

填充柱气相色谱仪器性能对白酒分析的影响

张辉友,田建龙,蒲咏竹,王智强

(四川知本分析测试技术有限责任公司酒分析中心,四川 成都 610017)

摘要: 气相色谱仪器是分析白酒中微量成分的重要设备,分为填充柱气相色谱仪和毛细柱气相色谱仪。气相色谱仪器的控温精度、酒样进入汽化室汽化后进入色谱柱的方式、DNP 色谱柱效、酒样分析时间的长短等都是影响气相色谱仪分析白酒中微量成分数据准确性的重要因素。

关键词: 气相色谱; 白酒分析; 温度; 汽化进样; 柱上进样; 柱效; 分析时间

中图分类号: TS261.7 ;O657.71 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2005)08-0086-03

Effects of the Performance of Packed Column Gas Chromatograph on the Liquor Analysis

ZHANG Hui-you, TIAN Jian-long, PU Yong-zhu and WANG Zhi-qiang

(Liquor Analysis Center of Sichuan Zhiben Analysis & Measurement Technique Co. Ltd., Chengdu, Sichuan 610017, China)

Abstract: Gas chromatograph is the important apparatus to analyze microconstituents in liquor and it is classified into packed column gas chromatograph and capillary column gas chromatograph. The temperature-control accuracy of gas chromatograph, mode of entry of liquor samples from vaporizing chamber after vaporization to chromatographic column, DNP chromatographic column efficiency, and liquor analysis time length etc. are the factors influencing the accuracy of the data in the analysis of liquor microconstituents by gas chromatograph. (Tran. by YUE Yang)

Key words: gas chromatograph; liquor analysis; temperature; vaporizing sample injection; column sample injection; column efficiency; analysis time length

气相色谱仪器是分析白酒中微量成分的重要设备,绝大多数酒厂都有该设备,白酒气相色谱仪器分为填充柱色谱仪和毛细柱色谱仪。用填充柱色谱仪可分析出白酒中的 16 种骨架组分,基本能满足勾兑和质量监控需求。本文简单介绍填充柱气相色谱仪器性能对白酒检测数据准确性的影响。

1 填充柱气相色谱仪控温温度误差

填充柱气相色谱仪用 DNP 色谱柱检测白酒时,汽化室和检测器的温度须加热到 140~150℃,柱箱温度须加热到 90~105℃,温度的稳定性将直接影响色谱图基线平直,从而影响数据的准确性。目前填充柱色谱仪控温方式有两种。

1.1 “手动电位器+按钮开关”数字控温

设定和显示温度须经常旋动电位器和转换按钮开关,时间长了或气候潮湿时容易接触不良,引起控温不准,温度波动大等故障,无超温保护,如控温部分出故障温度超过设定值,容易引发安全事故。如果温度误差波

动在±2℃以上,将造成色谱基线波动,带来 2%~4%检测数据的误差。

1.2 电脑控温

电脑控温温度误差波动很小,不会带来检测数据误差。有超温保护,如控温部分出故障,温度超过设定值,将自动断开加热装置,保护色谱仪,不会引发安全事故。

2 酒样进入色谱柱方式

2.1 汽化进样

酒样进入汽化室汽化后,通过不锈钢衬管,再进入色谱柱,由于死体积太大,色谱峰扁矮,半峰高宽度大,乙醇拖尾峰太长,甲醇与乙醇、乙醇与乙酸乙酯分离差,不锈钢衬管在 150℃汽化室中易吸附组分等因素,检测出的数据不稳定。

2.2 柱上进样

酒样直接进入汽化室中的色谱柱汽化,无死体积且不吸附组分,甲醇与乙醇、乙醇与乙酸乙酯分离得相对较好,测出的数据稳定。

收稿日期 2005-06-26

作者简介:张辉友,男,从事白酒气相色谱仪、白酒专用色谱工作站、白酒专用色谱柱和窖池发酵监测系统设计、应用工作 10 年。

3 DNP 填充色谱柱效及填充柱气相色谱仪系统效能

3.1 DNP 填充色谱柱效

在所需检测各组分分离得相对较好的情况下,最后一个峰的保留时间越短,色谱峰就越高,各组分半峰高宽度越窄,DNP 填充色谱柱效越高,最低检出的微量成分就越低。

3.2 填充柱气相色谱仪系统效能

①在柱温、汽化室、检测器温度,载气、氢气、空气流速,DNP 填充色谱柱、酒样进入色谱柱方式一定的条件下。②在所需检测各组分分离得相对较好的情况下。最后一个峰的保留时间越短,色谱峰就越高,各组分半峰高宽度越窄,最低检出的微量成分就越低,色谱仪系统效能也越高。色谱仪系统效能主要受 DNP 填充色谱柱效、酒样进入色谱柱方式影响。

4 白酒微量成分最低检出含量与半峰高宽度关系

4.1 色谱专业术语

①峰保留时间:每一个白酒微量成分对应一个色谱峰,从进样到色谱峰顶时间为该峰的保留时间(详见图 1)。

②色谱峰面积:色谱峰曲线与基线围成的面积,为该峰的峰面积。峰面积越大,和该峰对应的白酒微量成分的含量越高。该峰面积计算误差的大小,由该峰与相邻峰是否分开决定,峰完全分离时面积计算误差最小。

③酒样分析时间:在甲醇与乙醇、乙醇与乙酸乙酯分离得相对较好的条件下,

分析时间(即己酸乙酯保留时间)越短,色谱峰就越高,各组分半峰高宽度越窄,最低检出的微量成分就越低。

④白酒微量成分色谱峰的半峰高宽度(以图 1 为例):每一个白酒微量成分对应一个色谱峰,从基线到峰顶的一半高度处,色谱峰的宽度为该峰的半峰高宽度 W_h (见图 1 中的己酸乙酯峰)。

4.2 填充柱色谱仪检测白酒微量成分

对于填充柱色谱仪(一般柱箱温度恒定)检测白酒微量成分,在含量(面积)一定,甲醇与乙醇、乙醇与乙酸乙酯分离得相对较好的条件下,己酸乙酯峰顶时间越短,色谱峰就越高,半峰高宽度 W_h 值越小,白酒微量成分最低检出含量也就越低。白酒微量成分最低检出含量公式如下。

$$Q_{min}=1.065\times M\times W_h \dots\dots(1)$$

式中 M ——氢火焰检测器灵敏度(g/s),

W_h ——色谱峰的半峰高宽度(s),

从(1)式看出 M 一定时, W_h 与 Q_{min} 成正比。

表 1 为某单位的两台相同型号的填充柱气相色谱仪器,酒样用不同方式进入 DNP 填充色谱柱,检测数

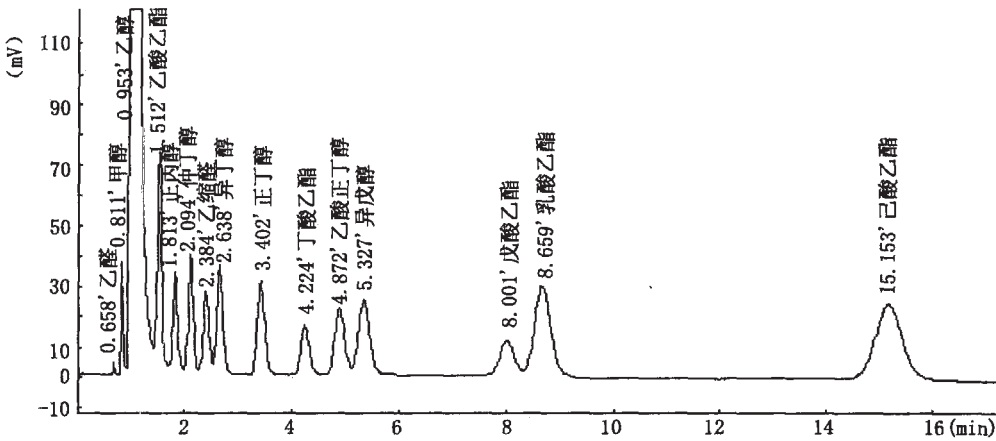


图 1 色谱 1 的白酒谱图

表 1 色谱 1, 色谱 2 检测数据的对比

名 称	保留时间 (min)		酒样 1 的半高峰宽 (min)		酒样 1 (mg/100 mL)			酒样 2 (mg/100 mL)		
	色谱 1	色谱 2	色谱 1	色谱 2	实际值	色谱 1	色谱 2	实际值	色谱 1	色谱 2
乙醛	0.417	1.131	1.595	5.943	13.8	13.3	13.0	1.38	1.30	1.00
甲醇	0.572	1.655	1.604	3.098	30.4	31.3	22.8	3.04	3.09	未检出*
乙酸乙酯	1.239	2.996	4.164	12.312	146.6	141.7	125.0	14.6	13.73	未检出**
正丙醇	1.534	3.864	4.640	14.644	32.9	32.0	34.4	3.29	3.18	1.80
仲丁醇	1.806	4.781	6.285	21.599	15.9	15.0	17.2	1.59	1.65	未检出
乙缩醛	2.078	5.238	5.851	21.505	22.8	23.5	26.6	2.28	2.42	3.81
异丁醇	2.331	5.952	6.844	22.506	24.4	24.0	25.2	2.44	2.23	2.01
正丁醇	3.069	8.071	8.591	26.645	24.7	25.7	23.0	2.47	2.6	1.86
丁酸乙酯	3.851	10.018	12.029	34.430	29.2	28.4	31.9	2.92	3.16	1.93
异戊醇	4.929	16.891	21.023	46.028	13.4	14.2	15.0	1.34	1.41	未检出
戊酸乙酯	7.497	20.400	16.235	64.505	13.3	12.8	9.4	1.33	1.20	未检出
乳酸乙酯	8.147	21.743	18.620	83.764	180.3	182.4	188.1	18.03	16.50	22.5
己酸乙酯	14.413	41.913	31.051	131.386	243.6	240.4	257.4	24.36	22.81	20.0

注: *甲醇与乙醇未分开; **乙酸乙酯在乙醇峰的拖尾上未分开。

据的对比。

4.3 检测条件

4.3.1 气相色谱仪器 1(简称色谱 1):

柱上进样和柱上进样白酒分析快速 DNP 填充柱
($\Phi 3\text{ mm}\times 2\text{ m}$);

柱温 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 汽化室、检测器温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;

载气(氮气)流速 30 mL/min , 氢气流速 30 mL/min ,
空气流速 300 mL/min 。

4.3.2 气相色谱仪器 2(简称色谱 2):

汽化进样和汽化进样白酒分析 DNP 填充柱
($\Phi 3\text{ mm}\times 2\text{ m}$);

柱温 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, 汽化室、检测器温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;

载气(氮气)流速 20 mL/min (此流速下酒样 1 的甲
醇与乙醇、乙酸乙酯在乙醇峰的拖尾上才勉强分离), 氢
气流速 30 mL/min , 空气流速 300 mL/min 。

因色谱 1 与色谱 2 用相同型号的填充柱气相色谱
仪器, 色谱 1 与色谱 2 的氢火焰检测器敏感度(M)相
同, 那么据公式(1)得:

$$\frac{\text{色谱 1 微量成分最低检出含量}}{\text{色谱 2 微量成分最低检出含量}}$$

$$= \frac{\text{色谱 1 微量成分的半高峰宽}}{\text{色谱 2 微量成分的半高峰宽}}$$

以己酸乙酯为例: 色谱 1 白酒微量成分最低检出

$$\text{含量} \approx \frac{31}{131} \times \text{色谱 2 白酒微量成分最低检出含量} =$$

$0.237 \times \text{色谱 2 白酒微量成分最低检出含量}$; 假如色谱 2
己酸乙酯最低检出含量为 10 mg/100 mL , 那么色谱 1
己酸乙酯最低检出含量为 2.37 mg/100 mL 。

由表 1 数据可知, 色谱 1 用于测酒样 1 各组分峰的
半高峰宽值比色谱 2 小, 色谱 1 用于测酒样 1 各组分含
量误差也比色谱 2 小。对于比酒样 1 各组分含量低 10
倍的酒样 2, 色谱 2 对很多微量组分已无法检出。

5 结论

温度波动带来检测数据的误差。柱上进样和 DNP
色谱柱效越高, 半高峰宽值越小, 酒样分析时间就越短,
填充柱气相色谱仪系统效能也越高, 白酒微量成分最低
检出含量也越低。所以选用电脑控温, 柱上进样和色谱
柱效高的填充柱气相色谱仪系统, 能使酒中微量成分分
析更为准确可靠。●

国家酒类产品质量等级认证将实施

本刊讯 近日记者从国家认证认可监督管理委员会获悉,《食品质量认证实施规则——酒类(征求意见稿)》已发给国家商务部、中国酿酒工业

行业协会及相关单位征求意见, 预计近期将向社会公布, 这是酒类产品质量等级认证工作向前推进的实质性进展。
中国酿酒工业协会受国家认监委委托, 已向全国酒类龙头企业介绍《食品质量认证实施规则——酒类(征求意见稿)》认证实施内容, 得到广泛
认可。一致认为: 酒类产品质量等级认证是食品分类中的一大类别产品, 酿酒工业是食品工业中的重要组成部分。国家认证认可监督管理委员会以酒类产品质量
等级认证为起点推动中国食品质量认证制度建设, 是市场发展的需要, 不仅可以引导酿酒工业持续健康发展, 对整个食品市场的规范管理也能起到有
效的示范和带动作用。这是我国酿酒行业发展进程中的大事, 将成为国内酿酒企业踏入国际市场的通行证。酒类产品质量等级认证制度的实施将为我
国酿酒行业发展带来新契机。

国家认监委在组织《食品质量认证实施规则——酒类(征求意见稿)》起草过程中, 对本规则作了明确要求, 主要内容是:

1. 认证规则主要是对认证受理、产品检验、检查和评定程序及管理作出了规定。围绕酒类生产企业建立良好生产规范(GMP)、良好卫生规范
(GHP)、危害分析与关键控制点(HACCP), 并与产品的卫生、理化、感官等要求相结合, 力求通过一次认证活动, 对酒类生产质量保证能力及产品安
全卫生质量水平做出全面评价。

2. 认证规则分为产品质量和企业质量保证能力要求两部分。产品质量标准, 以现行的国家标准为依据, 明确各种酒的理化、卫生、感官等级要
求; 企业质量保证能力要求, 参照了相关国家标准、GFSI——全球食品行动计划基准性标准有关内容, 结合我国酒类企业实际情况而制定, 其内
容包括了对生产企业良好生产规范(GMP)、良好卫生规范(GHP)、危害分析与关键控制点(HACCP)应用的要求。

3. 增加了感官品评。感官品评, 主要是对酒的色、香、味、风格要求等进行品评, 是国际通行的酒类质量评价方法, 也是国家标准中酒类分级的
主要依据。本规则参照国际酒类品评惯例, 将品酒师的感官品评作为产品质量检验的组成部分, 品酒师出具的品评报告作为认证产品检测结果的
依据之一。

4. 认证规则命名为《食品质量认证实施规则——酒类》。这样考虑, 一是便于形成食品质量认证规则系列; 二是为其他食品认证规则的出台留
有接口。

5. 认证标志。酒类认证标志样式设计按以下思路考虑:

(1) 酒类标志分 3 种图形, 分别为“优级产品标志”、“一级产品标志”、“二级产品标志”, 与国家标准中规定的“优级”、“一级”、“二级”产品相
对应;

(2) 酒类标志图形力求与国家质检总局已发布的有机产品标志保持基本一致, 以体现国家食品 and 农产品认证标志的整体一致性, 便于提高
食品 and 农产品认证标志的社会认知程度;

(3) 酒类标志图形中加注了“GMP”、“GMP&HACCP”字符, 考虑是: 一是中国酿酒工业协会多次就认证标志样式征求国内主要酒类企业意见,
企业普遍赞成在认证标志中加注“GMP”、“HACCP”; 二是参照美国 SQFI000/2000 认证(SQF 标准是 GFSI 承认的标准之一)、泰国 HACCP 认证、台
湾食品 GMP 认证的做法。

认证规则的标准要求确定了其具有国家权威性、国际性、专业性的特点。这是国家认监委落实国务院《关于加快食品安全信用体系建设的若
干指导意见的通知》的重要举措, 认证规则的实施可以促进我国从根本上提高酒类产品的安全水平, 有利于形成统一开放、公平竞争、规范有序
的酒类产品流通市场, 创建中国酒类名牌产品和企业, 维护消费者权益、引导消费, 国家政府出面规范酒类认证工作。(曾游)