

乙醇-水缔合体系光谱及其应用于白酒中乙醇含量测定方法的研究*

仝建波,刘淑玲,芦飞,李美萍,王东兴,张生万

(山西大学化学化工学院,山西太原 030006)

摘要: 利用乙醇-水缔合体系产生的吸收峰强度与乙醇含量成比例的关系,建立了测定乙醇的新方法。乙醇体积浓度在15%~85%范围内,相关系数0.9983,变异系数0.186%。回收范围在99.52%~104.87%。该方法操作简便、快速,将其应用于白酒中乙醇含量的测定,所得结果与比重法相近。(丹妮)

关键词: 白酒检测;乙醇含量;乙醇-水缔合体系;白酒

中图分类号:TS261.7;TS262.3 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2004)01-0070-02

The Spectrum of Alcohol-aqua Association System and Research on Its Application in the Determination of Alcohol Content in Liquor

TONG Jian-bo, LIU Shu-ling and LU Fei et al.

(Chemical Engineering College of Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

Abstract: The absorption peak intensity of alcohol-aqua association system was in proportion to alcohol content. Accordingly, new method to determine alcohol content was discovered. The volume concentration of alcohol was in the range of 15%~85%, the correlation coefficient and variation coefficient were 0.9983 and 0.186% respectively. The recovery range was between 99.52%~104.87%. This method had superiorities of simple operation and rapid determination. Its application in the determination of alcohol content had almost the same results as hydrometer method. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor determination; alcohol content; alcohol-aqua association system; liquor

含醇饮料中乙醇含量的测定,目前多采用蒸馏后附温比重瓶法、比重计测定法^[1]以及气相色谱法^[2-3]。此外,人们还提出了多种测定乙醇含量的方法,如高效液相色谱法^[4]、电位法^[5]、极谱法^[6]、分光光度法^[7]、红外光谱法^[8]、荧光法^[9]和化学发光法^[10]等。而基于乙醇-水缔合体系的光谱行为测定乙醇含量的方法至今未见报道。利用乙醇-水缔合体系产生的吸收峰强度与乙醇含量成比例的关系,建立了测定乙醇含量的新方法。该法操作简单、快速,乙醇体积浓度在15%~85%范围内,相关系数0.9983,变异系数0.186%,回收率范围在99.52%~104.87%。将该法应用于白酒中乙醇含量的测定,取得了令人满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Lambda 2型紫外-可见分光光度计(美国PE公司);

无水乙醇(北京化工厂生产,分析纯),酒样为市售商品,实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 乙醇标准溶液的配制

用蒸馏水将无水乙醇稀释成体积百分浓度分别为0.00,10.00,20.00,30.00,40.00,50.00,60.00,70.00,80.00,90.00,100.00的乙醇标准溶液。

1.2.2 测定方法

吸取一定量的乙醇标准溶液或者酒样,置于1 cm的比色杯中,在紫外-可见分光光度计上,以空气做参比,在测定波长为980 nm处测定其吸光度值(A),然后将A代入回归方程,计算其乙醇含量。

2 结果与讨论

2.1 乙醇-水缔合体系的光谱特性

利用Lambda 2型紫外-可见分光光度计,以空气做空白,在880~1070 nm波长范围内,对按1.2.1节配制的一系列乙醇标准溶液分别进行光谱扫描,其结果如图1所示。从图1可知,该体系在900~920 nm和920~1050 nm范围内有两个最大吸收峰。其中前者随乙醇含量的增加,最大吸收峰位置及强度有所增加,但变化幅度较小,而后者随乙醇含量的增加,最大吸收峰位置向长波长方向移动,但吸收峰强度却下降,并且变化幅度较大。这一现象表明,前者的起因主要决定于乙醇,后者的起因主要决定于水,但体系中乙醇和水的比例不同时,两者的缔合状态不同,导致上述现象的发生。对于乙醇和水在可见区长波长端出现吸收的作用机制,根据乙醇和水的羟基伸缩振动基频峰位的粗略估算,可能为羟基伸缩振动(ν_{O-H})的倍频峰所致,但有待进一步研究证实。

2.2 测定波长的选择与标准曲线的绘制

由图1可知,乙醇浓度不同时,920~1050 nm间的吸收峰强度随着乙醇浓度的改变,变化幅度较大,故选择以该峰强度的变化为依据进行乙醇含量的测定,灵敏度较高。但该峰 λ_{max} 位置却随乙

*基金项目:山西省自然科学基金资助项目(Q2001011);山西省科技攻关课题资助项目(Q21171)。

收稿日期:2003-09-04;修回日期:2003-09-24

作者简介:仝建波(1975-),男,山西怀仁人,在读硕士研究生,发表论文数篇。

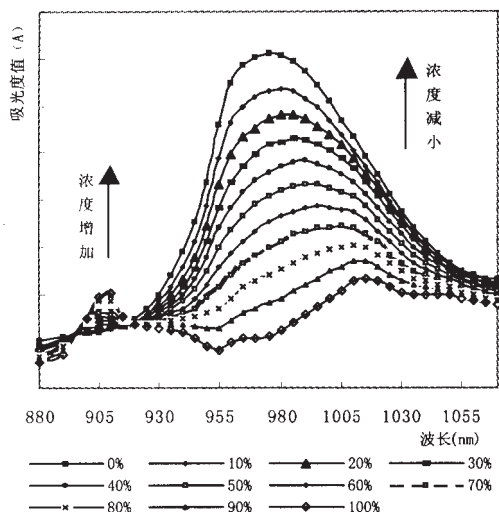


图1 乙醇-水缔合体系在不同乙醇浓度(% v/v)下的吸收光谱

醇含量增加而向长波方向稍有移动,因此,本实验在970~990 nm的波长范围内,每隔5 nm为一测定波长,对1.2.1节方法配制的一系列乙醇标准溶液进行测定,并以吸光度值(A)对乙醇浓度进行线性回归。结果表明,测定波长为980 nm时,吸光度值(A)与乙醇浓度的相关性最好,标准曲线如图2,其回归方程为:

$$A=0.2915-0.0016x[x:(\% v/v)] r=0.9983.$$

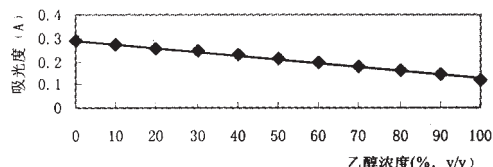


图2 乙醇-水缔合体系中乙醇浓度与其980 nm处吸光度关系

2.3 稳定性实验

按照1.2.2节测定方法,每隔5 min测定一次30.00% (v/v)乙醇溶液的吸光度值,结果见图3。由图3可知,该乙醇溶液的吸光度值在150 min内恒定。

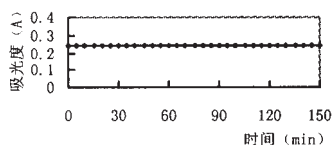


图3 稳定性实验

2.4 精密度实验

取体积百分浓度分别为20.00, 30.00, 40.00, 50.00, 60.00的5种乙醇溶液各9份,测定各溶液在980 nm处的吸光度值(A),并将其结果代入回归方程,结果见表1。

2.5 回收率实验

准确量取8份浓度为50.00% (v/v)的乙醇溶液10.00 ml于8个100 ml的容量瓶中,然后分别加入无水乙醇10.00 ml, 20.00 ml, 30.00 ml, 40.00 ml, 50.00 ml, 60.00 ml, 70.00 ml, 80.00 ml,最后用蒸馏水定容至刻度。测定各溶液在980 nm的吸光度值(A),并将其结果代入回归方程,结果见表2。由表2可知,乙醇体积浓度在15%~85%范围内,回收率范围为99.52%~104.87%。

2.6 共存物质的干扰

分别在乙醇体积浓度为10.00%, 20.00%, 30.00%, 40.00%,

乙醇含量 (v/v)	测定值 (v/v)			平均值 (v/v)	标准偏差 S (n=9)	变异系数
20.00	20.31	20.31	20.31	20.38	0.38	1.86
	20.94	20.31	19.69			
	20.31	20.94	20.31			
30.00	30.94	30.31	30.31	30.45	0.28	0.92
	30.31	30.31	30.31			
	30.31	30.31	30.94			
40.00	40.31	40.94	40.94	41.00	0.37	0.90
	40.94	40.94	41.56			
	41.56	40.94	40.94			
50.00	49.69	49.69	50.31	50.24	0.38	0.76
	50.31	50.31	50.31			
	50.94	50.31	50.31			
60.00	60.31	60.94	60.94	60.45	0.39	0.65
	60.31	60.31	59.69			
	60.94	60.31	60.31			

样品含量 (v/v)	加标量 (v/v)	测得量 (v/v)		测定值均值 (v/v)	平均回收率
5.00	10.00	15.94	15.31	15.94	104.87
	20.00	24.69	24.69	25.31	99.60
5.00	30.00	34.69	35.31	35.31	100.28
	40.00	45.31	45.31	45.31	100.69
5.00	50.00	55.31	54.69	54.69	99.82
	60.00	64.69	64.69	64.69	99.52
5.00	70.00	75.31	75.31	75.31	100.41
	80.00	84.69	84.69	84.69	99.64

50.00%, 60.00%, 70.00%, 80.00%, 90.00%的乙醇溶液中加入在白葡萄酒含量范围内常见的几种物质,如0.05% (v/v)甲醇, 0.1% (v/v)醋酸, 0.4% (v/v)乙酸乙酯, 0.4% (v/v)乳酸乙酯, 0.05% (v/v)异戊醇。然后分别测定在980 nm处的吸光度值A。实验表明,上述酒中共存物的存在对乙醇浓度的测定无影响。

2.7 样品测定

用本法对几种白酒样品中乙醇含量进行测定,并与比重法进行对比,结果见表3,可以看出,本法与比重法所得的结果相近。

酒样	酒样标签值 (v/v)	测定值均值	RSD	比重法 (v/v)
汾酒	65	65.19	0.43	64.58
高粱白	48	47.94	0.59	47.65
浏阳河	39	40.19	0.69	38.94
宁城老窖	38	38.56	0.96	38.92
金绵竹	38	38.94	0.71	38.66

参考文献:

[1] 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1994.
 [2] 孙立波. 食品卫生理化检验文集[M]. 北京:北京大学出版社, 1991.
 [3] 张似蓉, 应绍其, 郑融. 应用顶空气相色谱法测定发酵酒及配制酒的乙醇浓度[J]. 食品科学, 1992, (8) 53-54.
 [4] ESCOHAL A, IRIONDO C, LABORRA C, et al. Determination of acids and volatile compounds in red Txakoli wine by high-performance liquid chromatography and gas chromatography[J]. J.Chromatogr., 1998, 823 349-352.
 [5] GUILBAULT G G., DANIELSSON B., MANDENIUS C.F., et al.

(下转第69页)

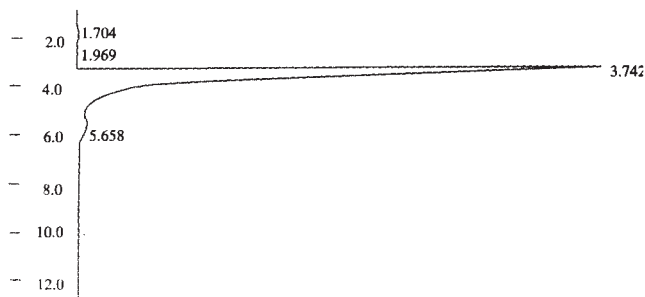


图1 白藜芦醇标准样品色谱图

个不同浓度的标准样品,以浓度为X轴,峰面积为Y轴,得回归方程为:

$$Y = -1667.936 + 38059.4X, \quad r = 0.99998$$

2.3 葡萄酒中白藜芦醇的测定结果

对1种干白、3种干红葡萄酒酒样进行测定,结果如表1。结果表明供试干红葡萄酒中的白藜芦醇含量均高于干白葡萄酒,这与国内外报道一致。干白、干红酒样色谱图分别见图2、图3。

酒样	白藜芦醇含量	酒样	白藜芦醇含量
霞多丽 2001	0.245	霞多丽 2002	0.359
黑比诺 2001	1.783	黑比诺 2002	3.246
品丽珠 2001	2.285	品丽珠 2002	2.477
赤霞珠 2001	1.067	赤霞珠 2002	2.102

3 讨论

对于葡萄酒中的白藜芦醇可采用固定相 VP-ODS C₁₈柱,流动相为乙腈:水(CH₃CN:H₂O)进行40:60等压洗脱,流速1 ml/min,检测波长306 nm,将酒样经超滤脱气后直接进样,进行测定。在白藜芦醇含量在0.25~40 mg/L的范围内呈良好的线性关系。该方法操作简单,测定时间短。但由于葡萄酒中白藜芦醇的含量较小,白藜芦醇的色谱峰较小,同时受杂质的干扰会影响分离的效果。

参考文献:

[1] 戴蕴青,韩雅珊,慧柏棣,等. 红葡萄酒中白藜芦醇及其糖苷异构体的反相HPLC分析[J]. 中国农业大学学报, 2002, (1): 14-18.
 [2] 郭景南,刘崇怀,潘兴,等. 葡萄属白藜芦醇研究进展[J]. 果树学报, 2002, (3): 199-204.
 [3] 戴群,赵光熬. HPLC测定葡萄酒中活性物质——白藜芦醇的含量[J]. 工业微生物, 1999, (3): 22-24.

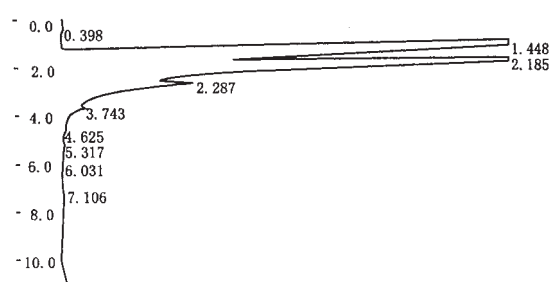


图2 干白葡萄酒色谱图

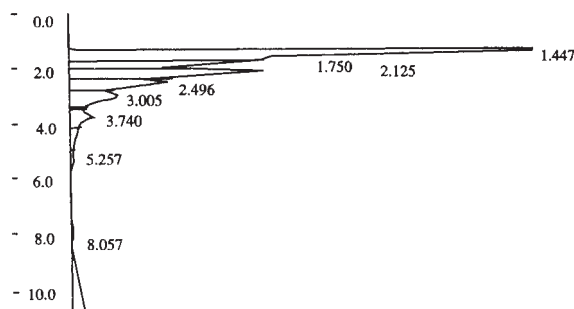


图3 干红葡萄酒色谱图

[4] 李霞.白藜芦醇[J]. 精细与专用化学品. 2002, (3/4): 14-20.
 [5] 李华. 现代葡萄酒工艺学[M]. 西安:陕西人民出版社, 2000.
 [6] 尉亚辉,刘兴旺,李华. 白藜芦醇的研究进展[J]. 西北农业大学学报, 1999, 27(2): 188-195.
 [7] 王永亮. 白藜芦醇的检测作为进出口葡萄酒卫生质量及技术监督的优选指标的可行性和意义[J]. 微量元素与健康, 2002, (1): 44-45.
 [8] 王华,尉亚辉. 葡萄酒中白藜芦醇的HPLC测定[J]. 西北农业大学学报, 1999, (4): 83-86.
 [9] 管锡建,马佩选,刘建华,等. 直接进样快速测定葡萄酒中的白藜芦醇及其甙的HPLC方法[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2002, (4): 60.
 [10] 李攻科,李晓东,马亭,等. SPE-GC-MS法测定葡萄酒中顺反式白藜芦醇[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, (1): 63-67.
 [11] 马亭,李攻科,李晓东,等. 葡萄酒中白藜芦醇的固相萃取GC/MS法测定及其生理活性的初步研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 21(7): 1023-1027.
 [12] 栾天罡,李攻科,张展霞,等. 固相微萃取-衍生化与气相色谱-质谱联用分析葡萄酒中多酚类化合物[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, (1): 54-57.
 [13] 张宏芳,张秀琦. 葡萄酒中白藜芦醇的二次微分简易示波伏安法测定[J]. 分析测试学报, 2001, (2): 21-23.

(上接第71页)

Enzyme electrode and thermistor probes for determination of alcohols with alcohol oxidase[J]. Anal. Chem., 1983, 55: 1582-1585.
 [6] CHAN W H, LEE A W M, CAI P X. Differential-pulse polarographic microdetermination of ethanol and its application to beer analysis [J]. Analyst, 1992, 117: 1509-1512.
 [7] SASAKI Y, TAGASHIRA S, MURAKAMIS Y, et al. Spectrophotometric determination of the alcohol content of alcoholic drinks with bis(ρ'-dipropyl dithiophosphato)nickel (II) [J]. Anal. Sci., 1993, 9: 483-486.

[8] PEREZPONCE A, GARRIGUES S, DELEGUARDIA M. Vapour generation-fourier transform infrared direct determination of ethanol in alcoholic beverages[J]. Analyst, 1996, 121: 923-928.
 [9] 詹心琪,李东辉,朱庆枝,等. 四磺基铝酞菁-阳离子表面活性剂体系应用于白酒中乙醇含量的测定[J]. 分析化学, 2001, 29: 710-712.
 [10] TWATER J E, AKSE R, DEHART J, et al. Enzymatic determination of ethanol using 'reagentless' electrocatalyzed luminol chemiluminescence[J]. Anal. Lett., 1997, 30: 1445-1453.