

# 白酒专用毛细柱 测定浓香型白酒中甲醇含量的探讨

□徐万秀

GB2757-2012白酒卫生检验指标中甲醇是酒类检测的一项重要指标,并对白酒中甲醇含量有严格规定,白酒中甲醇含量应低于0.6g/L。有些酒厂对质量控制不严,可能会产生甲醇含量超标的问题。

国标GB/T5009.48-2003采用气相色谱法GDX-102填充柱对白酒中甲醇进行恒温分析,该法出峰时间长、分离效果差,甲醇与乙醇峰不能完全分离,且乙醇峰拖尾,影响甲醇的分离效果。目前,国内外普遍采用毛细管色谱技术分析酒中的微量成分,气相色谱法已经成为应用于白酒分析中最为广泛和有效的仪器分析技术。

本文采用白酒专用毛细柱程序升温直接进样的气相色谱方法测定浓香型白酒中甲醇含量,分离效果好,分离时间加快,提高分析速度,取得了满意的结果。

## 一、材料与与方法

### 1.仪器及试剂

仪器:GC2014C型气相色谱仪,配带Aoc-20i自动进样器和GCsolution色谱工作站,FID检测器,sarrorius BS210S电子天平,Milli-Q超纯水机,GC9790气相色谱仪,填充柱,SPH-300A氢气发生器和SPB-3全自动空气发生器,AT白酒专用柱18m×0.53mm×1.0μm。

### 2.试剂和材料

无水乙醇(色谱纯)、甲醇标准溶液(1.00mg/mL,中国计量科学研究院化学所)、白酒混标、超纯水、样品为浓香型白酒样品。

### 3.色谱条件

AT白酒专用柱18m×0.53mm×1.0μm;载气:氮气;尾吹气流速30mL/min;氢气流速40mL/min;空气流速

400mL/min;进样方式:分流;压力15.6kPa;柱流量5.00mL/min;线速度39.3cm/ses;吹扫流量2.0mL/min;进样口温度180℃;检测器温度200℃;柱温:初始温度45℃,恒温3min,以6℃/min程序升温至200℃,保持10min;进样量1μL。

## 二、色谱条件的优化

色谱条件的优化是一个关键因素,程序升温中柱温、检测器温度、汽化室温度及不同载气流速对被测组分分离度的影响很重要。

### 1.柱温的选择

柱温是影响分析时间、分离度、灵敏度的重要因素。若柱温低,则分离时间长,甲醇峰扁平;柱温高,甲醇与乙醇分离度差。

当柱温为60℃时,分离度不够,甲醇峰与乙醇峰没有完全分开,而且好几个峰都没有分开,还有重合峰,有些峰还扁平(见图1)。

当柱温为50℃时,分离度还是不好,甲醇峰与乙醇峰又没有分开(见图2)。

当柱温为35℃时,甲醇峰有些拖尾,而且出峰时间变长。

当柱温为45℃时,甲醇峰与乙醇峰完全分离,对称性也好,峰型也漂亮(见图3)。

通过以上条件优化后,最终决定将柱温设为45℃。

然后采取程序升温,升温速度设低后,出峰时间很长,后出的峰扁平,升温速度设高后,出峰时间快,分离效果差,最佳升温速度为6℃/min。

柱流量的选择:流量太大,分离效果差,流量小,分析时间长,峰形扁平,最佳流量为5.0mL/min。分流

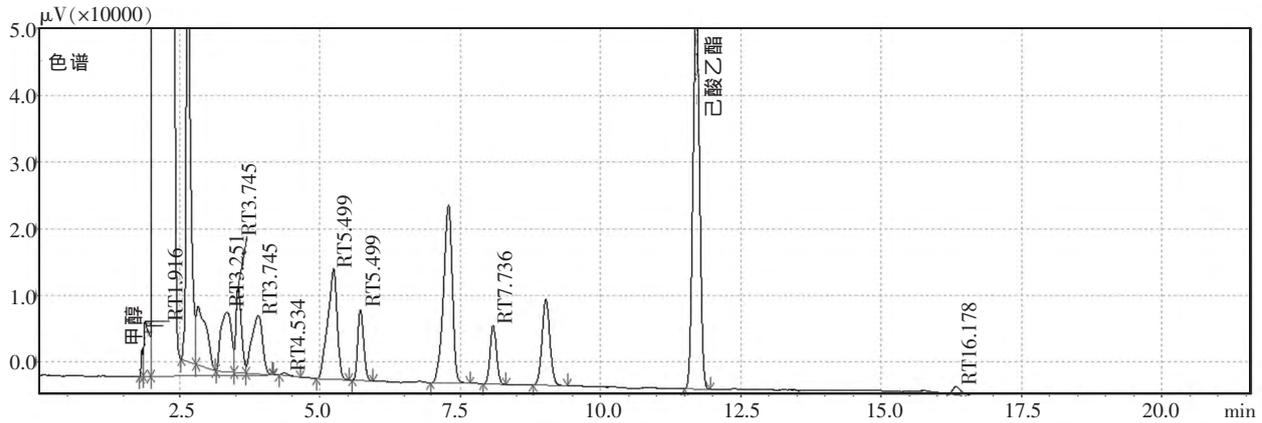


图1 柱温为60°C时色谱分离情况

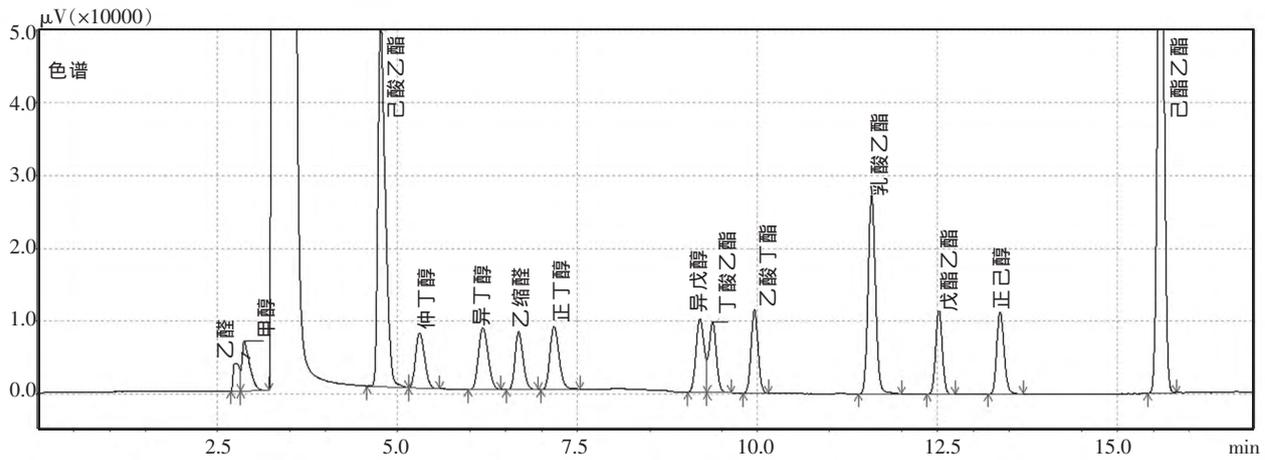


图2 柱温为50°C时色谱分离情况

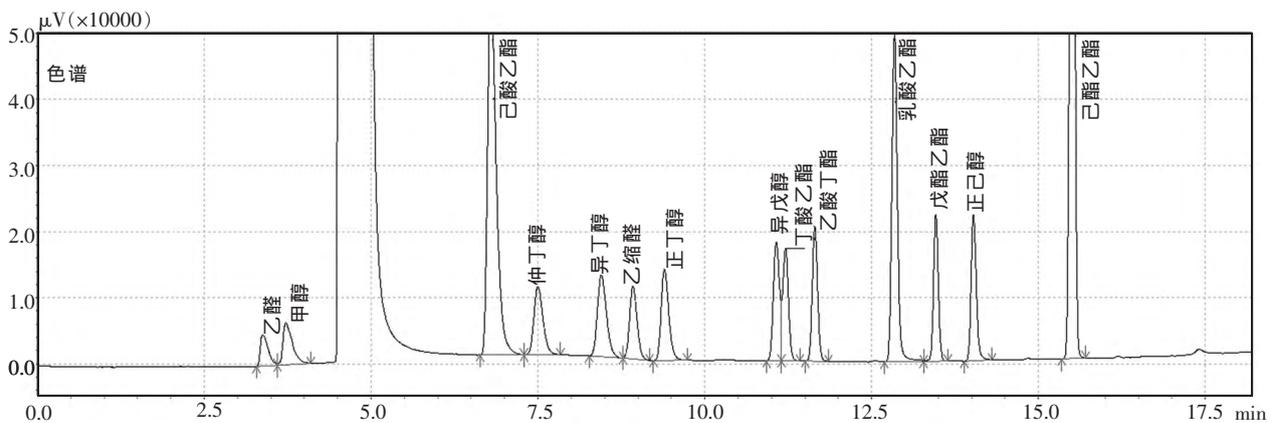


图3 柱温为45°C时色谱分离情况

比的选择:一般分流比的大小会影响分流歧视,对结果有一定影响,一般分流比越大,越有可能造成分流歧视,因此选用分流比5:1。

## 2. 汽化温度的选择

汽化温度取决于样品的挥发性、沸点范围及进样量

等因素,汽化温度选择不当,会使柱效下降。甲醇的沸点是64.5°C。根据组分沸点,我们选择汽化室的温度由低到高做实验,结果表明已知甲醇标样浓度为0.100g/L,汽化室的温度为180°C及以上时,标样检出含量最高并且含量保持不变。因此,选择汽化室的温度为180°C。

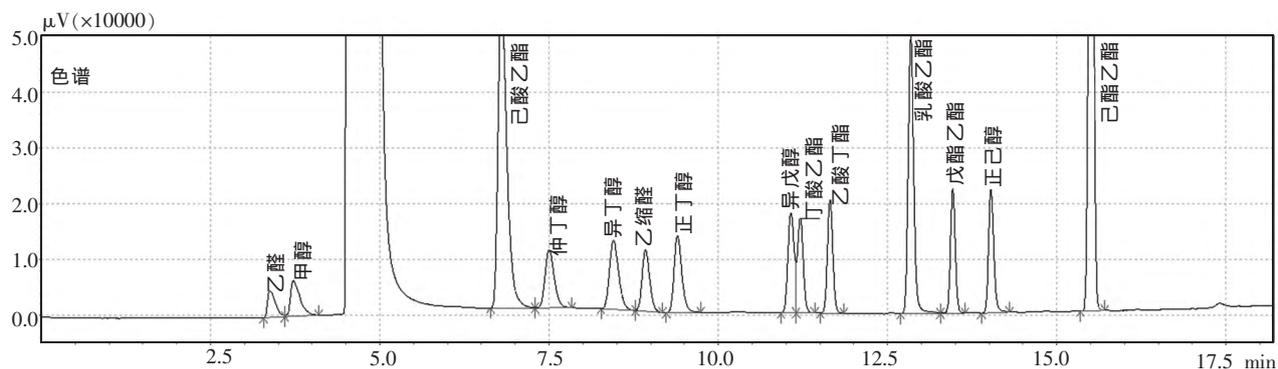


图4 混合标准色谱图

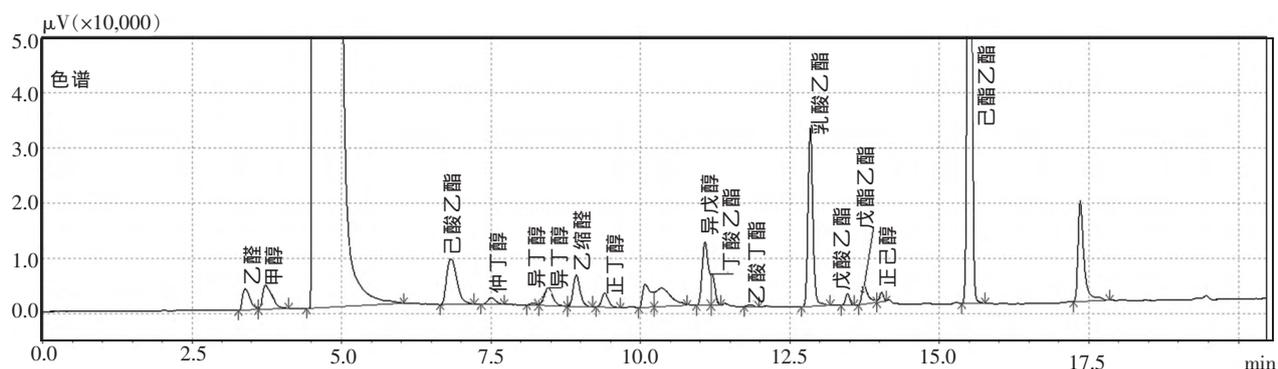


图5 毛细柱白酒样品色谱图

### 3. 检测器温度的选择

检测器的温度应大于汽化室温度，这主要是为了防止水蒸气冷凝和样品冷凝。我们对检测器温度的选择从160℃到240℃由低到高做实验，结果表明，已知甲醇标样浓度为0.100g/L，检测器的温度为200℃及以上时，标样检出含量最高并且含量保持不变。因此，选择检测器的温度为200℃。

通过条件实验，确定色谱的最优条件为：柱温45℃，进样口温度180℃，检测器温度200℃，进样量1μL，5:1分流进样。程序升温：初始温度为45℃，保持3min；以6℃/min升温至200℃，保持10min，在本色谱条件下，对样品和混合标准溶液进行分析，分离效果好，实验取得了满意的结果。

### 三、测定方法

参照GB/T5009.48-2003《蒸馏酒及配制酒卫生标准的分析方法》气相色谱法进行测定。

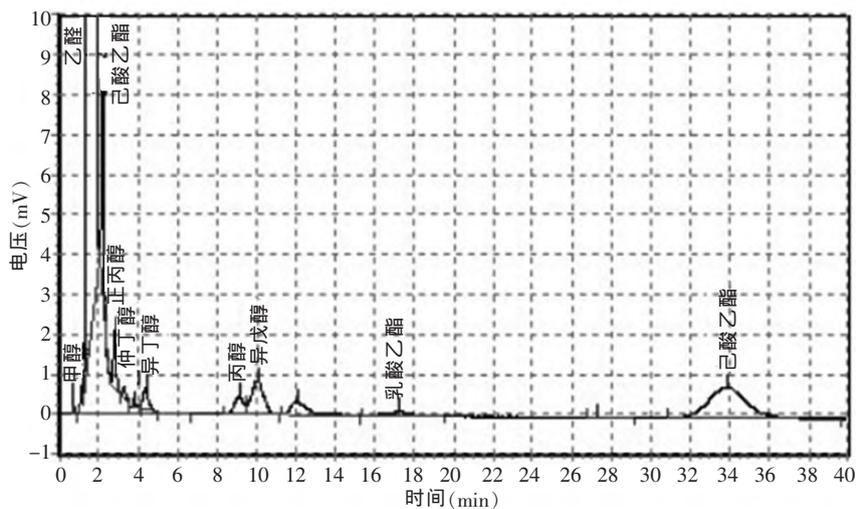


图6 填充柱样品色谱图

在上述色谱条件下，待仪器基线稳定，将样品摇匀后取两平行样直接倒入样品瓶中，放入进样架上，再将甲醇标准溶液倒入样品瓶中，放在进样架上，采用自动进样器进样，进样体积1μL，以保留时间定性、峰面积定量，结果显示在本条件下能将甲醇完全分开。由图4、图5可见，甲醇保留时间为3.723min，此时甲醇可较好地与其他峰分离。从图5和图6比较可以看出，图6填充柱对

浓香型白酒中的甲醇分离效果差, 甲醇与乙醇峰不能完全分离, 且乙醇峰拖尾, 影响甲醇的分离效果, 其他组分出峰时间长; 而图5是采用白酒专用毛细柱分析白酒中的甲醇含量, 其他组分出峰时间快, 甲醇分离效果好, 甲醇与乙醇峰完全分离, 且峰型好看, 结果准确。

#### 四、样品测定

取浓香型白酒样品在同一条件下重复测定5次, 结果(见表1)表明此方法具有良好的重复性。

#### 五、准确度实验

取白酒混标标样在同一条件下重复进样5次, 结果(见表2)表明, 本方法具有良好的精密度。

#### 六、检出限

在同一条件下, 取白酒混标平行测定10次, 以3倍信噪比计算本方法的最低检出限为0.06g/L。

#### 七、回收试验

在浓香型白酒样品中加入一定量的标准样品, 然后进行加标回收试验, 结果如表3所示。

#### 八、结果讨论

甲醇是影响白酒质量的重要成分, 从色谱图显示可以看出, 甲醇分离良好、峰形对称。实验结果表明, 本文采用白酒专用毛细柱程序升温直接进样的气相色谱方法测定浓香型白酒中甲醇含量, 准确度高、精密度和重复性好, 可直接进样, 加快分析速度, 而且操作方便、简单易行, 不需任何处理, 适合大批量样品测定, 大大提高了灵敏度和准确度; 同时能够满足白酒中甲醇含量的测定, 符合GB2757-2012蒸馏酒及其配制酒检验的要求。浓香型白酒甲醇含量为0.169g/L, 均低于新国家标准0.6g/L的要求。

如果白酒中甲醇含量远远高于新国标规定的0.6g/L限值时, 将对消费者健康构成危害。一些造假分

表1

| 检测次数<br><i>n</i> | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 平均值  | 标准差 <i>s</i> |
|------------------|------|------|------|------|------|------|--------------|
| 甲醇含量<br>(g/L)    | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.0033       |

表2

| 检测次数<br><i>n</i> | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 平均值  | 标准差 <i>s</i> |
|------------------|------|------|------|------|------|------|--------------|
| 甲醇含量<br>(g/L)    | 0.31 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 0.0037       |

表3 回收试验结果

| 组分名称 | 测定值<br>(g/L) | 加标量<br>(g/L) | 测定总量<br>(g/L) | 回收率<br>(%) |       |
|------|--------------|--------------|---------------|------------|-------|
| 甲醇   | 低浓度          | 0.213        | 0.306         | 0.495      | 92.2  |
|      | 中浓度          | 0.213        | 0.524         | 0.729      | 98.5  |
|      | 高浓度          | 0.213        | 0.791         | 1.02       | 102.0 |

子的手段越来越高明, 有时通过外包装及感官品评难以区分真假, 以至于中毒时有发生。本实验在检测甲醇的同时不仅能鉴别白酒真伪, 而且根据色谱峰的多少还可确定白酒优劣, 白酒在酿造过程中除产生大量乙醇外, 还含有种类众多的微量有机化合物酸、酯、醇、醛等, 这就决定了白酒独特的香味, 色谱峰越多, 酒的质量越好。目前, 测定白酒中的甲醇含量国家标准方法是填充柱气相色谱法, 但填充柱测定白酒中的甲醇含量分离度不好, 而且分析时间长。使用白酒专用毛细柱气相色谱法测定浓香型白酒中甲醇含量, 分离度、分析速度等比填充柱好, 分析时间快, 柱效高等, 能准确地测定出浓香型白酒中的甲醇含量。

作者单位【甘肃省嘉峪关市产品质量计量和特种设备检验检测中心】

DOI:10.16569/j.cnki.cn11-3720/t.2017.03.039

## 投稿相关问题可网上咨询

编辑部网站“作者投稿咨询平台”自推出以来极大地方便了广大《中国计量》杂志作者。许多作者纷纷留言咨询、献策, “作者投稿咨询平台”已成为编辑与作者相互交流的互动平台。

有的初次投稿的作者不太了解《中国计量》杂志投稿相关流程, 可登录编辑部网站“投稿咨询”平台留言咨询(<http://www.jlbjb.com/service/fb/>)。我们将定期对留言进行回复。

《中国计量》编辑部