

FFAP 毛细管柱直接进样测定白酒中微量成分

陈仁远
(贵州仁怀市质量技术监督检测所 ,贵州 仁怀 564500)

摘 要：以叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基正丁酸的混合液为内标 ,在 BP21 型 FFAP 毛细管柱上直接进样测定白酒中的醇酯酸等香味物质。此法简单、快速、准确。且分析数据应用于指导监测白酒生产 ,提供了更多有效信息。
关键词：白酒；测定；FFAP 毛细管柱；醇酯酸；微量成分
中图分类号：TS261.7；TS262.3；O657.71 文献标识码：B 文章编号 :1001-9286(2004)05-0105-03

FFAP Capillary Column Direct Sample Injection to
Determine Trace Components in Liquor

CHEN Ren-yuan
(Renhuai Quality & Technique Supervision & Inspection Station, Renhuai, Guizhou 564500, China)

Abstract: Mixed liquid of tertiary amyl alcohol, amyl acetic ester and 2-ethyl butyric acid was used as internal reference, and BP21 type FFAP capillary column was used to determine the flavoring substances such as alcohols, esters and acids etc. through direct sample injection. This method is simple, rapid and accurate. Finally, the analytical data, which could provide more effective information, will be used to monitor liquor production. (Tran. by YUE Yang)
Key words: liquor; FFAP capillary column; determine; alcohols, esters, acids

随着毛细管气相色谱技术的发展和白酒香味成分研究的深入 ,发现各类白酒虽然风味有很大差别 ,其组成却大同小异 ,关键是各组分的含量和量比关系^[1]。为此 ,利用 FFAP 毛细管气相色谱的高灵敏度 ,直接进样可使白酒中的色谱骨架成分、协调成分、复杂成分等物质简单、快速地获得准确定量数据 ,应用于研究其风味特征及科学指导勾兑工作 ,为白酒生产提供更多有效信息。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

岛津 GC-14C 色谱仪 ,不衰减。配 ANASTAR 色谱工作站。FID 检测器。

色谱柱 :键合石英毛细管柱 FFAP ,澳大利亚 SGE 公司生产 ,商品号 BP21 ,30 m×0.25 mm×0.25 μm。

1.2 试剂(见表 1)

表 1 FFAP 柱分析醇酯酸所需试剂							
序号	名称	生产厂家	纯度 (%)	序号	名称	生产厂家	纯度 (%)
1	乙醛	日本进口	≥98.5	15	庚酸乙酯	日本进口	≥97.5
2	乙酸乙酯	日本进口	≥98.5	16	乳酸乙酯	日本进口	≥98.2
3	甲醇	日本进口	≥98.5	17	辛酸乙酯	日本进口	≥98.5
4	双乙酯	日本进口	≥97.5	18	乙酸	日本进口	≥99
5	叔戊醇(nb)	日本进口	≥96.5	19	糠醛	日本进口	≥98.5
6	仲丁醇	日本进口	≥99.5	20	2, 3-丁二醇 (1)	日本进口	≥98.5
7	丁酸乙酯	日本进口	≥98.5	21	2, 3-丁二醇 (n)	日本进口	≥98.3
8	正丙醇	日本进口	≥98.5	22	丁酸	日本进口	≥98.5
9	异丁醇	日本进口	≥99.5	23	戊酸	日本进口	≥98.5
10	戊酸乙酯	日本进口	≥98.5	24	2-乙基正丁酸(nb)	日本进口	≥99.5
11	正丁醇	日本进口	≥98.5	25	己酸	日本进口	≥98.5
12	乙酸正戊酯(nb)	日本进口	≥97.5	26	β-苯乙醇	日本进口	≥98.7
13	异戊醇	日本进口	≥98.5	27	油酸乙酯	日本进口	≥98.5
14	己酸乙酯	日本进口	≥98.5	28	乙缩醛	日本进口	≥99.5

收稿日期 2004-06-21
作者简介 :陈仁远(1974-) ,男 ,贵州仁怀人 ,大学本科 ,助理工程师 ,学士。

1.3 色谱条件

高纯 H₂ :≥99.999 % ,65 kPa ,air :干燥 ,50 kPa ;
高纯氮 :≥99.999 % ,柱前压 :140 KPa ;
线速度 38.46 cm/s ;分流 :70 ml/min ;
尾吹 :40 ml/min ;分流比 :63:1 ;
柱流量 :1.13 ml/min ;
进样口 250 ℃ ,检测器 :280 ℃ ;
柱温 :
35 ℃(3.5 min) $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 48 ℃(0 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 ℃(0 min)
 $\xrightarrow{22\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 150 ℃(0 min) $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 ℃(6 min)
进样量 0.5 ul。

2 实验方法

2.1 配制 2 % (g/100 ml) 内标混合液

2.1.1 分别把内标叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基正丁酸准确配成 6 % (g/100 ml) 的单体溶液。

2.1.2 分别准确吸取等体积上述溶液或各 10 ml 于 50 ml 容量瓶中混匀 (不定容) 得 2 % 的内标溶液 ,即每种内标的浓度均为 2 %。

2.2 混标液的配制

2.2.1 分别把表 1 中除内标外的试剂准确称量配成任意浓度的单体溶液 ,并计算出其浓度 C_i (mg/ml)。

2.2.2 根据白酒香型的不同组成特点 ,

合理设计混标组分及浓度, 根据设计分别准确吸取一定体积的单体于 50 ml 容量瓶中混匀, 并用 60 % 优级乙醇定容。然后计算出各标物组分的浓度 C_2 (mg/ml)。

2.3 定性定量

2.3.1 定性: 进混标样 0.5 μ l, 待峰分离完后参照典型谱图的出峰顺序和相对保留值定性^[2], 同时内加标样确认。加标样定性时为了克服逐一添加工作量大的缺点, 采取分组分次配制 3 个以上不等标物的混标添加定性。分组分次情况见表 2。

表 2 利用标物定性分组分次表	
次数	定性混标物名称
1	乙醛、叔戊醇、甲醇、乙酸正戊酯、2-乙基正丁酸、油酸乙酯
2	乙酸乙酯、2, 3-丁二醇 (1)、异丁醇、异戊醇、乙酸丁酯、 β -苯乙醇
3	乙缩醛、丁酸乙酯、戊酸乙酯、庚酸乙酯、糠醛、2, 3-丁二醇 (n)、戊酸
4	正丙醇、正丁醇、乳酸乙酯
5	辛酸乙酯、己酸乙酯、己酸
6	双乙酰

2.3.2 定量

以叔戊醇、乙酸正戊酯、2-乙基正丁酸的混合液作内标。内标

叔戊醇用于异丁醇前的组分分析; 内标乙酸正戊酯用于正丙醇与辛酸乙酯间的组分分析; 内标 2-乙基正丁酸用于乙酸后高沸点组分分析。把已知浓度的混标直接进样, 待混标峰分离完后采用单点校正, 连续进混标 5 次, 求平均校正因子, 用于样品的定量分析, 从而达到准确定量的目的。

2.4 样品分析

2.4.1 样品制备: 样品用飞天牌 53 % (v/v) 贵州茅台酒, 准确吸取 10 ml 酒样加 0.2 ml 2% (g/100 ml) 的内标混合液混匀, 进样 0.5 μ l。

2.4.2 内标量的计算:

$$\text{内标量} = 0.2 \times 2 / 100 \times 1000 / 10 = 0.40 (\text{mg/ml})$$

3 结果与讨论

3.1 FFAP 测定方法的验证及所得数据与谱图

进混标 5 次, 求出平均校正因子建立 FFAP 分析方法后, 做对照实验, 用混标当酒样测定混标结果, 各组分的测量绝对误差小, 最大的未超过 11 %, 故该方法是可可靠的。

此法所得的混标典型色谱图见图 1, 保留时间 (R_t) 和平均定量校正因子 (f) 及各组分的绝对误差 (W) (见表 3); 样品茅台酒的典型色谱图见图 2, 其含量见表 3。

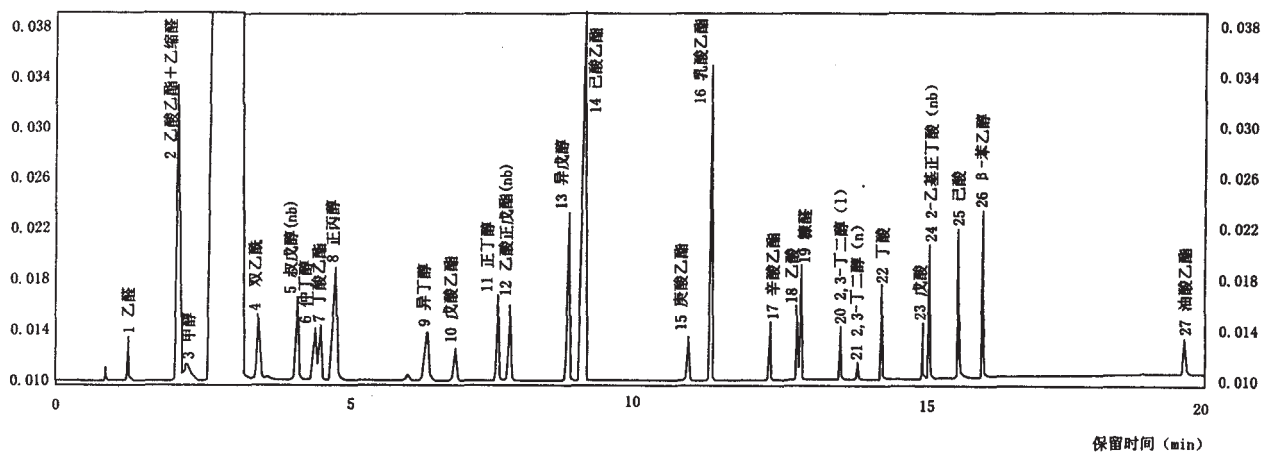


图 1 混标典型色谱图

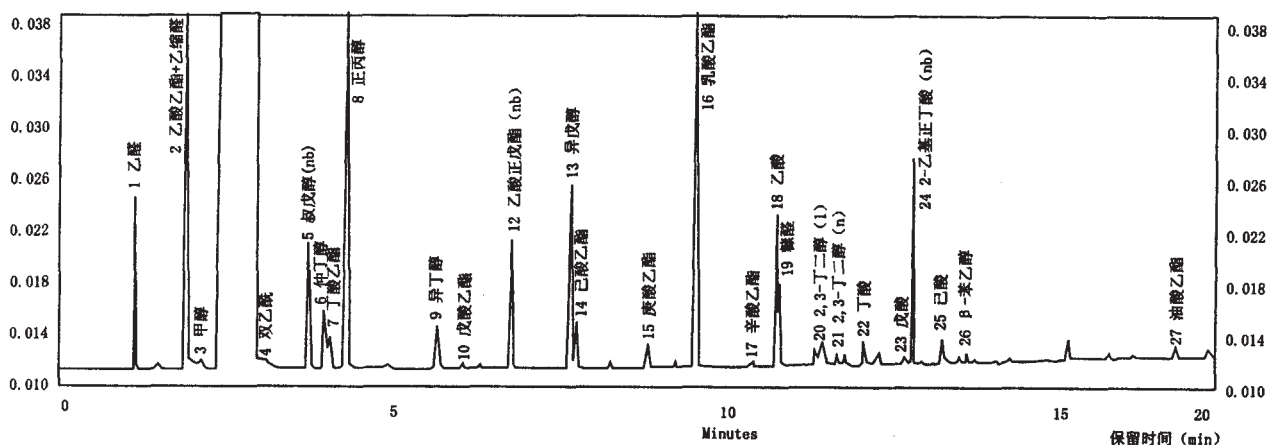


图 2 贵州茅台酒典型色谱图

表 3 组分的保留时间校正因子误差及茅台酒含量

出峰 序号	组分名	R (t)	f	W(绝对 误差)%	贵州茅台酒 含量 (g/L)
1	乙醛	1.30	6.97	-2	0.8012
2	乙酸乙酯+乙缩醛	2.21	1.76	+9	2.1700
3	甲醇	2.36	1.86	-5	0.1211
4	双乙酰	3.59	2.84	-4	0.0215
5	叔戊醇(nb)	4.33	1		0.4042
6	仲丁醇	4.63	1.7	-1	0.1586
7	丁酸乙酯	4.72	1.22	-1	0.0897
8	正丙醇	4.88	0.99	-1	1.6330
9	异丁醇	6.47	0.83	-1	0.1662
10	戊酸乙酯	6.96	1.00	-0.5	0.0219
11	正丁醇	7.70	0.91	-0.8	0.0012
12	乙酸正戊酯(nb)	7.91	1		0.4088
13	异戊醇	8.92	0.81	+1	0.4010
14	己酸乙酯	9.20	0.88	-2	0.1134
15	庚酸乙酯	11.02	0.89	+1	0.0030
16	乳酸乙酯	11.42	2.09	-11	2.8092
17	辛酸乙酯	12.45	0.86	-5	0.0082
18	乙酸	12.91	3.14	-8	1.2448
19	糠醛	12.98	1.11	+1	0.1435
20	2, 3-丁二醇 (l)	13.67	0.82	-3	0.0268
21	2, 3-丁二醇 (n)	13.97	6.43	-9	0.0896
22	丁酸	14.39	1.32	+2	0.0542
23	戊酸	15.10	1.15	+1	0.0196
24	2-乙基正丁酸 (nb)	15.22	1		0.4011
25	己酸	15.71	1.06	+3	0.0734
26	β -苯乙醇	16.14	0.81	-3	0.0142
27	油酸乙酯	19.67	0.81	+1	0.0208

3.2 色谱条件的选择

3.2.1 本法选择 SGE 公司提供的 FFAP 柱液膜薄(0.25 μm) ,组分峰流出很快,仅用 20 min 就完成了近 30 个组分的测定,而且柱温最低为 35 $^{\circ}\text{C}$,采用四阶程序升温,使乙醇前后的低沸点组分得到了有效分离,主要组分未重叠。此法具有分析时间短,峰不拖尾也不前延,基线毛刺噪声小等优点。

3.2.2 本法采用直接进样定量分析,克服了萃取浓缩过程中由于萃取率不同,回收率差等难以准确定量的缺点。达到了方便、快速、准确的要求。该柱的缺点是无法使乙酸乙酯和乙缩醛分离,乳酸在该柱上也分离不出来。这是由固定液的特性决定的,乙酸乙酯和乙缩醛可考虑用 DNP 柱完成。

3.3 微量组分的定性

图 1,图 2 是混标与茅台酒利用本法所得典型色谱图,各峰号对应的组分见图上标注,参考典型谱图出峰顺序及采用分组配混标按次添加定性,不仅减少了工作量,而且使图中的色谱峰得到了确切的鉴别。图中除去 3 个内标外,有 26 个组分得到了定性、定量测定。

3.4 准确定量的关键

3.4.1 选用 3 内标定量分析

因分析对象从低沸点的乙醛直至沸点接近 300 $^{\circ}\text{C}$ 的组分,若处理不当,同一样品的定量结果会发生很大的差异。针对这一问题,本法除将汽化室提高至 250 $^{\circ}\text{C}$ 外,关键选择了 3 个不同的内标物分别用于不同挥发度和不同沸点范围的组分分析。这样由于它们各自对应一组测定对象在沸点或挥发度方面较接近,因而在定量测定中可部分抵消由歧视效应带来的影响,提高了定量的准确性。故克服了用单内标误差大的问题^[2]。

3.4.2 选择含量可靠的进口色谱纯作标物,根据白酒香型的不同

组成特点,设计合理的混标组分及浓度来求校正因子,减小了试验误差,提高了定量的准确性。

3.4.3 建立 FFAP 方法时,进 5 次以上的混标,采用单点校正求平均校正因子,克服了单次校正因子定量带来的实验误差。并做对照试验,验证其方法定量的准确性及可靠性。

4 此法分析数据信息的应用

采用 FFAP 毛细管柱直接进样,对白酒中醇、酯、酸等香味成分进行测定,其分析数据应用于指导、监控白酒生产,提供了许多有实用价值的信息。

4.1 对白酒卫生指标甲醇、杂醇油的监控。

甲醇、异丁醇、异戊醇的色谱分析数据可按以下公式换算,将其值用卫生标准判断,可达到对白酒卫生指标监控的目的。

$$\text{甲醇(换算值)} = \frac{\text{甲醇(色谱值)}}{\text{酒精度}} \times 60$$

$$\text{杂醇油(换算值)} = \frac{[\text{异丁醇(色谱值)} + \text{异戊醇(色谱值)}]}{\text{酒精度}} \times 60$$

4.2 对基础酒中的总酸、总酯进行粗测。并评价酒体的酸酯比是否平衡,酒质是否理想。

将色谱检测出的各种酸全加在一起的量称为总的酸,即

$$\text{总的酸(没按乙酸计)} = A_1 + A_2 + \dots$$

再把 $A_1, A_2, \dots$ 换算后全加在一起的量,称为总酸。

$$\text{即总酸(以乙酸计)} = f_1 A_1 + f_2 A_2 + \dots$$

将色谱检测出的各种酯全加在一起的量称为总的酯。

$$\text{即总的酯(没按乙酸乙酯计)} = B_1 + B_2 + \dots$$

再把 $B_1, B_2, \dots$ 换算后全加在一起的量称为总酯。

$$\text{即总酯(以乙酸乙酯计)} = F_1 B_1 + F_2 B_2 + \dots$$

f, F 均为酸酯的换算系数。故只需由色谱分析得出各酸与各酯的含量,查出相应系数^[3],即可知道该酒的总酸、总酯的粗约值。无须再花时间和精力用化学法测总酸总酯,根据其色谱换算值即可知该酒酸酯比是否平衡,酒质是否理想。采用此法推测酒样的总酸总酯误差不大,是一件事半功倍的好事。

4.3 该法所得数据,可对白酒中的色谱骨架成分、谐调成分、复杂成分进行剖析,从而知其量比关系是否合理,研究其风味特征,科学指导勾兑工作,确保产品质量稳定有不可忽视的作用。

4.4 对市场伪劣假冒白酒的监测。

拿名优白酒的标样用 FFAP 法对其色谱骨架成分、谐调成分、复杂成分分析所得数据及谱图与伪劣假冒白酒的 FFAP 分析数据及谱图对比分析,即可鉴别其真伪。

用此法开展名优白酒的鉴定远比填充柱可靠。有的造假者借助 DNP 柱的分析数据缺啥加啥,若再用 DNP 柱鉴别,那造假产品易蒙混过关。而采用 FFAP 方法,一般酒厂及机构无法提供协调成分、复杂成分的色谱数据,因而造假者就无法添加诸如辛酸乙酯、庚酸乙酯、糠醛等复杂成分的物质。而采用此法分析就更容易更可靠鉴别其真伪。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M]北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.毛细管柱直接进样法测定白酒香味组分的研究[J]色谱,1997,15(5):366-371.
- [3] 李大和.白酒勾兑技术问答[M]北京:中国轻工业出版社,1995.