

白酒气相色谱分析方法及误差分析

柴政强

(山东兰陵美酒股份有限公司,山东 苍山 277731)

摘要: 白酒气相色谱分析法主要有外标法、归一化法和内标法 3 种,数据处理主要使用色谱数据处理机或色谱工作站自动计算。主要酯类物质的测定宜用外标法,醇、醛、酯的测定宜用内标法,微量成分的定量分析宜用双内标法,单体香精香料的分析宜用归一化法。降低消除气相色谱误差的方法有:过滤净化载气、定期更换硅橡胶垫、调整氢气流速、准确进样、控制点火条件、准确校正因子、进样速度适宜、合理调节输出信号的衰减、定期老化色谱柱、定期清理色谱柱头、正确配制和使用标样及内标物。(孙悟)

关键词: 白酒; 气相色谱; 分析方法

中图分类号:TS262.3;O657.71;TS261.7 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2005)08-0081-03

Gas Chromatography Methods of Liquor and the Error Analysis

CHAI Zheng-qiang

(Shandong Lanling Meijiu Co. Ltd., Changshan, Shandong 277731, China)

Abstract: The gas chromatography methods of liquor mainly include external standard method, normalized method, and internal standard method. Data are processed mainly by chromatography data processing machine or chromatography working station. External standard method is preferred in the measurement of main ester substances, internal standard method is preferred in the determination of alcohols, aldehydes and esters, double internal standard method is preferred in quantitative analysis of microconstituents, and normalized method is preferred in the analysis of elementary flavoring substance. The solutions to reduce chromatography errors cover filtration and purification of carrier gas, periodical check and replace of silicon rubber pad, adjustment of hydrogen flow rate, accurate sample injection, control on firing conditions, accuracy of correction factor, appropriate sample injection rate, adequate regulation of output signal attenuation, periodical chromatographic column aging, periodical cleaning of chromatographic column head, and proper preparation and application of standard samples and internal standard substance. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; gas chromatography; methods

在白酒生产过程中,为了更好地评价白酒的质量,除了感官品评之外,分析其微量成分也是一个重要方面。要确定白酒中微量成分的含量,最适宜及最简便的方式是采用气相色谱分析。

1 色谱柱的选用

白酒色谱分析使用的仪器为气相色谱仪,其核心是色谱柱,色谱柱主要分为填充柱和空心毛细管柱两类。在选用色谱柱时,应保证所测主要组分完全分离。在白酒行业,填充柱应用较为普遍,填充柱根据固定液的不同分为 DNP(邻苯二甲酸二壬酯)柱和 PEG(聚乙二醇)柱两种。

1.1 PEG 填充柱

分析白酒中主要微量成分时,由于己酸乙酯先于乳酸乙酯通过填充柱,特别是做快速分析时,己酸乙酯容易成为乙醇拖尾上的峰,造成较大的分析误差。在使用 DNP 填充柱时,己酸乙酯最后通过填充柱,克服了以上弊端,所以在分析浓香型白酒时,宜选用 DNP 填充柱。

1.2 毛细管柱

一般为交联(键合)聚乙二醇柱,酸性聚乙二醇柱能耐受基样品的损害。毛细管柱分析条件要求较高,主要用来进行科研分析,可分析白酒中的 50 多种微量成分。

2 色谱分析定量方法^[1]

收稿日期 2005-04-05

作者简介:柴政强(1969-),男,山东人,大学本科,工程师,主要从事白酒生产管理及质量把关工作,现任品质管理处处长,发表论文 10 多篇。

白酒气相色谱分析方法主要有 3 种:外标法、归一化法、内标法,3 种分析方法各有其优缺点。对于数据的处理,目前主要使用色谱数据处理机或色谱工作站自动计算。

2.1 外标法

又称已知样品校正法或标准曲线法,具体方法为配制已知浓度的标准样进行色谱分析,计算出校正因子,然后在与标准样相同的操作条件下,注入同样体积的被分析试样,根据已求校正因子获得被分析试样中微量成分的含量。一般常规快速控制分析适宜采用此法,例如半成品粮食酒的入库验级把关。该方法操作简单,分析结果的准确性主要取决于进样量的重复性及操作条件的稳定程度。

2.2 归一化法

当被测样品中的所有组分都能流出色谱柱,并且在色谱图上都显示色谱峰时,可采用此法直接进样计算各组分的百分比含量。此法简便、准确,进样量的变动与结果无关,仪器与操作条件稍有变动时,对结果影响也较小。缺点是要求被测样品中组分不能太多,而且必须都能流出色谱柱并能被测量。

2.3 内标法

当试样中所有组分不能全部出峰,或只要求测定试样中部分组分时,可采用此法。此法的优点是进样量不要求严格控制,可避免进样量变化造成的误差。由于每次分析都要准确向被测试样中加入内标物,并且分析时间较长,不适用于快速控制分析。

3 定量分析方法的合理选用

在实际分析过程中,应根据不同的分析需要合理选用定量分析方法,最大限度地降低分析误差。

3.1 主要酯类物质的测定

常规分析时,如果只检测白酒中的主要酯类物质,宜选用外标法。使用同一台色谱仪,采用外标法及内标法分析同一白酒样品,测得的己酸乙酯含量见表 1。

表 1 同一白酒样品的己酸乙酯含量对比 (mg/100mL)

分析次数	外标法	内标注
1	170.3	175.5
2	169.1	169.9
3	170.8	166.3

由表 1 数据对比可知,采用外标法分析结果的重复性较好。在测定白酒中的己酸乙酯时,尽管国家推荐性标准要求采用内标法,从准确性和快捷性考虑,宜选用外标法进行分析。

3.2 主要的醇、醛、酯成分的测定

当测定白酒中主要的醇、醛、酯成分时,色谱柱应选用 DNP 填充柱,分析方法宜选用以乙酸正丁酯作内标

的内标法,该方法可定量白酒中 15 种左右的主要微量成分。

3.3 各种微量成分的定量分析

白酒质量的高低,取决于白酒中各种微量成分的协调作用。在实际生产中,特别是在科研试验中,为了提高白酒的质量,就要对白酒中的各种微量成分进行定量分析,这时色谱柱应选用毛细管柱,分析方法应采用内标法。使用毛细管柱分析时,由于内标物叔戊醇不易购买,一般采用乙酸正戊酯、2-乙基正丁酸作内标的双内标分析方式。

3.4 单体香精香料的分析

配制色谱分析用标准样时,为了保证标准样的准确性,在配制前应对所用单体香精香料进行分析,确定其含量,这时宜选用归一化法。

4 气相色谱误差分析

己酸乙酯含量是国家浓香型白酒标准控制的指标之一,按国家推荐性检验标准要求,用气相色谱分析己酸乙酯含量时,对同一样品两次测定值之差不得超过 5%。在实际分析过程中,应最大限度地减小各种分析误差。色谱分析误差除受色谱仪和色谱柱本身的特性决定之外,还受各种操作条件、温度设置、载气流量及其他外界因素的影响。

4.1 载气气体须过滤净化

载气中的水分能对色谱柱特别是毛细管柱造成较大损害,氢气、氧气中的水分及烃类等杂质易引起基流增大,噪声增大,降低灵敏度。一般使用分子筛、硅胶、活性炭等作干燥净化剂。

4.2 应定期检查更换汽化室的硅橡胶垫

橡胶垫使用一段时间后,容易漏气,特别是在开机、起始,更容易产生漏气现象,一旦出现色谱峰异常或峰高突然降低,应检查漏气。

4.3 合理调整氢气流速

每一载气流速下都有一最佳氢气流速,而低于或高于最佳氢气流速,都会使峰高降低,影响氢焰离子化检测器的灵敏度,导致误差升高。

4.4 保证进样准确

白酒色谱分析一般采用微量注射器定量体积进样,每次进样前,应将进样器用被测样品抽洗至少 3 次并排掉气泡,保证所进样品浓度不发生变化。抽取样品时,应严格控制液面读数,以眼睛与液面刻度平视为准,进样器尖端附着液滴用滤纸吸净。

4.5 严格控制色谱仪点火条件

为防止冷凝,影响氢焰离子化检测器的灵敏度,在检测器点火前,应保证其温度在 100℃ 以上。接通氢气后,应及时点火,防止氢气大量积聚检测室后发生爆鸣

现象。

4.6 准确获取校正因子

为了保证分析结果的准确性,色谱仪经加热稳定之后,在采用外标法或内标法进行分析之前,应首先准确分析标准样,以求校正因子。

4.7 掌握适当进样速度

汽化室温度一般比柱温高几十度,以保证所有组分瞬间汽化。试样进入色谱柱后仅占柱端的一小段,即以“塞子”的形式通过色谱柱,如果进样速度太慢,试样起始宽度增加,出峰时导致色谱峰严重扩张,反之,如果进样速度太快,导致色谱峰过窄,都会影响相邻组分峰的分。一般要求进样在1s内完成。

4.8 合理调节色谱仪输出信号的衰减

保证各组分在色谱图上都有一个适当的峰高,便于观察色谱峰是否正常,必要时,可以根据峰高适当调整进样量。

4.9 定期老化色谱柱

长期使用的色谱柱,容易产生高沸点组分在色谱柱内的残留,导致检测器噪声变大,这时可对色谱柱进行

适当的老化,通以载气,在高于使用柱温20℃但要低于最高使用温度条件下保持恒温适当的时间,以使残留高沸点组分流出。

4.10 定期清理色谱柱头

色谱仪长期使用后,橡胶垫脱落的碎屑会积聚在色谱柱头或衬管内,影响载气的正常通过。

4.11 标准样及内标物的正确配制和使用

色谱分析用标准样及内标物要严格按照程序配制,确保含量的准确性,使用时严格控制容量。配制的标准样及内标物应在低温环境下保存,经过一定时期后,应重新配制,防止因挥发造成微量成分含量的变化。

总之,为最大限度地降低色谱分析误差,提高色谱分析数据的准确性,除保证气相色谱仪的稳定性和合理选用色谱柱之外,还要根据分析需要选择合适的定量分析方法,并严格操作,控制各种人为因素及外界因素的影响。

参考文献:

- [1] 沈尧坤,曾祖训.白酒气相色谱分析(第1版)[M]北京:中国轻工业出版社,1986.

山东泰安神源企业

向全国粮食白酒厂
提供“神源牌”

系列酿酒器械产品

神源神源、美酒之源、选用神源、开发财源
认准神源、酒通货源、神州大地、神源酒源



我厂生产有冷酒器、甑锅、夹层锅、盘盖、酒尾分酒器、中小酒精塔、酒精糟潜热回收装置、果酒蒸馏釜、1~100m³酒容器、酒桶、酒篓、酒用泵、酒容器防腐、多种粉碎机、酒曲、白酒灌装线、鼓风机、白酒净化器等产品。

五岳之首是泰山,酿造美酒用神源

本产品属于省级技术监督局鉴定产品(几种冷酒器产品标准和使用标准供用户参考)

产品名称	规格型号 (万 cm²)	工作气压 (MPa)	功率 (吨酒/h)	流酒温 ≤℃	排水温 ≥℃
单立式冷酒器	JFM-12 型	0.01~0.03	0.2	25	40
单立式冷酒器	JFM-14 型	0.01~0.03	0.25	25	45
封密式冷酒器	JFM-16 型	0.01~0.04	0.3	25	60
封密式冷酒器	JFM-18 型	0.01~0.04	0.35	25	65
酒精冷凝器	LCJFM-16×18×20 型	0.02~0.03	1.5		
酒尾分酒器	LCJFM-0.4×6 型	0.01~0.3	0.1		

联系电话:(0538)8311091,8312009 手机:(0)13012749891 13395489269 传真:(0538)8312009

通讯地址:鲁泰安神源开发酿酒器械厂

邮编:271023

联系人:肖立长

开户行:中国工商银行泰安市分行营业部

帐号:1604010109024811861

http://www.zgsyqy.com

E-mail:chinashenyuan168@126.com