

用非极性毛细管色谱柱分析乙醚萃取 分离的有机酸溶液(第二报)

李长虹¹,陈志强¹,孔祥亮¹,赵建松¹,金佩璋²

(1.山东孔府家酒股份有限公司,山东 曲阜 273100; 2.江苏南京市一校园 5-413 号,江苏 南京 210018)

摘要: 采用乙醚萃取法测定己酸菌液和黄水中的有机酸,在检测中发现,两台气相色谱仪所测出的测定值不相符,且差别较大。为了解决该问题,并保护色谱仪所配的 INNOWax 柱不受萃取液中乳酸的影响,使用现有的 BP1 柱专门用于测定黄水和发酵液中的酸。使用结果表明,色谱峰形略有前倾,但重现性好;BP1 柱对极性物保留值小,若有较高沸点杂质滞留柱内,将柱温升到 200℃以上即可;试样应多次进针,取平均值,多做重复测试,取 3 个以上数据平均值。(丹妮)

关键词: 分析检测; 己酸发酵液; 黄水; 有机酸; 气相色谱

中图分类号:TS261.7;O657.71;O657.8 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2005)01-0072-02

Nonpolar Capillary Chromatographic Column to Measure Organic Acid Solution Separated by Aether Extraction (II)

LI Chang-hong¹, CHEN Zhi-qiang¹, KONG Xiang-liang¹, ZHAO Jian-song¹ and JIN Pei-zhang²

(1.Shandong Kongfujiajiu Co. Ltd., Qufu, Shandong 273100; 2. Nanjing Yizhiyuan Unit 5-413, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract: Aether extraction was applied to measure organic acids in caproate bacteria solution and in yellow water. However, the measured values by two gas chromatographs had evident difference. To settle this problem and to protect INNOWax chromatographic column not interfered by lactic acid in liquid extract, BP1 column was specially used to measure acids in yellow water and fermented solution, and the results indicated that chromatogram peak had slight pitch but good repeatability, BP1 column would result in small retention value of polar material, if there remained high boiling point materials in columns, temperature rise of column to above 200℃ could settle the problem. Repeated measurement should be done for samples to get average values. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analysis and detection; caproate fermented solution; yellow water; organic acid; gas chromatograph

1 仪器与方法

1.1 仪器

本公司同时购两台安捷伦 6820 气相色谱仪,安装 INNOWax 毛细管柱(0.32 mm×30 m)。仪器 1# 配备安捷伦工作站和元件,仪器 2# 配理想电脑和浙大智能信息研究所的元件。

1.2 方法

两台仪器同时进同一样品,测出酸的结果。

2 结果与讨论

两台仪器测出酸的结果差别很大,虽峰形

都好,保留时间变化不大,校正因子除乙酸外也基本一致,测定结果却不同,仪器 1# 大于仪器 2#,前者测定值

| 有机酸 | f' | 在不同仪器上有机酸测定结果 (mg/100mL) | | | | | | | |
|-----|------|--------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| | | 仪器 1# | | 仪器 2# | | | | | |
| 乙酸 | 4.50 | 292.4 | 295.5 | 260.3 | 240.5 | 3.26 | 239.5 | 227.0 | 214.0 |
| 丙酸 | 2.10 | - | 22.4 | 20.7 | 17.1 | 1.93 | 59.3 | 50.6 | 54.7 |
| 丁酸 | 1.60 | 121.0 | 104.5 | 83.0 | 70.2 | 1.54 | 49.2 | 47.2 | 45.6 |
| 己酸 | 1.22 | 283.0 | 218.7 | 152.0 | 107.5 | 1.24 | 59.9 | 56.4 | 54.9 |

| 有机酸 | 浓度 | f' | 标准混酸溶液测定结果 (mg/100mL) | | | | | | |
|-----|-------|------|-----------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 仪器 1# | | | 仪器 2# | | | |
| | | | 当天 | 次日 | f' | 当天 | 次日 | 平均 | 回收(%) |
| 乙酸 | 41.96 | 3.38 | 41.78 | 50.93 | 3.26 | 41.52 | 37.53 | 39.53 | 94.2 |
| 丁酸 | 9.6 | 1.60 | 10.91 | 9.64 | 1.54 | 6.17 | 5.94 | 6.05 | 62.8 |
| 己酸 | 18.44 | 1.22 | 18.71 | 15.60 | 1.24 | 11.73 | 13.32 | 12.53 | 67.9 |

收稿日期:2004-07-13

作者简介:李长虹(1970-),女,山东曲阜人,大专,工程师,发表论文章数篇。

不稳定,结果一次比一次低。后者结果偏低,特别是丁酸和己酸偏低较大,而丙酸却偏高,但多次进样变化较小。将一个黄水的乙醚萃取试样在两台仪器上同时进样,结果见表1。造成这种现象的原因不详,只能将对比性试验固定在同一台仪器上测定,同时配制混酸的乙醚液进行对比,结果见表2。曾发现过在FFAP柱上乙酸的 f' 值变化较大,而其他酸较恒定,根据新配混酸中标准乙酸含量将乙酸的 f' 值由4.5降为3.38,其他不变。

由表2可知,仪器1#当天测定与配制浓度相符(另配溶液结果一致),第2天再测变化较大,这是否因混酸中不含乳酸有一定关系。试样中大量乳酸在极性柱中滞留时间不知,是否会使柱子性能变坏,每天上班都要将柱子反复老化才能使基线平稳开始正常工作。仪器2#测定值变化小,取平均值计回收率,丁酸、己酸结果偏低,回收率在65%左右。

为了解决两台仪器测定值不一致,为保护INNOWax柱不受萃取液中乳酸的影响,考虑选用一根专用于测酸的柱子。非极性柱对极性物保留值小,酸会提前出峰,按沸点顺序将不影响 C_2-C_6 酸分离,这适合于黄水和发酵液的分析。

现有一支澳大利亚SGE公司的BP1柱,固定相为Vitreous Silica(极性与OV-101,SE-30相当)。柱长12m,内径0.22mm,有效塔板数3254/m(13烷测定), H_2 为载气、氢焰检测,这样0.1 μ L,分流比60:1,线速29.9cm/s,在120 $^{\circ}$ C恒温条件下21.02min内分离8个组分(戊烷、辛酮、辛醇、2,6-二甲酚、2,4-二甲基苯胺、萘、 C_{12} 和 C_{13} 烷),见图1。

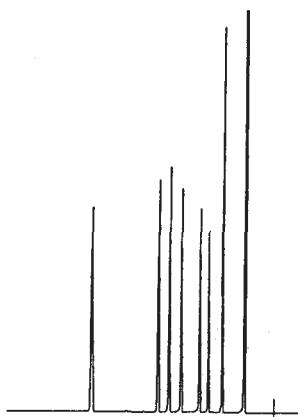


图1 BP1柱分离图

将该柱安装在仪器2#上测乙酸、丁酸、己酸校正因子,柱温60 $^{\circ}$ C(1~2min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 $^{\circ}$ C。柱流速15cm/s,结果见表3。酸的回收率见表4。

刚开机时乙酸峰往往分不好,后来越走越好。酸峰峰形略前倾,重现性尚好,在仪器2#上未见有回收率偏

| 项目 | 乙酸 | 丁酸 | 己酸 |
|------|-------|------|------|
| | 9.18 | 1.74 | 1.44 |
| | 8.43 | 1.89 | 1.57 |
| | 6.69 | 1.63 | 1.59 |
| 校正因子 | 10.9 | 1.56 | 1.65 |
| | 9.94 | 1.71 | 1.57 |
| | | 1.75 | 1.62 |
| | | 1.83 | 1.59 |
| | | | 1.65 |
| 平均值 | *9.18 | 1.73 | 1.60 |

注: *去掉最大、最小值后取平均。

| 项目 | f' | 配制浓度 | 测定值 | 回收率(%) |
|----|------|-------|------|--------|
| 乙酸 | 9.18 | 104.9 | | |
| 丁酸 | 1.73 | 96.4 | 83 | 90.2 |
| 己酸 | 1.60 | 92.2 | 93.1 | 101.0 |

低现象。

因为黄水和发酵液主要测酸,把初温提高、升温速率加快,己酸在6min前出峰,乳酸亦于4.71min(内标前)流出柱子,但检测灵敏度极低,比其他酸低近百倍,只有在进样量很大时(曾用干注射器吸取浓乳酸后全部推出,再拉起1 μ L向色谱柱空针进样)出现很大的峰,当柱温140 $^{\circ}$ C恒温时乳酸峰形十分好,但似有副反应,在己酸后出现一个较大的怪峰,柱温低于100 $^{\circ}$ C,峰形前倾较严重,甚至出现双头峰,柱温100~120 $^{\circ}$ C最为合

适,所以选择60 $^{\circ}$ C(1~2min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 $^{\circ}$ C不仅使各酸较快流出柱子,也是乳酸出峰较好的条件。

为了解黄水中可能存在的己酸乙酯、乳酸乙酯和乳酸等组分是否影响酸的定量,在混酸标准液中分别加入两个酯和乳酸,试验结果见表5,其中1#在标准酸中加入乳酸乙酯和己酸乙酯,2#在标准酸中加入乳酸(见图2,图3),说明对酸的测定基本没影响。

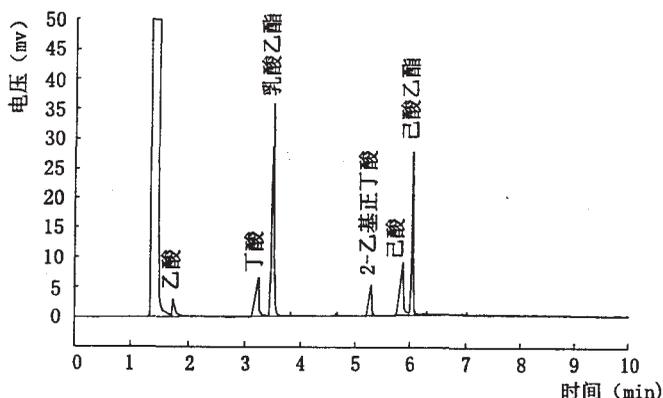


图2 混酸标准液中加己酸乙酯、乳酸乙酯色谱图

3 小结

3.1 BP1柱可用于分析黄水和发酵液中的酸,峰形略前倾但重现性尚好。

(下转第77页)

也高于浓香型、酱香型白酒,丁酸乙酯差别很小。四大酯含量顺序为:己酸乙酯>乳酸乙酯>乙酸乙酯>丁酸乙酯,乳酸乙酯:己酸乙酯=0.587:1,比凤兼浓西凤酒更小,四大酯比例协调,微量成分骨架结构很成功。

3.3.3 珍品西凤酒的风格特征

珍品西凤酒集凤、浓、酱三大香型之长,闻之香气幽雅,入口窖香浓郁、丰满,绵甜醇厚,酒体明快爽净、尾净悠长。

从微量成分含量来看,珍品西凤酒由于香味物质总量较高,尤其是总酸含量提高,决定了其在酒体风格上比凤兼浓西凤酒更为绵甜、协调,尾净。从整体骨架上看,珍品西凤酒兼具酱香酒的高酸、浓香酒的高酯及凤型酒的固有特点,这就使得它集三家之长,风格更独特、典型,酒体更为协调、丰满。正像专家所讲,凤兼复合香型白酒的质量,多兼的比单兼的好,高档产品以多兼为主,大众化产品以单兼为主。

凤兼复合香型白酒是公司近几年开发的兼香型白酒的新产品,经过初步的摸索与探讨,已从微量成分的角度对其进行了分析、研究,初步找出了影响其风格特征的几点规律,但还需要做大量的工作,进行更深入的

探究。我们认为凤兼复合香型白酒已具雏形,质量稳定、品质优良,且上市产品已受到消费者的认可与喜爱,其销量已占到公司白酒总量的一半。我们认为凤兼复合香型白酒正处在它的幼年期,正在发展壮大,将通过不断摸索与探讨,对酒体风格成因从微量成分的角度再做研究、分析,寻找它的规律与特点。

从健康的角度去考虑,还要继续加大科技投入力度,通过科研创新,对白酒的品质进行改进,减少对对人体有害的醛、醇类物质的含量,使白酒对人体健康损害趋零的这一目标逐步实现。凤兼复合香型白酒的发展也应顺应这一历史潮流,使这类白酒的质量不断提高,品质不断改善,使人们真正做到文明生活,健康饮酒。

注:凤型西凤酒,凤兼浓西凤酒、凤浓酱三合一西凤酒各数据均为自测,某浓香型国家名酒,某酱香型国家名酒各项数据均参考李大和著《白酒勾兑技术问答》一书,在此言谢。

参考文献:

- [1] 康明官.白酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,1993.
- [2] 周恒刚.白酒品评与勾兑[M].北京:中国轻工业出版社,1993.
- [3] 李大和.白酒勾兑技术问答[M].北京:中国轻工业出版社,1996.

(上接第 73 页)

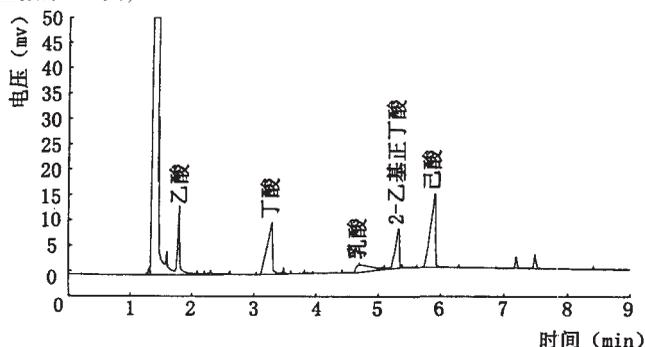


图3 混酸标准液中加乳酸色谱图

3.2 己酸乙酯、乳酸乙酯和乳酸的存在与各酸能分离,不影响酸的定量见(表1,表2)。

3.3 乳酸能出峰但在氢焰检测器中灵敏度极低,试样测定时不一定能得到数据,但至少知道它已流出柱子,数量多亦无碍。

3.4 SP1 柱对极性物保留值小,所以即使有较高沸点杂

表5 各组分在BP1柱上保留值和酸测定结果

| 有机酸 | 保留时间(min) | | 测定值(mg/100mL) | |
|----------|-----------|-------|---------------|-------|
| | 1# | 2# | 1# | 2# |
| 乙酸 | 1.743 | 1.798 | 207.2 | 198.2 |
| 丁酸 | 3.253 | 3.298 | 116.0 | 108.7 |
| 乳酸乙酯 | 3.508 | | | |
| 乳酸 | | 4.708 | | |
| 乙基正丁酸(内) | 5.283 | 5.343 | | |
| 己酸 | 5.863 | 5.918 | 124.0 | 117.7 |
| 己酸乙酯 | 6.038 | | | |

物滞留柱内,只需将柱温升到 200℃以上,很快恢复正常。

3.5 定量校正因子(f')是计算的基准,应多做重复测试,取3个以上数据的平均值。试样测定亦应多次进针,取平均值。

3.6 由于柱子是现成的无可选择,试验是初步的,但在一定程度上说明原来两台仪器结果不相符的原因主要是 INNOWax 柱本身问题,而非仪器和信号处理系统不同之故。●

安琪(赤峰)600万吨干酵母技改工程完工

本刊讯:安琪酵母(赤峰)有限公司600万吨高活性干酵母技改工程于近日顺利完工。该工程建设仅用了6个多月时间。

据悉,安琪赤峰公司这次技改总投资约3000万元,技改达产后可实现利税过千万元。该技改工程的顺利完工将为安琪公司实现“做专业化、国际化大公司”的目标和促进国内酵母生产的合理布局,发挥积极的作用。(小小)

更正

本刊2004年第6期第64页右栏第19行“……装满时能容纳5~8 L/min流量即可……”应为“……装满时能容纳5~8 min的回流量即可……”,特此更正。并向读者和作者表示歉意。

《酿酒科技》编辑部
2004年12月15日