

毛细色谱柱用于酒精和白酒的常规分析

胡绍武¹, 李凤玲¹, 胡云娟²

(1.河南赊店酒业有限公司技监中心, 河南 社旗 473300; 2.河南社旗县社旗镇中学, 河南 社旗 473300)

摘要: 毛细管柱与气相色谱仪联用, 进行食用酒精甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇的测定。灵敏度和误差均符合食用酒精标准 GB10343-2002 之要求; 也适用于各种香型白酒的酯、醇分析, 其检出限均优于 DNP 柱法。(陶然)

关键词: 分析检测; 毛细管色谱法; 食用酒精; 白酒

中图分类号: TS261.7; O657.7; O657.8

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2004)06-0116-02

Application of Capillary Chromatograph in Routine Analysis of Alcohol and Liquors

HU Shao-wu¹, LI Feng-ling¹ and HU Yun-juan²

(1. Techniques Supervision Center of Shedian Liquor Industry Co. Ltd., Sheqi, He'nan 473300; 2. Sheqi Middle School, Sheqi, He'nan 473300, China)

Abstract: By combined use of capillary column and gas chromatograph in the measurement of methanol, normal propyl alcohol, isobutanol and isoamylol in edible alcohol, both the sensitivity and errors were in accord with the requirements of Standard of Edible Alcohol GB10343-2002. The method could be also used in analysis of esters and alcohols in liquors of various flavoring types, which could obtain more satisfactory results compared with DNP column method. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analysis and measurement; capillary chromatograph; edible alcohol; liquor

食用酒精 2002 标准颁布以后, 公司配置一根 PEG-20M ($\varphi 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$) 交联石英毛细管柱与 1102 气相色谱仪联用, 取得了较好的效果; 同时, 又尝试白酒的常规分析, 也取得了较好的效果。

1 仪器、设备、试剂

- 1.1 1102 气相色谱仪(PEG)配小口径毛细管柱, CDMC-8 型色谱数据处理机。
- 1.2 GC-8A 气相色谱仪配 DNP 柱, CDMC-ICX 处理机(对照用)。
- 1.3 钢瓶氮气、空气、氢气, 净化器、电源稳压器。
- 1.4 基准乙醇(甲醇 < 5 mg/L, 杂醇油、酯醛 < 1 mg/L, 安特产)。
- 1.5 色谱纯试剂; 各种酯醇, 天津产。
- 1.6 白酒混合标样, 上海产。
- 1.7 流量计、秒表、分析天平、各种规格容量瓶、吸管。

2 色谱条件的确定(通过试验确定最佳实验条件)

- 2.1 载气压力: 柱前压 0.09 MPa, 柱流速约 0.8 ml/min。
- 2.2 分流比: 分流旋钮 2.4 圈, 流速 32 ml/min, 分流比约 44:1。
- 2.3 氢气: 仪器旋钮 5.0 圈, 压力 0.1 MPa, 约 32 ml/min。氢气流速小, 灵敏度大; 流速大则灵敏度小; 以不熄火、各组分灵敏度适中、基流稳定为准。
- 2.4 空气: 仪器旋钮 5.6 圈, 压力 0.16 MPa, 约 250 ml/min。仪器性能不同, 空气氢气流速比不同, 以灵敏度好、基线稳定为准。
- 2.5 汽化室温度 200 °C, 检测器温度 200 °C, 仪器灵敏度 9, 衰减 1。
- 2.6 处理机参数, 根据酒精和白酒的不同需要而定, 用内标法自动计算结果。
- 2.7 酒精和白酒选用相同色谱条件, 酒精进样 0.7 ml, 白酒进样 0.4 ml。

3 酒精分析

- 3.1 分离条件: 起始温度 68 °C, 恒定 3 min, 升温速度 7 °C/min, 终止温度 100 °C, 保持 5 min。
- 3.2 定性试验: 略, 各组分色谱图见附图 1。

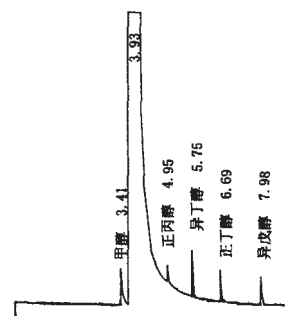


图 1 酒精中各组分色谱图

- 3.3 自制标样(略), 配制内标液(内标正丁醇使用浓度 30 mg/L 左右)。
- 3.4 标样分析: 计算各组分影响因子, 选择合适的斜率、纸速、衰减、最小峰面积, 输入处理机, 设置拖尾峰计算, 以内标法自动计算。
- 3.5 标样测定
 - 3.5.1 标样的平行测定见表 1。
 - 3.5.2 该方法的重现性较好, 对不同标样测定见表 2。
 - 3.5.3 实验证明, 各次平行测定均达到平行误差不超过 10% 的要求。根据组分含量和峰面积对比, 一般甲醇可测至 5 mg/L, 杂醇油可测至 3 mg/L, 灵敏度可区别甲醇 2 mg/L, 杂醇油 1 mg/L。

4 白酒分析

收稿日期: 2004-07-28

作者简介: 胡绍武(1966-), 男, 河南社旗人, 大专, 工程师。

组分	标准值	平行测定						平均值	平均偏差	标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
甲醇	120	124	131	113	112	131	123	123	6.5	8.8
正丙醇	22	22	20	20	20	22	21	21	0.8	1
异丁醇	32	32	32	34	33	32	33	33	0.7	1
异戊醇	29	31	28	32	30	28	31	30	1.5	1.9

标样	标准值	甲醇	正丙醇	异丁醇	异戊醇
		J1-1	96.2	67.8	21.9
	3次平均结果	98	67.1	22	29.5
J1-2	144.3	101.7	32.8	44.5	
	3次平均结果	146	98.7	32.2	45.5

4.1 白酒分析条件的确定:由于小口径毛细管用于白酒分析分离的报道不常见,所以分离条件应根据仪器性能而定:起始温度 58℃,恒温 5 min,升温速度 4℃/min,终至温度 120℃,保持 5min。如果实验条件许可,可选用低起始温(如 40℃),以便相近组分,如甲醇和乙酸乙酯,仲丁醇和丁酸乙酯、正丙醇有大于 0.2 s 的保留时间差。实验证明,小口径毛细管用于恒温分析效果不理想。

4.2 酒中微量组分的定性

为节省时间,可选用分子量或沸点相差较远的 2~3 种组分定性,各组分见白酒分析图谱(图 2)。

4.3 以上海购标样或自制标样,测定各组分影响因子,输入处理机,以内标法用以结果自动计算。

4.4 白酒标样分析

4.4.1 以 1102-CDMC-8A 毛细管法与 GC-CDMC-IEX-DNP 柱法对标准样品的分析对比见图 2,图 3。可知本法对甲醇和乙酸乙酯的分离,仲丁醇、丁酸乙酯和正丙醇的分离,内标和异戊醇的分离都优于 DNP 柱法。分析时间短,分析准确与 DNP 柱法接近。

4.4.2 对白酒标准样品的平行测定见表 3。

由表 3 结果可看出,浓香白酒主要成分己酸乙酯平行误差不超过 5%,绝对误差<0.2 g/L。

4.4.3 测定结果表明,该方法重现性较好,对白酒不同标准样品的测定见表 4。

5 方法讨论

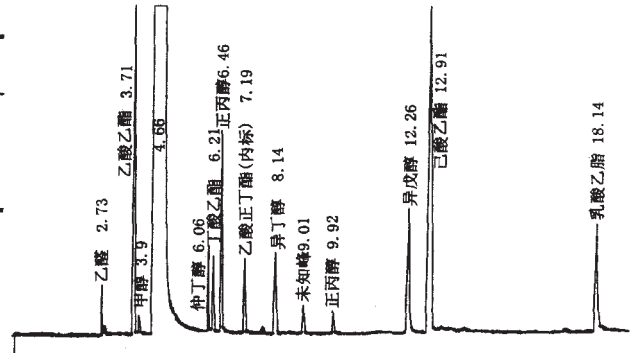


图2 1102-CDMC-8A 毛细管对标准样品的分析结果

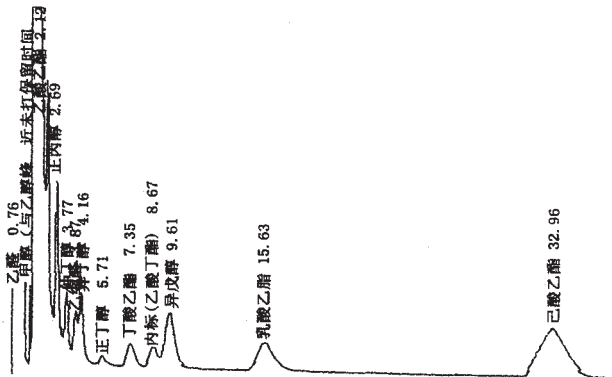


图3 GC-CDMC-IEX-DNP 柱法对标准样品的分析结果

5.1 本法用于白酒分析,其微量组分乙缩醛,可能因进样温度高而分解,也可能因起始温度高与乙酸乙酯重叠,故而无法测定,有待改进。

5.2 由于本实验室和仪器 1102 的性能所限,本法用于白酒分析起始温度稍高,使相应组分保留时间接近,影响处理机计算,需有经验技术人员及时修正。

5.3 乳酸乙酯在实际分析过程中,结果往往出现偏差,与进样准确度有关。

5.4 酒精分析中,如样品中乙酸乙酯含量大于 20 mg/L,可能影响甲醇的测定。

5.5 本法适用于酒精中甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇的测定,灵敏度和误差均能满足 GB10343-2002 标准之要求;本法也适用于各种香型白酒的酯、醇分析,各组分分离度、检出限均优于 DNP 柱法,唯重视性因进样量小、进样手法差异使某些组分波动较大(如采用低起始温度,二级程序升温,本法可检出酸和高级酯,因不属于常规组分,故暂不详述)。

5.6 因有足够的标准试剂,证明本法的可靠性,加上组分较多,故未作回收实验。实验中存在的误差,还可能来自标准样品配制过程中带来的误差。

参考文献:

[1] GB394.2,酒精实验方法[S].
[2] GB10343-2002,食用酒精标准[S].

组分	标准值	平行测定					平均值	平均偏差	标准偏差
		1	2	3	4	5			
乙醛	0.254	0.246	0.254	0.245	0.269	0.25	0.253	0.007	0.01
甲醇	0.068	0.068	0.065	0.064	0.072	0.065	0.067	0.003	0.003
丁酸乙酯	1.03	1.046	1.077	1.095	1.04	1.03	1.058	0.023	0.027
正丙醇	0.703	0.704	0.71	0.726	0.67	0.707	0.703	0.014	0.02
仲丁醇	0.422	0.422	0.436	0.44	0.443	0.414	0.434	0.006	0.01
异丁醇	0.356	0.372	0.353	0.356	0.347	0.355	0.357	0.007	0.009
正丁醇	0.073	0.075	0.073	0.069	0.073	0.07	0.072	0.002	0.0024
丁酸乙酯	0.436	0.447	0.455	0.45	0.437	0.452	0.448	0.005	0.0069
异戊醇	0.703	0.707	0.678	0.70	0.69	0.674	0.69	0.009	0.014
乳酸乙酯	1.421	1.435	1.385	1.40	1.408	1.43	1.412	0.017	0.021
己酸乙酯	2.816	2.931	2.725	2.73	2.83	2.787	2.802	0.065	0.087

标样	甲醇	乙酸乙酯	正丙醇	仲丁醇	异丁醇	正丁醇	丁酸乙酯	异戊醇	乳酸乙酯	己酸乙酯
B1-1	0.515	1.55	0.636	0.63	0.618	0.601	0.833	0.646	1.664	2.488
	3次平均结果	0.536	1.511	0.679	0.648	0.619	0.827	0.658	1.722	2.553
B1-2	0.258	0.775	0.318	0.315	0.309	0.307	0.416	0.323	0.832	1.244
	3次平均结果	0.257	0.744	0.314	0.314	0.304	0.415	0.319	0.88	1.285