒精度)

4.4.1 定义

乙醇(酒精)体积浓度，是指在 20℃ 时，酒精水溶液中所含乙醇的体积与在同温度下该溶液总体积之百分比，以 % (V/V) 表示。

4.4.2 原理

根据乙醇浓度与密度呈一定反比关系，利用酒精计(表)进行测定。

4.4.3 仪器

酒精计：90%~100% (V/V)，分度值为 0.1% (V/V)。同时备有温度计，分度值为 0.2℃。

4.4.4 分析步骤

将试样注入洁净、干燥的量筒中，在室温下静置几分钟，放入洗净、擦干的酒精计，同时插入温度计，平衡 5 min，水平观测酒精计，读取酒精计与液体弯月面相切处的刻度示值，同时记录温度。根据测得的酒精计示值和温度，查附录 A 校正成 20℃ 时的乙醇浓度(酒精度)。

所得结果表示至一位小数。

4.4.5 结果的允许差

平行试验测定值之差不得超过 0.1% (V/V)。

4.5 硫酸试验

4.5.1 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。可与黑曾单位铂-钴色标溶液比较，确定试样硫酸试验的色度，判定是否合格。

4.5.2 试剂和溶液

4.5.2.1 500 号铂-钴色度标准溶液

a. 同 4.2.3.2。

b. 若测定色度大于 100 号的试样，须按下面方法配制 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(4.2.3.1)和适量水溶解，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

4.5.2.2 n 号稀铂-钴色标系列溶液的配制

a. 取 500 号色标溶液(4.5.2.1 a)，按 4.2.3.3 法配成 10、15、20、30、40、50、60、70、80、100 号铂-

钴色标溶液。

b. 若测定的试样色度大于 100 号,取 4.5.2.1 b. 500 号铂-钴色标溶液,按 4.2.3.3 a. 法配成 110、130、150、200、300 号铂-钴色标系列溶液。

4.5.2.3 浓硫酸:优级纯,密度为 1.84 g/mL,必要时用小于 10 号的乙醇作硫酸试验,按本法验证。

4.5.3 仪器

4.5.3.1 70 mL 平底烧瓶:硬质玻璃制;空瓶质量为 20 ± 2 g;球壁厚度要均匀,尺寸见图 1。

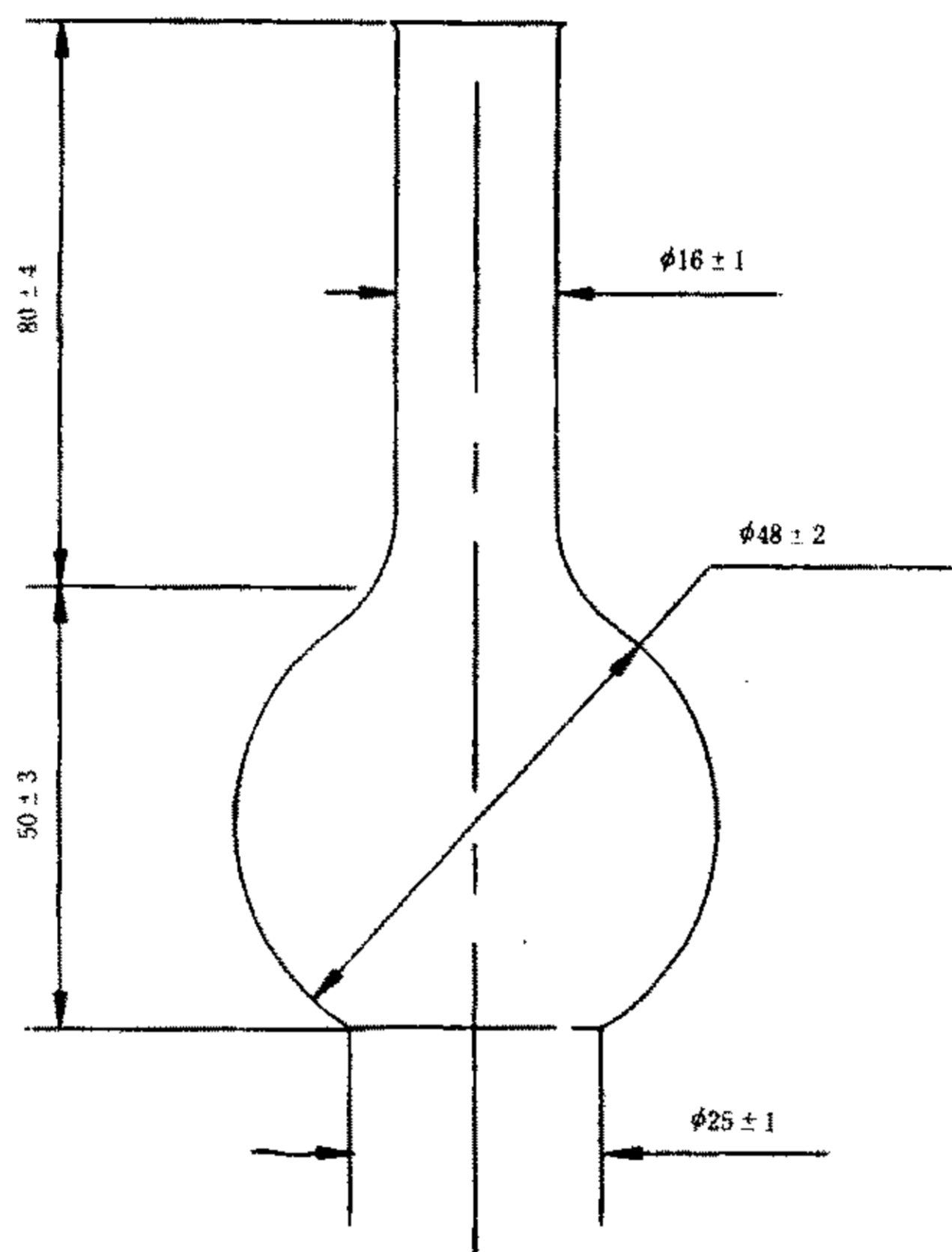


图 70 mL 平底烧瓶

4.5.3.2 25 mL 比色管一套,其玻璃颜色和刻线高度应相同。

4.5.4 分析步骤

4.5.4.1 准备好沸水浴。

4.5.4.2 吸取 10.00 mL 试样于 70 mL 平底烧瓶中,在不断摇动下,用量筒或快速吸管均匀加入 10 mL 硫酸(15 s 内),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,与铂-钴色标系列溶液进行目视比色。

所得结果表示至整数。

4.5.5 结果的允许差

两次测定值之差不得超过 10%。

4.6 氧化试验

4.6.1 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褪。当加入一定浓度和体积的高锰酸钾标准溶液,在 15 ± 0.1 °C 下反应,与标准比较,确定样品颜色达到色标时为其终点(记录分秒),即为氧化时间。氧化时间的长短,可衡量酒精中含还原

性物质的多少。

4.6.2 试剂和溶液

4.6.2.1 高锰酸钾标准溶液 $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$:按 GB 601 配制与标定。移入棕色瓶贮于冰箱中备用,有效期为半年。

4.6.2.2 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 0.1 mol/L 高锰酸钾标准溶液准确稀释 20 倍。此溶液须现用现配。

4.6.2.3 三氯化铁-氯化钴色标溶液的制备

4.6.2.3.1 三氯化铁溶液 $c(\text{FeCl}_3) = 0.0450 \text{ g/mL}$

a. 配制:称取 4.7 g 三氯化铁,用 1+40 盐酸溶液溶解,并定容成 100 mL。用 G_4 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 10.00 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加水 50 mL、密度为 1.19 g/mL 的盐酸 3 mL 及碘化钾 3 g,摇匀,置于暗处 30 min。加水 50 mL,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定,近终点时,加 10 g/L 淀粉指示液 1 mL,继续滴定至蓝色刚好消失为其终点。

c. 按式(2)计算三氯化铁的含量:

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

式中: X ——1 mL 三氯化铁溶液中含有三氯化铁的质量, g;

V_1 ——样液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

0.2703——与 1.00 mL 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——取样量, mL。

d. 用 1+40 盐酸溶液稀释至每毫升溶液中含三氯化铁 0.0450 g 。

4.6.2.3.2 氯化钴溶液 $c(\text{CoCl}_2) = 0.0500 \text{ g/mL}$ 。

称取氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.000 g ,精确至 0.0002 g ,用 1+40 盐酸溶液溶解,并定容至 100 mL。

4.6.2.3.3 色标的配制

吸取三氯化铁溶液(4.6.2.3.1 d.) 0.50 mL 及氯化钴溶液(4.6.2.3.2) 1.60 mL 于 50 mL 比色管中,用 1+40 盐酸溶液稀释至刻度。

4.6.3 仪器与设备

4.6.3.1 50 mL 磨口比色管。

4.6.3.2 高精度恒温水浴: $15 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

4.6.3.3 秒表: 1 s 。

4.6.4 分析步骤

用 50 mL 磨口比色管取试样 50.0 mL ,置于 $15 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 水浴中平衡 10 min,然后用快速吸管加 1.00 mL 0.005 mol/L 高锰酸钾标准使用溶液,立即加塞颠倒摇匀并计时,重新快速置于水浴中,与色标比较,直至试样颜色与色标一致,即为终点,记录时间。

计算到达终点的时间,修约到分钟。

4.6.5 结果的允许差

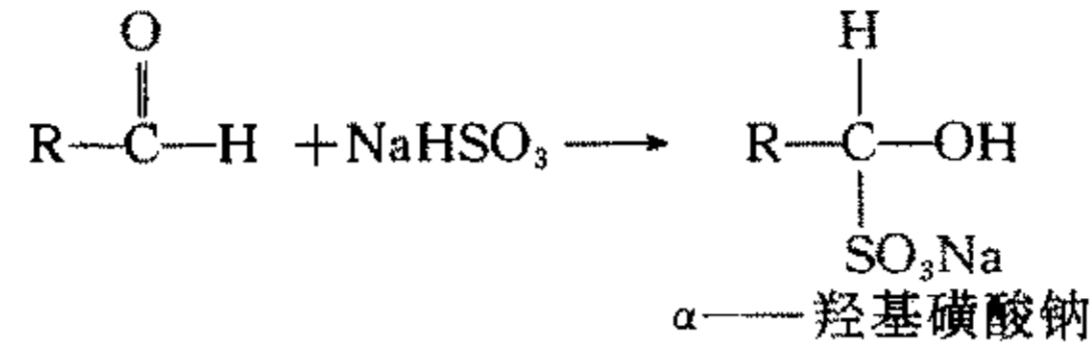
两次测定值之差,若氧化时间在 30 min 以上(含 30 min),不得超过 1.5 min;若氧化时间在 30 min 以下,10 min 以上(含 10 min),不得超过 1.0 min;若氧化时间在 10 min 以下,不得超过 0.5 min。

4.7 醛

4.7.1 第一法 碘量法

4.7.1.1 原理

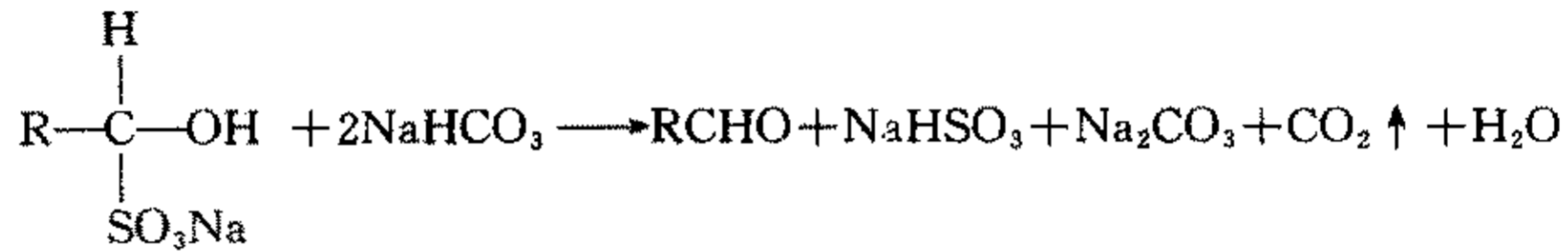
- a. 亚硫酸氢钠与醛发生加成反应,反应式为:



- b. 用碘氧化过量的亚硫酸氢钠,反应式为:



- c. 加过量的 NaHCO_3 ,使加成物分解,醛重新游离出来,反应式为:



- d. 用碘标准溶液滴定分解释放出来的亚硫酸氢钠,反应式同 4.7.1.1 b.。

4.7.1.2 试剂和溶液

- 盐酸 $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 溶液。
- 12 g/L 亚硫酸氢钠溶液。
- 碳酸氢钠溶液 $c(\text{NaHCO}_3)=1 \text{ mol/L}$ 。
- 碘标准溶液 $c(1/2 \text{ I}_2)=0.1 \text{ mol/L}$:按 GB 601 配制与标定。
- 碘标准使用溶液 $c(1/2 \text{ I}_2)=0.01 \text{ mol/L}$:使用时将 0.1 mol/L 碘标准溶液准确稀释 10 倍。
- 10 g/L 淀粉指示液:按 GB 603 配制。

4.7.1.3 分析步骤

吸取试样 15.0 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加水 15 mL、12 g/L 亚硫酸氢钠溶液 15 mL、0.1 mol/L 盐酸溶液 7 mL,摇匀,于暗处放置 1 h。取出,用 50 mL 水冲洗瓶塞,以 0.1 mol/L 碘标准溶液(4.7.1.2 d.)滴定,接近终点时,加淀粉指示液 0.5 mL,改用 0.01 mol/L 碘标准使用溶液(4.7.1.2 e.)滴定至淡蓝紫色出现(不计数)。加 1 mol/L 碳酸氢钠溶液 20 mL,微开瓶塞,摇荡 0.5 min(呈无色),用 0.01 mol/L 碘标准使用溶液继续滴定至蓝紫色为其终点。

同时作空白试验。

4.7.1.4 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),mg/L;

V_1 ——试样消耗碘标准使用溶液的体积,mL;

V_2 ——空白消耗碘标准使用溶液的体积,mL;

c ——碘标准使用溶液的浓度,mol/L;

0.022——与 1.00 mL 碘标准使用溶液 [$c(1/2 \text{ I}_2)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的乙醛的质量。

食用酒精,所得结果表示至四位小数。工业酒精,所得结果表示至整数。

4.7.1.5 结果的允许差

两次测定之差,若醛含量大于 5 mg/L(0.000 5 g/100 mL),不得超过 5%;若醛含量小于、等于 5 mg/L,不得超过 13%。

4.7.2 第二法 比色法

4.7.2.1 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。

4.7.2.2 试剂和溶液

a. 碱性品红-亚硫酸显色剂:称取 0.075 g 碱性品红溶于少量 80℃水中,冷却,加水稀释至 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(53.0 g NaHSO₃ 溶于 100 mL 水中)、500 mL水和 7.5 mL 密度为 1.84 g/mL 的硫酸,摇匀,放置 10~12 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。

b. 1 g/L 醛标准溶液

按乙醛:乙醛氨=1:1.386(m/m)的比值,称取乙醛氨 0.138 6 g 迅速溶于 10℃左右的基准乙醇(无醛酒精)中,并定容至 100 mL。移入棕色试剂瓶内,贮存于冰箱中。

c. 醛标准使用溶液的制备

吸取 1 g/L 醛标准溶液 0.30、0.50、0.80、1.00、1.50、2.00、2.50 及 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,并用基准乙醇稀释至刻度。即醛含量分别为 3、5、8、10、15、20、25 及 30 mg/L。

4.7.2.3 分析步骤

a. 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 25 mL 比色管中,各加水 5 mL、显色剂 2.00 mL,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。

b. 用 2 cm 比色皿,于 555 nm 波长处,以水调零,测定其吸光度。

4.7.2.4 计算

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

式中: c_x ——试样中的醛含量(以乙醛计),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,mg/L。

食用酒精,所得结果表示至四位小数。工业酒精,所得结果表示至整数。

4.7.2.5 结果的允许差

两次测定之差,若醛含量大于 5 mg/L(0.000 5 g/100 mL),不得超过 5%;若醛含量小于、等于 5 mg/L,不得超过 10%。

4.8 杂醇油

4.8.1 第一法(醇类测定)毛细管气相色谱法

4.8.1.1 原理

试样被气化后,随同载气同时进入色谱柱,利用被测定的各组分与固定相之间进行的气液两相间的溶解、解析等物化性质的差异,在柱内形成组分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,进入检测器,根据色谱图上各组分的保留值与标样对照定性;利用峰面积,以内标法定量。

4.8.1.2 试剂

a. 甲醇,色谱纯,作标样用。以基准乙醇配成 1 g/L 甲醇标准溶液。

b. 正丙醇,色谱纯,作标样用。以基准乙醇配成 1 g/L 正丙醇标准溶液。

c. 正丁醇,色谱纯,作内标用。以基准乙醇配成 1 g/L 正丁醇内标溶液。

d. 异丁醇,色谱纯,作标样用。以基准乙醇配成 1 g/L 异丁醇标准溶液。

e. 异戊醇,色谱纯,作标样用。以基准乙醇配成 1 g/L 异戊醇标准溶液。

4.8.1.3 仪器与设备

气相色谱仪:应符合 GB 9722 要求。采用氢火焰离子化检测器,配有毛细管色谱柱联结装置。

4.8.1.4 操作条件

- a. 氢火焰离子化检测器(FID)。
- b. PEG 20M 交联石英毛细管柱,用前应在 200℃ 下充分老化。柱内径 0.25 mm,柱长 25~30 m。
- c. 载气(高纯氮);流速为 0.5~1.0 mL/min,分流比为 20:1~100:1,尾吹气约 30 mL/min。
- d. 氢气;流速 30 mL/min。
空气;流速 300 mL/min。
- e. 柱温的设定

随仪器而异,以选择仪器最佳灵敏度的流速为准,起始柱温为 70℃,保持 3 min,然后以 5℃/min 程序升温至 100℃,直至异戊醇峰流出。以使甲醇、乙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇获得完全分离为准。为使异戊醇的检出达到足够灵敏度,应设法使其保留时间不超过 10 min。

f. 检测器温度:200℃。

进样口温度:200℃。

g. 进样量与分流比的确定

应以使甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇等组分在含量 1 mg/L 时,仍能获得供测定的色谱峰为准。

4.8.1.5 分析步骤

a. 校正因子 f 值的测定

吸取 1 g/L 的正丙醇、异丁醇、异戊醇标准溶液各 0.20 mL 及 1 g/L 甲醇标准溶液 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,准确加入 1 g/L 的正丁醇内标溶液 0.20 mL,然后用基准乙醇稀释至刻度,混匀后进样 1 μ L,色谱峰流出顺序依次为甲醇、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质量校正因子 f 值。

b. 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 1 g/L 的正丁醇内标溶液 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。

4.8.1.6 计算

$$f = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{m_1}{m_2} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$X = f \times \frac{A_3}{A_4} \times 0.020 \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: X ——试样中组分的含量,mg/L;

f ——组分的相对校正因子;

A_1 ——作 f 值测定时内标的峰面积;

A_2 ——作 f 值测定时各组分的峰面积;

m_1 ——作 f 值测定时各组分的量,g/L;

m_2 ——作 f 值测定时内标的量,g/L;

A_3 ——试样中各组分相应的峰的面积;

A_4 ——添加于试样中的内标峰的面积;

0.020——试样中添加内标的质量,g/L。

试样中杂醇油的含量以异丁醇与异戊醇之和表示。

食用酒精,所得结果表示至四位小数。工业酒精,所得结果表示至整数。

4.8.1.7 结果的允许差

各组分两次测定值之差,若含量大于、等于 10 mg/L(0.001 g/100 mL),不得超过 10%;若含量小

于 10 mg/L,不得超过 20%。

4.8.2 第二法 比色法(对-二甲氨基苯甲醛法)

4.8.2.1 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。

4.8.2.2 试剂和溶液

a. 浓硫酸:密度为 1.84 g/mL 优级纯。

b. 对-二甲氨基苯甲醛显色剂:称取 0.1 g 对-二甲氨基苯甲醛 $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4CHO]$ 溶于优级纯硫酸中,并定容至 200 mL,移入棕色瓶内,贮存于冰箱中。

c. 1 g/L 杂醇油标准溶液。

吸取密度为 0.802 0 g/mL 的异丁醇 1.25 mL 及密度为 0.809 2 g/mL 的异戊醇 1.24 mL,分别置于已有部分基准乙醇(无杂醇油酒精)的 100 mL 容量瓶中,以基准乙醇稀释至刻度。再分别以基准乙醇稀释 10 倍,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 1 g/L 杂醇油标准溶液。

d. 杂醇油标准使用溶液:

取 1 号 1 g/L 杂醇油标准溶液 0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 及 2 号标准溶液 2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、20.00、30.00、40.00 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,以基准乙醇稀释至刻度。即杂醇油含量分别为 2、5、10、15、20 及 20、40、60、80、100、200、300、400 mg/L。

注:1 号杂醇油标准溶液适用于食用酒精和工业酒精的优级(优等品);2 号适用于食用酒精的普通级和工业酒精的一等品、合格品。

4.8.2.3 分析步骤

4.8.2.3.1 工作曲线的绘制(回归方程的建立)

a. 根据样品中杂醇油的含量,吸取相近的 4 个以上不同浓度的杂醇油标准使用溶液各 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 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。

b. 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。

c. 以标准使用溶液中杂醇油含量为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。或以函数计算器建立线性回归方程 $A=mc+b$ (b 为常数项, m 为回归系数)进行计算。

4.8.2.3.2 试样的测定与计算

a. 吸取试样 0.50 mL,按 4.8.2.3.1 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杂醇油含量,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杂醇油标准使用溶液及试样各 0.50 mL。按 4.8.2.3.1 中的 a. 和 b. 显色并直接测定吸光度。按式(7)计算:

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

式中: c_x ——试样中的杂醇油含量(以异丁醇与异戊醇之和表示),mg/L;

A_x ——试样的吸光度;

A ——杂醇油标准使用溶液的吸光度;

c ——标准使用溶液的杂醇油含量,mg/L。

食用酒精,所得结果表示至四位小数。工业酒精,所得结果表示至整数。

4.8.2.4 结果的允许差

两次测定值之差,若杂醇油含量大于、等于 10 mg/L(0.001 g/100 mL),不得超过 10%;若杂醇油

含量小于 10 mg/L,不得超过 20%。

4.9 甲醇

4.9.1 第一法 气相色谱法

测定方法的原理、试剂和溶液、分析步骤与计算见 4.8.1。其两次测定值之差不得超过 5%。

4.9.2 第二法 变色酸比色法

4.9.2.1 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 KMnO_4 ,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。

4.9.2.2 试剂和溶液

a. 30 g/L 高锰酸钾-磷酸溶液

称取 3 g 高锰酸钾,溶于 15 mL 85% (m/m) 磷酸和 70 mL 水中,混合,用水稀释至 100 mL。

b. 100 g/L 偏重亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 溶液。

c. 变色酸显色剂

称取 0.1 g 变色酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$) 溶于 10 mL 水中,边冷却,边加 90 mL 90% (m/m) 硫酸,移入棕色瓶中,置于冰箱保存,有效期为一周。

d. 10 g/L 甲醇标准溶液

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,并以基准乙醇稀释至刻度。

e. 甲醇标准使用溶液

吸取 10 g/L 甲醇标准溶液 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、15.00、20.00 及 25.00 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,并以基准乙醇稀释至刻度。即甲醇含量分别为 0、100、200、400、600、800、1 000、1 500 及 2 500 mg/L。

4.9.2.3 仪器与设备

a. 恒温水浴: $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

b. 分光光度计:符合 GB 9721 要求。

4.9.2.4 分析步骤

4.9.2.4.1 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 5.00 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使用液各 2.00 mL,分别注入 25 mL 比色管中,各加高锰酸钾-磷酸溶液 1 mL 放置 15 min。加 100 g/L 偏重亚硫酸钠溶液 0.6 mL,使其脱色。在外加冰水冷却情况下,沿管壁加显色剂 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。

c. 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。

d. 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。或以函数计算器建立线性回归方程 $A = mc + b$ (b 为常数项, m 为回归系数) 进行计算。

4.9.2.4.2 试样的测定与计算

a. 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 4.9.2.4.1 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液及试样各 2.00 mL。按 4.9.2.4.1 中的 b. 和 c. 显色并直接测定吸光度。按式(8)计算:

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

式中： c_x ——试样中的甲醇含量，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，mg/L。

食用酒精，所得结果表示至两位小数。工业酒精，所得结果表示至整数。

4.9.2.5 结果的允许差

两次测定值之差，若甲醇含量大于、等于 600 mg/L (0.06 g/100 mL)，不得超过 5%；若甲醇含量小于 600 mg/L，不得超过 10%。

4.9.3 第三法 品红-亚硫酸比色法

4.9.3.1 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。

4.9.3.2 试剂和溶液

a. 30 g/L 高锰酸钾-磷酸溶液：同 4.9.2.2 a.。

b. 50 g/L 草酸-硫酸溶液

称取 5 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，溶于 40℃ 左右 1+1 硫酸溶液中，并定容至 100 mL。

c. 碱性品红-亚硫酸溶液

称取 0.2 g 碱性品红，溶于 80℃ 的 120 mL 水中，加入 100 g/L 无水亚硫酸钠溶液 20 mL、密度为 1.19 g/mL 盐酸 2 mL，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。

d. 10 g/L 甲醇标准溶液：同 4.9.2.2 d.。

e. 甲醇标准使用溶液：同 4.9.2.2 e.。

4.9.3.3 分析步骤

4.9.3.3.1 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 5.00 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使用溶液和试剂空白各 5.00 mL，分别注入 25 mL 比色管中，各加高锰酸钾-磷酸溶液 2.00 mL 放置 15 min。加草酸-磷酸溶液 2.00 mL，混匀，使其脱色。加品红-亚硫酸溶液 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。或以函数计算器建立线性回归方程 $A=mc+b$ (b 为常数项， m 为回归系数) 进行计算。

4.9.3.3.2 试样的测定与计算

a. 吸取试样 5.00 mL，注入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度。吸取上述制备好的试样液(4.9.3.3.2 a.) 和试剂空白(4.9.3.3.1 a.) 各 5.00 mL，按 4.9.3.3.1 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(4.9.3.3.1 a.) 及试样液(4.9.3.3.2 a.) 各 2.00 mL，按 4.9.3.3.1 中的 b. 和 c. 显色并直接测定吸光度。计算同 4.9.2.4.2 b.。

食用酒精，所得结果表示至两位小数。工业酒精，所得结果表示至整数。

4.9.3.4 结果的允许差

两次测定结果之差,若甲醇含量大于、等于 600 mg/L(0.06 g/100 mL),不得超过 5%;若甲醇含量小于 600 mg/L,不得超过 10%。

4.10 酸

4.10.1 原理

利用酸碱中和滴定。

4.10.2 试剂和溶液

4.10.2.1 10 g/L 酚酞指示液:按 GB 603 配制。

4.10.2.2 无二氧化碳的水:按 GB 603 制备。

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

4.10.2.4 氢氧化钠标准使用溶液 [$c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$]:使用时将 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液以无二氧化碳的水准确稀释 5 倍。

4.10.3 仪器

5 mL 碱式滴定管。

4.10.4 分析步骤

取试样 50 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,以 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至呈微红色,30 s 内不消失即为终点。

4.10.5 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),mg/L;

V ——滴定试样时消耗氢氧化钠标准使用溶液的体积,mL;

c ——氢氧化钠标准使用溶液的浓度,mol/L;

0.060——与 1.00 mL 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——取样量,mL。

食用酒精,所得结果表示至四位小数。工业酒精,所得结果表示至整数。

4.10.6 结果的允许差

两次测定值之差不得超过 10%。

4.11 酯

4.11.1 第一法 皂化法

4.11.1.1 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。

4.11.1.2 试剂

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

b. 氢氧化钠标准滴定溶液 $c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$:使用时将 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液准确稀释一倍。

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

d. 10 g/L 酚酞指示液:按 GB 603 配制。

4.11.1.3 仪器

a. 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。

b. 5 mL 碱式滴定管。

4.11.1.4 分析步骤

a. 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。在冷凝管上顶部装上钠石灰管,用水冷却,取下锥形烧瓶,加 5 滴酚酞指示液,用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液小心滴定至微红色(切勿过量!)并保持 15 s 内不消褪。

b. 准确加入 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液 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。在冷凝管顶部装上钠石灰管,用水冷却锥形烧瓶,取下钠石灰管,用两份 10 mL 水洗涤冷凝管内壁,合并洗液于锥形烧瓶中。

c. 准确加入 0.1 mol/L 硫酸标准溶液 10.00 mL。然后,用 0.05 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液(4.11.1.2 b.)滴定至微红色并保持 15 s 内不消褪为其终点。

d. 同时用 100 mL 水,做空白试验。

4.11.1.5 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),mg/L;

V——滴定试样时消耗 0.05 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

V₁——滴定空白时消耗 0.05 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

c——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,mol/L;

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

V₂——取样量 mL。

工业酒精,所得结果表示至整数。

4.11.1.6 结果的允许差

两次测定值之差不得超过 10%。

4.11.2 第二法 比色法

4.11.2.1 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。

4.11.2.2 试剂和溶液

a. 反应液:分别取 3.5 mol/L 氢氧化钠溶液与 2 mol/L 盐酸羟胺溶液(NH₂OH·HCl)等体积混合(本溶液应当天混合使用)。

b. 三氯化铁显色剂:称取 50 g 三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)溶于约 400 mL 水中,加 4 mol/L 盐酸溶液 12.5 mL,用水稀释至 500 mL。

c. 1 g/L 酯标准溶液

吸取密度为 0.900 2 g/mL 的乙酸乙酯 1.11 mL,置于已有部分 95.0%(V/V)基准乙醇(无酯酒精)的 1 000 mL 容量瓶中,并以基准乙醇稀释至刻度。

d. 酯标准使用溶液

吸取 1 g/L 酯标准溶液 1.00、2.00、3.00 及 4.00 mL,分别注入 100 mL 容量瓶中,并以基准乙醇稀释至刻度。即酯含量分别为 10、20、30 及 40 mg/L。

4.11.2.3 分析步骤

a. 吸取与试样含量相近的酯标准使用溶液及试样各 2.00 mL,分别注入 25 mL 比色管中,各加反应液(4.11.2.2 a.)4.00 mL,摇匀,放置 2 min。加 4 mol/L 盐酸溶液 2.00 mL、显色剂 2.00 mL,摇匀。

b. 用 3 cm 比色皿,于 520 nm 处,以水调零,测定其吸光度。

4.11.2.4 计算

按式(11)计算:

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

式中: c_x ——试样中的酯含量(以乙酸乙酯计),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,mg/L。

工业酒精,所得结果表示至整数。

4.11.2.5 结果的允许差

两次测定值之差不得超过 5%。

4.12 不挥发物

4.12.1 原理

试样于水浴上蒸干,将不挥发的残留物于 $110 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘至恒重,称量,以百分数表示。

4.12.2 仪器与设备

4.12.2.1 电热干燥箱: $110 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

4.12.2.2 蒸发皿;材质为铂、石英或瓷的。

4.12.2.3 分析天平;感量 0.1 mg。

4.12.3 分析步骤

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 $110 \pm 2^\circ\text{C}$ 下烘至恒重。

4.12.4 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,mg/L;

m_1 ——蒸发皿加残渣的质量,g;

m_2 ——恒重之蒸发皿的质量,g;

100——试样量,mL。

食用酒精,所得结果表示至四位小数。工业酒精,所得结果表示至整数。

4.12.5 结果的允许差

两次测定值之差不得超过 10%。

4.13 重金属

4.13.1 原理

重金属离子(以铅为例)在弱酸性(pH3~4)条件下,与硫化氢作用,生成棕黑色硫化物,当含量很少时,呈稳定的悬浮液,其反应式为:



然后,与同法处理铅标准溶液系列比较,做限量测定。

4.13.2 试剂和溶液

4.13.2.1 pH3.5 的乙酸盐缓冲液:称取 25.0 g 乙酸铵溶于 25 mL 水中,加 45 mL 6 mol/L 盐酸,用稀盐酸或稀氨水(6 mol/L 或 1 mol/L),在 pH 计上,调节 pH 值至 3.5,用水稀释至 100 mL。

4.13.2.2 10 g/L 酚酞指示液:按 GB 603 配制。

4.13.2.3 饱和硫化氢水:将硫化氢气体通入不含二氧化碳的水中,至饱和为止(此溶液临用前制备)。

4.13.2.4 1 g/L 铅标准溶液:称取 0.159 8 g 高纯硝酸铅,溶于 10 mL 1%硝酸溶液中,定量移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

4.13.2.5 10 μg/mL 铅标准使用溶液:取 1 g/L 铅标准溶液,临用前用水准确稀释 100 倍。

4.13.3 仪器

4.13.3.1 所用玻璃仪器需用 10%硝酸浸泡 24 h 以上,用自来水反复冲洗,最后用水冲洗干净。

4.13.3.2 50 mL 比色管。

4.13.4 分析步骤

4.13.4.1 A 管:吸取 2.50 mL 铅标准使用液于 50 mL 比色管中,补加 25.0 mL 水,加 1 滴酚酞指示液,用稀盐酸或稀氨水调 pH 至中性(酚酞红色刚好褪去),加入 pH3.5 的乙酸盐缓冲液 5 mL,混匀,备用。

4.13.4.2 B 管:用 50 mL 比色管直接取试样 25.0 mL,补加 2.5 mL 水,加 1 滴酚酞指示液,用稀盐酸或稀氨水调 pH 至中性(酚酞红色刚好褪去),加入 pH3.5 的乙酸盐缓冲液 5 mL,混匀,备用。

4.13.4.3 C 管:用 50 mL 比色管直接取 25.0 mL(与 B 管相同的)试样,再加入 2.50 mL(与 A 管等量的)铅标准使用溶液,混匀,加 1 滴酚酞指示液,用稀盐酸或稀氨水调节 pH 至中性(酚酞红色刚好褪去),加入 pH3.5 的乙酸盐缓冲液 5 mL,混匀,备用。

4.13.4.4 向上述各管中,各加入 10 mL 新鲜制备的硫化氢饱和液,混匀,于暗处放置 5 min。取出,在白色背景下比色。其 B 管的色度不得深于 A 管;C 管的色度应与 A 管相当或深于 A 管。

4.14 氰化物

4.14.1 原理

氰化物在 pH 7.0 缓冲溶液中,用氯胺 T 将氰化物转化成氯化氰,再与异烟酸-比坐啉酮作用,生成蓝色染料,与标准系列比较定量。

4.14.2 试剂和溶液

4.14.2.1 硝酸银标准溶液 $c(\text{AgNO}_3)=0.020 \text{ mol/L}$:按 GB 601 配制 0.1 mol/L 标准溶液,用时准确稀释 5 倍。

4.14.2.2 10 g/L 酚酞指示液:按 GB 603 配制。

4.14.2.3 0.5 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH=7):称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾和 35.5 g 无水磷酸氢二钠,用水溶解并稀释至 1 000 mL。

4.14.2.4 试银灵(对-二甲基亚苄基罗丹宁)溶液:称取 0.02 g 试银灵,溶于 100 mL 丙酮中。

4.14.2.5 异烟酸-比坐啉酮溶液:称取 1.5 g 异烟酸,溶于 24 mL 20 g/L 氢氧化钠溶液中。另称取 0.25 g 比坐啉酮,溶于 20 mL N-二甲基甲酰胺中,合并上述两种溶液,摇匀。

4.14.2.6 10 g/L 氯胺 T 溶液:称取 1.0 g 氯胺 T(有效氯应保证在 11%以上),溶于 100 mL 水中。此溶液须现用现配。

4.14.2.7 100 mg/L 氰化钾标准溶液

a. 配制:称取 0.250 g 氰化钾(KCN),溶于水中,并稀释定容至 100 mL,此溶液浓度为 1 g/L。用前再标定、稀释。

b. 标定:吸取上述液 10.00 mL 于 100 mL 锥形瓶中,加 1 mL 20 g/L 氢氧化钠溶液,使 pH 在 11 以上,再加 0.1 mL 试银灵溶液,然后用 0.020 mol/L 硝酸银标准溶液滴定至橙红色为其终点。1 mL 0.020 mol/L 硝酸银标准溶液相当于 1.08 mg 氢氰酸。

c. 稀释:将标定好的氰化钾溶液(4.14.2.7 b.)用 1 g/L 氢氧化钠溶液准确稀释 10 倍,即为 100 mg/L。

4.14.2.8 氰化钾标准使用溶液

吸取 100 mg/L 氰化钾标准溶液(4.14.2.7 c.)0、0.50、1.00、1.50、2.00 及 2.50 mL 分别于 100 mL 容量瓶中,用 1 g/L 氢氧化钠溶液稀释至刻度。即相当于氢氰酸分别为 0、0.5、1.0、1.5、2.0 及

2.5 mg/L。此溶液易降解,须现用现配。

4.14.3 仪器

4.14.3.1 10 mL 具塞比色管。

4.14.3.2 分光光度计:符合 GB 9721 要求。

4.14.3.3 恒温水浴:30±1℃。

4.14.4 分析步骤

4.14.4.1 绘制工作曲线(或建立回归方程)

a. 吸取氰化钾标准使用溶液及试剂空白各 1.00 mL 分别于 10 mL 具塞比色管中,各加 2 滴酚酞指示液,用 1+6 乙酸溶液调至红色刚好消褪,再用 1 g/L 氢氧化钠溶液调至近红色,然后加入 2 mL 磷酸盐缓冲溶液,摇匀(呈无色),再加 0.2 mL 10 g/L 氯胺 T 溶液,摇匀,于 20℃ 下放置 3 min。加 2 mL 异烟酸-比坐啉酮溶液,补加水至刻度,摇匀,在恒温水浴(30±1℃)中放置 30 min,呈蓝色,取出。

b. 用 1 cm 比色皿,以零管(试剂空白)调零,于波长 638 nm 处,测定其吸光度。

c. 以氰化物标准使用溶液的含量为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。或以函数计算器建立线性回归方程 $A=mc+b$ (b 为常数项, m 为回归系数) 进行计算。

4.14.4.2 试样的测定与计算

吸取试样及试剂空白各 1.00 mL,按 4.14.4.1 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氰化物含量,或用回归方程计算。

或吸取与试样含量相近的限量指标的氰化物标准使用溶液及试样各 1.00 mL,按 4.14.4.1 中的 a. 和 b. 显色并直接测定吸光度。按式(13)计算:

$$c_x = \frac{A_x}{A} \times c \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中: X —— 试样中的氰化物含量(以 HCN 计), mg/L;

A_x —— 试样的吸光度;

A —— 氰化物标准使用溶液的吸光度;

c —— 标准使用溶液的氰化物含量, mg/L。

食用酒精所得结果表示至整数。

注:①试样中氰化物的含量高时,可适当减少取样量。

②氰化物属剧毒品,须按毒品管理办法执行。废液不得随意排放,应集中处理后再排放。处理方法:200 mL 废水,加 25 mL 10% 碳酸钠溶液、25 mL 30% 硫酸亚铁溶液,搅匀,使之生成亚铁氰化铁,无毒,便可以排放。注意下水中不得有酸。

附录 A
酒精计示值换算成 20℃时的乙醇浓度(酒精度)
(补充件)

酒精度 溶液温度	酒精计示值							
	91	92	93	94	95	96	97	98
20℃时以体积百分数表示的乙醇浓度								
5	94.5	95.4	96.3	97.1	98.0	98.9	99.7	—
6	94.3	95.2	96.1	97.0	97.8	98.7	99.5	—
7	94.1	95.0	95.9	96.8	97.6	98.5	99.4	—
8	93.9	94.8	95.7	96.6	97.5	98.3	99.2	—
9	93.6	94.5	95.5	96.4	97.3	98.2	99.0	99.9
10	93.4	94.3	95.2	96.2	97.1	98.0	98.9	99.7
11	93.2	94.1	95.0	96.0	96.9	97.8	98.7	99.6
12	92.9	93.9	94.8	95.7	96.7	97.6	98.5	99.4
13	92.7	93.6	94.6	95.5	96.5	97.4	98.3	99.2
14	92.5	93.4	94.4	95.3	96.3	97.2	98.1	99.1
15	92.2	93.2	94.2	95.1	96.1	97.0	98.0	98.9
16	92.0	93.0	93.9	94.9	95.9	96.8	97.8	98.7
17	91.7	92.7	93.7	94.7	95.6	96.6	97.6	98.6
18	91.5	92.5	93.5	94.4	95.4	96.4	97.4	98.4
19	91.2	92.2	93.2	94.2	95.2	96.2	97.2	98.2
20	91.0	92.0	93.0	94.0	95.0	96.0	97.0	98.0
21	90.7	91.8	92.8	93.8	94.8	95.8	96.8	97.8
22	90.5	91.5	92.5	93.5	94.6	95.6	96.6	97.6
23	90.2	91.3	92.3	93.3	94.3	95.4	96.4	97.4
24	90.0	91.0	92.0	93.1	94.1	95.1	96.2	97.2
25	89.7	90.7	91.8	92.8	93.9	94.9	96.0	97.0
26	89.4	90.5	91.5	92.6	93.6	94.7	95.8	96.8
27	89.2	90.2	91.3	92.3	93.4	94.5	95.5	96.6
28	88.9	90.0	91.0	92.1	93.1	94.2	95.3	96.4
29	88.6	89.7	90.8	91.8	92.9	94.0	95.1	96.2
30	88.4	89.4	90.5	91.6	92.7	93.8	94.8	96.0
31	88.1	89.1	90.2	91.4	92.5	93.6	94.6	95.8
32	87.9	88.9	90.0	91.1	92.2	93.4	94.4	95.5

附加说明：

本标准由中华人民共和国轻工业部提出。

本标准由全国食品发酵标准化中心归口。

本标准由山东酒精总厂、轻工业部食品发酵工业科学研究所负责起草。

本标准主要起草人黄公明、王永生、苏德香、田栖静、胡国栋、杜钟。

GB/T 394.2—1994《酒精通用试验方法》 国家标准第1号修改单

本修改单经国家质量技术监督局于2000年9月15日以质技监标函〔2000〕157号文批准,自2001年4月1日起实施。

GB/T 394.2—1994 补充

4.9.4 第四法 折光法

适用于甲醇(假酒精)或酒精中甲醇含量较高($\geq 3\%$ (V/V))的快速鉴别与测定。

4.9.4.1 原理

乙醇中含有甲醇时,会使折光率下降,其降低值与甲醇的含量成正比。通过测定样品的折光率计算出试样中甲醇的含量。

4.9.4.2 仪器与设备

- 酒精计 分度值为0.1;
- 折光仪;可读至小数点后四位;
- 恒温水浴(外循环式):控温(20 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$;
- 空调室。

4.9.4.3 分析步骤

- 用酒精计测定试样在20 $^{\circ}\text{C}$ 时的酒精度(醇含量);
- 在空调室内,于恒温(20 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$ 条件下,用高精度数字折光仪测定试样的折光率(n)。

若试样的折光率与附录B相同浓度的乙醇溶液的折光率相同或差值小于0.0004时,可认为试样中的甲醇含量很低。若试样的折光率降低明显,查附录B,得到试样醇含量为 $c\%$ (V/V)时乙醇的折光率(n_j)和与甲醇折光率的差值(Δn),计算试样中甲醇的含量。

4.9.4.4 计算

试样中的甲醇含量用式(B1)计算。

$$X = \frac{n_j - n}{\Delta n} \times c \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中: X ——试样中的甲醇含量,%(V/V);

n_j ——从附录B中查出醇含量为 $c\%$ (V/V)时乙醇的折光率;

n ——试样的折光率;

c ——用酒精计测得20 $^{\circ}\text{C}$ 时试样的酒精度(醇含量),%(V/V);

Δn ——从附录B中查出醇含量为 $c\%$ (V/V)时,乙醇与甲醇溶液折光率的差值。

计算结果精确至小数点后1位。

4.9.4.5 结果的允许差

同一试样两次测定结果之差,不得超过平均值的5.0%。

附录 B
20℃时醇含量、乙醇、甲醇溶液折光率对照表
 (补充件)

醇含量 % (V/V)	折光率			醇含量 % (V/V)	折光率			醇含量 % (V/V)	折光率		
	乙醇	甲醇	差值		乙醇	甲醇	差值		乙醇	甲醇	差值
0	1.3330	1.3330	0.0000	36	1.3534	1.3400	0.0134	72	1.3639	1.3411	0.0228
1	1.3335	1.3331	0.0004	37	1.3539	1.3402	0.0137	73	1.3640	1.3409	0.0231
2	1.3340	1.3332	0.0008	38	1.3543	1.3404	0.0139	74	1.3641	1.3407	0.0234
3	1.3345	1.3334	0.0011	39	1.3548	1.3406	0.0142	75	1.3643	1.3405	0.0238
4	1.3350	1.3336	0.0014	40	1.3552	1.3408	0.0144	76	1.3644	1.3402	0.0242
5	1.3355	1.3338	0.0017	41	1.3556	1.3410	0.0146	77	1.3645	1.3400	0.0245
6	1.3360	1.3340	0.0020	42	1.3560	1.3412	0.0148	78	1.3646	1.3397	0.0249
7	1.3366	1.3342	0.0024	43	1.3564	1.3413	0.0151	79	1.3647	1.3394	0.0253
8	1.3371	1.3344	0.0027	44	1.3568	1.3414	0.0154	80	1.3648	1.3391	0.0257
9	1.3377	1.3346	0.0031	45	1.3572	1.3415	0.0157	81	1.3648	1.3388	0.0260
10	1.3383	1.3348	0.0035	46	1.3575	1.3416	0.0159	82	1.3649	1.3385	0.0264
11	1.3388	1.3350	0.0038	47	1.3579	1.3417	0.0162	83	1.3649	1.3382	0.0267
12	1.3394	1.3352	0.0042	48	1.3583	1.3418	0.0165	84	1.3650	1.3378	0.0272
13	1.3400	1.3354	0.0046	49	1.3586	1.3419	0.0167	85	1.3650	1.3375	0.0275
14	1.3406	1.3356	0.0050	50	1.3589	1.3420	0.0169	86	1.3650	1.3371	0.0279
15	1.3412	1.3358	0.0054	51	1.3592	1.3421	0.0171	87	1.3650	1.3367	0.0283
16	1.3418	1.3360	0.0058	52	1.3595	1.3422	0.0173	88	1.3649	1.3362	0.0287
17	1.3424	1.3362	0.0062	53	1.3598	1.3422	0.0176	89	1.3649	1.3358	0.0291
18	1.3430	1.3364	0.0066	54	1.3601	1.3423	0.0178	90	1.3648	1.3353	0.0295
19	1.3436	1.3366	0.0070	55	1.3604	1.3423	0.0181	91	1.3647	1.3348	0.0299
20	1.3442	1.3368	0.0074	56	1.3606	1.3423	0.0183	92	1.3646	1.3342	0.0304
21	1.3448	1.3370	0.0078	57	1.3609	1.3424	0.0185	93	1.3644	1.3336	0.0308
22	1.3454	1.3372	0.0082	58	1.3611	1.3424	0.0187	94	1.3641	1.3330	0.0311
23	1.3460	1.3374	0.0086	59	1.3614	1.3424	0.0190	95	1.3638	1.3323	0.0315
24	1.3466	1.3376	0.0090	60	1.3616	1.3423	0.0193	96	1.3634	1.3316	0.0318
25	1.3472	1.3378	0.0094	61	1.3618	1.3423	0.0195	97	1.3630	1.3309	0.0321
26	1.3478	1.3380	0.0098	62	1.3621	1.3423	0.0198	98	1.3625	1.3301	0.0324
27	1.3484	1.3382	0.0102	63	1.3623	1.3422	0.0201	99	1.3620	1.3294	0.0326
28	1.3490	1.3384	0.0106	64	1.3625	1.3422	0.0203	100	1.3614	1.3288	0.0326
29	1.3496	1.3386	0.0110	65	1.3627	1.3421	0.0206				
30	1.3502	1.3388	0.0114	66	1.3629	1.3420	0.0209				
31	1.3508	1.3390	0.0118	67	1.3631	1.3419	0.0212				
32	1.3513	1.3392	0.0121	68	1.3633	1.3418	0.0215				
33	1.3519	1.3394	0.0125	69	1.3635	1.3417	0.0218				
34	1.3524	1.3396	0.0128	70	1.3636	1.3415	0.0221				
35	1.3529	1.3398	0.0131	71	1.3638	1.3413	0.0225				

注：“醇含量”是指用酒精计在 20℃时测得的酒精度。