

采用大口径毛细管柱对白酒中有机酸的气相色谱分析

刘炯光,袁 辉

(甘肃省轻工产品质量监督检验站,甘肃 兰州 730000)

摘 要: 白酒专用大口径毛细管柱不仅可分析白酒中的醇类、酯类,还可用来分析白酒中挥发性有机酸(乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸),有直接进样法和样品预处理两种方法。(津京)

关键词: 分析检测; 大口径毛细管柱; 白酒; 气相色谱; 有机酸

中图分类号: TS261.7; O657.71; TS262.3

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2003)02-0074-01

Application of Big Caliber Capillary Column in the Analysis of Gas Chromatogram of Organic Acids in Liquors

LIU Jiong-guang and YUAN Hui

(Gansu Provincial Light Industry Products Quality Supervision House, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: The application of the big caliber capillary column specific for liquor could analyze not only the alcohols and esters in liquors but also volatile organic acids including acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid and caproic acid. The operation methods included direct sample introduction method and sample pretreatment method. (Iran. by YUE Yang)

Key words: analysis; big caliber capillary column; liquor; gas chromatogram; organic acids

由中科院兰州化物所研制生产的白酒专用大口径毛细管柱(LZP-930)比之DNP柱,其稳定性及使用寿命有很大的提高,且分析时间明显缩短。因此,受到了广大白酒生产厂家的认可。目前,酒厂使用这种柱子,主要用于分离白酒中的醇类、酯类,而实际上还可用于分析白酒中的挥发性有机酸($C_1 \sim C_7$)。只是由于种种原因,如有机酸含量较酯类为少,致使其组分峰面积太小而难以定量,某些有机酸组分的色谱峰与其他组分重叠而不能完全分离等,大部分实验室并未开展这项工作。下面将对此进行讨论并给出相应的实验方法。

1 直接进样

指对白酒样品不作任何处理,直接进样,以内标法定量的实验方法。

1.1 在分析白酒中醇、酯的条件下直接进样,则分析时间较长,且对含量较少的有机酸难以定量计算。如由于乙酸与乙缩醛、正丁醇构成难分离物质对,而使检测结果偏大。又由于酒质各异,由此产生的误差难以计算。

1.2 为了缩短分析时间,可提高柱箱温度并提高检测灵敏度(相对于醇、酯的检测灵敏度),这时,乙酸、丙酸、丁酸都与其相邻的醇、酯组分峰靠得很近,甚至相叠,准确辨别比较困难。另外,乙酸会在乙醇峰的拖尾上出峰,而使乙酸峰面积的测量产生较大误差;异丁酸与乳酸乙酯、正戊酸与己酸乙酯都形成难分离物质对,用这种方法测浓香型白酒,对异丁酸、正戊酸定量误差较大。

2 样品预处理

为了解决直接进样存在的问题,可对白酒样品先进行预处理,然后再进样,进行定量分析。为了除去挥发性醇、酯类物质,可先将

有机酸固定,再将其挥发性组分除去;为了能检出含量较少的有机酸,可将样品进行浓缩处理。具体操作如下,准确吸取酒样20 ml,根据滴定法测总酸的数据,计算出中和20 ml酒样所需的氢氧化钠的物质的量(n),并准确加入。然后置于沸水浴上蒸至不多于5 ml,移入10 ml容量瓶中,加中性酒精1 ml,加入不少于与氢氧化钠同物质的量($\geq n$)的盐酸,加入2%内标Q-乙基丁酸0.1 ml,以蒸馏水定容至刻度。在以上操作中应注意碱的加入量要准确,酸化要彻底。加碱不足,部分有机酸未被中和而使结果偏小;加碱过量,将使一部分酯类的羧基固定而使测定结果偏大。酸化不彻底,测定结果一定偏小。

3 试验方法

3.1 载气和辅助气

3.1.1 载气:高纯氮。

3.1.2 辅助气:高纯氢、压缩空气。

3.2 试剂

3.2.1 乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸、正己酸、2-乙基丁酸。以上均为色谱纯。

3.2.2 0.1 mol/L氢氧化钠标准溶液。

3.2.3 0.5 mol/L盐酸标准溶液。

3.3 仪器

3.3.1 北分SQ-204A气相色谱仪,配有氢火焰离子化鉴定器(FID)。

3.3.2 上海计算所CDMC-1E型数据处理机。

3.3.3 色谱柱:白酒专用大口径毛细管柱(LZP-930)。

3.4 试验程序

(下转第76页)

收稿日期:2002-10-20

作者简介:刘炯光(1965-),男,甘肃兰州人,大专,工程师,发表论文6篇。

态PEN热变温度高达100℃,而PET耐温仅20℃)。PEN不仅用于啤酒包装,还应用于其他酒与饮料包装,市场前景非常广。

3 其他新材料新容器

3.1 PET纳米塑料(NPET)啤酒瓶 我国中科院开发,使用PET聚合插层复合技术,将有机蒙脱石与PET单体一同加入到聚合釜中制备而成,NPET比普通PET阻隔性强,啤酒经4~5个月保存,其口味与新鲜啤酒相同。

3.2 可高温灭菌的塑料瓶 我国中富工业集团采用KORTEC公司的多层共注工艺制成,这种啤酒瓶可经受67℃高温,阻隔层密封性优异,可保质啤酒6个月,使用后空瓶可全部回收。

3.3 环保啤酒瓶 日本朝日公司生产,材料为收缩性的Estar共聚酯薄膜胶纸,具有可阻挡光线、保证啤酒质量、密封瓶盖、运输安全、盖不会开封、保证瓶身清洁、防瓶身破裂时碎片飞溅等特点。

3.4 塑料啤酒瓶 荷兰采用聚对苯二甲酸乙酯外层,经特殊处理可使啤酒半年内不会氧化的塑料啤酒瓶。

3.5 有色新型啤酒瓶 日本开发,涂有机色素在无色瓶体上,再利用时,经粉碎体1400~1500℃高温溶解将着色成分分解成无色状态,便可回收再用,还可装葡萄酒。

3.6 绝氧啤酒保鲜桶 青岛广华啤酒保鲜容器有限公司开发出奈尔E型绝氧啤酒保鲜桶,这是新型啤酒包装容器,采用独创的充气自动蓄压结构与内置式微型钢瓶相结合方式,确保注酒、出酒存放全过程的绝氧操作,保证桶装啤酒的口感。产品内壁是光滑的不锈钢内胆,易于清洗。MICRO MATIC的酒方增加桶的可靠性,厚度均匀的PU泡沫塑料保温层有良好的保温性,出酒系统有较强的消沫功能,酒桶绝氧出酒可杜绝空气进入桶内,造成啤酒氧化和二次污染。

3.7 易拉罐包装 被包装的啤酒酒质佳、品位高、携带方便、运输及饮用方便,不易被假冒,密封性能优越,干净、卫生,保持啤酒固有风味程度高,适用于高档精品啤酒包装,价格高,适合较高消费

能力的人享用。易拉罐不仅用于啤酒包装,澳大利亚等国家已开发易拉罐包装葡萄酒。易拉罐可以完全隔绝空气,防止葡萄酒的氧化,比玻璃瓶方便、环保、安全。

3.8 纸盒酒包装 日本开发,将清酒、葡萄酒装入“利乐”无菌砖型盒中,能保证清酒、葡萄酒的原有风味,携带、开启、陈列方便,安全、保质、无破碎危险。用以代替玻璃瓶包装,在市场上盛销不衰,纸盒葡萄酒在欧洲市场上随处可见。

3.9 稀土仿水晶酒瓶 我国合肥玻璃总厂开发晶莹透明、无害无毒的稀土仿水晶酒瓶,使用稀土原料澄清脱色剂,添加精制石英砂等优质材料,增加玻璃的折射率、透明度,能使瓶罐避免光照变色,达到永久光亮如初、晶莹透明的类似水晶效果,能大大提升酒包装及酒的品位,给人以新、奇、美的享受。

3.10 仿陶玻璃酒瓶 我国山东晶华集团开发的仿陶玻璃酒瓶比传统酒类包装的陶瓷瓶有明显优点,其内胎用玻璃材料,外表为陶瓷材料,彻底克服陶瓷瓶包装酒的渗漏问题,且瓶盖与瓶体吻合严密,封口效果好,克服陶瓷材料热膨胀出现瓶口尺寸与标准偏差缺陷。

3.11 超声波炼酒瓶 日本开发,将酒倒入该瓶中,开启开关,瓶底的陶制振动板振动产生超声波,2h后就能使瓶中的酒变得香醇可口,用于威士忌、葡萄酒、烧酒等酒类的催陈及包装。

3.12 自动加温酒罐 日本开发,适用于清酒(类似我国黄酒)加温。在罐下的1/5处有一夹层,内装生石灰和密封在塑料膜里的一小包水,在饮用时,只用一“附用”的塑料小棒从下部的水孔中捅入,生石灰与水反应产生热,能将清酒加温到58℃,3min后,清酒即可热饮,十分方便。

3.13 能随意保存葡萄酒的浮质罐 这种罐中凸起处带有一穿透软木塞的蜗牛梢的空心管,只需把罐边的一手柄拉起,这空杆梢就会自动打开,葡萄酒流出,同时,浮质罐把补充的特殊气体(无杂质的纯氩与CO₂和水蒸汽的混合气体)通过第二个管子压入瓶中,外界空气无法进入瓶内,使葡萄酒开瓶饮用后也能长期保存。●

(上接第74页)

3.4.1 色谱条件:柱箱温度100℃;汽化室温度200℃;检测室温度200℃;柱前压0.04 MPa。

3.4.2 标准样品相对校正因子*f*值测定:取2%乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸、正己酸、2-乙基丁酸(内标)各2ml于100ml容量瓶中,以10%中性酒精溶液定容至刻度。取0.1μl进样,测量各组分的峰面积。

3.4.3 样品测定:取已加入了内标的预处理样品0.1μl进样,测量各组分的峰面积。

3.4.4 计算*f*值及样品中各组分浓度的计算参见国际GB4946-85《气相色谱法术语》^[1]。

4 试验结果

虽然直接进样法有很多不足,在此还是将其试验结果与预处理样品的试验结果同时列出,以资比较。表1所示为同一样品用两种试验方法分别进行平行试验的结果,色谱条件如3.4.1。

5 说明

5.1 从表1可以看出,两种方法所测己酸浓度值是相同的,说明组分峰在没有干扰时测定结果比较准确。预处理样品中异丁酸、异戊

表1 试验结果

组分	<i>f</i> 值	Rt	样品直接 进样浓度 (mg/100 ml)		预处理样品 进样浓度 (mg/100 ml)	
			1 #	2 #	1 #	2 #
乙酸	6.02	1.75	41.0	56.3	40.0	38.8
丙酸	2.03	2.68	57.0	58.0	1.8	1.9
异丁酸	1.31	3.60	11.0	3.0	0.7	0.5
正丁酸	1.43	4.38	24.0	26.3	29.4	30.0
异戊酸	1.02	6.02	3.0	2.0	0.5	0.35
正戊酸	1.21	8.00	2.0	3.0	9.2	10.7
2-乙基丁酸	1.0	10.6				
己酸	1.16	14.83	115	117	114.0	116.0

酸含量太少,测定结果误差较大。

5.2 本试验方法只列出部分可定量检测的挥发性有机酸,实验条件可根据各实验室所用气相色谱进行优化,如程序升温等。用本实验方法不能测定白酒中的乳酸。

参考文献:

[1] GB4946-85.气相色谱法术语[S].