

气相色谱法同时测定白酒中的特征性香气成分

李 燕 张 燕 张 书 文

(国家葡萄酒及白酒、露酒质量监督检验中心,烟台 264001)

摘要 采用毛细管气相色谱法同时测定白酒中特征性香气成分。色谱柱为 HP - Innowax (30 m \times 0.32 mm i d , 0.5 μ m),采用间歇式升温方式,检测器为氢火焰离子化检测器(FID)。在选定的色谱条件下,不同香气成分得到较好的分离。方法回收率为 95.0% ~ 104.0%,测定结果的相对标准偏差为 0.4% ~ 4.1% ($n=4$),检出限为 0.05 ~ 1.5 mg/L。

关键词 白酒 毛细管气相色谱 特征性香气成分

根据香气和工艺不同,白酒可以分为很多种,比如浓香型白酒、清香型白酒、米香型白酒、豉香型白酒、特香型白酒以及芝麻香型白酒等。不同香型的白酒,其特征性香气成分不同,主要香型成分为己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、庚二酸二乙酯、辛二酸二乙酯、壬二酸二乙酯、3-甲硫基丙醇、-苯乙醇等,特征性香气成分的含量是判定不同类型白酒酒质优劣的重要指标之一,并且直接影响到白酒的风味。许多学者针对不同香型白酒的香气成分做了大量的研究^[1-3],但仅仅局限于单成分分析,利用毛细管气相色谱法同时测定不同香型白酒中特征性香气成分还未见报道。

笔者通过对仪器条件的优化与选择,确定了色谱柱类型、升温程序、柱流速等优化条件,实现了不同香气成分的同时分离与测定,使白酒样品的测定更加简便、易行,用于成分复杂的样本测定获得了满意结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:6890型,配 FID 检测器、自动进样器,美国安捷伦公司;

乙醇:GR级;

乙酸乙酯、甲醇、丙酸乙酯、2-丁醇、丁酸乙酯、丙醇、异丁醇、1-丁醇、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙醇、辛二酸二乙酯:纯度不小于 99%;

3-甲硫基丙醇:纯度为 98%;

庚二酸二乙酯:纯度不小于 96.0%;

壬二酸二乙酯:纯度不小于 90%。

1.2 样品采集

样品采用市售抽检白酒:清香型白酒为杏花村酒;浓香型白酒为烟台古酿;芝麻香型白酒为景芝酒;豉香型白酒为玉冰烧;特香型白酒为四特酒。

1.3 混合标准样品的配制

根据不同香型白酒中各组分大致的含量,合理设计出混合标样中各组分的浓度。准确称取一定量的标准物质乙酸乙酯、甲醇、丙酸乙酯、2-丁醇、丁酸乙酯、丙醇、异丁醇、1-丁醇、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙醇、辛二酸二乙酯、3-甲硫基丙醇、庚二酸二乙酯、壬二酸二乙酯等分别置于 100 mL 容量瓶中,用 60%乙醇溶液定容^[4],混匀作为单标储备液。测定时根据各标准物质组分稀释到一定浓度,配制成混合标准溶液,见表 1。

表 1 混合标准溶液各成分的浓度

香气成分	含量 /mg · L ⁻¹	香气成分	含量 /mg · L ⁻¹
乙酸乙酯	501	异戊醇	560
甲醇	300	己酸乙酯	563
丙酸乙酯	524	乳酸乙酯	637
2-丁醇	336	苯乙醇	110
丁酸乙酯	437	辛二酸二乙酯	30
丙醇	348	3-甲硫基丙醇	30
异丁醇	329	庚二酸二乙酯	26
1-丁醇	479	壬二酸二乙酯	24

1.4 测定条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱:HP - Innowax (30 m \times 0.32 mm i d , 0.5 μ m);柱温:初始温度 30 ,保持 6 min,以 15 /min 速度升至 150 ,再以 25 /min 升至 220 ,保持 2 min;进样口温度:200 ;检测器温度:230 ;载气:高纯氮,分流比为 20 :1,流速为 1.5 mL/min;进样量:1.0 μ L。

1.4.2 分析方法

成分分析采用标准物质对比定性法与校正因子定量法相结合,直接进样进行分析。

定性分析:取表 1 中的混合标准溶液,按 1.4.1

收稿日期:2008-08-01

色谱条件进样测定,根据色谱图各组分保留时间,参照标准谱图的出峰顺序确定各峰的成分。

定量分析:按 1.4.1 色谱条件连续注入混和标准样品 4 次,测定标准溶液的平均校正因子,然后注入白酒样品,根据标准溶液的校正因子定量确定成分含量。

2 结果与讨论

2.1 测定方法校正因子的确定

在 1.4.1 色谱条件下,白酒样品中的香气成分得到较好的分离,分离度大于 1.2,分离出的白酒中香气成分主要为各类醇类、酯类等,在 20 min 内可完成 16 个组分的测定,多数组分的检出限可以达到 0.2 mg/L。在 1.4.1 色谱条件下,对 1.3 混合标准溶液进样测定,得到的色谱图见图 1,组分的保留时间及平均定量校正因子见表 2。

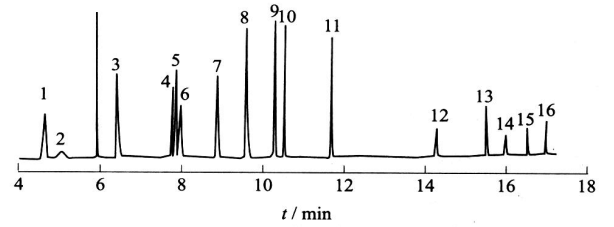


图 1 标准物质的色谱图
表 2 组分的保留时间及平均定量校正因子

出峰序号	组分名称	保留时间 /min	校正因子
1	乙酸乙酯	4.65	3.32
2	甲醇	5.01	3.84
3	丙酸乙酯	6.94	2.42
4	丁酸乙酯	8.51	5.62
5	2-丁醇	8.63	0.96
6	正丙醇	8.75	2.14
7	异丁醇	9.77	1.90
8	正丁醇	10.50	2.01
9	异戊醇	11.23	1.91
10	己酸乙酯	11.49	2.11
11	乳酸乙酯	12.68	3.86
12	3-甲硫基丙醇	14.32	3.26
13	苯乙醇	15.50	1.88
14	庚二酸二乙酯	15.91	2.66
15	辛二酸二乙酯	16.43	2.48
16	壬二酸二乙酯	16.92	2.43

2.2 精密度和检出限

选择不同香型白酒样品对其特征性香气成分进行测定,连续测定 4 次,以 3 倍的信噪比确定本方法的检出限,结果见表 3。由表 3 可知,测定结果的相对标准偏差为 0.4%~4.1%,说明方法的精密度较好,且各成分的检出限均可以满足目前白酒产品中香气成分的检测要求。

表 3 精密度试验 (n=4)

组分	测定值 /mg · L ⁻¹	RSD /%	检出限 /mg · L ⁻¹
乙酸乙酯	691.1	0.4	0.5
甲醇	40.3	1.0	1.5
丙酸乙酯	57.4	1.2	0.5
丁酸乙酯	155.8	0.6	0.2
2-丁醇	32.6	1.1	0.2
正丙醇	124.2	0.6	0.2
异丁醇	51.8	1.8	0.1
正丁醇	46.4	1.0	0.1
异戊醇	126.6	0.8	0.1
己酸乙酯	816.8	0.5	0.1
乳酸乙酯	364.8	2.0	0.5
3-甲硫基丙醇	0.71	1.1	0.1
苯乙醇	52.3	1.9	0.05
庚二酸二乙酯	0.60	3.6	0.05
辛二酸二乙酯	0.46	1.8	0.05
壬二酸二乙酯	0.20	4.1	0.05

2.3 回收试验

准确称取一定量标准物质乙酸乙酯、甲醇、丙酸乙酯、2-丁醇、丁酸乙酯、丙醇、异丁醇、1-丁醇、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、苯乙醇、辛二酸二乙酯、3-甲硫基丙醇、庚二酸二乙酯、壬二酸二乙酯等于 100 mL 容量瓶中,用 60%乙醇溶液定容,混匀。准确吸取 1、2 mL 标准样品于 500 mL 容量瓶中,用同一白酒样品定容,进行加标回收试验,试验结果见表 4。

表 4 回收试验结果

组分	本底值 /mg · L ⁻¹	添加量 /mg · L ⁻¹	测定值 /mg · L ⁻¹	回收率 /%
乙酸乙酯	450	400	842	98.0
		800	1260	101.2
甲醇	150	200	341	95.5
		400	548	99.5
丙酸乙酯	400	200	592	96.0
		400	806	101.5
丁酸乙酯	400	200	596	98.0
		400	790	97.5
2-丁醇	150	200	355	102.5
		400	543	98.2
正丙醇	200	200	394	97.0
		400	590	97.5
异丁醇	200	200	408	104.0
		400	609	102.2
正丁醇	200	200	396	98.0
		400	605	101.2
异戊醇	400	400	806	101.5
		800	1217	102.1
己酸乙酯	500	400	908	102.0
		800	1319	102.4
乳酸乙酯	500	400	913	103.2
		800	1281	97.6

续表 4

组分	本底值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	添加量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测定值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率 / %
3-甲硫基丙醇	5.0	10.0	14.8	98.0
		20.0	24.6	98.0
苯乙醇	50	40	88	95.0
		80	132	102.5
庚二酸二乙酯	5.0	10.0	14.9	99.0
		20.0	24.6	98.0
辛二酸二乙酯	5.0	10.0	15.2	102.0
		20.0	24.7	98.5
壬二酸二乙酯	5.0	10.0	14.9	99.0
		20.0	24.7	98.5

由表 4 可以看出,各香气成分回收率为 95.0% ~ 104.0%,说明本方法的测定结果准确可靠。

2.4 样品测定

在 1.2 色谱条件下,对市售不同香型的白酒样品进行测定,测定结果见表 5。

4 结语

建立了气相色谱法同时测定白酒中特征性香气成分的分析方法。该方法可以实现不同组分的良好分离,分离度大于 1.2。方法的精密度、准确度较高,且具有节约耗材,分析时间短的特点,适合于白

表 5 不同香型白酒样品中香气成分测定结果

白酒香型	特征香气成分	含量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
清香型	乙酸乙酯	1534
	己酸乙酯	28
	乳酸乙酯	1271
浓香型	己酸乙酯	1558
	乙酸乙酯	681
	乳酸乙酯	898
芝麻香型	3-甲硫基丙醇	1.5
	乙酸乙酯	1.6
	己酸乙酯	0.5
豉香型	庚二酸二乙酯	7.8
	辛二酸二乙酯	1.2
	壬二酸二乙酯	1.6
	苯乙醇	140

酒样品中多种香气成分的快速检测。

参考文献

- [1] 胡国栋,陆久瑞,蔡心尧,等.芝麻香型白酒特征组分的分析研究[J].酿酒科技,1994(4):75-77.
- [2] 余剑霞.气相色谱法测定豉香型白酒中的二元酸二乙酯[J].酿酒科技,2001(6):80-80.
- [3] 金佩璋.豉香型白酒中的 3-甲硫基丙醇[J].酿酒,2004(5):110-111.
- [4] GB 10345-2007 白酒检测方法[S].

SMULTANEOUS DETERMINATION OF CHARACTERISTICS FLAVORING COMPOSITIONS IN LIQUOR BY GAS CHROMATOGRAPHY

Li Yan, Zhang Yan, Zhang Shuwen

(China National Center for Wine and liquor Quality Supervision & Testing, Yantai 264001, China)

ABSTRACT The characteristics flavoring compositions in liquor were determined by capillary column gas chromatography with FID detector simultaneously. The column was HP-Innowax (30 m \times 0.32 mm i.d., 0.5 μm), using intermittent type temperature program controlled oven temperature. Under the selected conditions, different compositions were separated very well. The recoveries were 95.0% - 104.0%, and the relative standard derivation of determination results were 0.4% - 4.1% ($n=4$). The detection limits were 0.05 - 1.5 mg/mL.

KEYWORDS liquor, capillary column gas chromatography, characteristics flavoring compositions

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《化学分析计量》读者查询广告资料服务卡

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____邮政编码_____

欲获得《化学分析计量》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108信箱杂志社

邮政编码:250031