

# BJS

## 食品补充检验方法

BJS 202302

### 冰乙酸假冒食醋的鉴别方法 气相色谱-稳定同位素比值质谱法

2023-06-13 发布

国家市场监督管理总局 发布

# 冰乙酸假冒食醋的鉴别方法

## 气相色谱-稳定同位素比值质谱法

### 1 范围

本标准规定了食醋中乙酸甲基氢稳定同位素比值测定的气相色谱-稳定同位素比值质谱法。  
本标准适用于以低压羰基化法生产的冰乙酸作为主要原料稀释后假冒食醋的鉴别。

### 2 原理

试样经氢氧化钠溶液碱化处理,将乙酸转化为乙酸盐,加热干燥除去水分,残渣加硫酸溶液酸化,将乙酸盐转化为乙酸后,用丙酮稀释,采用气相色谱-稳定同位素比值质谱法测定乙酸中甲基和羧基的氢稳定同位素比值( $\delta D$ ),经标准溶液校正后,计算得到试样中乙酸甲基氢稳定同位素比值( $\delta D_{CH_3}$ ),以此用于冰乙酸假冒食醋的鉴别。

### 3 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

#### 3.1 试剂

- 3.1.1 氢氧化钠(NaOH):优级纯。
- 3.1.2 硫酸( $H_2SO_4$ ):优级纯,浓度 $\geq 98\%$ 。
- 3.1.3 丙酮( $CH_3COCH_3$ ):色谱纯。

#### 3.2 试剂配制

- 3.2.1 氢氧化钠溶液(5 mol/L):称取 110 g 氢氧化钠(3.1.1),溶于 100 mL 不含二氧化碳的水中,摇匀,注入试剂瓶(3.5.1)中,密闭放置至溶液清亮,吸取上清液 54 mL 并用不含二氧化碳的水稀释至 200 mL,按 GB/T 601 对氢氧化钠溶液浓度进行标定。
- 3.2.2 硫酸溶液(2 mol/L):量取 109 mL 的硫酸(3.1.2),缓慢注入 600 mL 水中并不断搅拌,待溶液冷却至室温后稀释至 1 000 mL。
- 3.2.3 丙酮试剂:量取 1 000 mL 丙酮(3.1.3),加入 100 g 分子筛(3.5.2),振摇。

#### 3.3 标准品

乙酸钠( $CH_3COONa$ ,CAS 号:127-09-3,相对分子质量 82.04),以乙酸钠作为甲基氢稳定同位素标准品, $\delta D_{CH_3}$ 值分别在 $-400\%$ ~ $-280\%$ 、 $-240\%$ ~ $-180\%$ 和 $-120\%$ ~ $-10\%$ 范围内,或经国家认证并授予证书的氢稳定同位素有证标准物质。

#### 3.4 标准溶液配制

- 3.4.1 标准储备液(乙酸质量浓度 100 g/L):分别将不同  $\delta D_{CH_3}$  值的甲基氢稳定同位素标准品(3.3)置于恒温干燥箱(4.4)中,在  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $130\text{ }^\circ\text{C}$  温度下干燥 12 h 以上,在干燥器中冷却至室温。称取 175 mg

## BJS 202302

(精确至 0.1 mg)干燥后的标准品,加入 85  $\mu\text{L}$  氢氧化钠溶液(3.2.1),在 120  $^{\circ}\text{C}$ ~130  $^{\circ}\text{C}$  温度下干燥 12 h 以上,在干燥器中冷却至室温,用 770  $\mu\text{L}$  硫酸溶液(3.2.2)溶解,加入 510  $\mu\text{L}$  丙酮试剂(3.2.3)稀释,摇匀,配制成标准储备液。该标准储备液在 -18  $^{\circ}\text{C}$  及以下避光密封保存,有效期 1 个月。

3.4.2 标准工作溶液(乙酸质量浓度 50 g/L):吸取 250  $\mu\text{L}$  标准储备液(3.4.1),用 250  $\mu\text{L}$  丙酮试剂(3.2.3)稀释,摇匀。实验室可在实际应用时根据仪器响应值调整标准工作溶液的浓度。该标准工作溶液在 4  $^{\circ}\text{C}$  条件下密封保存,有效期 5 d。

### 3.5 材料

3.5.1 试剂瓶:聚乙烯材质,250 mL。

3.5.2 分子筛:球形 3 $\text{\AA}$ ,无水。

3.5.3 玻璃管:50 mL~100 mL。

3.5.4 微孔滤膜:有机滤膜,孔径 0.45  $\mu\text{m}$ 。

### 4 仪器和设备

4.1 气相色谱-稳定同位素比值质谱仪:配备裂解接口和氢氦法拉第收集器。

4.2 旋涡振荡器:转速 $\geq$ 1 800 r/min。

4.3 天平:感量分别为 0.1 mg 和 0.01 g。

4.4 恒温干燥箱:20  $^{\circ}\text{C}$ ~200  $^{\circ}\text{C}$ ,精度 $\pm$ 1  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 5 分析步骤

#### 5.1 样品前处理

##### 5.1.1 样品预处理

按照 GB 12456—2021 的第二法或第三法测定样品的总酸含量(以乙酸计),并用水稀释至总酸含量为 2.5 g/100 mL。

##### 5.1.2 碱化

准确移取 20 mL 稀释后的样品溶液(5.1.1),置于玻璃管中(3.5.3),加入 2 mL 氢氧化钠溶液(3.2.1)后立即盖上盖子,涡旋混匀。

##### 5.1.3 干燥

将玻璃管开盖置于恒温干燥箱(4.4)中,在 120  $^{\circ}\text{C}$ ~130  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 12 h 以上,得到样品残渣。

##### 5.1.4 酸化

将样品残渣(5.1.3)在干燥器中冷却至室温后,加入 3 mL 硫酸溶液(3.2.2)后立即盖上盖子,涡旋混匀,得到待稀释液。

##### 5.1.5 稀释

吸取 300  $\mu\text{L}$ ~500  $\mu\text{L}$  待稀释液(5.1.4),用丙酮试剂(3.2.3)稀释,使得样品溶液与标准工作溶液的乙酸浓度相同。样品溶液与标准工作溶液过微孔滤膜(3.5.4)后,待上机测定。

注:样品应使用和标准溶液配制时相同批次的氢氧化钠溶液和硫酸溶液。

## 5.2 仪器参考条件

### 5.2.1 气相色谱条件如下：

- 色谱柱：极性键合二乙烯基苯/乙二醇二甲基丙烯酸酯柱(30 m×0.32 mm×10 μm)或其他等效柱。
- 进样口温度：270 ℃。
- 柱箱温度：180 ℃恒温。
- 载气：高纯氦气(纯度≥99.999%)。
- 载气流速：1.5 mL/min。
- 进样方式：分流进样，分流比 20 : 1。
- 进样量：2 μL。

### 5.2.2 裂解反应管条件如下：

- 裂解温度：1 420 ℃。
- 设定反吹功能。

### 5.2.3 质谱条件如下：

- 工作标准气：高纯氦气(纯度≥99.999%)。
- 离子源电压：2.97 kV, 或根据仪器设备选择适宜的离子源电压参数。

## 5.3 测定

将标准工作溶液和样品溶液分别注入气相色谱-稳定同位素比值质谱仪,测定乙酸中甲基和羧基的氢稳定同位素比值( $\delta D$ )。标准工作溶液和样品溶液中乙酸氢和氧的稳定同位素测定离子流图参见附录 A 中图 A.1 和图 A.2。

## 6 标准曲线的绘制与结果表述

以标准工作溶液测得的乙酸中甲基和羧基氢稳定同位素比值( $\delta D$ )为纵坐标,以标准工作溶液中乙酸甲基氢稳定同位素比值( $\delta D_{CH_3}$ )为横坐标,绘制标准曲线。将样品中乙酸甲基和羧基的氢稳定同位素比值( $\delta D$ )代入标准曲线后,获得样品中乙酸甲基氢稳定同位素比值( $\delta D_{CH_3}$ ),结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留到小数点后 1 位。

## 7 精密度

在重复性条件下,2 次独立测定结果的绝对差值不得超过 6.9‰。

## 8 其他

当样品中测得的乙酸甲基氢稳定同位素比值( $\delta D_{CH_3}$ )大于-240.0‰时,表明样品中具有低压羧基化法生产的冰乙酸甲基氢稳定同位素特征,应判定样品是以冰乙酸作为主要原料稀释后的假冒食醋。

附录 A

(资料性)

乙酸氢和氘的稳定同位素测定离子流图

乙酸氢和氘的稳定同位素测定离子流图见图 A.1 和图 A.2。

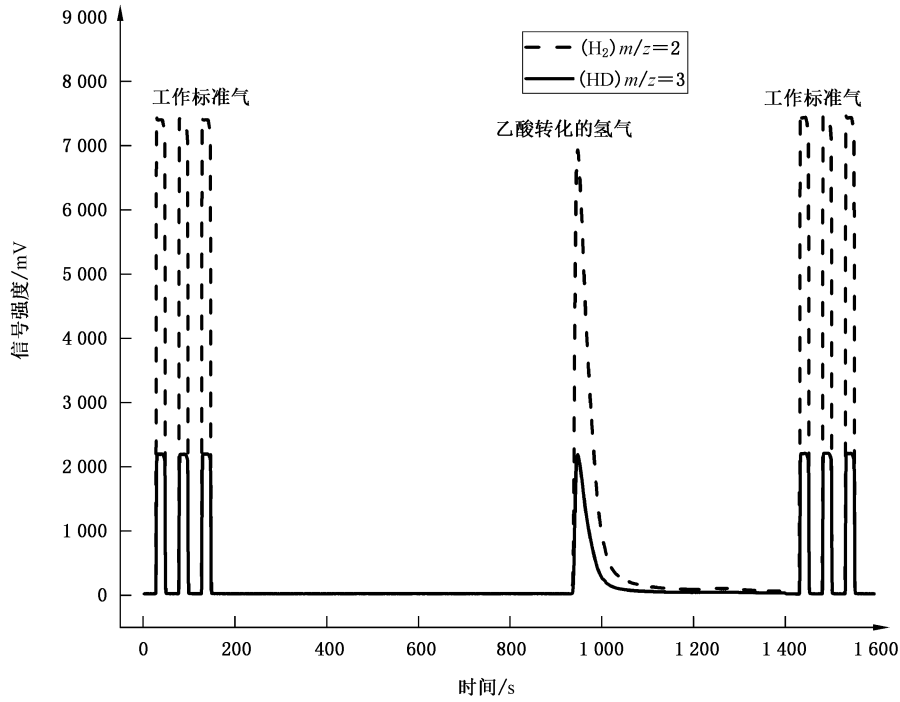


图 A.1 标准工作溶液中乙酸氢和氘的稳定同位素测定离子流图

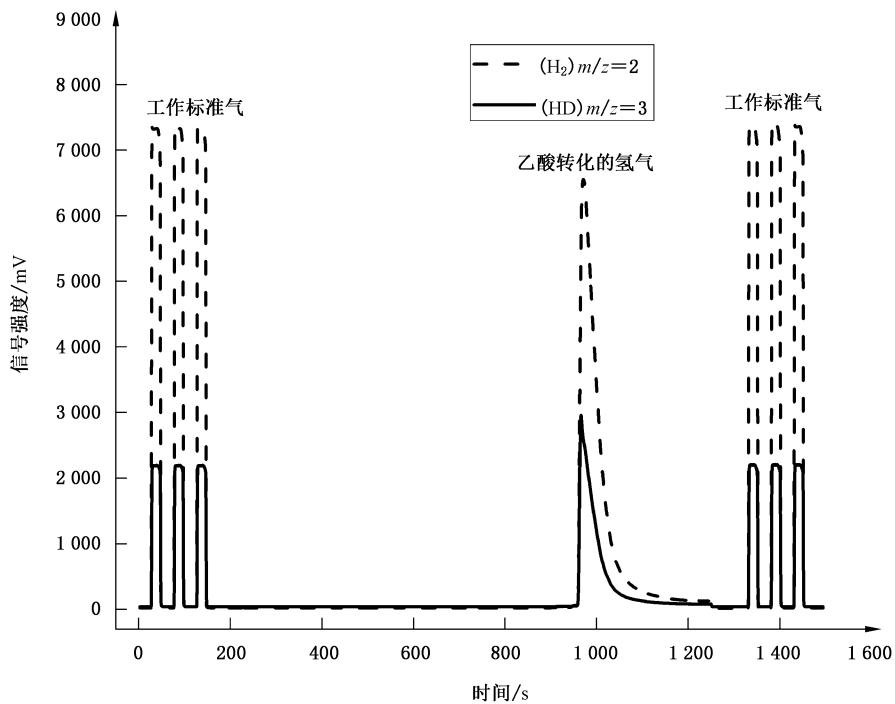


图 A.2 样品溶液中乙酸氢和氘的稳定同位素测定离子流图

本方法起草单位:中轻技术创新中心有限公司(国家食品质量检验检测中心)、北京市食品检验研究院(北京市食品安全监控和风险评估中心)、公安部物证鉴定中心、中石化(北京)化工研究院有限公司。

本方法验证单位:中国检验检疫科学研究院、中国计量科学研究院、北京市疾病预防控制中心、浙江省检验检疫科学技术研究院、贵州省产品质量检验检测院。

本标准主要起草人:钟其顶、王道兵、朱军、孙海波、黄煜、李国辉、梅宏成、岳红卫、罗莎、郝朝凯。