

食用酒中甲醇气相色谱分析方法研究(一)

——ODPN用于食用酒中MeOH测定的色谱条件研究

刘兴平¹, 张 良²

(1. 四川轻化工学院生物工程系, 四川 自贡 643033; 2. 泸州老窖股份有限公司, 四川 泸州 646000)

摘要: 选用 ODPN 作固定相, 采用静态顶空取样技术对食用酒中 MeOH 进行测定。结果表明, 该法准确度高, 重现性好, 平均分析周期 7.55min, 其分析速度是国标 (GDX-102 柱) 的 2.28 倍, 是一简便、快速、准确的 MeOH 测定 GC 法。它的建立加强对酒类市场的及时监督具有重要的意义。

对 ODPN 用于食用酒中 MeOH 的分析进行了研究。通过 3 种固定液的比较, 结果显示, ODPN 能较好的分离食用酒中的 MeOH。对几种不同 ODPN 含量的柱子进行对比研究, 色谱柱 ODPN 含量取 10%; 对所制柱子的色谱条件进行系统研究, 最适色谱条件为: N₂ 流速 35ml/min, H₂ 流速 25ml/min, Air 流速 300ml/min, 柱温 45℃, 汽化温度 100℃, 检测器温度 120℃。

关键词: 食用酒; 甲醇; 气相色谱分析; 色谱条件

中图分类号: TS262; O623.411; O657.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2001)03-0067-04

Study on the Methods for Determining Methanol in Edible Wine Using Gas Chromatography(Part 1)

——Chromatographic Conditions of ODPN to Determine Methanol in Edible Wine

Liu Xing-ping¹ and ZHANG Liang²

(1. Sichuan Institute of Light Ind. & Chem. Tech., Zì gong, Sichuan 643033, China; 2. Luzhou Laojiao Co., Ltd., Luzhou, Sichuan 64600, China)

Abstract: The study is about the method for determining MeOH in edible wine using ODPN as stationary phase through static-head-space-sampling technique the results suggested that it is a rapid analytical method with high accuracy and good reapearance, its average analysis cycle is 7.55 min, and the rate of analysis is 2.28 times faster than that of standard method of our country (GDX-102column).

The study on analysis of MeOH in edible wine with ODPN is introduced in this paper. The results suggested that ODPN is the best one for analysing MeOH in edible wine through comparing three stationary phases. The content of ODPN in chromatographic column prepared, which obtained through the comparable study of several contents of stationary phase, is determined by 10%. The optimal chromatographic conditions as following: velocity of nitrogen, hydrogen and air is 35ml/min, 25ml/min, and 300ml/min respectively; temperature of column and vaporizing chamber is 45℃, 100℃ respectively; temperature of detector is 120℃.

Key words: edible wine; methanol; Gas Chromatographic analysis; Chromatographic conditions

0 前言

甲醇(Methanol, 缩写 MeOH)是食用酒中的有害成分,也是最重要的卫生指标之一^[1]。它对人体的毒害不仅仅是头晕、头痛等,还可造成失明,甚至死亡^[1]。因此,国标对食用酒中的甲醇含量作了严格规定,60度酒中甲醇含量最高不得超过 0.04mg/100ml^[2]。尽管如此,近几年因食用酒中甲醇含量超标引起中毒的事件时有发生。为防止这类事件的再度发生,除严格执法以外,为酒类市场提供更加有效的甲醇分析方法是十分重要的。

国标 GB5009.48-85 规定,蒸馏酒及配制酒中甲醇测定方法为:碱性品红亚硫酸比色法和气相色谱法(GDX-102)。碱性品红亚硫酸比色法存在操作繁琐、费时等缺点^[3],难以实现及时、快速监督市场;GDX-102 柱 GC 法虽快速,但 GDX 在保存和使用中较易吸附水分而失去活性,用前和用过一段时间后需进行活化处理^[4,5];同时由于 GDX 的疏水性,水在大多数有机化合物之前流出色谱柱,水的干扰使基线上漂,一不注意则影响甲醇测定的准确性^[5]。本研究针对甲醇本身的性质,从几种所选固定液中筛选

出适合甲醇测定的固定液,对其检测条件进行研究,以期建立新的 GC 分析法。

1 试验材料

酒样:云深大曲(富顺县泸阳曲酒厂),市售。

主要试剂及药品:甲醇(G. C., 5mL, 上海试剂一厂); $\beta\beta'$ -氧二丙腈($\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile, 缩写 ODPN, G. C., 上海化学试剂厂);二甘油(Diglycerol, DG, G. C., 上海化学试剂一厂);乙二醇(Ethylene glycol, Ethanediol, G. C., 上海化学试剂一厂);上试 101 酸洗硅烷化白色硅藻土载体(G. C., 上海化学试剂一厂)。

2 试验方法

2.1 固定液的选择^[4~7]

2.1.1 固定液种类的选择

本研究选用乙二醇、DG、ODPN 3 种极性固定液进行试验,比较不同固定液对样品中难分离物质对甲醇、乙醛的分离效果,选择适宜的固定液。

收稿日期:2001-02-16

作者简介:刘兴平(1966-),女,重庆人,硕士,讲师,参加课题多项,获省科技成果三等奖一项,市政府科技成果三等奖一项。

2.1.2 固定液配比的选择

对含5%、10%、15%、20%、30%、40%固定液的柱子进行试验,研究固定液配比对柱效的影响,以及柱容量与固定液含量的关系,以确定适宜的固定液配比。

2.2 色谱条件的选择

首先通过单因子试验,确定各色谱条件的取值范围(对于检测室温度,从80~200℃,灵敏度几乎相同^[8],但为了防止水蒸汽凝结和样品冷凝,温度应大于100℃^[5]。本研究直接将检测室温度控制为120℃)。然后通过正交试验对FID响应值影响较大的主要因素有柱温、氢气流速、氮气流速、空气流速,采用正交试验法进行优选^[9],每个因素取3个水平因子(见表3)。同时考察氢气流速、氮气流速、空气流速之间的交互效应,采用L₂₇(3¹³)正交表安排试验(见表4)。

2.3 MeOH定性、定量方法^[2] GB5009.48—85。2.4 柱效和分离度的表示方法^[10]

柱效:本研究用理论塔板高度HETP(Height Equivalent to Theoretical Plate)来表示。

分离度R:本研究采用半峰宽分离度表示。

3 实验结果与分析

3.1 固定液种类的选择

通过对不同固定液进行试验(如表1),结果表明,ODPN对MeOH、CH₃CHO的分离效果最好;而乙二醇对MeOH、CH₃CHO分离的结果,α较接近1.0,故无论该柱柱效有多高,对分离均不产生实际效果,二者难以分离开;二甘油虽然其α大于1.2^[4],但不如ODPN对二者分离的效果好。故本研究选用ODPN作为固定液对MeOH进行分析测定。

表1 不同固定液对MeOH、CH₃CHO的分离效果

固定液	乙二醇	二甘油	ODPN
平均相对保留值(α)	1.09	1.24	1.43
S. D.	0.040	0.043	0.032
C. V. (%)	3.67	3.47	2.24

注:柱温为乙二醇、ODPN 40℃,二甘油 70℃;流速为H₂25ml/min, N₂30ml/min, Air250ml/min;汽化温度110℃;检测器温度120℃;固定液配比10%。

3.2 固定液含量对柱效的影响

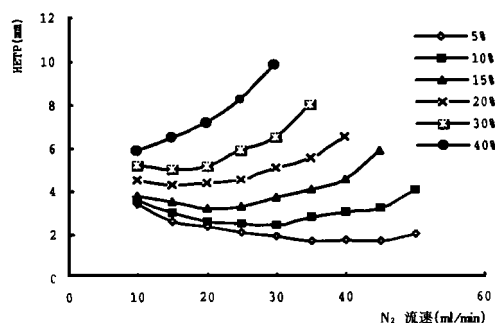
固定液含量的多少直接影响色谱柱柱效^[5,6,11]。为此,本研究对含不同ODPN的柱子进行比较。其Van Deemter曲线如图1所示。试验结果表明,ODPN含量在5%~40%范围内,含量越低,柱效越高。在本研究中,ODPN含量为5%时,柱效(板高)可达1.6mm。但试验中还发现,ODPN含量越低,其柱容量也越低,如表2所示。而本研究的主要目的是要测定大量主体成分乙醇中的微量组分MeOH,故确定固定液含量应适当考虑柱容量。综合考虑,本研究ODPN含量选用10%。

3.3 色谱条件的选择

3.3.1 载气流速对柱效的影响^[1,5,6,12,13]

由Van Deemter方程 $H = A + B/u + C \cdot u$ 知,载气(氮气)流速是影响柱效的主要因素,在其他条件一定的前提下,柱效(板高)与载气流速呈双曲线关系。如图1,曲线上呈现一最低点,该点载气流速即为要选择的最佳载气流速 U_{opt} 。N₂在图1中,固定液(ODPN)含量为10%的曲线上,其 U_{opt} , N₂位于30~35ml/min之间,本研究取33ml/min为以后试验的载气流速。

3.3.2 柱温的选择



注: H₂ 流速 25ml/min, Air 流速 250ml/min, 汽化温度 110℃, 柱温 45℃, 检测器温度 120℃。

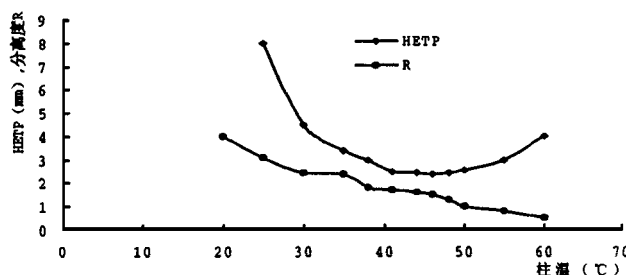
图1 固定液含量对柱效的影响

表2 柱容量与固定液含量的关系

固定液含量(%)	5	10	15	20	30
平均柱容量(μl)	1.5	3.2	4.3	5.5	7.0
S. D.	0.055	0.065	0.090	0.088	0.122
C. V. (%)	3.67	2.03	2.09	1.60	1.74

注:色谱条件同图1。

据色谱理论,柱温是影响柱效(板高)和分离度的重要因素^[11,12,14,15],而且柱效同柱温呈双曲线关系,即 $H = A + B/T + C/T^2$ (H柱效, T柱温, A、B、C常数)^[15]。通过改变柱温,研究相应柱温下的柱效和分离度,它们间的变化规律如图2。试验表明,随柱温的升高,分离度R逐渐减小。当柱温高于48℃时, R已小于1.5。故温度使用范围只能在20~48℃范围内。在此范围内,柱效随柱温的升高逐渐增大,但达到一定值后,柱效又逐渐减小,在41~46℃范围内,柱效达最高,而且在此温度范围内, MeOH已达理想分离,峰形不拖尾。故本研究取42℃为以后试验的柱温。



注: N₂ 流速 33ml/min, H₂ 流速 25ml/min, 柱温 42℃, 汽化温度 110℃, 检测器温度 120℃。

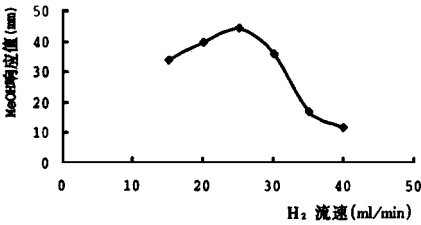
图2 柱效和分离度随柱温的变化规律

3.3.3 氢气流速对检测结果的影响

文献报道,氢气流速是影响检测器灵敏度的重要因素^[1,9,12],通过不同氢气流速对MeOH峰高响应值的影响试验,如图3所示。结果表明,氢气流速在25ml/min之处, MeOH峰高响应值达最大,增大或减小氢气流速,都将降低检测器的灵敏度。因此,本研究选择25ml/min为以后试验的氢气流速。

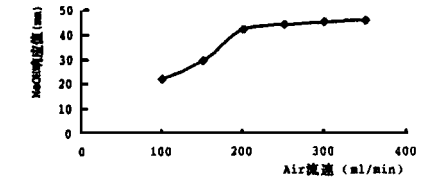
3.3.4 空气流速对检测结果的影响^[6,13]

在不同的空气流速下研究MeOH峰高响应值的变化规律,结果如图4所示,空气流速较低时,对检测器灵敏度(MeOH峰高响应值)影响较大,但达到200ml/min后,检测器灵敏度逐渐稳定。故空气流速只要大于200ml/min而以检测器氢火焰不熄灭为度。本研究取250ml/min试验。



注: N₂ 流速 33ml/min, Air 流速 250ml/min, 柱温 42℃, 汽化温度 110℃, 检测器温度 120℃。

图3 H₂ 流速与 MeOH 峰高响应值的关系



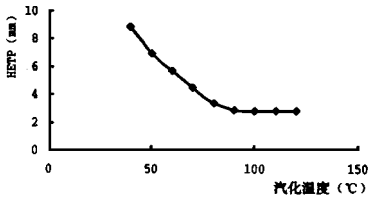
注: N₂ 流速 33ml/min, H₂ 流速 25ml/min, 柱温 42℃, 汽化温度 110℃, 检测器温度 120℃。

图4 Air 流速对 MeOH 响应值的影响

3.3.5 汽化温度对柱效的影响

汽化温度选择不当可影响到色谱柱的柱效及检测结果^[11]。本研究对柱效与汽化温度的关系进行了研究, 如图5所示。结果表明, 在较低的温度范围内, 汽化温度的变化对柱效的影响较

显著, 当汽化温度达到 90℃后, 其对柱效的影响开始缓慢, 以后逐渐稳定。图5显示, 汽化温度大于或等于 100℃, 对柱效无明显影响, 故汽化温度选为 100℃。



注: N₂ 流速 33ml/min, H₂ 流速 25ml/min, Air 流速 250ml/min, 柱温 42℃, 检测器温度 120℃

图5 汽化温度对柱效的影响

3.3.6 最佳色谱检测条件的研究

本研究采用正交试验对影响检测结果较大的4个主要因素: 柱温、氢气流速、空气流速、氮气流速进行优选, 因素水平如表3, 实验结果如表4、表5。

表3 色谱条件优化正交试验因素水平表

水平	因素			
	A 氢气流速 (ml/min)	B 氮气流速 (ml/min)	C 空气流速 (ml/min)	D 柱温 (℃)
1	25	35	200	35
2	30	30	250	40
3	35	25	300	45

表4 色谱条件优化正交试验设计方案及方差分析计算表(L₂₇(3¹³))

试验号	因素												峰高 (mm)
	B	(AxB) ₁ (CxD) ₂	(AxB) ₂	C	(AxC) ₁ (BxD) ₂	(AxC) ₂	(BxC) ₁ (AxD) ₂	D	(AxD) ₁	(BxC) ₂	(BxD) ₁	(CxD) ₂	
1	1(20)	1(35)	1	1(200)	1	1	1	1(35)	1	1	1	1	23
2	1(20)	1(35)	1	2(250)	2	2	2	2(40)	2	2	2	2	42
3	1(20)	1(35)	1	3(300)	3	3	3	3(45)	3	3	3	3	56
4	1(20)	2(30)	2	1(200)	1	1	2	2(40)	2	3	3	3	46
5	1(20)	2(30)	2	2(250)	2	2	3	3(45)	3	1	1	1	43
6	1(20)	2(30)	2	3(300)	3	3	1	1(35)	1	2	2	2	35
7	1(20)	3(25)	3	1(200)	1	1	3	3(45)	3	2	2	2	38
8	1(20)	3(25)	3	2(250)	2	2	1	1(35)	1	3	3	3	26
9	1(20)	3(25)	3	3(300)	3	3	2	2(40)	2	1	1	1	40
10	2(25)	1(35)	2	1(200)	2	3	1	2(40)	3	1	2	3	28
11	2(25)	1(35)	2	2(250)	3	1	2	3(45)	1	2	3	1	46
12	2(25)	1(35)	2	3(300)	1	2	3	1(35)	2	3	1	2	30
13	2(25)	2(30)	3	1(200)	2	3	2	3(45)	1	3	1	2	25
14	2(25)	2(30)	3	2(250)	3	1	3	1(35)	2	1	2	3	26
15	2(25)	2(30)	3	3(300)	1	2	1	2(40)	3	2	3	1	38
16	2(25)	3(25)	1	1(200)	2	3	3	1(35)	2	2	3	1	16
17	2(25)	3(25)	1	2(250)	3	1	1	2(40)	3	3	1	2	26
18	2(25)	3(25)	1	3(300)	1	2	2	3(45)	1	1	2	3	42
19	3(30)	1(35)	3	1(200)	3	2	1	3(45)	2	1	3	2	18
20	3(30)	1(35)	3	2(250)	1	3	2	1(35)	3	2	1	3	24
21	3(30)	1(35)	3	3(300)	2	1	3	2(40)	1	3	2	1	35
22	3(30)	2(30)	1	1(200)	3	2	2	1(35)	3	3	2	1	11
23	3(30)	2(30)	1	2(250)	1	3	3	2(40)	1	1	3	2	23
24	3(30)	2(30)	1	3(300)	2	1	1	3(45)	2	2	1	3	34
25	3(30)	3(25)	2	1(200)	3	2	3	2(40)	1	2	1	3	13
26	3(30)	3(25)	2	2(250)	1	3	1	3(45)	2	3	2	1	26
27	3(30)	3(25)	2	3(300)	2	1	2	1(35)	3	1	3	2	22
T ₁	349	301	273	218	290	296	254	26		265			总和
T ₂	277	282	289	285	282	271	263	278		286			
T ₃	206	249	270	276	332	271	273	328		281			832
T ₁	39	33		24				25					
T ₂	31	31		31				31					
T ₃	23	28		37				36					

表5 方差分析表

方差来源	变差平方和	自由度	方差估计值	F值	F _{0.05(2,6)}	F _{0.01(2,6)}	显著性	最佳水平
A 氢气流速	1136	2	568	16.7	5.14	10.92	* *	A ₁
B 氮气流速	158	2	79	2.3	5.14	10.92		B ₁
C 空气流速	726	2	363	10.7	5.14	10.92	*	C ₃
D 柱温	578	2	289	8.5	5.14	10.92	*	D ₃
A×B交互效应	34	4						
A×C交互效应	90	4	34					
B×C交互效应	135	4						
试验误差	345	6						
总和	3202	26						

结果显示,因素A、B、C之间不存在交互效应;氢气流速对检测结果的影响达极显著水平,空气流速、柱温达显著水平,氮气流速的影响不显著;各因素主次顺序为A(氢气流速)→C(空气流速)→D(柱温)→B(氮气流速)。从响应值(峰高)看,第3号试验组合达最大(56mm),而方差分析结果,最优条件组合为A₁B₁C₃D₃,正好是第3号试验组合。在该组合中,A₁(25 ml/min)、B₁(35 ml/min)、D₃(45℃)与前面单因子试验取得的结果基本一致,C₃(300 ml/min)大于200 ml/min,但处于空气流速的适宜取值范围。因此,在以后的研究中,均采用此选出的最优条件组合,即氢气流速25 ml/min,氮气流速35 ml/min,空气流速300 ml/min,柱温45℃。

4 结论

本研究自选固定液,自制色谱柱,以大曲酒为样品,以分析MeOH为目的,采用液体直接进样法分析酒中MeOH,对自制色谱柱的色谱条件进行了详细的研究。

4.1 通过对比研究,筛选出ODPN用于MeOH分析,并确定出ODPN的配比为10%。

4.2 其最佳色谱条件为:氢气流速25 ml/min,氮气流速35 ml/min,空气流速300 ml/min,汽化室温度100℃,柱温45℃,检测器温度120℃。

参考文献:

- [1] 贡献,陈周平,等.气相色谱法与白酒分析[M].成都:四川科学技术出版社,1989.
- [2] 宋顺达.食品标准大全[M].沈阳:辽宁大学出版社,1992.
- [3] 董岭.气相色谱法在四川白酒分析中的应用[J].酿酒科技,1991,(1):26.
- [4] 许国旺,卢佩章.气相色谱柱子和固定相的选择[J].色谱,1991,9(4):217.
- [5] 吉林化工研究院.气相色谱实用手册[M].北京:化学工业出版社,1983.
- [6] 王福荣,等.酿造工业分析[M].北京:中国食品信息中心,1984.
- [7] Jennings W., [J]. J. Chromatogr. 1990, 28(7):385.
- [8] 沈小婉.色谱法在食品分析中的应用[M].北京:北大出版社,1992.
- [9] 王叔淳.食品分析数理统计与质量控制[M].北京:人民卫生出版社,1991.
- [10] 达世禄.色谱学导论[M].武汉:武汉大学出版社出版,1988.
- [11] 傅若农,等.气相色谱与热分析技术[M].北京:国防工业出版社,1989.
- [12] 李石虞.色谱学[M].重庆:西南农业大学分析教研组,1990.
- [13] Wilson et al. [J]. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1991, 74: 248.
- [14] 成都科技大学分析化学教研室.分析化学手册(第四分册)[M].北京:化学工业出版社,1979.
- [15] De Wet. W. J., et al. [J]. Anal. Chemi. 1985, 30: 325.

白酒新星“奥淳酒”、“养身道酒”

内蒙古白酒协会会长范仲仁

白酒和其他酒种相比,相对来说也有不足之处。就白酒本身来说,适量饮用除了能够舒筋活血,促进血液循环之处,基本没有营养,而不像啤酒有“液体面包”,黄酒有“液体蛋糕”之美称。如何能使白酒既保持固有风格,又富营养,这是白酒界多年来一直探索攻关的重大课题,也是广大消费者逐步走向成熟,饮酒追求营养、保健的强烈愿望。

在酒类市场上摸爬滚打了十余年,现任内蒙古奥淳酒业有限责任公司的郭凌云却独辟蹊径,毅然离开宁城老窖副总的高位,决心在改造传统白酒上独立创业一番,成功地研制开发了“奥淳酒”、“养身道酒”,独创了被卫生部批准为健字号的营养白酒。该酒的功能性成分不仅能定性,而且能定量,填补了国内同类产品研究成果的空白,在全国同行业处于领先水平。“奥淳酒”、“养身道酒”1999年11月30日通过了国家级专家的鉴定,成为白酒界一颗闪亮耀眼的新星,得到了我国白酒泰斗周恒刚老先生为代表的白酒界权威专家一致赞誉和高度评价。全体与会专家代表为“奥淳酒”、“养身道酒”题写了“中国一绝”的题词。这是我区白酒行业的骄傲,也是对奥淳酒业有限责任公司所取得的成功充分肯定。

“奥淳酒”、“养身道酒”系以优质纯粮白酒为酒基,添加经卫生部批准使用药食同源的灵芝、西洋参、黄芪、茯苓等名贵药材,引进南开大学生物研究所高新技术研究成果,脱色去味,经科学勾兑调配而成的保健型功能白酒。该酒不仅保持了传统白酒的固有风格,而且增添了名贵药材的有效营养保健成分,具有抗疲劳功能,饮用安全、营养卫生,是一项高科技创新产品。它的研制成功,为我国白酒行业调整产品结构开辟了一条新的途径,也为我国白酒行业运用现代高新科学技术,改造和提高传统产业,提供了有益的经验。

“奥淳酒”、“养身道酒”做到了传统工艺与现代高新生物技术研究成果的结合;饮酒与营养保健功能的结合;浓香、酱香、药香之巧妙结合。香气浓郁而不艳,自然舒适;口味甘甜不腻、适口;酒体丰满醇厚,不烈不冲;酒度低而不淡。坚持饮用有利营养保健,特别是细品慢饮,美的享受尽在其中。

祝“奥淳酒”、“养身道酒”这颗闪亮的新星,在广大消费者的青睐和精心呵护下,光芒四射,日益辉煌!