

气相色谱法测定酒醅中的乙醇

李竹贇,王 莉,骆雨龙

贵州茅台酒股份有限公司技术中心,贵州 仁怀 564501)

摘 要: 通过实验确定出一种只需少量酒醅样品、外标定量气相色谱测定乙醇含量的方法。该方法检测酒醅中的乙醇含量平均回收率为 99.04%,相对标准偏差为 0.17%,具有良好的准确性、简便性和实用性。

关键词: 分析检测; 固态法白酒; 酒醅; 乙醇; 气相色谱法

中图分类号: TS262.3; TS261.7; O657.71 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286 (2004)03-0085-02

Determination of Ethanol Content in Fermented Grains by Gas Chromatography

LI Zhu-yun, WANG Li and LUO Yu-long

(Technical Center of Guizhou Moutai Co., Ltd. Renhuai, Guizhou 564501)

Abstract: A method for the quantitative determination of ethanol in small amount of fermented grains samples by gas chromatography using external standard method was described. The average recovery ratio was 99.04%. The RSD was 0.14%. The results showed that the method was simple, convenient, practical and reliable.

Key words: determination; liquor produced by solid fermentation; fermented grains; ethanol; gas chromatography

在固态法白酒酿造工艺分析、研究中,通常需要对酒醅或微生物发酵液中的乙醇进行测定。据蔡定域提供的酒醅中乙醇的测定方法有两种^[1]。其一,蒸馏-乙醇计法。当酒醅中的乙醇含量超过 10%时,用这种方法定量较为准确,但对于固态法白酒特别是酱香型白酒酿造工艺而言,酒醅中的乙醇含量通常低于 8%,对此,其测量结果并不精确,并且无法测出某些轮次酒醅中低含量的乙醇(低于 1%)。其二,该手册给出重铬酸钾比色法测定微量乙醇,此法仍然使用与前者相同的样品预处理方法,即仍需要蒸馏 100 g 酒醅,再通过化学反应采用分光光度比色法定量乙醇,测定过程比较繁琐。并且这两种方法均需要将大量的酒醅装入烧瓶中进行蒸馏,通常会因酒醅烧结在底部而很难清洗蒸馏烧瓶。

现在多数固态白酒酿造企业均拥有气相色谱仪,且无论是工艺还是科研本身均可能需要精确测量酒精度。通过实验确定了只需处理少量酒醅样品,以气相色谱法为分析手段的酒醅中乙醇含量的测定方法,并证明该方法具有良好的精确性和实用性。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪(Agilent 6890plus);电子天平(Ohaus SCOUT II);微量取液器(10~200 μ l)(Mettler);普通蒸馏设备一套;无水乙醇(分析纯,遵义高等师专化学试剂厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的准备

用微量取液器分别吸取重蒸无水乙醇 10 μ l, 100 μ l, 300 μ l, 500 μ l, 700 μ l, 900 μ l, 依次加入到 6 只 100 ml 容量瓶中,加蒸馏水定容,盖塞摇匀,得到乙醇浓度(ρ /v)为 0.01%, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 0.9% 的系列浓度,供气相色谱外标法制作标准曲线用。

1.2.2 样品溶液的制备

快速准确称取待测酒醅样品 10.0 g, 装于蒸馏瓶内,加入 100

ml 蒸馏水置于电炉上加热蒸馏,收集 50 ml 馏出液,定容至 100 ml,加塞摇匀待测。

1.2.3 色谱定量

Agilent 6890plus 气相色谱仪(配 Agilent 7683 自动进样器);FID 检测器;色谱柱 HP-FFAP(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);升温程序:从 45 $^{\circ}$ C 开始以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 50 $^{\circ}$ C 保持 1 min,后以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 200 $^{\circ}$ C;洗针溶剂:蒸馏水;汽化室温度 200 $^{\circ}$ C;检测器温度 250 $^{\circ}$ C,氢气流量 40.0 ml/min,空气 450 ml/min,尾吹(氮气)29 ml/min。在此条件下用外标法作出标准曲线(乙醇峰面积——乙醇体积浓度百分比),在 10 min 内便可对处理好的样品作出乙醇定量分析。

2 结果与讨论^[1,3]

2.1 色谱条件的选择

由于馏出液中乙醇占微量成分的 90%以上,且与相邻峰之间的分离度很高。色谱条件应以乙醇定量的准确、快速为主,因此着重作以下讨论:

2.1.1 进样器设置:洗针溶剂为蒸馏水,自动进样器为进样前后各洗针 3 次,以减小误差。

2.1.2 汽化室:乙醇的沸点为 78 $^{\circ}$ C,出峰快,进样口温度对其出峰影响很大。根据试验,为使峰形具有良好的锐度和对称性,选择汽化室温度为 200 $^{\circ}$ C。

2.1.3 升温程序:除乙醇外,酒醅馏出液中还含有少量高沸点的有机物,为实现乙醇的快速定量,并保证在其后快速赶出柱中其他高沸点物质,确定柱箱升温程序为:起始温度 45 $^{\circ}$ C,以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 50 $^{\circ}$ C 保持 1 min,再以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 200 $^{\circ}$ C。

2.2 分析方法的相关性

将标准溶液系列按照上述色谱条件进样分析,进行线性回归,所得标准曲线(乙醇积分的峰面积 Y=浓度 X)回归方程为 $Y=$

收稿日期 2003-11-17

作者简介:李竹贇(1978-),女,陕西人,大学本科,学士学位,助理工程师,发表论文数篇。

297.95X - 74.73, R=0.99947, 表明乙醇在 0.01 %~0.9 % 范围内线性良好。

2.3 方法的回收率与精确度试验

与标准溶液配制方法相同, 配制浓度依次为 0.150 %, 0.350 %, 0.550 % 的乙醇溶液。在上述色谱条件下测定, 外标法定量, 结果见表 1。数据说明该方法可靠、精确。

表 1 回收率与精确度 (%)				
序号	已知浓度	检出浓度	回收率	相对标准偏差
1	0.150	0.1477	98.40	0.19
2	0.350	0.3482	99.50	0.15
3	0.550	0.5532	100.58	0.16

2.4 酒醅中微量乙醇的测定

2.4.1 取样量的确定

分别称取酒醅样 2.5 g, 5.0 g, 10.0 g 各 3 份, 分别加蒸馏水 25 ml, 50 ml, 100 ml 置于电炉上加热, 待馏出液均达到加入蒸馏水体积的一半时, 停止蒸馏, 将馏出液用蒸馏水分别定容到原体积, 混匀, 在上述色谱条件下进样分析, 分别求不同称样量的 3 组平行试验, 乙醇峰面积相对标准偏差依次为 3.66 %, 2.04 %, 0.26 %。由此可知, 取酒醅样品 10 g 试验的精确度与重复性最好。

2.4.2 酒醅蒸馏馏出液体积的确定

称取 10.0 g 酒醅样品, 加入 100 ml 蒸馏水于电炉上加热, 按馏出液的体积依次分段收集馏分: I 0~30 ml, II 30~50 ml, III 50~70 ml, 将所得馏分均定容至 100 ml, 按上述色谱条件分析。由于酒醅蒸馏液中的乙醇含量很小, 由分析结果可知, 到第 2 馏分段(共 50 ml)所蒸馏出的乙醇已经占总量的 100 %, 即只需蒸馏出 50 ml 便可使乙醇蒸馏完全。同时由于烧瓶内剩余的水较多, 而不会出现酒醅严重烧结现象。

2.4.3 稀释倍数的确定

按传统乙醇浓度测量方法规定, 即 100 g 酒醅中蒸出 100 ml 乙醇溶液用酒精计测量的读数, 单位可表示为 ml/100 g, 而本试验方法只蒸馏 10 g 酒醅, 若将蒸出的 50 ml 乙醇溶液定容至 100 ml, 给测定值乘以 10, 结果即与传统方法规定一致。按本文计算方法, 对于固态发酵白酒生产工艺而言, 生产中酒醅最低乙醇浓度一般不会低于 0.01 % 按传统方法规定即为 0.1 %), 乙醇浓度最高不会超过 0.9 %, 这一范围恰在标准曲线的线性范围以内, 因此只需将馏出液 50 ml 定容至 100 ml 即可, 无需再作稀释。

2.5 菌种发酵代谢产物中微量乙醇的测定

本方法可以供某些微生物菌种定性与筛选研究性试验使用。例如可根据需要将菌种发酵液用 0.45 μ m 滤膜过滤, 在该色谱条件下可以对乙醇定性、定量分析。

3 探讨

乙醇极易挥发, 在采样及样品处理过程中应尽可能缩短样品暴露在空气中的时间, 并使操作快速准确, 以减少测量误差。另外, 处于白酒生产不同阶段的酒醅中乙醇含量差异较大, 若要求进一步提高定量的准确度, 本文建议可制作不同浓度段的标准曲线以供使用。

参考文献:

- [1] 蔡定域. 白酒工艺分析方法手册 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1994.
- [2] 辛仁轩, 吴伟, 焦洁心, 等. 三烷基氧化磷中脂肪酸的气相色谱测定 [J]. 分析实验室, 2001, 20 (1): 10.
- [3] 吴惠勤, 张桂英, 黄芳. 酱油中 3-氯-1, 2-丙二醇的气相色谱-质谱分析 [J]. 分析化学, 2003, 31 (4): 345.

2003 年中国白酒工业经济运行分析发布会在蓉城举行

本刊讯 2003 年中国白酒工业经济运行分析发布会于 2004 年 3 月 16 日在蓉城隆重举行, 来自全国 27 个省、市、区) 近 200 家骨干企业的代表 200 余人出席了会议。会议由中国食品工业协会和国家统计局工业交通统计司主办, 中国食协白酒专业委员会和四川省食品



2003 年中国白酒工业经济运行分析发布会会场

2003 年全国白酒工业总体情况作了回顾。2003 年全国白酒规模以上企业产量达 331.35 万吨, 较上年增长 2.04 %; 实现销售收入 545.32 亿元, 较上年增长 11.79 %; 实现利税总额 134.97 亿元, 较上年增长 8.4 %, 其中税金总额 92.74 亿元, 较上年增长 0.97 %, 利润总额 42.26 亿元, 较上年增长 31.45 %, 利税大省是四川、贵州、山东。指出了目前存在的问题, 并对 2004 年的行业发展态势做了预测。会上分布了“2003 年度中国白酒工业百强企业”名单和“经济效益十佳企业”名单, 颁发了证书和证牌。 (单雨)

工业协会承办, 国家发展改革委产业政策司、国务院国资委研究室和国家质检总局质量监督司为支持单位。国家统计局工交司、中国食协白酒专业委员会、中国商业协会、四川省食品工业协会的有关领导到会并做了演讲。国家统计局工交司耿副司长介绍了 2003 年工业经济运行总体情况及特点: (1) 工业生产保持快速增长, 全国规模以上工业完成增加值 41045 亿元, 比上年增长 17 %, 创造 1995 年以来工业增长最高速度; (2) 工业产销衔接稳定提高, 企业库存总体保持正常合理水平, 工业产销率达到 98.1 %; (3) 工业经济效益大幅度提升, 总体水平创历史新高, 经济效益综合指数为 144.7, 实现利润总额 8152 亿元, 较上年新增利润 2439 亿元, 增长 54.2 %; (4) 工业结构调整取得新的进展, 国有工业增加值增长 14.3 %, 集体企业增长 11.5 %, 股份制企业增长 18.3 %, 外资企业增长 20 %; 高技术产业总产值比上年增长 30.8 %, 占工业比重超过 20%。分析了 2004 年的发展趋势。中国食协白酒专业委员会常务副会长兼秘书长马勇对