

PEG柱的充装和使用

孙家芳 孟凡英 孙启栋

(山东泰山生力源集团股份有限公司, 山东 泰安 271000)

摘要: PEG是一种强极性固定液,多用于分析极性化合物醇、酯等。研究制备了PEG柱,将其应用于浓香型白酒检测酒中己酸乙酯和乳酸乙酯含量,实践证明,PEG柱分离效果较好,检测速度快,结果准确,且经济耐用。(陶然)

关键词: 分析检测; 己酸乙酯; 乳酸乙酯; PEG柱; 充装; 使用

中图分类号: TS262.31; O657.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2003)06-0085-01

The Priming and the Application of PEG Column

SUN Jia-fang, MENG Fan-ying and SUN Qi-dong

(Shandong Taishan Shengliyuan Group Co. Ltd., Tai'an, Shandong 271000, China)

Abstract: PEG is a kind of immobile liquid of strong polarity and it is often used in the determination of polar compound such as esters and alcohols etc. The preparation of PEG column and its application in the determination of the contents of ethyl caproate and ethyl lactate in Luzhou-flavor liquors had proved its superiorities including comparatively better separation effects, rapid determination operation, accurate determination results and economic durability. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analytical determination; ethyl caproate; ethyl lactate; PEG column; priming; application

我公司年产浓香型粮食酒6000 t,为了确保产品质量,每个窖池的酒都要经过气相色谱检测分析,结合口感品尝才能分级入库,每天需色谱检测的半成品酒样达100多种。这就要求色谱的检测分析必须快速准确。己酸乙酯和乳酸乙酯是浓香型白酒的主要香味成分,其含量多少是判断浓香型白酒质量的重要依据之一。经过多年的实践证明,PEG柱能快速准确地检测出酒中己酸乙酯和乳酸乙酯的含量,满足生产和检测工作的需要。为了节省资金,提高工作效率,我们自己研究制备PEG柱子,分离效果较好且经济耐用。现将PEG填充柱的充装和使用方法介绍如下,供同行参考。

1 充装PEG柱的准备工作

1.1 固体液的选择。固体液一般根据“相似性”的原则来选择,即固体液的性质与被分离组分之间有某些相似性,如官能团、化学键、极性以及某些化学性质等。PEG是一种强极性固体液,多用于分离极性化合物如醇、酯等^[1]。

1.2 担体的选择。不同的载体之间的密度有差别。同一类型载体中,其密度有时也存在很大的差别。用不同批号的载体要制得重现性好的填充料,密度是一个关键的因素,因此使用载体前一定要记下生产厂家和批号。在一般情况下,硅藻土载体在使用之前必须经过化学处理,因其表面有一SiOH基,否则会发生吸附作用和造成氢键拖尾。另外载体含有高达10%的无机杂质,如铁和铝的氧化物,它们对被分析的样品有催化降解作用,经过酸洗处理,能除去无机杂质,硅烷化处理是载体钝化最有效的方法^[2]。我们选用的是经过酸洗和硅烷化处理的白色硅藻土担体。国产的是880担体,进口的是高效络姆沙伯,从经济方面考虑,国产的要便宜得多,并且效果也好。

1.3 固定相的浓度。固定液的涂布量一般需视担体的物理性质如比表面积、堆比重和化学惰性而定。液量应以充分涂布担体微

粒,使成一定的薄膜层为宜。对于高沸点的样品,经验表明必须用低涂量的柱子,在硅藻土载体上,固定相的最低浓度一般为3%,我们选用的PEG20M固定液的量为5%。

2 PEG柱充装的操作步骤

2.1 柱子的清洗与干燥

不锈钢柱用5%~10%的热碱(NaOH)水浸泡抽洗4~5次,除去内壁油污,用水洗至中性,再用有机溶剂洗几遍。柱子清洗后,用洗耳球将管内液体排尽,再放至烘箱内于120℃干燥。

2.2 固定液的涂渍

2.2.1 称取所需的担体(担体的量取决于色谱柱的体积),放入烘箱中,120℃烘4 h,以除去水分。

2.2.2 称取所需的固定相的量(为担体的5%),用量筒量取一定体积的丙酮(体积决定于担体的量,以充分浸润担体为好),使固定相充分溶解。

2.2.3 取出烘箱中的担体,加入固定液,轻轻摇动烧杯,使溶液充分润湿担体,使其在通风橱中自然挥发。

2.2.4 将涂好的担体放入烘箱中先60℃烘3 h,再升至80℃烘4 h,烘好的填料呈松散状。

2.3 色谱柱的填充

把色谱柱的尾端(注意:接检测器的一端,不要弄错!)塞上玻璃棉,包上纱布,接上真空泵,另一端(接汽化室一端)接一漏斗,在抽吸下加入柱填料,然后反复震动柱子,至填料不再进入,头上留一点空间塞上玻璃棉即可。填充的要求是填料颗粒不破碎,但又填得均匀紧实。

2.4 色谱柱的老化

把装好的柱子接入色谱仪上,但一定不能接入检测器,防止污

(下转第84页)

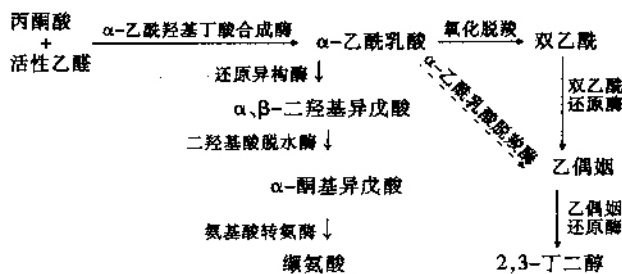
收稿日期 2003-03-17; 修回日期 2003-07-02

作者简介:孙家芳(1965-),女,四川人,大专,工程师,发表论文数篇。

通过上述比较,可以看出,用方法一测定双乙酰含量合格的酒液,可能会因酒液中 α -乙酰乳酸氧化为双乙酰,导致双乙酰含量由合格变为不合格,这不利于产品质量控制;用方法二测定双乙酰合格的酒液,即使以后 α -乙酰乳酸氧化,酒液的双乙酰也不会超标,这对有效控制双乙酰是有利的。因此,在实际生产中必要时应选用方法二测定双乙酰。

1.2 选择有效的检测点

由 α -乙酰乳酸经非酶分解形成双乙酰的代谢途径如下:



双乙酰的前体物质 α -乙酰乳酸是酵母合成缬氨酸途径的中间产物,主要在主发酵酵母繁殖阶段形成。其中一部分 α -乙酰乳酸泄出酵母细胞体外,进行氧化脱羧反应生成双乙酰。而后双乙酰又被酵母吸收,在细胞内还原为乙偶姻,进一步还原为丁二酮,排出酵母细胞外。2,3-丁二醇对啤酒风味影响较小。

高温、低pH值和氧的存在,有利于 α -乙酰乳酸氧化为双乙酰,根据分析,我们选择检测点如下:

(1) 酵母双乙酰还原性能的检测

酵母菌种是影响啤酒双乙酰的重要因素。不同的酵母菌株具有不同的 α -乙酰羧基丁酸合成酶活力,其双乙酰峰值和还原能力差异也很大。在与生产实际工艺相一致的实验条件下对酵母菌种进行发酵小试、中试,测出实验制得成品鲜啤酒的双乙酰含量,一般应小于0.06 mg/L,若达不到此要求的酵母菌种不能使用,应更换菌种或进行菌种选育。此项检测一般在引进新菌种或对原菌种实施分离纯化时开展。

(2) 冷麦汁、压缩空气、接种酵母、发酵容器、管道等生产环节的微生物检测。

酵母被杂菌(球菌和乳酸菌)污染后,易产生多量双乙酰,因此应搞好工艺及环境卫生,防止污染。若微生物检查超标,应及时查找原因,解决处理。

(3) 冷麦汁 α -氨基氮的检测

α -氨基氮含量高,能较好满足酵母营养要求,缬氨酸不易缺乏,通过反馈作用,抑制酵母从丙酮酸合成缬氨酸的支路代谢作

用,从而减少其中间产物 α -乙酰乳酸的形成,少生成双乙酰。一般麦汁 α -氨基氮应在180 mg/L以上。若低于此值,则应从原料、糖化工艺、实际操作等方面查找原因。

(4) 冷麦汁pH值及发酵液pH值的检测

在低pH值下,双乙酰及其前驱物质的浓度均有所降低,其原因一方面是 α -乙酰乳酸的生成量减少,另一方面从 α -乙酰乳酸转变为双乙酰的速度加快了。冷麦汁pH值应控制在5.2~5.6,发酵液的pH值在主酵终了时应降至4.2~4.4。影响酒液pH的因素除麦汁pH值外,还有溶解氧、酵母种类、活性、酵母添加量、发酵温度及发酵容器管道的洗涤残留液情况、微生物状况等。

(5) 接种麦汁溶解氧的检测

麦汁溶解氧含量高,酵母繁殖快,虽然加速了 α -乙酰乳酸的合成,但同时更加速了 α -乙酰乳酸的非酶分解,总的看来,对降低双乙酰含量是有利的。麦汁溶解氧应在 1.0×10^{-5} ~ 1.2×10^{-5} 。达不到则应加强麦汁冲氧。

(6) 酵母接种量的检测

双乙酰的前体物质大都是在酵母繁殖过程中产生的,加大酵母接种量,降低酵母的增殖率,可以减少 α -乙酰乳酸的形成,从而降低啤酒双乙酰含量。接种酵母量应在 1.5×10^7 ~ 1.8×10^7 个/ml,若接种量不够,应及时补加酵母。

(7) 发酵液双乙酰的检测

发酵液从还原双乙酰的第三天起,检测双乙酰,直至低于0.08 mg/L。

通过延长发酵时间,双乙酰仍不能下降至0.08 mg/L的发酵液,可添加适量的 α -乙酰乳酸脱羧酶。添加后需检测双乙酰下降情况,一般情况下可达到理想效果,否则应从添加量、作用时间、试剂质量等方面找原因。

(8) 清酒及成品酒双乙酰的测定

清酒及成品酒双乙酰应低于0.08 mg/L才能灌装、出厂。只要做好前面的工作,双乙酰均应合格,否则应全面检查检测过程和滤酒过程是否出错。

2 总结

由于啤酒双乙酰味阈值低,为控制好啤酒双乙酰,除了制订合理的工艺,在生产实际中还需加强监控,注意双乙酰检测细节和检测点,只要做好这些工作,就一定能保证成品啤酒双乙酰合格。

参考文献:

[1] 管敦仪.啤酒工业手册(修订版)[M].北京:中国轻工业出版社,1996.

(上接第85页)

染检测器,通以低流量的载气(为正常流量的1/4),柱温略高于正常使用温度,但要低于柱子的最高使用温度。老化时间约24 h,若采用程序升温8 h即可。

3 PEG柱的使用

3.1 色谱仪:鲁南化工仪器厂生产的502型气相色谱仪,氢火焰检测器。

3.2 流动相: N_2 30 ml/min, H_2 30 ml/min, Air 300 ml/min。

3.3 色谱柱:内径3 mm,长2 m不锈钢柱。

3.4 温度:柱温110℃,汽化室温度140℃,检测器温度140℃。

3.5 灵敏度:10,衰减1/16。

3.6 纸速:5 mm/min。

3.7 进样量:2 μ l。

3.8 计算方法:外标法,己酸乙酯和乳酸乙酯的保留时间分别为2.31 min和4.26 min。

3.9 操作要点:经过多次实验,装得好的柱子,己酸乙酯出峰前,必分出两个小峰,检测出的己酸乙酯数据才较准确,否则测定的值比真实的值偏大。

参考文献:

[1] 沈尧坤.白酒气相色谱分析[M].北京:轻工业出版社,1986.

[2] 贡献,陈周平.气相色谱法与白酒分析[M].成都:四川科学技术出版社,1989.